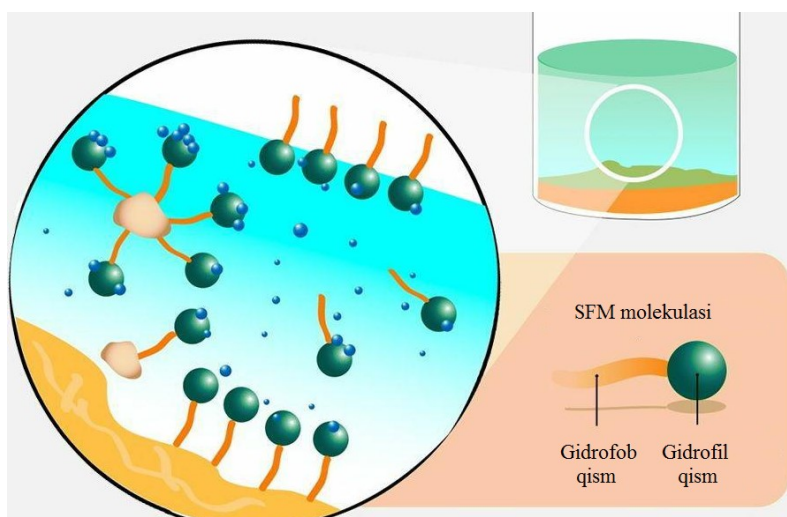


R.I.ISMAILOV, M.A.KURBANOVA

FIZIK VA KOLLOID KIMYO

O`QUV QO`LLANMA



TOSHKENT-2021

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

**ISLOM KARIMOV NOMIDAGI
TOSHKENT DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI**

R.I.ISMAILOV, M.A.KURBANOVA

FIZIK VA KOLLOID KIMYO

O'QUV QO'LLANMA

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi – oliy o'quv yurtlarining 5321400-Neft-gaz kimyo sanoati texnologiyasi yo'nalish talabalari uchun o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etilgan

TOSHKENT-2021

UDK.546.79

LBL 34.33

Fizik va kolloid kimyo: o`quv qo`llanma. Ismailov R.I., Kurbanova M.A.
Toshkent; 2021. -265 b.

Taqrizchilar: Ixtiyarova G.A. -ToshDTU, “Umumiy kimyo” kafedra mudiri,
k.f.d., prof.

Akbarov X.I. -O`zMU, “Fizik kimyo” kafedra mudiri,
k.f.d., prof.

O`quv qo`llanmada fizik va kolloid kimyoning asosiy tushunchalari va termodinamika qonunlari, molekulalarning o`zaro birikishi, fazalar sistemasi, uning mohiyati, kimyoviy kinetika va kimyoviy muvozanat, eritmalar, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari, elektrokimyo, kolloid dispers sistemalar va ularning turi, olinishi, xossalari, ishlatilishi haqida ma'lumotlar keltirilgan.

Qo`llanma O`zbekiston Respublikasi Oliy va o`rta maxsus ta`lim vazirligi tomonidan tasdiqlangan namunaviy dastur asosida tayyorlangan bo`lib, 5321400-Neft-gaz kimyo sanoati texnologiyasi yo`nalishi talabalari uchun mo`ljallangan, bundan tashqari boshqa ta`lim yo`nalishi bo`yicha ta`lim olayotgan talabalar ham foydalanishlari mumkin

Toshkent davlat texnika universiteti kengashi qaroriga asosan chop etildi.

KIRISH

Bugungi kunda jahon miqyosida kimyo sanoatning rivojlanishi, zamonaviy innovatsion texnologiyalarni o'sib borishida fizik va kolloid kimyo fanining o'rnida katta ahamiyatga egadir.

Fizik va kolloid kimyo – kimyoviy jarayonlar va fizik hodisalar orasidagi bog'lanishni o'rganadi, moddalarning kimyoviy tarkibi va tuzilishi bilan ularning xossalari o'rtasidagi qonuniyatlarni o'rnatadi. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi, mexanizmi, ketish – ketmasligi, muvozanat sodir bo'lish shartlarini hamda jarayonlarning termodinamik va termokimyoviy qonuniyatlarini o'rganadi, natijalarni, ko'pincha matematik usulda ifodalaydi.

Fizik va kolloid kimyo zamonaviy kimyogar texnologlarni dunyo qarashini shakllantirishda, shuningdek, mutaxassislik fanlarini mukammal egallash, texnologik jarayonlarga tadbiiq qilishda muhim ahamiyat kasb etadi. Bunda nazariy bilimlarni chuqur o'zlashtirishda, keyingi mustaqil kasbiy faoliyatida kerakli ko'nikmalar orttirishda va yangidan – yangi masalalarni hal qilishda imkoniyat beradigan laboratoriya va amaliy mashg'ulotlarning o'rnida g'oyat beqiyosdir. Fizik va kolloid kimyo faniga oid laboratoriya ishlari va tajribalarini ongli ravishda nazariy mazmunini tushunib qilinsa, masala va mashqlarni mustaqil fikrlab ularni yecha bilgan bo'lajak bakalavni bilim darajasini oshiradi, ularni mustaqil ijodiy fikrlashga, olingan natijalarni chuqur tahlil qilishga, jarayonlarga dialektik nuqtai nazardan yondashishga undaydi. Zero, o'quv jarayonining o'zlashtirish samarasi ko'p jihatdan laboratoriya ishining mazmuni va qo'yilishiga bevosita bog'liqdir.

Ushbu uslubiy ko'rsatma 5321400-Neft-gaz kimyo sanoati texnologiyasi yo'nalish talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib Fizik va kolloid kimyoga doir barcha asosiy bo'limlar bo'yicha laboratoriya va amaliy mashg'ulotlarni o'z ichiga olgan.

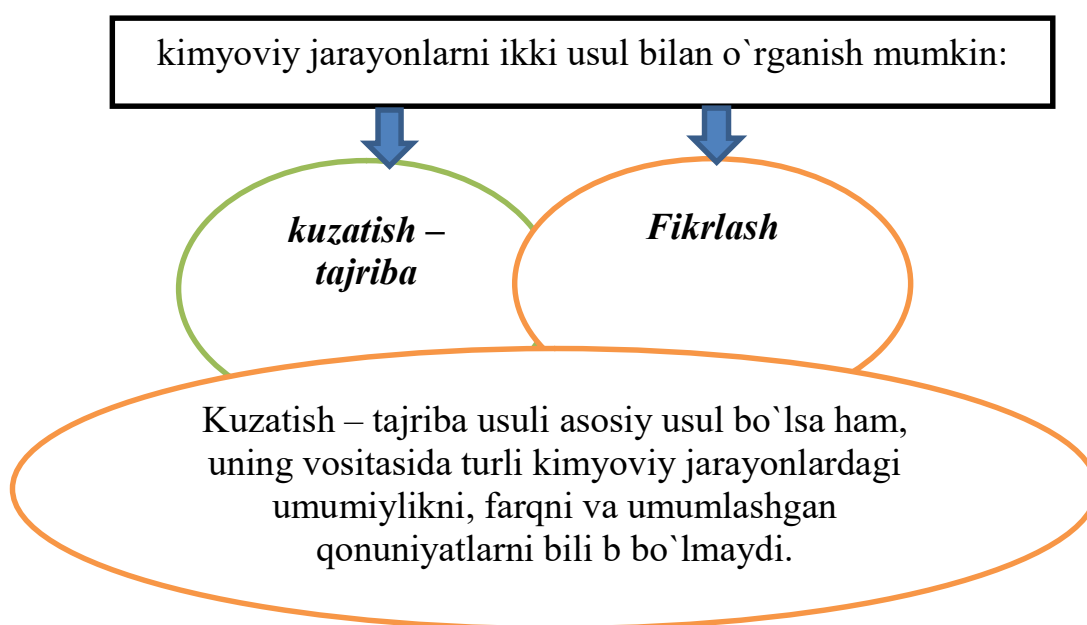
BOB I. FIZIK KIMYO FANINING VAZIFASI, MAQSADI VA TEKSHIRISH OBYEKTLARI

Fizik kimyo fani kimyoviy reaksiyalar bilan boradigan jarayonlarni faqulodda juda xilma-xil kechadigan va ularning hammasini ma'lum bir umumiy qonuniyatlarini o`rganadi.

Kimyoviy hodisalar fizik jarayonlar bilan birga borishi kuzatiladi. Masalan: issiqlik ajralib chiqishi yoki yutilishi bilan boradigan kimyoviy reaksiyalar, ionlarning xarakatlanishi tufayli elektr tokining hosil bo`lishi va boshqalar.

Boshqa tarafdin qaralsa fizik jarayonlar kimyoviy hodisalarga sabab bo`ladi. Masalan: haroratning oshirilishi kimyoviy reaksiyalarning tez ketishiga; eritmadan elektr tokini o`tishi elektrolizga, ya'ni oksidlanish – qaytarilish reaksiyalarining sodir bo`lishiga olib keladi. Ko`pgina reaksiyalar ultratovush yoki turli xildaginurtasiridaginaamalgaoshadi.

Fizik kimyo kimyoviy jarayonlar va fizik hodisalar orasidagi bog`lanishni o`rganadi, moddalarning kimyoviy tarkibi va tuzilishi bilan ularning xossalari o`rtasidagi qonuniyatlarni o`rnatadi. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi, borish mexanizmi, ketish - ketmasligi, muvozanat sodir bo`lish shartlarini hamda energiya almashinuvi (issiqlik effektlarini o`zgarishi) natijasida olingan natijalarni ko`pincha matematik usulda ifodalaydi.





XVIII asrning o`rtalarida buyuk rus olimi M.V. Lomonosov tabiat sirlarini, shu jumladan, kimyoviy jarayonlarni o`rganishda kuzatish – tajriba usuli bilan birqatorda, fikrlash usulini ham qo`llashni tavsiya etdi va yuqorida bayon etilgan vazifalarni hal etuvchi «**Nazariy kimyo**» fanining yaratilishi kerakligini, ya'ni kimyoviy jarayonlarni o`rganishda fizika qonunlari va usullariga asoslanish lozimligini maslahat berdi va bu yangi fanni «**Fizik kimyo**» nomi bilan atadi.

1752 yilda M.V. Lomonosov Peterburg fanlar Akademiyasi talabalariga fizik kimyodan kurs o`qidi. Darslarda fanning mavzulari bo`yicha tajribalar ko`rsatish, amaliy laboratoriya ishlarini olib borish yo`lga qo`yildi.

1752-53 yilda birinchi darslik yozdi. Uni «**Chin fizik kimyoga kirish**» debatadi. Bu darslikda fizika va matematikani kimyogar uchun, kimyoni tibbiyot uchun ahamiyatini tushuntirdi. U kimyoni tibbiyotga bog`liqligini «Kimyoni bilolmagan medik u to`liq medik bo`lolmaydi», deb tarifladi, kimyoni fizikaga bog`liqligini «Fizikani bilmagan kimyogar, har narsani timirskilab topuvchi odamga o`xshaydi va bu fanlar shunday yaratilganki, ular bir- birisiz hech qachon mukammal bo`la olmaydi» – deydi.

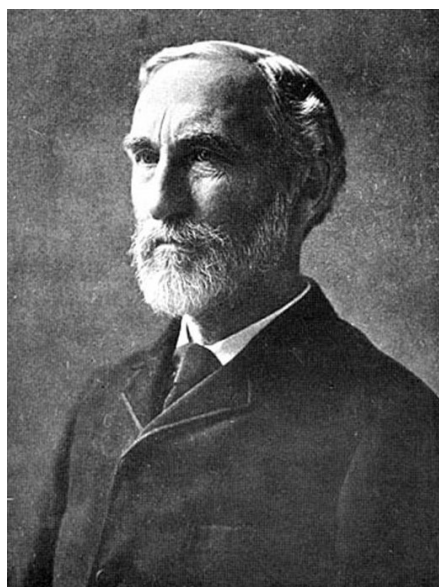
Bu davrda kimyoviy hodisalarni tushuntirishda oddiy Fizik usullar qo`llana

boshlandi. Massaning saqlanish qonuni, karrali nisbatlar qonunlari (Lomonosov, Lavuaze, Dalton) ta'riflandi. Gazlar adsorbtsiyasi (Sheele), **eritmada erigan modda adsorbtsiyasi** (Lovits), **elektrokimyo** sohasidagibirinchiizlanishlar (Volta, Faradey) olib borildi.

XIX asr o'rtalariga kelib, fizik kimyoning bir qancha yo'nalishlariga asos solindi. 1836 yilda peterburglik akademik **G.I. Gess** issiqlikning doimiyligi to'g'risidagi qonunini yaratdi. Termodinamika qonunlari tariflandi (Karno, Tomson va boshqalar), 1837 yilda amerikalik olim **D.Gibbs** tomonidan kimyoviy va fazalararo muvozanat qonuniyatlari o'rganildi.



G.I. Gess



D.Gibbs

1884 yilda gollandiyalik olim **Ya.Vant-Goff** va shved olimi **S.Arreniuslarning** eritmalar to'g'risidagi nazariyalari yaratdildi. Shu bilan bir qatorda kimyoviy kinetikaning klassik nazariyasiga asos solindi. Nemis olimi F.Kolraush va Nernstlarning ishlari elektro - kimyoning yadrosini tashkil qildi.

Fizik kimyo fanini alohida fundamental fan bo'lib ajralib chiqish davri qarayib 100 yil davom etdi, ya'ni:

- 1864 yilda Xarkov universitetida N.N.Beketov fizik kimyo bo'limini tashkil etdi, 1865 yildan boshlab esa «Fizik kimyo» kursidan ma'ruzalar o'qidi.

- Fandan birinchi haqiqiy darslik 1876 yilda Rossiyada N.N.Lyubavin tomonidan yozildi.

- 1887 yildan boshlab Leyptsig Universitetida V.Ostvald fizik kimyo kafedrasini

tashkil etdi va birinchi ilmiy “Fizik kimyo” jurnalini chiqara boshladi.

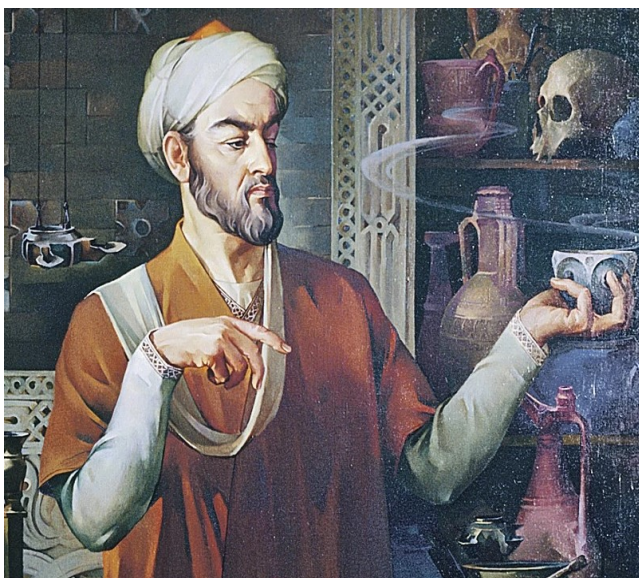
Bu vaqt Fizik kimyoning xaqiqiy fan sifatida vujudga kelish davri bo`ldi. Shu tariqa mazkur fan rivojlanib borib, hozirgi kunda Fizik kimyo fani yer yuzining barcha o`quv maskanlarida fan sifatida alohida o`qitilib kelinmoqda.

O`zbekistonda fizik-kimyoviy jarayonlarni o`rganish **Beruniy, Ibn-Sino, Amir Temur, Ulug`bek** davrlarida taraqqiy etgan deyish mumkin.



Xorazmlik **Abu Rayhon Muhammad ibn Ahmad al-Beruniy** (973-1048yy) «Qimmatbaho toshlarni bilib olish bo`yicha ma'lumotlar» («Mineralogiya») kitobida yoqut, la'l, olmos, zumrad, aqiq, marvarid, lojuvard, billur, feruza, marjon, zabarjad kabi minerallar hamda oltin, kumush, simob, temir, mis, qalay, qo`rg`oshin kabi metallar to`g`risida

ma'lumotlar berdi. U dunyoda birinchi bo`lib toshlarning solishtirma og`irliklarini o`lchadi (aniqladi), minerallarni, metallarni qanday vujudga kelishini, ranglari, xossalari, xususiyatlari, metallarni rudadan ajratish yo`llarini (texnologiyasini) ilmiy asoslab berdi. Minerallarni turlarga ajratdi, toshlarning qattiqligi, tiniqligi, og`irlik va magnetga tortilish xususiyatlari haqida fikr yuritdi.



Buxorolik **Abu Ali ibn Sino** (980 – 1037yy) birinchi bo`lib distillangan suv oldi; siydik (peshob)ni rangi, hidi, tiniqligi bo`yicha tahlil qildi; 1200ta mineral dorilar ustida ishladi. U tabiatda mutloqlik yo`q, har qanday jism harakatda bo`ladi degan fikrni olg`a surdi. «**Ma'dan va oliyjinslar**» nomli risolasida minerallarni, toshlar,

oltingugurtli ma'danlar, yonar toshlar va tuzlar guruhiga bo'ldi.(1956 yilda uning sharafiga yangi topilgan mineralga «Avitsenit» deb nom qo'yildi).

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

1927 yil O'zbekiston Milliy universiteti (o'sha vaqtdagi O'rta Osiyoda vlat universiteti) da birinchi bo'lib fizik kimyo kafedrasi tashkil etildi. Professor Alekseev kafedraga rahbarlik qildi. 1932 yil Samarqand Davlat Universitetida ham professor N.A.Kolosovskiy rahbarligida ana shunday kafedra tashkil etildi. O'zbekistonda fizik kimyoning rivojlanishida N.A.Kolosovskiy, A.Usanovich, A.M.Murtazaev, V.V.Udovenko, E.I.Pozner, B.G.Zaprometov, X.U.Usmanov, X.R.Rustamov, K.S.Axmedov, R.S.Tillaev, E.A.Oripov, S.S.Xamraev, A.Y. Yo'lchiboev, A.S.Sultanov, X.R.Raximov, A.Abdusamatov, A.A.Agzamxo'jaev, S.Z.Mo'minov, G'.U.Raxmatqoriev, H.T.Sharipov, S.N.Aminov, H.I.Akbarov va boshqalar muhim hissa qo'shdilar.

Shunday qilib, Fizik kimyo murakkab moddalarda sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlarning sababini fizika qonunlari va tajribalari asosida tushuntiruvchi fandır. U kimyoviy jarayonlarning umumlashgan qonunlari va ular orasidagi bog'lanishlarni aniqlaydi.

Fizik kimyo fani bu vazifalarni yechishda, asosan quyidagi **uch usullardan** foydalanadi:

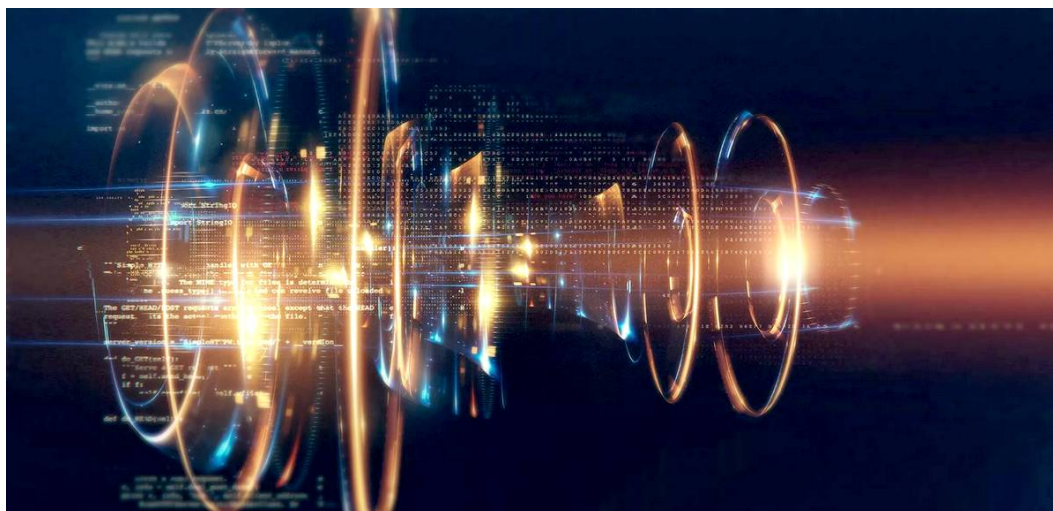
- termodinamika;
- molekulyar-kinetik nazariya;
- kvant mexanika.

Termodinamika usuli - termodinamikaning uch qonuniga asoslangan bo'lib, unda uzoq vaqt davomida to'plangan tajriba va kuzatish natijalari umumlashtirilgandır. Bu usulda termodinamika qonunlaridan foydalanib aniq natijalar

olinadi. Termodinamika usulida sistemadagi moddalar molekularining tuzilishini bilish shart emas, ya'ni bu usul vositasida jarayonning mohiyati oydinlashmaydi (termodinamika usulining kamchiligi). Bu usulning yana bir xususiyagi shundaki, unda sistemaning umumiy xossalari (masalan, harorat, hajm, bosim va hokazolar) bilan ish ko`riladi.

Molekulyar-kinetik usuli- yoki statistik usulda sistemani tashkil etuvchilarning (atomlar va molekular harakati) xossalari tekshirilib va jamlanadi. Bu usuldan foydalanish uchun asosan sistemaning tuzilishini bilish kerak. Biroq, bu usulda ko`pincha taxmin qilishga va soddalashtirishga yo`l qo`yiladi, bu esa natijalarning bir oz noaniq chiqishiga sabab bo`ladi. Bu usulda jarayonning mohiyati oydinlashadi. Termodinamika va molekulyar-kinetik usullar bir-birini to`ldiruvchi usullardir.

Kvant mexanika usuli -asosan, moddalarning tuzilishini o`rganishda qo`llaniladi.



Fizik kimyo «sof» nazariy fan deb va unda faqat yuqorida qayd etilgan «sof» nazariy usullardan foydalaniladi deyish noto`g`ridir, chunki, Fizik kimyo fani kimyo fanining boshqa bo`limlari kabi tajribalarning natijalariga tayanadi.

Fizik kimyo aniq fan bo`lib, nazariy qarashlarning eksperimental usullari, fizikaning mantiq va matematik qonun va qonuniyatlaridan keng foydalanadi. Bu esa jarayonlarning qanday borishini va sodir bo`ladigan o`zgarishlarni oldindan aytib berish imkoniyatini yaratadi.

1.1. Fizik kimyo fanining tekshirish ob'ektlari

Ma'lumki, kimyo fanining «anorganik kimyo» bo`limi noorganik modda-

larning, «organik kimyo» bo'limi esa organik moddalarning olinishi yo'llari va xossalarini, «analitik kimyo» eritmalarning sifati va miqdoriy tarkibini tekshiradi. Fizik kimyo esa kimyoviy jarayonlardagi o'zgarishlarni har tomonlama taqqoslab, kimyoviy jarayon va u bilan boradigan yondosh Fizik jarayonlarni kompleks ravishda tekshiradi va taxlil qiladi. Kimyoviy jarayonlarda qanday moddalar (anorganik yoki organik) ishtirok qilishidan qat'iy nazar Fizik kimyo qonunlari o'z kuchini saqlaydi.

Fizik kimyo fani asosan kimyoviy jarayonlarning quyidagi muhim muammolarini o'rganadi:

1. Kimyoviy jarayonning yo'nalishini, ya'ni ma'lum moddalar o'rtasida kimyoviy reaksiyalarning sodir bo'lishi yoki bo'lmasligini aniqlash. Reaksiyalar qanday sharoitlarda amalga oshadi, jumladan, reaksiya chap tomondan o'ngga, yani mahsulotlar hosil bo'lish tomoniga yoki aksincha, o'ngdan chapga boradimi?

a) reaksiya bir vaqtning o'zida ikki tomonga qaytar ravishda sodir bo'ladimi?

b) agar reaksiya qaytar bo'lsa, unumi qanchaga teng va reaksiya unumini miqdori past bo'lsa uni oshirishning yo'llarini belgilaydi. Fizik kimyoning katta yutug'i bo'lgan nazariy hisoblash usullarini qo'llash bilan bu masalalarni tajribalar o'tkazmasdan amalga oshirishni o'rgatadi.

2. Reaksiyalar natijasida fazalar (agregat holatlar) soni o'zgaradi yoki yangi fazalar (cho'kma, gaz, suyuq holatda) hosil bo'ladi. Fizik kimyo jarayonda ishtirok etayotgan moddalarni shu fazalar bo'yicha taqsimlanishini, o'zgarishini va boshqa holatlarini o'rganadi.

3. Kimyoviy jarayon natijasida issiqlik ajraladi, elektr energiyasi vujudga keladi, nurlanish, portlashlar sodir bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya boshqa energiyalar turiga aylanadi va aksincha turli energiyalar kimyoviy energiyaga aylanishi, kimyoviy jarayonlar bilan birgalikda Fizik o'zgarishlar (energiya fizika ob'ekti bo'lib hisoblanadi) yonma-yon sodir bo'lishi mumkin.

Fizik - kimyoviy jarayonlarning bu ikki xil tomonini e'tiborga olib, ularni o'zaro bog'lagan holda olib borilishini tushuntirib beradi.

4. Har qanday jarayon ma'lum tezliklarda boradi. Kimyoviy jarayonlarning tezligiga turli omillarning (parametrlar) tasirini o'rganish va natijada reaksiyaning

yo`nalishini tezlatish hamda kerak bo`lmagan oraliq reaksiyalar tezligini kamaytirish usullarini o`rgatadi.

5. Reaksiyaning borish mexanizmini, ya'ni qanday yo`llar bilan sodir bo`li-shini aniqlab beradi. Ba'zan reaksiya mahsuloti olingan dastlabki moddalarning bevosita ta'siri natijasida to`g`ridan – to`g`ri hosil bo`ladi. Ayrim hollarda kimyoviy jarayon bosqichma - bosqich oraliq moddalar hosil bo`lish bilan boradi.



Oraliq moddalar hosil bo`lishi sababli bu reaksiyalar ancha murakkab tarzda sodir bo`ladi.

6. Moddalarning kimyoviy reaksiyalarga kirishish qobiliyati va boshqa holatlari ularning tuzilishiga bog`liq ravishda ro`y berishi va bunda sodir bo`ladigan qator xodisalarni tushuntirib izohlab beradi.

Fizik kimyo fani kimyoviy jarayonlarni har taraflama atroflicha (kompleks ravishda) o`rganish, kimyoviy jarayonlarni ongli ravishda idora qilish, ya'ni jarayonlarni olib borishda optimal sharoitni belgilashga imkoniyatlar yaratadi.

Shunday qilib, Fizik kimyo fanining bergan ma'lumotlari, qonun va qonuniyatlari kimyo, neft-gaz, qurilish materiallari, oziq-ovqat va shu kabi turdosh sanoat texnologiyalarini yanada rivojlantirishda muhim amaliy ahamiyatga ham egadir.

Fizik kimyo xalq xo`jaligining taraqqiy etishini va o`sishini ta'minlovchi talablarga bevosita to`liq javob berganligidan XX asrda bu fan juda katta odimlar bilan rivojlanib takomillashtirildi.

1.2. KIMYOVIY TERMODINAMIKA.

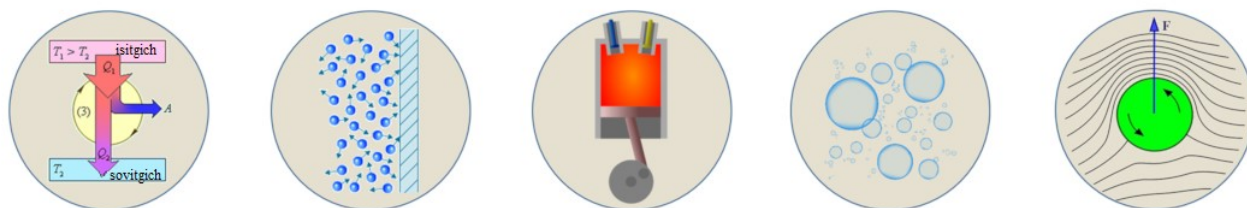
1.2.1. TERMOKIMYO

Har bir kimyoviy modda molekulasini ichida energiya zahirasi mavjud bo`ladi. Ushbu energiya yoqilg`i yonganda issiqlik miqdori sifatida molekuladan, mashinalarda yonganida esa mexanik ish ko`rinishida yoki kimyoviy reaksiya sodir bo`lganida elektronlarni elektr zanjiri bo`yicha harakatlanish tufayli elektr ish miqdorida ozod bo`lishi mumkin. Kimyoviy moddalarni o`zaro ta`sirlanishi natijasida

boruvchi reaksiyalar qiyin tarzda sodir bo'lishi uchrab turadi, natijada bunday sharoitda ulardan issiqlik olish va ish bajarish uchun foydalanib bo'lmaydi. Shunga muvofiq bunda katta miqdorda energiya ajralib chiqishi mumkin, lekin reaksiyani borishida energiya emas, balki oxirgi mahsulotni hosil bo'lishi muhim o'rin tutadi. Shu sababli kimyoviy termodinamika energiyani ma'lum bir turga aylanishini va bu jarayonlarni mazmun mohiyatini ifoda qilib berishga imkon yaratadi.

Termodinamika kimyoviy jarayonlarni o'rganishdagi asosiy usullardan biri bo'lganligi uchun, umumiy termodinamikaning qonunlarini, unda qabul qilingan ba'zi bir tushuncha va atamalarni qisqacha eslatib o'tamiz. Umumiy termodinamika uch bo'limdan iborat bo'lib, bu bo'limlar turlicha ataladi. Jumladan, har bir bo'limning qonuni (yoki postulati)ni boshqa bo'limning qonun va postulatlaridan keltirib chiqarish mumkin emas.

TERMODINAMIKA



Termodinamikaning I va II qonunlari (klassik termodinamika) mantiqiy nazariya asosida emas, balki insoniyatning ko'p asrlar davomidagi kuzatishlari va tajribalari asosida yaratilgan.

Birinchi qonun **1842** yilda **R.Meyer**, ikkinchi qonun (birinchisidan avval) **1824** yilda **S.Karno** va uchinchi qonun **1912** yilda **Nernst** tomonidan kashf etilgan va ta'riflangan.

Termodinamikada o'rganiladigan ob'ekt sistema deyiladi.

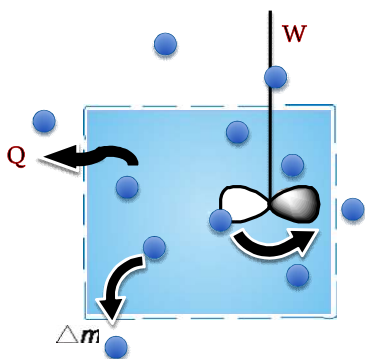
Sistema – termodinamik jihatdan o'rganish uchun tashqi muhitdan ajratib olingan, doimo bir-biri bilan o'zaro munosabatda bo'lgan jism yoki jismlar guruhi.

Tashqi muhit – sistema bilan to'g'ridan - to'g'ri yoki juz'iy aloqada bo'lgan hamma narsa. U shunday katta o'lchamga egaki, u tomondan issiqlik berilishi yoki olinishi haroratiga ta'sir etmaydi.

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

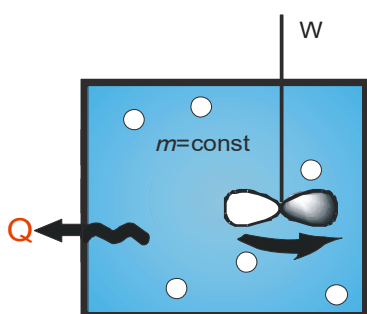
Tashqi muhit bilan ta'sirlashishiga qarab sistemalar ochiq, yopiq, izolirlangan sistemalarga bo'linadi.

1. **Ochiq sistema** – tashqi muhit bilan ham modda, ham energiya almashadi.



masalan: ochiq kolbadagi eritma; sanoat miqyosida qo'llaniladigan nasos, issiqlik almashtirgich, yig'gich (bunker), aralashtirgich, filtrlar ham ochiq sistemaga misol bo'ladi.

2.1-rasm. Ochiq sistema.



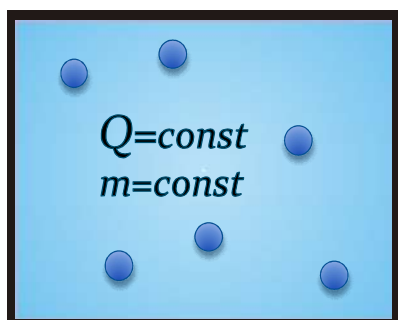
2. **Yopiq sistema** – tashqi muhit bilan modda almashmaydi, energiya almashadi.

2.2-rasm. Yopiq sistema.

masalan: usti yopiq kolbadagi eritma; bosim ostida ishlovchi vacuum – qurilma, uskuna va boshqa massa

almashishi sodir bo'lmaydigan qurilmalar.

3. **Izolirlangan sistema** (xolis, ajratilgan) – tashqi muhit bilan modda ham, energiya ham almashmaydi. Demak, turg'un energiya va hajmga ega bo'lgan sistema tushuniladi. Izolirlangan sistemalar amalda juda kam tarqalgan. Ularga kosmik kema kabinasini va suv osti kemalarining xonalarini misol sifatida keltirish mumkin.



masalan: termostatda sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiya. Amalda bunday sistema bo'lmaydi.

2.3-rasm. Izolirlangan sistema.

Sistemalar gomogen va geterogen bo'ladi.

Gomogen sistema bitta fazadan, geterogen sistema bir necha fazadan iborat bo`ladi.

Faza – geterogen sistemaning chegara sirt bilan ajralgan va hamma nuqtalarida bir xil Fizik xossaga ega qismi.

Sistemaning holati deganda uning barcha fizik va kimyoviy xossalari va termodinamik parametrlari yig`indisi tushuniladi. Sistemaning termodinamik holati termodinamik parametrlarning qiymati bilan ifodalanadi.

Sistemaning holatini xarakterlash uchun ko`pincha **P, t, V** va modda kontsentratsiyasidan foydalaniladi. Termodinamik parametrlarning birortasini o`zgarishi bilan boradigan jarayonga - **termodinamik jarayon** deyiladi. Kimyoviy reaksiyani borishi ham termodinamik jarayondir, chunki unda moddalarning holatini o`zgarishi kuzatiladi.

Termodinamik parametrlar intensiv va ekstensiv parametrlarga bo`linadi.

Intensiv parametrlar – sistemaning massasiga bog`liq bo`lmasdan, sistemalar kontaktda bo`lganda tenglashadigan parametrlar (**t, P, d, C, μ**) – ular sistemaning asosiy holat parametrlar hisoblanib, sistemaning sifat xarakteristikalarini birlashtiradi.

Ekstensiv parametrlar – sistemaning massasiga bog`liq bo`lgan parametrlar (**m, V, C_{sig} , U, H, S, $\Delta G, \Delta F$**) – sistemaning holat funksiyalari hisoblanadi.

Sistemaning ekstensiv xossalari, sistema qismlarining ekstensiv xossalari yig`indisiga teng (additivlik xossaga ega).

Intensiv xossalari faqat sistemaning tabiatiga bog`liq bo`lib, additivlik xususiyatiga ega emas.

Termodinamik parametrlar tashqi va ichki parametrlarga bo`linadi. Odatda, P (bosim) va T (harorat) sistemaga nisbatan tashqi parametrlar hisoblanadi.

Kimyoviy energiya biror jarayonni borishi natijasida energiyaning boshqa xillariga aylanishi mumkin. Kimyoviy energiyaning boshqa xildagi energiyalarga aylangan miqdori ichki energiyaning o`zgarishiga teng bo`ladi, ya'ni kimyoviy energiya ichki energiyaning miqdori bilan o`lchanadi.

Modda va sistemaning ko`p xossalari ularning ichki energiyasiga bog`liq.

Ichki energiya (U) – sistemaning umumiy energiya zahirasini xarakterlaydi.

Unga energiyaning barcha turlari – zarrachalarning ilgarilanma va aylanma xarakat energiyalari, o'zaro tortilish va itarilish energiyalari, ilgarilanma va aylanma xarakat, atomlarning tebranish energiyasi, ichki molyar, elektronlarning qo'zg'alish energiyalari, yadro ichidagi energiyalar, nurlanish energiyalari kiradi. Ichki energiya miqdori modda tabiatiga, uning massasiga va P,V,T kabi termodinamik parametrlariga bog'liq.

U holat funktsiyasi bo'lib, uning mutloq qiymatini o'lchab bo'lmaydi, faqat sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tgandagi o'zgarishi $U_2 - U_1 = \Delta U$ o'lchanadi va u doimo musbat qiymatga tengdir.

Odatda 1 mol modda uchun hisoblanadi va molyar ichki energiya deyiladi, J/mol larda o'lchanadi.

Ichki energiya harorat funktsiyasidir. Harorat qancha yuqori bo'lsa, ichki energiya ham shuncha ortadi $\Delta U > 0$, agar ichki energiya kamaysa $\Delta U < 0$ bo'ladi. Ichki energiya xatto absolyut «0»da ham nulgaga teng bo'lmaydi, ya'ni molekulalar xarakati to'xtamaydi. Shuning uchun ham ichki energiyaning mutloq qiymatini aniqlab bo'lmaydi. Sistemaning to'liq energiyasini aniqlash uchun uni barcha energiyalardan xolis qilish lozim. Bu mumkin emas.

Ma'lum jarayonda, qiymatning o'zgarishi sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq bo'lib, jarayonning borgan yo'lga (jarayonning borish sharoitiga) bog'liq bo'lmagan fizik va kimyoviy kattaliklarga - **to'liq funktsiyalar** deyiladi.

Qiymatning o'zgarishi sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatidan tashqari, jarayonning borgan yo'lga bog'liq bo'lgan fizik kimyoviy kattaliklar -**noto'liq funktsiyalar** deyiladi. To'liq funktsiyalar integrallanadi, lekin noto'liq funktsiyalar umumiy holda integrallanmaydi. Agar noto'liq funktsiyalarning o'zgarishida jarayon yo'li ma'lum bo'lsa (izotermik, izobarik, izoxorik va hokazo) u holda noto'liq funktsiya to'liq funktsiya xossasiga ega bo'ladi va integrallanadi.

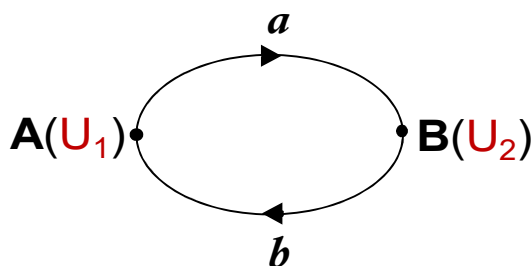
To'liq funktsiyalar holat funktsiyasidir. Ma'lum holatda, bu holatga qanday o'zgarishlar natijasida kelgani va umuman shu holatga kelishdan oldin qanday o'zgarishlarga uchraganligiga qaramasdan funktsiya shu holatga mos qiymatga ega bo'ladi.

Ichki energiya to'liq funktsiya bo'lib, u holat funktsiyasi hisoblanadi. Bu I - qonunning asosiy ta'riflaridan biridir.

Agarda rasmdagi **A** nuqtada ichki energiya U_1 bo'lsa, **B** nuqtada esa U_2 bo'lsa, **A** nuqtadan **B** nuqtagacha «a» yo'l bilan o'tilsa, **B** dan **A** ga qaytish esa «b» yo'li bilan sodir bo'lsa hamda ichki energiyaning o'zgarishi bosib o'tilgan yo'lga bog'liq bo'lsa, unda $\Delta U_1 > \Delta U_2$ bo'ladi. U holda bu halqani bir necha marotiba qaytarib, sistemada energiyani yig'ib olish mumkin bo'lardi, bu energiyani hech qanday manbai bo'lmasdi. Bu esa umumiy qonun - **energiyaning saqlanish qonuniga ziddir**.

Bundan yana bir xulosa chiqadi: Izolirlangan sistemada boradigan har qanday jarayon natijasida sistemaning ichki energiyasi o'zgarmaydi

$$U = const; \quad dU = 0$$



2.4-rasm. Qaytar jarayon sxemasi

Ideal gazlar ichki energiyasi qiymatining o'zgarishi faqat haroratga bog'liq bo'lib, sistemaning hajmi va bosimiga bog'liq emas:

$$U=f(T)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (2.1)$$

Ekvivalentlik (tenglik) qonuniga ko'ra turli jarayonda energiyaning bir turi boshqasiga aylanadi. Ichki yonish dvigateli dastgohlarida issiqlik energiyasi mexanik ishga, ishqalanishda, aksincha, mexanik energiya issiqlik energiyasiga aylanadi. Kimyoviy jarayonlarda kimyoviy energiya, ya'ni ichki energiya boshqa xil energiyaga aylanadi. Masalan, issiqlik chiqadi, nurlanadi, elektr energiya vujudga keladi, ish bajariladi va hokazo. Bu jarayonlarning teskarisi sodir bo'lishi mumkin. Turli xil energiyalar kimyoviy energiyalarga aylanadi, ya'ni bu energiyalar ta'sirida kimyoviy jarayonlar sodir bo'ladi.

Termodinamikaning I qonuni turli energiyalar o`rtasidagi miqdoriy bog`lanishni o`rganadi va ekvivalent (tenglik) qonunida bu bog`lanishni belgilaydi. Bu qonun bo`yicha jarayonning borish sharoitiga, unda qanday jism yoki moddalar ishtirok etishiga qaramasdan, energiyaning ma'lum miqdordagi bir turi doimo energiyaning ma'lum miqdordagi boshqa turiga aylanadi (ekvivalentlik qonuni). Masalan, qanday bo`lmasin biror jarayonda issiqlik ishga aylanayotgan bo`lsa, doim **1 kkal** issiqlik **426,88 kg/m** ishga aylanadi (issiqlikning mexanik ekvivalenti) va aksincha, bir kilogrammetr 1 kkal issiqlik energiyasi **426,88 kilogrammetr** mexanik energiyaga teng demakdir. Bu koeffitsientlarning son qiymati faqat issiqlik bilan ish qaysi o`lchov birligida olinganligiga bog`liq. Ekvivalentlik qonuni - termodinamika I qonunining asosidir.

Demak, energiya bir turdan boshqa bir turga ma'lum ekvivalentlik (teng qiymatlik) bilan o`tadi.

Agarda bu tenglik, ya'ni issiqlikning mexanik ekvivalentining son qiymati jarayonning tabiatiga va unda ishtirok qilgan modda jismlariga bog`liq bo`lganda edi, jarayonni turlicha o`tkazib yoki turli modda jismlar qo`llab, masalan, 1 kkal issiqlikdan turli miqdorda mexanik energiya olish mumkin bo`lar edi. Ya'ni yo`q erdan energiya hosil qilish mumkin bo`lar edi. Bu esa energiyaning saqlanish qonuniga xilofdir.

Ekvivalentlik qonuni, izolirlangan sistemada ichki energiyaning doimiylik qonuni va I qonunning boshqacha ta'riflangan qonunlaridan, insoniyatning asrlar davomida kuzatish-tajribasiga asoslangan postulat hech qaerdan energiya olmasdan davriy ravishda ishlovchi dastgoh, ya'ni birinchi tip abadiy dvigatelni yasash mumkin emasligi kelib chiqadi. Bu birinchi qonunning asosiy postulatidir.

Bizni o`rab turgan koinot ikki, ya'ni sistema va atrof muhitdan iborat deb hisoblash mumkin. Sistema va atrof-muhit tushunchalarini izohi yuqorida keltirildi. Shunga ko`ra sistema va atrof- muhit orasidagi o`zaro ta`sirlanishlar quyidagicha bo`lishi mumkin (2.5-rasm).



2.5-rasm. Termodinamik sestemalar va ularni atrof-muhit bilan ta`sirlanishi (turlari).

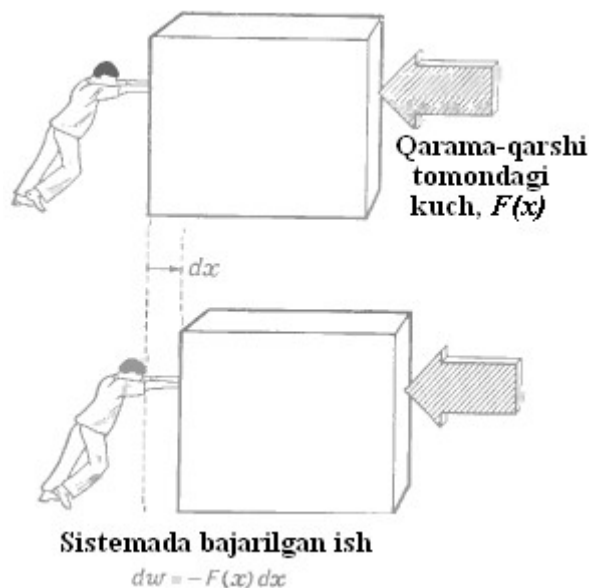
Demak atrof-muhit o`zgarmaydigan ulkan miqdordagi issiqlik va ishdan iborat bo`lgan sig`imga (rezervuarga) xosdir.

Yuqorida biz sistema ichki energiyasini (U) deb belgilashni ko`rdik. Agarda termodinamik jarayonda energiya almashinuvi hisobidan bajarilgan ish miqdorini A va issiqlikni Q deb ifoda qilinsa, u holda sistema A miqdorda ish bajarsa, ichki energiya miqdori mos ravishda A qiymatga kamayadi. Agarda sistemadan Q miqdorda issiqlik chiqayotgan bo`lsa, unda uning ichki energiyasi Q miqdorga pasayadi. Mana shunday sharoitda U , bajarilgan ish A va sistema oladigan issiqlik Q miqdorlarini juda kichik qiymatlarda o`zgaradi deb qabul qilinsa, u holda sistemani ichki energiyasi ham dU miqdorga ega bo`ladi. Shunga ko`ra

$$dU = dQ + dA \quad (2.2)$$

Ko`pgina kimyoviy reaksiyalarda moddalar gaz holatida ishtirok qiladi yoki hosil bo`ladi va bunday sharoitda reaksiyani borish darajasi sistema bajarish mumkin bo`lgan ish (A) miqdoriga bog`liq bo`ladi. Agarda sistema ob`ekti $F(x)$ -kuchga nisbatan dx masofaga siljiydi deb qabul qilinsa, unda bajarilgan ish miqdori teng bo`ladi (2.6-rasm)

$$dA = -F(x)dx \quad (2.3)$$



2.6-rasm. Bajarilgan mexanik ishni aniqlash.

Agarda taʼsir etuvchi kuch chapga tomon harakatlansa (+x) unda uning qiymati musbat, agar oʻngga tomon harakatlansa (-x) u holda manfiy qiymatga ega boʻladi, yoki kuch harakati oʻzgarmas boʻlsa, (yaʼni obʼektni holatiga bogʻliq boʻlmasa), unda dx masofaga harakatlanish orqali obʼekt ustidan bajarilgan ish miqdori teng boʻladi.

$$dA = -Fdx \quad (2.4)$$

yoki kichik qiymatlarda (2.4) tenglama quyidagi koʻrinishga ega boʻladi.

$$dA = +(x_1 - x_2)F \quad (2.5)$$

Koʻpgina kimyoviy reaksiyalarda moddalar gaz holatida ishtirok qiladi yoki hosil boʻladi va bunday sharoitda reaksiyani borish darajasi Sistema bajarishi mumkin boʻlgan ish (A) miqdoriga bogʻliq boʻladi.

Agarda sistema obʼekti F(x)-kuchga nisbatan dx masofaga siljiydi deb qabul qilinsa, unda bajarilgan ish miqdori teng boʻladi (2.6-rasm)

$$dA = -F(x)dx \quad (2.6)$$

yoki kichik qiymatlarda (2.6) tenglama quyidagi koʻrinishga ega boʻladi:

$$dA = -\int_{x_1}^{x_2} Fdx = -(x_1 - x_2)F \quad (2.7)$$

Agar doimiy taʼsir etib turuvchi kuch oʻngga tomon harakatlanishga y oʻl qoʻymasa u holda

$$dA = +(x_1 - x_2)F \quad (2.8)$$

bo'ladi.

Mashq: Og'irligi 1 kg bo'lgan jismni (masalan qo'lingizdagi mana shu kitobni) 10 sm balandlikka ko'tarish uchun zarur bo'lgan ish miqdorini hisoblang.

Yechish: yerni gravitasion erkin tushish tezligi 9.8 m/sek^2 ga teng. Agar x ni vertikal bo'yicha oshib boradi deb qabul qilinsa, unda $F = -mg$ bo'ladi. Shuning uchun (2.8) tenglamaga muvofiq $A = -(x_1 - x_2)(-mg)$ yoki $A = mg \cdot h$ bunda $h = x_1 - x_2$ -vertikal ravishda siljish miqdori.

Demak, $A = (1\text{kg}) \cdot (9.8\text{m/s}^2) \cdot (0.1\text{m}) = 0.98\text{kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2 = 0.98 \text{ joul}$

Izoh: Ishni musbat qiymati ob'ekt ustidan ish bajarilishini belgilaydi. Agar manfiy bo'lsa u holda ob'ektni (masalan, kitobni) 10 sm balandlikdan pastga tushib ketishini va bunda 1 joul miqdorda ish bajarilishini yoki 1 joul issiqlikni tiklash zarurligini ko'rsatadi.

Energiyaning ma'lum bir turi har xil jarayon va sharoitlarda ishga aylanishi, ya'ni energiyani uzatish orqali ish bajarishi mumkin. Biz faqat, tashqi faktorlar (energiyalar) ta'sirida gazlarning kengayishi yoki torayishi jarayonida bajaradigan ish to'g'risidagina bahs yuritamiz.

Gaz kengayganda, sistema ish bajaradi, aksincha, gaz siqilganda sistema ustidan ish bajariladi. Sistemaning bajargan ishi musbat (+) va sistema ustidan bajariladigan ish manfiy (-) ishora bilan belgilanadi.

Ish (**A**) jarayonning borish sharoitiga qarab turli qiymatga ega bo'ladi. Masalan, agar jarayon sistema hajmining kengayishi (yoki torayishi) bilan borayotgan bo'lsa va boshqa xil foydali ish bajarmasa:

$$\sigma A = PdV \quad (2.9)$$

$$A = \int_{v_1}^{v_2} PdV \quad (2.10)$$

bo'ladi. Bu tenglamani integrallash uchun bosimning hajmga bog'lanishini, ya'ni

holat tenglamasini bilish kerak. Agar sistemadagi jarayonda ideal gaz ish bajarayotgan bo'lsa, turli sharoitda hajm kengayishida bajarilgan ishlarning grafik ifodasi 2.7-rasmda tasvirlangan. Bu rasmda V_1EFV_2 - yuza izotermik, V_1EFV_2 - yuza izobarik, $V_1EF''V_2$ - yuza adiabatik jarayonda bajarilgan ishlardir. Shunga binoan turli termodinamik jarayonlarda bajarilgan ish miqdori quyidagicha aniqlanadi:

a) izotermik jarayon ($T=\text{const}$) uchun (2.7-rasmda – CD – egri chizig'i)

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.11)$$

b) izobarik ($p=\text{const}$) jarayon uchun;

$$A = P(V_2 - V_1) \quad (2.12)$$

c) adiabatik ($Q=\text{const}$) jarayon uchun (2.7 rasmdagi – CH – egri chizig'i)

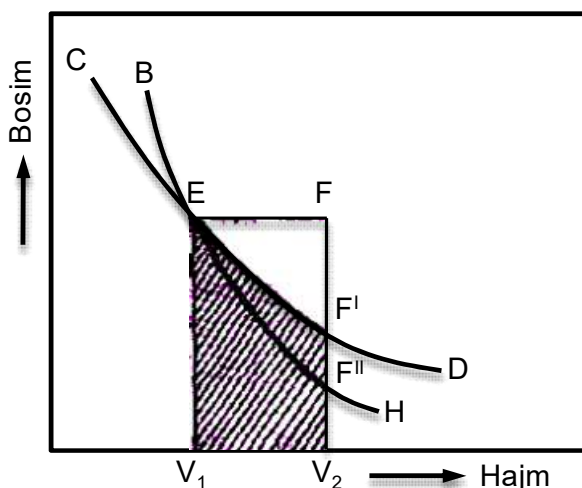
$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

bo'lganligi sababli bu sharoitda, ish faqat ichki energiya hisobiga bajariladi, ya'ni

$$\Delta U = A \text{ bo'ladi. U holda } A = nC_v(T_1 - T_2) \text{ bo'ladi.} \quad (2.13)$$

Izoxorik ($V=\text{const}$) jarayonda ish bajarilmaydi, chunki,

$$A = pdV; \quad dV = 0, \quad \sigma A = 0 \text{ ga teng bo'ladi.}$$



2.7-rasm. Ideal gaz kengaygan jarayonlarda bajarilgan ish

Termodinamikaning no'linchi qonuni

Agar ikkita yopiq sistemani bir-biriga tegizilsa, har ikkala sistemaning holati o'zgaradi. Ma'lum vaqtdan so'ng shunday holat yuz beradiki, bunda sistemalarda

o'zgarish ro'y bermaydi. Masalan: haroratlari bir-biridan farq qiladigan ikki jism - sovuq suv va qizdirilgan metall bir-biriga tegizilsa, suv isib, metall soviy boshlaydi. Birozdan so'ng ularning ikkalasi bir xil haroratga ega bo'ladi va issiqlik muvozanati yuzaga keladi.

Issiqlik muvozanati bir nechta jismlar orasida ham yuzaga keladi. Uchta - A, B va D sistemalar ko'rilganda tajriba shuni ko'rsatdiki, **A va B sistemalar D sistema bilan muvozanatda bo'lishsa, ular o'zaro ham issiqlik muvozanatida bo'ladi. Bu emperik fakt termodinamikaning nulinchi qonuni deb yuritiladi. Buni 1931 yilda R.Fauler ta'riflagan.**

«0» qonun termodinamikaning to'rtinchi postulati bo'lib, u XVIII asr o'rtalarida Shotlandiya olimi Djozef Blek termometrni kashf etgandan so'ng ta'riflandi. Bu qonunni termik muvozanat qonuni deb ham yuritiladi.

Bir-biri bilan issiqlik almashadigan 3 ta oddiy sistemani olaylik:

$$f_{1,2}(P_1, V_1; P_2, V_2) = 0$$

$$f_{1,3}(P_1, V_1; P_3, V_3) = 0$$

«0» qonuni bo'yicha $f_{2,3}(P_2, V_2; P_3, V_3) = 0$. Chunki, hamma o'zgaruvchilar bir-biri bilan o'zaro bog'liq. Bundan:

$$f_A(P_A V_A) = f_D(P_D V_D) \text{ va } f_B(P_B V_B) = f_D(P_D V_D) \text{ bo'lsa,}$$

$$f_A(P_A V_A) = f_B(P_B V_B) \text{ bo'ladi. Bundan:}$$

$$f_A(P_A V_A) = f_B(P_B V_B) = f_D(P_D V_D) = t$$

$$\left. \begin{array}{l} t_1 = t_2 \\ t_1 = t_3 \\ t_2 = t_3 \end{array} \right\} \text{ bu emperik harorat deyiladi.}$$

$f(P, V) =$.Bu qonun 2ta jism harorati bir xilmi yoki turlichami, bilishga imkon beradi.

II BOB. TERMODINNIKANING BIRINCHI VA IKKINCHI QONUNI

2.1. Termodinamikaning birinchi qonunining matematik ifodasi

Ko'pchilik ishlab chiqarish sanoati jarayonlarini issiqlik energiyasini yutilishi va ajralishi yig'indisi deb qaralishi va shunga binoan bu jarayonlarning energetik balansini hisoblash imkoniyatini beradi. Shunday hisoblashlarning nazariy asosi bo'lib termodinamikaning birinchi qonuni xizmat qiladi.

Termodinamikaning I - qonuniga muvofiq, sistemaga issiqlik (Q) berilsa, u sistemaning ichki energiyasini (U) oshirishga va foydali ish bajarishga (A) sarf bo'ladi:

$$Q = \Delta U + A \quad (2.14)$$

yoki
$$\Delta U = Q - A \quad (2.15)$$

Bu tenglamalarda- Q – sistemaga berilgan issiqlik miqdori, ΔU – sistema ichki energiyasining o'zgarishi, A – sistema tomonidan bajarilgan ish. Sistemaga tashqaridan issiqlik berilganda yoki olinganda va sistema ustidan ish bajarilganda (yoki sistema ish bajarganda) ichki energiya o'zgaradi. Ichki energiyaning o'zgarishini bevosita o'lchash mumkin emasligi ma'lum. Berilgan (olingan) issiqlik va bajarilgan ishlar yig'indisini o'lchab ichki energiyaning o'zgarishi aniqlanadi.

Yuqorida ΔU - to'liq funktsiya ekanligi bayon etilgan. **Issiqlik va ish (A) noto'liq funktsiyalardir.** Misol: sistema boshlang'ich holat T_0V_0 dan T_0 da (boshlang'ich holat T_1, V_1) $2V_0$ gacha kengaysin. Oxirgi holat ($T_1, 2V_0$) ga ikki yo'l bilan erishish mumkin. Idish ikki bo'lakdan iborat bo'lib har qaysi bo'lakning hajmi V_0 ga teng bo'lsin. O'rtadagi devor ideal bo'lib, so'rilganda ishqalanish sodir bo'lmasin.

a) idishning bir bo'lagida T_0 - harorat va V_0 - hajmi ish g'ol qilib turgan gaz, ikkinchi bo'lak vakuum (gazi bo'shatilgan) bo'lsin. Devor yo'qotilganda, gaz kengayib $2V_0$ hajmi ish g'ol qiladi va kengayishda qarshilikka uchramaganidan ish bajarilmaydi, ya'ni $A=0$; kengayish natijasida gaz T_1 gacha sovisin, ya'ni harorat $\Delta T_1 = T_0 - T_1$ pasaysin, endi bu gazni T_0 gacha isitish uchun Q_1 - issiqlik talab qilinsin.

b) ikkinchi yo'l: devorga tosh qo'yilib surilganda qarshilikka uchrasin. Yana gaz

kengayib $2V_2$ - hajmni ishg'ol qilganda, bu jarayonda qarshilikni yengish uchun A_2 ish sarf bo'ladi. Ichki energiyaning bir qismi ish bajarishga sarf bo'lganligidan, birinchi yo'lga qaraganda gaz ko'proq soviydi, ya'ni - T_2 gacha; (bunda $\Delta T_1 = T_0 - T_2$).

Demak, $\Delta T_2 \geq T_1$. gazni T_2 dan T_1 gacha isitish uchun ko'proq issiqdik - Q_2 sarf bo'ladi. Demak, $Q_2 > Q_1$. Shunday qilib ikkala yo'lda ham boshlang'ich va oxirgi holat bir xil bo'ladi.

$V_0 T_0 \rightarrow T_0 2V_0$, lekin A, Q lar har xil qiymatlidir.

Odatda bajarilgan ish va sarf qilingan issiqlik differentsial holda beriladi:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (2.16)$$

d – to'liq funktsiyaning, δ – noto'liq funktsiyaning cheksiz kichik o'zgarishi. Demak, issiqlik va ish noto'liq funktsiyalardir, lekin ularning yig'indisi to'liq funktsiyadir. Agar ish faqatgina gazning kengayishi (torayishi) jarayonida bajarilgan ish bo'lsa, (2.2, 2.9) tenglamalardan:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (2.17)$$

(2.16, 2.17) tenglamalarga muvofiq, sistemaga tashqaridan berilgan issiqlik, uning ichki energiyasini oshirishga va sistemaning ish bajarishiga sarflanadi.

(2.14, 2.15, 2.16) va (2.17) tenglamalar termodinamika I - qonunining matematik ifodasidir.

Termodinamikaning I-qonunni ichki energiyaning holat funktsiyasi ekanligini, izolirlangan sistema ichki energiyasining o'zgarmasligini, ekvivalentlik qonunini, I xil abadiy dvigatelning yaratish mumkin emasligini umumiy qonun bo'lmish energiyaning saqlanish qonunidan va aksincha I - qonunning postulatidan energiyaning saqlanish qonunini mantiqiy keltirib chiqarish mumkin, shunga ko'ra termodinamikaning I-qonuni energiyaning saqlanish qonunini xususiy ko'rinishi bo'lib, uning miqdoriy ifodasidir.

Termodinamika I qonunining bir qancha ta'riflari mavjud. Ammo ularning hammasi bir maqsadni - energiyaning yo'qolmasligini va o'zaro bir-biriga o'tishining qat'iy ekvivalent ekanligini ifodalaydi.

a) Alohida olingan (izolirlangan) sistemaning energiyasi o'zgarmas qiymatga

ega.

б) Birinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas (ya'ni yo`qdan energiya olib ishlaydigan mashina qurib bo`lmaydi).

в) Energiya yo`qdan bor bo`lmaydi va bordan yo`qolmaydi, faqat bir turdan boshqa turga ekvivalent miqdorda o`tadi.

XIX asrda R.Mayer, G.Gelmgolts, D.Djoul ishlarida bu qonun yanada rivojlantirildi.

2.2. TERMOKIMYO. GESS QONUNI

Termokimyo kimyoviy reaksiyalarni sodir bo`lishi davrida issiqlikni o`zgarishini o`rganadi. Har bir kimyoviy jarayon o`rganilishida qancha miqdorda issiqlik yutilishi va ajralib chiqishi mumkinligi oldindan hisoblab chiqarilgan bo`lishi kerak.

Ma'lumki, kimyoviy reaksiyalar, Fizik jarayonlar issiqlik ajralishi yoki yutilishi bilan boradi. O`zgarmas xajm yoki o`zgarmas bosimda borayotgan qaytmas jarayonlarda doimiy haroratda ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlikning maksimal miqdori shu jarayonning **issiklik effekti** deyiladi.

Kimyoviy reaksiyadagi issiqlik effektini o`rganuvchi termodinamikaning bir bo`limi – **termokimyodir**.

Termokimyo – kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektlarini; moddalarning bir agregat holatdan ikkinchiga o`tishidagi issiqlik effektlarini, bir kristall holatdan boshqasiga o`tishdagi energiya effektini; modda hamda sistemalar issiqlik sig`imlarini o`rganadi.

Termokimyoning ahamiyati katta. Uning yordamida turli texnologik jarayonlarning issiqlik balansi hisoblanadi. Ishlab chiqarish qurilmalarining sovutish, isitish bo`yicha apparatlari xarakteristikasi belgilanadi.

Ko`pchilik reaksiyalar issiqlik chiqishi bilan (ekzotermik reaksiyalar), ba'zan issiqlik yutilishi bilan boradi (endotermik reaksiyalar). Chiqarilgan issiqlik manfiy (-), yutilgan issiqlik musbat (+) ishora bilan belgilanadi. Issiqlikni e'tiborga olganda reaksiya quyidagicha yoziladi:

$A + B = C - Q$ ekzotermik reaksiya,

$A + B = C + Q$ endotermik reaksiya.

Kimyoviy energiyani issiqlik energiyasiga va aksincha, issiqlik energiyasini kimyoviy energiyaga aylanish jarayoni termodinamikaning I qonuniga bo'ysunadi. Shunga ko'ra, termokimyobobida I termodinamikaning qonunini kimyoviy reaksiyalarda qo'llanishi etirof etiladi.

Kimyoviy reaksiya vaqtida mavjud bo'ladigan issiqlikni Q deb belgilasak, agar uning qiymati musbat bo'lsa u holda issiqlik atrof-muhitdan sistemaga o'tadi va reaksiya endotermik bo'lib hisoblanadi. Agarda Q manfiy ishorali qiymatda bo'lsa u holda sistema issiqlik yo'qotadi, ya'ni issiqlikni atrof-muhitga o'tkazadi va jarayon ekzotermik bo'lib hisoblanadi:

$Q > 0$ -endotermik reaksiya (issiqlik yutiladi)

$Q < 0$ -ekzotermik reaksiya (issiqlik ajraladi)

Agar issiqlikni o'tishi o'zgarmas hajmda ($V = const$) sodir bo'lsa unda ichki energiyani o'zgarish qiymati

$$(\Delta U)_v = Q_v \text{ ga teng bo'ladi}$$

Bunday o'zgarishda ΔU ni qiymati o'zgarish qanday sodir bo'layotganiga bog'liq bo'lmagan sababli $\Delta U = Q_v$ ko'rinishga ega bo'ladi.

Sistema o'zgarmas bosimda issiqlik yutsa unda $\Delta H - Q_p$ ga tengdir. Demak reaksiya o'zgarmas bosimda sodir bo'lsa issiqlikni o'zgarishi entalpiya qiymatiga teng bo'ladi. Shunga ko'ra kuzatiladigan termokimyoviy qiymatlar (Q_v va Q_p) termodinamik holat funksiyalarini o'zgarishi (ΔU va ΔH) bilan ham ifodalash mumkin bo'lib hisoblanadi va bu xulosa termokimyobobida hamda termodinamika orasidagi o'zaro bog'liqlikni ko'rsatadi.

2.3. ISSIQLIK EFFEKTI

Turli jarayonlarda, shu jumladan, kimyoviy jarayonlarni borishi natijasida ajraladigan yoki yutiladigan issiqlikka reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi. Issiqlik noto'liq funktsiya bo'lganligidan issiqlik effektining qiymati jarayonning borish

sharoitiga bog'liq.

a) **izoxorik** ($V=\text{const}$) jarayondagi issiqlik effekti Q_v birinchi qonunning asosiy tenglamasiga muvofiq $\delta Q = dU + PdV$ va shartimiz bo'yicha $V=\text{const}$; $dV=0$ bo'lganligidan

$$dQ_v = dU \quad \text{bo'ladi.} \quad (2.18)$$

Demak, izoxorik jarayonlarda reaksiyaning issiqlik effekti ichki energiyaning o'zgarishiga teng. U – to'liq funktsiya bo'lganligidan; bu holda Q_v ham to'liq funktsiyadir, ya'ni izoxorik jarayonlarda issiqlik effektining qiymati jarayonning borish yo'liga bog'liq emas, ya'ni yo'l ma'lum.

б) **изобарик** ($P=\text{const}$) jarayondagi issiqlik effekti Q_p (2.17) tenglama bo'yicha integrallansa:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Agar $H=U+PV$ deb ishoralansa, unda (**H** - entalpiya deyiladi):

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad \text{bo'ladi.} \quad (2.19)$$

Doimiy bosimga ega bo'lgan jarayonlardagi ajralgan issiqlik entalpiya «H» ning kamayish o'lchovidir.

U , P , V - holat funktsiyasi bo'lganligidan ΔH - ham holat funktsiyasi, ya'ni - energiya o'lchamidir. ΔH sistemaning ichki energiyasi bilan hajmiy energiya (PV) lar yig'indisi bo'lib, u sistemaning to'liq energiyasi hisoblanadi. H - izobarik jarayonda sistema energiya zahirasini o'zgarishini xarakterlaydi.

$$H = U + PV \quad (2.20)$$

va

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (2.20)$$

Ideal gazlar uchun $P\Delta V = nRT$ bo'lganligidan:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (2.21)$$

Δn - mollar soni (reaktsiya natijasida o'zgaradi - reaksiya natijasida mol sonlarining ko'payishi yoki kamayishiga qarab musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin).

$$\Delta n = (\sum n)_{\text{mahsulot}} - (\sum n)_{\text{dast. modda}}$$

Agar sistema ish bajarsa, $dH > dU$ bo'ladi, agar sistema ustidan ish bajarilsa $dH < dU$ bo'ladi va ish bajarilmasa $dH = dU$ bo'ladi. $dH = dU + \Delta n RT$ da $\Delta H \geq 0$ bo'lishi mumkin, shunga ko'ra $dNH \geq dU$ bo'ladi. Masalan:

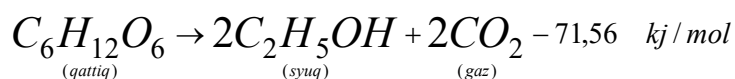
a) reaksiya natijasida molekular soni o'zgarmagan reaksiyalarda $H_2 + I_2 = 2HI$ da $\Delta n = 0$ ga teng, demak, $dH = dU$;

b) molekularning dissotsialanish reaksiyalarida: $PCl_5 = PCl_2 + PCl_3$, $N_2O_4 = 2NO_2$ kabi reaksiyalarda $\Delta n > 0$, demak, $dH > dU$;

B) $3H_2 + N_2 = 2NH_3$, $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ kabi reaksiyalarda $\Delta H < 0$ (manfiy qiymat)ga teng, demak, bu xil reaksiyalarda sistema ustidan ish bajariladi. Shunga ko'ra, $\Delta H < dU$ bo'ladi.

Kimyoviy reaksiyalarda ΔH , ΔU moddaning dastlabki holatiga va reaksiya mahsulotiga bog'liq. Termokimyoviy reaksiyalarda issiqlik effekti ΔH orqali, yoki sistema entalpiyasi (issiqlik saqlami)ning o'zgarishi orqali ifodalanadi.

Kimyoviy reaksiyalarda ishtirok qilayotgan moddalarni o'zaro ta'sirlanishini unda ajraladigan (yoki yutiladigan) issiqlik effektini ko'rsatish bilan yoziladigan tenglamalari - termokimyoviy tenglamalar deyiladi. Masalan, glyukozaning spirtida bijg'ishi reaksiyasining termokimyoviy tenglamasi quyidagicha yoziladi:



Jarayonda issiqlik yutilsa **endotermik**, issiqlik ajralib chiqsa **ekzotermik jarayon** deyiladi.

Ekzotermik jarayonlarda dastlabki moddalarning ichki energiyasi mahsulotlar energiya zapasidan katta bo'ladi, ya'ni $\Delta U = U_1 - U_2$

$$U_1 > U_2 ; H_1 > H_2 \text{ va } \Delta U < 0 ; \Delta H < 0 \text{ bo'ladi.}$$

(misol: oksidlanish, gidratlanish, galogenlash, polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari)

Endotermik jarayonlarda aksincha, issiqlik yutilishi hisobiga hosil bo'lgan moddalarning ichki energiyasi ortadi,

$$U_1 < U_2 ; H_1 < H_2 \text{ va } \Delta U > 0 ; \Delta H > 0 \text{ bo`ladi.}$$

(misol: qaytarilish, degidratlanish, piroliz, gidroliz reaksiyalari)

O`z-o`zidan ma'lumki, reaksiya vaqtida issiqlik ajralsa (+ Q bo`lsa), sistemaning issiqlik saqlami kamayadi (-ΔH bo`ladi).

$$+Q = -\Delta H$$

Agar reaksiya vaqtida issiqlik yutilsa (-Q), issiqlik saqlami ortadi (+ΔH), bundan

$$-Q = +\Delta H \text{ kelib chiqadi.}$$

Moddalarni barqaror holda (stabil holatda) gi, ya'ni bosim 1 atm. (yoki $1,013 \cdot 10^5$ Pa) va harorat 25°C ($298,15$ K) da reaksiyaga kirishishidagi issiqlik effekti - **standart issiqlik effekti deb yuritiladi** – ΔH^0 yoki ΔH_{298}^0 bilan belgilanadi hamda 1 mol toza moddaga nisbatan hisoblangan bo`ladi. Bu qiymatlar ba'zi moddalar uchun ma'lumotnomalarda berilgan. Agar ma'lumotnoma jadvallarida kerakli qiymatlari berilgan bo`lmasa, ularni ma'lum usullar bilan turli aniqlikda hisoblab topish mumkin.

Jadval-2.1.

Harorat 25°C bo`lganida hosil bo`lish jarayonlarini mol entalpiyalari

	M _g	ΔH_f° , kJ/mol		M _g	ΔH_f° , kJ/mol
H ₂ O (gaz)	18,02	-241,82	NO (gaz)	30,006	90,25
H ₂ O (s.)	18,02	-285,83	NO ₂ (gaz)	46,006	33,2
H ₂ O ₂ (s.)	34,015	-287,8	N ₂ O ₄ (gaz)	92,012	9,16
NH ₃ (gaz)	17,031	-46,11	SO ₂ (gaz)	64,063	-296,8
N ₂ H ₄ (s.)	32,045	50,63	H ₂ S (gaz)	34,08	-20,6
N ₃ H (s.)	43,028	264	H ₂ S (suvli)	34,08	-39,3
N ₃ H (gaz)	43,028	294,1	SF ₆ (gaz)	146,054	-1209
HNO ₃ (s.)	63,013	-174,1	HCl (gaz)	36,461	-92,31
NH ₂ OH (q.)	33,03	-114,2	HBr (gaz)	80,917	-36,4
NH ₄ Cl (q.)	53,492	-314,4	HJ (gaz)	127,912	26,5
HgCl ₂ (q.)	271,5	-230,1	CO ₂ (gaz)	44,01	-393,51
H ₂ SO ₄ (s.)	98,078	-811,3	Al ₂ O ₃ (q.)	101,96	-1669,8
H ₂ SO ₄ (suvli)	98,078	-907,5	SiO ₂ (q.)	60,085	-859,4
NaCl (q.)	58,443	-412,1	FeS (q.)	87,91	-95,1
NaOH (q.)	39,997	-425,6	FeS ₂ (q.)	119,98	-117,9
KCl (q.)	74,555	-435,6			

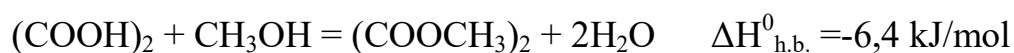
Harorat 25 °C bo'lganida hosil bo'lish va yonish jarayonlarining mol standart entalpiyalari

	M _g	ΔH_f° , kJ/mol	$-\Delta H_c^\circ$, kJ/mol
CH ₄ (gaz)	16,043	-74,81	890,4
C ₂ H ₂ (gaz)	26,038	226,8	1300
C ₂ H ₄ (gaz)	28,054	52,3	1411
C ₂ H ₆ (gaz)	30,07	-84,64	1560
Siklopropan (gaz)	42,081	53,4	2091
Propen (gaz)	42,08	20,5	2058
C ₄ H ₁₀ (gaz)	58,124	-126,11	2877
C ₅ H ₁₂ (gaz)	72,151	-146,4	3536
C ₆ H ₁₂ (s.)	84,163	-156,2	3920
C ₆ H ₁₄ (s.)	86,178	-198,7	4163
C ₆ H ₆ (s.)	78,115	48,9	3268
C ₈ H ₁₂ (s.)	114,23	-208,3	5512
C ₁₀ H ₈ (q.)	128,175	78,53	5157
CH ₃ OH (s.)	32,042	-239	726,1
CH ₃ CHO (gaz)	44,054	-166,4	1193
CH ₃ CH ₂ OH (s.)	46,07	-277	1368
CH ₃ COOH (s.)	60,053	-484,2	874
CH ₃ COOC ₂ H ₅ (s.)	88,107	-486,6	2231
C ₆ H ₅ OH (q.)	94,114	-165	3054
C ₆ H ₅ NH ₂ (s.)	93,129	-31,1	3393
Mochevina (q.)	60,056	-333	632
Glitsin (q.)	75,068	-537	964
α -D-glyukoza (q.)	180,159	-1274	2802
B-D-glyukoza (q.)	180,159	-1268	2808
Saxaroza (q.)	342,303	-2222	5645

Jarayonning xarakteriga qarab issiqlik effektlari turlicha bo'ladi, masalan - $\Delta H_{h.b.}^0$; ΔH_{yonish}^0 ; $\Delta H_{parch.}^0$; $\Delta H_{erish.}^0$ va h.z.

Misollar:

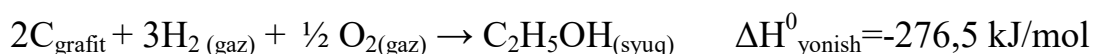
Molekulaning hosil bo'lish issiqlik effekti - $\Delta H_{h.b.}^0$ - 1 molekulaning oddiy moddalardan hosil bo'lganda ajralgan (yoki yutilgan) issiqligi bo'lib, ekzotermik jarayonda (-) bilan endotermik jarayonda esa (+) bilan ifodalanadi. Masalan,



Oddiy modda molekula holdagi gaz (**N₂**, **O₂**, **H₂** va hokazo)larning hosil bo'lish

issiqlik effekti nolga teng deb qabul qilingan. Oddiy modda standart sharoitda ($T=293^{\circ}\text{K}$; $P=1\text{ atm}$) barqaror agregat holatda olinadi.

Yonish issiqlik effekti - $\Delta H^0_{\text{yonish}}$ - 1 mol modda to'la yonganda (yuqori oksidlar hosil qilish bilan) ajralgan issiqlikdir. Masalan,

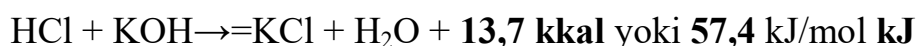


Yonish issiqlik effekti yoqilg'i moddalar (neft mahsulotlari, ko'mir va hokazo) uchun ahamiyatlidir.

Parchalanish issiqlik effekti - $\Delta H^0_{\text{parch.}}$;



Neytrallanish issiqlik effekti - $\Delta H^0_{\text{neyt.}}$



Neytrallanish issiqlik effekti reaksiyaga kirishayotgan kislota va asosning tabiatiga bog'liq bo'lib, modda xiliga bog'liq emas. Agar kislota va asos kuchli bo'lsa $\Delta H^0_{\text{neyt.}} = 57,4 \text{ kJ}$ ga teng bo'ladi (1mol suv uchun olingan neytrallanish issiqligi)

Agar kislota yoki asos kuchsiz bo'lsa, unda neytrallanish issiqligi 57,4 kJ dan kichik bo'ladi.

Masalan:



Tuzlarning erish issiqlik effekti - $\Delta H^0_{\text{erish.}}$

Turli erish jarayonida, ya'ni, suyuq moddalar bir – biriga aralashganda, qattiq modda yoki gazlar suyuqlikda eriganda, ma'lum konsentratsiyadagi eritma suyultirilganda hamda konsentrlanganda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori **erish issiqlik effekti** deyiladi. Bu xildagi erish issiqlik effektlari bevosita **kolorimetrlarda o'lchanadi** yoki hisoblab topiladi. Erish jarayoni turg'un harorat va bosimda boradi, deb faraz qilinadi.

Ma'lum konsentratsiyadagi eritmani quyidagicha tayyorlash mumkin:

Sof eruvchi va erituvchini ma'lum nisbatda aralashtirib;

Suyultirilgan eritmani konsentrlab, ya'ni eritmaga eruvchi qo'shib;

Konsentrlangan eritmani suyultirib, ya'ni, eritmaga erituvchi qo'shib.

Bu jarayonlarning barchasida issiqlik ajraladi yoki yutiladi.

1 mol tuz juda ko'p miqdordagi (300-400ml) erituvchida eriganda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori erish issiqligi deyiladi.

Tuzlarning erish jarayoni ikki bosqichda boradi:

1. Modda kristall panjarasining buzilishi va uni ionlarga dissotsialanishi (endotermik jarayon)

2. Ionlarning salvatlanishi yoki gidratlanishi (ekzotermik jarayon)

Demak, $\Delta H_{\text{erish}}^0 = \Delta H_1 + (-\Delta H_2)$

ya'ni, kristall (qattiq) moddaning suyuq erituvchidagi erish issiqlik effektini – erish jarayonida sodir bo'ladigan ikki jarayonning issiqlik effektlari yig'indisi deb qarash mumkin.

Ko'p hollarda qattiq moddalar eriganda $Q_1 \geq Q_2$ bo'ladi va issiqlik yutiladi - eritma soviydi. Agar erituvchi suv bo'lsa va eruvchi suv bilan gidratlar hosil qilsa $Q_1 \geq Q_2$ bo'lishi mumkin va erish jarayonida issiqlik ajraladi. Bu issiqlik (Q) suyultirish yoki konsentrlash bilan o'zgarib, bu jarayonda $Q_1 \geq Q_2$ va $Q_2 \geq Q_1$ bo'lishi mumkin.

Integral erish issiqlik effekti Q_i – 1mol eruvchi modda – n mol toza erituvchida erib, m – konsentratsiyali eritma xosil qilganda ajralgan yoki yutilgan issiqlik miqdoridir.

Q_i ning qiymati 1 mol modda necha mol n erituvchida eriganiga bog'liq, ya'ni, masalan, 1 mol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ turli miqdordagi suvda eriganda Q_i ning qiymati quyidagicha o'zgaradi:

$$Q_i = 800 - 5023 \frac{n-10}{n+11,24} \text{ kkal}$$

Bu empirik tenglamadan ko'rinib turibdiki, 1 mol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzi 10 mol suvda eriganda, ya'ni n=10 bo'lganda $3,34 \cdot 10^3$ J (800 kkal) issiqlik yutiladi. Cheksiz

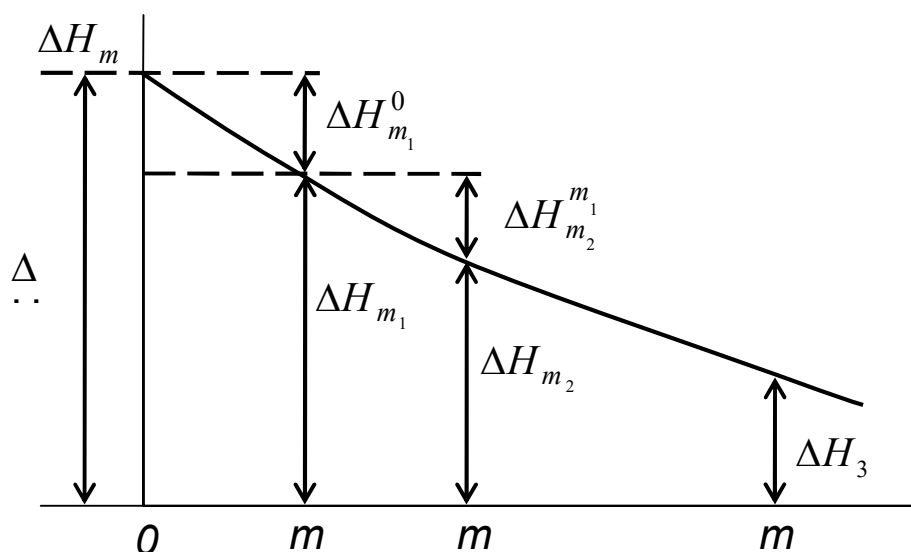
miqdordagi $n \rightarrow \infty$ suvda $1,765 \cdot 10^4$ J (4223 kall) issiqlik ajralib chiqadi. Bir mol tuz 14 mol ($n=14$) suvda eriganda issiqlik ajralmaydi ham, yutilmaydi ham, demak, $Q_i=0$.

Erish jarayoni turg'un bosimda borganligidan: $Q_i = \Delta H \cdot m$ ga teng.

Qattiq moddalarning issiqlik yutishi bilan boradigan erish jarayoni 3.1-rasmda tasvirlangan:

- yani, erituvchi miqdorining o'zgarishiga qarab (ya'ni qanday konsentratsiyali eritma hosil bo'lishiga qarab), integral erish issiqlik effektining o'zgarishi $\Delta H_{m_1}, \Delta H_{m_2}, \Delta H_{m_3} \dots$ bilan tasvirlangan.

ΔH_0 - birinchi, ΔH_3 - oxirgi yoki to'liq integral issiqlik effektlaridir. Bir mol eruvchi modda n mol erituvchida eriganda ajralgan (yutilgan) issiqlik miqdori (ba'zi moddalar uchun) ma'lumotnoma jadvalarida berilgan



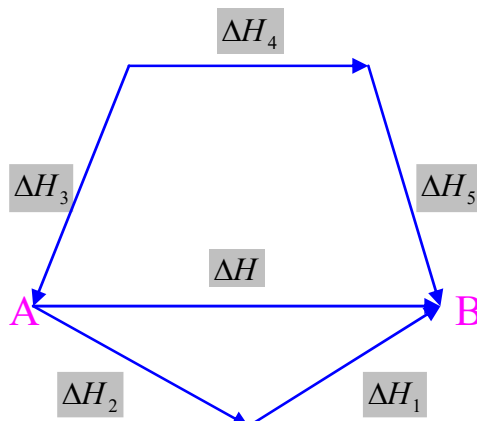
2.8-rasm. Erish issiqligi

2.4. GESS QONUNI

1836 yilda rus olimi G.I. Gess juda ko'p tajribalar asosida termokimyoning asosiy qonunini - reaksiya issiqlik yig'indisining doimiylik qonunini ta'rifladi:

Reaksiyaning issiqlik effekti uni olib borish yo'liga bog'liq bo'lmay, reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq.

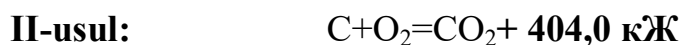
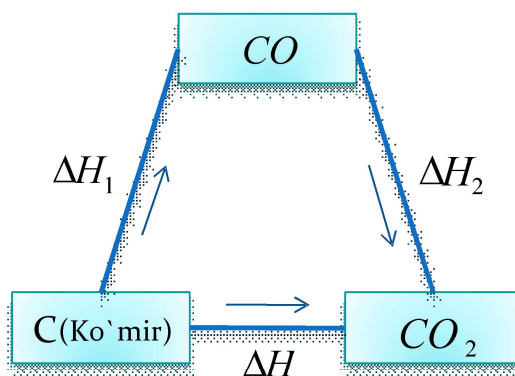
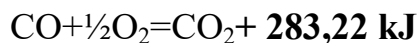
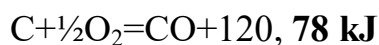
Faraz qilaylik **A** moddadan **B** moddaga o'tish jarayonini o'rganayotgan bo'laylik. O'tish jarayoni turlicha bo'lsin:



Gess qonuniga muvofiq: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$,
ya'ni, bu qonun bo'yicha reaksiyaning umumiy issiqlik effekti reaksiyalar qaysi usulda olinishidan qat'iy nazar doim bir xil bo'ladi.

Misol: ko'mir va kisloroddan CO_2 hosil bo'lishida kuzatiladigan issiqlik effekti misolida Gess qonunini tushuntirish mumkin:

I-usul:

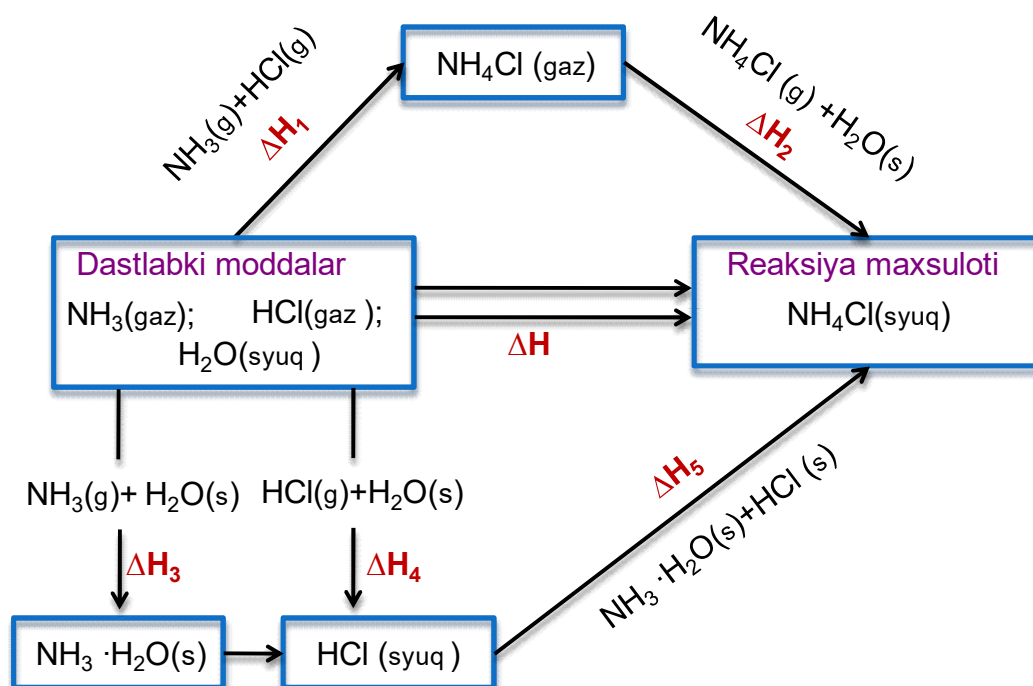


2-misol: (reaksiya issiqlik yig'indisining doimiyligining isboti)

$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ – maxsulot olish reaksiyasidagi issiqlik effekti (ΔH) Gess qonuniga ko'ra (I.8-rasm) teng bo'ladi:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -175,3 + 16,3 = -159 \text{ kJ/mol yoki}$$

$$\Delta H = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = -35,1 - 72,5 - 51,4 = -159 \text{ kJ/mol}$$



2.9-rasm. Gess qonunining qo'llanilishi

Demak, reaksiyaning umumiy issiqlik effekti uning bosib o'tgan yo'lga (olib boorish bjsqichlariga) bog'liq emas ekan.

Ma'lumki reaksiyalar soni ma'lum moddalarga nisbatan bir necha bor ko'p. Masalan, H va C o'zaro juda ko'p birikma hosil qilishini bilasiz. Shunga ko'ra, hamma reaksiyalarning issiqlik effektini ma'lumotnomalarda keltirish juda katta hajmni oladi. Ba'zi reaksiyalarning issiqlik effektini tajribada aniq o'lchash juda qiyin yoki ulchash mumkin bo'lmaydi. Bunday hollarda, reaksiyaning issiqlik effektini molekulaning hosil bo'lish issiqlik effekti yoki yonish issiqlik effektlaridan foydalanib Gess qonuni asosida hisoblash mumkin.

Gess qonuni asosida reaksiyaning issiqlik effekti quyidagi formulalar bo'yicha hisoblab topiladi:

- reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning $\Delta H_{h.b.}^0$ lari orqali

$$\Delta H_{r-ya}^0 = \sum (n \cdot \Delta H_{h/b}^0)_{mah.-t} - \sum (n \cdot \Delta H_{h/b}^0)_{dast.modda} \quad (2.22)$$

$n \Delta H_{h.b}$ - mahsulot va dastlabki moddalarning stexiometrik koeffitsienti va xosil bo'lish issiqliklari.

Demak, kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti, mahsulotlar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisidan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisini ayirib tashlanganiga teng:

- reaksiyaning issiqlik effektini $\Delta H^0_{\text{yonish}}$ dan ham hisoblab chiqarish mumkin

$$\Delta H^0_{r-ya} = \sum (n \cdot \Delta H^0_{\text{yonish}})_{\text{dast.modda}} - \sum (n \cdot \Delta H^0_{\text{yonish}})_{\text{mah-t}} \quad (2.23)$$

Reaksiyaning issiqlik effekti, dastlabki moddalarning yonish issiqligidan mahsulotlarning yonish issiqliklari effektlari yig'indisini ayirmasiga teng.

Lavuaze–Laplas qonuniga muvofiq murakkab moddaning oddiy moddalardan hosil bo'lish issiqlik effekti, uning oddiy moddalarga parchalanish issiqligiga qiymat jihatdan teng, lekin ishora jihatdan qarama-qarshi.

$$\Delta H^0_{h/b} = -\Delta H^0_{\text{parcl}}$$

2.5. ISSIQLIK SIG'IMI

Issiqlik sig'imi issiqlik effekti bilan bir qatorda kimyoviy jarayonlarni xarakterlovchi kattalikdir. Bir birlik massadan iborat sistemaning haroratini bir gradusga oshirish uchun sarflanadigan issiqlik miqdoriga **issiqlik sig'imi** deyiladi.

Issiqlik sig'imi 1kg modda uchun hisoblansa, solishtirma issiqlik sig'imi deyiladi (birligi – **kJ/kg**)

1mol moddani 1gradusga isitish uchun zarur bo'lgan issiqlik miqdori molyar issiqlik sig'imi deyiladi. O'lchov birligi **kJ/mol·K**. Atom uchun hisoblansa, atom issiqlik sig'imi; vaholanki, molyar issiqlik sig'imi molekula tarkibidagi elementlar atom issiqlik sig'imlarining yig'indisiga teng.

Issiqlik sig'imi issiqlikning sistemaga berilish sharoitlariga (holatlariga) bog'liqdir. Agarda sistemadagi o'zgarish o'zgarmas hajmda borayotgan bo'lsa, u holda haroratining ortishi, yani dT miqdorga ko'payishi $C_v dT$ – qiymatga teng bo'gan issiqlik hisobidan amalgam oshadi. Kengayish jarayonida esa haroratini dT qiymatga orttirish uchun $C_p dT$ – issiqlik sarflanishi lozimdir. Shunga ko'ra jarayon $V=\text{const}$ yoki $P=\text{const}$ bo'lganida amalgam oshsa uning issiqlik sig'imi teng bo'ladi:

$$C_v = \left[\frac{\delta Q}{dT} \right]_v \quad C_p = \left[\frac{\delta Q_p}{dT} \right]_p \quad (2.24)$$

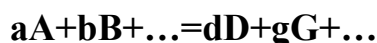
Izoxorir ($V=\text{const}$) jarayonlar uchun yuqorida $\delta Q=dU$ ga teng eranligi ma'lum edi va shu sababli (3.8) ni

$$C_v = \left[\frac{dU}{dT} \right]_v \quad \text{deb yozish mumkin.}$$

Demak, $C_p - C_v$ ning ayirmasi izobarik ravishda kengayotgan 1 mol ideal gazni haroratini bir gradusga oshirilganida bajarilgan ish miqdorini tashkil qiladi. Suyuqliklar va qattiq moddalar qaynatilganida ularning hajmi sezilarli darajada o'zgaradi. Shu sababli kondensirlangan sistemalarda $C_p \approx C_v$ ga teng deb qabul qilinadi.

2.5. REAKSIYA ENTALPIYASINING HARORATGA TA'SIRI KIRXGOFF QONUNI

Jarayon issiqlik effektining haroratga bog'liqligini Kirxgoff qonuni tushuntiradi. Reaksiya olib borilayotgan harorat o'zgarishi bilan issiqlik effektining qiymati ham o'zgaradi, ya'ni $\Delta H = f(T^0)$. Bu qonun shu o'zgarishni miqdoriy jihatdan ifodalaydi. Masalan, o'zgarish bosimda quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsin:



a, b, d, g- stexiometrik koeffitsientlar.

Bu reaksiyada entalpiyaning o'zgarishi

$$\Delta H = \sum \Delta H_{mahs} - \sum \Delta H_{dast} = (dH_D + gH_G) \dots - (aH_A + bH_B + \dots) \quad (2.25)$$

bo'ladi. $\Delta H = f(T)$ ifodasini topish uchun tenglamani harorat (T) bo'yicha differentsiallanadi:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \left(\left[d \cdot \frac{d\Delta H_D}{dT} \right] + \left[g \cdot \frac{d\Delta H_G}{dT} \right] - \left[b \cdot \frac{d\Delta H_B}{dT} \right] + \left[a \cdot \frac{d\Delta H_A}{dT} \right] \right)$$

Ma'lumki:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

Demak: $\frac{d\Delta H}{dT} = (dC_{p,D} + gC_{p,G} + \dots) - (aC_{p,A} + bC_{p,B} + \dots) = \Delta C_p$ bo'ladi.

bu yerda:

ΔC_p - mahsulotlar issiqlik sig'iminin yig'indisi bilan dastlabki moddalarning issiqlik sig'imi yig'indisining farqi.

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p dT$$

va

$$\Delta H = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

bunda, $\Delta H_2, \Delta H_1$ lar T_2 va T_1 dagi entalpiya o'zgarishlari. Agar kimyoviy jarayon

izoxorik sharoitda bo'lsa: $\Delta U_2 = \Delta U_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT$ va umuman,

$$Q_2 = Q_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT$$

Bu Kirxgoff qonunining matematik ifodasidir.

$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ va $H = U + PV$ tenglamalarni yechish uchun issiqlik sig'imlarining haroratga bog'liqligi ma'lum bo'lishi kerak. Katta aniqlik zarur bo'lmaganda bu integralni taqribiy yechish mumkin. Birinchi tahminda $\Delta C_p = 0$ deb qabul qilish mumkin, ya'ni dastlabki moddalar issiqlik sig'iminin yig'indisi mahsulotlar issiqlik sig'iminin yig'indisiga teng, deb tahmin qilinganda $\Delta H_2 = \Delta H_1$, bo'ladi.

Ikkinchi tahminga ko'ra, $\Delta C_p = const$ deb olinadi, ya'ni issiqlik sig'imi harorata bog'liq holda o'zgarmaydi, deyiladi. Bu tahmin birinchi tahminga nisbatan kamroq noaniqlikka olib keladi. Bu yerda ΔC_p ni turg'un son sifatida qabul qilish mumkin:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

Termokimyoviy hisobotlarda T_1 dagi ΔH_1 o'rnida standart qiymatlar

ΔH_{298}^0 olinadi:

$$\Delta H_T = \Delta H_{1,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

ΔH_T - T haroratdagi entalpiyaning o'zgarishi va u **298K** ga teng bo'ladi

$$\Delta H_{298} = \left(\sum \Delta H_{298}^0 \right)_{\text{mahsulotlar}} - \left(\sum \Delta H_{298}^0 \right)_{\text{dastlabki moddalar}}$$

Agar aniq hisoblash kerak bo'lsa $\Delta C_p = f(T)$ ni e'tiborga olish kerak.

Odatda, issiqlik sig'imini haroratga bog'liqligi ko'p hadli empirik formula ko'rinishida beriladi:

$$c = a + bT + dT^2 + \dots$$

$$\bar{c} = a_1 + b_1T + d_1T^2 + \dots$$

Ko'p moddalar uchun **a**, **b**, ... larning qiymati ma'lumotnomalarda berilgan. Ma'lumotnomalardan tenglamadagi **a**, **b** qiymatlarini olib, integral ostiga olinadi.

Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning ΔH_{298}^0 qiymatini $\Delta C_p = f(T)$ bog'lanishning empirik tenglamasidan va **a**, **b**, **d**... larning qiymatini ma'lumotnomalardan topib integrallanadi.

Agar, $\sum C_1 = \sum C_2$ bo'lsa, jarayonning issiqlik effekti o'zgarmaydi, ya'ni issiqlik effekti haroratga bog'liq bo'lmay qoladi.

Mavzularni chuqur o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Termodinamika fani, uning maqsadi va vazifasi hamda asosiy tushunchalari
2. Termodinamik parametrlar.
3. Termodinamik sistemalar va ularning xillari.
4. Ish va uning termodinamik mohiyati. Kengayish ishi va uning qiymati.
5. Ichki energiya. Entalpiya. Ularning bir - biriga bog'liqligi.
6. Termodinamikaning I qonuni va uning matematik ifodasi.
7. Termokimyo.
8. Issiqlik sig'imi.
9. Chin va o'rtacha issiqlik sig'imi.
10. Gaz va qattiq moddalarning issiqlik sig'imi.

11. Issiqlik effekti va uning turlari.
12. Standart issiqlik effekti.
13. Molekulaning hosil bo'lish issiqlik effekti.
14. Erish issiqlik effekti.
15. Konsentrlash jarayonini parsial erish issiqligi.
16. Gess qonuni va uning qo'llanilishi.
17. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektini haroratga bog'liqligi.
18. Kirxgoff qonuni.
19. Integral, differentsial erish issiqliklari.

2.6. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI

Ayrim hodisa o'zgarishlari o'z-o'zicha borishi va ayrimlari esa bormasligi mumkin. Gaz o'z-o'zicha kengayib hajmni bo'sh joylarini to'ldiradi, ammo o'z-o'zicha kichik hajmlargacha siqilishi sodir bo'lmaydi. Issiq jism atrof-muhit haroratigacha o'z-o'zicha ўз-ўзича soviydi, biroq o'z-o'zicha atrof-muhit haroratidan yuqori bo'lgan qiymatlargacha isimaydi. Kimyoviy reaksiyalar bir yo'nalishda ikkinchisiga nisbatan tezlikda sodir bo'lishi mumkin, masalan, olmosni qizdirish bilan qaynoq holdagi uglerod oksidini hosil qilish mumkin, lekin uglerod oksidini qizdirish bilan yana olmos olish mumkin emas.

Termodinamikaning birinchi qonunga muvofiq turli jarayonlarda energiyaning bir turi boshqa turga aylanishi energiyaning saqlanish qonuni chegarasida ekvivalentlik qonuniga bo'ysungan holda sodir bo'ladi. Lekin birinchi qonundan foydalanib, ma'lum jarayonning ayni sharoitda sodir bo'lish-bo'lmasligini va bu jarayonning davom etish chegarasini oldindan aytib bo'lmaydi, balki unga asosan faqat jarayon sodir bo'lgan taqdirda, energiyaning qaysi turi va qanchasi boshqa tur energiyaga aylanishini ayta olamiz, xolos. Kimyo qoidalariga rioya qilib yozilgan barcha kimyoviy reaksiyalar amalda sodir bo'lavermaydi. Misol uchun, ma'lum sharoitda reaksiya $A+B=C+D$ o'ngdan chapga yoki chapdan o'ngga boradimi? Bu savolga birinchi qonun javob bera olmaydi. Masalan, $3H_2+N_2=2NH_3$ ekvimolekulyar nisbatda olingan bo'lsin. Reaksiya ikki tomonga borishi mumkin, bu

termodinamikaning I qonuniga zid kelmaydi. Agar reaksiya past bosimda va yuqori haroratda o'tkazilsa juda kam miqdorda NH_3 hosil bo'ladi, ya'ni reaksiyaning unumi juda kam bo'ladi.

Tabiatda shunday jarayonlar borki, ular bir tomonlama kechadi, termodinamikaning I qonuniga zid bo'lmasada, teskari tomonga bormaydi. Masalan, akkumulyatorga ulangan simni termostatdagi suyuqlikka tushirib, uni isitish mumkin, lekin bu jarayonning teskarisini amalga oshirish mumkin emas, ya'ni suyuqlikdan uni isitish uchun ketgan issiqlikni olib, akkumulyatorni zaryadlash mumkin emas. Biror balandlikdagi ma'lum potentsialga ega bo'lgan toshni suvga (yoki erga) tushirib, uni isitish mumkin, lekin bunda suyuqlik olgan issiqligini olib toshni avvalgi balandligiga ko'tarish mumkin emas va hokazo. Nima uchun bir jarayonni borishi mumkinu, boshqasi mumkin emas? Jarayonlarni atroflicha, to'liq o'rganishda termodinamikaning I qonuni yetarli emas. Bu esa, yangi qonunga murojaat qilish kerakligini taqozo qiladi. Mana shunday yangi qonun - **termodinamikaning ikkinchi qonunidir.**

Ikkinchi qonunning asosiy vazifasi jarayonning yo'nalishi va borish chegarasini oldindan nazariy, ya'ni tajriba o'tkazmasdan aytib berishdan iboratdir.

Agar biror jarayonning tashqi belgilariga qarab, u qaysi jarayonga mansubligi aniqlansa, termodinamikaning ikkinchi qonunidan foydalanib, jarayonning qaysi tomonga yo'nalishini oldindan aytish mumkin. Buni aniqlashda **termodinamik funktsiyalar** deb atalgan kattaliklar – entropiya, Gel'mgol'ts funktsiyasi, Gibbs funktsiyasi, kimyoviy potentsial qiymatlarining o'zgarishidan foydalaniladi. Bu funktsiyalarning o'zgarishi kimyoviy muvozanatning qanday sharoitda qaror topishini ko'rsatadi, ya'ni muvozanatning termodinamik shartlarini aniqlab beradi. Shunga ko'ra, termodinamikaning II qonuni asosan, yuqorida nomlari keltirilgan funktsiyalarning turli jarayonlardagi o'zgarishini o'rganadi.

2.7. TERMODINAMIK JARAYONLAR

Tabiatda sodir bo'layotgan hamma jarayonlarni o'z-o'zidan sodir bo'ladigan (tabiiy) va o'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan jarayonlarga bo'lish mumkin. Kimyoviy

termodinamikada muvozanat holat, muvozanatsiz holat, qaytar va qaytmas jarayonlar tushunchalari mavjud.

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlar—tashqaridan energiya sarflamasdan sodir bo'ladigan jarayonlardir (m: issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga o'tishi, gazlarning aralashib ketishi, suvning yuqoridan pastga oqishi va b.).

Masalan, turli bosimdagi gazlar o'z bosimini tenglashtirishga intiladi, ishqalanish jarayonlarida ish issiqlikka aylanadi, elektr yuqori potentsialdan past potentsial tomon o'tadi, idishlarga solingan suyuqlikning sirti tenglashadi, turli bosimdagi gazlar yuqori bosimdan past bosim tomon, ya'ni bosimlar tenglashish tomoniga boradi va hokazo. Bu xildagi jarayonlar ma'lum tezlik bilan muvozanat tomon harakat qiladi. Ular «o'z-o'zicha» boradigan yoki musbat jarayonlar deyiladi. Bu xil jarayonlarda sistema ish bajaradi, ya'ni energiya ajraladi.

O'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan jarayonlar—tashqaridan energiya sarflanganda sodir bo'ladigan jarayonlardir (macallah: gazlar aralashmasini ajratish, nasos orqali suvni pastdan tepaga tortib olish).

Tabiatda mavjud jarayonlar ma'lum tomonga yo'nalgan bo'lib, ularni «orqasiga» qaytarish uchun energiya sarflash kerak bo'ladi. Yuqoridagi jarayonlar teskari yo'nalishda ham borishi mumkin. Bunday jarayonlar ko'p. Masalan, issiqlikni sovuq jismdan issiq jismga o'tkazib (masalan, muzlatgichlarda) issiqlikni ishga aylantirish mumkin. Bu xildagi jarayonlar energetika sanoatida keng qo'llaniladi. Lekin bu xildagi jarayonlar «o'z-o'zicha» bormaydi, ularning borishi uchun sistemaga tashqaridan qo'shimcha energiya berish, ya'ni energiya sarflash kerak bo'ladi. Ular o'z-o'zicha bormaydigan yoki manfiy jarayonlar deyiladi.

O'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning sodir bo'lishi uchun ular o'z-o'zicha boradigan jarayonlar bilan birgalikda olib borilishi kerak. Masalan, o'z-o'zicha bormaydigan issiqlikning ishga aylanish jarayoni o'z-o'zicha sodir bo'ladigan issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga o'tish jarayoni bilan birgalikda olib boriladi. Shunday qilib, o'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun kompensatsiya zarur, ya'ni ular o'z-o'zicha boradigan jarayonlar bilan birlashtirilishi, tashqaridan energiya sarf qilinishi kerak.

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarda muvozanat yuzaga keladi. Sistemaning muvozanat holati deganda, vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan holati tushuniladi.

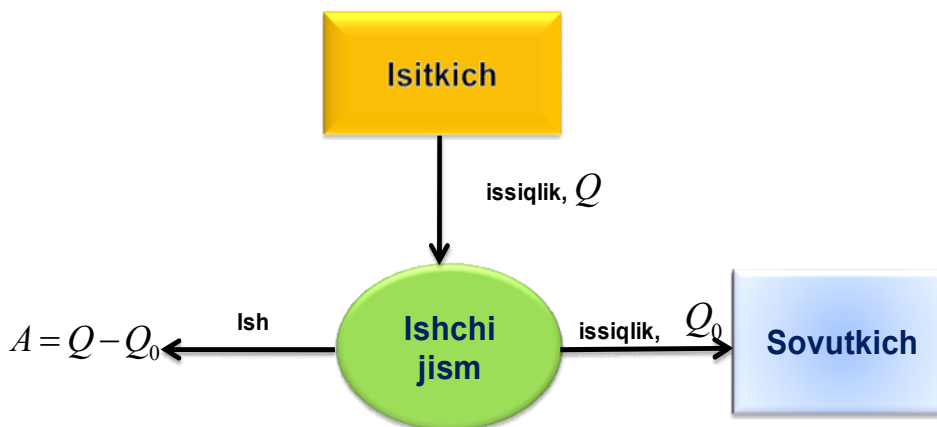
Muvozanat va nomuvozanat jarayonlar. Nomuvozanat jarayon sistema-ning ichida boradi. Agarda, sistemaning holatini belgilovchi parametrlar harorat, bosim, konsentratsiya va umuman intensiv xossalar (sistemaning massasiga bog'liq bo'lmagan xossalar) sistemaning turli joylarida (qismlarida) turlicha bo'lsa, bu parametrlar, massa va energiyaning tenglashishiga intilib, muvozanat tomon harakat qiladi. Bu xil jarayon izolirlangan sistemada boradi. Bunga o'z-o'ziga boruvchi jarayonlar misol bo'la oladi.

Muvozanat jarayon sistema bilan tashqi ta'sir o'rtasida boradi va sistemaning holatini belgilovchi tashqi ta'sirlar o'zgargan vaqtda sodir bo'ladi. Tashqi ta'sir o'zgarganda, sistema shu ta'sirga mos ravishda muvozanat holatiga keladi, demak, har qaysi vaqtda sistemaning parametrlari tashqi ta'sir bilan muvozanatda turadi. Agar tashqi ta'sirning o'zgarishi to'xtatilsa, shu zahoti sistemadagi muvozanat jarayoni ham to'xtaydi. Bu xil jarayonlar qaytar va qaytmas holatda borishi mumkin.

Demak, termodinamikaning II qonuni o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarning yo'nalishini belgilab beradi. Bu qonun bir necha xil postulatlar yordamida ta'riflanadi. Bu postulatlarning hammasi bir xil natijaga olib keladi. Xohlagan postulatdan boshqa postulatlarni mantiqiy keltirib chiqarish mumkin. Amaliyotda ko'p amalga oshiriladigan energetik o'zgarishlarning bo'lishi, ya'ni issiqlikning ishga aylanish jarayoni **Klauzius postulati** asosida amalga oshadi. Klauzius postulatiga muvofiq - **issiqlik issiq jismdan sovuq jismga o'z-o'zicha o'tadi**; «o'z-o'zicha» so'zi teskari jarayonning qandaydir sharoitda, o'z-o'zicha bo'lmasa ham sodir bo'lishi mumkinligi ma'nosini beradi. Agar shu so'z bo'lmaganda edi, faqat shu jarayon sodir bo'ladi, teskari jarayon hech qachon sodir bo'lmaydi, degan ma'no chiqardi.

Issiqlik manbaining o'zida issiqlik ishga aylanmaydi. Buning uchun issiqlikni issiqlik manбайдan olib, ishga aylantiradigan ishchi jism bo'lishi kerak. Masalan, issiqlik gazga (ishchi jism) berilsa, u kengayib ish bajaradi. Davomli ish qilish uchun

gazni uzluksiz kengaytirish kerak, lekin bu mumkin emas. Demak, gaz yana kengayib ish bajarishi uchun, u siqilishi kerak, ya'ni ishchi jism davriy ravishda kengayib-siqilib o'zgarishi kerak. Agar gaz biror haroratda kengaytirilsa va natijada ish bajarsa, u yana shu haroratda siqilishi, kengaytirilganda bajarilgan ishga teng ish sarflanishi kerak. Demak, hech qanday foydali ish bajarilmaydi. Foydali ish bajarilishi uchun siqilishda bajarilgan ish gazning kengayib bajargan ishidan kam bo'lishi kerak. Buning uchun siqilish jarayonini kengayishdagiga nisbatan pastroq haroratda olib borish kerak. Demak, **ishchi jism sovitilishi kerak**, ya'ni issiqlik manbaining issiqligini ishga aylantirish uchun sovitkich ham bo'lishi shart. Bu jarayon 4.1-rasmda sxema ravishda tasvirlangan.



3.1-rasm. Issiqlikning ishga aylanishi

Bunday holda **Klauzius** postulatiga muvofiq, issiqlik manbadan o'z-o'zicha sovutkichga o'taveradi. Shunday qilib, issiqlik manbaidan olingan Q issiqlikning hammasi ishga aylanmaydi, uning bir qismi issiq holida Q_0 - miqdorda sovutkichga beriladi va $A=Q-Q_0$ qismi esa ishga aylanadi. Issiqlikning ishga aylangan qismini Q ga nisbati $\eta = \frac{Q-Q_0}{Q}$ **foydali ish koeffitsientidir**.

Bu jarayonda manbaining harorati pasayib sovutkichning harorati ko'tariladi va manbaining harorati sovutkichning haroratiga tenglashganda issiqlikning o'tishi va demak, ish bajarilish jarayoni to'xtaydi. Hamma issiqlikni olish uchun sovutkichni absolyut nolgacha sovitish kerak, lekin bu mumkin emas. Shunday qilib, issiqlik manbaining hamma issiqlik zaxirasini olish mumkin emas hamda manbadan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantirish mumkin emas. **Faqat isitgichdan issiqlik**

olib, siklik ravishda ishlaydigan, shuningdek, uni ekvivalent miqdorda to'la ishga aylantira oladigan mashina yaratish mumkin emas (Kelvin- Tomson postulati). Issiqlik manбайдan issiqlik olish jarayonni istalgancha qaytarib, issiqlik manбайдan olingan hamma issiqlikni to'liq ishga aylantira oladigan dvigatel - ikki jinsli abadiy dvigatel (Perpetuum mobil) deyiladi (sovitkich bo'lmagandagina bunga erishish mumkin). Shunga ko'ra, ikki jinsli abadiy dvigatel sovutkichsiz ishlaydigan mashina bo'lishi mumkin. Ikkinchi qonunning yana boshqa postulatiga muvofiq, ikki jinsli abadiy dvigatel yaratish mumkin emas. **Ish to'liq issiqlikka aylanadi, lekin issiqlik ishga to'liq aylanmaydi.** Lekin bundan issiqlikni ishga aylantirish mumkin emas, degan xulosa chiqmaydi. Bu xildagi jarayon tabiatda va sanoatda keng tarqalgan.

Ish issiqlikka aylanganda, jarayon faqat birgina jismning, issiqlik qabul qiluvchi jism termodinamik holatining o'zgarishi bilangina chegaralanadi (masalan, ishqalanish bilan isitilganda). Aksincha, issiqlik ishga aylanganda, issiqlik manbaining sovishi bilan bir qatorda, albatta, yana bitta yoki bir qancha jismning termodinamik holati o'zgaradi. Termodinamikada ishchi jismning yoki bu jarayonga jalb etilgan boshqa jismlarning termodinamik holatining o'zgarishi **kompensatsiya** deyiladi. Shunga ko'ra, ikkinchi qonunning yana bir postulatiga muvofiq, kompensatsiyasiz issiqlikni ishga aylantirib bo'lmaydi.

Yuqoridagi misolda, gaz kengayib siqilishi jarayonida ish bajarilganda gaz (ishchi jismning) holati jarayondan oldingi holatiga qaytadi, lekin qanday bo'lmasin boshqa. bir jismning holati o'zgaradi. Bu misolda o'zgaruvchan shunday boshqa jism - sovutkichdir. Xuddi shu yo'sinda II qonunning yana bir postulati - agar murakkab jarayon bo'lsa, uning yagona natijasi issiqlikni ishga aylanishidan iborat bo'lgan jarayon bo'lishi mumkin emas.

Atrof muhit havo, dengiz suvlari, yer bitmas-tuganmas issiqlik zaxirasiga ega. Agar shu issiqlik manbalaridan issiqlikni ishga aylantirilsa, birinchi jinsli abadiy dvigatel yasab bo'lmasa ham, o'shanday ahamiyatga ega bo'lar edi, chunki issiqlik manbalari tekinga tusmoqda. Bu jarayon termodinamikaning I qonuniga zid kelmaydi. Lekin mumkin emas, yuqorida bayon etilgan, toshni atrofdan issiqlik olib

balandlikka ko'tarishi mumkin emasdek, bu manbalardan issiqlikni shunday olish mumkin emas, buning uchun sovutkich kerak bo'ladi, bunday sovutkich esa yo'q.

Klauzius postulati quyidagicha ham ta'riflanadi: Siklik ravishda ishlovchi uskunani issiqlikni sovutkichdan olish va uni isitkichga uzatish bilan ishlaydigan mashina qurish mumkin emas. Ammo issiqlikni sovuq jismdan ham olish mumkin (masalan, muzlatkich). Lekin bu jarayon o'z-o'zicha bormaydi. Yuqori haroratli isitkich bilan T_2 haroratli sovutkich o'rtasida ikki xil mashina parallel ishlayotgan bo'lsin. Faraz qilaylik, ulardan birinchisi sovutkichdan Q_2 issiqlik olib, uni isitgichga uzatayotgan bo'lsin. Lekin bu ikkinchi qonunning asosiy postulatiga zid, bu jarayonning borishi uchun kompensatsiya-energiya kerak, birinchi mashina bu energiyani ikkinchi mashinaning bajargan ishidan oladi va ikkinchi mashinani bajargan ishi birinchi mashinaning bajargan ishidan kam bo'lmasligi shart. Ikkinchi issiqlik mashinasi esa isitkichdan Q issiqlik olib, uning bir qismini Q_2 sovutkichga berib, $Q_1 - Q_2 = \Delta Q$ hisobiga ish bajarayotgan bo'lsin. Yuzaki qaraganda, issiqlik sovutkichdan olinganga o'xshab ko'rinsa ham, lekin bu jarayonlar yig'indisida Q_1 issiqlik isitkichdan olinmoqda va Q_2 issiqlik sovutkichga berilayapti, shuning hisobiga esa ish bajarilmoqda.

Yuqorida bayon etilganlardan ko'rinib turibdiki, agar ish issiqlikka aylansa $A \rightarrow Q$ bo'ladi, lekin issiqlikni qaytadan to'liq ishga aylantirish mumkin emas. Bu ikki yo'nalish bir xil qiymatga ega emas. Ya'ni $A \rightarrow Q$ jarayonini, $Q \rightarrow A$ jarayoni-ga nisbatan ustun (zidliroq) deyish mumkin. Demak, $A \rightarrow Q$ jarayon bilan boh'langan har qanday jarayon termodinamik qaytmas jarayondir, chunki qaytadan hamma issiqlikni ishga aylantirib bo'lmaydi.

2.8. KARNO SIKLI

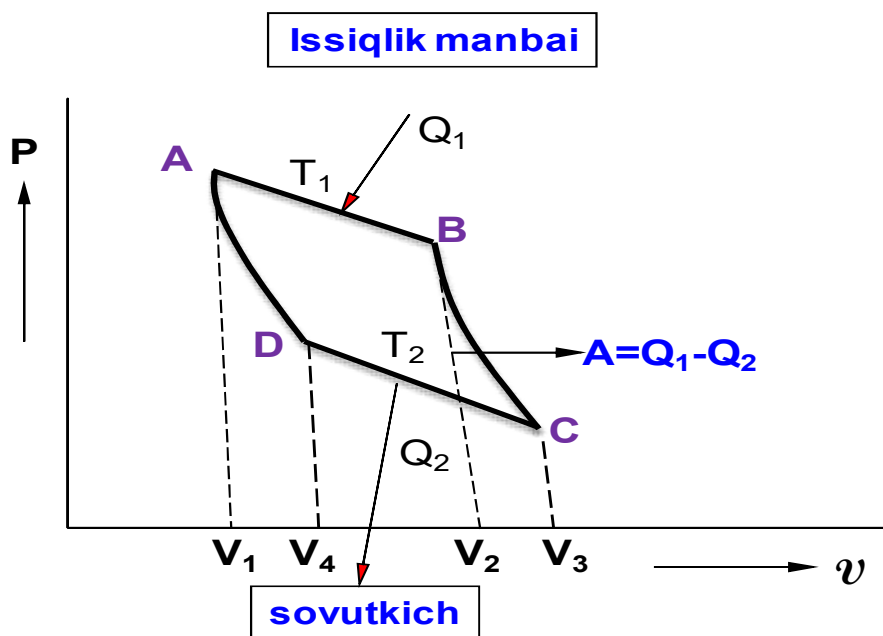
Termodinamikaning II qonunini birinchi bo'lib 1824 yilda **S.Karno** ta'riflagan va Karno sikli nomi bilan mashhur. Shunga ko'ra, bu sikl amaliy hamda tarixiy ahamiyatga egadir. Karno siklida, o'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun ularni o'z-o'zicha boruvchi jarayon bilan qo'shib birgalikda olib borish kerakligi yaqqol ko'rsatilgan. Shu bilan birga texnikada amaliy ahamiyatga ega bo'lgan foydali ish koeffitsienti (η) ning nimalarga bog'liqligi va uni oshirish usullari

ko'rsatilgan.

Karno sikli T_1 - issiqlik manbai va T_2 - haroratli sovutkich rezervuaridan iborat. Ular juda katta hajmda bo'lib, isitkichdan issiqlik olinganda va sovutkichga issiqlik berilganda, ularning harorati deyarli o'zgarmaydi. Hamma jarayonlar kvazistatik muvozanat holatidan cheksiz kichik farq qiladigan holatda bosqichlab olib boriladi. Bular esa hamma jarayonni termodinamik qaytar ravishda olib borishni ta'minlaydi. Karno sikli aylanma jarayon bo'lib, jarayondan so'ng sistema va tashqi muhit o'zining oldingi holatiga qaytadi. Ikki rezervuar o'rtasida ishchi jism-ideal gaz o'rnatilgan, gaz kengaygan-siqilganda porshen ideal holatda harakat qiladi. Karno sikli 4.2-rasmda tasvirlangan.

Karno siklida ish bajarish siklik, ya'ni aylanma jarayon natijasida amalga oshiriladi. Bu sikl birin-ketin boradigan to'rtta qaytar jarayondan iborat:

- a) gazning izotermik kengayishi - AB izotermasi;
- b) gazning adiabatik kengayib, sovishi - BC adiabatasi;
- v) gazning izotermik siqilishi - CD izotermasi;
- d) gazning adiabatik siqilib, isishi - DA adiabatasi.



3.2 - rasm. Karno sikli

a) 1 mol ideal gaz issiqlik manбайдan Q issiqlik olib, T_1 haroratda V_1 dan V_2 gacha AB izoterma bo'ylab qaytar tarzda kengaysin; bunda sistema bajargan ish A_1 bo'lsin, sistemaning bajargan ishi musbat (+), sistema ustidan bajarilgan ish manfiy (

-) ishora bilan belgilanadi:

$$A_1 = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.1)$$

Bu ish miqdori **AB** V_2V_1 kvadrat yuzasiga teng bo'ladi.

b) birinchi jarayon natijasida B nuqtaga kelgan gazni issiqlik manбайдan ajratib, adiabatik ravishda (ya'ni $Q=Const$) V_3 gacha kengaytiramiz. Bu kengayishda sistema issiqlik manбайдan ajratilganligi sababli, o'zining ichki energiyasi hisobiga ish bajaradi:

$$A_2 = -dU = C_v(T_1 - T_2) \quad (3.2)$$

bu ish miqdori **BC** V_3, V_2 kvadrat yuzaga teng bo'ladi.

v) sistema T_2 da CD izotermasi bo'ylab V_3 dan V_4 gacha siqilganida, sistema ustidan bajarilgan ish quyidagiga teng bo'ladi:

$$-A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (3.3)$$

ish miqdori **CD** V_4, V_3 kvadrat yuzaga teng.

g) siklning oxirida ideal gaz V_4 dan dastlabki hajmi V_1 gacha DA bo'ylab adiabatik siqilganida bajarilgan ish:

$$\begin{aligned} \Delta U = C_v(T_1 - T_2); \quad -A_4 = \Delta U, \quad \text{yani} \\ A_4 = C_v(T_2 - T_1) = -C_v(T_1 - T_2) \end{aligned} \quad (3.4)$$

bu ish **AD** V_4, V_1 kvadrat yuzaga teng bo'ladi.

Agar Q_1 - issiqlikdan olingan va Q_2 - sovutgichga berilgan issiqlik bo'lsa, umumiy bajarilgan ish:

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

Bunda A_2 bilan A_4 ning qiymati teng, lekin ishorasi qarama-qarshi bo'lganligidan

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (3.5)$$

BC va DC adiabatik jarayonlarga **Puasson formulasi** tadbiiq etilsa:

$$\text{BC jarayon uchun: } T_1 V_2^{k-1} = T_2 V_3^{k-1}$$

$$\text{DA jarayon uchun: } T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_4^{k-1} \text{ bo'ladi, hamda ularni bir-biriga bo'lib,}$$

k - 1 darajali ildizni olsak, $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

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

bu ish **ABCD** kvadrat yuzasiga teng bo'ladi.

Bu tenglamaning o'ng tomonini Q_1 ga, chap tomonini unga teng bo'lgan $RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ - ga bo'lsak:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{bo'ladi.} \quad (3.6)$$

$Q_1 - Q_2$ ayirma isitgichdan olingan issiqlikning ishga aylangan qismini ifodalaydi, uning Q_1 ga nisbati foydali ish koeffitsienti (**FIK**) ga teng:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad \text{bo'ladi} \quad (3.7)$$

Bunda : T_1 - isitgich harorati

T_2 - sovutgich harorati

Shunday qilib, FIK isitkich va sovutkichning haroratlarining farqiga bog'liq bo'lib, ishchi jism qanday materialdan (moddadan) tashkil topganligiga, ya'ni uning tabiatiga boqliq emas (**Karno-Klauzius teoremasi**).

(4.7) formula 1850 yilda R.Klauzius taklif etgan ta'rifga mos keladi: "**Issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'z-o'zicha o'tmaydi**".

V.Ostvald bu qonunni quyidagicha tarifladi: "Ikkinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas", yani isitgichdan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantiradigan (ya'ni sovutgichga bermasdan) mashina qurib bo'lmaydi.

Demak, termodinamikaning ikkinchi qonuni energiyaning istalgan shakli issiqlikka aylanishi (o'tishi) mumkinligini, lekin issiqlik energiyasi boshqa turdagi energiyaga to'liq o'tmasligini ta'kidlaydi.

Issiqlikning ishga aylanish imkoniyati (4.7) tenglama bilan chegaralangan bo'lib, η doimo birdan kichik bo'ladi va qaytar ravishda ishlovchi har qanday mashinaning foydali ish koeffitsienti (4.7) tenglamadan ko'p bo'lishi mumkin emas (**Karno qonuni**).

Demak, **F.i.k.** ning qiymati har doim ($\eta < 1$) birdan kichik.

$T_1 = 400\text{K}$	$T_2 = 100\text{K}$ bo'lsa	$\eta = 0,75$
$T_1 = 400\text{K}$	$T_2 = 200\text{K}$ bo'lsa	$\eta = 0,50$
$T_1 = 400\text{K}$	$T_2 = 300\text{K}$ bo'lsa	$\eta = 0,25$

Haroratlar farqi qancha kam bo'lsa, issiqlikning shuncha kam qismi ishga aylanadi. Ishga aylanmayotgan qismi esa ortib boradi. Ana shu ishga aylanmayotgan energiyani hisobga olish uchun 1865 yilda nemis olimi **R.Klauzius** «entropiya» tushunchasini kiritdi.

Bir xil harorat chegarasida ($T_1 - T_2$) qaytar va noqaytar ishlovchi mashinalar bo'lsa, noqaytar ishlovchi mashinaning FIK hamisha kam bo'ladi. Mashinaning ishlash jarayonida, qanday bo'lmasin noqaytar jarayon borsa, (masalan, ishqalanish natijasida ish issiqlikga aylansa) u FIKning kamayishiga olib keladi. Jarayon qaytar jarayonga yaqinlashgan sari ko'p ish bajariladi. Shunday qilib, qaytar ravishda ishlovchi mashinaning FIK eng ko'p bo'ladi va maksimum ish bajariladi, bu ishga A_{mak} - maksimum ish deyiladi.

2.9. ENTROPIYA

Izotermik qaytar jarayonda jismga berilgan issiqlikning uning absolyut haroratga nisbati entropiya deyiladi.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \text{ va}$$

Cheksiz kichik o'zgarishlar uchun $dS = \frac{dQ}{T}$

Yuqorida keltirilgan (4.8) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

yoki

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}; \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{3.8}$$

Olingan yoki berilgan issiqlikning shu issiqlik manbai haroratiga nisbati Q/T ga keltirilgan issiqlik, deyiladi. Q_1 bilan Q_2 teng bo'lmasa ham, Q_1/T_1 va Q_2/T_2 ning o'zaro tengligi (4.8) tenglamadan ko'rinib turibdi. Shunday qilib, Q/T yo'lga bogliq emas, ya'ni to'liq funktsiyalardir.

Agar **Karno sikli** bir qancha kichik sikllardan tashkil topgan deb faraz qilinsa, bunda birinchi siklning sovitkichi ikkinchi siklning issiqlik manbai bo'lib, bu manba olgan issiqlikning hammasini ikkinchi siklga bersa, ikkinchi siklning sovitkichi uchinchi siklning issiqlik manbai bo'ladi va hokazo, u holda (4.8) tenglamani quyidagi shaklda yozish mumkin bo'ladi:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_2}{T_2} - \frac{\delta Q_3}{T_3} + \dots = 0$$

yoki

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (3.9)$$

yoki

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

\int - ishorasi yopiq kontur bo'yicha olingan integralni ifodalaydi.

Matematika nazariyasiga muvofiq, agar yopiq kontur bo'yicha olingan integral nolga teng bo'lsa, shunday bir funksiya borki, uning to'la differentsiali integral ostidagi ifodaga teng bo'ladi. Bu funksiya **S** bilan belgilanadi. Bu funktsiyani **Klauzius entropiya** deb atagan. **Entropiya** – grekcha “**o`zgarish**” degan ma'noni bildiradi. Entropiya jismda qancha foydasiz energiya borligini ko'rsatadi.

S ning to'la differentsiali

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ bo'ladi} \quad (3.10)$$

Entropiya qiymati **J/kmol.grad** $\left(\frac{\text{kal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \right)$ bilan ifodalanadi.

Entropiya ham, xuddi sistemaning ichki energiyasi singari sistemaning holat funksiyasi (to'liq funksiya) bo'lib, uning o'zgarishi faqat sistemaning dastlabki va oxirgi xolatiga bog'liq, jarayonning yo'lga bog'liq emas. Shunga ko'ra, sistema 1-holatdan 2-holatga o'tsa, entropiyaning o'zgarishi

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 \quad (3.11)$$

bilan ifodalanadi. 1909 yilda grek matematigi Karateodor entropiyaning haqiqatda ham mavjudligini isbotladi va termodinamikaning II 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 jarayonni tashkil etuvchi ayrim jarayonlar entropiyalarining o'zgarishlari yig'indisiga teng.

2.10. TERMODINAMIKANING II QONUNINI ASOSIY TENGLAMASI

Yuqorida bayon etilganidek, entropiyaning qiymati isitkichdan olingan (yoki sovitkichga berilgan) issiqlik miqdoriga va bu jarayon qaysi haroratda borganligiga bog'liq, ya'ni $S = \phi(Q, T)$. Bu bog'lanish turli jarayonlar uchun turli ko'rinishda ifodalanadi. **Karno** sikliga ko'ra qaytar jarayonlarda bu bog'lanish

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.12)$$

yoki

$$\delta Q = TdS \quad (2.13)$$

shaklida ifodalanadi.

(4.7) tenglamadan

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

Qaytmas izotermik (noqaytar) o'z-o'zicha boradigan jarayonlarda issiqlik manбайдan olingan issiqlikning qaytar jarayonga nisbatan kamroq qismi ishga aylanganligidan,

$A_{qaytar} > A_{qaytmas}$ edi, bundan

$$\left(\frac{Q_1 - Q_2}{T} \right)_{qaytar} \geq \left(\frac{Q_1 - Q_2}{T} \right)_{qaytmas} \quad (2.14)$$

$$\delta Q_{qaytar} \geq \delta Q_{qaytmas}$$

Demak (4.13) va (4.14) tenglamalardan har qanday **noqaytar jarayon uchun**

$$dS > \frac{dQ}{T} \text{ kelib chiqadi,} \quad (2.15)$$

yoki entropiyaning matematik ifodasini umumiy ko`rinishi

$$TdS \geq dQ \quad (2.16)$$

bo`ladi. (4.13) va (4.15) tenglamalarni birlashtirib quyidagicha yozish mumkin:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (2.17)$$

dan $TdS \geq \delta Q$ bo`lsa (2.18)

bunda tenglik ishorasi qaytar va tengsizlik ishorasi qaytmas, o`z-o`zicha boradigan jarayonlarga mansub. Bu (4.17), (4.18) tenglamalar ikkinchi qonunning asosiy tenglamasi bo`lib, uning matematik ifodasidir. By (4.18) tenglamaning qiymati termodinamikaning I qonunining asosiy tenglamalari (4.9 va 4.10) ga qo`yilsa, I va II qonunlarning umumlashgan tenglamasi kelib chiqadi:

$$\boxed{TdS \geq dU + PdV} \quad (2.19)$$

Umuman, **jarayonning bajargan ishi foydali ishdan va kengayishi mexanik ishdan iborat bo`lishi mumkin:**

$$\delta A = \delta A' + PdV$$

bu yerda: A' -foydali ish, PdV - kengayishning mexanik ishi. (4.19) tenglamadan:

$$\delta A \leq TdS - dU \quad (2.20)$$

bu tenglamadan ko`rinib turibdiki, bir 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. A qaytmas ishlovchi mashinaning bajargan ishi bo`lsa:

$$\alpha = \frac{A}{A_{\text{max}}} \leq 1 \quad (2.21)$$

α -qaytarlik darajasi. α qancha katta bo`lsa, qaytarlik darajasi shuncha yuqori bo`ladi va α 1 ga yaqinlashadi.

Termodinamikaning 1 va 2 qonunlarini umumlashtirish

Termodinamikaning 1 qonuni energiyani saqlanish qonuni bo`lib hisoblanadi va

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

tenglama bilan ifodalanadi.

Agarda jarayon qaytar bo`lsa, u holda bunda kengayish ishi $(-pV)$ va $\delta Q = T \cdot dS$ holatda bo`ladi. Bundan $dU_{qaytar} = TdS - pdV$ kelib chiqadi.

Entropiyani kiritish bilan termodinamikaning 1 va 2 qonunlari umumlashtirildi. Oxirgi tenglama qaytar jarayonlarga mansub bo`lib hisoblanadi. Ammo dU -aniq(to`liq) differensial qiymat va u jarayon bosib o`tgan yo`lga bog`liq emas. Shuning uchun

$$dU_{qaytar} = dU_{qaytmas}$$

bo`ladi. Demak,

$$dU = TdS - pdV \quad (2.41)$$

tenglama barcha turda boruvchi jarayonlar uchun umumiy bo`lib hisoblanadi. Shunga nisbatan mazkur (4.41) tenglama termodinamikani bosh tenglamasi (the master equation) deb yuritiladi.

Ichki energiyani (U) entropiya (S) va V ga nisbatan o`zgarishini matematik ifodasini aniqlash mumkin. Yuqoridagilarga ko`ra

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \cdot dV$$

Buni yuqorigi tenglama bilan solishtirsak

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

ga va

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = p$$

ga ekanligi kelib chiqadi.

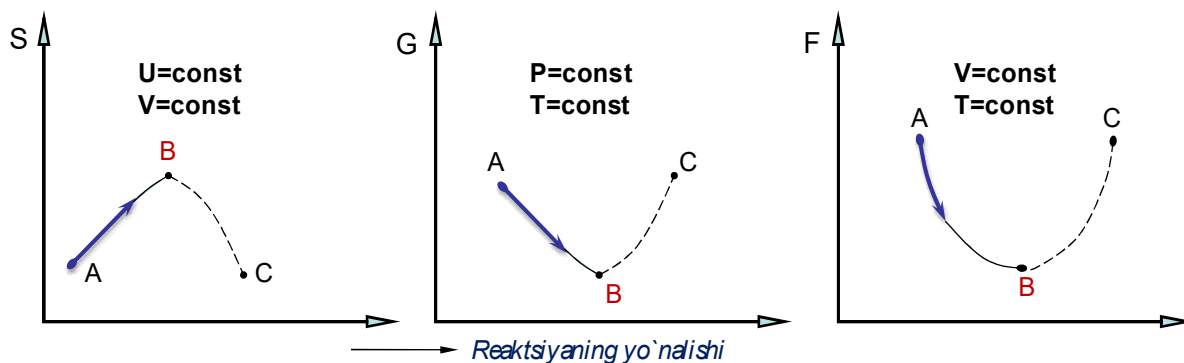
Bundan haroratni va bosimni termodinamik funksiyalar orqali ham ifodalash mumkin ekanligi kelib chiqadi. Ushbu nisbatga ko`ra hajm o`zgarmas ($V=\text{const}$) bo`lganida energiyani (1-qonun) entropiyaga (2-qonun) nisbati sistemadagi moddalar

tabiati yoki tarkibiga bog'liq bo'lmagan holda sistema haroratiga teng bo'ladi.

Termodinamik muvozanatning sharti quyidagicha:

$$dG = 0; \quad d^2G \geq 0$$

S, F, G - larning jarayonlarda o'zgarishi II.4-rasmda ifodalangan.



3.3-rasm. Entropiya (a), izobarik (b), va izoxorik potentsiallarning (v) turli jarayonlarda borishida o'zgarishi. AB o'z-o'zicha boruvchi va BC o'z-o'zicha bormaydigan qaytmas jarayonlar, B - muvozanat holati.

Mavzularni chuqur o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Termodinamika 2 – qonuni hal qilgan masalalar.
2. Qaytar va qaytmas jarayonlar.
3. Jarayonlarning qaytar bo'lish shartlari.
4. Termodinamika 2 - qonunining ta'riflari.
5. Karno siklini tushuntiring.
6. Izotermik jarayonlarda (qaynash, kristallanish) entropiyaning o'zgarishi nimaga teng?
7. Termodinamik birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan ifodasi.
8. Entropiya - izolirlangan sistemalarda jarayonlarni o'z-o'zidan borish – bormasligi, yo'nalishini va muvozanatini belgilovchi mezon ekanligini izoxlang.
9. Gibbs-Gelmgolts tenglamasini ahamiyatini tushuntiring.
10. Kimyoviy potentsial deb nimaga aytiladi?
11. Ideal gazlarning kimyoviy potentsiallari xisoblash tenglamasini keltiring.
12. Real gazlarda kimyoviy potentsial va uning o'zgarishi tenglamalarini keltiring va izoxlang.
15. Entropiyaning statistik tabiatini izoxlang.

III BOB. BIR VA IKKI KOMPONENTLI SISTEMALAR

3.1. BIR KOMPONENTLI SISTEMALAR.

Suvning holat diagrammasi

Fazalari o'zaro muvozanatda turgan bir komponentli geterogen sistemalar muhim amaliy ahamiyatga ega. Bunday sistemalarni o'rganishda fazoviy diagrammalarda nyoki holat diagrammalaridan keng foydalaniladi. Sistema holatini va undagi fazalar muvozanatini tashqi sharoit bilan yoki uning tarkibi bilan bog'langanligini tasvirlaydigan diagramma - sistemaning holat diagrammasi deyiladi. Birkomponentli geterogen sistemalarda fazalaral mashinavi sistema to'yingan bug' bosimini haroratga qarabo'zgarishi bilan ifodalanadi. Holat diagrammalarini analizi, sistemadagi fazalar sonini, ularning mavjud bo'lish chegaralarini, komponentlarni o'zaro ta'sirlashuv xarakterini, yangi hosil bo'lgan birikma va uning tarkibini aniqlash imkonini beradi.

Bir komponentli sistemalariga barcha toza oddiy va murakkab moddalar (m : S, Fe, suv, AgNO_3 va boshqalar) kiradi va ular uchun fazalar qoidasi $F=3-\Phi$ ko'rinishda yoziladi.

Misol tariqasida suv, muz, bug'dan iborat muvozanatdagi sistemani ko'rib chiqamiz (7.1-rasm). Komponent – suv (H_2O) 1 ta. Bu sistema uchfazali, lekin fazalar soni bosim va haroratga bog'liq (demak, sistemaning muvozanat holati asosan ikki tasharoit – P, T bilan belgilanadi).

Agar

$$\Phi=3\text{bo'lsa, } F=0$$

$$\Phi=2\text{ bo'lsa, } F=1$$

$$\Phi=1\text{ bo'lsa, } F=2$$

$\Phi=4\text{bo'lsa, } F=3-4=-1$ ga teng bo'ladi, bu fizik ma'noga ega emas.

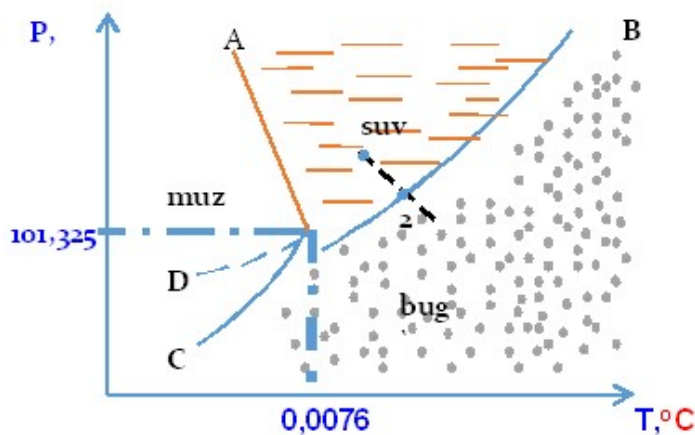
Demak, bir komponentli sistemada fazalar soni ko'pi bilan **3ga**, erkinlik darajasi esa **2 ga** teng bo'ladi, u ham bo'lsa **T va P**. Shuning uchun ularni tasvirlashda tekislikdagi koordinatalar sistemasidan foydalaniladi.

7.1-rasmda suvning holat diagrammasi keltirilgan. Abtsissalar o'qiga harorat, ordinatalar o'qiga suv bug'ining bosimi qo'yilib, rasmda ko'rsatilgan diagramma

hosil qilinadi. Undagi uchta soha – **muz**, **suv** va **bug`ga** to`g`ri keladi. Har bir soha ichida 2ta parametрни (**P,T**) ham mustaqil o`zgartirish mumkin, chunki $\Phi=1$ da erkinlik darajasi $F=2$, яъни

$$F=3-1=2$$

0A, **0B**, va **0C**chiziqlar sistemada 2 ta faza muvozanatda turgan holatni ifodalaydi (ya'ni fazalar chegarasini bildiradi).Har bir egri chiziq bir fazadan ikkinchi fazaga o`tishda haroratning bosimga bog`liqligini ko`rsatadi.



3.1 – rasm. O`rtacha bosimdagi suvning holat diagrammasi

Egrilarningog`ishi **Klauzius-Klapeyron** tenglamasibilan belgilanadi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}$$

buerda:

ΔH - bir fazaning ikkinchi fazaga aylanish issiqligi;

V_2 - yuqoriroq haroratda barqaror bo`lgan fazaning hajmi;

V_1 - pastroq haroratda barqaror bo`lgan fazaning hajmi;

T- bu ikki fazaning muvozanat harorati.

Agar $V_2 - V_1$ va ΔH ma'lum bo`lsa harorat biroz o`zgarganda bosim qaysi tomonga o`zgarishini bilish mumkin.

0B- chizig`i suvning bug`lanishegrisi bo`lib, qaynash haroratining bosim bilan o`zgarishini tadvirlaydi. Bunda, **Klauzius – Klapeyron** tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{bug'} - V_{suv})}$$

buerda, ΔH –suvning bug`ga aylanish issiqligi,

T – suvning bug`ga aylanish haroratii,

$V_{bug'}$ -bug`ning hajmi,

V_{suv} -suvning hajmi.

Klauzius – Klapeyron tenglamasidan foydalanishda suyuqlikning hajmi bug`ning hajmi ga qaraganda g`oyatkichik ekanligini nazarda tutsak, yuqoridagi tenglama quyidagi shaklni oladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_{bug'}}$$

Suv bug`langanda sistemaga issiqlik beriladi, shuning uchun sistemaning $H > 0$ va $V_{bug'} \gg V_{suv}$. Bu holda haroratning oshishi bosimning ortishiga olib kelmoqda. Shuning uchun 0 B egri o`ngtm onga og`gan.

0A- chizig`i suvning muzlash harorati bilan bosim orasidagi bog`lanishni ko`rsatadi. Bu hol uchun

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{suv} - V_{muz})}$$

Suv uchun

$V_{muz} > V_{suv}$ $V_{suv} - V_{muz} < 0$ va $\frac{dP}{dT} < 0$ bo`ladi.

Shuning uchun 0A egrisi chap tomonga og`adi, ya'ni bosim ortishi bilan muzning erish haroratini pasayishini bildiradi.

0C -chizig`i sublimatlanish chizig`i bo`lib, sublimatlanish haroratiini bosim bilan o`zgarishini tasvirlaydi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{bug'} - V_{muz})}$$

$V_{bug'} > V_{muz}$ $\Delta V > 0$, $\Delta H > 0$ va **0C** chiziq o`ngga og`adi.

Diagrammaning **BOA** sohasi suv, **AOC** sohasi muz va **COB** sohasi bug` fazasini ifodalab, suvni tegishli agregat holatda barqaror mavjud bo`lish sharoitidir. OD chiziq o`ta sovutilgan suvga mansub bo`lib, suvning metastabil (beqaror)

mavjudlik holatini ifodalaydi. Har qaysi soha, masalan, 1 - nuqta bitta fazadan iborat va fazalar qoidasiga muvofiq $F=2$ ga teng. Ya'ni bu soha ichida, ma'lum chegarada bir vaqtda harorat bilan bosimni mustaqil o'zgartirganda fazalar soni o'zgarmaydi. 2 - nuqtada ikki faza - suv bilan bug' muvozanatda turibdi, shunga ko'ra $F=1$ ga teng, ya'ni fazalar sonini o'zgartirmasdan turib faqat bitta parametrni (harorat yoki bosimni) o'zgartirish mumkin. Masalan, P - bosim o'zgartirilganda harorat Klauzius - Klapeyron tenglamasiga muvofiq ravishda bog'langan holda o'zgaradi. Agar mustaqil ravishda bir vaqtning o'zida ham harorat, ham bosim o'zgartirilsa, fazalar soni o'zgaradi - yo suyuqlik, yo bug' yo'qolib, bitta faza qoladi.

0 nuqtada 3 ta faza muvozanatda turibdi va **uchlama nuqta** deb ataladi. Erkinlik darajasi $F=3-3=0$ ga teng, ya'ni sistema nol variantli. Bu holda sistema, ya'ni bug'-suv-muz faqat $0,0076^{\circ}\text{C}$ va $1,033 \cdot 10^5 \text{Pa}$ da birga mavjud bo'la oladi, ya'ni sistema muvozanatda bo'ladi. Demak, parametrlardan birortasini juda kichik o'zgarishi ham muvozanatning buzilishi va fazalardan birortasini yo'qolishiga olib keladi. Masalan, o'zgarimas bosimda sistema isitilganda (OA chizig'i bo'ylab) muz eriy boshlaydi va hamma muz erib tamom bo'lguncha harorat, bosim o'zgarmaydi, natijada suv - bug' fazasi qoladi, ya'ni sistema bivariantli boladi. Agar sistema sovitilsa (OC chizig'i) bug' fazasi yo'qolib, suv-muz fazalari qoladi. Aksincha, turg'un haroratda bosim oshirilsa bug' kondensatlanadi va (OD -chizig'i) bug' faza yo'qolib muz-suv fazasi qoladi, bosim kamaytirilsa muz yo'qolib (OB chizig'i), suv-bug' fazasi qoladi. Suvning uchlama nuqtasiga to'g'ri kelgan harorat 1954 yilda Xalqaro o'lchov va og'irlikni belgilovchi tashkilot bosh Plenumi qarori bilan **absolyut nol** $T_0=273,16^{\circ}$ deb qabul qilingan.

3.2. IKKI KOMPONENTLI SUYUQ VA QATTIQ SISTEMALAR SISTEMALAR

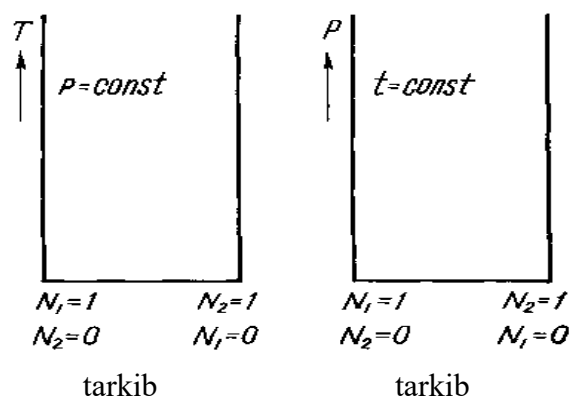
Ikki komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qoidasi quyidagicha yoziladi:

$$F=2-\Phi+2=4-\Phi$$

Agar $\Phi=4$ ga teng бўлса у ҳолда $F=0$ bo'ladi. Demak, fazalar soni 4 dan ortiq

bo`lishi mumkin emas.

Erkinlik darajasining maksimal qiymati 3 ga teng ($\Phi=1$ da). Bular bosim, harorat va konsentratsiya. Bunday holda sistemaning holati uch o`lchovli (fazoviy) diagramma bilan ifodalanadi, lekin bu ancha noqulay. Agar sistema kondensatlangan (suyuqlik, qattiq) bo`lsa, bu sistemaga bosim juda ham kam ta'sir qiladi. Gazlarga bosimning ta'siri katta. Shunga ko`ra, kondensatlangan sistemalarda bosimni turg'un deb faraz qilish mumkin. Ba'zan sistemaning o`zgarishi turg'un haroratda kuzatiladi. Bosim yoki harorat turg'un bo`lsa ($P=\text{const}$ yoki $T=\text{const}$), fazalar qoidasi $F=2-\Phi+1=3-\Phi$ ko`rinishida yoziladi. Holati harorat-tarkib yoki bosim-tarkib diagrammalarida ifodalanadi (3.1-rasm). Bu diagrammalar tekislikda yotadi va holat diagrammalari deb ataladi.



3.1-rasm. Ikki komponentlisistemalarning holat diagrammasi

Ordinatalar o`qiga T yoki P, abstsissalar o`qiga aralashmaning tarkibi qo`yiladi. Ko`pincha tarkib mol nisbatda ifodalanadi (foiz konsentratsiyadan ham foydalanish mumkin). Tarkib o`qining ikki chekkasida toza modda ($N_1=1$, $N_2=1$) bo`ladi, bunda chapdan o`ngga borgan sari birinchi komponentning konsentratsiyasi kamayib, ikkinchi komponentning konsentratsiyasi ko`payib boradi.

Holat diagrammalarini tahlil qilish – fazalar sonini aniqlash, ularning mavjud bo`la olish chegaralarini belgilash, komponentlarning ta'sirlashish xarakterini aytib berish imkonini beradi. Ular yordamida komponentlarni sistemada turgan holda tahlil qilinadi. Bu usul ko`p komponentli sistemalarni tahlil qilishning fizik-kimyoviy usuli bo`lib, uni 1912-1914 yillarda akademik **N.S. Kurnakov** taklif etgan.

Fizik-kimyoviy usulning mohiyati shuki, sistemaning tarkibini uzluksiz

o'zgartirib borib, Fizik xossalari – bug' bosimi, elektr o'tkazuvchanligi, solishtirma og'irligi, sovush harorati o'zgarishitekshiriladi. Olingan natijalardan **tarkib-fizik xossa** diagrammasi (holat diagrammasi) tuziladi. Bunday diagram-malardan ba'zilarini ko'rib chiqamiz.

Agar ikkala komponent ham uchuvchan bo'lsa, ya'ni toza holda ularning bug' bosimlari katta bo'lsa (bunday sistemaga ba'zan uchuvchan suyuqliklar aralashmasi deyiladi), bug' fazada ham ikkala komponent mavjud bo'ladi. Umuman aytganda, muvozanatda turgan suyuqlik va bug' fazalarning tarkibi bir xil bo'lmaydi, lekin bug' fazaning tarkibi suyuq fazaning tarkibiga va komponentlarning uchuvchanligiga bog'liq.

Bug' faza tarkibi bilan suyuqlik faza tarkibi va eritmaning umumiy bosimi orasidagi bog'lanish haqida **D.P.Konovalov** tomonidan ikkita qonun kashf etilgan.

Konovalovning birinchi qonuni:

a) biror komponentning nisbiy miqdori suyuq fazada oshirilsa, bug' fazada uning miqdori ortadi;

b) eritmaga qo'shilganda eritmaning umumiy bug' bosimini oshiruvchi yoki eritmaning qaynash haroratini pasaytiruvchi komponent bug' fazada nisbatan ko'p bo'ladi.

Masalan, ma'lum nisbatda suv-spirt aralashmasi o'z bug'i bilan muvozanatda bo'lsin. Ma'lum haroratda spirtning bug' bosimi suvning bug' bosimidan ko'p (masalan: 298 K da $P_{H_2O}=23,76$; $P_{spirt}=58$ mm simob ustuni). Demak, spirt suvga nisbatan ko'proq uchuvchan. Agar bu aralashmaga suv qo'shilsa, eritmaning umumiy bug' bosimi pasayadi, aksincha spirt qo'shilsa oshadi. Demak, bug' fazada spirtning miqdori nisbatan ko'p bo'ladi, suyuq aralashmada 50% suv-spirt bo'lsa, bug' fazada spirtning miqdori 50% dan ko'p bo'ladi.

Suyuqlik-bug' fazalar tarkibi o'rtasidagi bog'lanishning miqdoriy ifodasi quyidagicha: **A** va **B** komponentlarning bug' fazadagi mol qismi N'_A , N'_B , mollar soni Π_A , Π_B , suyuqlikdagi mol qismi N_A , N_B , komponentlarning toza holdagi bug' bosimi P_A , P° , ularning eritmadagi bug' bosimi $P_A P_B$, eritmalarining umumiy bug' bosimi P bo'lsa, **Dalton** qonuniga muvofiq i - komponent uchun:

$$\frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{P_i}{\sum P_i}; \quad P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \sum P_i = N_i P$$

va

$$N_i = \frac{P_i}{P} \quad (3.1)$$

Demak:

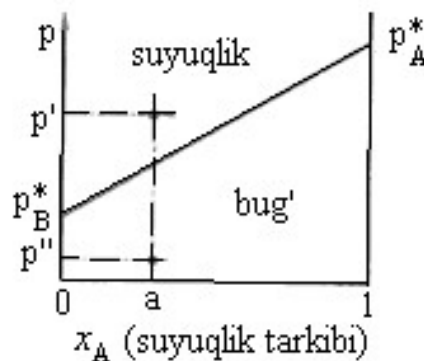
$$N'_A = \frac{P_A}{P}; \quad N'_B = \frac{P_B}{P} \quad (3.2)$$

Agar ideal eritma A komponentdan X_A mol miqdorda va B komponentdan X_B mol miqdorda mavjud bo'lsa, unda ikkala component bug'larini qiymati teng bo'ladi: $P_A = X_A \cdot P_A^0$ va $P_B = X_B \cdot P_B^0$ ga, bunda P_A^0 va P_B^0 - tegishli haroratdagi toza suyuqlikning bug' bosimi.

Shunga ko'ra umumiy bosim miqdori teng bo'ladi:

$$P = P_A + P_B = X_A \cdot P_A^0 + X_B \cdot P_B^0 = P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) \cdot X_A \quad (8.3)$$

Mazkur tenglama ayrim belgilangan haroratlarda umumiy bug' bosim miqdorga nisbatan to'g'ri chiziqli bog'lanishda bo'ladi (3.2-rasm), xususan u qachon A mavjud bo'lmasa P_B^0 ga, agar B mavjud bo'lmasa P_A^0 ga tengdir.

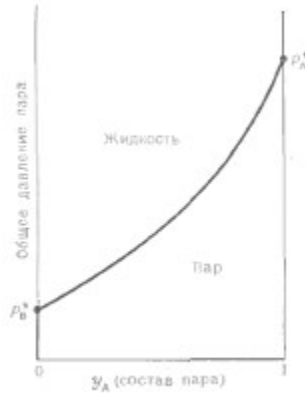


3.2-rasm. Aralashma bug' bosimini suyuqlikdagi X_A tarkibiga bog'liqligi

3.2-rasm rasm fazalar diagrammasi deb ham yuritiladi. Shular bilan birga (3.3) tenglama umumiy bug' bosimi aralashma bilan muvozanatda ekanligini ko'rsatadi. Agar aralashma komponentlari bug'lari tarkibini Y_A va Y_B deb belgilasak unda suyuq fazadagi (X_A, X_B) komponentlar tarkibiga bog'liqlik grafigini.

$$P = \frac{P_A^0 \cdot P_B^0}{P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0) Y_A} \quad (3.4)$$

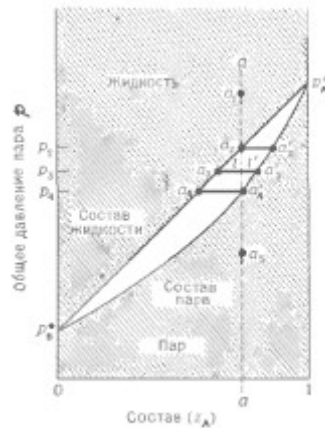
orqali keltirib chiqarish mumkin (3.3-rasm)



3.3-rasm. Bug` bosimini bug` tarkibiga bog`liqligi.

3.3-rasm fazalar diagrammasi deb ham yuritiladi.

Yuqorida keltirilgan 8.2-rasm va 8.3-rasm fazalar diagrammalari birlashtirilsa sistemani holat diagrammasi (8.4-rasm) hosil bo`ladi.



3.4-rasmda abscissa o`qiga sistemani umumiy tarkibi qo`yilgan va u Z_A deb belgilangan. Bu diagrammani yuqori chizig`i ustida ikkala komponent suyuq fazada bo`ladi va Z_A ni miqdori X_A)ga nisbatan bir xil bo`ladi. Pastki chiziqni tag qismida esa komponentlar bug` faza

Raul qonuniga ko`ra:

$$P_A = N_A P_A^0; \quad P_B = N_B P_B^0 \quad (3.5)$$

(3.2) va (3.3) tenglamalardan

$$N_A' = \frac{N_A P_A^0}{P}; \quad N_B' = \frac{N_B P_B^0}{P} \quad \text{va}$$

$$P = \frac{N_A}{N'_A} P_A^0; \quad P = \frac{N_B}{N'_B} P_B^0 \quad (6.6)$$

Raul qonuniga muvofiq eritmaning umumiy bosimi

$$P = P_B^0 + N_A (P_A^0 - P_B^0)$$

Demak, bu va (8.4) tenglamadan:

$$\frac{N_A}{N'_A} P_A^0 = P_B^0 + N_A (P_A^0 - P_B^0) \quad (3.7)$$

bundan:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{1}{N'_A} - 1 \right) &= \frac{P_B^0}{P_A^0} \left(\frac{1}{N_A} - 1 \right) \\ \left(\frac{1}{N'_B} - 1 \right) &= \frac{P_A^0}{P_B^0} \left(\frac{1}{N_B} - 1 \right) \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

Agar $P_A^0 = P_B^0$ bo'lsa, $N_A = N'_A$ va $N_B = N'_B$ bo'ladi, demak, komponentlarning uchuvchanligi bir xil bo'lsa, fazalarning tarkibi ham bir xil bo'ladi. Harorato'zgarishi bilan $P_A^0 P_B^0$ lar turlicha o'zgaradi va demak, fazalar tarkibi ham o'zgaradi.

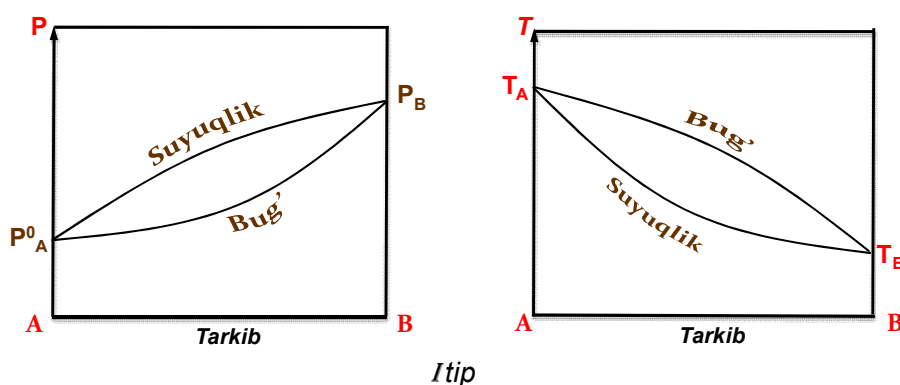
Klauzius-Klapeyron tenglamasiga muvofiq harorat o'zgarishi bilan bug' bosimining o'zgarishi molyar bug'lanish issiqligiga bog'liq. Shunga ko'ra, harorat o'zgarishi bilan bug' faza tarkibining o'zgarishi komponentlarning molyar bug'lanish issiqliklari orasidagi nisbatga bog'liq bo'lishi kerak. Klauzius-Klapeyrontenglamaga binoan yashirin bug'lanish issiqligi keyinchalik katta bo'lsa, bu moddaning bug' bosimini harorat bilan o'zgarishi ham shuncha keskinroq bo'ladi. Harorat o'zgarishi bilan fazalar tarkibining o'zgarishi **M.S. Vrevskiy** qonunida o'z aksini topgan. Vrevskiyning birinchi qonuni - harorat ko'tarilganda partsiyal molyar bug'lanish issiqligi katta bo'lgan komponentning nisbiy miqdori bug' fazada oshadi (amaliy maqsadlar uchun, ya'ni katta aniqlik talab qilinmagan hollarda partsiyal molyar bug'lanish issiqligi o'rniga toza moddalarning molyar bug'lanish issiqliklaridan foydalanish mumkin).

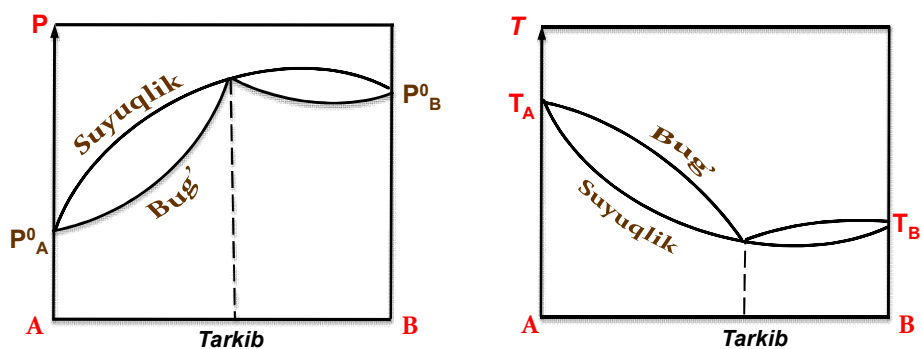
SUYUQ ARALASHMALARNING HOLAT DIAGRAMMASI

Bir-birida cheksiz eruvchi ikki suyuqlik turli nisbatda aralashtirilgan, ya'ni har

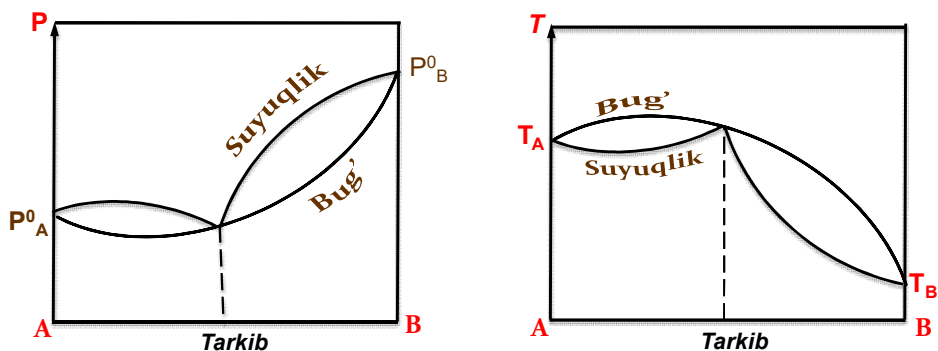
xil konsentratsiyali suyuq eritmalar hosil qilingan bo'lsin. Har xil haroratda bunday aralashma isitilganda ular qaynab hosil bo'lgan suyuq va bug' fazalar turli tarkibga ega bo'ladi, ya'ni muayyan qaynash haroratiga ikki xil tarkib to'g'ri keladi - suyuqlik va bug' tarkibi. Shunga ko'ra, holat diagrammasida biri suyuqlik tarkibiga ko'ra, ikkinchisi bug' tarkibiga ko'ra ikki egri chiziq olinadi. Real eritmalar **Raul** qonunidan chetga chiqqanligi sababli umuman tarkib bilan bug' bosimi orasidagi bog'lanish to'g'ri chiziq qonuniga muvofiq o'zgarmaydi va diagrammada egri chiziq hosil bo'ladi. VI.10- rasmda o'zaro cheksiz aralashuvchi suyuqliklardan hosil bo'lgan turli xildagi suyuq aralashmalarning holat diagrammalari keltirilgan. Bu diagrammalarda koordinata o'qlariga harorat (T), (yoki bug' bosimi (P)) va abtsiissa o'qiga tarkib qiymatlari qo'yilgan.

I tip diagrammalari. «T – tarkib» diagrammada yuqoridagi egri chiziq bug'ga mansub, chunki u qaynash harorati bilan bug' faza tarkibi orasidagi bog'lanishni ifodalaydi, pastki chiziq suyuq fazaga mansub, chunki u qaynash harorati bilan suyuq faza tarkibi orasidagi bog'lanishni aks ettiradi. Shunga ko'ra, yuqoridagi egri chiziq – bug' egri chizig'i, pastki egri chiziq – suyuqlik egri chizig'i deyiladi. Bug' egrisidan yuqorida-bug' soha, suyuqlik egrisidan pastda-suyuqlik sohani tashkil qiladi. Bug' bosimi qaynash haoratiga teskari proporsional bo'lgani uchun «P - tarkib» diagramma, «T - tarkib» diagrammaning teskarisi bo'ladi.



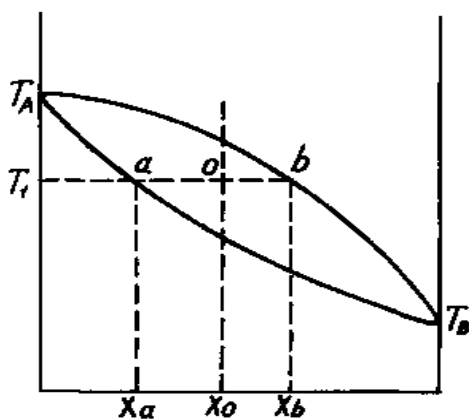


II tip



III tip

3.4-rasm. Bir-birida cheksiz eruvchi suyuqliklarning holat diagrammasi



3.5-rasm. Richag qoidasi

Bug' va suyuqlik egrilarining o'rtasi geterogen sohadan iborat bo'lib unda bug' suyuqlik bilan muvozanatda turadi.

Figurativ nuqta deb, diagrammada sistemaning parametrlarini va uning holati va mavjud bo'lish shartini tasvirlagan nuqtaga aytiladi.

Birlashtiruvchi to'g'ri chiziq sistemaning va bu sistemani tashkil qilgan fazalarning figurativ nuqtalari bilan bir to'g'ri chiziqda turadi (birlashtiruvchi to'g'ri chiziq qoidasi). 8.5-rasmda «a» nuqta, «b» nuqta bu sistemani tashkil qilgan suyuqlik

va bug' fazaning figurativ nuqtasi. Bular bir chiziqda «aob» da joylashgan. Geterogen soha ichidagi figurativ nuqtalarda moddalar suyuq va bug' fazada bo'lib bu moddalarning miqdori, ya'ni molyar qismlari (fazalarning tarkibi) **richag qoidasiasosida aniqlanadi.**

Richag qoidasi. Komponentlarni suyuq va bug' fazalaridan iborat bo'lgan shu oraliq soha (geterogen soha) miqdorini aniqlashda richag qoidasi usulidan foydalaniladi.

$$\frac{n(\text{suyuqlik})}{n(\text{bug'})} = \frac{e(a_2^1 a)}{e(a_2 a)} = \frac{e^1}{e},$$

bunda e^1 va e – chizmadagi urinmalar uzunligi.

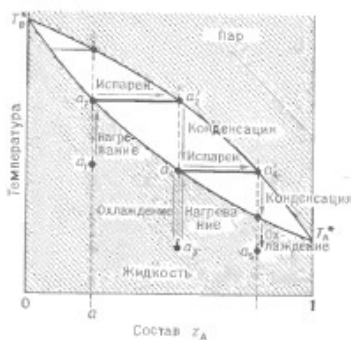
Umumiy tarkibi z_A , z_V va suyuqlik miqdori $n(\text{suyuqlik})$ hamda bug' miqdori $n(\text{bug'})$ bo'lsa u holda umumiy miqdor n ga teng bo'ladi va shu sababli

$$nz_A = n(\text{suyuqlik}) \cdot X_A + n(\text{bug'}) \cdot Y_A$$

$$vanz_A = n(\text{suyuqlik}) \cdot z_A + n(\text{bug'}) \cdot z_A \text{ bo'ladi.}$$

Shunga ko'ra $n(\text{suyuqlik})(X_A - z_A) + n(\text{bug'})(Y_A - z_A) = 0$

yoki $\frac{n(\text{bug'})}{n(\text{suyuqlik})} = \frac{X_A - z_A}{Y_A - z_A}$ ga tengdir.



3.6-rasm. Suyuq va bug' faza hosil qiluvchi ikki komponentli sistemalarni geterogen sohasini tarkibini aniqlash.

6.5-rasmda ko'rsatilgandek X_0 -tarkibli eritma T_1 haroratgacha isitilganda figurativ nuqta **0** da bir qism suyuqlik bug'ga aylanadi. Suyuqlik va bug' fazalarning tarkibini aniqlash uchun **0** nuqtadan tarkib o'qiga parallel ravishda bug' va suyuqlik egrisiga chiziq o'tkaziladi. Suyuqlik egrisi uchrashgan **a** - nuqtaga to'g'ri kelgan tarkib - suyuqlik tarkibini (X_c), bug' egrisi bilan uchrashgan nuqtaga to'g'ri kelgan tarkib esa bug' tarkibini (X_b) ko'rsatadi, **oa** chizig'i suyuqlik yelkasi, **ob** chizig'i esa

bug' yelkasi deyiladi. Harorat ko'tarilgan sari suyuqlikning miqdori kamayadi, bug'ning miqdori esa ko'payadi. Yelkalar uzunligining o'zgarishi esa aksincha bo'ladi. Agar T_s - suyuqlikning, T_b - bug'ning miqdori bo'lsa richag qoidasiga muvofiq:

$$m_c \cdot \overline{Oa} = m_o \overline{Ob} \quad \text{va} \quad \frac{m_c}{m_o} = \frac{\overline{Ob}}{\overline{Oa}} \quad (3.8)$$

Demak, yelkalarni grafikdan o'lchab, ularning nisbatini olib fazalarning nisbiy miqdorini bilish mumkin. Agar oldingi olingan eritmaning miqdori $T=T_s+T_b$ ma'lum bo'lsa, T_s , T_b larning absolyut miqdorini hisoblash mumkin.

II, III tip diagrammalar. Ba'zi sistemalarda «**T- tarkib**» diagrammasida bug' egrisi maksimum yoki minimumdano'tadi. Konovalovning ikkinchi qonuniga muvofiq bug' egrisidagi ekstremal (maksimum yoki minimum) nuqtalarda suyuqlik va bug' faza bir xil tarkibda bo'ladi. Bunday eritmalar **azeotrop aralashmalar** (eritmalar) deyiladi. Ba'zi sistemada ma'lum bir nisbatda qo'shilganda bug' va suyuqlik fazalarning tarkibi bir xil bo'ladi.

Harorat o'zgarishi bilan azeotrop aralashmaning tarkibi **Vrevskiyning** 2-qonuniga muvofiq o'zgaradi: bug' egrisida maksimum bo'lgan sistemalarda, harorat ortishi bilan azeotrop tarkibida partial bug'lanish issiqligi katta bo'lgan komponentning nisbiy miqdori oshadi. Bug' egrisida minimum bo'lgan sistemalarda aksincha bo'ladi.

Tashqi bosim doimiy bo'lgan sharoitda azeotrop eritma o'z tarkibini o'zgartirmasdan doimiy haroratda qaynaydi. Biroq tashqi bosim o'zgarsa, na faqat qaynash harorati, balki tarkibi ham o'zgaradi. Binobarin, azeotrop aralashmalar kimyoviy birikma emas.

Min ga ega bo'lgan azeotroplar ko'p uchraydi. Masalan, suv (**4%**)-spirt (**96%**), metanol-atseton, benzol-sirka kislota.

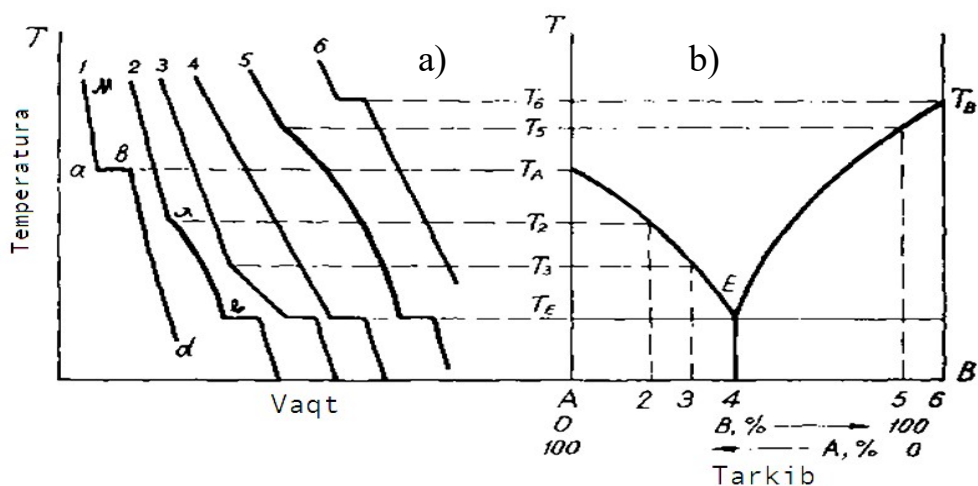
Max li azeotroplar kamroq uchraydi. Ularga **HCl (20%)-H₂O (80%)**, sulfat, chumoli kislotalarining suvli eritmalarini, xloroform-atseton kabi sistemalarni misol qilib ko'rsatish mumkin.

Eritmadagi komponentlarni o'zaro eruvchanligiga qarab suyuq holda bir-birida

eriydigan, qattiq holatda esa o‘zaro erimaydigan sistemalar hosil qiladi va ularda bir nechta fazalar vujudga keladi. Sistema tarkibini (yoki boshqa parametrlarini – harorat, bosim) uning fizik xossalariga (zichlik, yopishqoqlik, elektr o‘tkazuvchanlik va h.k.) bog‘liqligi fizik-kimyoviy tahlil usuli bilan aniqlanadi. Olingan natijalar “**tarkib-xossalar**” diagrammasi ko‘rinishida tasvirlanadi. Odatda ordinate o‘qigq sistema xossasini qiymatlari, abstsissa o‘qiga esa sistema tarkibi qo‘yiladi.

Qattiq holatda eritma hosil qilmaydigan, suyuq holatda bir-birida aralashib eritma ko‘rinishiga o‘tuvchi ikki komponentli sistemalar – izomorf bo‘lmagan va izomorf bo‘lgan “qattiq-suyuq” fazalarni vujudga keltiruvchi turlarga bo‘linadi. Quyida biz mana shunday sistemalarning holat diagrammalarining tuzilishi bilan tanishib chiqamiz.

a) **Izomorf bo‘lmagan qattiq moddalar aralashmasi.** Suyuqlanish holat diagrammasi.



3.6-rasm. Ikki komponentli sistemalarning suyuqlanish holat diagrammasi (termik tahlil)

Qattiq moddalarning suyuqlanishi yoki suyuqliklarning muzlashi (kristallanishi) natijasida qattiq va suyuq fazalar hosil bo‘ladi.

Ikki qattiq A, B - moddalardan iborat sistemani $P = \text{const}$ da qizdirilganda yoki ularning suyuq qotishmasi sovutilganda sodir bo‘ladigan jarayonni ko‘rib chiqaylik. Bu jarayonni tasvirlagan diagrammaga **suyuqlanish diagrammasi** deyiladi.

A va B moddalardan iborat ikki komponentli sistemalar **izomorf** (bir shaklli) bo‘lmasin, demak, ular qattiq eritma hosil qilmaydi. Lekin suyuq holda cheksiz

aralashbi kimyoviy birikma hosil qilishi yoki qilmasligi mumkin. Bunday sistemalarning holat diagrammasiga - oddiy diagramma deyiladi.

Kimyoviy birikma hosil qilmaydigan sistemani kuzatamiz va suyuqlanish diagrammasining olinishini ko'rib chiqamiz. 9.1a-diagrammada toza A va B ning va ularning turli nisbatda olingan suyuqqotishmalarining sovishi tasvirlangan. 1,1 egri chiziqlar toza A va B – moddalarga mansub, qolganlari turli nisbatda olingan suyuqqotishmalarga mansub. 1–chiziq A-moddaning suyqlanmasini sovish jarayonini tasvirlagan. M - nuqtada suyqlanma T_1 dan T_A - gacha sovtilgan; a – nuqtada qotish (kristallanish) boshlanadi va bu jarayon izotermik bo'lganligidan hamma suyqlanma qotgunicha harorat o'zgarmaydi.

Qotish vaqtida kristallanish issiqligi chiqishi sababli harorat o'zgarmay qoladi (bu diagrammada gorizontaal chiziqqa to'g'ri keladi). Fazalar qoidasi nuqtai nazaridan qaraganda ham toza metall kristallanayotganda harorat o'zgarmay qolishi kerak, chunki bu vaqtda shu nuqtada bir komponent va ikki faza bo'lganida sistemaning erkinlik darajasi (bosim o'zgarish bo'lganligi uchun) nolga teng

$$\Phi=2 \text{ va } F=1-2+1=0$$

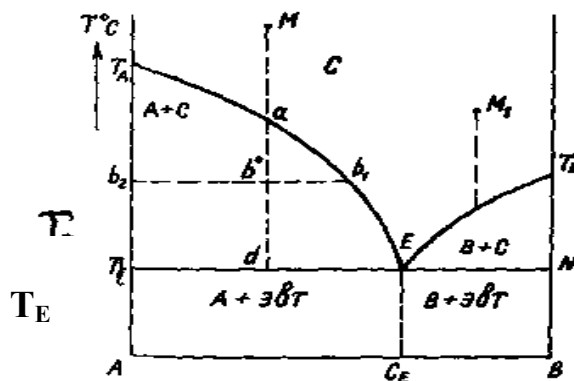
So'ng qattiqholdagi A (kristall) va bd – chizig'i d gacha soviydi. Demak, T_A - A moddaning kristallanish (suyuqlanish) harorati. A va B - moddalarning aralashgan suyuqlanmalarida qotish bir oz murakkabroq boradi. Ma'lum haroratda (A yoki B) kristallanish natijasida suyuqlanmaning tarkibi o'zgaradi va natijada qotish harorati ham o'zgarib boradi (3 – egri chiziq). M dan a -nuqttagacha suyuqlanma soviydi, a - nuqtada A ning kristalli suyuqlanmadan ajralib kristallga tushadi va jarayon B nuqttagacha davom etadi va hokazo.

Mana shunday tajriba o'tkazib, **sovish egrilari asosida** holat diagrammasi 6.1b-rasm olinadi. Bu xil diagrammaga ham oddiy diagramma deyiladi.

T_A , T_B - nuqtalar A va B ni kristallanish (suyuqlanish) harorati T_{AE} - egri chiziq tarkib o'zgarishi bilan suyuq aralashmadan A moddaning kristallga tushish harorati o'zgarishini ko'rsatadi, bu chiziq bo'ylab suyuq qotishma A kristallari bilan muvozanatda turadi, ya'ni ma'lum haroratda A ning qotishmadagi eruvchanligini ko'rsatadi. T_{BE} - chizig'i ana shu holni B moddaga nisbatan ko'rsatadi. T_A E T_B -

suyuqlik chizig'i yoki **likvidus chizig'i** deyiladi (likvidus- suyuqlik demakdir). Likvidus chizig'idan yuqorida bitta faza - suyuq qotishma mavjud. E nuqta **evtektik nuqta** deyiladi. Tarkib o'qiga to'g'ri kelgan tarkib ya'ni C - nuqta evtektik tarkib, ordinat o'qida evtektikaga to'g'ri kelgan harorat T_e evtektik harorat deyiladi.

Qotishmaning harorati pasaytirilganda qotish (kristallanish) jarayonini kuzataylik (3.7-rasm)



3.7.-rasm. Izomorf bo'lmagan sistemalarning holat diagrammasi

Diagrammada sistemaning harorat va tarkibini ko'rsatgan M-nuqta **figurativ nuqta** deyiladi. Sistemaning M - figurativ nuqtasida turgan bo'lsin. M - nuqtada birgina suyuq faza mavjud. $F + \Phi = K + 2$; $F + \Phi = 3$; $\Phi = 1$, $F=2$ tenglamaga muvofiq erkinlik darajalari soni $F=2$. Demak, bu sohada ma'lum chegarada mustaqil ravishda ikki parametr o'zgartirilganda fazalar soni o'zgarmay qoladi. Harorata gacha pasaytirilganda A moddaning kristallari tushadi, ya'ni yangi bitta faza hosil bo'ladi. Natijada suyuqqotishmada A ning miqdori kamayib, B ning nisbiy miqdori ortadi. Shunga ko'ra A ning yangi ulushlari pastroq haroratda kristallga tushadi A ning kristallanishi **a, b, E** chizig'i bo'yicha boradi; harorat pasaytirilganda, tarkib bu o'zgarishga monand ravishda boradi. Bu jarayon E nuqttagacha (T_e - haroratgacha) davom etadi. Agar figurativ nuqta E_c dan o'ng tomonda bo'lsa (M_1 - nuqta) bunda suyuq faza sovutilgan sari B kristallga tushadi. E nuqtada uch faza: **suyuqlik, A kristallari; B kristallari** muvozanatda turadi. Shunday qilib, bu nuqtada erkinlik darajalar soni $F=0$ bo'ladi. Agar bu nuqtada biror parametr o'zgartirilsa fazalar soni ham o'zgaradi. Agar harorat T_e dan bir oz pastga tushirilsa, qolgan hamma suyuqlik,

ya'ni A va B kristallga tushadi. Shunga ko'ra T_eEN chizig'i **solidus** (qattiqlik) chizig'i deyiladi. T_E dan yuqorida tushgan A va B kristallarga **izomorf**, T_e dan pastga tushgan kristallarga evtektik aralashma (kristallar) deyiladi. Izomorf kristallar yirik, evtektik kristallar esa juda mayda bo'ladi. Shunday qilib, evtektik nuqta sistemaning eng pastki kristallanish (qotish) haroratidir.

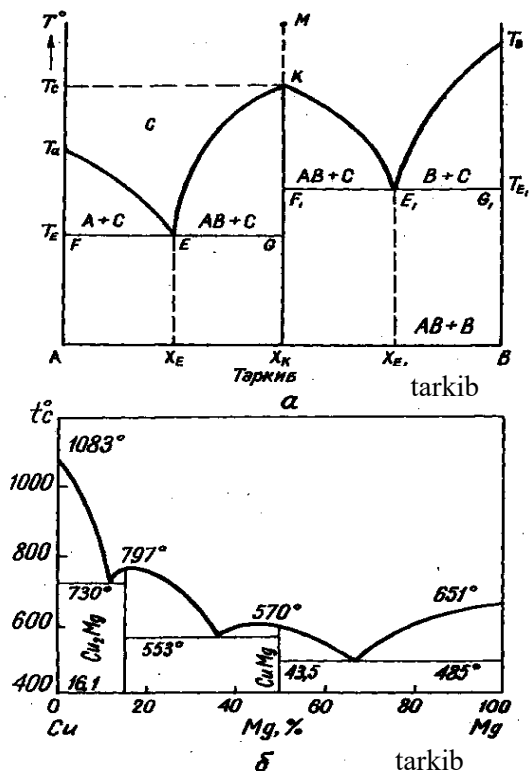
Yuqorida bayon etilganlarga muvofiq T_AET_B chizig'idan yuqorida faqat suyuq qotishmalar, T_eEN chizig'idan pastda faqat kristallar mavjud: T_AET_e sohasida A kristali bilan suyuq qotishma, T_BEN sohasida B kristalli bilan suyuq qotishma mavjud. T_AET_e va shuningdek T_BEN_1 sohalarning turli joylarida (figurativ nuqtada) suyuqlik miqdorining qattiq moddalar miqdoriga nisbati va suyuq qotishmalar tarkibi turlicha bo'ladi. Masalan, d va a chizig'iga joylashgan figurativ nuqtalar bo'ylab yuqoriga o'tilgan sari (harorat ko'tarilganda) suyuq faza ko'payib, A kristallari kamaya boradi. Ikki fazali (geterogen) bu sohalarda suyuq va qattiq fazalarning massasi orasidagi nisbat va suyuq qotishma tarkibi richag qoidasi asosida topiladi.

Sistemani tashkil qilgan fazalarning tarkibini ko'rsatgan figurativ nuqtalarga **yondosh nuqtalar deyiladi** (B_1 ba B_T nuqtalar) qator yondosh nuqtalarni birlashtirgan chiziqqa (T_AE ba $T_A T_e$) yondosh chiziqlar deyiladi. Yondosh nuqtalarni birlashtirgan chiziqqa (B_1 B_0 B_2) **noda yoki konnoda chiziqlari** deyiladi.

Agar H_2O (suv, muz) KCl sistemasida $T_E=262,3K$ va $C_E=19,8\%$ KCl teng. Evtetika nuqtada uchta faza (muz, KCl kristalli, KCl - eritmasi) mavjud ekan. $T_e=263,2K$ o'zgarmasdan turadi.

b) Izomorf moddalar aralashmasi. Suyuq holatda o'zaro kimyoviy birikmalar hosil qiladigan sistemalarning holat diagrammasi vujudga kelgan birikmaning xossasiga qarab ikki xil ko'rinishda bo'ladi. Agarda hosil bo'lgan birikma barqaror bo'lib, o'zining suyuqlanish haroratidan yuqorida ham mavjud bo'la olsa 6.3-rasmda ko'rsatilgan diagramma hosil bo'ladi. Bunday birikmalarga **kongruent birikmalar** deyiladi. Likvidus chizig'i maksimumdan o'tadi va maksimum nuqta K-kongruent nuqta, deyiladi. Kongruent nuqtaga to'g'ri kelgan tarkib nuqtasi (X_k) A_nB_m birikma tarkibini belgilaydi. Kongruent nuqtada birikma shu birikma tarkibidagi suyuq qotishma bilan muvozanatda bo'ladi. Bu diagramma

go'yo ($A - A_nB_m$) va ($B - A_nB_T$) moddalar sistemasini oddiy diagrammasini bir-biriga jipslashtirgandek bo'lib ko'rinadi. Sohalarda qanday fazalar bo'lishini oddiy diagramma asosida aniqlash mumkin bo'lib, ular rasmda ko'rsatilgan. Agar komponentlar bir necha tarkibli birikma hosil qilsa, kongruent nuqtalar soni birikmalar soniga teng bo'ladi. 6.3 b-rasmda $Cu-Mg$ sistemasining holat diagrammasi keltirilgan, 1070K ($797^\circ C$) da birinchi 843K ($570^\circ C$) da birinchi maksimum ($Cu-Mg$) maksimum ($Cu_2 - Mg$) lar hosil bo'ladi.



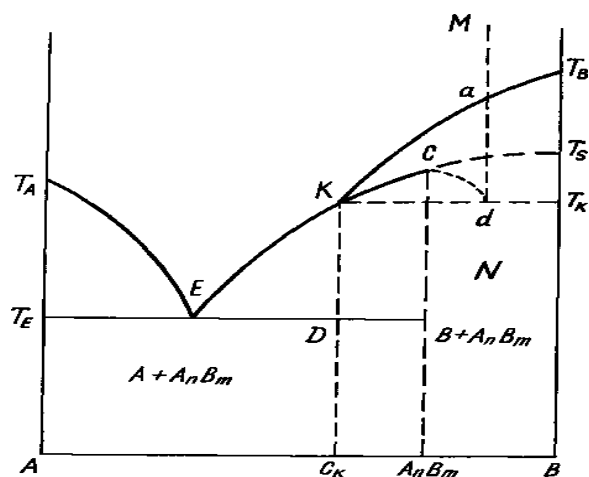
6.8-rasm. Kongruent birikma hosil qiluvchi sistema diagrammasi:

a - A-B sistema, b - mis-magniy sistemasi, c - suyuqlanma

Agar hosil bo'lgan birikma beqaror bo'lib, suyuqlanish haroratiga T_s etmasdan ajralib ketsa, ya'ni inkongruent birikma hosil bo'lsa, likvidus chizig'ida burilish yuz beradi. Burilish nuqta K hosil bo'lgan birikma tarkibiga to'g'ri kelmaydi (6.4-rasm).

Birikma suyuqlanish harorati T_s ga bormasdan T_q - nuqtada ajralib ketadi. Agar harorat T_q dan ozgina ko'tarilsa, birikma B va suyuqlanmaga ajraladi (2 - faza hosil bo'ladi). K - nuqta suyuqlanmaning tarkibini ko'rsatadi. Agar figurativ nuqta (M) dagi suyuq qotishma sovitila boshlansa a nuqtada B ning kristallari ajralib chiqib boshlaydi va bu jarayon T_BK chizig'i bo'ylab davom etib, K nuqtada to'xtaydi va bu nuqtada A_nB_T birikma kristallari ajralib, bu jarayon A yoki B tamom bo'lguncha

davom etadi. Ana shu K nuqtada uch faza: suyuq aralashma, Bning kristallari, A_nB_m kristallari mavjud. Bu nuqtada uch faza mavjudligidan erkinlik darajalari soni $F=0$ dir; shunga ko'ra K nuqtadagi jarayon o'zgarish temperaturada boradi. Yanada sovitsa, A_nB_m birikmaning qattiq holda ajralishi KE chizig'i bo'ylab davom etib, evtektik nuqta - E da to'xtaydi. T_q haroratda **inkongruent nuqtada** (pastda bitta faza birikma) kristallga tushadi, boshqa bir qattiq faza B - kristallari eriydi. Evtektik nuqta E da bir vaqtda ikki qattiq faza A va A_nB_m cho'kmaga tushadi, d - nuqtada hamma B modda erib bo'ladi. Shunday qilib D va N sohalar qattiq moddalardan iborat. Inkongruent nuqtada birikma boshqa tarkibli suyuq qotishma bilan muvozanatda turadi. Masalan, oltin va surmadan iborat (Au+Sb) sistemalar ana shunday diagramma hosil qiladi: bu sistemada hosil bo'ladigan birikma $AuSb_2$ -733K (460°C) da qayta parchalanadi. **$ZnCl_2+H_2O$** sistemasida bir necha qarorsiz birikmalar hosil bo'ladi.



3.9-rasm. Inkongruent birikma hosil qiluvchi sistemaning holat diagrammasi

Likvidus chizig'idagi maksimum nuqtada doimo stexiometrik tarkibga ega bo'lgan birikma hosil bo'lavermaydi. Ba'zan kichik chegarada stexiometrik tarkibga bo'ysunmaydigan, o'zgaruvchan tarkibli bir qancha birikma hosil bo'ladi. Bunday birikmalar **bertollidlar** deb ataladi, stexiometrik formulaga muvofiq keladigan tarkibli birikmalar esa dal'tonidlar deyiladi.

BOB IV. TERMİK TAHLİL USULI.

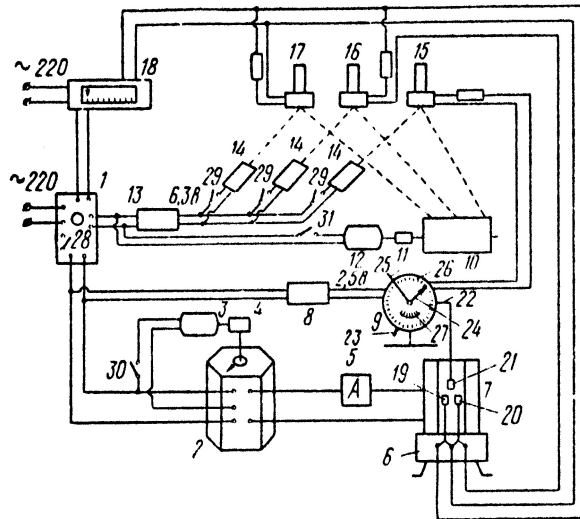
Umumiy holatlar.

Turli xil qurilish materiallari: noorganik va organik, tabiiy va sun'iy yaratiluvchi materiallarni tadqiq qilish uchun termik tahlil keng qo'llaniladi. Undan foydalanish materialda u yoki bu fazaning mavjudligini, o'zaro ta'sir, ajralish reaksiyalarini, bir qator hollarda esa qattiq fazaning miqdoriy tarkibini aniqlashga imkon beradi. Uslubning katta ustunligi uning yordamida yupqa dispersli va yashirin kristallik poliminerallarning aralashmalarining monomineral fraksiyalarga bo'lmasdan aniqlash imkonining mavjudligi hisoblanadi.

Termik tahlilning mohiyati isitish natijasida sistemalarda yoki shaxsiy birikmalardagi fizik va kimyoviy jarayonlarda ular bilan birga bo'ladigan issiqlik effektlari bo'yicha yuz beradigan aylanishlarni o'rganishdan iborat.

Fizik jarayonlar yoki faza aylanishlari- bu moddaning kimyoviy tarkibi o'zgarmagan holda uning strukturasi yoki agregat holatining o'zgarishi bilan bog'liq aylanishlardir. Fazaviy aylanishlarga erish, qaynash, kristallanish, polimorfizm va x.k. kiradi.

Kimyoviy jarayonlar-bu moddaning kimyoviy tarkibining o'zgarishiga olib keluvchi aylanishlardir. Masalan, degidratatsiya, dissotsiatsiyalanish, achish, almashuv reaksiyasi va h.k. Termik tahlilning vatani – Fransiya. 1886-1987 yillarda ohaktosh va tuproqli minerallar uchun isitish egri chiziqlari birinchi marta LeSHatele tomonidan qayd qilingan edi. Uslubning Rossiyadagi asoschisi akademik N.S. Kurnakov (1904 y.) edi. Kurnakov pirometri zamonaviylashtirilgan modellari – isitish va sovitish egri chiziqlarini avtomatik yozib olish uchun mo'ljallangan asbob hozirgi paytgacha mamlakatning ko'pgina laboratoriyalarida foydalanilmoqda (4.1.-rasm).



4.1.-rasm. FPK-59 pirometrining sxemasi.

1-elektron rele; 2-pechning termoregulyatori; 3-elektrmotori; 4-reduktor; 5- ampermetr; 6-elektropech uchun taglik; 7-elektropech; 8-transformator; 9-torzion tarozi; 10-fotobaraban; 11-reduktor; 12-elektr motori; 13-transformator; 14-yoritgich; 15-og'irlik yo'qolishini yozuvchi galvanometr; 16-differensial egri chiziqni yozuvchi galvanometr; 17-oddiy egri chiziqni yozuvchi galvanometr; 18-elektron potensiometr; 19-tekshiriluvchi modda joylashtirilgan tigil; 20-etalon moddali tigil; 21-og'irlikning kamayishini aniqlovchi tigil; 22-tarozining tayanch dastagi; 23-richag; 24-strelka; 25-richag; 26-shkala; 27-muvozanat ko'rsatkichi va shkalasi; 28-,29-,30-,31- tumblerlar. Termik tahlil moddani isitishda uning quyidagi xossalarini uzluksiz aniqlashga asoslangan:

1. energiyasini – differensial-termik tahlil (DTT);
2. massasini – termoog'irlik yoki termogravimetrik tahlil;
3. gaz ajralishni – gazovolyumetrik tahlil;
4. namunalarning o'lchovlarini – dilatometrik tahlil;
5. elektr o'tkazuvchanlik va boshqalar.

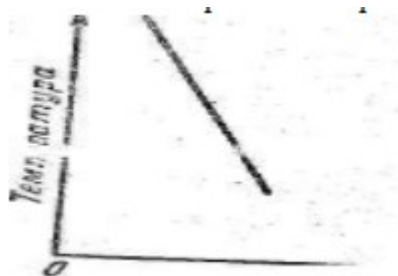
Termik tahlil jarayonida aniqlashning ikki, uch yoki undan ortiq uslublaridan foydalanish mumkin. Materialni isitishda uning xossalarini bunday kompleks o'rganish unda kechayotgan jarayonlarning tabiatini mufassal va chuqur o'rganishga

imkon beradi. Asosiy va eng ko'p tarqalgan uslub – differensial termik uslub hisoblanadi.

Ikki komponentli sistemalardan iborat qotishmalarning fizik-kimyoviy analizi ustida hozir mukammal to'xtalib o'tamiz. Suyuq holatdagi metallarning bir jinsli aralashmasi yoki bu aralashmaning qotishidan hosil bo'lgan mahsulot qotishma deyiladi.

Qotishmalarning tuzilishini o'rganishda uch usuldan: 1) termik analiz; 2) mikroskopik analiz va 3) rentgen analiz usullaridan foydalaniladi.

Termik analiz usuli fizik-ximiyaviy analizning eng ko'p qo'llaniladigan usullaridan biri hisoblanadi. Qotishma tubandagi usulda termik analiz qilinadi. Avval tekshiriladigan materiallardan bir necha qotishma tayyorlanadi. Qotishmalar tayyorlashda metallarning og'irlik nisbatlari o'zgartirib boriladi, masalan, bir metallardan 10, 20, 30, 40, 50, 60% olinadi, qolgan qismini ikkinchi metall tashkil qiladi. So'ngra xar qaysi qotishma chinni yoki grafit tigelda qizdirilib, suyuq holatga aylantiriladi va ular sekin-asta sovutiladi. Qotishma sirtini havo ta'siridan saqlash uchun yo azot atmosferasidan yoki tuzlar qotishmasidan foydalaniladi, yoxud qotishma vakuumda saqlanadi. Qotishma temperaturasi termometr yoki termopara yordamida ma'lum vaqt ichida o'lchab boriladi. Ma'lumki, biror suyuqlik qizdirilib, so'ngra sovitsa, temperaturasi bir tekis pasaya boradi. Bu holda temperatura bilan vaqt" diagrammasi bir tekisda pasayuvchi chiziqdan iborat bo'ladi (31- rasm). Agar suyuqlik sovishi vaqtida kristallana boshlasa, kristallanish issiqlik chiqishi sababli sistema sovishdan birmuncha to'xtaydi. Suyuqlikning hammasi qattiq holatga o'tib

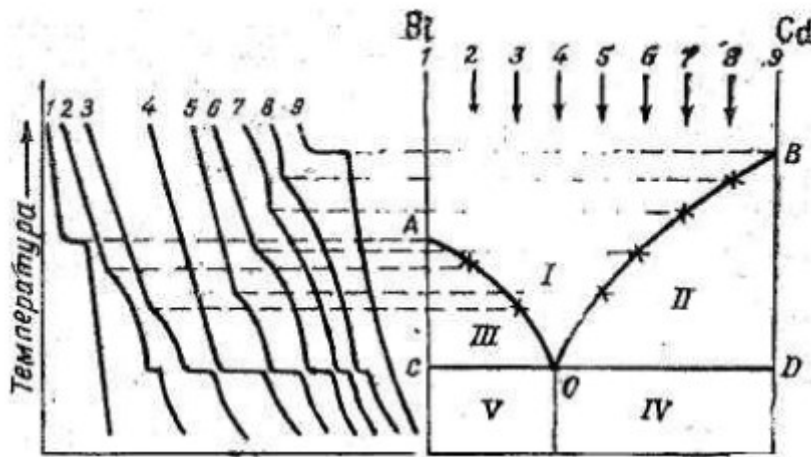


4.1.-rasm. Temperatura-vaqt diagrammasi.



4.2.- rasm. Toza kristallning qotishi.

Quyida ikki komponentli sistemalardagi muvozanat diagrammalarining asosiy tiplari bilan tanishamiz. Birinchi tipdagi diagrammalar uchun misol tariqasida vismut bilan kadmiy qotishmalarini tekshiraylik. Buning uchun vismut hamda kadmiydan,



4.3.- rasm. Bitta evtektik nuqtaga ega bo'lgan ikki komponentli sistema diagrammasi.

Masalan 7 ta qotishma tayyorlaymiz; vismut va kadmiyni ham alohida tekshiramiz. [SHunday qilib](#), 4.3.- rasmning chap qismida ko'rsatilgan 9 ta chiziq hosil bo'ladi. Diagrammadagi 1- chiziq toza vismutning 9- chiziq esa toza kadmiyning sovish chizig'idir. Demak, 1-chiziq toza vismutning qotishini ko'rsatadi. Temperatura avval bir tekis pasayadi. Bu vaqtda suyuq holatdagi vismut soviydi. Temperatura 271° ga etganda vismut qota boshlaydi. Qotish vaqtida issiqlik chiqishi sababli temperatura o'zgarmay qoladi. Fazalar qoidasi nuqtai nazaridan qaraganda ham toza metall kristallanayotganda temperatura o'zgarmay qolishi kerak, chunki bu vaqtda bir komponent va ikki faza bo'lganidan sistemaning erkinlik darajasi (bosim o'zgarmas bo'lgani uchun) nolga teng:

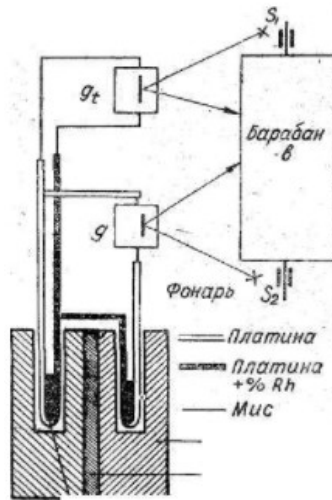
$$F=1-2+1=0$$

Vismutning hammasi qotib Bo'lgandan keyin, temperatura yana pasaya boradi, chunki suyuq faza yo'qolib, fazalar soni birga teng bo'ladi va bitta erkinlik darajasi (temperatura) paydo bo'ladi. Toza kadmiyning qotish chizig'i ham vismutning qotish chizig'iga o'xshaydi, faqat farqi shundaki, vismut 271° da qotgan bo'lsa, kadmiy 321° da qotadi. Qolgan 7 ta chiziq har xil tarkibdagi qotishmalarning qotish protsessini ko'rsatadi. Masalan 3- chiziqni ko'rib chiqaylik. Avval, suyuq qotishma soviy boshlaydi; bu vaqtda temperatura bir tekis pasayadi. So'ngra, qotish issiqligi ajralib chiqishi sababli qotishmaning sovish tezligi susayadi. Bu temperaturada qotishmadagi metallardan birining (ayni holda vismutning) birinchi kristallari ajralib chiqib boshlaydi. Bu erda toza metall qotayotgandagi kabi gorizontaal chiziq hosil bo'lmasdan, balki chiziq sinadi va pasayadigan bir oz egri chiziq hosil bo'ladi.

Suyuqlikdan vismut ajralib chiqqan sari unda kadmiyning nisbiy miqdori ko'paya boshlaydi, shuning uchun suyuqlikning qotish temperaturasi pasayaveradi, chunki Raul qonuniga binoan, eritmalarining muzlash temperaturasi erigan modda kontsentratsiyasi oshgan sari pasaya boradi. Temperatura pasaygan sari vismut kristallari tobora ko'p ajralib chiqib boshlaydi, suyuqlikda kadmiyning kontsentratsiyasi orta boradi va nihoyat, 4.3.- rasmda S harfi bilan belgilangan temperaturada (vismut-kadmiy sistemasi uchun, 146° da) vismut bilan kadmiy ham qattiq holda ajralib chiqib boshlaydi. SHu vaqtdan boshlab to qotishma tamomila qotib bo'lguncha temperatura o'zgarmay qoladi. Bu temperaturada qotishma batamom qotib qoladi. Rasmdagi chiziqlar ichida ayniqsa 4- chiziq alohida diqqatga sazovordir. Uchiziqning shakli-1va2- chiziqlarga (ya'ni toza metallning qotish chizig'iga) o'xshaydi. 4- chiziqqa to'g'ri keladigan qotishma og'irlik jihatidan 60% vismut va 40% kadmiydan iborat bo'lib, hamma qotishmalarning qotish temperaturasiga qaraganda eng past temperaturada (146° da) qotadi. Biz bu qotishmani evtektik qotishma yoki evtetika drb yuritamiz. Demak, muayyan metallardan tayyorlangan barcha qotishmalar ichida eng past temperaturada qotadigan qotishma evtektika deb ataladi. Agar qotishma tarkibida kadmiyning miqdori 40% dan kam bo'lsa, qotishma sovtilganda avval vismut ajralib chiqadi; bu yerda vismut erituvchi, kadmiy erigan modda bo'ladi. Agar qotishma tarkibida

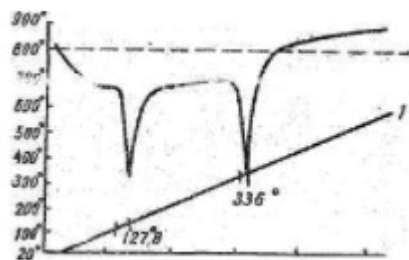
kadmiyning miqdori 40% dan ortiq bo'lsa, qotishma sovitilganda avval kadmiy kristallari ajralib chiqadi; endikadmiy erituvchi, vismut erigan modda hisoblanadi. Qotishmada kadmiyning miqdori faqat 40% ga teng bo'lganda qotishma sovitilganda ham kadmiy, ham vismut kristallari ajralib chiqadi ular o'zaro qattiq evtektika hosil qiladi. Evtektik qotishma xuddi toza metall kabi qotadi. Bir vaqt ichida ham vismut, ham kadmiy ajralib chiqadi va Qattiq fazaning tarkibi suyuq faza tarkibidan farq qilmaydi. Evtektikaning ximiyaviy tarkibi va qotish temperaturasi garchi o'ziga hos bo'lsada qotishma mikroskopda qaralsa, uning ichida vismut va kadmiyning mayda-mayda kristallarini ko'rish mumkin; demak, Qattiq evtektika bir jinsli modda emas. Temperatura hamda vaqtni o'lchash juda ko'p mehnat talab qiladi. Buni [yengillashtirish maqsadida](#), akademik N. S. Kurnakov taklif qilgan maxsus asbob-pirometr (34- rasm) ishlatiladi, bu asbob avtomatik ravishda yozib boradi. Buning uchun tekshiriladigan moddalar elektr pechida qizdiriladi. Temperatura termoparalar yordamida o'lchanadi. Bu maqsad uchun ikki joydan ulangan platina va platina-rodiiy qotishmasidan iborat termopara ishlatiladi.

Termoparaning platina-rodiiy qotishmasidan yasalgan ikkala uchi bir-biri bilan birlashtiriladi. Termoparaning platinali tomonlari esa mis simlar bilan galvanometrغا ulanadi. Galvanometrning ikkala uchi qizdirilganda hosil bo'ladigan elektr yurituvchi kuchlarning yo'nalishi bir-biriga qarama-qarshi blgani uchun birinchi va ikkinchi idishlardagi temperatura bir xil bo'lganda differentsial termopara zanjirida tok paydo bo'lmaydi. Agar sinaladigan moddada bir oz termik o'zgarish ro'y bersa, termoparaning uchlari tushirilgan moddalarning temperaturalarini turlicha bo'lib qolishi sababli, galvanometr noldan boshqa qiymatni ko'rsatadi. Galvanometr (esa sinaladigan modda temperaturasini o'lchaydi.



4.4.- rasm. Kurnakov pirometri

N. S. Kurnakov asbobida ko'zguli galvanometrlardan foydalaniladi. S_1 va S_2 lampochkalaridan g_t va g galvanometrlarga tushgan nurlar qaytadi va barabanga borib, baraban sirtidagi fotografik qog'ozga tushadi, barabansoat mexanizmi yordami bilan xamma vaqt bir tekisda aylanib turadi. Bu asbobda o'tkaziladigan tajriba, albatta, qorong'i uyda olib borilishi kerak. Pechda temperaturaning ko'tarilishi potentsial regulyator deb ataladigan maxsus asbob bilan boshqarib turiladi. Pech har minutda $3\text{--}6^\circ$ tezlik bilan qizishi kerak.



4.5.- rasm. Kaliy nitratning qizdirilish diagrammasi.

4.5.- rasmda kaliy nitratning qizdirilish **diagrammalari berilgan**; bunda 1- chizi o'lchash natijasida chizilgan 2- chiziq differentsial termoparadan foydalanib chizilgan. Ikkala chiziqda ham ikki joyda issiqlik ef-fekti borligi kuzatilgan.

$127,8^\circ$ da KNO_3 rombik modifikatsiyadan geksagonal modifikatsiyaga o'tadi, 336° da esa KNO_3 suyuqlanadi. Differentsial termopara bilan ishlash naqadar afzal ekanligi rasmdan yaqqol ko'rinadi. Bu usulning afzalligini dastlab, 1910- yilda akademik Baykov isbotlagan.

4.1. EVTETIK SISTEMALAR.

Ikki komponentli sistemaning xolat diagrammasi

Turli-tuman qotishmalarning sovish chiziqlaridan foydalanib, sistemaning holat diagrammasi tuziladi (4.3.- rasmning o'ng qismi), Buning uchun abstsissalar o'qiga sistemaning og'irlik yoki molekular protsentlar bilan ifodalangan tarkibi, ordinatalar o'qiga qotish temperaturasi qo'yiladi. Diagrammaning eng chetki ordinata **chiziqlarini toza metallar**, masalan, vismut va kadmiy egallaydi. Abstsissalar o'qining hammasi 100 bo'lakka bo'linadi. Masalan, uning qoq o'rtasi 50% vismut va 50% kadmiyga to'g'ri keladi.

Sovish diagrammasidan olingan ma'lumotlar bu diagrammaga ko'chiriladi. Buning uchun abstsissalar o'qiga qotishma tarkibini, ordinatalar y'ksha usa sovish diagrammasida chiziq singan temperaturalarni qo'yib, bir necha iukta hosil qilinadi. So'ngra bu nuqta bir -biri bilanshtiriladi. SHunday qilib, ikki komponentli sistemaning suyuqlanish diagrammasi hosil bo'ladi. 4.3.- rasmning o'ng qismidagi diagramma ham shu tariqa hosil qilingan. Diagrammada minimumda turadigan O nuqta evtektikani ifodalaydi. Diagrammaning yuqori qismidagi AOB chizig'i ustida yotuvchi soha (I) har xil tarkibli suyuq qotishmalarga to'g'ri keladi. SD chizig'idan pastdagi soha vismut va kadmiyning qattiq qotish malariga to'g'ri keladi, chunki 146° dan past temperaturada har qanday qotishma ham qotib qoladi. BOD ichida yotuvchi soha (II) qattiq kadmiy bilan suyuq qotishmaga to'g'ri keladi. AOS ichida yotuvchi soha (III) suyuq qotishma bilan qattiq vismutning birgalikda mavjud bo'lishiga to'g'ri keladi. AO va BO chiziqlari likvidus chiziqlari deyiladi (likvidus so'zi lotincha bo'lib, suyuq demakdir). SO chizig'i solidus chizig'i deb ataladi (solidus so'zi lotincha so'z bo'lib, qattiq demakdir). chunki undan pastda qattiq faza turadi. IV soha qattiq evtektika va kadmiy kristallariga, V soha qattiq evtektika va vismut kristallariga to'g'ri keladi.

Endi bu diagrammani fazalar qoidasi nuqtai nazaridan ko'rib chiqamiz.

AO va BO likvidus chiziqlaridan yuqorida faqat bir faza (suyuqlik) bo'ladi; komponentlar soni 2 ga teng, fazalar qoidasi bu soha uchun quyidagicha yoziladi:

$$F = K - \Phi + 1; F = 2 - 1 + 1; \text{ bundan } F = 2$$

Demak, sistemaning erkinlik darajasi 2 ga teng, ya'ni AO va a chiziqlaridan yukorida yotuvchi sohada temperaturani ham, tarkibni ham ixtiyoriy o'zgartirish mumkin, bu vaqtda fazalar soni o'zgarmay qoladi. Sistema ikki variantlidir.

AO va BO chiziqlari bo'ylab vismut va kadmiy kristallari ajralib chiqadi; bu erda fazalar soni 2 ga teng (birinchi faza—suyuq qotishma, ikkinchi faza—metallardan birining kristallari). Erkinlik darajasi topiladi:

$$F=K-\Phi+1 \quad F = 2.+1 - 2=1$$

AO va BO chiziqlari bo'ylab sistema monovariantlidir, ya'ni ma'lum temperaturaga ma'lum tarkibli suyuq qotishma to'g'ri keladi. Agar temperatura o'zgartirilsa, qotishma tarkibi o'z-o'zidan o'zgaradi.

Evtetik nuqta (0) **da suyuq qotishma ham**, vismut va kadmiy kristallari ham muvozanatda, fazalar soni 3 ga teng bo'ladi. Erkinlik darajasi hisoblanadi:

$$F = K - \Phi + 1; \quad F-2 - 3+1 = 0$$

Demak, sistema invariantlidir, ya'ni faqat yagona temperaturada bu uch faza birgalikda mavjud bo'la oladi; agar temperatura bir oz o'zgartirilsa, fazalardan biri yo'qolib ketadi. Agar temperatura pasaytirilsa, suyuq faza yo'qoladi, temperatura oshirilsa, qattiq faza yo'qoladi. 4.1.- jadvalda ba'zi binar sistemalarning evtektik nuqtalari keltirilgan.

4.1.- jadval

Sistemalar	Evtetik temperature (°C hisobida)	Evtetika tartibi
P _B – S _B	+246	87 % P _B
P _B - Ag	+304	97.5 % P _B
Al ₂ O ₃ – Na ₃ AlF ₆	+935	18.5 % Al ₂ O ₃

ba'zi binar sistemalarning evtektik nuqtalar.

BOB V. OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARI VA ULARNING ANALIZDAGI AHAMIYATI

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari — elektronlarning atomlardan atomlarga butunlay yoki qisman oʻtishi bilan bogʻliq kimyoviy reaksiyalar. Elektronlar chiqarilishi oksidlanish, elektronlar biriktirib olinishi qaytarilish deyiladi. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari atamaları dastlab metall oksidlarining hosil boʻlish va parchalanish reaksiyalarida qoʻllaniladi. $Cu^{+}/2O_2=CuO$ metallarning oksidlanishiga, $CuO+H_2=Cu+H_2O$ metall oksidlaridan metall hosil boʻlishi (qaytarilishi)ga misol boʻladi.

Atom yoki ionlari reaksiya jarayonida elektron biriktirib oladigan moddalar oksidlovchilar, elektron beradigan moddalar esa qaytaruvchilar deb ataladi. Oksidlovchi reaksiya vaqtida oksidlanadigan moddadan elektronni tortib olib, oʻzi qaytariladi, qaytaruvchi esa elektronlar yoʻqotib, oʻzi oksidlanadi. Har qanday oksidlanish qaytarilishsiz boʻla olmaydi, chunki kimyoviy reaksiyada atomlar oksidlanish darajasi (p)ning yigʻindisi doimiydir. $N_2+S_12=2NS_1$ reaksiyasida p (N) 0 dan + 1 gacha oʻzgaradi, binobarin, vodorod (N) oksidlanadi; p(S₁) 0 dan — 1 gacha oʻzgaradi, binobarin, xlor S₁ qaytariladi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari jarayoni keng tarqalgan kimyoviy reaksiyalar jumlasiga kiradi, uning tabiatda va texnikada ahamiyati katta. Barcha turdagi yoqilgʻilarning yonishi, turli metallarning rudalardan ajratib olinishi O.-q.r. jarayoniga asoslangan. Metallarning korroziyaga uchrashi, koʻpgina muhim kimyoviy mahsulotlarning hosil boʻlishi ularning oksidlanishi tufaylidir. Elektr-kimyo sanoati Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ga asoslangan. Mis, nikel, oltin, rux va boshqa eritmalardan elektrolitik qaytarilish yoʻli bilan olinadi yoki tozalanadi. Kimyoviy tok manbalari — akkumulyatorlar va galvanik elementlar Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tufayli ishlaydi va h.k.

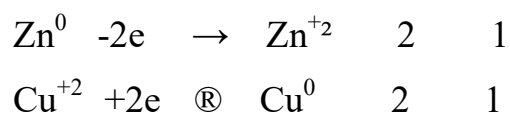
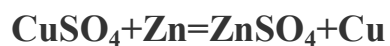
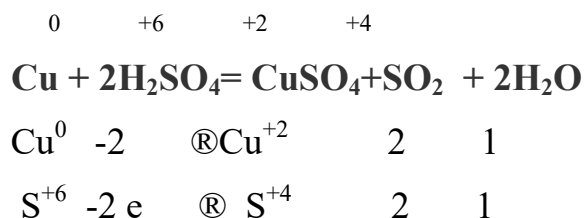
5.1. OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARINING TURLARI

Oksidlanish –qaytarilish reaksiyalari 4 ga boʻlinadi:

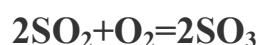
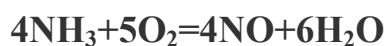
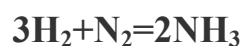
- 1) molekulararo oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari;

- 2) ichki molekular oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari;
- 3) disproporsiyalanish reaksiyalari;
- 4) murakkab oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.

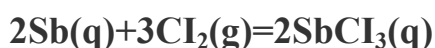
Molekulararo oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida oksidlovchi va qaytaruvchi turli molekullarda bo'ladi.



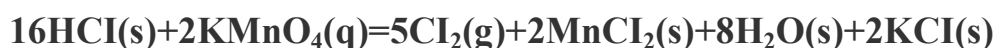
Molekulararo oksidlanish –qaytarilish reaksiyalari gazlar orasida:



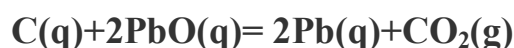
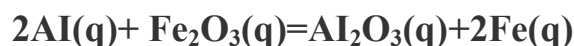
Qattiq moddalar orasida:



Qattiq moddalar bilan suyuqliklar orasida:



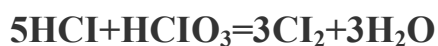
Qattiq moddalar orasida:



Aksariyat oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari eritmada ketadi:



Bunday reaksiyalar qatoriga oksidlanish darajasi turlicha bo'lgan lekin bir xil atomlardan iborat moddalar orasidagi reaksiyalarni ham olish mumkin:



Disproporsiyalanish yoki o'z-o'zidan oksidlanish –qaytarilish reaksiyalari

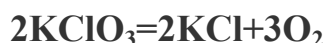
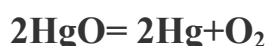
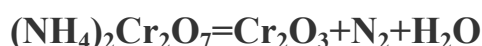
Molekula tarkibidagi bir xil element atomining oksidlanish darajasi ham ortadi, ham kamayadi:



Ichki molekulyar-oksidlanish qaytarilish reaksiyalarida oksidlovchi va qaytaruvchi

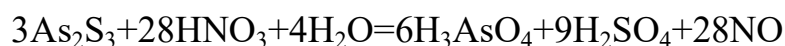
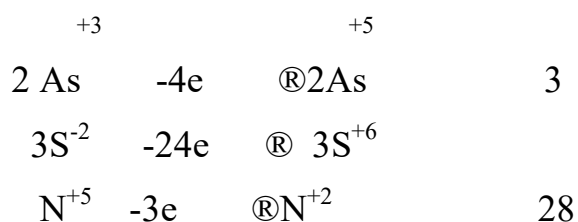
Bitta molekulani o'zida lekin har xil element atomlari ba'zan bir xil element

atomlari ham bo'lishi mumkin:



Murakkab oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ikkitadan ortiq elementlarning oksidlanish darajasi o'zgaradi.

As₂S₃ ga konsentrlangan HNO₃ ta'sirida quyidagi reaksiya sodir bo'ladi :

$$3\text{As}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_3\text{AsO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{NO}$$


Elektron balans usuli maktab dasturi bo'yicha to'la o'rgailganligi uchun faqat yarim reaksiyalar usuli (ion –elektron usulga to'xtalamiz. Bu usulning afzalligi shuki buna asosan suvdagi eritmalar olinadi. Elektron balans usulidan farq qilib oxirgi holatda haqiqiy mavjud ionlar qo'llaniladi. Elektron balans usulida esa faraz qilinadigan ionlar ishlatiladi, chunki eritmada Mn⁺⁷, Cr⁺⁶, S⁺⁶, N⁺⁵, N⁻³, Cl⁺⁷ va bohqa ionlar mutlaqo uchramaydi. Ayni paytda eritmada haqiqiy bor bo'lgan ionlar Mn²⁺, Cr³⁺, MnO₄⁻, CO₃²⁻, ClO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, SO₄²⁻ va boshqalar hisoblanadi. Yarim reaksiyalar usulida atomlarning oksidlanish darajasini bilish shart emas va reaksiya mahsulotlarini ham reaksiyani tenglashtirish jarayonida chiqarish mumkin.

BOB VI. NOELEKTROLIT ERITMALARNI KOLLIGATIV XOSSALARI

6.1. NOELEKTROLIT VA ELEKTROLIT ERITMALARNI XOSSALARI

Biror modda ichida boshqa bir moddaning ma'lum darajada maydalangan zarrachalar holda taqsimlanishi natijasida hosil bo'lgan sistema **dispers sistema** deyiladi. Bunda maydalangan holda taqsimlangan modda dispers faza (yoki faza) deb, bu moddani taqsimlanishini ta'minlovchi (uni o'rab olgan) modda (joy) esa dispers muhit (yoki muhit) deb ataladi.

Eritmalarni ham dispers sistemalar deb qarash mumkin. Agar dispers faza zarrachalarining o'lchami **10⁻⁶ nm ba 10⁻⁹ nm** (ya'ni 1 nanometr bilan 100 nanometr orasida) bo'lsa, kolloid eritma deyiladi. Agar y **10⁻⁶ nm** dan kichik bo'lsa, chin eritma bo'ladi.

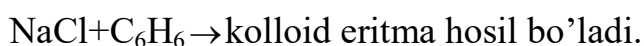
Barcha eritmalar o'zidan elektr tokini o'tkazishi qobiliyatiga ko'ra ikki sinfga

bo'linadi:

- elektrolit va
- noelektrolitlar.

Elektrolit eritmalar o'zidan elektr oqimini yaxshi o'tkazadi. Bu xil eritmalarga kislota, asos va tuzlarning suyuq eritmaları kiradi. Noelektrolit eritmalarga ko'proq organik moddalar eritmasi kiradi.

Bu bobda faqat noelektrolit bo'lgan (chin) eritmalar to'g'risida so'z yuritiladi. **Chin eritma ikki (yoki bir qancha) moddaning bir jinsli aralashmasidir.** Masalan,



Erituvchi molekullari bilan erigan modda molekullari orasida doimiy fizik – kimyoviy o'zgarishlar bo'lib turadigan gomogen sistema **eritma deyiladi.**

Eritmani tashkil etuvchi moddalar - komponentlar deyiladi. Har qanday eritma erituvchi va erigan moddadan tashkil topadi. Bunda erigan modda erituvchi ichida mayda zarrachalar, molekullar va ionlar holida tarqalgan bo'ladi. Molekula (ion) ko'zga yoki mikroskopda ko'rinadigan chegara sirtiga ega bo'lmaganligidan, eritmaning xossalari hamma joyda bir xil bo'ladi.

1) **Erituvchi** (m_1) – eritma tayyorlanganda o'z agregat holatini saqlab qolgan komponent; agar aralashayotgan moddalarning agregat holatlari bir xil bo'lsa, massa yoki hajm jihatdan ko'proq olingan modda.

2) **Erigan modda** (m_2) – eritma tayyorlanganda o'z agregat holatini saqlamagan komponent; agar aralashayotgan moddalarning agregat holatlari bir xil bo'lsa, massa yoki hajm jihatdan kamroq olingan modda.

Lekin bu tushuncha qandaydir miqdorda shartlidir, aslida termodinamik jihatdan eritmaning barcha komponentlari teng bo'ladi. Suv va spirtning nisbatiga qarab, spirt ham, suv ham erituvchi bo'lishi mumkin. Agar eritmada suyuq, yoki qattiq modda bo'lsa, odatda suyuq komponent erituvchi hisoblanadi.

Elektrolit eritmasidagi komponentlar miqdorining nisbatidan qat'iy nazar, elektrolit erigan modda hisoblanadi. Masalan, **96%** sulfat kislotasining suvdagi

eritmasida suv (4%) erituvchi, H_2SO_4 - erigan modda hisoblanadi.

Suv - erituvchi; buni alohida ajratib aytilishiga sabab, planetadagi eng ko'p tarqalgan erituvchi suvdir. Suv o'zining tuzilishi, eritish qobiliyati, ko'pgina xossalari bo'yicha nihoyatda noyob, ko'pincha g'ayri tabiiy xossalarni namoyon qiladi. U ionli va qutublangan birikmalarni eritadi. Chunki uning dielektrik doimiyligi yuqori, ($D=78,5$).

Demak, ko'proq suvdan eritmalar tayyorlashda foydalaniladi. Bunda moddalarning suv bilan aralashmalari nazarda tutilsa, xato bo'ladi. Suvda eriydigan moddalar "**erish**" hodisasi sababli erib, eritmalar hosil qiladi.

Erish jarayoni. Erish jarayonining tabiati murakkabdir. Erishning muhim omili erigan modda va erituvchining **diffuziyasidir**. Diffuziya tufayli molekulalar, ionlar kabi zarrachalar eriydigan modda sathidan chiqadi va erituvchi hajmida bir tekis tarqaladi. Shu sababli, agar aralashmasa erish tezligi diffuziya tezligiga bog'liq bo'ladi. Biroq erish jarayoni bir modda molekula va ionlarni boshqa modda molekula va ionlari bilan oddiygina aralashuvi bo'lmay, unda o'zaro turli xil kimyoviy va fizik xarakterdagi ta'sirlanishlar ro'y beradi. Erish jarayoni, eritma xossasi, komponentlarning ta'sir kuchi, xatto zarrachalarning shakli va o'lchamiga ham bog'liq.

Masalan: shakar suvga solinganda shakar moddasi suv ta'sirida molekulalarga ajralib, suv bilan aralashib ketadi (diffuziya sodir bo'ladi), bu shakarning suvda erishi deyiladi. Hamma vaqt erish bilan birga kristallanish ham sodir bo'ladi. Erish bilan kristallanish bir-biriga teskari jarayonlar bo'lib, bir-birisiz mavjud emas. Eritmalarning xossalarini tushuntirishda ikkita nazariyadan: **fizik va kimyoviy nazariyalardan** foydalaniladi. Fizik nazariyaga ko'ra erigan moddaga inert erituvchida tarqalgan gaz deb qaraladi (**Vant-Goff, Arrenius** nazariyalari bo'yicha). Kimyoviy nazariyaga muvofiq, eruvchi erituvchi bilan turli-kimyoviy birikmalar hosil qiladi (**D. I. Mendeleev** va boshqa nazariyalar bo'yicha).

Eritmalarda bo'ladigan erish, diffuziya va kristallanish jarayonlari Fizik hodisalar bo'lib, erigan modda molekulalarining gidratlanishi, gidroliz va neytrallanish jarayonlari kimyoviy hodisalar. Bunday hollarda eritma eruvchi modda

va erituvchi molekulalarining vodorod bog`lari yoki elektrostatik tortishish kuchlari ta'sirida beqaror kimyoviy birikmalar hosil qilishi natijasida hosil bo`ladi.

Bunda erituvchi va eruvchi modda molekulalari orasida: ion-dipol ta'sirlashish (NaCl kabilarni erishi); dipol - dipol ta'sirlashish (molekulyar strukturaga ega bo`lgan organik moddalarni erishi); donor-aktseptor ta'sirlashish (akvokomplekslar hosil bo`lishi) ro`y berishi mumkin.

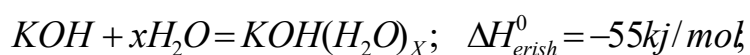
Erigan moddaning erituvchi bilan kimyoviy ta'sirlashishi tufayli eritish jarayoni issiqlik effekti va rang o`zgarishi bilan kechadi. Shunday qilib, Fizik jarayonlar, ya'ni erigan moddaning kristall panjarasini buzilishi (Q_1) bilan diffuziyalanishi (Q_2) uchun energiya sarflanadi. Erigan modda molekulalari suv molekulalari bilan gidratlar (Q_3) hosil qilganda energiya ajraladi, ya'ni erish jarayoni **ekzotermik** va **endotermik** bo`lishi mumkin.

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 - \text{eritmaning harorati o`zgarmaydi}$$

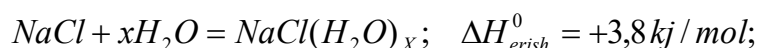
$$Q_1 + Q_2 > Q_3 - \text{eritma soviydi}$$

$$Q_1 + Q_2 < Q_3 - \text{eritma qiziydi}$$

Masalan, kaliy gidroksidi suvda eriganda issiqlik chiqadi:



Natriy xlorid eriganda esa, issiqlik yutiladi:



Rang o`zgarishiga misol qilib, oq rangli suvsiz mis sulfatni suvda erishi natijasida yorqin ko`k rangni hosil bo`lishini ko`rsatish mumkin.

Xozirgi zamon nazariyasi bu ikkala qarashlarni birlashtiradi. Erish jarayoni har xil qutblangan molekulalarning bir-biri bilan ta'sirlashishi deb tushuntiriladi.

Demak, erish jarayonida solvatlar hosil bo`lishi, rangni o`zgarishi va boshqalar eritma komponentlari orasida kimyoviy o`zgarishlar sodir bo`lishini ko`rsatadi. Shunday qilib, zamonaviy tushuncha bo`yicha erish - **fizik-kimyoviy jarayondir**.

Eritma hosil bo`lishining termodinamik va molekulyar-kinetik shartlari

Termodinamikaning II qonuniga binoan $P=\text{const}$, $T=\text{const}$ bo`lganda modda biror-bir erituvchida o`z-o`zidan eriydi. Bu jarayon **Gibbs** (ΔG) energiyasi kamayishi

bilan boradi:

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0;$$

bu erda ΔH - erishning entalpiya omili; $T\Delta S$ - esa, entropiya omilidir.

Suyuq va qattiq moddalar eriganda odatda sistemaning entropiyasi ortadi ($\Delta S > 0$). Chunki eriydigan moddalar tartibli holatdan, tartibsizroq holatga o'tadilar.

Buni ushbu jadvaldan ko'rish mumkin:

6.1 - jadval

Suvda moddalarning erishining standart termodinamik xarakteristikasi

($T=298K$, $p=101,3kPa$)

№	Eriydigan moddalar	ΔH^0_{er} , kJ/mol	ΔS^0_{er} , kJ/mol	ΔG^0_{er} , kJ/mol
1	NH ₄ NO ₃	+27,1	+110,2	-6,3
2	NaCl	+3,77	+43,5	-9,2
3	KCl	+17,2	+74,9	-5,0
4	KNO ₃	+34,9	+115,2	+0,5
5	KOH	-55,6	+31,5	-65,0
6	CO ₂	-19,4	-98,2	+8,4
7	CO(NH ₂) ₂	+15,1	+71,1	-5,9
8	CH ₃ COOH	-1,3	+20,1	-7,1

Ideal eritma hosil bo'lishida Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagi formula bilan hisoblanadi (ifodalanadi):

$$\Delta G = nRT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

N_A, N_B – erituvchi va erigan modda molyar hissalari

$N_A, N_B < 1$ bo'lgani uchun $\ln N_A, \ln N_B < 0$ yani, manfiy qiymatga ega va

$\Delta G < 0$ bo'ladi.

Entropiya o'zgarishi esa

$$\Delta S = - nR (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \text{ bo'yicha hisoblanadi.}$$

$N_A, N_B < 1$ bo'lgani uchun $\Delta S > 0$ bo'ladi.

Shunday qilib, eritmalar hosil bo'lishi o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayon bo'lib, bunda sistemaning Gibbs energiyasi kamayadi va entropiyasi ortadi.

Eritmalar hosil bo'lishining molekulyar-kinetik sharti **diffuziya** bilan belgilanadi. Eritmada erigan modda molekulalarining bir tekisda tarqalishiga

diffuziya deyiladi. Diffuziya erigan modda eritmaning hamma qismlarida bir tekisda tarqalguncha davom etadi.

Eriş vaqtida erigan moddaning zarrachalarining (molekula, ion) bir qismi eritmaga o'tsa, bir qismi qaytatdan eriyotgan moddaga o'tadi. Konsentratsiya ortishi bilan keyingi jarayon kuchayadi. Natijada ayni haroratda erigan modda konsentratsiyasi doimiy bo'lib qoladi, ya'ni eritmaga o'tayotgan va eritmadan vaqt birligida qayta kristallanayotgan zarrachalar soni tenglashadi. To'yingan eritma hosil bo'ladi va dinamik muvozanat yuzaga keladi - $\Delta G=0$ bo'ladi. Bunda entalpiya va entropiya omillari tenglashadi:

$$\Delta H = T\Delta S$$

bunda erishilgan to'yingan konsentratsiya - ushbu moddaning eruvchanligidir.

Agar eritma konsentratsiyasi to'yingan eritma konsentratsiyasidan yuqori bo'lsa, hosil bo'lgan eritma o'ta to'yingan eritma bo'ladi. Bunday eritma beqaror muvozanatda bo'ladi va o'z-o'zidan yoki ozgina tashqi ta'sir (silkitish, kristallar tashlash va b.) natijasida to'yingan eritmaga xos chin muvozanat holatiga o'tadi $\Delta G=0$. Shuni ta'kidlash lozimki, harorat ortsa, entropiya omilining hissasi ortib, erish yaxshilanadi.

Gazlar suyuqliklarda eriganda sistemaning entropiyasi pasayadi $\Delta S < 0$. Chunki eriydigan modda tartibsiz holatdan (xajm katta) tartibli holatga o'tadi. Buni yuqoridagi (VIII.1) jadvaldagi CO₂ ning ΔS^0_{sp} misolida ko'rish mumkin. Shu sababli haroratning pasayishi gazlarning erishini yaxshilaydi.

Shunday qilib, termodinamik ma'lumotlar erish o'z-o'zidan sodir bo'ladimi yoki yo'qligini oldindan aytish imkonini beradi.

Eritmaning tarkibi uning **konsentratsiyasi** bilan xarakterlanadi. Eritma yoki erituvchining ma'lum massa qismida yoki hajmida erigan modda miqdoriga **konsentratsiya** deyiladi. Konsentratsiya (Concentration) – lotin tilidan olingan bo'lib, miqdor ma'nosini beradi. Eritmalar tayyorlashda turli xil konsentratsiyalardan foydalaniladi. Har qanday usul o'z joyida ahamiyatga ega.

- 1) Eritgan moddaning massa ulushi (ω) yoki foiz ($C\%$) konsentratsiya
- 2) Molyar ($C_M - \text{mol/l}$) konsentratsiya

- 3) Normal yoki ekvivalent ($C_n - \text{erv/l}$) konsentrasiya
- 4) Titr (T ёки $C_T - \text{g/ml}$) konsentrasiya
- 5) Molyal ($C_m - \text{mol/1000r}$) konsentrasiya
- 6) Molyar ulush yoki molyar hissa (N yoki $C_N, \%$)
- 7) Hajmiy hissa ($\varphi\%$)

Konsentratsiyani bir necha usulda ifodalash mumkin: hajm va og'irlik o'lchamlarida (birligida)

-hajm birligida ifodalangan konsentratsiyaga – normal ($C_n - \text{ekv./ l}$), molyar (N yoki $C_N, \%$);

-og'irlik o'lchamida ifodalangan konsentratsiyaga - foiz ($C_\%$), mol, mol nisbati (yoki mol foizi) kiradi. Bir sistemadan ikkinchisiga o'tish uchun eritmaning zichligi $\rho = \frac{m}{V}$ ma'lum bo'lishi kerak.

Fizik kimyoda ko'pincha mol nisbati (mol foizi) ifodasidan foydalaniladi. Eritma bir qancha komponentlardan (tarkibiy qismlardan) tashkil topgan deb, erituvchi-eruvchi tushunchasi qo'llanilmaydi. Agar n_1, n_2, \dots, n_i lar 1, 2, 3 ...i moddalarning eritmadagi mol sonlari bo'lsa i komponentning mol nisbati:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

bunda, n_i -mollar soni. Demak, $\sum N_i = 1$ bo'ladi. Agar $N'_i = 100 \cdot N_i$ bo'lsa, mol foiz bo'ladi. Bundan: $\sum N'_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100$, yoki $\sum N'_i = 100$ teng bo'ladi.

6.2. Eritmalarning muvozanati.

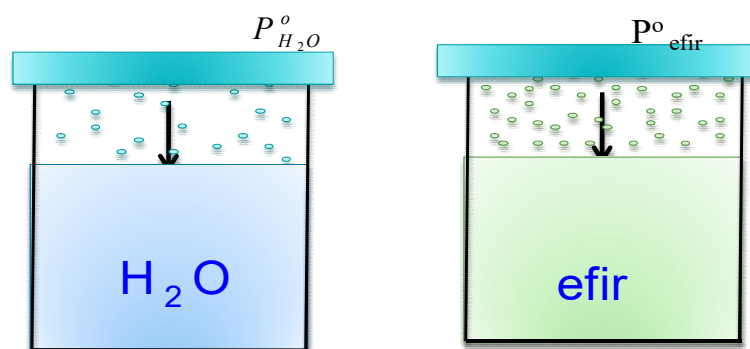
Komponentlarning eritma ustidagi bug' bosimlari

Moddalarning bug' bosimi fundamental xossalardan biri bo'lib, u bir qancha boshqa xossalarni belgilaydi. Bu eritmalar uchun ham taalluqlidir.

Eritmalarning bug' bosimi eritmaning **tarkibi** va uning **komponentlarining xossasiga** bog'liq. Ideal eritmalarning eng xarakterli xossasi eritma komponentlarining bug' bosimi va konsentratsiya o'rtasidagi bog'liqlikdir. Istagan komponent konsentratsiyasining o'zgarishi, bug'dagi ya'ni uning eritma ustidagi portsiyal bosimini o'zgarishiga olib keladi.

Raul qonuni (1830-1901) erigan moddaning erituvchining fizik xossalariga ta'siriga oid. Bu qonun termodinamikning ikkinchi qonunidan kelib chiqadi. Ya'ni, ($G=0$) termodinamik muvozanatdagi Fizik jarayonlar uchun taa'luqlidir. Bunda molekulyar - kinetik mulohazalar ham muhim ro'l o'ynaydi.

Misol: agar usti yopiq idishga ikki hil tabiatli toza erituvchi solinsa, bug'lanish va kondensatsiya sodir bo'ladi. Ma'lum vaqtdan so'ng sistemada dinamik muvozanat ($G=0$) hosil bo'ladi. Ya'ni, suyuqlik sathidan bug'lanayotgan zarrachalar (vaqt birligida) gaz muhitidan suyuqlikka o'tayotgan zarrachalar soniga teng bo'ladi.



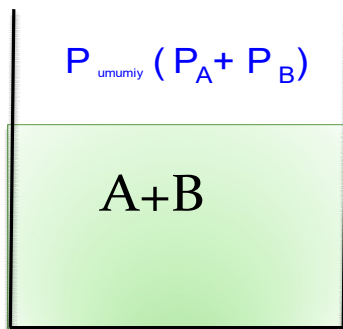
6.1-rasm. Suyuqlik sathidan bug'lanayotgan zarrachalar (vaqt birligida) gaz muhitidan suyuqlikka o'tayotgan zarrachalar

Suyuqlik bilan muvozanatda turgan bug' - to'yingan bug' deyiladi. To'yingan bug' bosimi – suyuqlikning bug' holatga o'tishga intilishidir. Bunday toza erituvchining bug' bosimi yoki to'yingan bug' bosimi P_0 bilan belgilanadi. Toza suyuqlikning to'yingan bug' bosimi faqat uning tabiatiga bog'liq. Suyuqlik molekulalari orasidagi tortishish, ta'sirlashish kuchlari qancha kuchli bo'lsa, uning ustidagi bug' bosimi shuncha past bo'ladi va aksincha sust bo'lsa, uning to'yingan bug' bosimi shuncha yuqori bo'ladi. Yuqoridagi rasmda toza efirning to'yingan bug' bosimi yuqoriligi ko'rinib turibdi.

Bug' bosimining qiymati berilgan haroratda barometrlarda o'lchanadi. Berilgan haroratda toza erituvchining to'yingan bug' bosimi (P_0) doimiy qiymatga ega va erituvchining termodinamik xarakteristikasi hisoblanadi. Haroratning ortishi **Le-Shatele printsiptiga** muvofiq erituvchi ustidagi bug' bosimini oshiradi, chunki bug'lanish endotermik jarayon $\Delta H_{\text{bug'l}} > 0$.

Bizga 2ta suyuqlik aralashmasi berilgan bo'lsa, uni isitilsa, A va B moddalar

bug'lanadi. To'yingan bug' bosimini hosil qilishda ikkala komponent qatnashadi.



Bunda aralashma ustidagi to'yingan bug' bosimi ikkala suyuqlikning partsiyal bug' bosimlari yig'indisidan iborat:

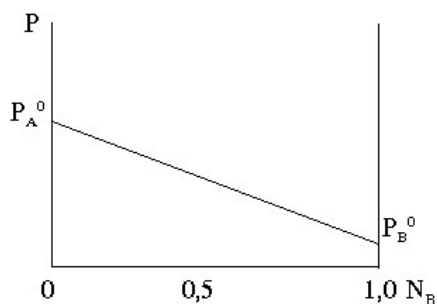
$$P_{\text{um.}} = P_A + P_B$$

6.2-rasm. To'yingan bug' bosimini hosil qilishda ikkala komponent qatnashishi P_A , P_B – A va B suyuqliklarning partsiyal bug' bosimlari. (**Partsiyal bug' bosimi** – to'yingan bug' bosimining bitta suyuqlikka to'g'ri keladigan qismi).

Bug' tarkibidagi A va B komponentlar miqdorlarining nisbati, suyuq aralashma tarkibidagi A va B lar miqdorlarining nisbati bilan bir xil bo'lmaydi. Chunki, ikkala suyuqlikning bug' bosimlari har hil bo'ladi. Bunday eritmalarining to'yingan bug' bosimlarini o'rganib **Raul** quyidagi xulosaga keldi: **biror komponentning partsiyal bug' bosimi uning suyuqlikdagi molyar hissasiga to'g'ri proporsional (Raulning I qonuni)**

$$P_A = K \cdot N_A \quad P_B = K \cdot N_B \quad (6.1)$$

Agar uchuvchan erituvchiga uchmaydigan modda solinsa (shakar, osh tuzi) eritmada erituvchi konsentratsiyasi kamayadi. Gaz fazasiga o'tayotgan erituvchi zarrachalarining soni xam kamayadi. Erituvchining kimyoviy potentsiallari kamayadi. Binobarin, uchuvchan bo'lmagan birorta **B** komponent erishidan hosil bo'lgan eritma ustidagi bug' bosim (P_B^0) toza erituvchining toyingan bug' bosimi (P_A^0)dan farq qiladi (6.3 - rasm).



6.3-rasm. Toza erituvchi ustidagi toyingan bug' bosimi (P_A^0) va eritma ustidagi bug' bosimi (P_B^0).

Eritma qancha konsentrik bo'lsa, eritma ustidagi erituvchi bug' bosimi

shuncha past bo'ladi. Shu erda **Raul I** qonuni formulasiga murojaat qilamiz:

$$P_A = K \cdot N_A \quad P_B = K \cdot N_B$$

K – proportsionallik koeffitsienti.

$N_A=1$ bo'lganda $K = P_A = P_A^0$ bo'ladi va har bir komponent uchun Raul qonuni formulalarini quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A \quad P_B = P_B^0 \cdot N_B \quad \left. \vphantom{P_A = P_A^0 \cdot N_A} \right\} P = P_A + P_B = N_A P_A^0 + N_B P_B^0, \quad (6.2)$$

Raul I qonuni formulasini **noelektrolit qattiq moddalarning eritmaları** uchun keltirib chiqarish mumkin (suvdagi eritmaları elektr tokini o'tkazmaydigan moddalar **noelektrolitlar deyiladi**. Qand, glitsirin, spirt, mochevina kabi moddalarning suvdagi past konsentratsiyali eritmaları Vant-Goff va Raul qonuniyatlariga bo'ysinadi).

$N_A + N_B = 1$ ligidan $N_A = 1 - N_B$ kelib chiqadi.

N_A – erituvchining molyar hissasi

N_V – erigan moddaning molyar hissasi $P = P_2^0 + N_1(P_1^0 - P_2^0)$

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A = P_A^0 \cdot (1 - N_B)$$

$$P_A = P_A^0 - P_A^0 \cdot N_B \quad \text{undan} \quad P_A^0 \cdot N_B = P_A^0 - P_A$$

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B \quad \text{yoki} \quad \frac{P^0 - P}{P^0} = N_B \quad (6.4)$$

Bu yerda: P^0 - toza erituvchi ustidagi to'yingan bug' bosimi, Pa;

P - eritma ustidagi erituvchining to'yingan bug' bosimi, Pa;

$P^0 - P = \Delta P$ - eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining absolyut pasayishi (depressiya);

$\frac{P^0 - P}{P^0}$ - eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy kamayishi.

Yuqoridagi 7.4 tenglamadan Raul I qonunining yana bir ta'rifi kelib chiqadi:

Uchuvchan bo'lmagan noelektrolit modda saqlagan eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar hissasiga teng.

Eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi - **haroratga, erituvchi va erigan modda tabiatiga bog'liq bo'lmay, faqat eritma konsentratsiyasiga bog'liq.**

Shuni ta'kidlash lozimki, Raul qonuni asosan ideal eritmalarga, qisman suyultirilgan real eritmalarga ham hosdir.

Bu qonun asosida eritma ustidagi bug' bosimini hisoblab topish mumkin, **masalan:** 18g glyukozani 1000g suvdagi eritmasi ustidagi bug' bosimi 100°C da nechaga teng bo'ladi? Toza suvning shu haroratdagi bug' bosimi 101,325kPa.

Yechish:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_B \quad \text{dan} \quad P = P^0 \cdot (1 - N_B)$$

Glyukozaning eritmadagi molyar hissasi

$$N_B = \frac{n_{glyukoza}}{n_{suv} + n_{glyukoza}} = \frac{\frac{18}{180}}{\frac{1000}{18} + \frac{18}{180}} = 0,015$$

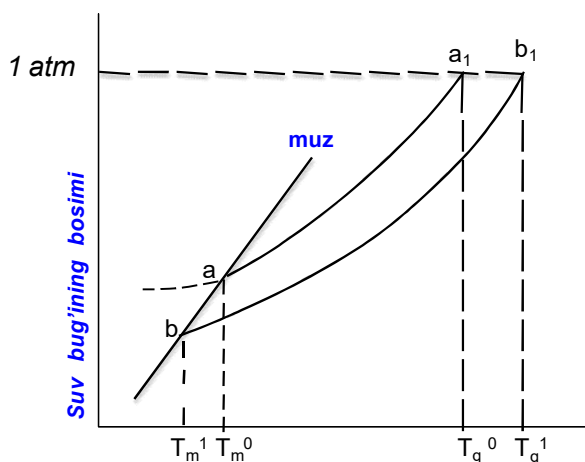
$$P = P^0 \cdot (1 - N_B) = 101,325 (1 - 0,015) = 99,78 \text{ kPa}$$

Demak, eritma ustidagi bug' bosimi **99,78 kPa** ga teng.

6.3. Eritmalarning muzlash va qaynash haroratlari

Faraz qilaylik, biror uchuvchan bo'lmagan (masalan, qattiq) modda biror suyuqlikda (masalan, suvda) erib, cheksiz suyultirilgan eritma hosil qilsin. Bunda eritmaning bug' bosimi (P) erituvchining eritmadagi bug' bosimi P_1 ga teng bo'ladi va erituvchi uchun **Raul qonunini** qo'llash mumkin bo'ladi. 7.4-rasmda sof erituvchi bug' bosimi P^0 ning va eritma bug' bosimi P ning harorat bilan o'zgarishi tasvirlangan. Harorat o'zgarishi bilan bug' bosimining naqadar keskin o'zgarishi bir fazadan ikkinchi fazaga o'tish issiqlik (yashirin issiqlik) qiymatiga bog'liq ekanligi ko'rsatilgan edi. Muzlash (yoki suyuqlanish) issiqligi bug'lanish issiqligidan ancha katta bo'ladi. Harorat o'zgarishi bilan qattiq moddaning bug' bosimi suyuq moddaning bug' bosimiga qaraganda keskin o'zgaradi. Shu sababli harorat o'zgarishi bilan qattiq moddaning bug' bosimi erituvchi va eritmaning bug' bosimlarini kesib

o'tadi.



7.4-rasm. Eritma ustidagi erituvchi bug' bosimi va eritmaning qaynash (muzlash) haroratini erigan modda kontsentratsiyasiga bog'liqligi. aa₁ – toza erituvchi; bb₁-eritma.

Suyuq va qattiq moddalarning kimyoviy potentsiallari (yoki bug' bosimlari) bir-biriga tenglashganda muzlash (yoki suyuqlanish) ro'y beradi (7.4- rasm). Demak, muzlash (suyuqlanish) haroratida suyuq va qattiq moddalarning bug' bosimlari bir-biriga tenglashadi, a nuqtada erituvchi (suv)ning bug' bosimi, b nuqtada eritmaning bug' bosimi muzning bug' bosimi bilan tenglashadi.

a nuqtada suv va b nuqtada esa eritma muzlaydi. Suvning bug' bosimi T⁰ haroratda, eritmaning bug' bosimi esa T¹ haroratda muzning bug' bosimiga tenglashadi. Demak, T⁰ suvning va T¹ eritmaning muzlash haroratidir. Diagrammada ko'rsatilishicha, T¹ hamma vaqt T⁰ dan past bo'ladi. Shunday qilib, eritma hamma vaqt erituvchiga nisbatan past haroratda muzlaydi.

Eritma toza erituvchidan farqli o'larok, to'laligicha bitta doimiy haroratda qotmaydi. Ma'lum bir haroratda kristallar paydo bo'lib, harorat pasayishi bilan kristallar soni ortadi va pirovardida butunlay qotadi. Suyultirilgan eritmalar toza erituvchiga nisbatan past haroratda muzlaydi.

Lomonosov o'z davrida dengiz suvi 273K emas, balki pastroq haroratda muzlashini isbotlagan. Bu keyinchalik Raulning ikkinchi qonuniga asos bo'ldi.

Eritmalarning muzlash harorati T_m - muzlash haroratining pasayish qiymati bilan xarakterlanadi.

$\Delta T_m = T_{erituvchi} - T_{eritma}$ - eritma muzlash haroratining pasayishi deyiladi.

$$\Delta T_m = K \cdot C_m \quad (7.5)$$

Eritma muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning molyalligiga to'g'ri proporsional.

K – krioskopik konstanta bo'lib,

$$K = \frac{RT_M^2}{\rho \cdot 1000}$$

Krioskopik konstanta - 1000g erituvchida 1mol modda eriganda uning muzlash harorati qanchaga pasayishini bildiradi.

$$C_m = \frac{g \cdot 1000}{G \cdot M} \quad \Delta T_M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot M} \quad \text{bundan}$$

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_M} \quad (6.6)$$

Suyuqlikning bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashganda suyuqlik **qaynay boshlaydi**. Eritma hamma vaqt erituvchiga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi $T_1 \geq T^0$; $\Delta T = T_1 - T^0$; ΔT - eritma qaynash haroratining ko'tarilishi deb ataladi. Eritma muzlash haroratidining pasayishi va qaynash haroratining ko'tarilishi eritmaning konsentratsiyasiga proporsionaldir. Eritmaning konsentratsiyasi ortgan sari erituvchi bilan eritmaning bug' bosimlari orasidagi tafovut kattalashadi, ΔT ham ortadi, ya'ni

$$\Delta T_q = E \cdot C_m \quad (6.7)$$

bunda, C_m - molyal konsentratsiya,

E - faqat erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lgan, mutanosiblik kattaligi.

Ebulioskopik konstanta - 1000g erituvchida 1mol modda eriganda eritmaning qaynash harorati qanchaga ortishini ko'rsatadi.

$$\frac{RT^2}{1000 \cdot \lambda} = E \quad \text{ebulioskopik konstanta.}$$

Agar $C=1$ bo'lsa, $\Delta T_q = E$ bo'ladi.

$$C_m = \frac{g \cdot 1000}{G \cdot M}$$

bunda: M - erigan moddaning molekulyar massasi. C ning bu qiymatini (6.7)

tenglamaga qoyilib, **M** hisoblash mumkin:

$$\Delta T_q = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G \cdot M} \quad \text{bundan}$$

$$M = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_q} \quad (6.8)$$

bu erda: **g**, **G** – eruvchi va erituvchining massasi.

Shunday qilib, erigan moddaning molekulyar massasini, eritma muzlash haroratining pasayishidan (krioskopik usul) yoki qaynash haroratining ko'tarilishidan (ebulioskopik usul) foydalanib aniqlash mumkin.

Ebulioskopik va krioskopik konstantalarning qiymati erituvchining tabiatiga bog'liq bo'lib, erigan modda tabiatiga va miqdoriga bog'liq emas.

6.2-jadval

Ebulioskopik va krioskopik konstantalarning qiymati

Ayrim erituvchilarning ebulioskopik va krioskopik konstantalari					
Erituvchi modda	K, grad/mol	E, grad/mol	Erituvchi modda	K, grad/mol	E, grad/mol
Sirka kislota	3.90	2.93	Etanol	-	1.23
Benzol	5.12	2.64	Naftalin	6.8	5.65
Kamfora	40.0	-	Suv	1.86	0.514

Turli eruvchilarning qanday bo'lmasin biror erituvchidagi bir molyar eritmasida erigan moddalarning molekular soni bir xil bo'ladi, demak, Raul qonuniga muvofiq bug' bosimining pasayishi ham bir xil bo'ladi.

6.4. ELEKTROLIT ERITMALAR XOSSALARI

Tehnologik jarayonlarda noelektrolit eritmalaridan tashqari turli moddalarni suvda erishidan hosil bo'lgan elektrolit eritmalar ham uchrab turadi. Noelektrolit eritmalar faqat neytral molekularlardan iborat bo'lsa, elektrolitlarda elektrolitik dissotsialanish natijasida vujudga keluvchi zaryadlangan moddalar, ya'ni ionlar bilan birga neytral molekular ham mavjud bo'ladi. Natijada dissotsialanish jarayonini sodir bo'lishi sababli elektrolit eritmalarida zarrachalarning sonini ko'payishi

kuzatiladi. Shunga ko'ra bir xil konsentratsiyaga ega bo'lgan elektrolit eritmalarning tajribada topilgan osmotik bosimi (π), qaynash haroratini ortishi (ΔT_{qayn}) va muzlash haroratini pasayishi (ΔT_{muz}) qiymatlari, shuningdek, boshqa xossalari miqdori noelektrolit eritmanikiga qaraganda katta bo'ladi. Demak, noelektrolit eritmalar uchun tegishli Vant-Goff, Raul va boshqa qonunlarga elektrolit eritmalar bo'sunmaydi.

Noelektrolit eritmalar qonunlarinin elektrolit eritmalarga to'g'ri kelishi uchun ularga tuzatish (поправочный) koeffisienti – i kiritilgan. Bu qiymat izotonik koeffisient deb ataladi va uning eritmadagi mavjud ion hamda molekularlarning soni yig'indisini (Σn) elektrolitda erigan molekular soni (n_{elek}) ga nisbati bilan aniqlanadi, ya'ni

$$i = \frac{\Sigma n}{n_{elek}} \quad (6.17)$$

i -doimo ($i > 1$) birdan katta qiymatga egadir. Demak, elektrolit eritmalarni Vant-Goff va boshqa qonunlarga bo'ysunishi uchun ularga tegishli tenglamalarni quyidagi ko'rinishda yozish belgilangan:

6.1-jadval

Elektrolit eritmalarni tenglamalarini yozilishi

Noelektrolit eritmalar (nazariy)	Elektrolit eritmalar (tajribada)	
Osmotik bosim $(P_{osm})_{naz} = cRT;$	$(P_{osm})_t = (ic) RT$	(6.2)
Muzlash haroratining pasayishi $(\Delta T_t)_{naz} = kC;$	$(\Delta T_m)_t = ikC$	(6.3)
Qaynash haroratining Ortishi $(\Delta T_q)_{naz} = EC$	$(\Delta T_q)_{naz} = iEC$	(6.4)
Bug' bosimi $\frac{P^o - P}{P^o} = \frac{\Delta p}{P^o} = \frac{n_2}{n_1 + n_2};$	$\frac{P^o - P}{P^o} = \frac{\Delta p}{P^o} = \frac{in_2}{n_1 + n_2}$	(6.5)
Molekulyar massa $(M)_{naz} = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T}$	$(M)_m = \frac{iE \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T}$	(6.6)

Bu tenglamalardan:

$$i = \left(\frac{\Delta P_t}{\Delta P_n} \right)_{osm.b.} = \left(\frac{\Delta T_t}{\Delta T_n} \right)_m = \left(\frac{\Delta T_t}{\Delta T_n} \right)_q = \frac{\Delta P_t}{\Delta P_n} \quad (6.18)$$

t, n – (tajribada) va nazariy (noelektrolit eritmalar tenglamalariga muvofiq) hisoblab topilgan kattaliklar qiymati.

Elektrolitlarning dissotsilanish qobiliyatini dissotsilanish darajasi (η) ifodalaydi:

$$\alpha = \frac{C}{C_o} = \frac{\text{dissotsilangan molekular(mollar) soni}}{\text{molekularning dastlabki umumiy soni(mollar)}} \quad (6.19)$$

va ionlar konsentratsiyasi $C = \alpha \cdot C_o$. (6.20)

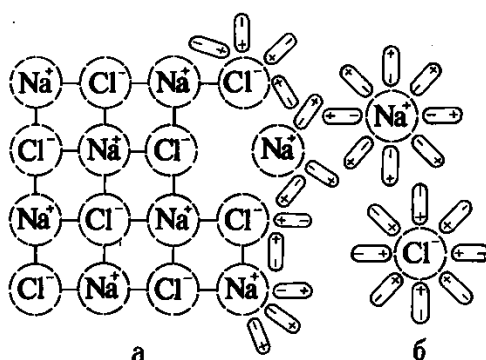
α ning qiymatiga qarab hamma elektrolitlar ikki sinfga bo'linadi. Kuchsiz elektrolitlar $\alpha < 1$ bo'lib (faqat cheksiz suyultirilganda $\alpha = 1$), eritma suyultirilgan sari α oshadi. Kuchli elektrolitlar hamma konsentratsiyada to'la dissotsiyalangan, ya'ni doimo $\alpha = 1$ bo'ladi. Bu iikki sinf elektrolitlari xossalari bilan farq qiladi.

Elektrolit eritmalarda osmotik bosimning yuqori bo'lish sababini faqat konsentratsiyaning ortishidir, deb izohlash mumkin. C-konsentratsiya o'rniga (**iC**) bo'lib qoldi. **i** -doimo birdan katta, masalan, ikki ionli moddalar (KCl, NaCl) uchun uning qiymati taxminan ikkiga, uch ionli moddalar (CaCl₂) uchun esa uchga yaqinligi aniqlangan.

Bu eritmalarining **Raul qonunidan chetlanishi** ham eritma konsentratsiyasining ortishini ko'rsatadi. Eritma ustidagi bug' bosimining kamayishi, Raul qonuni asosida hisoblab chiqarilgan kamayishiga qaraganda ortiq bo'ladi. Eritgan moddaning Raul qonuni asosida tajribada topilgan molekulyar massasi o'zining haqiqiy qiymatidan kam bo'ladi. ΔT qiymati eritmaning hajm birligidagi zarrachalar soniga bog'liq.

Elektrolit eritmalarining yuqoridagi qonundan chetlanishi tajribalarda aniqlangan. Bu eritmalarining noelektrolit eritmalaridan yana bir farqi shundaki, ular elektr oqimini o'tkazadi. Elektr oqimini o'tkazuvchi eritmalar **elektrolit eritmalar** yoki qisqacha - **elektrolitlar** deb ataladi. Boshqa sohadagi tajribalar ham elektrolit eritmalarida zarrachalar sonining oshishini ko'rsatadi. **Arrenius** bunga asosiy sabab,

eritmada molekular elektr zaryadlangan zarrachalarni - ionlarga parchalanishidir, deydi. Bu nazariya **Arreniusning elektrolitik dissotsialanish nazariyasi** nomi bilan malum. Dissotsialanish elektrolit moddalar bilan bir qatorda erituvchining qator xossalariga ham bog'liq. Ko'pchilik qattiq elektrolit moddalar ion va ion panjaraga yaqin kristall panjaradan tashkil topgan. Ma'lumki, NaCl singari molekularlardagi bog'lanishlar ion bog'lanishdir. Bu molekular, masalan, osh tuzi molekulasini **Na** va **Cl** atomlaridan iborat bo'lmay, balki **Na⁺** bilan **Cl⁻** ionidan iboratdir, ya'ni **NaCl=Na⁺+Cl⁻**



7.7-rasm. NaCl kristallarini suvda erigandagi dissotsialanish sxemasi (a) va gidratlangan ionlar (b)

Osh tuzi kristalli suvda eriganda suv molekulari dipoli Na⁺ ionini manfiy va Cl⁻ - ionini esa musbat qutblari bilan qurshab oladi. Natijada suv dipollari bilan ionlar orasida tortishish vujudga keladi (**ion - dipol bog'lanish**). Ion - dipol bog'lanish ta'sirida Na⁺ va Cl⁻ ionlarining o'zaro tortishishi kuchsizlanadi va ular orasidagi bog' uzilib Na⁺ va Cl⁻ ionlari bir-biridan ajraladi. 12.1-rasmda NaCl ning dissotsialanish sxemasi va gidratlangan ionlar sxemasi tasvirlangan.

Ionlar orasidagi tortishishning kuchsizlanishiga muhitning **dielektrik konstantasi** ta'sir qiladi. Ma'lumki, **Kulon qonuniga** ko'ra, zaryadlangan zarrachalarning o'zaro tortishish kuchi quyidagicha bo'ladi:

$$f = - \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2} \quad (6.21)$$

bunda, ϵ – dielektrik konstanta, e_1, e_2 – zaryad miqdori, r – ular o'rtasidagi masofa.

Demak, erituvchining dielektrik konstantasi (ϵ) qanchalik katta bo'lsa, unda erigan modda molekulasining ionlari orasidagi tortishish kuchi shunchalik ko'p

kamayadi, ya'ni erituvchining dielektrik konstantasi qanchalik katta bo'lsa, bu erituvchining ionlash qobiliyati shuncha kuchli namoyon bo'ladi. Suvning dielektrik konstantasi juda katta ($\epsilon^{298K} = 81,25^0 C$), shuning uchun elektrolitlar suvda yaxshi dissotsialanadi. HCN ($\epsilon^{298K} = 107$), HCOH ($\epsilon^{298K} = 57,0$)lar ham kuchli dissotsialovchi erituvchilar jumlasiga kiradi.

Moddalarning qutbliligi (polyarligi) bilan ularning dielektrik konstantasi orasida ma'lum bog'lanish bor: qutblilik oshgan sari dielektrik konstanta ham osha boradi. Shuning uchun erituvchining qutbliligi oshgan sari uning dissotsialanish xususiyati ham osha boradi.

Odatda elektrolitik dissotsialanish natijasida eritmalarda zarrachalar soni ortadi, ja'ni erigan molekullarga ionlar qo'shila boshlaydi. Dissotsialanish darajasi (α) qiymatini aniqlash V-bobda ko'rib chiqilgan edi va shunga binoan α ning qiymati (%) yoki mol qismlarda ifodalanadi. Uning qiymati erituvchi va elektrolit tabiatiga bog'liq bo'ladi. Agarda elektrolitni dissotsialanishidan hosil bo'lgan ionlar soni m deb belgilansa, u holda izotonik koeffitsient α bilan quyidagi tenglama bilan bog'lanadi:

$$i = 1 + \alpha(m - 1) \quad (6.22)$$

Shu tenglamaga ko'ra agar $\alpha = 1$ va $m = 2$ bo'lsa, unda $i = 2$ teng bo'ladi.

Moddalarning dissotsialanishiga yuqorida bayon etilganlardan tashqari, vodorod bog'lanish va donor – aktseptor bog'lanishning hosil bo'lishi ham katta ta'sir qiladi. Agar erituvchi elektrolit bilan vodorod bog' yoki donor – aktseptor bog' hosil qilsa, bunday erituvchilarning dissotsialovchi xossasi kuchli ifodalangan bo'ladi, H₂O va HF ning yaxshi dissotsialovchiligiga asosiy sabab, ularning vodorod bog'lanish hosil qila olishidir. Etil spirt bilan dinitrobenzolning dielektrik konstantasi taxminan baravar, lekin vodorod xlorid etil spirtida nitrobenzoldagiga qaraganda bir muncha yaxshi dissotsialanadi, chunki etil spirtida vodorod bog'lanish mavjuddir. Ma'lumki, suvning vodorod bog'ini hosil qilish xususiyati anchagina kuchli, shu sababli suvning, hatto, molekulyar kristallangan moddalarni ham dissotsialashga kuchi etadi. Erituvchilarning dissotsialash qobiliyatiga, ularning dielektrik konstantasidan tashqari, erigan modda bilan erituvchi orasidagi ta'sir natijasida oson

dissotsialanuvchi yangi molekula, kompleks birikma hosil bo'lishi ham ta'sir etadi.

NaCl da tayyor ion (Na^+ , Cl^-) mavjud bo'lib suvda eriganda bu ionlar bir-biridan ajralib ketadi, xolos. NaOH, H_2SO_4 , HNO_3 singari moddalarda ion yo'q, ion erish jarayonida hosil bo'ladi. Qutbsiz molekula (masalan, benzol) dissotsialanmaydi. Faqat qutbli molekulalargina dissotsialanadi, qutbli eruvchi modda bilan qutbli erituvchi molekulalarining dipollari o'rtasida dipol-dipol tortishuv vujudga keladi. Bunday ta'sir, ayniqsa qutblilik ortgan sari kuchayib boradi. Shuning uchun molekulalarda bir necha qutbli (polyar) bog' bo'lsa, bunday molekulalar o'zlaridagi eng kuchli qutblangan bog'ning uzilishi bilan dissotsialanadi. **NH_4OH va CH_3COOH** molekulasining ikkalasida ham OH gruppasi bo'lishiga qaramasdan NH_4OH molekulasida NH_4^+ va OH^- ionlariga, sirka kislotasi esa H^+ va CH_3COO^- ionlariga parchalanadi, chunki NH_4OH molekulasida $\text{NH}_4\text{-O}$ bog'i, CH_3COOH molekulasida esa O-H bog'lanishlarning qutbliligi boshqa bog'lanishlardagiga qaraganda kuchliroqdir.

Dissotsialanish jarayonini amalga oshirish uchun ma'lum energiya kerak bo'ladi. Yuqorida so'z yuritilgan kuchlar natijasida solvatlanish jarayoni sodir bo'ladi va bu jarayonda energiya ajralib chiqadi va dissotsialanish asosan ana shu energiya hisobiga boradi.

6.6. Eritmalarda ionlarning solvatlanishi va gidratlanishi

D.I.Mendeleevning eritmalarga oid gidratlar nazariyasini elektrolitik dissotsialanish nazariyasi bilan bog'lash kerakligini birinchi bo'lib 1891 yilda **I.A. Kablukov** aytgan edi. Elektrolitlarning kristall panjarasi yuzasidagi ionlar bilan erituvchi dipollari orasida **F** tortishish kuchi vujudga keladi:

$$F = -\frac{\mu e}{r^3} \quad (6.23)$$

bunda: e - ion zaryadi, r - ion bilan dipol orasidagi masofa, μ - dipol momenti. Bu kuch ta'sirida erituvchi molekulalari ion atrofida zich joylashadi, uni qurshab oladi, demak, erish erituvchining siqilishi bilan boradi. Natijada, ion erituvchi molekulalari bilan qurshalgan bo'ladi. Bu qursham - kompleks solvat (erituvchi suv bo'lganida

gidrat), bu hodisa esa **solvatlanish** (gidratlanish) deyiladi. Demak, gidratlanish jarayoni solvatlanish jarayonining xususiy xolidir. Solvatni kinetik jihatdan bitta modda, deb qarash kerak. Ion-solvat qavat bilan birgalikda harakat qiladi.

Solvat kimyoviy birikmadek ma'lum tarkibga ega emas. Solvat qavati, ya'ni bitta ionning erituvchining qancha molekulasi bilan qurshalgani bir qancha omillarga: ionning radiusi va zaryadi, eritmaning konsentratsiyasi, harorat va hokazolarga bog'liq. Ionlarning gidratlanishini bir qancha dalillar asosida isbotlab berilgan.

Kichik ionlar ko'p solvatlanib, qo'pollashganligi sababli sekin harakatlanadi. Ionning elektr potentsiali quyidagicha:

$$E = \frac{e}{r} \quad (6.24)$$

bu yerda; e - ion zaryadining miqdori, r - ionning radiusi.

Shunday qilib, ionning potentsiali uning radiusiga teskari proportsionaldir. Binobarin, ionning radiusi qanchalik kichik bo'lsa, u qarama-qarshi zaryadlangan zarrachaga shunchalik kuchli tortiladi. Shuning uchun, kichik radiusli ionlar katta radiusli ionlarga qaraganda kuchliroq solvatlanadi.

Ionlarning haqiqattan ham gidratlanishini bir qancha dalillar isbotlab berdi.

Ionlarning gidratlanish darajasi yoki gidratlangan suv molekularining miqdori elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash yoki **Stoks qonunini** ionlarga tadbiiq etish orqali, spektroskopik va boshqa usullar bilan aniqlanishi mumkin.

So'nggi vaqtlarda olib borilgan tekshirishlar solvatlanish hodisasining eritmalarda keng tarqalgan hodisa ekanligini, eritmalarda yuz beradigan turli jarayonlarda bu hodisaning katta ahamiyati borligini ko'rsatdi. Solvatlanish nazariyasini tadbiiq etish ko'pgina elektrokimyoviy jarayonlarning to'g'ri tushunilishiga yordam berdi.

Solvat qavatining mavjudligi, ya'ni ionning solvat qatlami bilan o'ralgani turli ionlarning bir-biriga tortishuvini kuchsizlantiradi va ularning qaytadan birlashib molekulaning hosil bo'lishini qiyinlashtiradi.

6.7. Dissotsialanish darajasi. Kuchsiz va kuchli elektrolitlar

Elektrolitlarning kuchi ularning dissotsialanish darajasi (α) yoki dissotsialanish muvozanat konstantasining (K_D) qiymati bilan belgilanadi. Dissotsialangan molekular sonining (mol) erigan modda molekularining umumiy soniga (mol) nisbati dissotsialanish darajasi deb ataladi. Dissotsialanish darajasini α bilan belgilasak, u quyidagicha bo'ladi:

$$\alpha = \frac{\text{dissotsiyalangan molekular (mol) soni}}{\text{erigan modda molekularining (mol) umumiy soni}} \quad (6.25)$$

hamma elektrolitlar dissotsialanish xususiyatiga qarab **kuchsiz va kuchli elektrolitlarga** bo'linadi.

Kuchli elektrolitlarga - kuchli kislotalar, kuchli asoslar va ko'pchilik tuzlar kiradi. Odatda, kuchli elektrolitlarning kristall panjarasi ionlardan iborat bo'ladi va ularda $\alpha > 0,3$ dan ortiq.

Kuchsiz elektrolitlarga - kuchsiz kislotalar, kuchsiz asoslar va ba'zi tuzlar (simob (II)-xlorid, simob (II)-sianid, ko'pchilik organik kislotalar, fenollar, aminlar, ba'zi anorganik kislota va asoslar) kiradi.

Kuchli elektrolitlar har qanday katta konsentratsiyada ham to'la dissotsialangan ($\alpha=1$) bo'ladi. Kuchsiz elektrolitlar qisman dissotsialanadi va ularda $\alpha < 0,03$ dan kam qiymatga egadir.

Kuchsiz elektrolitlarning kuchli suyultirilgan eritmalarida turli konsentratsiya ifodasini qo'llash mumkin, lekin konsentrlangan eritmalarda konsentratsiya ifodasini termodinamik aktivlik bilan almashtirish kerak.

Kuchsiz elektrolitlarda dissotsialanish darajasi - elektrolitlarning tabiatidan tashqari, eritmaning konsentratsiyaga, haroratga, erituvchining tabiatiga ham bog'liq.

Harorat ortishi bilan dissotsialanish darajasi oshadi. Agar kuchli va kuchsiz elektrolit eritmalar aralashmasi bo'lsa, kuchsiz elektrolitning dissotsialanish darajasi ancha kamayadi, kuchli elektrolitning dissotsialanish darajasi deyarli o'zgarmaydi. Masalan, kuchsiz elektrolit CH_3COOH kislota ning bir molyar eritmasiga kuchli elektrolit CH_2ClCOOH dan bir mol qo'shilsa, CH_3COOH ning dissotsialanish

darajasi taxminan 16 marta kamayadi. Aksincha, CH_2ClCOOH eritmasiga CH_3COOH qo'shilsa, CH_2ClCOOH ning dissotsialanish darajasi deyarli o'zgarmaydi. Shunga ko'ra, bunday elektrolit eritmalar dissotsialangan umumiy ion bersa, kuchsiz elektrolit CH_3COOH **CH_3COO^- atsetat ioni** hosil qiladi. Umumiy ion konsentratsiyasi kuchli elektrolit konsentratsiyasiga, CH_3COO^- konsentratsiyasi va CH_3COONa konsentratsiyasiga teng bo'ladi, ya'ni $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COONa}]$.

Dissotsialanish darajasining qiymati eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi, muzlash haroratining pasayishi, osmotik bosimning ortishi kabi xossalardan hisoblab chiqariladi.

Dissotsialanish darajasining qiymatini *i*-koeffitsient orqali ifodalash mumkin.

Masalan,

i-koeffitsient eritmaning molyar konsentratsiyasiga, dissotsialanish darajasiga, bir molekula dissotsialanganda hosil bo'lgan ionlar soni *n* ga teng bo'lsin. Bu vaqtda dissotsialanish natijasida hosil bo'lgan ionlarning molyar konsentratsiyasi $Cn\alpha$ ga, dissotsialanmagan molekulalar konsentratsiyasi $C - C\alpha = C(1 - \alpha)$ ga, demak, eritmadagi zarrachalarning molyar konsentratsiyasi $Cn\alpha + C(1 - \alpha)$ ga teng bo'ladi. Binobarin:

$$i = \frac{P_{\text{tajriba}}}{P_{\text{nazariy}}} = \frac{Cn\alpha + C(1 - \alpha)}{C}$$

Bu tenglamadan:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad \text{kelib chiqadi} \quad (6.26)$$

Binobarin elektrolitlar uchun ($n = 2$)

$$\alpha = i - 1$$

Shunday qilib, izotonik koeffitsient (*i*) orqali dissotsialanish darajasini aniqlash mumkin.

i - ni quyidagi tenglamalarning biridan foydalanib hisoblash mumkin:

$$\begin{aligned}
i &= \left(\frac{\pi_{\text{Э}}}{\pi_{\text{H}}} \right)_{\text{osmotikk bosim}} = \left(\frac{P_{\text{Э}}}{P_{\text{H}}} \right)_{\text{bug' bosimi}} = \\
&= \left(\frac{\Delta T_{\text{Э}}}{\Delta T_{\text{H}}} \right)_{\text{eritma muzlash haroratining pasayishi}} \\
&= \left(\frac{\Delta T_{\text{Э}}}{\Delta T_{\text{H}}} \right)_{\text{eritma qaynash haroratining oshishi}}
\end{aligned}
\tag{6.27}$$

BOB VII. ELEKTROKIMYO

7.1.ELEKTROLITLARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Ionlarning harakatchanligi va tashish soni

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik. Elektrolit eritmalarda mavjud bo'lgan ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi. Eritma orqali elektr oqimi o'tkazilganda bu ionlarning harakati tartibga tushib, ular katod hamda anod tomon elektr zaryadini tashib, eritmaning elektr tokini o'tkazishiga sababchi bo'ladi.

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini, ularning elektr tokini o'tishiga ko'rsatgan qarshiligi orqali ifodalash mumkin. Ma'lumki, o'tkazgichda kuzatilgan qarshilik (**R**)

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

bo'ladi, bunda:

l – o'tkazgichning uzunligi;

S – uning ko'ndalang kesim yuzasi;

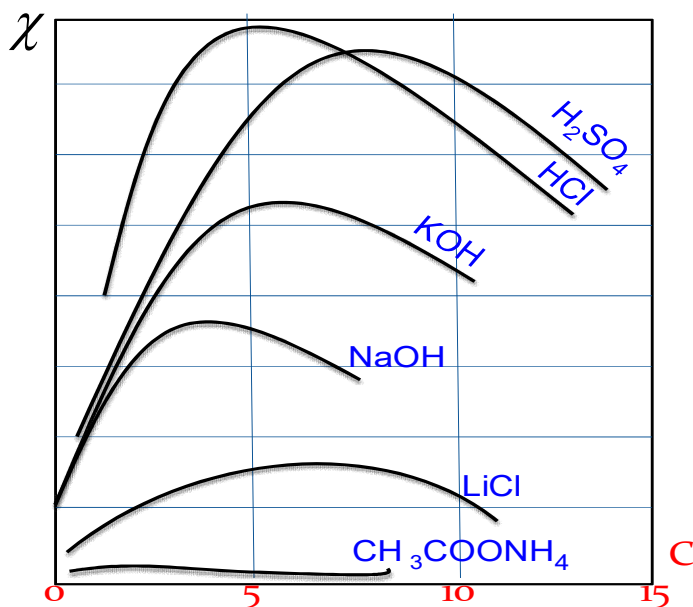
ρ – solishtirma qarshilik.

Kuzatilgan qarshilikni teskari qiymati kuzatilgan elektr o'tkazuvchanlikga tengdir, ya'ni $\lambda_{\text{kuz}} = \frac{1}{R}$. Xuddi shunga o'xshash holda

ρ -ning teskari qiymatiga, ya'ni $\frac{1}{\rho} = \kappa_c$ **solishtirma elektr o'tkazuvchanlik**

deyiladi. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik – bir-biridan 1 metr (1 sm) oraliqda va 1 m² (1 cm² yuzali) ikki tekis elektrodlar orasida joylashgan suyuqlikning elektr

o'tkazuvchanligidir. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik o'lchami $\text{OM}^{-1}\text{M}^{-1}$ ($\text{OM}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bilan ifodalanadi. Muayyan haroratda eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan elektr o'tkazuvchanlik dastlab ko'paya boradi. Ma'lum konsentratsiyadan so'ng esa, kamaya boshlaydi.



7.8–rasm. λ_c ni konsentratsiya bog'liqligi:

1- H_2SO_4 ; 2- HCl ; 3- KOH ; 4- MgSO_4 ; 5- CH_3COOH .

« λ_c -C»-egri chizig'ining maksimumdan o'tishiga asosiy sabab quyidagilardir: elektr o'tkazuvchanlik ionlarning soniga va ularning harakat tezligiga bog'liq. Konsentratsiya o'zgarishi bilan kuchsiz elektrolitlar ionining harakat tezligi deyarli o'zgarmaydi. Shunga ko'ra, kuchsiz elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanlik qiymati, asosan, ionlarning soniga bog'liq. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiya ortishi bilan ma'lum miqdorlarda oshib boradi (VIII.2. - rasm). Konsentratsiya ortishi bilan bir tomondan: ($C_{\text{ion}} = \alpha C_0$) muvofiq erigan modda molekulalarining soni ko'payishi bilan ionlarning soni ko'paysa, ikkinchi tomondan dissotsialanish darajasining kamayishi natijasida ionlarning soni kamayadi. Maksimumgacha birinchi effekt, so'ng ikkinchi effekt ustunlik qiladi.

Harorat ko'tarilishi bilan, asosan, quyidagi uch xil o'zgarish bo'ladi:

- 1) muhitning qovushqoqligi kamayadi,
- 2) ionlarning gidratlanishi pasayadi,

3) ionlarning harakat tezligi ortadi. Odatda, buning natijasida haroratning bir gradusga ko'tarilishi bilan suvdagi eritmalarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi **2-2,5** barobar ortadi.

Suyultirilgan elektrolit eritmalarni solishtirma elektr o'tkazuvchanligi (λ_c) ni haroratga bog'liqligi quyidagi tenglama bo'yicha ifodalanadi:

$$\lambda_{c(t)} = \lambda_{c(25^\circ C)} [1 + \alpha(t - 25) + \beta(t - 25)^2]$$

$$\beta = 0,0163(\alpha - 0,0174)$$

bunda- $\lambda_{c(25^\circ C)}$ -25°C dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, α va β - elektr o'tkazuvchanlikning harorat koeffitsientlari, kuchli kislotalarda $\alpha=0,0164$, kuchli asoslarda $\alpha=0,0190$, tuzlarda $\alpha=0,022$.

Bosim o'zgarishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyarli o'zgarmaydi. Masalan, bosim 2000 atmosferaga o'zgarganda sirka kislotasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi **0,6%** ga kamayadi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik. Yuqorida ko'rib o'tilganidek, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik eritma konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'zgaradi. Bu miqdorlarni oddiy ifoda bilan yozib bo'lmaydi. Amalda solishtirma elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanish ancha noqulaydir. Shuning uchun, ko'pincha ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdan foydalaniladi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik – bir-biridan 1 m (yoki 1 sm) uzoqlikdagi 1 m² (1 cm²) tekis yuzaga ega bo'lgan elektrodlar orasiga joylashib, tarkibida **1 kg-ekvivalent** (yoki 1g - ekvivalent) erigan modda bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik λ_e quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

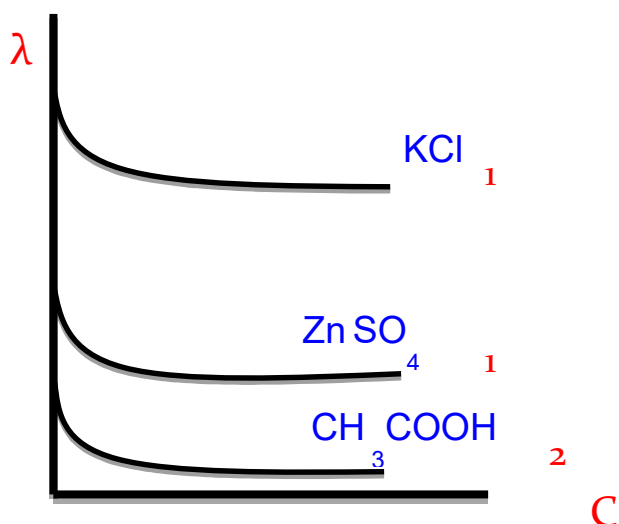
$$\lambda_e = \frac{\chi_c}{C} = \chi_c \cdot V; \quad V = M^3 \quad (7.1)$$

yoki

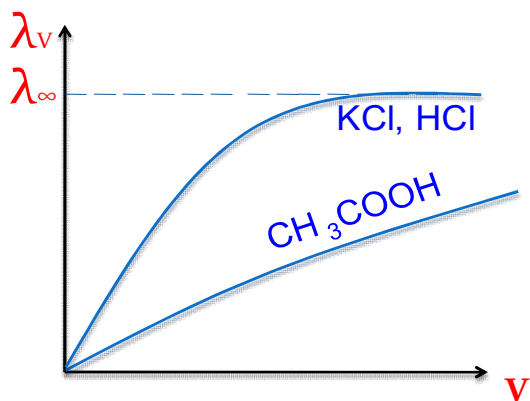
$$\lambda_e = \frac{\chi_c \cdot 1000}{C} = 1000\chi_c \cdot V; \quad V = l \quad (7.2)$$

bu yerda: **C** - eritmaning kg-ekv. Yoki g·ekv. bilan ifodalangan (normal) konsentratsiyasi, **V** - konsentratsiyaga teskari miqdor – eritmaning suyultirilganligi (1 kg-ekv yoki gr-ekv), ya'ni erigan modda tutgan eritma hajmi m³ (yoki litr bilan).

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning o'lchami $\text{OM}^{-1} \cdot \text{m}^2 / (\text{kg-ekv})$, yoki $\text{OM}^{-1} \cdot \text{cm}^2 / (\text{g-ekv})$ dir. Elektr o'tkazuvchanlikni 1 g-ekv moddaga nisbatan olinganligini nazarda tutib, o'lcham sifatida ba'zan, g-ekv tushirib qoldiriladi va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik $\text{OM}^{-1} \text{ m}^2$ ($\text{OM}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) bilan ifodalanadi. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ifodalarini bir-biri bilan taqqoslasak, quyidagi holni ko'ramiz. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikda hajm bir xil (m^3) qolib, **bu hajmdagi erigan moddaning miqdori o'zgaradi**. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikda esa aksincha, erigan moddaning miqdori bir xil (1 gramm-ekvivalent) qolib, **eritmaning hajmi o'zgaradi**. Tuzning, ya'ni eritmaning konsentratsiyasi oshishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik kamayadi (VIII.3-rasm). Shuni ham aytib o'tish kerakki, suyultirish bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning ortishi chegarasiz bo'lmaydi (VIII.4-rasm). Ma'lum suyultirishdan so'ng elektr o'tkazuvchanlikning ortishi to'xtaydi, chunki suyultirib borish bilan ionlar orasidagi masofa ortadi – ionlarning elektrodan-elektrodga ko'chish tezligi ortib boradi va shu bilan bog'liq ravishda λ_v ham ortadi. Kuchli elektrolitlarda bu juda tez, kuchsiz elektrolitlarda esa sekin sodir bo'ladi. Elektr o'tkazuvchanlikning doimiy bo'lib qolishiga sabab, eritmani qanchaga suyultirishdan qat'iy nazar erigan modda miqdori o'zgarmaydi (**1g - ekv**), ya'ni ionlar soni o'zgarmaydi.



7.1-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikka eritma konsentra siyasining ta`siri.



7.2-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning eritma suyultirilishi bilan o'zgarishi

Demak, konsentratsiya ortishi bilan eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi kamayadi. Eritmani suyultirish bilan uning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi ma'lum bir maksimum qiymatga erishadi, buni **cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik** (λ_{∞}) deyiladi.

Grafikdan ko'rinib turibdiki, kuchli elektrolitlarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi suyultirish bilan ortib, keyin o'zgarmay qoladi. Kuchsiz elektrolitlarda esa ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik tajriba to'xtamaguncha ortib boraveradi, ya'ni α ga bog'liq. Bundan

$$\lambda_{\alpha} = K \cdot \alpha \quad \alpha=1 \text{ bo'lsa, } K = \lambda_{\infty} \quad \lambda_{\alpha} = \lambda_{\infty} \cdot \alpha$$

$$\alpha = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\infty}} \text{ - bu nisbat eritmadagi elektrolitning haqiqiy dissotsiya-tsiyalanish}$$

darajasini bildiradi. Bu formula **Arrenius** tomonidan taklif qilingan bo'lib, tajriba asosida topilgan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanib, elektrolitning dissotsiatsiyalanish darajasini hisoblab topish imkonini beradi.

Kuchli elektrolitlarda bu nisbat $\frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\infty}}$ elektr o'tkazuvchanlik koeffitsienti deb

ataladi: $f = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\infty}}$ bilan belgilanadi.

Cheksiz suyultirilgandagi elektr o'tkazuvchanlik elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanliklarini xarakterlovchi muhim omildir.

Elektr o'tkazuvchanlikning molyar elektr o'tkazuvchanlik λ_M ifodasi ham bor. Bu ifodani λ_{α} dan farqi, konsentratsiyasi (C) molyar miqdorda bo'ladi, ya'ni:

$$\lambda_m = \frac{\lambda_c}{C} = \lambda_c \cdot V; (V = M^3)$$

$$\lambda_m = \frac{\lambda_c \cdot 1000}{c}; (V = l)$$

Tashish soni. Binar elektrolit eritmani ko'ndalang kesim yuzasi 1 m^2 (1 cm^2) bo'lgan silindrga solib, elektrodlar oralig'i 1 m (1 sm) masofaga ega deb faraz qilaylik. Eritmaning konsentratsiyasi C (kg-ekv yoki g.ekv), dissotsialanish darajasi α - bo'lsa, ionlarning konsentratsiyasi C_α bo'ladi. Bu elektrolit orqali elektr oqimi o'tib, kuchlanishning ayirmasi $E=I \cdot R$ bo'lsin; U - kationlarning harakat tezligi, V anionlarning harakat tezligi bo'lsin. Endi ionlar bir sekundda olib o'tgan elektr miqdorini hisoblab ko'raylik. Olib o'tilgan elektr miqdori (bizning sharoitimizda elektr oqimi zichligi) kation va anionlar olib o'tgan elektr miqdorining yig'indisiga teng. SI va eski o'lchov birliklarida

$$I = C\alpha FU + C\alpha FV \quad \text{ёкн} \quad I = (C\alpha FU + C\alpha FV)/1000 \quad (7.3)$$

bu erda, $(C\alpha)$ - ionlarning konsentratsiyasi bo'ladi. F -bir kg-ekv (gr-ekv) ionning olib o'tgan elektr miqdori bo'lib, **Faradey** qonuniga ko'ra taxminan ($9,65 \cdot 10^7$ klG/kg-ekv (96500) kulonga) teng: Bir kg-ekv ionning tashib o'tgan elektr miqdori Fu - bo'ladi; $(C\alpha)$ kg-ekv ionning tashib o'tgan elektr miqdori $(C\alpha)$ - teng bo'ladi. $C\alpha FU$ -kationlarning, $C\alpha FV$ -anionlarning olib o'tgan elektr miqdori.

Olib o'tilgan umumiy elektr miqdoridan:

$$n_+ = \frac{C\alpha FU}{C\alpha FU + C\alpha Fu} = \frac{U}{U + V} \quad (7.4a)$$

qismini kationlar,

$$n_- = \frac{C\alpha FV}{C\alpha FU + C\alpha FV} = \frac{V}{u + V} \quad (7.4b)$$

qismini esa, anionlar tashib o'tgan bo'ladi.

n_+ va n_- kation va anionlarning **tashish soni** deb ataladi. Shunday qilib, ionning tashish soni shu ion umumiy elektr miqdorining qancha qismini tashib o'tganini ko'rsatadi.

(7.4a) va (7.4b) tenglamalardan

$$n_+ + n_- = 1 \quad (7.5)$$

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{u}{V} \quad (7.6)$$

ekanligi ko'rinib turibdi. Tashish sonining ahamiyatini oydinlashtirish uchun elektr o'tkazuvchanlik mexanizmini tekshirib ko'raylik. Ma'lumki, metallardan (birinchi tur o'tkazgichlardan) elektr oqimi o'tganda, modda bir joydan ikkinchi joyga ko'chmaydi. Elektrolit eritmalaridan (ikkinchi tur o'tkazgichlardan) elektr oqimi o'tganda esa modda bir joydan ikkinchi joyga siljiydi.

Elektrolit eritma orqali elektr oqimi o'tkazilmaganda ionlar eritma hajmida bir tekis tarqalgan bo'ladi. Masalan, har qaysi qismda 10 dona kation va 10 dona anion bor, deb faraz qilaylik (a - holat). Kation va anionlarning tezligi $U:V=3:2$ kabi nisbatda bo'lsin. Eritma orqali elektr oqimi yuborilganda kationlar katodga, anionlar esa anodga tomon borishi natijasida ularning katod va anod qismlaridagi soni (konsentratsiyasi) o'zgaradi. Betaraf qismdagi ionlar soni esa o'zgarmay qoladi. Ma'lum vaqt birligi ichida katod qismidan anod qismiga 2 dona (π_a) anion kelganda, anod qismidan katodga 3 dona (π_k) kation qoladi (v holat). Natijada katod qismida ortiqcha kationlar soni 5 ga va anod qismida ortiqcha anionlar soni 5 ga teng bo'ladi. Bu ortiqcha (**5 ta ion**) ionlar elektrodda ajralib chiqadi (C-holat). Shunday qilib, ionlarning tezligi har xil bo'lishiga qaramay elektrolizda katod va anodda ekvivalent miqdorda modda ajralib chiqadi va ionlarning turlicha harakatda bo'lishi Faradeyning ikkinchi qonuniga xilof kelmaydi.

Ionlar elektr zaryadini tashiganida olib o'tilgan elektr miqdori ionlar soniga (konsentratsiyasiga), ularning harakat tezligiga va zaryadlariga to'g'ri proporsional bo'lib, kation va anionlar olib o'tgan elektr miqdorining yig'indisiga teng.

Elektroliz natijasida katod qismida 8 tadan, anod qismida esa 7 tadan ion qoladi, ya'ni katod va anod qismlarida elektrolit konsentratsiyasi o'zgaradi. Katod va anod qismlardan yo'qolgan har qaysi ionning sonini

P_k va P_a deb belgilasak:

$$P_k=10-8=2; \quad P_a= 10-7=3$$

bo'ladi. Umuman:
$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{u}{v} = \frac{P_a}{P_k}$$

va (VIII.27) tenglamaga muvofiq:
$$\frac{P_a}{P_k} = \frac{n_+}{n_-} \quad (7.7)$$

yoki
$$n_+ = \frac{P_a}{P_a + P_k}; \quad n_- = \frac{P_k}{P_a + P_k} \quad (7.8)$$

Shunday qilib, tashish soni elektrodlar qismida eritma konsentratsiyasining o'zgarishini o'lchash yo'li bilan aniqlanishi mumkin. Tashish soni, o'z navbatida, katod va anod qismida elektrolit konsentratsiyasining o'zgarishini ifodalaydi.

Elektrodlar qismida eritma konsentratsiyasining o'zgarishiga sabab faqat ionlar harakatigina emas, balki ionlar gidratlanganligidan ion bilan birga gidrat tarkibidagi suv ham harakat qiladi. Buning natijasida katod va anod qismlarida elektrolit konsentratsiyasi o'zgaradi.

Elektrodlar qismida eritma konsentratsiyasi ikki sabab bilan o'zgaradi, shunga muvofiq, tashish soni ham ikki xil bo'ladi: kuzatilgan tashish soni va chin tashish soni. Elektrodlar qismida eritma konsentratsiyasining o'zgarishini o'lchash bilan topilgan tashish soni kuzatilgan tashish soni deb ataladi.

Gidratlanish va boshqa sabab-dalillar hisobga olinib, ionlar harakati tezligi turlicha bo'lganidan, katod va anodda eritma konsentratsiyasining o'zgarishini o'lchash yo'li bilangina topilgan tashish soni chin tashish soni, deyiladi.

Harorat o'zgarishi bilan tashish soni juda kam o'zgaradi. Haroratning ko'tarilishi bilan ionlarning harakat tezligi tenglasha boradi. Natijada kation va anionning tashish soni bir-biriga yaqinlashadi.

Odatda kichik o'lchamdagi ionlarning tashish soni katta o'lchamdagi ionlarning tashish sonidan ortiq bo'ladi. Shu sababdan, kationlarning tashish soni anionlarning tashish sonidan kattadir.

Tashish soni elektrolit eritma konsentratsiyasi o'zgarishi bilan bir oz o'zgaradi.

Ionlarning harakatchanligi. Elektrolit eritmalarda ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi va undan elektr toki oqimi o'tkazilsa ionlarni harakati yo'nalishi ma'lum tomonga o'zgaradi. Elektr tokini eritmadagi tez harakatga ega bo'lgan ion tashib

o'tadi. Odatda cheksiz suyultirilgan suvli elektrolit eritmalaridagi ionlarni absolyut harakat tezligi (v) 0,0004 da 0,0008 $\text{cm}^2 \text{b}^{-1} \text{sek}^{-1}$ qiymatlar oralig'ida bo'ladi. Eng yuqori harakat tezligiga gidroksoniy (H_3O^+) va gidroksil (OH^-) ionlari egadir, ya'ni ularni tezligi 25°C da $v_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,003625$, $v_{\text{OH}^-} = 0,002048$ ga teng. Yuqorida ionlar olib o'tgan umumiy elektr oqimi miqdori:

$$I = (C\alpha F U + C\alpha F v) \text{ ga teng}$$

ekanligini ko'rgan edik. Bunda elektr toki oqimining zichligi oqim kuchi – I ga teng. Om qonuniga ko'ra:

$$I = \frac{E}{r} = E\lambda_c$$

bo'ladi. Ikkinchi tomondan tajriba shartiga binoan $E=1\text{b}$.

$$\text{Demak: } \lambda_c = C\alpha F U + C\alpha F v \quad (7.9)$$

tenglamaning ikki tomonini C ga bo'lsak:

$$\lambda_c = \alpha(FU_o + FV_o) = \alpha F(U_+ + V_-) \quad (7.10)$$

bo'ladi. Kuchli elektrolit va suyultirilgan kuchsiz elektrolitlarda $\alpha = 1$ bo'ladi.

Ion tezligi eritmadan o'tayotgan elektr toki oqimining kuchlanishiga (E) va eritma temperaturasiga proporsionaldir. $E=1$ va $T_q=298^0 \text{ K}$ bo'lganda ionlar tezligi ionlarning absolyut tezligi deb ataladi va U_0 , V_0 bilan belgilanadi. Demak, $\alpha=1$ bo'lganda, $\lambda_s, \lambda_\infty$ ga teng bo'ladi. Shunga binoan $\alpha=1$ bo'lganda (7.40) tenglamadan

$$\lambda_\infty = F U_0 + F V_0 \quad (7.11)$$

bo'ladi. (VIII.46, VIII. 47) tenglamalardan

$$\lambda_s = \alpha \lambda_\infty \cdot \frac{U + V}{U_0 + V_0} = \alpha \lambda_\infty f_\lambda$$

$f_\lambda = \frac{U + V}{U_0 + V_0}$ elektr o'tkazuvchanlik koeffitsientidir. Suyultirilgan kuchsiz

elektrolit eritmalarida $f_\lambda = 1$ bo'ladi va bu xil eritmalar uchun

$$\alpha = \frac{\lambda_s}{\lambda_\infty} \quad (7.12)$$

Shunday qilib, eritmaning dissotsiyalanish darajasi elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash yo'li bilan ham aniqlanishi mumkin. $\lambda_+ = F U_0$, $\lambda_- = F V_0$ deb olsak (VIII.47)

tenglamadan

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-} \quad (7.13)$$

bo'ladi, bu yerda λ_{+} , λ_{-} kation va anion harakatchanganligi. Shunday qilib, cheksiz suyultirilgan kuchsiz elektrolit eritmalarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi kation bilan anionning harakatchanligi yig'indisi ($\lambda_{+} + \lambda_{-}$) ga teng (**Kolraush qonuni**). Bu qonun **ionlarning mustaqil harakatlanish qonuni** deb ham ataladi.

Ionlarning harakatchanligi, ya'ni ion tezligining 1kg-ekvivalent (1 gramm-ekvivalent) ion tashib o'tgan zaryad miqdoriga (F) ga ko'paytmasi 1 kg-ekv (gr-ekv) ionning vaqt birligida 1m masofaga olib o'tgan miqdori bo'ladi. Demak, kation va anionlarning vaqt birligi ichida tashib o'tgan elektr miqdori, ularning elektr o'tkazuvchanliklari deb ham ataladi.

Ionlarning harakatchanligi ma'lumotnomalarda berilgan bo'ladi. Ulardan foydalanib tenglamadan eritmalarni cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblab chiqish mumkin. λ_{+} , λ_{-} lar qiymatini ma'lumotnomalardan ham topish mumkin bo'ladi.

Ionlar tezligining o'zaro nisbati $\left(\frac{U}{V}\right)$ maydonning kuchlanishi (E) ga deyarli bog'liq

emas. Demak, $\frac{U}{V} = \frac{\lambda_{+}}{\lambda_{-}}$ va (VII. 57) tenglamaga muvofiq:

$$\frac{\lambda_{+}}{\lambda_{-}} = \frac{U}{V} = \frac{n_{+}}{n_{-}} = \frac{1-n}{n_{-}} \quad \text{bundan} \quad \frac{\lambda_{+}\lambda_{-}}{\lambda_{-}} = \frac{1}{n_{-}}$$

yoki

$$n_{-} = \frac{\lambda_{-}}{\lambda_{+}\lambda_{-}}; \quad n_{+} = \frac{\lambda_{+}}{\lambda_{+}\lambda_{-}}$$

bo'lganligi uchun

$$\lambda_{-} = n_{-}\lambda_{\infty}; \quad \lambda_{+} = n_{+}\lambda_{\infty} \quad (7.14)$$

Shunday qilib, ionlarning tashish soni va eritma cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi orqali ham ionlarning harakatchanligini hisoblab topish mumkin bo'ladi.

Eritma haroratining ko'tarilishi bilan ionlarning harakatchanligi oshadi. Bu o'zgarish quyidagicha ifodalanadi:

$$\lambda_{+}(\lambda_{-}) = Ae^{-\theta/RT} \quad (7.15)$$

bu yerda: R - gazlarning universal doimiysi; T - absolyut harorat, A - haroratga bog'liq bo'lmagan doimiy son, Q - suvdagi eritmalarda (H^+ va OH^- - ionlardan boshqa ionlar uchun) taxminan 15,06 kJ ga teng. Harorat ko'tarilishi bilan qovushqoqlikning kamayishi va eritma cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning λ_∞ ortishi (bu miqdorlarning temperatura koeffitsientlari) taxminan tengdir. Demak, eritma cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning qovushqoqlikka ko'paytmasi istalgan haroratda o'zgarmas kattalikdir:

$$\lambda_\infty \cdot \eta = const \quad (7.16)$$

Bu tenglama **Valden – Pissarjevskiy** qoidasi nomi bilan ma'lum. Bundan ko'rinadiki, qovushqoqlikning kamayishi bilan ionlarning harakatchanligi kuchayadi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga qarab o'zgarishi miqdor jihatidan **suyultirish qonuni** bilan ifodalanadi. Agar (VIII.10) tenglamasiga

$\alpha = \frac{\lambda_3}{\lambda_\infty}$ ning qiymatini qo'ysak:

$$K = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{C\lambda_3^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_3)} \quad (7.17)$$

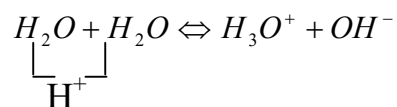
yoki

$$\lambda_3 = \frac{K}{2C} \left(\sqrt{1 + \frac{4C}{K}} - 1 \right) \lambda_\infty \quad (7.18)$$

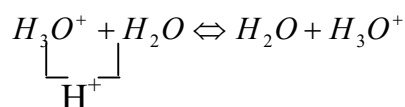
Bu tenglama **Ostvaldning suyultirish qonuni** yoki to'g'ridan-to'g'ri suyultirish qonuni deb ataladi. Bu qonun ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik λ_∞ ni eritma konsentratsiyasi bilan o'zgarishini ifodalaydi.

H_3O^+ va OH^- ionlardan boshqa ionlarning harakatchanligi $T=291^0$ K (18° C) da $10-70 \text{ Om}^{-1}$ chamasi bo'lsa, H^+ ning harakatchanligi $300,6 \text{ Om}^{-1}$ ga, OH^- niki esa 171 Om^{-1} ga teng. Vodorod ionni eritmada yalang'och (H^+) holda emas, balki gidroksoniy - H_3O^+ ionni ko'rinishida bo'ladi. H_3O^+ ionni esa boshqa ionlar singari gidratlangan bo'ladi. Shunga ko'ra, uning effektiv radiusi (ya'ni gidrat qavatni hisobga olganda) boshqa ionlarning, ya'ni ular bilan bir o'lchamda bo'lishi kerak edi. Shunga ko'ra, vodorod ionning katta harakatchanlikka ega bo'lishini, uning tez harakat qilishi bilan tushuntirib bo'lmaydi. Bunga quyidagilar sabab:

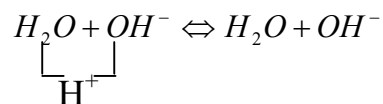
suvning dissotsialanishi quyidagicha boradi:



Proton bir suv molekulasidan ikkinchi suv molekulasiga o'tadi. Hosil bo'lgan gidroksoniy ioni esa tartibsiz harakat qilib, o'z navbatida atrofidagi suv molekulariga proton beradi:



Eritmaga elektr toki oqimini yuborib, potentsiallar farqi vujudga keltirilganda, bu harakat elektr maydoni o'qi bo'ylab yo'naladi, ya'ni proton katod tomon harakat qiladi. Shunday qilib, elektr zaryadini gidroksoniy ioni emas proton tashiydi. Protonning radiusi kichik bo'lganligidan, u juda tez harakat qiladi. Lekin katodgacha kelmasdan ikki molekula o'rtasida xarakatlanadi, bir molekuladan ikkinchi molekulaga «sakrab» harakatlanadi. Shunday qilib proton estafeta ko'rinishida harakat qiladi. Xuddi shunday OH⁻ anod tomon harakat qiladi.



reaksiyasi natijasida proton suv molekulasidan gidroksidga o'tadi. Proton estafeta holatida harakat qiladi. Elektronning asosiy qismi shu holatda tashiladi. Yuqoridagi reaksiyalar shu qadar tez boradiki H₃O⁺ va OH⁻ ionlari taxminan 10⁻¹¹ sek ichida mavjud bo'la oladi. H₃O⁺ va OH⁻ ionlarining o'zi ham katod va anod tomon harakat qiladi va elektrodga yetib keladi. Lekin bunda tashib o'tilgan elektr miqdori boshqa xil ionlarniki kabi bo'ladi.

7.2. ION KUCHI

Suyultirilgan elektrolit eritmalarda ionlarning o'rtacha aktivlik koeffitsienti eritmada mavjud bo'lgan ionlarning tabiati, xili va boshqa xossalariga bog'liq bo'lmasdan eritmaning ion kuchiga bog'liqdir.

Ion kuchi (I) eritmadagi ionlar konsentratsiyasi (C) bilan shu ionlar zaryadi miqdorining (Z) kvadrati ko'paytmasining yig'indisini yarmiga teng:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad \text{yoki} \quad I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (7.19)$$

Masalan, 1000 g suvda 0,01 mol CaCl_2 va 0,1 mol Na_2SO_4 erigan bo'lsa unda ion kuchi:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33 \quad \text{ga teng bo'ladi.}$$

Eritmaning ion kuchi ionlar aktivligiga ta'sir qiladi. Ma'lum miqdorda suyultirilgan elektrolit eritmaning aktivlik koeffitsienti faqat uning ion kuchiga bog'liq bo'lib, eritmadagi ionlarning xiliga bog'liq emas (ion kuchi qoidasi). Bu qoidaga eritmaning ion kuchi qiymati 0,2 mol/l dan kam bo'lgandagina rioya qilinadi. Bu qoidadan quyidagi xulosani chiqarish mumkin: ayrim ionlarning aktivlik koeffitsienti (γ_+ va γ_-) faqat eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lib, ion kuchi bir xil bo'lgan eritmalarda, ulardagi ionlarning xilidan qat'i nazar, bir xil qiymatga ega bo'ladi. Ayrim ionlar aktivlik koeffitsientining turli ion kuchidagi qiymati ma'lumotnomalarda berilgan.

Mavzularni chuqur o'zlashtirish va nazorat qilish uchun savollar

1. Eritma deb qanday sistemaga aytiladi?
2. Eritmalar hosil bo'lishi haqidagi fizik va kimyoviy nazariyalar haqida nimalar bilasiz?
3. Partsial mol kattaliklar nima va ularni ahamiyati qanday?
4. Rayl qonunlari.
5. To'yingan bug' bosimining pasayishi va eritma qaynash haroratining ortishi, eritma muzlash haroratining pasayishi orasida qanday bog'liqlik mavjud?
6. Krioskopik va ebulioskopik konstantalarning son qiymatlari nima bilan aniqlanadi?
7. Erituvchi va eritmalarning muzlash va qaynash haroratlari haqida nimalar bilasiz?
8. Eritma osmotik bosimining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi pasayishi bilan bog'liqligining matematik ifodasi qanday ifodalanadi?
9. Izotonik koeffitsient nima?

10. Bir xil molyal konsentratsiyali saxaroza va natriy xlorid eritmalarining muzlash haroratining pasayishi bir xil bo'ladimi? Javobingizni izohlang.
11. Erigan modda molekulyar massasini qanday usullarda aniqlash mumkin? Bunda Raul qonuni qanday qo'llaniladi?
12. Gazlarning suyuqlikda erishiga bosim qanday ta'sir etadi?
13. Harorat ortishi bilan gazlarni suyuqliklarda erishi kamayishini izohlang.
14. Taqsimlanish qonuning ahamiyatini tushuntiring.
15. Elektrolitik dissotsiatsiyalanish nazariyalari (Arrenius, Kablukov va boshqalar).
Dissotsiatsiyalanish darajasi. Uning konsentratsiyaga bog'liqligi.
16. Birinchi va ikkinchi tur o'tkazgichlar.
17. Elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi va u qanday o'lchov birliklarda o'lchanadi?
18. Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi qanday omillarga bog'liq?
19. Idish sig'imining qarshiligi.
20. Nima sababdan eritma qarshiligini aniqlashda o'zgaruvchan tokdan foydalaniladi?

BOB VIII. KOLLOID KIMYO FANINING MAQSADI VA VAZIFASI, RIVOJLANISH TARIXI.

DISPERS SISTEMALAR VA ULARNING SINFLANISHI

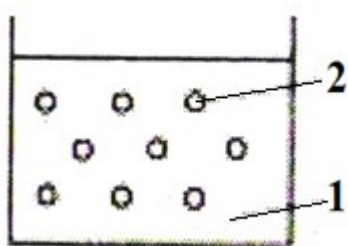
Kolloid kimyo fani geterogen texnologik jarayonlarning nazariy asosi bo'lib, bu jarayonlarda sirt hodisalar va dispers sistemalar hal qiluvchi ahamiyatga egadir. Hozirgi paytda birorta kimyoviy texnologiya yo'ki dispers sistemalar ishlatilmasin.

Kolloid kimyo fanini o'qitishdan maqsad bizni o'rab turgan borliqning asosiy qismi geterogen sistemalardan iborat deb qarab, unda boruvchi jarayonlarni kolloid kimyo qonuniyatlariga asoslangan holda o'rgatish va tushintirishdan iboratdir.

Dispers sistemalar va sirt hodisalar haqidagi ta'limot texnikada sanoat, qishloq xo'jaligi, tabiatni muhofaza qilish, suvlarni tozalash va geologiya, tuproqshunoslik, biologiya, meditsina va farmatsevtikada alohida ahamiyat kasb etadi.

Kolloid kimyo fanini dispers sistemalar va sirt hodisalarning fizik-kimyosi deb qarash mumkin. **Kolloid kimyo - sirt hodisalarini va dispers sistemalarni fizik-kimyoviy, reologik hamda mexanik xossalarini o'rganadigan fanidir.**

Demak, kolloid kimyoni o'rganadigan obyektlari dispers sistemalaridir. **Biror moddaning mayda zarrachalarini boshqa modda ichida tarqalishidan hosil bo'lgan sistema dispers sistema** deyiladi. Dispers so'zi lotincha dispergere, ya'ni tarqalmoq, bo'lak-bo'lak bo'lib ketmoq so'zidan kelib chiqqan. Maydalanib tarqalgan modda zarrachalari dispers faza, ular tarqalgan modda esa dispersion muhit deb nomlanadi.



8.1.-rasm. 1-dispersion muhit, 2-dispers faza.

Dispers sistemalar prof. N.P.Peskov tomonidan 1930 yillarda ta'riflangan ikki belgi bilan chin eritmadan farq qiladi. Ulardan biri disperslik va ikkinchisi geterogenlikdir.

Disperslik dispers faza zarrachalarini o'lchamlari turlicha bo'lishidir. Dispers sistemalarning geterogenligi esa, sistemadagi zarrachalar orasida chegara sirti borligidir, ya'ni ikki fazadan- dispers faza va dispersion muhitdan tashkil topgan. Ma'lumki, chin eritma gomogen sistema bo'lib, erigan modda molekula yoki ionlari va erituvchi orasida sirt chegara yo'q.

Dispers faza zarrachalari qattiq, suyuq yoki gazsimon agregat holatlarda bo'lishi mumkin. Shu sababli dispers sistemalarning xillari nihoyatda ko'p. Kapillyar-g'ovak moddalar ham dispers sistemalar jumlasiga kiradi. Dispers sistemalar tabiatda juda ko'p tarqalgan, ular texnikada turli-tuman jarayonlarda keng qo'llaniladi. Atrof-muhitimizda mavjud barcha narsalar - tuproq, yog'och, tabiiy suv, turli-tuman oziq-ovqat mahsulotlari, rezina, bo'yoq va hokazolarning hammasi dispers sistemalarga misol bo'la oladi. Olamni o'zi ham dispers sistemadir: barcha planetalar, yulduzlar va kometalar dispers faza bo'lib, koinotni dispersion muhit deb qarash mumkin.

Dispers sistemalarda dispers faza zarrachalari katta sirtga ega bo'lganligi sababli ularning sirtidagi atom yoki molekulalari hossalari jihatidan zarrachalar ichidagi atom yoki molekulalardan farq qiladi, chunki ular sirt tomondan moddaning boshqa molekulalari bilan tortilmaydi. Ko'pincha kolloid eritmaning sirt qavati uning ichki

qavatidan hatto tarkib jihatidan farq qiladi. Shunga ko'ra kolloid kimyo uch muhim muammoni o'rganadi: 1) dispers faza sirtida sodir bo'ladigan hodisalarni o'rganish; 2) dispers sistemalarning mavjudlik va baqarorlik sharoitlarini o'rganish; 3) dispers faza va dispersion muxit chegara sirtida kuzatiladigan elektrokinetik hodisalarni o'rganishdan iborat.

Dispers sistemaning barqarorligi dispers faza zarrachalarining katta-kichiklikligiga (disperslik darajasiga) bog'liq bo'ladi. Barcha dispers sistemalar zarrachalarining katta-kichiklikligiga qarab to'rt sinfga bo'linadi: 1) dag'al dispers sistemalar; 2) o'rtacha dag'al (mikrogeterogen) dispers sistemalar; 3) kolloid (ultramikrogeterogen) dispers sistemalar va 4) chin (molekulyar yoki ionli) eritmalar.

Dag'al dispers sistemaning dispers faza zarrachalarini ko'z bilan ko'rish mumkin, o'rtacha dag'al dispers sistemalarning dispers faza zarrachalarini biologik mikroskop yordamida ko'rish mumkin. Kolloid zarralarni odatdagi mikroskopda ko'rib bo'lmaydi, chunki modda kolloid sistemalarda juda kichik zarrachalarga qadar maydalangan holda bo'ladi. Ularni ultramikroskop yoki elektron mikroskopda ko'rish mumkin. Kolloid zarrachalar filtr qog'oz teshiklaridan o'tib ketadi, lekin o'simlik yoki hayvon organizmidagi membranalardan o'tmaydi. Kolloid sistemaning dispers fazalari juda kichik o'lchamga ega bo'lib, dispersion muhitdan ma'lum sirtlar bilan ajralgan mustaqil fazani tashkil etadi. Shuning uchun kolloid sistemalarni ultramikrogeterogen dispers sistemalar deb ham qaraladi.

Ko'pchilik olimlar kolloid eritmalarini o'rganish natijasida kolloid eritmalar odatdagi haqiqiy eritmalariga o'xshaydi, lekin ulardan faqat o'z zarrachalari o'lchamining katta bo'lishi bilangina farq qiladi, degan xulosa chiqardilar. Shuning uchun katta molekulyar massaga ega bo'lgan yuqori molekulyar moddalarning eritmalarini ham kolloid sistemalar bilan birga o'rganish ma'qul deb topilgan.

Shunday qilib, **kolloid kimyoning vazifasi yuqori disperslikka ega bo'lgan geterogen sistemalarni, bu sistemalardagi sirt hodisalarini va yuqori molekulyar moddalarning eritmalarini o'rganishdan iborat.** O'rtacha dag'al dispers sistemalar ham kolloid kimyoning o'rganadigan obyektlar jumlasiga kiradi.

Endi kolloid kimyoning rivojlanish tarixi haqida to‘xtab o‘tamiz. Kolloidlar haqidagi amaliy ma’lumotlar hatto Aristotel (Arastu) va alkimyogarlarning ishlarida uchraydi. Qadim zamonlardayoq kolloid-kimyoviy jarayonlar Xitoyda, Hindistonda, Misrda, Rimda, O‘rta Osiyoda, qadimgi Rus mamlakatida ovqat tayyorlash, teri pishirish, matolarni bo‘yash va boshqa ishlarda qo‘llanilib kelgan.

Tomsan Grem kolloid kimyoga asos solgan olim hisoblanadi. 1861 yilda u erigan moddalarni pergament qog‘oz orqali suvga o‘tish (diffuziyalanish) hodisasini tekshirib, kristall moddalarning (osh tuzi, shakar) eritmaları yaxshi diffuziyalanishini, lekin alyuminiy gidroksid, rux gidroksid va boshqa metallarning gidroksidlari, yelim, albumin, jelatina, kraxmal kabi moddalar juda zaif diffuziyalanishini aniqladi. Grem eritmaları yaxshi diffuziyalangan moddalarni kristalloidlar deb, yomon diffuziyalangan va kristall tuzilishga ega bo‘lmagan moddalarni kolloidlar deb atadi (kolloid so‘zi grekcha «kollo», ya’ni yelim so‘zidan olingan). Gremning fikricha, kristalloidlar suvda eriganda chin eritmalar, kolloidlar eriganda esa kolloid eritmalar hosil bo‘ladi. Grem kolloid eritmalarını olish va tozalash usullarini ishlab chiqdi. Uning ba’zi usullaridan hozirda ham foydalaniladi. Grem ta’limotiga binoan kristalloidlar kolloidlardan katta farq qiladi. Lekin 1868 yilda Borshchev kolloid moddalar kristall holida ham bo‘lishi mumkinligini isbotlab berdi. So‘ngra rus olimi P.P.Veymarn Gremning fikrlari tor ma’noga ega ekanligini isbotladi. U kolloid holatda 200 dan ortiq modda tayyorlab, har qanday modda ham sharoitga qarab kolloid holida ham, kristalloid holatda ham bo‘la olishini ko‘rsatdi.

Shunday qilib, har qanday modda ham ba’zi sharoitda kolloid eritma, ba’zi sharoitda esa chin eritma hosil qilishi mumkin. Masalan, osh tuzi suvda eriganda chin eritma hosil qiladi, lekin osh tuzini benzoldagi kolloid eritmasini hosil qilish mumkin; sovun suvda eriganda kolloid eritma hosil bo‘ladi, lekin sovunni spirtida eritib, uning chin eritmasini tayyorlash mumkin. Demak, kolloid holat materiyaning o‘ziga xos alohida holatidir.

Gremdan avval bu sohada M.V. Lomonosov, Berselius, Selmi, Musin-Pushkin, Faradey, I.G. Borshchev va boshqalar ham ish olib borganlar.

Masalan, 1762 yilda M.V. Lomonosov iviqlar ustida ish olib bordi. U oltinning kolloid eritmasidan foydalanib rangli shishalar tayyorladi. 1797 yilda Musin-Pushkin simob metalining kolloid eritmasini hosil qildi. 1908 yilda rus olimi F.F.Reys loy suspenziyalarining elektr xossalarini tekshirgan. 1889 yilda Sabaneyev kolloid eritmalarning muzlash temperaturalarini o'lchash asosida kolloid zarrachalarning «molekulali» massalarini aniqladi. Rus olimi Shvedov 1889 yilda jelatina eritmasi misolida kolloid sistemalarning mexanik struktura xossalarini tekshirdi. XIX asrning boshlarida Broun tomonidan dispers faza zarrachalarining tartibsiz harakatini kashf etilishi kolloid kimyoning rivojlanishida katta ahamiyatga ega bo'ldi.

1906-1908 yillarda Smoluxovski va Eynshteyn kolloid sistemalardagi Broun harakati va diffuziya nazariyasini yaratib, kolloid kimyoni nazariy jihatdan boyitdilar. Perren, Svedberg, Ilin kabi olimlar Eynshteyn va Smoluxovski nazariyasining to'g'riligini tajribada tasdiqladilar.

D.I.Mendeleyev kolloid kimyoni tabiat haqidagi bilimlarning porloq istiqbolga ega bo'lgan yangi tarmog'i deb qaradi. U o'zining «Kimyo asoslari» nomli kitobining birinchi nashrida (1871 yil) «Kolloid kimyo masalalari fizika va kimyoning barcha sohalari uchun ilg'or va qudratli ahamiyat kasb etishi muqarrar» deb yozgan.

Kolloid kimyoning taraqqiyotida mashhur olim A.V.Dumanskiyni ham xizmati katta, u kolloid eritmalarning qovushqoqligini, elektr o'tkazuvchanligini, optik xossalarini o'rgandi.

Prof. N.P.Peskov kolloid sistemalarning barqarorlik nazariyasini taklif qildi, akademik P.A.Rebinder va uning shogirdlari kolloid dispers va dag'al dispers sistemalarda bo'ladigan adsorbsiya hodisalarini, shuningdek, ularning struktura-mexanik xossalarini tekshirdilar.

Kolloid va yuqori molekulali sistemalarni o'rganishda V.N.Kargin, B.V.Deryagin, I.I.Jukov, Z.A.Rogovin, S.M.Lipatov, akademik I.V.Petryanov-Sokolov, I.F.Yermolenko, F.D.Ovcharenko, K.S.Ahmedov, X.U.Usmonov, H.R.Rahimov, E.O.Oripov va boshqa olimlarning xizmatlari katta.

O'zbekistonda kolloid kimyo sohasidagi dastlabki tadqiqotlar 1918 yil 12 mayda Munavvarqori Abdurashidxonov boshchiligidagi jadid-ma'rifatchilar tashabbusi bilan

ta'sis etilgan universitetning (o'sha davrda Turkiston Davlat universiteti deb nomlangan) noorganik kimyo kafedrasida o'tkazilgan. Rasmiy adabiyotlarda 1920 yili universitetning pedagogik, ilmiy-tadqiqot va xo'jalik sistemasini tashkillashtirish Moskva universiteti rektoratiga yuklatilganligi to'g'risidagi davlat dekretiga asosan Turkiston davlat universiteti tashkil topgan deb hisoblangan. Turkiston davlat universitetining o'quv va ilmiy laboratoriyalariga asos solgan asbob-uskunalar orilgan eshelonlar Toshkentga jo'natilgan. Turkiston davlat universitetining kimyo fakultetini va fakultet qoshida ochilgan ilmiy-tadqiqot laboratorisini tashkillashtirishda professor S.N.Naumov xizmati katta ekanligini e'tirof etish lozim. Uning sayi harakati tufayli fakultet laboratoriyalarining jihozlanishi sobiq SSSR markaziy oliygohlarining a'lo darajali laboratoriyalaridan qolishmagan.

O'zbekiston tuproqlari va loylarining kolloid kimyoviy tadqiqotlari O'rta Osiyo Davlat universitetining kimyo fakultetida B.G.Zaprometov tomonidan yuqorida qayd etilganidek noorganik kimyo kafedrasida boshlab yuborilgan.

1937 yili B.G.Zaprometov mustaqil "Kolloid kimyo" kafedrasini tashkil qilgan.

Kafedrada kolloid kimyoviy tadqiqotlarning rivojlanishi shartli ravishda uchta asosiy bosqichlarga ajratish mumkin:

Birinchi bosqich (XX asr 30-40 yillar) – ikkilamchi kolloid sistemalarni sintetik zol, gel hamda tuproq, loy va bo'yoqlarning tabiiy dispersiyasini o'rganish;

Ikkinchi bosqich (XX asr 50-60 yillar) – sintetik yuqori molekulali birikmalar va ular makromolekulalarining turli tabiatga ega bo'lgan eritmalarda o'zaro bog'lanish yuzasidan tadqiqotlarning rivojlanishi;

Uchinchi bosqich (50-yildan shu kunga qadar) suvda eriydigan polielektrolitlar va yuqori molekulali sirt faol moddalar olish, ularni o'rganish va tadbiiq etish bo'yicha ilmiy tadqiqotlarni rivojlanishi.

Kolloid zarrachalar tuzilishini, ularning cho'kma hosil qilishda va koagulyantlar ta'sirida o'zaro bog'lanishini, shuningdek gel va boshqa kolloid sistemalarning mexanik hususiyatlarini o'rganishga katta e'tibor qaratilishi bilan mazkur tadqiqotlarni boshqalardan ajratib turardi.

Birinchi bosqichda ikkilamchi kolloid sistemalarni tekshirish sintez qilingan

dispers faza zarrachalari manfiy va musbat zaryadlangan zol va gellarda hamda tabiiy dispersiya sistemalarda – loy, tuproq va mineral bo‘yoqlarda ham olib borildi.

Kolloid zarrachalar tuzilishini, ularning cho‘kindi hosil qilishda va koagulyantlarda o‘zaro bog‘lanishi xususiyatlarini, shuningdek gel va boshqa kolloid tuzilmalarning tuzilma-mexanik xususiyatlarini o‘rganishga katta e‘tibor qaratilishi mazkur tadqiqotlarni boshqalardan ajratib turardi.

40-yillardan boshlab (2-bosqich) “Kolloid kimyo” kafedrasida K.S.Axmedov o‘z shogirdlari bilan O‘zbekistonda birinchi bo‘lib yuqori molekularli moddalarning eritmalarining Fizik-kimyoviy xususiyatlarini muntazam o‘rgana boshladilar, bunda makromolekulalarning bir biri bilan va erituvchining molekularli bilan molekularlaro bog‘lanishi kuchiga, erituvchida bo‘kishi va erishi natijasida sistemani shakllanishi va jarayonda makromolekulalarning o‘zaro ta’siri natijasida gel hosil bo‘lishiga alohida e‘tibor qaratildi.

Kolloid kimyo rivojlanishining uchinchi bosqichida (50-yillardan boshlab) mahalliy xom ashyo va sanoatning turli tarmoqlari: yog‘- moy, kimyo, metallurgiya, elektrokimyo va boshqalar chiqindilari asosida elektrolit va sirt faol xususiyatli suvda eriydigan yuqori molekularli birikmalar olishga qaratilgan ilmiy-tadqiqot ishlari rivojlantirildi.

Ushbu davrda sirt hodisalariga, polielektrolit va yuqori molekularli sirt faol moddalar olish va ularning eritmalarini fizik-kimyoviy va mexanik hossalarni chuqur o‘rganishga e‘tibor qaratilgan. Shu tariqa 60-yillarda Toshkent davlat universitetining Kolloid kimyo kafedrasida oldindan ma’lum xususiyatlarga ega bo‘lgan turli materiallar olish maqsadida dispers sistemalarining texnogen xususiyatlarini sirt faol moddalar va polielektrolitlar yordamida boshqarishga ilmiy asos solindi.

Kolloid sistemalar turmushda va sanoatda g‘oyat katta ahamiyatga ega. O‘simlik va hayvonlar organizmining asosiy tarkibiy qismlari (oqsil, qon v boshqalar) kolloid holatda bo‘ladi. Sintetik kauchuk, sun‘iy ipak, plastmassa va hokazolar ishlab chiqarish texnologiyasi ham kolloid kimyo yutuqlariga asoslanadi.

Sun‘iy ipak va sintetik materiallar (kapron, lavsan va boshqalar) ishlab chiqarishda bo‘kish, koagulyatsiya, adsorbsiya va boshqa kolloid-kimyoviy

jarayonlar katta ahamiyatga ega. O‘simliklardan olingan tolalarni, hayvonlardan olingan junni, sintetik tolalarni bo‘yash uchun kerakli bo‘yoqlar ham kolloid sistemalar holida bo‘ladi. Charm tayyorlash sanoatida terini bo‘ktirish, kullash, oshlash, kuldan yuvish va hokazo jarayonlar kolloid kimyo usullarga asoslangan. Metallurgiyada, kulolchilik ishlarida, sement, plastmassa, sun‘iy toshlar, rangli shisha, qog‘oz, sovun, surkov moylar, lak ishlab chiqarishda hamda texnikaning boshqa sohalarida, meditsina va qishloq xo‘jaligida kolloid-kimyoviy jarayonlarning ahamiyati nihoyatda katta.

Dispers sistemalar va ularning sinflanishi

Dispers fazani dispersligini miqdoriy ifodalash uchun zarracha o‘lchamining teskari qiymatidan foydalaniladi:

$$D = \frac{1}{a} \quad (8.1)$$

bu yerda D – disperslik, a – dispers faza zarrachasining ko‘ndalang kesim uzunligi, masalan, sferik zarracha uchun a sifatida diametr, kub shaklidagi zarracha uchun kubning qirrasi uzunligi olinadi. Zarrachaning o‘lchami qancha kichik bo‘lsa, sistemaning disperslik darajasi shuncha katta bo‘ladi.

Dispers fazani disperslikni darajasini ifodalashning ikkinchi usuli uning solishtirma sirt yuzasi S_{sol} bilan ham ifodalash mumkin. Buning uchun quyidagi formulalardan foydalaniladi:

$$S_{sol} = \frac{S}{V} (M^{-1}) \text{ yoki } S_{sol} = \frac{S}{m} \left(\frac{m^2}{kg} \right) \quad (8.2)$$

bu yerda S – dispers faza yuzasi, m – dispers faza massasi. Disperslikni ifodalashda asosan ikkinchi formula qo‘llaniladi; dispers sistemalar uchun solishtirma sirt $10 \cdot 10^6$ m^2/kg atrofidagi qiymatlarni tashkil etadi. Agar solishtirma sirtning qiymati 10^3 dan ortiq bo‘lmasa, bunday holda biz dag‘al dispers sistemaga ega bo‘lamiz. Bular jumlasiga suspenziya, emulsiya va kukunlar kiradi.

Kolloid sistemalarda dispers fazaning o‘lchami $10^{-7}m$ atrofida (yoki undan kichik) bo‘lgani uchun kolloid zarrachalarning solishtirma sirti qiymatga ega bo‘ladi.

Demak kolloid dispers sistemalar yuqori disperslik bilan xarakterlanadi; lekin dispers sistemalarni sinflarga ajratishda faqat disperslikning o'zini asosiy belgi deb ham bo'lmaydi. U bilan birga boshqa xossalari ham nazarda tutish kerak.

Barcha dispers sistemalarni biror bir belgisiga ko'ra sinflarga ajratib, ularni hossalari alohida o'rganish maqsadga muvofiqdir. Kolloid kimyoda dispers sistemalarni sinflarga bo'lishda ularning bir quyidagi belgilari asos qilib olinib, ular uch sinfga bo'lingan:

1) dispers faza zarrachalarining o'lchamiga ko'ra (disperslik darajasiga), 2) dispers sistemalarning agregat holatiga, 3) dispers faza va dispersion muhit orasida mavjud bo'lgan o'zaro ta'sirlariga ko'ra.

Dispers faza zarrachalarining katta-kichikligiga qarab dispers sistemalar dag'al dispers, o'rtacha dispers va yuqori dispers sistemalarga ajratiladi. Ular 1-jadvalda keltirilgan.

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.

8.1-jadval

Dispers faza zarrachalarining o'lchamiga ko'ra sinflanishi

Dispers sistemasining nomi	Dispers faza zarrachalarining o'lchami, nm ($1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$)
1. Dag'al dispers sistemalar. Dispers faza zarrachalarini ko'z bilan ko'rish mumkin	10^3 nm dan katta (10^{-6} m)
2. O'rtacha dag'al dispers sistemalar yoki mikroheterogen dispers sistemalar. Dispers faza zarrachalarini oddiy mikroskopda ko'rish mumkin (suspensiya, aerozol va emulsiyalar).	$10^2 - 10^3 \text{ nm}$ ($10^{-6} - 10^{-7} \text{ m}$)
3. Yuqori dispers sistemalar yoki ultramikroheterogen dispers sistemalar yohud kolloid dispers sistemalar. Dispers faza zarrachalarini ultramikroskopda yoki elektron mikroskopda ko'rish mumkin.	$1 - 10^2 \text{ nm}$ ($10^{-7} - 10^{-9} \text{ m}$)

V.Ostvald dispers sistemalarni dispersion muhitni agregat holatiga qarab sinflarga bo'lishni taklif qildi. Ulardan birida dispersion muhit rolini gaz bajarsa,

ikkinchisida suyuqlik va uchinchisida qattiq modda bajaradi. Shuning uchun dispers faza va dispersion muhitning agregat holatiga qarab dispers sistemalar 3 xil turda bo'lishi mumkin:

1. G – G	2. G – S	3. G – Q
S – G	S – S	S – Q
Q – G	Q – S	Q – Q

Bu yerda G – gaz holatidagi modda; S – suyuq modda; Q – qattiq modda. Birinchi o'ringa dispers faza, ikkinchi o'ringa esa dispersion muhit qo'yilgan.

Bu sistemalarning birinchisi, ya'ni G – G gomogen sistemadir, chunki gazga gaz qo'shilsa, ular o'rtasida (odatdagi sharoitda) hech qanday chegara sirt hosil bo'lmaydi. Shu sababli u dispers sistemalar jumlasiga kirmaydi.

Zollarni atashda dispersion muhitni hosil qiluvchi moddaning tabiati asos qilib olinadi; dispersion muhiti suv bo'lgan zol–gidrozol, dispersion muhiti organik moddadan iborat zol–organozol deyiladi (xususan, alkazol, benzozol kabi nomlar ham uchray turadi). Agar dispersion muhitni gaz tashkil etgan bo'lsa, bunday zol aerozol deb ataladi. Tuman, bulut va tutun aerozollar jumlasiga kiradi. Suyuq dispersion muhitga ega bo'lgan zollar liozollar deb ataladi (grekcha lios– suyuqlik so'zidan kelib chiqqan).

O'zaro aralashmaydigan suyuqlikning suyuqlikdagi dag'al dispers sistemasi emulsiya, qattiq dispers fazaning suyuqlikdagi dag'al dispers sistemasi suspenziya deyiladi.

Dispers sistemalarning yuqorida aytilgan barcha turlari 8.2-jadvalda keltirilgan (bu javdalga chin eritmalar kiritilmagan).

Endi uchinchi xil sinflanishni qarab chiqamiz.

Dispers faza zarrachalari bilan dispersion muhit molekullari orasidagi bog'lanishga qarab, kolloid sistemalar liofob va liofil' kolloidlar degan ikki guruhga bo'linadi (bu atamalar grekcha «lio»- eritaman, «fobos»- qo'rqinch va «fileo» -yaxshi ko'raman so'zlaridan kelib chiqqan). Agar dispersion muhit suv bo'lsa, liofob, liofil so'zlari o'rnida gidrofob va gidrofil so'zlari ishlatiladi.

Dispers sistemalarga misollar

Dispersion muhitning agregat holati	Dispers fazaning agregat holati	Sistemaga misollar
gaz	qattiq	Tutun va chang
gaz	suyqlik	Bulut va tuman
suyuqlik	qattiq	Suspenziyalar, qattiq zarrachalarning suyuqlikdagi kolloid eritmaları
suyuqlik	gaz	Ko‘piklar
suyuqlik	suyuqlik	Emulsiyalar: sut, suvdagi yog‘, neftdagi suv, benzindagi suv emulsiyalari va hokazo
qattiq	gaz	Pemza, penoplastlar, mikrog‘ovakli jismlar
qattiq	suyuqlik	Gellar yoki iviqlar
qattiq	qattiq	Qotishmalar, qattiq kolloid eritmalar (rangli shishalar)

Liofob kolloidlarda dispers faza dispersion muhit molekulari bilan kuchli bog‘lanmaydi, shu sababli liofob zollarning zarrachalari alohida molekulalardan iborat bo‘lmay, balki bir qancha molekularning agregatini (to‘plamini) tashkil qiladi. Bu sistemalarda kolloid zarrachalarning o‘lchamlari dispersion muhit molekularning o‘lchamlaridan bir necha marta katta bo‘lganligi uchun kolloid zarracha bilan suyuqlik orasida chegara sirt paydo bo‘ladi. Shu sababli liofob kolloid dispers sistemalar beqaror bo‘ladi. Barqarorlikni oshirish uchun yana uchinchi modda-stabilizator (molekulali yoki elektrolit) ishtirok etishi lozim. Ular liofob ultramikroheterogen dispers sistemalar ham deb ataladi.

Gidrofob kolloid dispers sistemalarga oltin, platina, kumush, oltingugurt zollari, suvda erimaydigan asosli va amfoter oksidlar, suvda erimaydigan asoslar va suvda erimaydigan tuzlarning gidrozollari misol bo‘ladi.

Liofil kolloidlarda dispers faza zarrachalari dispersion muhit zarrachalari bilan kuchli bog‘lanadi, ya’ni eriydi va ayni suyuqlikda hech qanday uchinchi moddaning (stabilizatorning) ishtirokisiz barqaror bo‘ladi. Liofil kolloidlarga oqsil, jelatina, pepsin, kauchuk va boshqa barcha yuqori molekularli moddalarning eritmalari kiradi.

P.A.Rebinder ta’biricha, termodinamik jihatdan barqaror kolloid-dispers sistemalarni liofil kolloidlar jumlasiga kiritish kerak. Ular dispersion muhitda (erituvchida) o‘z-o‘zidan hosil bo‘lganligi uchun jarayon davomida $\Delta G < 0$ yoki $\Delta S > 0$. Shuning uchun termodinamik jihatdan beqaror dispers sistemalarni liofob kolloidlar deb atash lozim.

«Liofob», «lioofil», «gidrofob», «gidrofil» atamalar dispers faza va dispersion muhit zarrachalari orasidagi bog‘lanishlarni xarakterlash uchun ishlatilmoqda.

Ko‘pchilik olimlar dispers sistemalarni quyidagicha uch sinfga bo‘lishni tavsiya qiladilar:

1. Xaqiqiy kolloid dispers sistemalar (nodir metallarning va suvda erimaydigan metall oksidlarining, tuzlarning va asoslarning gidrozollari).

2. Yarim kolloid sistemalar (sirt aktiv moddalar va yuqori molekularli moddalarning (oqsillar, polisaxaridlar, kauchuklar, poliamidlar va boshqalar).eritmalari.

3. Mikroeterogen dispers sistemalar (emulsiyalar, suspenziyalar, aerezollar).

Dispers sistemalarni xalq xo‘jaligida, kimyo va oziq-ovqat sanoatlarida, qishloq xo‘jaligida va turmushda ahamiyati g‘oyat kattadir. O‘simlik va hayvonlar organizmining asosiy tarkibiy qismlari (oqsil, qon va boshqalar) kolloid holatda bo‘ladi. Sintetik kauchuk, sun‘iy ipak, plastmassa va hokazolar ishlab chiqarish texnologiyasi ham kolloid kimyoning yutuqlariga asoslanadi.

Sun‘iy ipak va sintetik materiallar (kapron, lavsan va boshqalar) ishlab chiqarishda bo‘kish, koagulyatsiya, adsorbsiya va boshqa kolloid-kimyoviy jarayonlar katta ahamiyatga ega. Tabiiy, sun‘iy va sintetik tolalarni bo‘yash uchun kerakli bo‘yoqlar ham kolloid sistemalar holida bo‘ladi. Charm tayyorlash sanoatida terini bo‘ktirish, oshlash, yuvish va boshqa jarayonlar ham kolloid kimyo usullariga asoslangan. Metallurgiyada, kulolchilik ishlarida, sement, plastmassa, sun‘iy toshlar,

rangli shisha, qog'oz, sovun, surkov moylar va lak ishlab chiqarishda hamda farmatsiyada kolloid kimyoning ahamiyati nihoyatda katta.

Qishloq xo'jaligida ishlatiladigan ko'pgina kimyoviy preparatlar suspenziya, emulsiya va aerezollar holida ishlatiladi.

8.2. SIRT HODISALAR VA ULARNING KOLLOID KIMYODAGI AHAMIYATI

8.2. SIRT HODISALARNING SINFLANISHI

Sirt hodisalarni o'rganish sirt qavat tarkibi, uning xossalari, tuzilishi, sirtta ta'sir etuvchi kuchlar, sirt energiyasi, sirtta moddaning yig'ilishi (adsorbsiya) sirtni ho'llanish, flotatsiya, kapillyar bosim, sirtlarda kimyoviy potensial va bug' bosimining o'zgarishi, fazalar qoidasining dispers sistemalar uchun qo'llanilishi kabi mavzularni o'z ichiga oladi.

Sirt hodisalarni sinflarga bo'lishda sirt qavat qanday ekanligiga e'tibor beriladi. O'zaro bir-biriga tegib turgan fazalar orasidagi chegara sirt qavatlar moddalarining agregat holatiga qarab quyidagi sinflarga bo'linadi:

1. Gaz-suyuqlik; 2. Gaz-qattiq jism; 3. Suyuqlik-suyuqlik; 4. Suyuqlik- qattiq jism; 5. Qattiq jism-qattiq jism.

Sirt hodisalarni sinflarga ajratishda termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan tenglamasidan foydalanish ancha qulaylik tug'diradi. Darhaqiqat, bu tenglamani sirt qavat uchun quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin:

$$\Delta G = -SdT + VdP + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (8.3)$$

bu yerda, ΔG – izobar potensial (Gibbs energiyasining o'zgarishi), S – entropiya, V – hajm, σ – sirt taranglik, S – sirt yuzasi, μ_i - komponentlarning kimyoviy potentsiali, n_i – i komponentning mollar sonlari, φ – elektrod potensial, q – zaryad miqdori. Tenglama (II.3) Gibbs energiyasining o'zgarishi harorat, mexanik, kimyoviy va elektr energiyalar o'zgarishining algebraik yig'indisi ekanligini ko'rsatadi. Bu tenglamadan yana shuni ko'rish mumkinki, sirt energiyasi issiklikka, mexanik energiyaga, kimyoviy energiyaga va elektr energiyalariga aylana oladi. Demak, sirtta besh hil hodisalar sodir bo'lish imkoniyati mavjud. Bularning

hammasida sirt energiya boshqa tur energiyaga aylanishi mumkin. Energiyaning bu aylanishlari: disperslik darajasi o'zgarishi adsorbsiyani (moddalarning sirtida yig'ilishi) moddaning kimyoviy reaksiyalarga kirishish qobiliyatini, adgeziyani (ya'ni turli xil formalarga oid moddalarning molekulari orasidagi o'zarotortishish kuchlarining namoyon bo'lishi), kogeziyani (ya'ni bir tur fazaga oid modda molekulari orasidagi o'zaro tortishish kuchlari) va elektr qavati potensialini o'zgarishiga olib keladi.

Ikki faza orasida barqaror chegara sirt mavjudligining asosiy sharti – erkin sirt energiyasining musbat ishorali bo'lishidir. Agar bu energiyaning qiymati manfiy ishorali (yoki nol) bo'lsa, chegara sirt mavjud bo'lmaydi, bunda tasodifiy fluktuatsiyalar tufayli bir faza ikkinchi fazaga qo'shilib ketadi.

8.3. SIRT QAVATNING UMUMIY XARAKTERISTIKASI

Suyuq yoki qattiq jismlardan iborat sistemalardagina fazalararo sirtlar mavjud bo'la oladi. Suyuq yoki qattiq gomogen fazalarning ichki tuzilishi o'zgarishi bilan sirt qavat shakli va xossalari o'zgaradi.

Suyuqlik molekulari doimo harakatda bo'lgani uchun sirtida bug'lanish, kondensatlanish kabi hodisalar to'xtovsiz sodir bo'lib turadi; binobarin, suyuqlik sirti doimo yangilanib turadi.

Molekulalararo kuchlar mavjud bo'lganligi uchun suyuqlik ma'lum qalinlikdagi sirt qavat hosil qiladi. Sirt qavatning qalinligi bir necha molekula diametrlari kattaligiga teng. Suyuqlik molekulari doimo harakatda bo'lganligi uchun suyuqlikning sirt qavati ekvipotensial, ya'ni sirdagi barcha nuqtalar birdek potensial energiyaga ega bo'ladi.

Qattiq jism sirti dastlab qanday shaklda hosil bo'lgan bo'lsa, uzoq vaqt o'sha shaklda qoladi. Uning zarrachalari faqat u qadar sezilarli bo'lmagan tebranma harakat qilishlari sababli qattiq jism sirti g'adir-budur bo'ladi va uzoq vaqt o'z shaklini saqlab qoladi. Qattiq jism sirti ekvipotensiallik xossani namoyon qila olmaydi. Binobarin, qattiq va suyuq fazalar orasidagi sirtning shakli asosan qattiq jism shakliga bog'liq bo'ladi. Suyuqlik- suyuqlik (ikkita suyuqlik) orasidagi sirt qavat ikki

qismdan iborat: uning bir qismi birinchi suyuqlikda, ikkinchisi esa ikkinchi suyuqlikda bo‘ladi.

8.2-jadval

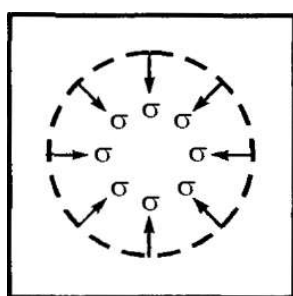
1 sm³ jism maydalanganda umumiy va solishtirma sirtning ortishi

Kubning qirrasini, sm	Kublar soni (dona)	Umumiy sirt, sm ²	Solishtirma sirt, sm ⁻¹
1	1	6	6
10 ⁻¹	10 ³	6·10	60
10 ⁻²	10 ⁶	6·10 ²	600
10 ⁻³	10 ⁹	6·10 ³	6000
10 ⁻⁴	10 ¹²	6·10 ⁴	60000
10 ⁻⁷	10 ²¹	6·10 ⁷	6·10 ⁷ (6000 m ² /sm ³)

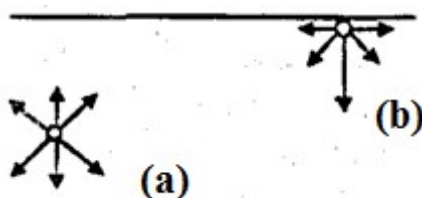
8.4. SUYUQLIKNING SIRT TARANGLIGI VA TO‘LIQ SIRT ENERGIYASI

Suyuqlikning ichki qismidagi molekulani boshqa molekulalar hamma tomondan bir xilda tortib turadi va barcha kuchlar bir-birini muvozanatlaydi.

Lekin suyuqlik sirtida turgan molekulani suyuqlik ichidagi qo‘shni molekulalar kuchliroq tortadi, gaz fazadagi molekulalar o‘sha molekulani juda oz kuch bilan tortadi.



(a) va suyuqlik



8.3-Rasm. Sirt taranglik kuchini yuzaga kelish sxemasi. Molekulani suyuqlik ichidagi sirti-dagi holati (b).

Shu sababli suyuqlik sirtida turgan molekulalar mumkin qadar suyuqlik ichiga kirishga intiladi. Boshqacha aytganda, suyuqlik o‘z sirtini mumkin qadar kamaytirishga intiladi. Demak, suyuqlik sirtini kattalashtirish uchun ish sarf qilish kerak. Aksincha, suyuqlik sirti kamayganida energiya ajralib chiqadi. Demak,

suyuqlikning sirt qavati ma'lum energiya zapasiga ega. U suyuqlikning sirt energiyasi (ΔG) deyiladi.

$$\Delta G = \sigma \cdot S \quad (8.4)$$

$S=1\text{sm}^2$ bo'lsa, $\Delta G = \sigma$ bo'ladi.

Demak, suyuqlik sirt yuzasini 1sm^2 kattalashtirish (yoki kamaytirish) uchun sarflanadigan zarur energiya miqdori (yoki bajariladigan ish) shu suyuqlikning sirt taranglik koeffitsiyenti yoki to'g'ridan-to'g'ri sirt tarangligi deyiladi.

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlariga muvofiq sirt taranglik izobar potensialning, o'zgarmas harorat, o'zgarmas bosim, o'zgarmas mollar soni va o'zgarmas zaryad bo'lgan taqdirdagi fazalararo sirtga nisbatan hosilasidir:

$$\sigma = \left(\frac{\partial \Delta(G)}{\partial S} \right)_{T,P,n_i}$$

Sirt taranglikning o'lchamligi sirt birligiga to'g'ri keladigan energiya miqdori bilan ifodalanadi: SGS sistemasida erg/sm^2 bilan; SI sistemada Joul/m^2 bilan yoki $\text{erg-dina}/\text{sm}$ bo'lganligi uchun sirt taranglik dina/sm yoki nyuton/m bilan ifodalanadi. $1\text{Joul}/\text{m}^2=1000\text{erg}/\text{sm}^2$; $1\text{N}/\text{m}=1000\text{dina}/\text{sm}$ ekanligini ham nazarda tutish kerak.

Sirt taranglikning kelib chiqish sababi suyuqlik molekulari orasidagi bog'lanishdir. Ayni modda molekulari orasidagi bog'lanish qancha kuchli bo'lsa, ularning sirt tarangligi shuncha katta qiymatga ega bo'ladi. Bundan quyidagi xulosa kelib chiqadi: qutbli suyuqliklarning suyuqlik-gaz chegaradagi sirt tarangligi qutbsiz suyuqliklarning sirt tarangligidan katta bo'ladi. 8.3-jadvalda ba'zi moddalarning sirt tarangliklari keltirilgan.

Jadvaldan ko'ramizki, suyuqliklar ichida simob eng katta sirt taranglikka ega, undan keyin suv va organik moddalar turadi, siqilgan gazlar esa eng kichik sirt taranglikka ega.

Suyuqliklarda sirt taranglikning harorat koeffitsiyenti $\frac{d\sigma}{dT}$ kritik haroratgacha o'zgarmas qiymatga ega. Kritik haroratga yetganda suyuq va gaz fazalar orasidagi farq yo'qolib sirt taranglik nolga teng bo'lib qoladi. Suyuqlik – suyuqlik sistemada ham, kritik erish haroratda (ya'ni ikkala suyuqlik bir-birida cheksiz eruvchan bo'lib

qolgan haroratdan keyin) sirt taranglik nolga teng bo‘lib qoladi. D.I.Mendeleyev 1860 yilda (havo bilan chegaralangan) suyuqliklarning sirt tarangligining haroratga bog‘liq ravishda o‘zgarishiga asoslanib, suyuqliklarda kritik harorat mavjudligini oldindan aytdi; Endryus uni 1869 yilda tajribada isbot qilishga muvaffaq bo‘ldi.

8.3-jadval

Ba’zi moddalarning havo bilan chegaradagi sirt tarangligi $\left(\frac{\text{erg}}{\text{sm}^2}\right)$

Modda	t°, C	σ	Modda	t°, C	σ
Suyuq geliy	-270	0,22	Chumoli kislota	25	36,8
Suyuq azot	-193	8,27	Osh tuzi	803	113,8
Suyuq ammiak	10	24,25	Anilin	25	43,2
Geksan	25	17,9	Suv	25	71,95
Uglerod (IV) xlorid	25	25,02	Qo‘rg‘oshin	350	442,0
Benzol	25	28,2	Oltin	700	1207,6
Uglerod (IV) sulfid	25	31,5	Platina	2000	1819,0
Etil spirt	25	22,1			

Sirt taranglik harorat o‘zgarishi bilan (kritik haroratdan ancha past haroratlarda intervalida):

$$\sigma_i = \sigma_0 - at \quad (8.5)$$

(II.5) tenglamaga muvofiq to‘g‘ri chiziq bo‘ylab kamaya boradi. Bu tenglamadan

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_p = \text{const} \text{ va } \frac{d^2\sigma}{dT^2} = 0 \quad (8.6)$$

kelib chiqadi.

Agar sirt qavatni xarakterlovchi kattaliklar uchun termodinamikadan Gibbs-Gelmgols tenglamasi $\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p$ ni tatbiq qilsak:

$$u = \sigma - T\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) \quad (8.7)$$

tenglamaga ega bo‘lamiz. Bu yerda u – sirtning to‘liq energiyasi. Agar tenglama (II.7) ni harorat bo‘yicha differensiallasak:

$$\frac{du}{dT} = \frac{d\sigma}{dT} - T \frac{d^2\sigma}{dT^2} \text{ yoki } \frac{du}{dT} = 0 \quad (8.8)$$

Binobarin, tenglama (II.5) qo'llanila oladigan haroratlar chegarasida suyuqlik sirtining umumiy energiyasi haroratga bog'liq emas. Ana shu xususiyati uchun ham sof suyuqliklarning solishtirma sirt energiyasi molekulararo kuchlarni xarakterlashda eng muhim kattaliklardan biri hisoblanadi. Masalan, suv 20°C da $\sigma = 72,75 \text{ erg/sm}^2$; $u = 118,0 \text{ erg/sm}^2$ (u ning bu qiymati 4°C dan 100°C ga qadar o'zgarmaydi). Yana shuni ham aytib o'tish kerakki, suyuqlikning sirt tarangligi sirt yuzasini 1 sm²ga o'zgartirishda bajarilgan ish Gibbs energiyasining o'zgarishiga tengdir: $-\Delta G = A$ bundan $A = -\sigma$

Sirt taraglik bilan sistemani entropiyasi orasidagi bog'lanishni ham aniqlash mumkin:

$$\Delta G = \sigma \cdot \Delta S \quad (8.9)$$

bu yerda ΔS sirtning o'zgarishi.

Termodinamikaning $\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p = -S$ ifodasini qo'llab, tenglama (2.9) asosida yangi sirt hosil bo'lishida entropiya o'zgarishi uchun quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\Delta S = -\Delta S \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_p \quad (8.10)$$

Agar $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ni nazarda tutsak, yangi sirt hosil bo'lishi uchun entalpiya o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Delta H = \Delta S \left[d - T \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_p \right] \quad (8.11)$$

$\frac{d\sigma}{dT}$ tenglama (2.10) ga asoslanib, yangi sirt paydo bo'lishida entropiya qanday o'zgarishi haqida fikr yurita olamiz. Darhaqiqat, $\frac{d\sigma}{dT} < 0$ (ya'ni harorat oshganida sirt taranglik kamayganligi) uchun $\Delta S > 0$ bo'ladi. Demak, yangi sirtning hosil bo'lishi entropiyaning kattalashuvi bilan sodir bo'ladi. Bu jarayon vaqtida sistema tashqi

muhitdan energiya yutadi. Yuqori dispers holatdagi mahsulot hosil bo'lishida ΔH ning qiymati bir necha kJ/mol ga teng bo'lishi mumkin. Masalan, yuqori dispers holatdagi natriy bromidning hosil bo'lish entalpiyasi kristall natriy bromidning hosil bo'lish entalpiyasidan 14,22 kJ/mol kichik. Xulosa qilib aytganda, yangi sirtning hosil bo'lish jarayoni termodinamik jihatdan o'z-o'zicha sodir bo'ladigan jarayondir.

Sirt taranglik suyuqlikning qutblanishini ham xarakterlaydi. Bu yerda qutblanish deganda molekular kuch maydoni intensivligini tushunmoq kerak. Lekin suyuqliklarning qutblanishini xarakterlovchi kattaliklar (dipol moment M , qutblanuvchanlik α , muhitning dielektrik konstantasi ϵ bilan σ orasida oddiy ifoda ko'rinishidagi bog'lanish mavjud emas.

8.5. BIR-BIRIDA ERIMAYDIGAN SUYUQLIKLAR SIRT CHEGARASIDAGI SIRT TARANGLIK

Havo bilan yoki o'zining bug'i bilan chegaralangan fazaning sirt tarangligi qiymatini xarakterlashda gaz fazaning ta'sirini hisobga olmaslik mumkin. Lekin bir-biriga to'yingan ikki suyuqlik sirtlari orasidagi fazalararo sirt taranglik qiymatini xarakterlashda esa, albatta ikkinchi fazaning molekulari kuch maydonini nazarga olish kerak, chunki fazalararo sirt taranglik ikkala fazadagi molekulararo kuch maydonlarining intensivliklari orasidagi ayirmaga bog'liq.

G.N.Antonov 1907 yilda bir-birida qisman eriydigan suyuqliklar orasidagi sirt tarangliklarni o'lchash asosida quyidagi taqribiy qoidani topdi: o'zaro to'yingan ikki suyuqlik fazalariaro sirt taranglik o'sha suyuqliklarni havo bilan chegaralangan holatdagi sirt tarangliklari ayirmasiga teng. Uni quyidagi formula bilan ifodalash mumkin:

$$\sigma_{s_1-s_2} = \sigma_{s_1-g} - \sigma_{s_2-g}$$

Bu yerda $\sigma_{s_1-s_2}$ ikki suyuqliklarning fazalararo sirt tarangligi, σ_{s_1-g} birinchi toza suyuqlikni havo chegarasidagi sirt tarangligi, σ_{s_2-g} ikkinchi toza suyuqlikni havo chegarasidagi sirt tarangligi.

5-jadvalda ba'zi suyuqliklar bilan suv orasidagi fazalararo sirt taranglikning qiymatlari keltirilgan (I.I.Jukov ma'lumoti) larni aniqlash uchun va ularni aniqlashda qo'llanilgan usullardan (ya'ni suyuqlikning kapillyar nayda ko'tarilish, tomchilarni sanash – stalogramometr, pufakchalarning eng katta bosimini aniqlashdan) foydalanish mumkin.

Ikki suyuqlikning qutblilik darajalari orasidagi ayirma kamaygan sari ularning bir-birida eruvchanligi ortadi va σ_{s_1-g} bilan σ_{s_2-g} orasidagi ayirma kamaya boradi. O'zaro cheksiz eriydigan suyuqliklar gomogen sistema hosil qilganligi uchun bu ayirma nolga teng.

8.4-jadval

Ba'zi suyuqliklar bilan suv orasidagi fazalararo sirt taranglik qiymatlari

Suyuqlik	t°,C	Suyuqlik bilan havo orasidagi, σ		Organik suyuqlik-suv chegarasi uchun, σ	
		Suv qavat uchun	Organik suyuqlik uchun	Hisoblab topilgan qiymati	Tajribada aniqlangan qiymati
Benzol	19	63,2	28,8	34,4	34,4
Anilin	26	46,4	42,2	4,2	4,8
Xloroform	18	59,8	26,4	33,4	33,8
Uglerod (IV)-xlorid	17	70,2	26,7	43,5	43,8
Amil spirt	18	26,3	21,5	4,8	4,8
Krezol	18	37,8	34,3	3,5	3,9

8.6. QATTIQ JISMLARNING SIRT TARANGLIGI

Qattiq jismlarning sirt tarangligi faqat bilvosita usullar bilan aniqlash mumkin. Qattiq jismda molekulalararo tortishish kuchlari suyuqlikdagi molekulalararo tortishish kuchlaridan ancha ortiq bo'lgani uchun qattiq jismlarning sirt tarangligi kattaroq qiymatlarga ega bo'ladi. 8.4-jadvalda ba'zi kristallarning I.I.Jukov topgan sirt taranglik qiymatlari keltirilgan.

8.4-jadvaldagi σ qiymatlarini aniqlashda V.Tomson (Kelvin) ning eruvchanlik usulidan foydalanilgan.

Ba'zi kristall moddalarning sirt tarangliklari

Modda	Temperatura t° , C	σ , erg/sm ²
SaF ₂	30	2500
SrSO ₄	30	1400
BaSO ₄	25	1250
PbF ₂	25	900
AgCrO ₄	26	575
CaSO ₄ ·2H ₂ O	30	270
PbJ ₂	30	130

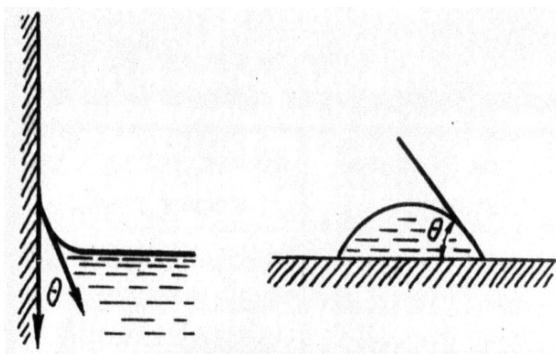
8.7. QATTIQ JISM SIRTINING SUYUQLIK BILAN HO'LLANISHI

Suyuqlik va qattiq jism chegarasida bo'ladigan hodisalarni, jumladan, qattiq jism sirtini suyuqlik bilan ho'llanishini quyidagi ikki kuchga bog'liq, ya'ni suyuqlik molekulalarining o'zaro va suyuqlik molekulalari bilan qattiq jism molekulalari orasidagi tortishish kuchlariga bog'liq.

I. Agar suyuqlik molekulalarining o'zaro tortishish kuchi suyuqlik molekulalari bilan qattiq jism molekulalari orasidagi tortishish kuchidan ancha kam bo'lsa, suyuqlik qattiq jism sirtini to'liq ho'llaydi (suyuqlik qattiq jism sirtiga yoyilib ketadi). Masalan, suv toza shisha sirtini to'liq ho'llaydi

II. Agar suyuqlik molekulalarining o'zaro tortishish kuchi suyuqlik molekulalari bilan qattiq jism molekulalari orasidagi tortishish kuchidan kamroq bo'lsa, suyuqlik qattiq jism sirtini qisman ho'llaydi.

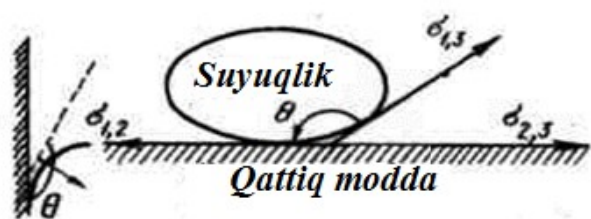
Suyuqlik sirtiga o'tkazilgan urinma bilan qattiq jism sirtiga o'tkazilgan urinma orasidagi burchak chet burchak (yoki ho'llanish burchagi) deb ataladi va θ harfi bilan ishoralanadi. Agar suyuqlik qattiq jismni ho'llasa, chet burchak o'tkir, ya'ni $\theta \leq \pi/2$ bo'ladi. Agar $\theta = 0$ bo'lsa, suyuqlik qattiq jismni to'liq ho'llagan bo'ladi. 11.2-rasmda vertikal qattiq jismni ho'llayotgan suyuqlik va suyuqlikning gorizontaal qattiq jism sirtiga tushirilgan tomchisi tasvirlangan.



8.4-rasm. Vertikal qattiq jismni qisman ho'llayotgan suyuqlik va bunday suyuqlikning gorizontaal qattiq jism sirtiga tushirilgan tomchisi.

III. Agar suyuqlik molekularining o'zaro tortishish kuchi suyuqlik molekulari bilan qattiq jism molekulari orasidagi tortishish kuchidan katta bo'lsa, suyuqlik qattiq jism sirtini amaklda ho'llamaydi.

Qattiq jismni ho'llamaydigan suyuqlik tomchisi qattiq jism sirtida ellipsoid shaklini oladi. 8.3-rasmda qattiq jismni ho'llamaydigan suyuqlik tomchisi va suyuqlikning idish devori yonidagi sirti ko'rsatilgan. Bu holda chet burchak o'tmas (ya'ni $\theta > \pi/2$) ekanligi 8.3-rasmda aniq ko'rsatilgan.



8.5-rasm. Qattiq jismni ho'llamaydigan suyuqlik.

Agar chet burchak 180° ga teng (ya'ni $\theta = \pi$) bo'lsa, suyuqlik qattiq jismni sira ham ho'llamaydi. Lekin amalda bunday moddalar uchramaydi; juda oz bo'lsa ham suyuqlik qattiq jismni ho'llaydi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, har bir suyuqlik ba'zi qattiq jismlarni ho'llaydi, ba'zilarini ho'llamaydi. Masalan, suv toza shisha sirtini ho'llaydi, ammo parafin sirtini ho'llamaydi; simob shisha sirtini ho'llamaydi, lekin toza temir sirtini ho'llaydi. Suv bilan ho'llanadigan qattiq jism sirti gidrofil sirt deb ataladi; ho'llanmaydigan jismlarning sirtlari esa gidrofob yoki oleofil sirtlar deyiladi. Parafin, talk, grafit, oltingugurt sirtlari shular jumlasiga kiradi.

Sirtlarni sun'iy ravishda biror suyuqlik bilan ho'llanadigan yoki ho'llanmaydigan qilish mumkin. Masalan, biror qattiq uglevodorodning sirtiga sirtfaol modda surkab, uni suv bilan ho'llanadigan holatga keltirish mumkin.

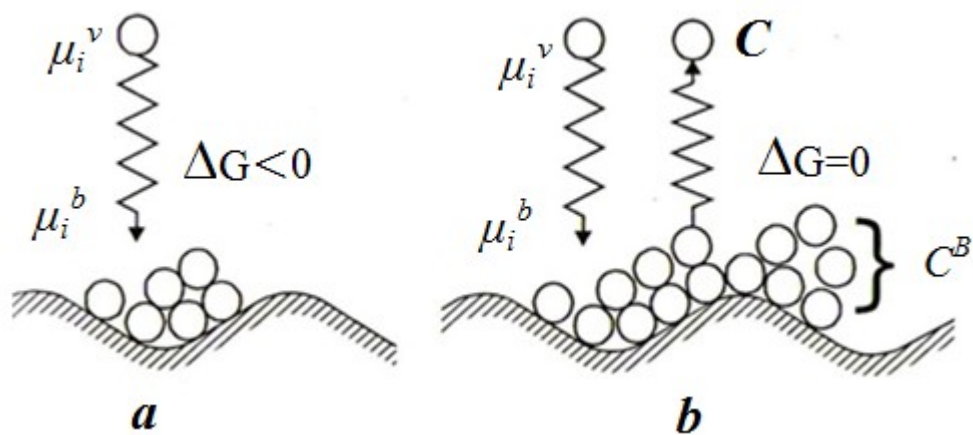
Ho‘llanish turli texnologik jarayonlarda chunonchi, ruda va ko‘mirlarni boyitishda katta rol o‘ynaydi. Suvda «kambag‘al ruda» suspenziyasi tayyorlab, unga maxsus sirt-faol modda qo‘shilgashida, qimmatbaho rudaning sirti gidrofoblanadi; bo‘sh jins, ya‘ni kvars, silikatlar, ohaktoshlar ho‘llanib, suv tagiga cho‘kadi. Suspenziya orqali havo oqimi o‘tkazilganida sirti gidrofoblangan ruda zarrachalari ko‘pik holida suyuqlikning yuziga chiqadi. Bu jarayon rudaning flotatsiyasi (boyitilishi) deb ataladi. Keyingi vaqtlarda flotatsiya sanoatning boshqa sohalarida ham qo‘llaniladigan bo‘ldi.

8.9.ADSORBSIYA HODISASI. QATTIQ JISM SIRTIDAGI

8.9.1.ADSORBSIYA.

Barcha dispers sistemalarda dispers faza zarrachalari sirtida erkin energiya zaxirasi bo‘ladi. Sirt energiya o‘z tabiati jihatidan potensial energiya bo‘lganligi uchun termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq har qanday jism o‘zining sirt energiyasini mumkin qadar kamaytirishga intiladi; jism sirtida erkin energiyani kamaytiradigan jarayonlar sodir bo‘ladi. Shuning uchun ham kolloid (va umuman dispers) sistemalar termodinamik jihatdan beqaror sistemalaridir. Ularda doimo dispers faza zarrachalari sirtini kamaytiradigan jarayonlar (masalan, koagulyatsiya) sodir bo‘lishi mumkin.

Sirt energiyaning kamayishiga olib boruvchi jarayonlardan biri suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa moddalarning yig‘ilish hodisasidir. Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari yoki ionlarini yig‘ilishi adsorblanish deyiladi. Umuman moddaga tashqi muhitdan boshqa moddalarning yutilishi sorbsiya deyiladi.



8.11-rasm. Adsorbsiya jarayonining sxemasi: a- boshlang'ich holati ($\mu_i^v > \mu_i^b$, $\Delta\mu_i < 0$); b-muvozanat holati ($\mu_i^v = \mu_i^b$, $\Delta\mu_i = 0$); C^B - adsorbsion qavatning qalinligi.

O'z sirtiga boshqa modda zarrachalarini yutgan modda adsorbent (sorbent), yutilgan modda esa adsorbktiv (sorbktiv) deb ataladi.

Adsorbsiya o'z-o'zidan boradigan jarayon bo'lganligi sababli jarayon davomida ΔG kamayadi va $\Delta G=0$ bo'lganda adsorbsion muvozanat qaror topadi. Adsorbsiya geterogen jarayon bo'lganligi sababli adsorbktivning kimyoviy potentsiali gaz fazada (μ_i^v) va adsorbent sirtida (μ_i^b) tenglashguncha davom etadi ($\mu_i^v = \mu_i^b$, $\Delta\mu_i = 0$). Adsorbsiya qaytar jarayondir. Adsorbent sirtiga adsorbsiyalangan adsorbktiv molekulalarini gaz fazaga qaytib chiqishi desorbsiya deyiladi. Masalan, qizdirilib, so'ngra sovutilgan ko'mir ammiakli idishga solinsa, ko'mir ammiakni yutib, uning bosimini kamaytiradi. Ko'mir boshqa (H_2S , CO_2 va hokazo) gazlarni ham yuta oladi. Ayniqsa havosiz joyda qizdirilgan, ya'ni faollangan ko'mir gazlarni yaxshi yutadi, chunki bunda ko'mirning faol sirti ortadi. Akademik N.D.Zelinskiy faollangan ko'mirning adsorblash xossasiga asoslanib, birinchi jahon urushi davrida protivogaz ixtiro qilindi.

Adsorbsiyaga oid dastlabki ilmiy tekshirish ishlari rus olimi T.E. Lovits nomi bilan bog'liq. U 1792 yilda eritmalarni turli qo'shimchalardan tozalash uchun qattiq adsorbent sifatida ko'mirdan foydalandi.

Adsorbsiya hodisasi faqat ko'mirgagina emas, balki boshqa barcha g'ovak 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 diffuziyalanishi mumkin. Agar modda molekulasi yoki ionlari qattiq jismning qismiga (hajmiga) yutilsa adsorbsiya deb ataladi.

Adsorbsiya fizik yoki kimyoviy bo'lishi mumkin. Adsorbsiya jarayonida adsorbent va adsorbentiv molekulalari o'zaro kimyoviy ta'sirlashmasa Fizik adsorbsiya deyiladi. Fizik adsorbsiya qaytar va ekzotermik jarayondir. Agar adsorbentiv molekulalari geterogen sistemada adsorbentga (masalan, gaz fazadan yoki eritmada qattiq adsorbentivga) kimyoviy reaksiya tufayli yutilsa, bu hodisa xemosorbsiya (yoki faollangan adsorbsiya) deyiladi. Xemosorbsiya vaqtida yangi faza vujudga keladi. Xemosorbsiya ko'pincha, qattiq jismning barcha hajmiga tarqaladi. Natron ohak bilan sulfat angidrid orasidagi xemosorbsiya bunga misol bo'la oladi:



Xemosorbsiya reaksiya tezligiga va adsorbentivning reaksiya mahsulotlari qavati orqali diffuziyalanishiga bog'liq bo'lgani uchun xemosorbsiya tezligi katta chegarada o'zgarib turishi mumkin. Xemosorbsiya, odatda qaytmas jarayonlar jumlasiga kiradi. Bu holda adsorbsiyaning issiqlik effektining qiymati kimyoviy birikmalarning hosil bo'lish issiqliklariga yaqin bo'ladi.

Adsorbsiyalangan gaz qattiq jism sirtida bir yoki bir necha qatlam molekulalardan iborat bo'lishi mumkin. Shunga qarab adsorbsiyalanish monomolekulali yoki polimolekulali adsorbsiyalanish deb ataladi.

Ba'zan o'z kritik haroratsidan past haroratdagi bug' sorbsiya vaqtida qattiq jism g'ovaklarida (kapillyarlarda) polimolekulali adsorblanish natijasida kondensatlanib suyuqlikka aylanadi. Bu hodisa kapillyar kondensatsiya deyiladi.

Gaz yoki bug' Fizik adsorblanganida quyidagi to'rt belgi kuzatiladi: 1) adsorbsiya deyarli katta tezlik bilan boradi; 2) adsorbsiya qaytar tarzda boradi; 3) harorat oshganida adsorblanish kamayadi; 4) adsorbsiyaning issiqlik effekti qiymat jihatidan suyuqlanish yoki bug'lanish issiqliklariga yaqin bo'ladi.

Adsorbsiya hodisasi qattiq jism bilan suyuq jism o'rtasida, qattiq jism bilan gaz o'rtasida suyuqlik bilan gaz o'rtasida va bir-birida kam eriydigan ikki suyuqlik o'rtasida sodir bo'lishi mumkin.

Solishtirma adsorbsiyaning qiymati adsorbent va adsorbentiv molekulalarining tabiatiga, haroratga, gazning bosimiga (yoki eritmaning konsentratsiyasiga), shuningdek, adsorbentning solishtirma sirtiga bog'liqdir.

Eritmadan moddaning adsorblanishini hisoblashda quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$G = \frac{n(N_0 - N)}{m \cdot S_{sol}} \quad (8.9.1)$$

Bu yerda G – adsorbsiya, n – eritmadagi moddaning umumiy mol soni, N_0 – moddaning eritmadagi adsorbsiyaga qadar mol qismi, N – adsorbsiyadan keyingi mol qismi, m – adsorbent massasi. Gaz va suyuqliklarning qattiq jismga adsorblanishini o'lchash uchun (agar adsorbent solishtirma sirti $10 \text{ m}^2/\text{g}$ dan katta bo'lsa) adsorbent tarzida tajribadan avval va keyin bevosita tortiladi, so'ngra adsorbsiya hisoblab topiladi. Adsorbsiya kinetikasi (ya'ni adsorbsiyaning vaqt bo'yicha o'zgarishi) Mak-Ben va Bakr taklif qilgan prujinali tarozida aniqlanadi. Bunda shisha nay ichidagi prujinaga ilingan shisha kosachaga adsorbent solinadi va naydagi havo so'rib olinadi. So'ngra nayga adsorblanadigan modda bug'i yuboriladi. Adsorbent bug'ga to'yganidan keyin uning massasining ortishiga (prujinaning cho'zilishiga) qarab adsorbentga yutilgan bug' miqdori aniqlanadi.

Gazning suyuqlik sirtida adsorblanishi bevosita o'lchab bo'lmaydi. Bu holda suyuqlikning sirt tarangligini o'lchab, bundan keyingi paragraflarda keltirilgan Gibbs tenglamasi asosida adsorbsiya qiymati hisoblab topiladi.

Adsorbsiyaning ikkinchi tavsifi adsorbsiya vaqtdan iborat. Adsorblangan molekula adsorbsion qavatda qancha vaqt davomida istiqomat qilishi adsorbsiya vaqti deb ataladi, bu kattalik adsorblangan molekulaning adsorbent sirtida qancha vaqt turishini («yashashini») ko'rsatadi. Agar molekula bilan sirt orasida hech qanday tortishish kuchlar mavjud bo'lmasa, bu vaqt kattaligi molekulaning tebranish davri, ya'ni 10^{-12} - 10^{-13} sekund chamasida bo'ladi, vaqt t_0 bilan belgilanadi. Agar molekula

bilan sirt orasida tortishish kuchlari mavjud bo'lsa, molekulani sirtida tutib turgan kuchni yengish uchun zaruriy energiya olgandagina molekula sirtidan ajrab ketadi. Molekula bu energiyani issiqlik harakatning flyuktuatsiyasi tufayli olishi mumkin. 1924 yilda S.Y.Frenkel adsorbsiya vaqti bilan harorat orasidagi bog'lanishni quydagicha ifodaladi:

$$t = t_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \quad (8.9.2)$$

Q- molekula bilan sirt orasidagi o'zaro ta'sir energiyasi (adsorbsiyaning molyar issiqligi) $t_0 = 10^{-13} - 10^{-12}$ sek, ya'ni molekula bilan sirt orasida hech qanday tortishish kuchlar mavjud bo'lmagan sharoitdagi adsorbsiya vaqti.

8.9.2. ADSORBSION MUVOZANAT

Adsorbsiya hodisasi ham xuddi suyuqlikning bug'lanishi, moddaning suvda erishi kabi qaytar jarayondir. Bu yerda bir-biriga qarama-qarshi ikki jarayon bo'ladi: biri moddaning yutilishi bo'lsa, ikkinchisi yutilgan moddaning adsorbent sirtidan chiqib ketishi (ya'ni desorbsiya) dir.

Har qanday qaytar jarayondagi kabi, bu yerda ham yutilish jarayoni avval tez boradi, so'ngra yutilish va ajralib chiqish jarayonlarining tezliklari baravarlashib, sistema adsorbsion muvozanat holatiga keladi ($V_a=V_d$). Odatda, adsorbsion muvozanat juda tez (sekundlar va ba'zan minutlar davomida) qaror topadi. Masalan, pista ko'mir sirtida CO₂ ning adsorbilanish muvozanati 20 sekunddan keyin, O₂ yutilganida 2,5 soatdan so'ng qaror topadi. Agar adsorbsion muvozanat uzoq vaqt davomida qaror topmasa, adsorbsiya boshqa xil jarayonlar bilan murakkablashgan deyish mumkin.

Adsorbsion muvozanat ham dinamik muvozanatdir. Adsorbsion muvozanat holati harorat o'zgarganda o'zgaradi.

Adsorbsiya jarayoni issiqlik chiqarish bilan boradi. Adsorbsiya vaqtida ajralib chiqadigan issiqlik adsorbsiya issiqligi deyiladi. Adsorbsion muvozanatning siljishi ham Le-Shatlye prinsipiga bo'ysunganligi uchun harorat ko'tarilganida muvozanat modda kam yutiladigan tomonga qarab siljiydi. Desorbsiya jarayoni, aksincha,

issiqlik yutilishi bilan boradi. Shu sababli, haroratni oshirish orqali adsorbentga yutilgan moddani ko‘proq qaytadan chiqarish mumkin. Agar adsorbent bilan adsorbentiv o‘rtasida kimyoviy reaksiya sodir bo‘lsa, (xemosorbsiya) adsorbent muvozanat qaror topmaydi, ya’ni bu holda adsorbent qaytmas jarayon xarakteriga ega bo‘ladi.

3.3. ADSORBSIYA ISSIQLIGI VA ENTROPIYASI

Fizik adsorbentiyada ham, xemosorbentiyada ham issiqlik effekti kuzatiladi, ya’ni issiqlik chiqadi. Xemosorbentiyada ajralib chiqadigan issiqlik miqdori kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektiga yaqin keladi. Fizik adsorbentiyada ajralib chiqqan issiqlik kalorimetrlar yordamida o‘lchanadi, lekin bunda olingan natijalar taqribiy bo‘ladi, chunki adsorbentiyada demak, issiqlik chiqishi ham ancha vaqtga cho‘ziladi. Adsorbentiyaning integral issiqligi va differensial issiqligi degan tushunchalar kiritilgan. 1 g adsorbentga gaz yoki bug‘ yutilganda chiqqan umumiy issiqlik miqdori adsorbentiyaning integral issiqligi deyiladi va ushbu formuladan topiladi:

$$q_{int.} = \frac{Q}{m} \quad (8.9.3)$$

bunda: Q-ajralib chiqqan umumiy issiqlik miqdori (J), m – adsorbent massasi (g). Adsorbentga xar bir ma’lum miqdorda adsorbentiv yutilganda ajralib chiqadigan issiqliklar adsorbentiyaning differensial issiqligi deyiladi, ya’ni $q_{dif.} = \frac{dQ}{dn}$. Adsorbentiyada issiqligi ayni gazning kondensatsiya issiqligidan ancha katta bo‘ladi. Adsorbentiyada issiqligi bilan gaz bosimi orasida quyidagi bog‘lanish bor:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{Q}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ yoki } Q = \frac{2,303(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} \lg \frac{P_2}{P_1} \quad (8.9.4)$$

bu yerda P_1 -harorat T_1 - ga teng bo‘lganida qaror topgan adsorbent muvozanat holatidagi gaz bosimi; P_2 - T_2 da qaror topgan adsorbent muvozanatdagi gaz bosimi; adsorbentiyada issiqligi, R-universal gaz doimiysi.

Adsorbentiyada issiqligini nihoyatda sezgir adiabatik va izotermik kalorimetrlar yordamida aniqlash mumkin. Adsorbentiyada vaqtida issiqlik juda kam miqdorda sust

ajralib chiqadi. Shu sababli adsorbsiya issiqligini aniqlashda bir qator eksperimental qiynchiliklarni yengishga to'g'ri keladi.

Adsorblanish jarayoniga statistik mexanika usullarini qo'llash natijasida konfiguratsion integral va konfiguratsion differensial entropiyalar uchun quyidagi ifodalar olingan. Integral entropiya:

$$S_u = -k \left[\frac{1-\theta}{\theta} \ln(1-\theta) + \ln\theta \right] \quad (8.9.5)$$

bu yerda θ – sirtning molekular bilan band bo'lgan qismi. Bolsman konstantasi: $k = \frac{R}{N}$

Differensial entropiya:

$$S_d = -k \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (8.9.6)$$

8.10. QATTIQ JISM SIRTIDAGI ADSORBSIYA

Qattiq jism ham, xuddi suyuqlik kabi, sirt energiya va demak, sirt tarangligiga ega bo'ladi. Lekin hozirgacha qattiq jismning sirt tarangligini aniq o'lchash usuli ma'lum emas. Dag'al va bilvosita usullar bilan topilgan natijalarning ko'rsatishicha, masalan, BaSO₄ ning sirt tarangligi 1250 erg/sm² ga, PbF₂ niki 900 erg/sm² ga, CaF₂ niki esa 2500 erg/sm² ga teng.

Qattiq jism sirtida gazning adsorblanishini miqdor jihatdan xarakterlash uchun gaz bosimining kamayishi yoki adsorbent massasining ortishi o'lchanadi.

Adsorbentning sirt birligiga (1m² yuzaga) yutilgan adsorbentning mol hisobidagi miqdori solishtirma adsorbsiya deyiladi. Solishtirma adsorbsiyani topish uchun adsorbsion muvozanat vaqtida yutilgan modda miqdorini (mol hisobida) adsorbent sirtiga bo'lish kerak:

$$G = \frac{x}{\sqrt{S}}$$

bu yerda G – solishtirma adsorbsiya; x – yutilgan modda miqdori; S – adsorbentning sirt yuzasi.

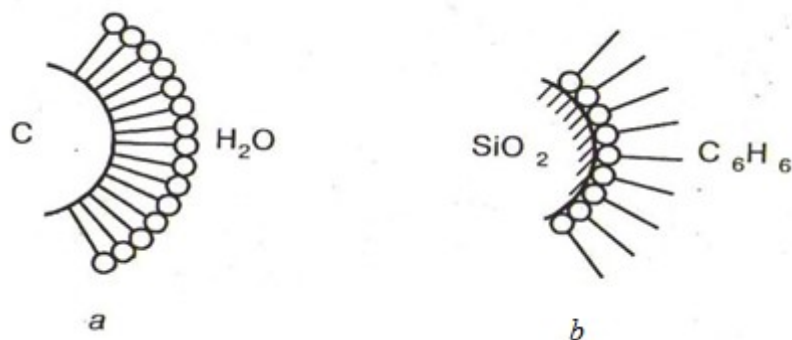
Lekin qattiq g'ovak adsorbentlarning (ko'mir, silikagel va hokazolarning) sirtini o'lchash juda qiyin bo'lgani uchun amalda solishtirma adsorbsiyani topishda yutilgan modda miqdori adsorbent massasiga bo'linadi:

$$G = \frac{x}{m} \quad (8.10.1)$$

bu yerda x – yutilgan moddaning gramm hisobidagi massasi; m – adsorbentning massasi (g). Har qanday adsorbent ma'lum (o'ziga xos) miqdordan ortiq moddani yuta olmaydi. Moddaning sirt birligiga (1 m^2 ga) yutilishi mumkin bo'lgan eng ko'p miqdori maksimal solishtirma adsorbsiya deyilib, G_{∞} bilan belgilanadi.

Qattiq jismlarda bo'ladigan adsorbsiya hodisasini tekshirish natijasida qutbli adsorbentlar qutbli modda molekulalarini, qutblanmagan adsorbentlar esa qutblanmagan modda molekulalarini yaxshi adsorblashi aniqlangan.

Agar qutblanmagan adsorbent sirtida $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ va shular kabi qutblangan gruppasi bo'lgan organik moddalar eritmalardan adsorbilansa, bu molekulalarning qutblanmagan radikallari adsorbentga yo'nalgani holda molekulaning qutblangan gruppalari qutblangan suyuqlikka tomon yo'naladi. Agar yutiluvchi moddada adsorbent tarkibidagi atom yoki atomlar gruppasi bo'lsa, u modda yaxshi adsorblanadi. Qutblangan va geterogen adsorbentlarning sirti suvni yaxshi, lekin benzolni (qutblanmagan) yomon adsorblaydi, bular gidrofil adsorbentlar deyiladi. Aksincha, adsorbent suvni yomon, lekin benzolni yaxshi adsorblagan bo'lsa, u gidrofob adsorbent deyiladi. Masalan, ko'mir gidrofob adsorbentlarning yaqqol misoli, silikagel esa gidrofil adsorbentlarning vakilidir.



8.12-rasm. Gidrofob va gidrofil adsorbentlarda suyuqlik molekulalarining adsorbsiyalanishi.

Adsorbent sifatida faollangan ko'mir juda ko'p ishlatiladi. Faollangan ko'mir g'ovak, sirt yuzasi katta modda bo'lib, asosan, ugleroddan iborat. Turli organik

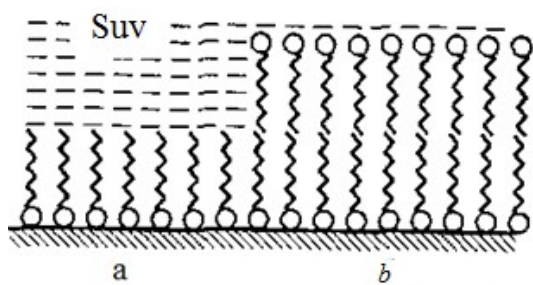
moddalarning havo kirmaydigan joyda qizdirilishidan hosil bo'lgan ko'mirda har xil smolalar bo'lib, ular ko'mirning teshiklarini berkitib qo'yadi. Bu smolalarni yo'qotib, ko'mirning g'ovakligini oshirish maqsadida ko'mir maxsus ishlanadi, ya'ni faollashtiriladi. Ko'mir qanday sharoitda faollanganiga qarab, kislotalarni yoki asoslarni yaxshi adsorblaydi. Masalan, 900°C da faollangan toza ko'mir kislotalarni adsorblaydi; 400-450°C da faollangan ko'mir asoslarni yaxshi adsorblab, kislotalarni adsorblamaydi. N.A.Shilov faollangan ko'mir o'z sirtida kislota yoki asoslarni adsorblash sababini ko'mirga ishlov berilayotganda uning sirtida birikmalar, ya'ni asos yoki kislota xarakteriga ega bo'lgan funksional gruppalar hosil bo'lishidandir, deb tushuntirdi.

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 sirtidagi OH⁻ ionlarni ajratib chiqaradi. Bunday ko'mir faqat kislotalarni adsorblab, asoslarni adsorbilamaydi. Lekin vodorod ishtirokida faollangan ko'mir xuddi vodorod elektrod xossalariga ega bo'ladi, shuning uchun eritmaga o'z sirtidaga H⁺ ionlarni ajratib chiqaradi va faqat asoslarni adsorbilaydi.

Adsorbsiya bilan bog'liq ishlarda, ko'mirdan tashqari, boshka bir adsorbent-silikagel ham ko'p ishlatiladi. Silikagel silikat kislotaning suvsizlantirilgan gelidir. Silikagel kislota xarakteriga ega bo'lgan adsorbentlar qatoriga kiradi, u asoslarni adsorblaydi.

Sirt faol moddalarning molekullari suvdan qattiq modda sirtiga adsorbsiyalanganda adsorbsion qavatning tuzilishi adsorbtiivning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. III.3-rasmda sirtida adsorbsion qavatning tuzilishi keltirilgan.

Eritmalarda bo'ladigan adsorbsiya vaqtida, erigan modda bilan bir qatorda, erituvchi molekullari ham adsorblanishi mumkin, Shu sababli erituvchi sifatida suv olinsa, adsorbent sifatida ko'mir (gidrofob) ishlatiladi, aksincha, suvsiz eritmalar uchun adsorbent sifatida silikagel (gidrofil) ishlatiladi.



8.13-rasm. Qattiq modda-eritma fazalari chegarasida adsorbsion qavatda sirt faol modda molekulalarining joylashishi: a-past konsentratsiyada, b-yuqori konsentratsiyada.

Adsorbsiya jarayoni kimyoviy

texnologiyada katta rol o'ynaydi. Masalan, gaz aralashmalarini ajratib tozalashda faol ko'mir, silikagel, kolloid moddalar kabi adsorbentlar ishlatiladi. Adsorbsiyadan koks gazlaridan benzol olishda foydalaniladi. Buning uchun faol ko'mir bilan to'latilgan adsorberga adsorbent to'yunguncha gaz aralashmasi yuboriladi. So'ngra adsorberga 100°C li suv bug'i beriladi; suv bug'i ko'mirga yutilgan benzolni siqib chiqaradi. Natijada, benzol va suvdan iborat sistema hosil bo'ladi: benzol suvda erimasligi uchun endi benzolni ajratib olish qiyin bo'lmaydi. Gazlar aralashmasini ajratishda ketma-ket desorbsiya o'tkaziladi. Avval past haroratda gazlar aralashmasi adsorbentga yuttiriladi. Keyin asta-sekin qizdirilganda gazlar o'zining qaynash haroratsiga muvofiq adsorbentdan chiqib boshlaydi. Shu tariqa geliy va boshqa inert gazlar olinadi.

Organik moddalarni rangli qo'shimchalardan tozalashda ham faollangan ko'mir ishlatiladi. Masalan, fosgen va xlorpikrinlarning parchalanish reaksiyalarida faollangan ko'mir katalizator sifatida ishlatiladi:



VIII BOBGA DOIR MASALALAR YECHISH

1-misol. Qalinligi a ga, ikki tomonining uzunligi V ga teng bo'lgan plyonkani va uzun tomoni V ga, ikkita qisqa tomonining har biri a ga teng bo'lgan jismni hamda hamma tomonlari a ga teng bo'lgan kubning umumiy va solishtirma sirtlari topilsin.

Yechish. Plyonkada ikki sirt bor. Shuning uchun uning umumiy sirti $2V^2$ ga, uning hajmi V^2a ga teng. Bundan S_{sol} ni topamiz.

$$S_{sol} = \frac{S}{V} = \frac{2B^2}{B^2 a} = \frac{2}{a}$$

Jismning umumiy sirti $4Va$ ga teng, hajmi Va^2 ; shu sababli:

$$S_{sol} = \frac{4B \cdot a}{B^2 \cdot a} = \frac{4}{a}$$

Kubning umumiy sirti $6a^2$ ga teng; uning hajmi a^3 , binobarin, solishtirma sirti:

$$S_{sol} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a}$$

2- misol. Hajmi 1sm^3 bo'lgan kubning umumiy va solishtirma sirtlari topilsin. Agar kubning har qaysi tomoni 10 ga bo'linsa, umumiy va solishtirma sirtlari qanchaga teng bo'ladi?

Yechish. Hajmi 1sm^3 bo'lgan kubning har qaysi sirti 1sm^2 dan, jami 6sm^2 ga teng bo'ladi. Binobarin:

$$S_{sol} = \frac{6\text{sm}^2}{\text{sm}^3} = \frac{6}{\text{sm}} = 6\text{sm}^{-1}$$

Agar uni 10 bo'lakka bo'lsak, uning hajmi o'zgarmaydi, lekin uning sirti 60sm^2 bo'lib qoladi. Kubikchalar soni 1000 ga yetadi. Hosil bo'lgan kubikchalarni yana 10 ga (va bir necha marta 10 ga) bo'lsak, quyidagi 3- jadvaldagi natijalar kelib chiqadi.

3-misol. Simobning 25°C dagi sirt tarangligi $473,5\text{erg}/\text{sm}^2$. Simob uchun sirt taranglikning harorat koeffitsiyenti $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_p = -0,2330$. To'liq sirt energiya topilsin.

Yechish. Tenglama (2.7) asosida u ni hisoblaymiz.

$$u = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_p = 473,5 - 298(-0,2330) = 542\text{erg} / \text{sm}^2$$

4-misol. Bug' fazada suv tomchisining radiusi $R=10^{-3}\text{sm}$ bo'lsa, kapillyar bosim qanday bo'ladi?

Yechish. Laplas formulasi $\Delta P=2\sigma/R$ dan foydalanib ΔP ni hisoblaymiz:

$\Delta P = 73,2 \cdot 10^3\text{dina}/\text{sm}^2$ yoki 114mm simob ust. Demak, bug' bilan muvozanatda turgan suv tomchisi ichidagi bosim bug' fazadagi bosimdan 114mm simob ustuni balandligi qadar katta ekanligini topdik.

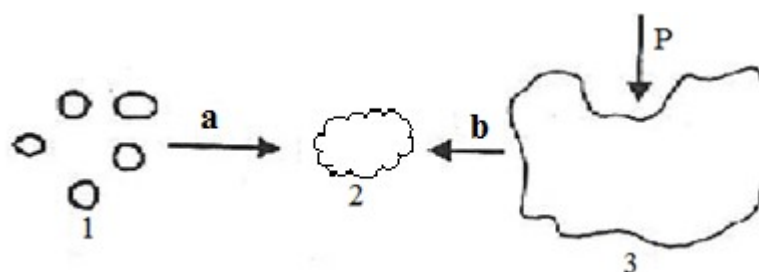
O'ZLASHTIRISH UCHUN SAVOL VA TOPSHIRIQLAR

1. Sirt hodisalar qanday sinflarga bo'linadi? (Bu savolga javob berishda o'zaro bir-biriga tegib turgan fazalararo chegara sirtlar nazarda tutilsin).
2. Ikki faza orasida barqaror chegara sirt mavjudligining asosiy sharti nimadan iborat?
3. Sirt qavat qanday parametrlar bilan xarakterlanadi? Solishtirma sirt nima?
4. Qattiq jism sirti suyuqlik sirtidan nimalar bilan farqlanadi?
5. Sirt energiya qanday hisoblab topiladi?
6. Sirt taranglik nima? U qanday kattaliklar bilan o'lchanadi?
7. Sirt taranglik qiymati bilan modda tuzilishi orasida bog'lanish bormi?
8. Simob-suv- siqilgan gazlar qatorida sirt taranglik qanday o'zgaradi?
9. Sirt taranglik harorat ortganida qanday o'zgaradi?
10. Sirt qavatni xarakterlovchi kattaliklar uchun Gibbs-Gelmgols tenglamasini qo'llab, suyuqlik sirtining umumiy energiyasi haroratga bog'liq emasligini isbot qiling.
11. Yangi sirt hosil bo'lishida entropiya qanday o'zgaradi?
12. G.N.Antonov qoidasi nimadan iborat?
13. Qattiq jismlarning sirt tarangliklari haqida nimalar bilasiz?
14. Ho'llanish hodisasi, chet burchak, ho'llanish issiqligi tushunchalariga ta'rif bering.
15. Kogeziya va adgeziya miqdoriy jihatdan qanday xarakterlanadi?
16. Suyuqlikning kapillyar bosimi nimadan iborat?
17. Laplas tenglamasi nimalarga asoslangan? Qonun qanday ta'riflanadi?
18. Suyuqlik sirti kapillyar naylarda qanday ko'rinishlarda bo'ladi? Jyuren tenglamasini yozib bering.
19. Tomson (Kelvin) tenglamasi nimadan iborat?
20. Yung tenglamasi qanday kattaliklar orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi?
21. Suyuqlikning suv sirtida va boshqa sirtlarda yoyilib ketish shartlarini aytib bering.

BOB IX. LIOFOB KOLLOID DISPERS SISTEMALARNI TAYYORLASH VA TOZALASH USULLARI

9.1. LIOFOB KOLLOID DISPERS SISTEMALARNI TAYYORLASH USULLARI

Kolloid eritmalar hosil qilish usullari bir-biriga qarama-qarshi ikki jarayonga asoslangan. Bu jarayonlardan biri yirikroq zarrachalarni maydalashdan, ikkinchisi esa molekula yoki ionlardan yirikroq zarrachalar hosil qilishdan (agregatlashdan) iborat. Birinchi xil usul dispergatsiya, ikkinchisi kondensatsiya usuli deyiladi. Kolloid sistemalarda dispers faza zarrachalarining o'lchamlari 1 nm dan to 100 nm gacha bo'lishi kerak.



9.1-rasm. Dispers sistemalarni olinish sxemasi: a-kondensatsiya (kichik zarrachalarni yiriklashishi); b-disperslash; (yirik zarrachalarni maydalash).

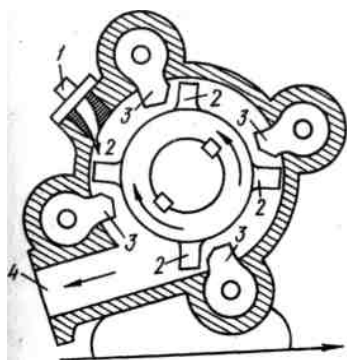
Dispergatsiya usuli bilan kolloid sistemaning dispers faza zarrachalarini hosil qilish va ularni o'lchamini barqaror qilishning ikkita sharti bor- birinchidan dispers faza moddasi shu dispersion muhitda mumkin qadar kam eruvchan bo'lishi lozim, ikkinchidan sistemada dispers faza va dispersion muhitdan tashqari yana uchinchi modda bo'lishi kerak, bu modda kolloid zarrachalar sirtiga yutilib, dispers faza bilan dispersion muhit zarrachalari o'rtasida mustahkam bog'lanishni vujudga keltiradi. Kolloid eritmalarini barqaror qiladigan moddalar stabilizatorlar deyiladi. Dispergatsiya usulida kolloid eritmalar hosil qilish uchun qattiq jism stabilizator bilan birga kukun qilib maydalanadi yoki elektr yoxud ultratovush yordami bilan suyuqlik ichida kukunga aylantiriladi.

Qattiq jismni kolloid zarrachalar o'lchamida maydalash uchun kolloid tegirmon va vibrotegirmonlar (13.2-rasm) ishlatiladi.

Kolloid tegirmonning ishlashi quyidagi ikki prinsipga asoslanadi:

1) Moddani juda ham maydalash uchun tez-tez beriladigan yengil zarblar yaxshi ta'sir etadi;

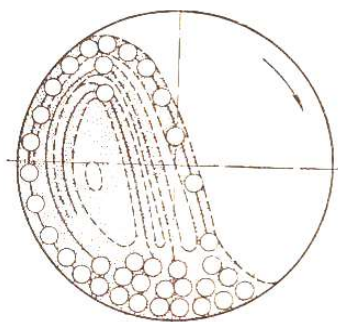
2) kolloid tegirmonda beriladigan zarba maydalanadigan moddaning bevosita o'ziga emas, balki suyuqlik orqali beriladi. Kolloid eritmasi tayyorlanadigan modda avval maydalanadi, suyuqlik (dispersion muhit) va stabilizator bilan aralashtiriladi, so'ngra u teshik (1) orqali tegirmonga solinadi. Suyuqlik va uning ichidagi qattiq jism o'qqa o'rnatilgan kurakcha (2) yordami bilan tez qorishtiriladi (kurakcha minutiga



9.2-rasm. Kolloid tegirmon.

10000-15000 marta aylanadi). Natijada suyuqlik va qattik modda zarrachalari juda tez harakatlanadi va harakatsiz tishlar (3) ga kelib urilib, maydalanadi. Tayyor maydalangan mahsulot tegirmonning pastki qismidagi teshik (4) orqali chiqarib olinadi.

Sharli kolloid tegirmonni ishlashi: Sharli tegirmon bo'sh metall silindrdan iborat bo'lib, u og'ir metall yoki chinni sharlar bilan to'ldirilgan bo'ladi. Silindrga maydalangan dag'al dispers sistema, tarkibida stabilizator eritilgan dispersion muhit vazifasini bajaruvchi suyuqlik solinadi va sekin harakatga keltiriladi Sharlar markazdan qochma kuchlar ta'sirida silindr devorlariga yopishadi va bir qancha yuqoriga ko'tariladi, uzulib pastdagi sharlar ustiga tushadi, sharlar orasiga tushib qolgan dispers faza zarrachalarini maydalaydi.



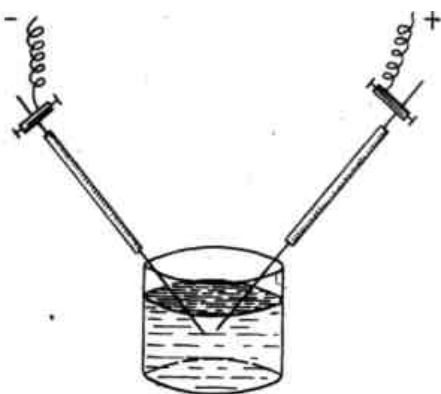
9.3-rasm. Sharli tegirmonning tuzilish sxemasi.

Dispergatsiya yaxshi borishi uchun sharlar umumiy hajmni 30-40% ni tashkil etishi kerak. Sharlar soni ko'p bo'lsa, balandlikka ko'tarilishi qiyin bo'ladi, kam bo'ganda esa, devorlarda sirpanish bo'lib, maydalanish qiyinlashadi. Dispers sistema hajmi tegirmon hajmidan 20% dan oshmasligi kerak.

Kolloid tegirmon yordamida bo'yoq, oltingugurt, grafit, kvarts va boshqa moddalarning kolloid eritmaları tayyorlanadi. Kolloid holatdagi oltingugurt meditsinada dori sifatida va qishloq xo'jaligi zararkunandalariga qarshi kurashishda ishlatiladi.

Oltingugurt suspenziyasi - $[mS_8] nOH^-$

Metallarni elektr yoyi yordami bilan «changlatish» usuli. Bu usulni 1898 yilda Bredig taklif etgan edi. Bunda kolloid eritmasi olinishi kerak bo'lgan metallardan yasalgan ikkita sim dispersion muhitga tushirilib, ularning biri elektr manbaining musbat qutbiga, ikkinchisi esa manfiy qutbga ulanadi. Simlar bir-biriga tekizilib, elektr yoyi hosil qilinadi, so'ngra ular bir-biridan bir oz uzoqlashtiriladi. Bu vaqtda metall erituvchi ichida changlana boshlaydi. Barqaror zol hosil bo'lishi uchun ozgina ishqor qo'shiladi. Bu usulda, asosan, «nodir metallarning» zollari olinadi (9.4-rasm).



9.4-rasm Metallarni elektr yoyi yordami bilan changlatib, kolloid eritma hosil qilish.

Changlatish bilan kolloid eritma hosil qilishda avval metall bug'lanadi, so'ngra uning molekulari o'zaro birikib, kolloid eritma zarrachalarini hosil qiladi. Shuning uchun ham bu usul kondensatsion usullar qatoriga kiritiladi.

Kumush gidrozoli – $[mAg] nOH^-$

Keyinroq bu usulni Svedberg ancha takomillashtirdi. Dispersion muhitni parchalamaydigan va isitmaydigan ultra yuqori chastotali toklardan foydalanib, har xil suyuqliklarda turli metallarning zollarini olishga muvaffaq bo'lindi. Natriy va kaliyning efirdagi kolloid eritmaları shu usulda hosil qilingan.

Ultratovush yordamida «changlatish» usuli. Kolloid eritmalar hosil qilish uchun ultratovush bilan «changlatish» usuli ham qo'llaniladi. 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. Sovet olimlari Rjevkin hamda Ostrovskiy bu usul yordamida Ag, Pd, Sn, Bi metallarining kolloid eritmalarini hosil qildilar.

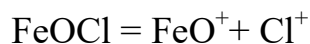
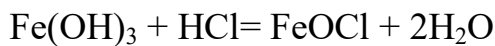
Kolloid eritmalar olishning peptizatsiya usuli. Zolning dispers faza zarrachalarini bir biriga birikib cho'kmaga tushgan bo'laklarini qaytadan kolloid eritma holatiga o'tkazish peptizatsiya deyiladi. Peptizatsiyani amalga oshirish uchun kolloid cho'kmasiga biror elektrolit qo'shib, dispersion muhit bilan aralashtiriladi. Kolloid eritma olishda qo'shiladigan modda peptizator deyiladi. Peptizator sifatida elektrolitlar va ba'zi sirt aktiv moddalar ishlatiladi. Peptizatsiya tezligiga turli omillar (peptizatorning kimyoviy xossasi, konsentratsiyasi, cho'kmaning holati va uning miqdori, temperatura, aralashtirish tezligi, rN, ultratovush va hokazolar) ta'sir etadi.

Peptizatsiya murakkab jarayon bo'lib, u peptizatorning dispersion muhitga, cho'kma sirtiga adsorbilanishiga, solvat qavatlar hosil bo'lishiga va hokazolarga bog'liq. Dumanskiyning fikricha peptizatsiya vaqtida cho'kma bilan peptizator orasida kompleks birikmalar turidagi bir qator oraliq mahsulotlar hosil bo'ladi. Agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning o'zi yutilib kolloid eritma hosil qilsa, bunday peptizatsiya bevosita peptizatsiya deyiladi. Agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning o'zi yutilmay, balki uning dispers fazaning oz qismi bilan reaksiyasi natijasida hosil qilgan mahsulotlari yutilsa, bilvosita peptizatsiya deyiladi.

Masalan, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cho'kmasiga FeCl_3 ta'sir ettirib, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning gidrozolini hosil qilish bevosita peptizatsiyadir, chunki bu holda temir ionlari $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning dispers faza zarracha sirtlariga adsorbilanib, ularga musbat zaryad beradi. Musbat zaryadli zarrachalari bir-biridan qochganligi uchun cho'kma tezda yana dispersion muhitga tarqaladi (disperslanadi).

Temir gidroksi gidrozoli - $[\text{mFe}(\text{OH})_3] \text{nFe}^{3+}$

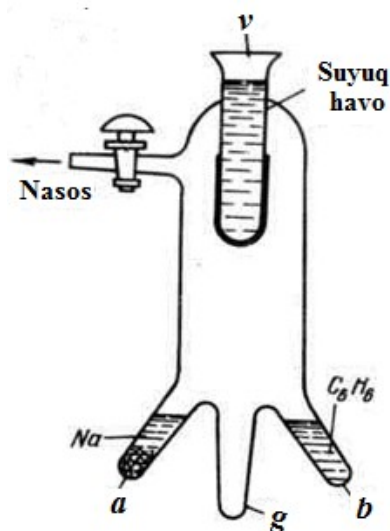
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning iviq cho'kmasiga HCl ning kuchsiz eritmasini ta'sir ettirib, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gidrozolini hosil qilish bilvosita peptizatsiyaga misol bo'ladi, chunki bu holda peptizator rolini HCl bilan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ orasida sodir bo'ladigan reaksiya mahsuloti FeOCl bajaradi.



Timir gidroksi gidrozolining dispers fazasi - $[\text{mFe}(\text{OH})_3] \text{nFeO}^+$

9.2. KONDENSATSIYA USULI

Kondensatsiya usuli ikki xil bo'ladi: Fizik kondensatsiya va kimyoviy kondensatsiya.



9.5-rasm. Shalnikov va Roginskiy usulida kolloid eritma tayyorlanadigan asbobning sxemasi.

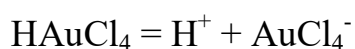
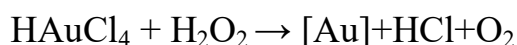
Fizik kondensatsiya usuli. Fizik kondensatsiya usullaridan biri dispersion muhit va disper faza bug'larini kondensatlash usulidir. Bu usul bilan simob, selen, oltingugurt, fosfor zollari olinadi. Rus olimlari A.I.Shalnikov va S.3.Roginskiylar modda bug'ini qattiq sovutilgan sirtida kondensatlab kolloid eritmalar hosil qilish usulini ishlab chiqdilar. Ular bu usul yordamida juda ko'p metall va metallmaslarning suvdagi hamda organik muhitdagi kolloid eritmalarini olishga muvaffaq bo'ldilar. Bu olimlar shu yo'l bilan Hg, Cd, Se, R, S ning gidrozollarini, Hg, Cd, K, Rb, Cs, Na larning organozollarini hosil qildilar. 4.5-rasmda Shalnikov va Roginskiy usulida kolloid eritma tayyorlanadigan asbobning sxemasi ko'rsatilgan.

Asbobning a qismiga bug'lanuvchi qattiq modda (masalan, natriy), 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 kondensatlanib, hosil bo'lgan kolloid eritma asbobning g qismiga tomchilab yig'iladi.

Fizik kondensatsiyaning ikkinchi usuli erituvnini almashtirish usulidir. Bu usulning mohiyatini quyidagi misolda ko'rsatib o'tamiz. Ma'lumki, yuqori organik kislotalar etil spirtida yaxshi, lekin suvda yomon eriydi. Bunday kislotalarning suvdagi kolloid eritmalarini hosil qilish uchun avval organik kislotani spirtidagi chin eritmasi tayyorlanadi, so'ngra hosil bo'lgan eritmaga apalashtirib turib asta-sekin suv qo'shib suyultiriladi. Suv spirt bilan har qanday nisbatda aralasha olganligidan, spirtida erigan organik kislotaning suvli spirtida eruvchanligi pasayib, uning suvdagi kolloid eritmasi hosil bo'ladi. Shu yo'l bilan, masalan, oltingugurtning spirtidagi eritmasiga suv qo'shib, oltingugurtning sut kabi oq kolloid eritmasini hosil qilish mumkin.

Kimyoviy kondensatsiya. Kimyoviy kondensatsiya usullari kimyoviy reaksiyalar natijasida qiyin eruvchan cho'kmalar hosil bo'lishiga asoslanadi. Ularga: birikish, oksidlanish-qaytarilish, almashinish, gidroliz va boshqa reaksiyalarga asoslangan usullar kiradi.

Qaytarilish usulida dispers faza hosi qiluvchi ion chin eritmada biror qaytaruvchi modda yordamida qaytariladi, misol tariqasida HAuCl_4 eritmasini H_2O_2 yoki formalin bilan qaytarish, kumush oksidni vodorod bilan qaytarish reaksiyalarini ko'rsatish mumkin. Hosil bo'lgan dispers faza zarrachalariga eritmadagi tabiati o'xshash ion adsorbilanib, ularni bir hil ishorali zaryadlaydi. Bu reaksiyalar quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

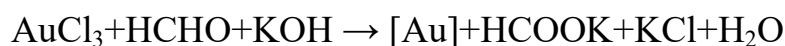


Oltin gidrozolining dispers faza zarrachasini quyidagi sxemada ifodalash mumkin:

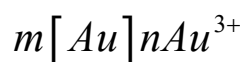


Bu tenglamada zol tarzida hosil bo'ladigan moddalar kvadrat qavsga olingan. Qaytaruvchi sifatida, ko'pincha gidrazin, tannin, fenilgidrazin, alkaloidlar va boshqa moddalar ishlatiladi. Qaytarilish usuli bilan Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Hg, Bi, Si, Te, Se zollari hosil qilingan.

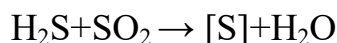
Oltin zolini olishda AuCl_3 ni chumoli aldegid bilan qaytarish mumkin:



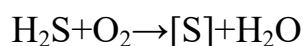
Oltin gidrozolining dispers faza zarrachasini quyidagi sxemada ifodalash mumkin:



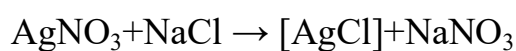
Shuningdek, vodorod sulfidni eritmada sulfit anhidrid bilan qaytarish orqali oltingugurt kolloid holatga o'tkazish mumkin:



Oksidlanish usulida molekulari eritmani oksidlash yo'li bilan kolloid eritma hosil qilinadi, masalan, H_2S eritmasi kislorod bilan oksidlanganda oltingugurt zoli hosil bo'ladi:



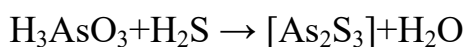
Almashinish usuli erimaydigan moddalar hosil bo'ladigan almashinish reaksiyalariga asoslanadi. Bu usul bilan masalan, kumush xlorid gidrozoli hosil qilinadi:



Kumush xlorid gidrozolining dispers faza zarrachasini quyidagi sxemada ifodalash mumkin:



Mishyak (III)-sulfid gidrozoli ham shu usulda olinadi:



gidrozolining dispers faza zarrachasini quyidagi sxemada ifodalash mumkin:



Almashinish usulida hosil bo'ladigan kolloid zarrachalarning o'lchamlari o'zaro reaksiyaga kirishuvchi eritmalarining konsentratsiyalariga bog'liq bo'ladi. Bu usulda kolloid eritma olishda quyidagi ikki qoidaga rioya qilish lozim:

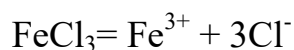
- 1) Qo'shilayotgan elektroitlar juda suyultirilgan bo'lishi kerak;
- 2) Elektrolitlardan birortasi ortiqcha miqdorda olinishi kerak.

Misol tariqasida: $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{KCl}$

reaksiyasi asosida hosil bo'ladigan berlin zangori kolloid eritmasini olib ko'raylik (bular tajribada aniqlangan):

1. Agar temir (III)-xloridning 5 ml 0,005 n eritmasiga 0,003 n sariq qon tuzi eritmasidan 5 ml quyib, uning ustiga 50 ml suv qo'shsak, berlin zangorisining tiniq kolloid eritmasi hosil bo'ladi.

Ortiqcha miqdorda olingan FeCl_3 stabilizator vazifasini bajaradi.



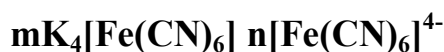
Ortiqcha Fe^{3+} ionlari dispers faza zarrachalari sirtiga adsorbilanib, ularni barchasini musbat zaradlaydi, natijada barqaror kolloid eritma hosil bo'ladi:



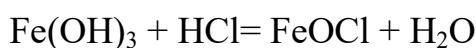
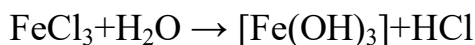
Agar 5 ml 0,005n FeCl_3 eritmasiga $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ning 0,003 n eritmasidan 5 ml qo'yib, ustiga 5 ml suv qo'shsak, berlin zangorisining tiniq kolloid eritmasi hosil bo'ladi. Ortiqcha miqdorda olingan $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ stabilizator vazifasini bajaradi.



Ortiqcha $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ionlari dispers faza zarrachalari sirtiga adsorbilanib, ularni barchasini manfiy zaradlaydi, natijada barqaror kolloid eritma hosil bo'ladi:

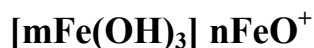


Gidroliz usuli bilan, ko'pincha, metall gidroksidlarining kolloid eritmalari olinadi. Buning uchun metall tuzlarini gidrolizlab, kam eriydigan gidroksidlar hosil qilinadi. Masalan, qaynab turgan suvga FeCl_3 eritmasi quyilsa, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gidrozoli hosil bo'ladi:



Bu reaksiyalar natijasida hosil bo'lgan FeOCl temir (III) oksixlorid tuzi ionlarga ajraladi: $\text{FeOCl} = \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$. Bu ionlar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zarrachalari atrofida ionlar qavati hosil qilib, kolloid sistemani barqaror qilib qo'yadi.

Temir gidroksid gidrozolining dispers fazasi:



Suvda kam eriydigan silikat, volframat va boshqa kislotalarning zollari ham shu usulda olinadi. Shunday qilib, kimyoviy kondensatsiya usullarining asosi shundaki,

kimyoviy reaksiya natijasida qiyin eriydigan mahsulot hosil bo'lsa, u ma'lum sharoit yaratilganida kolloid holatga o'tishi mumkin. Bunda reaksiya uchun olinadigan dastlabki moddalarni suyultirilgan eritmalar holida ishlatish kerak, chunki bu sharoitda hosil bo'ladigan mahsulot kristall zarrachalarining o'sish tezligi katta bo'lmaydi; natijada zarrachalarining o'lchami 1-100 nm bo'lgan sistema hosil bo'ladi. Shu sababli sistemaning sedimentatsion barqarorligi ta'minlanadi (ya'ni dispers faza zarrachalari cho'kmaydi). Dastlabki reagentlardan birini yuqori konsentratsiyada ishlatish ham mumkin, chunki bu sharoitda hosil bo'lgan mahsulotning kristallari sirtida qo'sh elektr qavatlar hosil bo'lib, ular sistemasining agregativ barqarorligini ta'minlaydi, natijada zarrachalar yiriklashib ketmaydi. Sistemaga stabilizator qo'shilganida esa har ikkala (agregativ va sedimentatsion) barqarorlik ta'minlanadi.

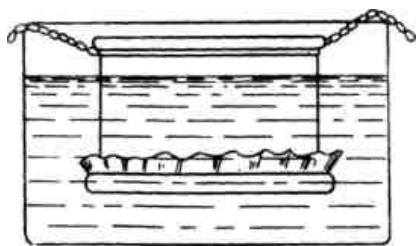
Ilgari aytib o'tilganidek, kolloid kimyo yuqori molekulali birikmalarning eritmalarini fizik-kimyosini ham o'rganadi, chunki ular liofil kolloid eritmalaridir. Lekin ulaning eritmaları yuqorida keltirilgan usullarda tayyorlanmaydi. Chunki yuqori molekulali birikmalar o'z-o'zicha erituvchida eriydi.

9.3. KOLLOID ERITMALARNI TOZALASH USULLARI

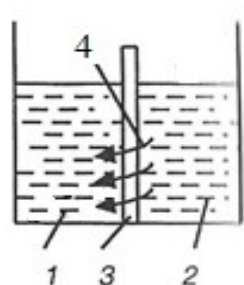
Kolloid eritmalar hosil bo'lganda ularning tarkibida dispers fazadan tashkari kislota, asos va tuzlar, ya'ni ortiqcha elektrolitlar ham bo'ladi. Kolloid eritma barqaror bo'lishi uchun bu eritmada ma'lum miqdorda elektrolitlar ham bo'lishi kerak. Lekin kolloid eritmada ortiqcha miqdordagi elektrolitlarni yo'qotish zarur. Kolloid eritmada ortiqcha elektrolitni yo'qotish uchun «dializ», «elektrodializ», «ultrafiltrlash», «ultratsentrifugalash» usullaridan foydalaniladi.

Dializ. Hayvon pufagi yoki kollodiy pardadan iborat tagli dializatorga tozalanishi kerak bo'lgan kolloid eritma solinadi (IV.6-rasmda). So'ngra bu idish suv solingan boshqa idishga tushiriladi. Idishdagi suv vaqti-vaqti bilan almashtirib turiladi. Hayvon pufagi yoki kollodiy parda devorlarida juda mayda teshiklar bo'ladi (ularning diametri 20-30 nm). Bu teshiklardan molekula va ionlar o'ta oladi, lekin kolloid eritmaning dispers faza zarrachalari o'ta olmaydi. Kolloid eritmada

elektrolitlar suvda diffuziyalanib, parda orqali kolloid eritmadan toza suvga chiqib ketaveradi. Suvni almashtirish yo‘li bilan kolloid eritmani istalgan darajada tozalash mumkin.



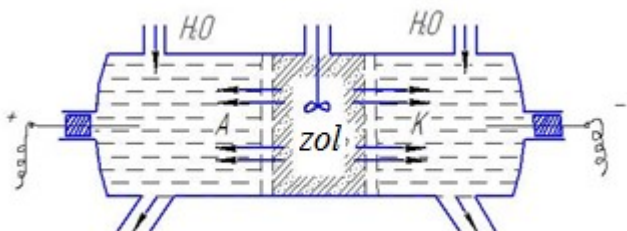
9.6-rasm. Oddiy dializator



9.7-rasm. Dializ jarayonining sxemasi: 1 - toza dispersion muhit (toza suyuqlik); 2 - kolloid eritma; 3 - membrana (yarim o‘tkazgich parda); 4 - kolloid sistemadagi ionlarni toza suvga diffuziyalanib o‘tishi.

Dializ jarayonini 9.7-rasm da tasvirlangan.

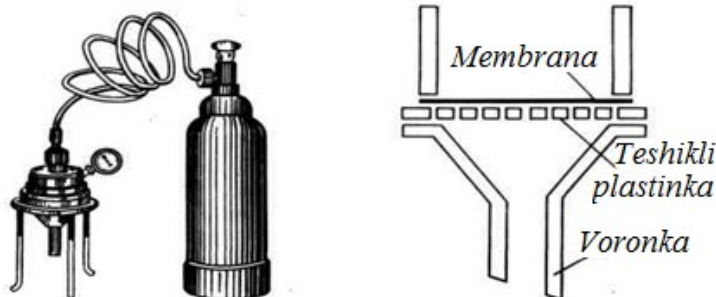
Elektrodializ. Kolloid eritmalarni tozalashda eng qulay va tez usul elektrodializ usulidir. Elektrodializda odatdagi dializ jarayonini o‘zgarmas elektr toki yordami bilan tezlatiladi. 9.8-rasm elektrodializ sxemasi ko‘rsatilgan. Ikki membrana oralig‘iga elektrolitlardan tozalanishi kerak bo‘lgan kolloid eritma solinadi.



9.8-rasm. Elektrodializ sxemasi.

Membranalar tushirilgan idishning bir chekkasiga anod, ikkinchi chekkasiga katod o‘rnatiladi. Idish orqali elektr toki o‘tkazilganda musbat ionlar katodga, manfiy ionlar esa anodga tomon harakat qiladi. Ular membranadan idishning elektrodlar tushirilgan qismlariga o‘tib, oqib turgan suv bilan tashqariga chiqib ketadi. Tozalangan zol esa idishning ikki membrana o‘rtasidagi qismida qoladi. Elektrodializ liofil kolloid eritmalarni tozalashda qo‘llaniladi. Sanoatda elektrodializdan jelatina, yelim va hokazolarni tozalashda keng foydalaniladi.

Ultrafiltrash. Filtr qog‘ozi o‘rniga teshiklarining o‘lchami kolloid zarracha o‘lchamlaridan kichik bo‘lgan filtrlardan foydalanib ham elektrolitlardan tozalash mumkin. Bu usul ultrafiltrash deyiladi. Eng oddiy ultrafiltr 13.9-rasmda ko‘rsatilgan. Bu asbob voronkasimon idish bo‘lib, uning keng tomoniga kollodiydan tayyorlangan membrana o‘rnatilgan.



9.9-rasm Ultrafiltr.

Filtrlashni tezlatish uchun voronkaning tor qismi vakuum nasosga ulanadi. Tegishli membrana ishlatib, kolloid eritmani ortiqcha elektrolitlardan, shuningdek bir zolni ikkinchi zoldan ajratish mumkin. Buning uchun membrana teshiklarining diametri bir zol zarrachasidan katta, ikkinchi zol zarrachasidan kichik bo‘lishi kerak.

Tozalangan va stabilizator qo‘shilgan liofob kolloid eritmalar termodinamik jihatidan beqaror bo‘lishiga qaramasdan juda uzoq vaqt mavjud bo‘la oladi. Masalan, 1857 yilda M. Faradey tayyorlagan qizil tusli oltin zoli shu kunlarga qadar saqlanib kelmoqda. Bunday zol tayyorlashda Faradey oltin tuzining suvdagi eritmasidan oltinni oq fosfor bilan qaytarish reaksiyasidan foydalangan. Shunga asoslanib, kolloid sistemalar metastabil muvozanat holatida juda uzoq vaqt mavjud bo‘la oladi, degan xulosaga kelish mumkin.

Ultrasentrifugalash. Kolloidlarni tozalashda va ularni turli fraksiyalarga ajratishda eng ko‘p ishlatiladigan usul – ultrasentrifugalash usulidir.

Kolloid eritmalarini tozalash uchun sentrifugadan dastlab 1913 yilda A.V.Dumanskiy foydalandi. Keyinchalik shved olimi Svedberg (va uning shogirdlari) 10^5 - 10^6 g ga (bu yerda g- erkin tushish tezlanishi) yaqin tezlanish bilan ishlaydigan ultrasentrifugalalar yaratishga muvaffaq bo‘ldi. Zamonaviy ultrasentrifugalalar yordami bilan faqat gidrofob kolloid zarrachalarinigina emas, balki oqsil va boshqa yuqori molekullari moddalarni ham cho‘kmaga tushirish mumkin bo‘ldi.

O'ZLASHTIRISH UCHUN SAVOL VA TOPSHIRIQLAR

1. Kolloid sistemalar qatoriga nimalar kiradi?

2. Kolloid kimyoning mazmuni, maqsadi va ahamiyati nimalardan iborat?

Kolloid sistemalar misollar keltiring.

3. Dispers sistemalar qanday prinsiplar asosida sinflarga bo'linadi? Yuqori dispers sistemani qanday tushunish kerak?

4. Zol, dispers faza, dispersion muhit, liofillik, liofoblik tushunchalariga ta'rif bering.

5. 2% li FeCl_3 eritmasi va distillangan suv berilgan bo'lsa, qanday qilib kolloid eritma tayyorlaysiz?

6. Faradey 1857 yilda oltinning tuzlarini oq fosfor bilan qaytarib, oltin zolini olishga muvaffaq bo'lgan. Faradey bajargan tajribada sodir bo'lgan reaksiya tenglamalarini yozing.

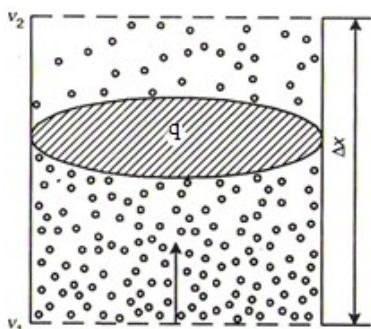
BOB X. KOLLOID ERITMALARNING MOLEKULYAR- KINETIK VA OPTIK XOSSALARI

10.1. KOLLOID ERITMALARNING MOLEKULYAR - KINETIK XOSSALARI

Kolloid sistemalarning molekulyar-kinetik hossalari eng muhimlari qatoriga kolloid zarrachalarning diffuziyalanishi, Brown harakati, kolloid eritmalarning osmotik bosimi va sedimentatsiya hodisalari kiradi. Sedimentatsiya hodisasi ko'proq dag'al dispers sistemalarda uchraydi.

Kolloid zarrachalarning diffuziyasi. Kolloid eritmalardagi zarrachalarning hajmi va massasi molekulyar (chin) eritmalardagi zarrachalar massasidan bir necha marta katta bo'lganligi uchun kolloid eritmadagi zarrachalarning issiqlik harakati tezligi va demak, diffuziya tezligi ham kichik bo'ladi. Kolloid eritmalardagi diffuziya tezligi bilan zarrachalarning o'lchamlari orasidagi bog'lanishni dastlab rus olimi I.G. Borshchov topgan. Borshchov diffuziya tezligi zarracha radiusiga teskari proporsional ekanligini ko'rsatdi.

Diffuziya tezligi Fik aniqlangan qonuniyatlarga bo'ysunadi. Fikning birinchi qonuniga muvofiq, eritmaning bir-biridan dx oraliqda turgan ikki joyi o'rtasidagi konsentratsiyalar ayirmasi dc bo'lsa, eritmaning katta



10.1-rasm. Dispers faza zarrachalarini dispersion muxitdagi diffuziyasi.

konsentratsiyali joyidan kichik konsentratsiyali joyiga q yuza orqali dt sekundda o'tadigan modda miqdori dm ni (mol hisobida, 1 molda $6,024 \cdot 10^{23}$ dona kolloid zarracha mavjud) quyidagi tenglama bilan hisoblab topish mumkin:

$$dm = D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt \quad (10.1)$$

Bu formulada: cheksiz kichik diffuziya yo'li dx masofada konsentratsiyaning kamayishi bo'lib, u konsentratsiya gradiyenti deyiladi, D -gradiyent birga teng bo'lganda vaqt birligida (1 sek) yuza birligi (1 sm^2) orqali o'tgan modda massasini ko'rsatadi va diffuziya koeffitsiyenti deyiladi. Diffuziya jarayonida konsentratsiya o'zgarish sari uning gradiyenti $\frac{dc}{dx}$ ham o'zgaradi. U holda konsentratsiyaning vaqt bo'yicha o'zgarishi Fikning II qonuni asosida topiladi:

$$\frac{dc}{dx} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \quad (10.2)$$

SGS sistemada $D \text{ sm}^2/\text{sek}$, SI sistemasida m^2/sek bilan o'lchanadi. Diffuziya koeffitsiyenti uchun Eynshteyn tomonidan 1908 yilda quyidagi formula chiqarilgan:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta} \quad \text{yoki} \quad D = \frac{kT}{6\pi r \eta} \quad (10.3)$$

bu yerda R - universal gaz konstantasi, T - absolyut harorat, N_A - Avogadro soni, η - dispersnoy muhitning qovushoqlik koeffitsiyenti, r - zarracha radiusi, k - Bolsman konstantasi ($k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)

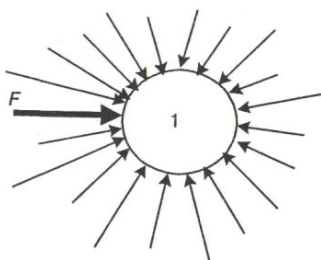
Formuladan muhit haroratsining ko'tarilishi bilan diffuziya tezligining ortishi, muhit qovushoqligining ortishi bilan esa diffuziya tezligining kamayishini ko'rish

mumkin. Zarracha radiusi va muhitning qovushoqligi ma'lum bo'lsa, bu formula yordamida diffuziya tezligini hisoblab chiqarish mumkin va, aksincha, diffuziya tezligi ma'lum bo'lganda kolloid zarrachalarning radiusini hisoblab topish mumkin. Bu usul zarracha radiusini aniqlashning diffuziya usuli deb ataladi. Hozirgi vaqtda kolloid zarrachalarning radiuslarini topish uchun diffuziya usulidan keng foydalaniladi. Zarrachalarning hajmini hisoblab topgandan keyin uni zarrachalarning zichligiga va Avogadro soniga ko'paytirib, kolloid zarrachaning molekulali massasini aniqlash mumkin:

$$M = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot N_A \quad (10.4)$$

ρ - zarracha moddasining zichligi, M – kolloidning molekulali massasi. Masalan, oqsillarning ana shu usulda topilgan molekula massasi (50000 - 70000) ularning krioskopik usulda topilgan taqribiy molekulali massasiga yaqin keladi. Shunday qilib, diffuziya hodisasi kolloid zarrachalar o'lchamlarini va molekulali massasini aniqlashda katta ahamiyatga ega.

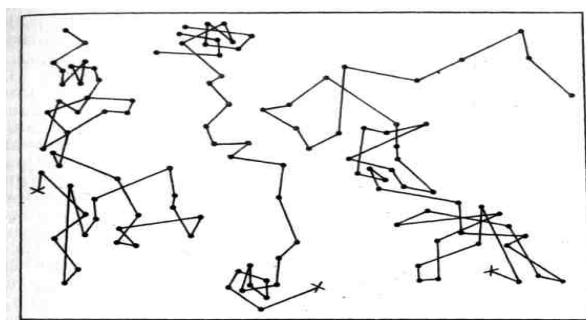
Broun harakati. Kolloid eritmalarini ultramikroskop orqali tekshirib, kolloid zarrachalar doimo harakatda ekanligini ko'ramiz. Ultramikroskop kashf qilinishidan bir qancha vaqt ilgari (1827 yilda) ingliz botanigi R. Broun mikroskopdan foydalanib, suyuqlikka aralashgan gul changining to'xtovsiz va tartibsiz harakatda bo'lishini aniqladi. Keyinroq borib, bu harakat Broun harakati deb ataladigan bo'ldi. Broun shu hodisani xilma-xil moddalarda kuzatib, bu tartibsiz harakat moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmay, haroratga, suyuqlikka aralashgan zarrachaning katta-kichikligiga va suyuqlikning qovushoqligiga bog'liq ekanligini aniqladi. Broun harakatining sababi uzoq vaqtgacha aniqlanmay keldi. O'tgan asrning ikkinchi yarmida gazlar kinetik nazariyasining muvaffaqiyatlari asosidagina Broun harakati sababini aniqlash mumkin bo'ldi. Bu nazariyaga muvofiq, suyuqlik molekulalari hamma vaqt harakatda bo'ladi, ular suyuqlikka tushirilgan zarrachaga (1) kelib uriladi va uni bir tomondan ikkinchi tomonga siljitadi. (10.2-rasm.). Demak, Broun harakati suyuqlik molekulalarining issiqlik harakatidan kelib chiqadi



10.2-rasm. Issiqlik harakatidagi dispersion muhit molekulalarini dispers faza zarrachalariga (1) ta'sir etishi.

Kolloid zarrachaning harakat yo'li doimo o'zgarib turadi, uning o'tgan yo'lini chizib borish juda qiyin. Perren zarrachaning turgan joyi ma'lum vaqt ichida qancha o'zgarishini aniqlashni taklif qildi. Kolloid zarracha yo'lining ma'lum vaqt ichida o'zgarishi zarrachaning siljishi deyiladi.

10.3-rasm mastika suspenziyasining zarrachasi har 30 sekunda o'tgan yo'lining tekislikdagi proyeksiyasi ko'rsatilgan.



10.3-rasm. Dispers faza zarralarining Broun harakati proyeksiyasi.

Zarrachaning siljishi Broun harakatining qanchalik sust yoki tez bo'layotganligi haqida fikr yuritishga imkon

beradi.

1905 yilda Eynshteyn va 1906 yilda Smoluxovski (bir-biridan behabar) Broun harakatining kinetik nazariyasini yaratdilar.

Eynshteyn Broun harakatiga gaz qonunlarini tatbiq etib, zarrachaning Δt vaqt ichida o'rtacha siljishining kvadrat qiymatini aniqlash formulasini topdi:

$$\Delta x^2 = 2D \cdot \Delta t \quad (10.5)$$

bunda D - erigan moddaning diffuziya koeffitsiyenti bo'lib, (14.3) formula bilan ifodalanadi.

Agar Eynshteyn tenglamasiga D ning qiymatini qo'ysak:

$$\Delta x^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{RT}{N_A \pi r \eta} \cdot \Delta t \quad (10.6)$$

Eynshteyn - Smoluxovski tenglamasi kelib chiqadi.

Tenglamadagi N_A dan boshqa barcha kattaliklarni tajribadan topish va ulardan foydalanib, Avogadro soni N_A ni hisoblab chiqarish mumkin. Perren bu formuladan foydalanib, mastika va gummigut suspenziyalari bilan o'tkazilgan tajribalarining natijalari asosida Avogadro soni $6,85 \cdot 10^{23}$ ga teng bo'lishini topdi. Fletcher yog' zarrachalari bilan o'tkazilgan 6000 ta tajribasi asosida Avogadro soni $6,03 \cdot 10^{23}$ ekanligini topdi, ya'ni hozirgi zamonda qabul qilingan songa ($6,024 \cdot 10^{23}$ ga) juda yaqin natija oldi. Bu hol Broun harakatining tabiati to'g'ri izohlab berilganligini yaqqol ko'rsatdi.

Sedimentatsiya. Kolloid zarrachalar tabiati qanday bo'lishidan qat'i nazar, og'irlik kuchi ta'siri ostida eritma tagiga cho'kadi, bu hodisa sedimentatsiya deyiladi. Sedimentatsiya tufayli dispers sistemalarning konsentratsiyasi kamayadi. Dag'al va o'rtacha dag'al dispers sistemalargina sedimentatsiyaga uchraydi (suspenziya va aerezollar). Lekin kolloid eritmalarda Broun harakatining mavjudligi sedimentatsiyaga qarshilik ko'rsatadi. Kolloid zarrachaning o'lchami qancha kichik bo'lsa, Broun harakatining ta'siri shuncha katta bo'ladi. Shu sababli kolloid eritmalarda sedimentatsiya nihoyatda suxt boradi. Lekin kolloid zarrachalarga markazdan qochuvchi kuch ta'sir ettirish bilan sedimentatsiyani kuchaytirish mumkin. Shu maqsad uchun yuqorida aytib o'tganimizdek, birinchi sentrifuga dastlab 1913 yilda A.V.Dumanskiy tomonidan qo'llanildi. So'ngra 1923 yilda Svedberg sedimentatsiyani nihoyatda tezlantiradigan juda kuchli ultratsentrifugadan foydalanishni taklif qildi. Bunday sentrifugada gidrofob kolloid zarrachalargina emas, balki oqsillar va yukori molekulali moddalarning makromolekulalari ham cho'kadi. Sedimentatsiya tezligini o'lchash orqali kolloid zarrachalarning molekulyar massasini topish mumkin.

Perren tenglamasi. Perren 1911 yilda gazlarning kinetik nazariyasi asosida qo'lga kiritilgan hulosalarni dispers sistemalarga tatbiq etish natijasida dispers sistemaning balandliklari bilan bir-biridan farq qiladigan ikki zonasining 1 sm^3 hajmida bo'lgan zarrachalarning soni orasidagi nisbat bilan zonalarning balandliklari h_1 va h_2 o'rtasida quyidagi bog'lanish borligini ko'rsatdi:

$$2,303lg \frac{n_1}{n_2} = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho_0)(h_2 - h_1) \frac{N_A}{RT} \quad (10.7)$$

Bu tenglama Perren tenglamasi deyiladi. Bu yerda ρ – dispers faza zarrachasining zichligi, ρ_0 – dispersion muhit moddasining zichligi, h_1 – pastroqdagi zona balandligi, h_2 - yuqoriroqdagi zona balandligi, p_1 – pastroqdagi zonaning 1 sm³ hajmida bo‘lgan zarrachalar soni, n_2 – yuqoriroqdagi zonaning 1 sm³ hajmida bo‘lgan zarrachalar soni, N_A – Avogadro soni, g – erkin tushish tezlanishi, r – zarracha radiusi, R – universal gaz konstantasi, T – dispers sistemasining absolyut haroratsi.

Perren tenglamasi gazlarning kinetik nazariyasidan kelib chikadigan gipsometrik (yoki barometrik) qonun formulasiga asoslanadi. Agar balandlik h bo‘lsa, bu balandlikdagi havo bosimi P_1 bilan Yer sirtidagi havo bosimi R_0 orasida gazlarning kinetik nazariyasiga ko‘ra quyidagi bog‘lanish (Laplas tenglamasi) mavjud:

$$2,303 \cdot RTlg \frac{P_0}{P_1} = M \cdot g \cdot h$$

Agar bu tenglamadan h ni topsak:

$$h = \frac{2,303 \cdot RT}{M \cdot g} \cdot lg \frac{P_0}{P_1}$$

kelib chiqadi. Bundan foydalanib, qanday balandlikda havoning bosimi Yer sirtidagi bosimidan ikki marta kamayishini hisoblab chiqish mumkin. Bu holda $\frac{P_0}{P_1} = 2$ bo‘lgani uchun h quyidagicha hisoblanadi:

$$h = \frac{2,303 \cdot RT}{M \cdot g} \cdot lg \frac{P_0}{P_1} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 300}{29 \cdot 981} \cdot lg 2 = 6 \cdot 10^5 \text{ sm} = 6 \text{ km}$$

Demak, havo bosimi 27°C da 6 km balandligi ko‘tarilganidan keyin ikki marta kamayadi. Bu balandlikni faqat havo uchun emas, balki har qanday molekulari massaga ega bo‘lgan gaz uchun ham hisoblab topish mumkin.

Perren o‘z tenglamasida gipsometrik qonun formulasidagi $\frac{P_0}{P_1}$ nisbatni $\frac{n_1}{n_2}$ nisbat bilan almashtirdi. U o‘z tenglamasini sinab ko‘rish natijasida atom va molekularlarning realligini isbotlashga muvaffaq bo‘ldi. Perren Afrikada o‘sadigan

gummigut nomli daraxt shirasidan chirk (mastika) tayyorlab, undan maxsus sentrifuga yordamida sharchalar hosil kildi. Ularni suvga solib dispers sistema tayyorladi. Bu sistemada cho'kmay qoladigan sharchalarning radiuslari $2,1 \cdot 10^{-5}$ sm chamasida edi. Perren mikroskop yordamida bir-biridan $1,1 \cdot 10^{-2}$ sm farq qiladigan ikki balandlikdagi hajm birligida bo'lgan zarrachalar soni 100:12 nisbatida ekanligini topdi. Bu qiymatlarni o'z tenglamasiga qo'yib, tajribalaridan birida Avogadro soni $6,5 \cdot 10^{23}$ ga teng ekanligini hisoblab chiqardi:

$$N_A = \frac{2,303 \cdot RT \cdot 3}{4\pi r^3 g(\rho - \rho_0)(h_2 - h_1)} \lg \frac{n_1}{n_2} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 293 \cdot 3}{4 \cdot 3,14 \cdot (2,1 \cdot 10^{-5})^3 (1,19 - 1) 981} \cdot \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-2}} \lg \frac{100}{12} = 6,5 \cdot 10^{23} \text{ (}$$

bu yerda 1,19 -dispers zarracha moddasining zichligi, 1- suvning zichligi). Perren hisoblab chiqargan Avogadro sonining qiymatlari boshqa usullar asosida topilgan qiymatlarga nihoyatda yaqinligi Perrenning kolloid zarrachalar zolda gaz molekulariga o'xshash harakatlanadi, degan taxminini tasdiqladi.

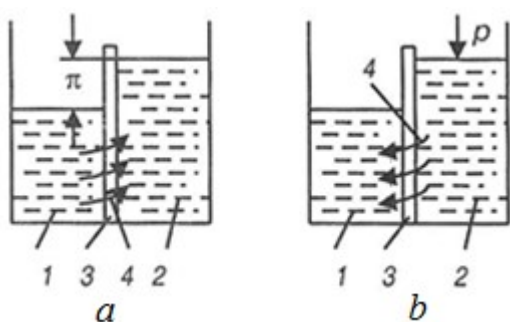
Broun harakatini yanada batafsil va chuqur tekshirish natijasida fluktuatsiyalar nazariyasi yaratildi. Fluktuatsiya deganda, ayni sistemaning mikroobyektlaridagi zichlik, konsentratsiya yoki boshqa parametr qiymatlarining o'rtacha muvozanat qiymatlaridan chetga chiqish hodisasi tushuniladi.

Masalan, Svedberg ma'lumotlariga ko'ra oltin zolining 1000 nm^3 hajmida dispers faza zarrachalarining o'rtacha soni 1,545 ga teng, lekin ayrim vaqtlarda bu qiymat 0 bilan 7 orasida bo'ladi. O'rtacha qiymatdan chetga chiqishning sababi shundaki, zarrachalarning betartib harakati natijasida sistemaning mikrohajmiga kelib qoladigan zarrachalar soni ba'zan ko'p, ba'zan esa kam bo'lishi mumkin. Shunday qilib, fluktuatsiya diffuziyaga qarama-qarshi jarayon ekanligiga ishonch hosil qilamiz, lekin bu ikkala jarayon – zarrachalar issiqlik harakatining oqibati ekanligini unutmazlik kerak. Diffuziya o'z-o'zicha sodir bo'ladigan jarayon ekanligi sababli, termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq, qaytmas holda sodir bo'ladi, fluktuatsiyalarning borligi esa termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik xarakterga ega ekanligini, ya'ni bu qonun alohida zarracha (yoki oz sondagi zarrachalar) uchun qo'llanila olmasligini ko'rsatadi. Demak, diffuziya va fluktuatsiya

hodisalarining mavjudligi – dialektikaning qarama-qarshiliklar birligi haqidagi qonunining to‘g‘ri ekanligini ko‘rsatuvchi isbotlardan biridir, deb xulosa chiqara olamiz.

10.3. KOLLOID ERITMALARNING OSMOTIK BOSIMI

Chin eritmalarda bo‘lgani singari kolloid eritmalarda ham osmotik bosim bo‘ladi. Eritmalarning osmotik bosimi hajm birligida bo‘lgan molekulalar va ionlar soniga to‘g‘ri proporsionaldir. Kolloid eritmalarning hajm birligida zarrachalari soni kam bo‘lgani uchun ularning osmotik bosimi (shuningdek, ularda erituvchining muzlash haroratsining pasayishi ham kam farq qiladi) juda kichik bo‘ladi.



10.4-rasm. Osmos (a), teskari osmos (b) sxemasi: 1-dispersion muhit (toza suyuqlik; 2- kolloid eritma; 3- membrana (yarim o‘tkazgich to‘siq; 4- toza suyuqlik (dispersion muhit) oqimi.

Xuddi chin eritmalaridagi kabi bu yerda ham gaz qonunlarini tatbiq etish mumkin. Kolloid eritmalar uchun Mendeleyev-Klapeyron tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$P \cdot v = \frac{v}{N_A} RT \text{ yoki } P = \frac{v}{v} \cdot \frac{RT}{N_A} \quad (10.8)$$

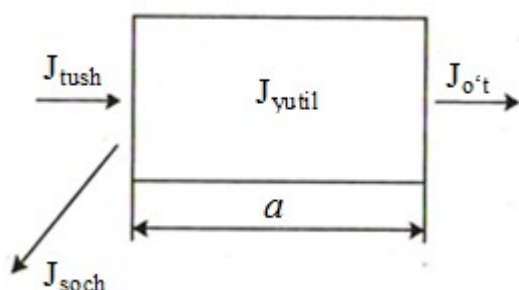
bu yerda $\frac{v}{v}$ kolloid zarrachalarning konsentratsiyasi, ya’ni kolloid eritmaning hajm birligidagi zarrachalar soni, N_A – Avogadro soni, P – osmotik bosim.

Kolloid eritmalarning osmotik bosimini o‘lchash va $P = \frac{gRT}{mv}$ formuladan foydalanish natijasida kolloidlarning molekularli massalari topiladi. Ana shunday usul bilan Zerensen tuxum albuminining molekularli massasi 43 400 ekanligini, Ader gemoglobinning molekularli massasi 67 000 ekanligini topgan.

Dispers sistemalarning sedimentatsiya hodisalari haqidagi material «Mikrogeterogen sistemalar» bobida bayon etilgan.

10.4. KOLLOID DISPERS SISTEMALARNING OPTIK XOSSALARI

Ma'lumki, dispers sistemalarga tushirilgan yorug'lik nuri, dispers faza zarrachalarining o'lchamiga ko'ra: to'liq o'tishi (chin eritmalaridan), sochilishi (kolloid eritmalarida), yutilishi va sinishi (dag'al dispers sistemalarda) kuzatiladi.



Kolloid sistemalarning optik xossalari qatoriga yorug'lik nurining sochilishi, kolloid eritmalarining rangi, yorug'likning kolloidlarga yutilishi, qutblangan yorug'lik tekisligining burilishi (aylanishi) hamda ultramikroskopik va rentgenografik xossalari kiradi.

Kolloid eritmalarining rangi. Yorug'lik nuri qismlarining tanlanib yutilish hodisasi bilan difraksiya hodisasining birga qo'shilishi natijasida kolloid eritmada biror rang hosil bo'ladi. Kolloid eritmalar (ayniqsa metall zollari) oq rangga, spektrning barcha tuslariga nihoyat tim qora tusga ega bo'lishi mumkin. Zollarning o'tayotgan yorug'likdagi rangi disperslik darajasiga, zarrachalarning kimyoviy tabiati va shakliga bog'liq holda o'zgaradi. Ayni modda zollari qanday usul bilan tayyorlanganiga qarab boshqa-boshqa ranglarga ega bo'lishi mumkin (bu hodisa polixromiya deb ataladi), chunki bunda zolning disperslik darajasi katta ahamiyatga ega.

Masalan, disperslik darajasi yuqori bo'lgan oltin zollarining rangi ko'pincha qizil va to'q sariq bo'ladi; disperslik darajasi past bo'lgan oltin zollari binafsha va ko'k tuslidir.

10.1 -jadval

Kumush zolining disperslik darajasiga ko'ra rangi

Zarrachaning o'lchami, nm hisobida	Zolning rangi
79	to'q sariq
90	qizil
110	ko'k –binafsha
160	ko'k

Disperslik darajasi ortishi bilan zolning rangi ayni kolloid eritmani hosil qilgan dispers faza moddasining bug‘ holatidagi rangiga yaqinlashadi. 10.1.-jadvalda kumush zollarining disperslik darajasi va rangi ko‘rsatilgan.

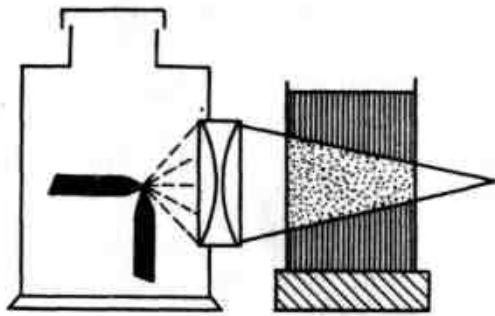
As_2S_3 zoli – sariq, Sb_2S_3 zoli – qovoq rang, $Fe(OH)_3$ zoli – jigar rang tuslarga ega.

Metall zollarining o‘tayotgan yorug‘likdagi rangi yutilgan nurning to‘lqin uzunligiga ham bog‘liq. Masalan, oltinning yuqori dispers zoli orqali yorug‘lik nuri o‘tganda zol to‘lqin uzunliklari 550-510 nm bo‘lgan yashil nurlarnigina yutadi. Shuning uchun zol qizil tusga kirib turadi, chunki fizikadan ma‘lumki, yashil rang uchun qo‘shimcha rang qizil rangdir. Oltinning disperslik darajasi past bo‘lgan zollari orqali yorug‘lik nuri o‘tganda zol to‘lqin uzunligi 585-575 nm bo‘lgan sariq nurlarni yutadi; sariq rang uchun qo‘shimcha rang ko‘k rang bo‘lganligidan, bu zol ko‘k ranglidir. Agar oltin zolining disperslik darajasi nihoyatda yuqori bo‘lsa, u to‘lqin uzunliklari 480-450 nm bo‘lgan ko‘k nurni yutadi. Shu sababli bunday zol sariq tusda bo‘ladi.

Kolloid eritmalarda yorug‘likning yoyilishi. Agar jismga tushayotgan yorug‘likning to‘lqin uzunligi jism zarrachalarining o‘lchamlariga qaraganda ancha kichik bo‘lsa, yorug‘lik geometrik optika qonunlariga muvofiq jismdan qaytadi. Lekin jism zarrachalarining o‘lchamlari tushayotgan yorug‘likning to‘lqin uzunligidan ancha kichik (masalan, uning 0,1 qismi qadar) bo‘lsa, u holda sodir bo‘ladigan optik hodisalar ichida yorug‘likning yoyilishi asosiy o‘rin tutadi. Shuning uchun kolloid dispers va dag‘al dispers sistemalar yorug‘lik nuri bilan yoritilganida dispers faza zarrachalari tushayotgan yorug‘lik nurlarini yoyib yuboradi.

Dispers sistemadan intensiv yorug‘lik nuri o‘tkazib, sistemaga yorug‘lik nuri yo‘nalishiga nisbatan biror burchak bilan qaraganimizda sistema ichida yorug‘ konusni ko‘ramiz. Bu hodisani avval Faradey, co‘ngra Tindal tekshirgan. Shuning uchun bu hodisa Tindal-Faradey effekti deb ataladi.

Tindal-Faradey effektini ko‘rish uchun kyuvetaga (to‘rt qirrali shisha idishga) dispers sistema solinadida, qora parda oldiga qo‘yilib, proyeksion fonar bilan yoritiladi (10.5-rasm).



10.5-rasm Tindal–
Faradey effekti

Bu tajribada yorug‘ konus hosil bo‘ladi: buning sababi shundaki, kolloid zarrachalarga tushgan yorug‘lik zarrachalar tomonidan yoyiladi, natijada har qaysi zarracha xuddi yorug‘lik beruvchi nuqtadek bo‘lib ko‘rinadi.

Mayda zarrachalarning yorug‘likni yoyish hodisasi opalessensiya deyiladi. Chin eritmalarda, toza

suyuqliklar aralashmasida yorug‘lik nihoyatda kam yoyiladi va Tindal-Faradey effekti yuz bermaydi. Uni faqat maxsus asboblarda yordami bilan kuzatish mumkin. Ba‘zan tashqi ko‘rinishiga qarab kolloid eritmani chin eritmadan ajratib bo‘lmaydi, bunday hollarda sistemaning kolloid yoki chin eritma ekanligini aniqlashda Tindal-Faradey effektidan foydalaniladi.

Tindal-Faradey effektining intensivligi zolning disperslik darajasi ortishi bilan kuchayadi. Disperslik ma‘lum darajaga borganda maksimumga yetadi-da, so‘ngra pasayadi.

Dag‘al dispers sistemalarda muhit bilan zarracha chegarasida yorug‘likning tartibsiz qaytishi va betartib sinishi natijasida yorug‘likning yoyilish hodisasi kuzatiladi. Dag‘al dispers sistemalarda to‘lqin uzunliklari turlicha bo‘lgan nurlar bir xilda tarqaladi. Agar sistemaga oq nur tushsa, sistemadan tarqalgan nur ham oq bo‘ladi.

Lekin kolloid eritma zarrachalarining o‘lchamlari yorug‘likning to‘lqin uzunligidan kichik bo‘lgani uchun difraksiya hodisasi, ya‘ni yorug‘lik nurini zarrachani «aylanib o‘tishi», hodisasi vujudga keladi.

Kolloid zarrachalardan nurning yoyilish hodisasi o‘sha nurning to‘lqin uzunligiga bog‘liq bo‘ladi. Reley qonuniga muvofiq kolloid sistema orqali yorug‘lik o‘tganida difraksiya tufayli yoyilgan yorug‘likning intensivligi kolloid zarrachalarning soniga, zarracha hajmining kvadratiga to‘g‘ri proporsional bo‘lib, tushayotgan nur to‘lqin uzunligining to‘rtinchi darajasiga teskari proporsionaldir:

$$I = kI_0 \frac{vV^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \quad (10.6)$$

bu formulada I_0 - yorituvchi nurning intensivligi, I - kolloid zarrachadan yoyilayotgan nurning intensivligi, v - sistemaning hajm birligidagi zarrachalar soni, V - har qaysi zarrachaning hajmi, n_1 -kolloid zarrachani hosil qilgan moddaning yorug'likni sindirish koeffitsiyenti, n_2 - dispersion muhitni hosil qilgan moddaning yorug'likni sindirish koeffitsiyenti, k - proporsionallik koeffitsiyenti $k = 24\pi^3$.

Bu tenglamadagi n_1 ning qiymatigina moddaning kimyoviy tabiatiga bog'liq. Agar dispers faza moddasining yorug'likni sindirish koeffitsiyenti dispersion muhitning yorug'likni sindirish koeffitsiyentiga teng bo'lsa, bunday sistemada Tindal-Faradey effekti ko'rinmaydi. Ikki faza moddalarining yorug'likni sindirish koeffitsiyentlari o'rtasidagi farq qancha katta bo'lsa, Tindal-Faradey effekti shuncha ravshan ko'rinadi.

Shuni ham aytib o'tish kerakki, Reley formulasini zarrachalarning o'lchamlari 40-70 nm dan katta bo'lmagan sistemalar uchungina qo'llash mumkin. Boshqacha aytganda, bu formula faqat kolloid eritmalar uchun to'g'ri formula bo'lib, uni dag'al dispers sistemalarga tatbiq etib bo'lmaydi. To'lqin uzunliklari kichik bo'lgan binafsha va havo rang nurlar kolloid sistemalarda yaxshi yoyiladi, lekin to'lqin uzunligi katta bo'lgan qizil nur yaxshi yoyilmaydi. Shuning uchun, kolloid eritma orqali oq nur o'tganida hosil bo'ladigan Tindal konusi havo rang tusda bo'lishi mumkin.

Rangdor kolloid eritmalarda (yon tomonidan nur berganda) kuzatiladigan opalessensiya hodisasi dixroizm deb ataladi. Masalan, zangori tusli oltin zoliga yon tomonidan yorug'lik beradigan bo'lsak, zol sariq-qizg'ish rangli bo'lib ko'rinadi.

Tindal-Faradey effekti zolning konsentratsiyasi haqida fikr yuritishga imkon berdi. Reley formulasidan foydalanib, tajribada V ni (binobarin zarracha radiusi r ni) aniqlash mumkin. Buning uchun avval I ni topish kerak. Bu hodisa asosida kolloid eritmalar konsentratsiyasini aniqlash uchun foydalaniladigan asbob nefelometr deyiladi. Ultramikroskopning tuzilishi ham Tindal-Faradey effektiga asoslangan.

10.5. KOLLOID SISTEMALARNING ELEKTROKINETIK XOSSALARI

Fazalararo sirtida sodir bo'ladigan elektr hodisalarni (xuddi adsorbsiyadagi singari) ortiqcha sirt energiyasining mavjudlik oqibati va fazalar orasidagi o'zaro ta'sirlarning samarasi deb qarash mumkin. Geterogen sistema o'zining sirt energiyasini kamaytirishga intilishi natijasida sirt qavatdagi qutbli molekula, ion va elektronlarning harakati ma'lum yo'nalishda o'zgaradi, masalan, ionlar kimyoviy potentsiali katta bo'lgan fazadan kimyoviy potentsiali kichik bo'lgan fazaga o'z-o'zidan o'tadi, natijada bir-biriga tegib turgan fazalar chegarasida kattalik jihatidan o'zaro teng, lekin qarama-qarshi ishorali zaryadlar hosil bo'ladi. Shuning uchun o'zining potentsialiga, zaryadiga va boshqa xossalari ega bo'lgan qo'sh elektr qavat vujudga keladi va muvozanat holat qaror topadi (chunki hosil bo'lgan potentsial ionlarning bir fazadan ikkinchi fazaga o'tishiga qarshilik ko'rsatadi). Fazalararo elektr hodisalar dispers sistemalarning stabillanish, koagullanish, elektrokapilyar va elektrokinetik hamda ion almashinish xossalari tushunish uchun ahamiyatga ega bo'lganidan bu jarayonlarning umumiy nazariyasi kolloid kimyo kursida mufassal bayon etiladi, ular ilm-fanning boshqa sohalarida (masalan, elektrod jarayonlar nazariyasida, yarimo'tkazgichlar kimyosida, katalitik jarayonlar va biologiya sohalarida) ham katta ahamiyatga ega.

Qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishi haqida uch xil mexanizm taklif qilingan. Ulardan birinchisi – ion yoki elektron tarzidagi zaryadning bir fazadan ikkinchi fazaga o'tishidan iborat. Masalan, gaz faza bilan chegaralanib turgan metall o'z ionlarini gaz fazaga bera oladi. Bu jarayon vaqtida bajarilgan ishning kattaligi metalldan elektronni chiqarib yuborish uchun yetarli ish qiymati bilan o'lchanadi. Metalldan elektronning chiqib ketish intensivligi harorat ortgan sari orta boradi; bu hodisa fizika kursida termoelektron emissiya deb ataladi. Uning oqibatida metall musbat zaryadga, gaz faza manfiy zaryadga ega bo'lib qoladi. Chegara sirtida hosil bo'lgan elektr potentsial elektronlarning metalldan yanada chiqib ketishiga qarshilik ko'rsatadi va sistemada muvozanat qaror topadi. Gaz fazada metall sirtidagi musbat

zaryadga teng manfiy zaryad paydo bo'ladi (ajralib chiqqan elektrodlardan), natijada, qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi.

Bir xil zaryadli ionning bir fazadan ikkinchi fazaga ko'proq o'tishi natijasida qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi uchun suvda kam eriydigan kumush yodid cho'kmasi bilan suv orasidagi sirt, qavat misol bo'la oladi. Kumush ionlari yod ionlariga qaraganda ko'proq gidratlanishi tufayli kumush ionlari suv fazaga nisbatan ko'proq o'tadi. Shuning uchun kumush yodid sirtiga manfiy zaryadli yod ionlari ko'proq adsorblanib qoladi. Ana shu manfiy ionlar chegara qavatda musbat zaryadli kumush ionlarini o'ziga tortib neytrallanib turadi. Endi suvga kumush nitrat (ya'ni suvda yaxshi eriydigan kumush tuzi) qo'shsak, kumush ionlariningelektrokimyoviy potentsiali ortib ketadi. Shuning natijasida kumush yodid sirtidan yod ionlar eritmaga ko'proq o'ta boshlaydi. Cho'kma sirti musbat zaryadli bo'lib qoladi, yod ionlar esa qarshi ionlar vazifasini o'tay boshlaydi; ba'zan bu hodisa avtoadsorbsiya deyiladi, chunki bunday chegara sirtga o'sha sirt moddasi tarkibidagi element ionlari ko'proq adsorbsiyalanadi. Bunga asoslanib Fayans va Panet chegara sirt zaryadini aniqlash uchun quyidagi qoidani ta'rifladilar: eritmaga biror faza tushirilsa, eritmadan o'sha faza moddasi tarkibiga kirgan element ionlari birinchi navbatda adsorbilanadi. Binobarin, eritmaga tushirilgan faza chegarasining zaryadi o'sha ionlarning zaryadi ishorasi bilan bir xil bo'lib qoladi.

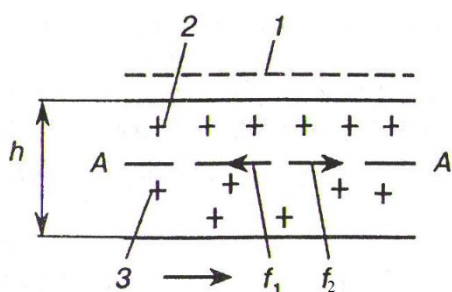
Qo'sh elektr qavat hosil bo'lishining ikkinchi mexanizmi qattiq faza tarkibiga kirmaydigan ionlarning fazalararo sirtga tanlanib adsorbilanishidan iborat. Bu holda sistemaga aralashib qolgan qo'shimcha moddalar tarkibidagi ionlar adsorblanadi. Masalan, metall - suv sistemasiga NaCl eritmasi qo'shilsa, metall sirtiga xlorid ionlar tanlab adsorbilanadi. Metall sirtida ortiqcha manfiy zaryad (xlorid ionlar kavati) va eritmaning metall sirtiga yaqin qismida natriy ionlaridan iborat musbat zaryad qavati paydo bo'ladi. Agar metall va suvdan iborat sistemaga ionogen sirt-aktiv modda qo'shsak, bu modda molekulasining organik qismi metall sirtiga adsorblanib, molekula tarkibidagi ikkinchi ion suv fazada qarshi ion vazifasini o'ta boshlaydi. Sirt-aktiv modda o'zaro aralashmaydigan ikki suyuq fazalar sirtiga (masalan, benzol-suv sirtiga) ham adsorbilanishi mumkin. Bu holda sirt-aktiv moddaning qutbli qismi

suv faza tomonga yoʻnaladi; u yerda dissotsilanib, suv faza sirtida maʼlum ishorali elektr qavat hosil qiladi; sirt-aktiv moddaning qutbsiz qismi sirtning zaryadlanishini taʼminlaydi.

Qoʻsh elektr qavat hosil boʻlishining uchinchi mexanizmini qarab chiqamiz. Faraz qilaylik, ikki fazadan iborat sistemaga ionlarga ajralmaydigan modda qoʻshilgan boʻlib, u fazalar chegarasiga adsorbilana olmasin. Bunday hollarda fazalarni tashkil etgan moddalar tarkibidagi qutbli molekulalar oʻz vaziyatini biror faza tomon oʻzgartirib, chegara sirtga musbat yoki manfiy ishorali zaryad beradi. Ayni faza zaryadining ishorasi quyida keltirilgan Kyon qoidasiga muvofiq aniqlana oladi: bir-biriga tegib turgan ikki fazadan qaysi birining dielektrik oʻtkazuvchanligi katta boʻlsa, oʻsha faza musbat zaryadlanadi. Suvning dielektrik oʻtkazuvchanligi nihoyatda katta ($\epsilon = 81$) binobarin, suv va qattiq jismdan iborat sistemada hosil boʻladigan qoʻsh elektr qavatda suvga tushirilgan qattiq modda sirti koʻpincha manfiy zaryadga, suv sirti esa musbat zaryadga ega boʻladi.

10.6. ELEKTROKINETIK HODISALAR

Dispers faza zarrachalari elektr maydonida dispersion muhitga nisbatan harakatlanishi yoki dispersion muhitni dispers fazaga nisbatan harakatlanganida elektrod potensialini hosil boʻlishi elektrokinetik hodisalar deyiladi. Elektroforez, elektroosmos, choʻkish va oqish potentsiallari elektrokinetik hodisalaridir. Bu hodisalar kolloid dispers sistemalarda qoʻsh elektr qavatining mavjudligini namoyon qiladi.

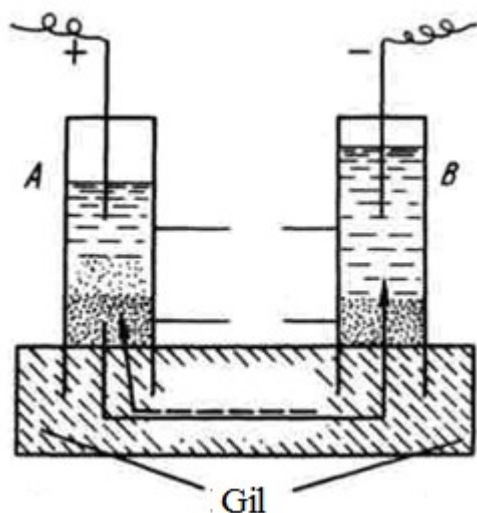


10.7-rasm elektrokinetik hodisalarni yuzaga kelish sxemasi: 1- ionlarning hosil qilgan elektr qavati; 2,3- adsorsion (2) va diffuzion (3) qavatlardagi qarshi ionlar; pastki strelka suyuqlikni harakatlanish yoʻnalishi; AA- dispers faza zarrachalarini diffuzion qavatga nisbatan harakatlanishdagi siyqalanish tekisligi; f_1 , f_2 - zarracha va suyuqlikni ishqalanish kuchlari.

Dispers faza zarrachalarning sirti katta bo'lgani uchun ionlar ularga oson yopishadi, ya'ni adsorbilanadi va bo'ladi. Adsorbilangan shu ionlar zarracha sirtida elektr qavatni hosil qiladi, dispersion muhitdagi qarshi ionlar ikkinchi elektr qavatini hosil qiladi. Kolloid eritma ichidagi barcha dispers faza zarrachalari musbat yoki manfiy zaryadga ega bo'lganligi uchun ular bir-biridan qochadi, bu esa kolloid eritmaning barqaror bo'lishiga olib keladi. Zaryadlangan kolloid zarracha sirti eritmadan qarama-qarshi zaryadli ionlarni tortib olishga intiladi, natijada zarracha bilan suyuqlik orasida, xuddi kondensatordagi kabi, qarama-qarshi zaryadli ionlar qavatini, ya'ni qo'sh elektr qavat vujudga keladi.

10.8. ELEKTROFOREZ VA ELEKTROOSMOS

Dispers faza zarrachalari ma'lum zaryadga ega bo'lganligi uchun kolloid eritmaga tashqaridan o'zgarmas elektr toki berilganda zarrachalar biror elektrodga tomon harakat qiladi; manfiy zarracha musbat elektrodga, musbat zarracha manfiy elektrodga tomon boradi. Kolloid zarrachalarning tashqi elektr maydon ta'sirida harakat qilish hodisasi elektroforez yoki kataforez deyiladi. Bu hodisani 1807 yilda Moskva universitetining professori Reyss birinchi bo'lib kashf etgan. Reyss bir



parcha loyga ikki nayni (A va B naylarni) o'rnatib, bu naylarga tozalab yuvilgan qum soldi va ikkala nayga bir xil balandlikda suv quydi (10.7-rasm).

10.7-rasm. Reyss tajribasining sxemasi: A- elektroforez, B- elektroosmos hodisalari.

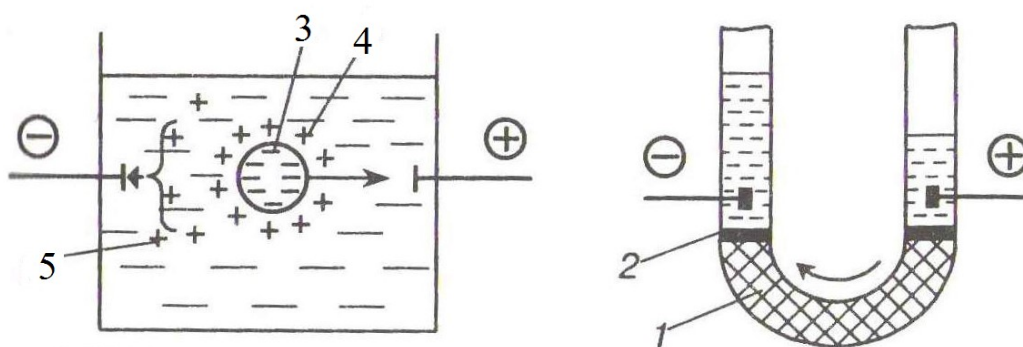
So'ngra bu suvga o'sha vaqtda elektr tokining birdan-bir manbai bo'lgan Volt elementi elektrodlarini tushirdi. Tok yuborilgandan bir oz vaqt o'tgach, musbat elektrod tushirilgan naydagi suv loyqalandi: loy zarrachalari sekin-asta ko'tarilib, suvda suspenziya hosil qila boshladi. Lekin shu bilan bir vaqtda bu naydagi suv kamaya bordi, manfiy elektrod tushirilgan nayda esa suv ko'tarila boshladi. Reyss bu

tajribasi bilan loy zarrachalari manfiy zaryadli ekanligini isbotladi. Shu yo‘l bilan elektroforez usulida kolloid zarrachalarning zaryadlarini aniqlash mumkin bo‘ldi.

Reyss tajribasida biz ikki hodisani ko‘ramiz: bulardan biri loy zarrachalarining musbat elektrod tomon harakati bo‘lsa, ikkinchisi suyuqlikning manfiy elektrod tomon suyuqlikni harakat qilishidir.

Suyuqlik qattiq zarrachaga nisbatan (yoki zarracha suyuqlikka nisbatan) harakat qilganida qo‘sh elektr qavatning adsorbsion va diffuzion qavatlarini chegarasida hosil bo‘ladigan potensial elektrokinetik potensial deyiladi. U dzeta (ζ) harfi bilan belgilanadi va dzeta-potensial deb yuritiladi.

Suyuqlikning elektr maydonida g‘ovak jism (diafragma) orqali elektrodlar tomon harakat qilishi elektroosmos deyiladi.



10.8-rasm. Elektroosmos sxemasi: 1. Dispers sistema; 2-g‘ovak to‘siq;

3-dispers faza zarrachasi; 4-diffuzion qavat ionlarining xarakati; 5- diffuzion qavatdagi qarshi ionlar.

Diffuzion qavat ionlari musbat zaryadli bo‘lganligi sababli ular musbat qutubga tomon xarakatlanib, o‘zlari bilan dispersin muhitni ham harakatlantiradilar.

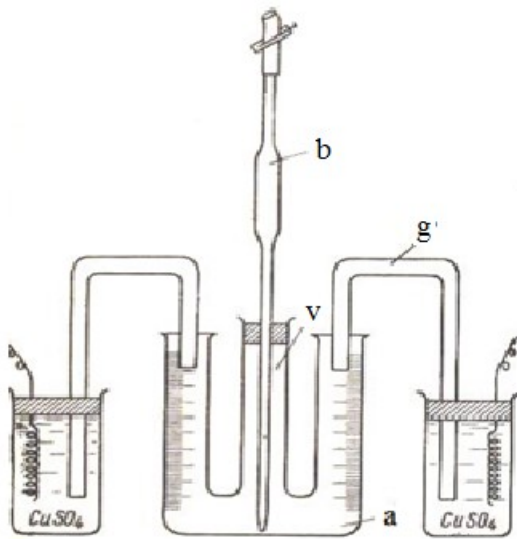
Elektroforez yoki elektroosmos jarayonlaridan foydalanib dispers faza yoki dispersion muhitni zaryadlari ishorasini aniqlash mumkin. Rus olimlari I.Jukov va B.Nikolskiy elektroosmos hodisasidan foydalanib suvni tozalash usulini topdilar.

Elektroforezning chiziqli tezligi:

$$u = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot \zeta}{\eta} \quad (10.7)$$

bu yerda u - kolloid zarrachaning elektroforezdagi chiziqli tezligi, ε – suyuqlikning dielektrik konstantasi, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m yoki $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ kl²m⁻¹

J^{-1} bo'lib, dielektrik konstantaning vakuumdagi qiymatini SI sistemasida ko'rsatadi. η – qovushoqlik ($\text{Pa}\cdot\text{s}$, $1\text{Pa}\cdot\text{s}=10$ puaz), ζ - dzeta-potensial, E-berilgan potentsiallar ayirmasi. Tenglama 6.10 Gelmgols-Smoluxovski tenglamasi deb ataladi.



15.8-rasm. Elektroforez qurilmasining sxemasi: a – uch bo'g'inli shisha nay, b-pipetka, v- distillangan suv (dispersion muhit), g-tuz eritmasi bilan to'ldirilgan sifonlar.

Elektroforez usulidan foydalanib, kolloid sistemalarning dzeta-potensialining qiymatini aniqlash mumkin. Dzeta-potensialni hisoblab topish uchun quyidagi formuladan

foydalaniladi:

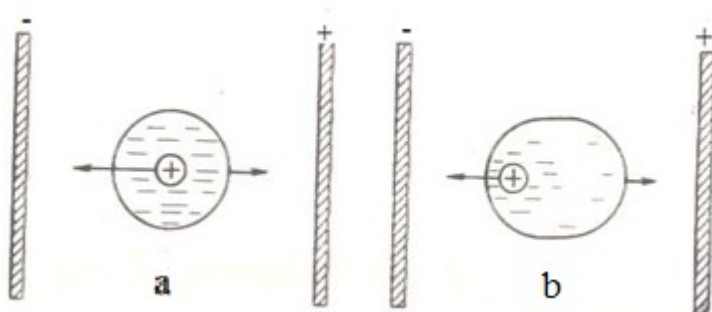
$$\zeta = \frac{K_{\pi} \cdot \eta \cdot ul}{\varepsilon \cdot E} \quad (10.8)$$

bu yerda l-ikki elektrod orasidagi masofa, ya'ni kapillyar uzunligi, silindrik shakldagi zarrachalar uchun $K=4$, kichik sferik zarrachalar uchun $K=6$.

Elektroforez qilib kolloid zarracha qanday zaryadga ega ekanligini va dzeta-potensial qiymatini aniqlash mumkin. Silindrik shakldagi zarrachalarning dzeta-potensialini aniqlash uchun $\zeta =$ dan yoki sferik shakldagi zarrachalar uchun $\zeta =$ dan foydalanamiz. Bu yerda $H=E/l$ Pa·s hisobida). Dzeta-potensial qiymati eritmadagi elektrolit ionlari konsentratsiyasiga va ularning zaryadiga bog'liq. Elektrolit konsentratsiyasi qanchalik katta bo'lsa, dzeta-potensial qiymati shunchalik kichik bo'ladi. Diffuzion qavatdagi barcha qarshi ionlar adsorbsion qavatga o'tib ketsa, dzeta-potensial qiymati nolga teng bo'lib qoladi. Laboratoriya ishlarida dzeta-potensialni aniqlash uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni o'lchashdan foydalanish qulay bo'lganligi sababli Gelmgols-Smoluxovski formulasini quyidagi shaklga keltiriladi:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \omega \cdot k}{l \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (10.9)$$

bu yerda k – solishtirma elektr o‘tkazuvchanlik, ω – hajmiy tezlik.

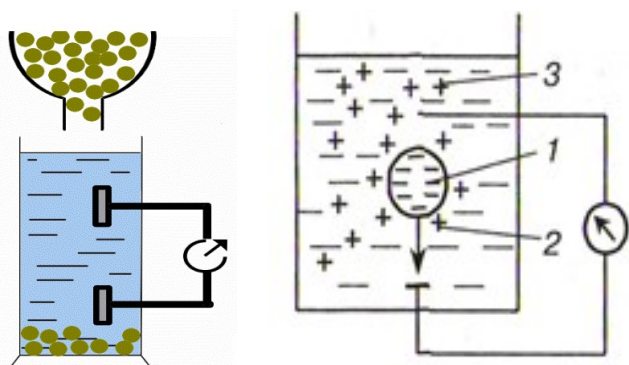


11.3-rasm. Kolloid zarrachalar harakatining: a-katoforetik va b-relaksatsion tormozlanishi.

Cho‘kish va oqish

potensiallari. 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 sulfidlari va silikat kislotasi zollari manfiy zaryadli bo‘ladi.

Kolloid zarrachalar zaryadining ishorasi zolning qanday usulda olinishiga ham bog‘liq. Masalan, AgNO_3 ga KBr ta’sir ettirib, AgBr zoli olishda KBr dan ortiqroq miqdorda qo‘shilsa, hosil bo‘lgan dispers faza manfiy zaryadli, AgNO_3 dan ortiqroq miqdorda qo‘shilganda esa dispers faza musbat zaryadli bo‘ladi. Dispers faza zarrachalari zaryadining ishorasi qanday bo‘lishidan qat’i nazar, kolloid eritma elektroneytral bo‘ladi. Dispers faza zarrachalarning zaryadi eritma ichidagi qarshi ionlarning zaryadi bilan muvozanatlanib turadi.



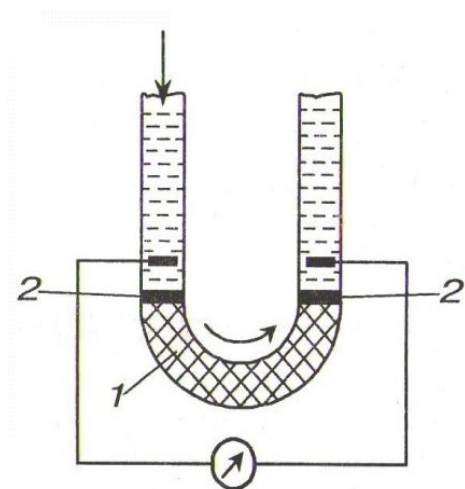
10.4.-rasm. Cho‘kish potensialini hosil bo‘lishi: 1- dispers faza zarrachasi sirtidagi elektrqavat; 2,3- dispersion qavatdagi qarshi ionlar.

Dispers sistemalarda uchraydigan elektrokinetik hodisalar jumlasiga elektroforez va elektroosmosdan tashqari yana quyidagi ikki hodisani kiritish mumkin: 1) og‘irlik kuchi ta’sirida dispers faza zarrachalarini eritmadan cho‘kkanida (sedimentatsiya) qattiq faza bilan suyuqlik chegarasida elektr potensial paydo bo‘ladi (Dorn effekti). U cho‘kish potensial deb ataladi. Bu hodisa elektroforezga qarama-qarshi hodisa deb qaraladi; elektroforezda elektr potensial ta’siridan qattiq jism

zarrachalari harakatlangan bo'lsa, cho'kish potensial yuzaga chiqishida fazalarning bir-biriga nisbatan harakati natijasida elektr potensial hosil bo'ladi.

Cho'kish potensialini sedimentatsion beqaror dispers fazasining o'lchami 100 nm dan katta bo'lgan dispers sistemalarda, ya'ni nozik va dag'al dispers sistemalarda kuzatiladi.

Agar suyuqlik bosim ta'siri ostida kapillyar naydan g'ovak jism orqali oqib chiqsa, suyuqlikning chiqish joyida elektr potensial - «oqib chiqish potensialini» paydo bo'ladi (Kvinke effekti). Bu hodisa elektroosmosga qarama-qarshi hodisadir: elektroosmos tashqi elektr maydon tufayli yuzaga chiqadi: «oqib chiqish potensialini» esa bosim ostidagi suyuqlik harakati tufayli hosil bo'ladigan elektr potensialdir.



10.5-rasm Suyuqlikni oqib o'tish potensialini: 1-g'ovak to'siq, 2-elektrodlar.

Kolloidlarda oqib chiqish potensialini bilan qo'sh elektr qavatning tuzilishi orasida ma'lum bog'lanish bor: qo'sh elektr qavatning diffuzion qismida ionlar konsentratsiyasi qancha katta (boshqacha aytganda, dzeta-potensial qancha katta) bo'lsa, oqib chiqish potensialini qiymati ham shuncha katta bo'ladi. Oqib chiqish potensialini qiymati tashqaridan beriladigan bosim kattaligiga ham proporsional bo'ladi:

$$E_{oq.chiq.} = \frac{P\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \zeta}{\eta \cdot k} \quad (10.4)$$

bu yerda $E_{oq.chiq.}$ - oqib chiqish potensialini (volt), P - suyuqlikni harakatga keltiruvchi bosim (N/m^2), k -kapillyarlarni to'ldiruvchi suyuqlikning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi ($om^{-1} m^{-1}$), $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} f/m$.

Oqib chiqish potensialini kolloid eritmalaridan tashqari o'rtacha va dag'al dispers sistemalarda ham kuzatilishi mumkin.

Elektrokinetik hodisalar dispers fazaning shakliga, uning sirtini energetik va geometrik notekisligiga hamda qanday materialdan tayyorlaganiga, qo'sh elektr qavatining tuzilishiga, elektrodning tuzilishiga bog'liq.

Elektrokinetik hodisalar geologiya, tuproqshunoslik, agrotexnika va texnikaning turli sohalarida keng qo'llaniladi. Masalan, ular suspenziyalarni suvdan tozalashda, yog'och va torfni quritishda, toza kaolin hosil qilishda, mashinalar detallarini bo'yashda katta ahamiyatga ega.

Elektrokinetik hodisalar kolloid kimyoning o'zida ham katta rol o'ynaydi. Kolloid sistemaning dzeta-potensial kattaligi ayni sistemaning agregativ barqarorligi uchun xarakteristika bo'la oladi.

BOB XI. QO'SH ELEKTR QAVATNING TUZILISHI HAQIDAGI NAZARIYALAR

Qo'sh elektr qavatning tuzilishi haqida tasavvur yaratilganiga 100 yildan oshdi. Bu davr ichida qo'sh elektr qavat tuzilishi haqidagi tasavvurlar o'zgarib bordi. Qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi haqidagi tasavvurni dastlab Kvinke ilgari surdi. Qo'sh elektr qavatning tuzilisha haqida bir nechta nazariyalar yaratilgan bo'lib, ularning barchasida birinchi elektr qavati dispers faza zarrachalari sirtida joylashganligi ta'kidlanadi. Ikkinchi elektr qavati dispersion muhitda joylashgan. Uning tuzilishi barcha nazariyalarda turlicha tushintiriladi.

Qo'sh elektr qavatning tuzilishini birinchi marta Gelmgols va Perren tushuntirib berdilar.

11.1. Gelmgols va Perren nazariyasi.

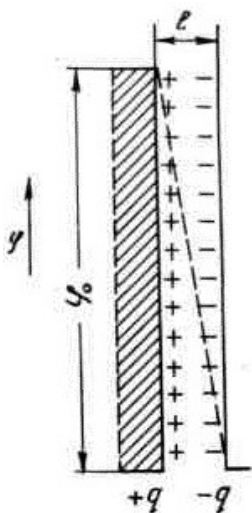
Ularning fikricha, qo'sh elektr qavat xuddi yassi kondensator kabi tuzilgan bo'lib, zaryadlar fazalar chegarasida ikkita qarama-qarshi ionlar qatori shaklida joylashadi. Ikki qavatning biri qattiq jism sirtiga bevosita yopishib turadi, ikkinchisi (ya'ni birinchiga nisbatan qarama-qarshi zaryadli qavat) esa suyuqlik muhitida bo'ladi. Qavatlar orasidagi masofa juda kichik bo'lib, uning qalinligi molekulalarning (yoki solvatlangan ionlarning) radiuslari kattaligiga yaqin bo'ladi. Gelmgols fikricha, qo'sh elektr qavat quyidagi tartibda kelib chiqadi. Dastlab, qattiq faza sirtiga musbat

yoki manfiy ionlar adsorbilanadi, ular sirtida plyus yoki minus ishorali ionlar qavati hosil qiladi. Bu qavat potensial belgilovchi qavat deb ataladi. Eritmadagi qarama-qarshi ishorali ionlar qattiq faza sirtidagi avval adsorbilanib olgan ionlarga mumkin qadar yaqin joylanishga intiladi. Natijada oralig‘i 1-2 molekula radiusiga teng bo‘lgan qarama-qarshi zaryadli ionlardan iborat qo‘sh elektr qavat paydo bo‘ladi. Ularning biri qattiq faza sirtidan, ikkinchi - eritma muhitidan joy oladi.

Bunday qo‘sh elektr qavat ichida elektr potensialning qiymati xuddi kondensatordagi kabi (to‘g‘ri chiziq bo‘ylab) keskin o‘zgarishi lozim, qo‘sh elektr qavat sirtidagi elektr qiymati q_s ning kattaligi yassi kondensator nazariyasiga muvofiq ushbu tenglama asosida aniqlanishi mumkin.:

$$q_s = \frac{\varepsilon}{4\pi l} \cdot \varphi_0 \quad (11.1)$$

Bu tenglamada ε – muhitning dielektrik konstantasi, l – qarama-qarshi zaryadli qavatlar orasidagi masofa, φ_0 – qattiq faza bilan eritma orasidagi potenciallar ayirmasi. 6.12-rasmda Gelmgols va Perren tasavvur qilgan qo‘sh elektr qavatning tuzilish sxemasi keltirilgan.



11.1-rasm. Gelmgols va Perren tasavvur qilgan qo‘sh elektr qavat sxemasi: l - qarama-qarshi zaryadlar orasidagi masofa, φ_0 - qattiq faza bilan eritma orasidagi potenciallar ayirmasi.

Rasmning shtrixlangan qismi eritmani ifodalaydi (qavat ichida harakat qilib turuvchi ionlar rasmda ko‘rsatilmagan). 11.2-rasmda $+q$ va $-q$ sirtlar orasidagi punktir chiziq elektr potensial qiymatining o‘zgarishini ko‘rsatadi. Bu qiymat qattiq faza bilan eritma orasidagi potenciallar ayirmasini ham ifodalaydi.

Birinchi qarashdayoq, agar ionlar suyuqlik ichida doimo sodir bo‘lib turadigan issiqlik harakatida ishtirok etishini hisobga olmagadagina, yuqoridagi sxema to‘g‘ri bo‘ladi. Shunga va boshqa kamchiliklari borligiga ko‘ra, Gelmgols va Perren nazariyasi zamonaviy kolloid kimyoda endi faqat tarixiy ahamiyatga ega bo‘lib

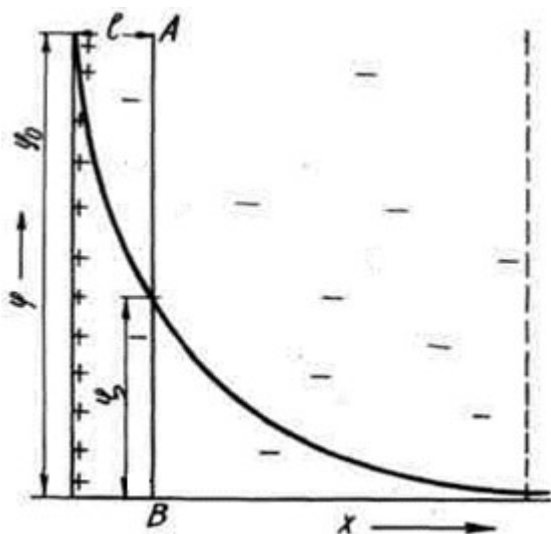
qolgan. Bu sxemaning asosiy kamchiligi yana shundaki Gelmgols va Perren qavatlar orasidagi masofani juda kichik (molekula radiusiga teng) deb faraz qilganlar. Hidrodinamik tekshirishlar qattiq faza sirtiga yopishgan suyuqlik qavatining qalinligi Gelmgols nazariyasidagiga qaraganda bir qancha marta katta ekanligini ko'rsatdi. Bu nazariyaga ko'ra qattiq faza va eritma orasidagi umumiy potensial bilan elektrokinetik potensial bir-biridan farq qilmasligi kerak edi. Vaholanki, ular bir-biridan farq qiladi. Gelmgols – Perren nazariyasi keyinchalik M.Smoluxovskiy tomonidan rivojlantirib, bu nazariyadan elektr kinetik hodisalarni tavsiflash uchun foydalandi.

11.2. Gui va Chepmen nazariyasi

Bir-biridan bexabar holda 1910 yilda Gui va 1913 yilda Chepmen qo'sh elektr qavat tuzilishi haqida o'zlarining nazariyalarini taklif qildilar. Bu nazariyaga ko'ra, qo'sh elektr qavat hosil bo'lishida bir tomondan qarama-qarshi zaryadlarni ikki qavat shaklida yig'ishga intilgan elektrostatik tortishuv kuchi va, ikkinchi tomondan, ionlarni suyuqlik ichida tarqatuvchi issiqlik harakat kuchi borligi katta ahamiyatga ega. Gui va Chepmen qo'sh elektr qavat tarkibidagi qarshi ionlar qavati diffuz (yoyiq) tuzilishga ega deb faraz qildilar (15.13-rasm). Bu nazariya Gelmgols va Perren taklif etgan fikrlardagi bir qancha kamchiliklarni bartaraf qilishga muvaffaq bo'ldi. Gui va Chepmen nazariyasiga muvofiq, qattiq faza sirtidagi elektr qavat o'ziga ekvivalent miqdorda eritmadan qarama-qarshi ishorali zaryadlarni tortib olib, monoion qavat hosil qilishga intiladi, lekin suyuqlik ichidagi issiqlik harakati bu ionlarni eritma hajmiga tarqatib turadi. Shu sababli qattiq fazaga bevosita yaqin joyda qarama-qarshi ionlar konsentratsiyasi eng yuqori qiymatga ega bo'ladi, qattiq fazadan uzoqlashgan sari qarshi ionlar konsentratsiyasi kamaya boradi, Eritma bilan qattiq faza chegarasida qattiq fazadagi zaryadlar qavatining elektr maydoni nihoyatda kuchli bo'ladi; qattiq faza sirtdan uzoq-lashgan sari bu elektr maydonning kuchi asta-sekin zaiflasha boradi, qo'sh qavatning qarshi ionlari issiqlik harakati ta'siridan ko'proq yoyila boshlaydi, va, nihoyat, ularning konsentratsiyasi eritma ichidagi konsentratsiyaga tenglashib qoladi. Shu tariqa qattiq faza bilan bog'langan qarshi

ionlarning muvozanat holatda turuvchi dinamik diffuz yoyiq qavati vujudga keladi. Diffuz qavatning qalinligi ionlarning kinetik energiyalariga bog‘liq bo‘lib, absolyut nolga yaqin haroratlarda qarshi ionlarning hammasi qattiq faza sirtiga yaqin joylashadi. Binobarin, absolyut nolda qo‘sh elektr qavat yassi kondensator tuzilishiga ega bo‘ladi.

11.3-rasmda Gui va Chepmen nazariyasiga muvofiq qo‘sh elektr qavatning tuzilish sxemasi ko‘rsatilgan.



11.3-rasm. Gui-Chepmenning qo‘sh elektr qavat sxemasi:

ℓ - adsorbsion qavat qalinligi, AB - siyqalanish tekisligi, x – dispers faza sirtidan dispersion muhitga tomon masofa.

Sxemadan ko‘rinadiki, bu holda potensial Gelmgol Perren nazariyasidagi kabi tik chiziq bo‘ylab emas, balki egri chiziq bo‘ylab pasayadi.

Gui va Chepmen ionlarning diffuz qavatda qattiq fazaning potensial maydoni va issiqlik harakati ta‘sirida tarqalishi Bolsman qonuniga bo‘ysunadi, deb faraz qildilar. Shunga asoslanib, qattiq fazadan x masofada qarshi ionlar konsentratsiyasi Bolsman tenglamasi asosida quyidagicha topiladi:

$$C_{xi} = C_{oi} \cdot \varphi^{\frac{W}{RT}} \quad (11.5)$$

Bu yerda $W = ZF\varphi$ bir mol ionni eritma ichida qattiq faza sirtidan x masofaga ko‘chirish uchun zarur bo‘lgan ish, F – Faradey soni, Z – ion zaryadi, φ - masofa x bo‘lgan joydagi potensial ($x = 0$ bo‘lganida $\varphi = \varphi_0$; agar $x = \infty$ bo‘lsa, $\varphi = 0$ bo‘ladi).

Qattiq faza chegarasidan x masofada eritmaning hajm birligidagi ionlar konsentratsiyasi r_x quyidagi tenglama asosida topiladi:

$$p_x = F(Z_+ \cdot C_x + Z_- \cdot C_x) = F\left(Z_+ \cdot C_0 e^{-\frac{W_+}{RT}} + Z_- \cdot C_0 e^{-\frac{W_-}{RT}}\right)$$

bu yerda $W_+ = \varphi \cdot Z_+ \cdot F$; $W_- = \varphi \cdot Z_- \cdot F$

$$\text{yoki umumiy ko'rinishda } p_x = F \sum Z_i \cdot C_{oi} \cdot e^{-\frac{\varphi Z_i F}{RT}} \quad (11.6)$$

Fizikadan ma'lumki, zaryadning hajmiy zichligi ρ bilan potensial φ orasidagi bog'lanish Puasson tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$\Delta^2 \varphi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \quad (11.7)$$

bu yerda ε - muhitning dielektrik konstantasi,

$$\Delta^2 \varphi = \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{d^2 \varphi}{dy^2} + \frac{d^2 \varphi}{dz^2} \quad \text{bo'lib, } x, y, z \text{ - dekart koordinatalaridir.}$$

Tekis shakldagi diffuz qo'sh elektr qavat qalinligi sirtning egrilik radiusiga nisbatan juda kichik bo'lganligini nazarga olsak, bu holda zaryad zichligining faqat x o'qi bo'ylab o'zgarishini e'tiborga olish bilan chegaralana olamiz:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \quad (11.8)$$

(6.17) va (6.18) tenglamalardagi ifodalarni (6.16) tenglamaga qo'ysak, quyidagi Puasson — Bolsman tenglamasini hosil qilamiz:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi F}{\varepsilon} \cdot \sum Z_i C_{pi} \cdot e^{-\frac{\varphi Z_i F}{RT}} \quad (11.9)$$

Bu tenglamani integrallaganimizdan keyin sirdagi potensialning masofaga muvofiq o'zgarishi bilan eritmaning xossalari orasidagi bog'lanishni ifodalaydigan tenglama olishga muvaffaq bo'lamiz. Gui va Chepmen ana shunday tenglama chiqarish uchun qo'sh elektr qavat haqida quyidagi faraziyalarni qabul qildilar: qo'sh elektr qavat tekis (yassi) shaklga ega, ionlar faqat zaryadli nuqtalardan iborat, ularning hajmi «yo'q» deb qabul qilish mumkin; ionlar eritma hajmidan qo'sh elektr qavatga o'tganida faqat elektrostatik kuchlarga qarshi ish bajaradi.

Umuman, Puasson-Bolsman tenglamasi ancha murakkab tenglama hisoblanadi. Biz bu yerda uni faqat kuchsiz zaryadlangan sirtlar uchungina yechamiz. Bu holda Bolsman funksiyasidagi eksponensial faktorini y bilan belgilab:

$$e^y = 1 + y + \frac{y^2}{2!} + \frac{y^3}{3!} \dots \quad (11.10)$$

dan dastlabki hadlarni olish bilan chegaralanish mumkin. Birinchi integrallashni $x=\infty$ bo'lganida $\varphi = 0$ va $\frac{d\varphi}{dx} = 0$ shart bilan bajaramiz.

Puasson-Bolsman tenglamasining o'ng va chap qismiga ko'paytiraylik, u holda

$$2 \frac{d\varphi}{dx} \cdot \frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{8\pi F}{\varepsilon} \sum z_i \cdot C_{oi} \cdot e^{\frac{z_i F \varphi}{RT}} \frac{d\varphi}{dx} \quad (11.11)$$

yoki

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi RT}{\varepsilon} \sum C_{oi} \left(e^{\frac{z_i F \varphi}{RT}} - 1\right) \quad \text{hosil bo'ladi.} \quad (11.12)$$

Ixtiyorimizda binar simmetrik elektrolit eritmasi bor, deb faraz qilamiz: bu holda $C_{0+} = C_{-} = C$ va $Z_{+}=Z_{-}=Z$ (bu yerda Z doimo birdan katta). Endi Puasson-Bolsman tenglamasi

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi RT}{\varepsilon} \cdot C \left(e^{\frac{zF\varphi}{RT}} + e^{\frac{-zF\varphi}{RT}} - 2\right) \quad (11.13)$$

shaklga ega bo'ladi. Agar bu ifodadan kvadrat ildiz chiqarsak, $\frac{d\varphi}{dx}$ ning x ga muvofiq o'zgarishi uchun ifoda kelib chiqadi:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\pi RT}{\varepsilon}} \left(e^{\frac{zF\varphi}{2RT}} - e^{\frac{-zF\varphi}{2RT}}\right) \quad (11.14)$$

(6.24) tenglama Gui - Chepman tenglamasi deyiladi. Uning asosida quyidagi xulosalarga kelamiz:

a) Sirdan uzoqlashgan sari qarshi ionlar konsentratsiyasi pasaya boradi. Uning pasayishi \sqrt{C} ga teskari proporsional ravishda sodir bo'ladi (bu yerda C - eritma konsentratsiyasi); b) Diffuz qo'sh elektr qavat qalinligiga valentligi katta ion (bir xil

konsentratsiyada olingan) valentligi kichik valentli ionga qaraganda kuchli ta'sir ko'rsatadi.

Qo'sh elektr qavat qalinligi tushunchasini shartli tushuncha deb qarash mumkin, chunki diffuz qo'sh qavat doimo o'zgarib turadi. Lekin shunga qaramasdan qo'sh elektr qavat qalinligi o'ziga xos kattalikka ega. Qo'sh elektr qavatdagi (ya'ni potensial belgilovchi) ionlarning sirt zichligi:

$$q_e = -\int_0^{\infty} \rho dx \quad (11.15)$$

Bu formuladagi minus ishora potensial belgilovchi ionlarning zaryadi diffuz qavatdagi ionlar zaryadiga qarama-qarshi ishorali ekanligini bildiradi. Agar

$$\rho = \frac{\varepsilon d^2 \varphi}{4\pi dx^2}$$

ekanligini e'tiborga olsak,

$$q_e = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon d^2 \varphi}{4\pi dx^2} dx = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} \quad (11.16)$$

yoki

$$q_e = \frac{e}{4\pi} \sqrt{\frac{8\pi F^2 z^2 C}{\varepsilon RT}} \cdot \varphi_0 \quad (11.17)$$

$$\text{Agar } \sqrt{\frac{8\pi F^2 z^2 C}{\varepsilon RT}} \text{ ni } K \text{ bilan belgilasak, } q_e = \frac{\varepsilon K}{4\pi} \cdot \varphi_0 \quad (11.18)$$

kelib chiqadi. Bundan foydalanib, qo'sh elektr qavatning differensial va integral sig'imlarini topish mumkin:

$\frac{dq_e}{d\varphi_0}$ differensial sig'im, $\frac{q_e}{\varphi_0}$ integral sig'im. Potensial katta bo'lmagan hollarda

differensial va integral sig'imlar bir-biriga teng bo'ladi:

$$C = \frac{dq_e}{d\varphi_0} = \frac{q_e}{\varphi_0}; C = \frac{\varepsilon K}{4\pi} \quad (11.19)$$

Xona haroratsida $K = 3 \cdot 10^7 \sqrt{C}$ ga teng (agar $z=1$ va $C = 1$ bo'lsa). Demak, bir valentli anion va kationi bor elektrolitning 1 l eritmasi uchun qo'sh elektr qavat sig'imi:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot K}{4\pi} = \frac{80 \cdot 3 \cdot 10^7}{4 \cdot 3,14} = 200 \text{ mikrofarada / sm}^2$$

Gui-Chepmen nazariyasi elektrokinetik hodisalarni yaxshi izoh qilishga imkon berdi. Lekin u kolloidlarning qayta zaryadlanish hodisasini, valentligi bir xil bo'lsa-da, tabiatlari boshqa-boshqa bo'lgan anionlar ta'sirini tushuntirib berolmadi. Uni suyultirilgan kolloid eritmalar uchungina qo'llash mumkin. Gui-Chepmen tenglamasini konsentrlangan kolloid eritmalar uchun butunlay qo'llab bo'lmadi. Bu qiyinchiliklarning hammasi O.Shtern nazariyasida bartaraf qilindi.

11.3. O.Shtern nazariyasi

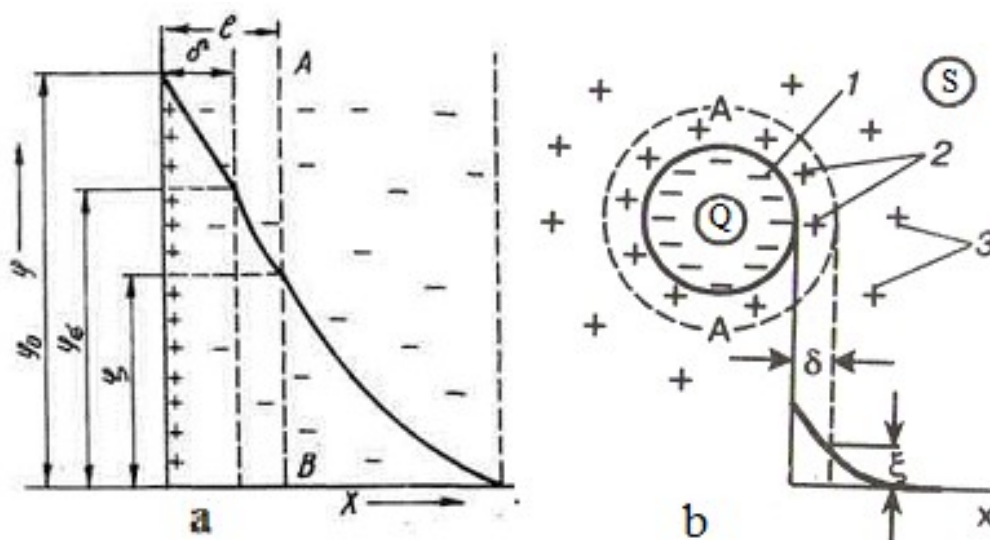
Qo'sh elektr qavatning tuzilishi haqidagi 1924 yilda Shtern taklif qilgan nazariyada Gelmgols-Perren va Gui-Chepmen nazariyalarini ijobiy tomonlarini birlashtiriladi.

Bu nazariyani yaratishda Shtern quyida bayon etilgan ikki farazni oldinga suradi. Birinchidan, har qanday ion o'ziga xos aniq o'lchamga ega. Ikkinchidan, ionlar Van-der-Vaals kuchlari ta'sirida o'ziga xos ravishda qattiq faza sirtiga adsorbilana oladi. Lekin qarshi ionlar qattiq faza sirtiga ion radiusidan kattaroq masofaga qadar yaqinlasha olmaydi, chunki Van-der-Vaals kuchlari elektrik tabiatga ega bo'lmaganidan ularning ta'siri masofa kattalashishi bilan tezda susayib ketadi; bu kuchlar sirdan taxminan 0,1-0,3 nm uzoq masofalarga qadargina o'z ta'sirini ko'rsata oladi. Shtern fikriga muvofiq, qarshi ionlarning faqat bir qismi qattiq faza yaqinida 1-2 molekula radiusiga teng masofada (**8**) adsorbtsion qavatni hosil qiladi (Gelmgols qavatini). Sirdagi, ya'ni potensial belgilovchi ionlar zaryadini batamom kompensatsiyalash uchun zarur bo'lgan qarshi ionlarning qolgan qismi esa diffuz (yoyiq) tartibda joylanadi Shtern nazariyasida eritmadagi qarama-qarshi zaryadli zarrachaga ikki xil kuch ta'sir etadi: bulardan biri elektrostatik kuch bo'lib, dispers faza zarrachalari sirtidagi adsorbilangan ionlar eritmadagi qarama-qarshi zaryadli

ionlarni ana shu kuch bilan tortadi, ikkinchisi esa suyuqlik zarrachalarining issiqlik harakat kuchi bo'lib, bu kuch qarama-qarshi zaryadli ionlarni tarqatib yuborishga intiladi. Bir-biriga qarama-qarshi ana shu elektrostatik va diffuzion kuchlar ta'siri ostida dispers faza zarrachalari yaqinida qarama-qarshi zaryadli ionlarning diffuzion atmosferasi hosil bo'ladi. Zarracha sirtidan uzoqlashgan sari qarshi zaryadli ionlar konsentratsiyasi kamaya boradi. Shtern diagrammasining bu qismi Gui-Chepmen diagrammasidagi kabi bo'ladi.

Shunday qilib, qo'sh elektr qavatning tuzilishi qattiq faza sirtida zaryadning hosil bo'lish mexanizmi emas, balki zaryadlarning sirtida joylanishiga bog'liq ekanligini ko'ramiz.

Shtern taklif qilgan qo'sh elektr qavatning tuzilish sxemasi 11.13-rasmda keltirilgan.



11.14-rasm. O.Shternning qo'sh elektr qavat sxemasi: a- yassi sirt yuzasidagi; b-dispers faza sirtidagi (S-suyuqlik, Q-qattiq dispers faza zarrachasi).

AB - siyqalash chegarasi, ℓ - adsorbsion qavat qalinligi, δ – adsorbsion qavatning qalinligi (bir-ikki molekula diametriga teng tekis kondensator sirtlari orasidagi masofa Gelmgols-Perren); 1-dispers faza sirtidagi elektr qavati ionlari, 2-adsorbsion qavatdagi qarshi ionlar, 3-diffuzion qavatdagi qarshi ionlar.

Bu yerda φ – qattiq faza sirtidagi barcha ionlar potentsiali, $\varphi\delta$ - Gelmgols qavati ichida φ_0 ning pasayishi, $(\varphi_x - \varphi\delta)$ esa φ_0 ning diffuz qavatda pasayishi, binobarin:

$$\varphi_0 = \varphi\delta + (\varphi_0 - \varphi\delta)$$

Eritma suyultirilganda diffuz qavat kengayib, φ - potentsial kattalashadi. Elektrolit qo‘shilganida aksincha diffuz qavat torayadi, φ_0 . potentsial kichiklashadi.

Shtern nazariyasi kolloid zarrachalarning qayta zaryadlanish hodisasini tushuntira oldi, chunki Shtern fikricha, qo‘sh elektr qavatning tuzilishiga qarshi ionlar tabiati katta ta‘sir ko‘rsatadi. Agar eritmaga elektrolit qo‘shilsa, diffuz qavat qisqarib, qarshi ionlar adsorbsiya qavatga ko‘proq yig‘ila boshlaydi, buning natijasida qo‘sh elektr qavat Gelmgols - Perren sxemasiga yaqin tuzilishga ega bo‘lib qoladi, bunda ξ -potentsial qiymati kamayadi. Agar eritma suyultirilsa, diffuz qavat, aksincha, kattalashadi va ξ -potentsial ko‘payadi.

Qo‘sh elektr qavat tuzilishiga qarshi ionlarning xilma-xil valentlikka ega ekanligi ham katta ta‘sir ko‘rsatadi, chunki Shtern fikricha, diffuz qavatning qalinligi va adsorbsiya qavatdagi qarshi ionlar soni ularning valentligiga bog‘liqdir. Binobarin, qarshi ionning valentligi qancha katta bo‘lsa, diffuz qavat shuncha yupqa va ξ -potentsial shuncha kichik qiymatga ega bo‘ladi.

Agar barcha qarshi ionlarning valentliklari bir xil bo‘lsa, qo‘sh qavatning tuzilishiga bu ionlarning qutblanish va gidratlanish xossalari o‘z ta‘sirini ko‘rsatadi. Ko‘proq qutblanuvchan qarshi ionlar qo‘shimcha adsorbsion kuchlarni paydo qilishi sababli qo‘sh elektr qavat ko‘proq kichiklashadi. Anionlar kationlarga nisbatan katta radiusga ega bo‘lganligi uchun ular ko‘proq qutblanadi. Masalan, Na^+ ning radiusi (0,096 nm) Cl^- ion radiusidan (0,81 nm) ancha kichik, shunga ko‘ra Na^+ kationining qutblanuvchanligi $\alpha=0,19 \cdot 10^{-24} \text{ sm}^3$; Cl^- anioni qiymati $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-24} \text{ sm}^3$. Shu sababdan anionlar qattiq fazaga ko‘proq adsorbilanadi. Darhaqiqat, tabiatda uchraydigan juda ko‘p qattiq jismlarning sirti manfiy zaryadga ega bo‘ladi.

Ionning radiusi kattalashgan sari uning gidratlanish xususiyati pasayadi. Binobarin, kam gidratlanadigan ion qo‘sh elektr qavat qalinligini ko‘proq qisqartiradi.

Endi Shtern nazariyasini miqdoriy jihatdan qarab chiqamiz. Shtern nazariyasiga ko'ra, qattiq faza sirtidagi elektr zaryadning absolyut qiymati q adsorbsion q_1 va diffuzion q_2 qavatlardagi zaryadlarning absolyut qiymatlari yig'indisiga teng:

$$q = q_1 + q_2 \quad (11.20)$$

Shtern q_1 ni hisoblash uchun xuddi Lengmyur adsorbsiya izotermasini hisoblash uchun qo'llagan usulga yaqin usuldan foydalandi. U 1-1, 2-2 kabi simmetrik elektrolitlar uchun quyidagi tenglamalarni hosil qildi:

$$G_+ = G_{max} \frac{1}{1 + \frac{1}{c_\infty} \exp[(\Theta_+ + Fz\varphi_\delta) RT]} \quad (11.21)$$

$$G = G_{max} \frac{1}{1 + \frac{1}{c_\infty} \exp[(\Theta - Fz\varphi_\delta) / RT]} \quad (11.22)$$

Bu yerda Θ_+ va Θ_- musbat va manfiy ionlarning o'ziga xos ravishda adsorbilanish potentsiallari. (VI.31) va (VI.32) tenglamalardagi eksponentning surati ionlarning umumiy adsorbilanish potentsialini, ya'ni 1 mol ionni eritma hajmidan adsorbent sirtiga keltirish uchun sarf qilinishi zarur bo'lgan ish miqdorini ifodalaydi. Adsorbsion qavatning zaryadi q_1 adsorbsion sirt birligiga to'g'ri kelgan musbat va manfiy zaryadlar ayirmasiga teng:

$$q = F \cdot z(G_+ - G_-) \quad (11.23)$$

Diffuzion qavat zaryadi q_2 ni hisoblash uchun Gui-Chepmen nazariyasi tenglamasidan foydalanish mumkin:

$$q_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon R / C_\infty}{2\pi}} \left[\exp\left(\frac{Fz\varphi_\delta}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{Fz\varphi_\delta}{2RT}\right) \right] \quad (11.24)$$

Endi (VI.29) va (VI.30) ifodalardan foydalanib, q_1 uchun qo'yidagi tenglamani olamiz:

$$q = Fz(G_+ - G_-) + \sqrt{\frac{\varepsilon R / C_\infty}{2\pi}} \left[\exp\left(\frac{Fz\varphi_\delta}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{Fz\varphi_\delta}{2RT}\right) \right] \quad (11.25)$$

Eritma suyultirilganda q_1 tez pasayadi, natijada qo'sh elektr qavat tuzilishi Gui-Chepmen sxemasiga yaqin shaklni oladi. Agar eritma konsentratsiyasi oshirilsa, qo'sh elektr qavat Gelmgol's modeliga yaqinlashadi.

Qo'sh elektr qavatning to'liq sig'imi C quyidagicha hisoblab topiladi:

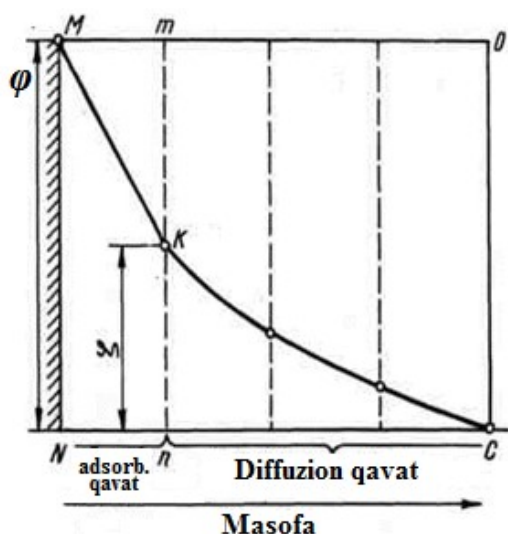
$$C = \frac{C_M \cdot C_D}{C_M + C_D} \quad (11.26)$$

Bunda C_m – adsorbsion (molekulali) kondensator sig'imi, C_D – diffuz qavat sig'imi.

$$C_M = \frac{q}{\varphi_0 - \varphi_\delta} \quad (11.27)$$

Molekulali kondensator sig'imini Shtern o'zgarimas qiymat deb qabul qildi. C_d esa elektrolit konsentratsiyasiga bog'liq. Shtern nazariyasi asosida hisoblab chiqarilgan elektr sig'im qiymatlari tajriba yo'li bilan topilgan qiymatlarga juda yaqin bo'lib chiqdi. Binobarin, Shtern nazariyasi Gui-Chepmen yo'l qo'ygan

kamchiliklardan biri bo'lgan sig'im masalasini to'g'ri hal qila oldi.



11.15-rasm. Qo'sh elektr qavatning hozirgi zamon sxemasi.

Elektrokinetik potensialdan tashqari yana termodinamik potensial ham mavjud. Termodinamik potensial qattiq zarracha sirtiga adsorbilangan ionlar bilan suyuqlik ichidagi

barcha qarshi ionlar orasidagi umumiy potenciallar ayirmasini ko'rsatadi. 15.15-rasmga qarab elektrokinetik va termodinamik potenciallar bir-biridan nima bilan farq qilishini tushunib olish qiyin emas. Masalan, qattiq zarracha sirti MN ga ma'lum sondagi anionlar adsorbilangan bo'lsin, bu sirta anionlar bo'lganligi uchun unga suyuqlik ichidagi kationlarning sirdagi anionlar soniga teng soni tortila boshlaydi. Bu kationlarning bir qismi adsorbsion qavatga o'tadi, qolgan qismi diffuzion qavatni

hosil qiladi. Termodinamik potensial kattaligi sirtga adsorbilangan barcha anionlar bilan suyuqlikning adsorbsion va diffuzion qavatlaridagi o‘shancha kationlar orasidagi umumiy potenciallar ayirmasini ko‘rsatadi.

Elektrokinetik potensialning kattaligi esa sirtga adsorbilangan anionlar sonidan adsorbsion qavat tarkibiga kirgan kationlar sonini olib tashlaganda qoladigan kationlar soni bilan sirtning anionlari orasidagi potensionlar ayirmasini ko‘rsatadi. 6.15-rasm. dagi punktir chiziq mkn ning chap tomonida (adsorbsion qavatda) anionlar soni kationlar soniga qaraganda ortiq bo‘ladi; bu chiziqning o‘ng tomonida diffuzion qavatda ham kationlar mavjud; bu ikkala qavatdagi kationlar yig‘indisi zarrachaga yopishgan anionlar soniga teng. Demak, elektrokinetik potensial termodinamik potensialning faqat ma’lum qismini tashkil etadi. 38- rasmda absissalar o‘qiga oraliq masofa, ya’ni zarracha sirtidan suyuqlik ichkarisigacha bo‘lgan masofa, ordinatalar o‘qiga esa potenciallar ayirmasining kattaliklari qo‘yilgan. Rasmdan ko‘rinib turibdiki, masofa ortgan sari potensial qiymati kamayib boradi. Sirtning o‘zida potensial eng katta qiymatga ega; uning qiymati MN ga teng bo‘lib, uni termodinamik deyiladi va ϕ_0 harfi bilan ko‘rsatiladi. Adsorbsion qavat bilan diffuzion qavat chegarasidagi potensial kattaligi nk ga teng, u ζ harfi bilan ko‘rsatilgan; ζ ning qiymati elektrokinetik potensialni ko‘rsatadi. Suyuqlikning C nuqtasida potensial nolga teng, chunki bu yerda qo‘sh elektr qavatning ta’siri tugaydi.

Eritmadagi barcha ionlar konsentratsiyasi elektrokinetik potensial kattaligiga ta’sir etadi; eritmada ionlar konsentratsiyasi kamaysa, ular qattiq zarracha sirtidan uzoqlashgani sababli, qo‘sh elektr qavatning qalinligi ortadi. Qo‘sh elektr qavat kattalashganda qarshi ionlarning bir qismi adsorbsion qavatdan diffuzion qavatga o‘tadi, natijada dzeta-potensial ortadi. Agar diffuzion qavatdagi ionlarning hammasi adsorbsion qavatga o‘tsa, u holda qo‘sh elektr qavat qalinligi adsorbsion qavat qalinligiga teng bo‘lib qoladi. Bu vaqtda dzeta-potensial nolga teng bo‘lib qoladi, lekin termodinamik potensial o‘zgarmaydi. Dzeta-potensial qiymatini hisoblash va kolloid zarracha zaryadining ishorasini aniqlash uchun elektroforez va elektroosmos hodisalarini tekshirish natijasida qo‘lga kiritilgan ma’lumotlardan foydalaniladi.

Qo'sh elektr qavat tuzilishi haqidagi nazariyalarni rus olimlari A.N.Frumkin va B.V.Deryagin yanada rivojlantirib, yangi nazariya yaratdilar. Bu nazariyaga ko'ra, suyuq va qattiq fazalarning bir-biriga nisbatan harakatlanish sirti (siyqalish tekisligi) qattiq fazadan ma'lum masofa uzoqqa joylashgan bo'ladi (15.14-rasmda MN chizig'i bilan tasvirlangan).

Qo'sh elektr qavatning tuzilishi haqidagi hozirgi nazariya asosida elektrokinetik, elektrokapilyar hodisalarga va liofob kolloid zarrachalarning tuzilishiga hamda barqarorligiga oid muammolar qoniqarli tarzda yechila oldi.

MASALA YECHISHGA DOIR MISOLLAR

1-Misol. 293 K Harorat 10°C ichida gidrozol zarrachasining radiusi $r = 50 \text{ nm}$ bo'lsa, diffuziya koeffitsiyenti D va siljishning o'rtacha kvadrat qiymati aniqlansin. Muhit qovushqoqligi $\eta = 10^{-3} \text{ Pa s}$.

Yechish: Eynshteyn –Smoluxovski tenglamasi $\Delta^2 = 2D\tau$.

Diffuziya koeffitsiyenti D Eynshteyn tenglamasi orqali ifodalanadi: $D = \frac{k \cdot T}{6\pi r \eta}$.

$$D = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 / 6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9} = 4,29 \cdot 10^{-12}$$

Siljishning o'rtacha kvadrat tenglamasi:

$$\Delta = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 9,26 \text{ mkm}$$

2-Misol. Konsentratsiyasi 25 mg/l bo'lgan NaCl eritmada joylashgan bariy sulfat zarrachalari sirtidagi diffuzion ion qavat qalinligi λ ni hisoblang. Eritmaning nisbiy dielektrik kirishuvchanligi 288 K $\epsilon = 82,2$ ga teng.

Yechish: Diffuzion ion qavat qalinligi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\lambda = \sqrt{\epsilon \epsilon_0 RT / 2F^2 J}$$

Bunda dielektrik doimiy $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$. Faradey doimiysi $F = 96500 \text{ K/mol}$, eritmaning ion kuchi

$$J = 1/2 \sum C_i z_i^2 \quad (C\text{-kons. mol/m}^2)$$

$$\text{NaCl ning ion kuchi } J = 1/2(C \cdot 1^2 + C \cdot 1^2)$$

NaCl ning konsentratsiyasini mol/m² da ifodalasa,

$$C = 25/M = 25/58,44 = 0,428$$

$$\lambda = \sqrt{82,2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,31 \cdot 288 / 2 \cdot 96 \cdot 500^2 \cdot 0,428} = 1,477 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 14,77 \text{ nm.}$$

3-Misol. 10000 volt kuchlanish qo'yilganida tez harakatlanuvchi elektronning to'liq uzunligi topilsin.

Yechish. Masalani SI sistemasida yechamiz:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ j.s.}; m = 9,108 \cdot 10^{-31} \text{ kg};$$

$$ye = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Kl. } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \text{ dan foydalansak:}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ j.s.}}{\sqrt{2 \cdot 9,108 \cdot 10^{-31} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Kl} \cdot 10000 \text{ V}}} = 1,2310^{-11} \text{ m}$$

yoki $\lambda = 0,0123 \text{ nm.}$

4-misol. «Kongo qizili»ning suvdagi eritmasida konsentratsiya gradiyenti 0,5 kg/m³ ga teng; 2 soat ichida 25·10⁻⁴ m² sirt orqali 4,9·10⁻⁷ kg modda o'tgan. Diffuziya koeffitsiyenti topilsin.

Yechish. Fik qonuni $dm = Dq \frac{dc}{dx} \cdot dt$ ni $\Delta m = D \cdot q \frac{\Delta c}{\Delta x} \Delta t$ shaklida ko'chirib

yozamiz. Bu yerda Δm — modda massasi, q — sirt, Δt — vaqt, $\frac{\Delta c}{\Delta x}$ — konsentratsiya

gradiyenti. Endi D ni hisoblaymiz:

$$D = \frac{\Delta m}{q \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \cdot \Delta t} = \frac{4,9 \cdot 10^{-7}}{25 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 3500 \cdot 2} = 5,4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

5-misol. Kumush yodid zolida diffuziya koeffitsiyenti $D = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; eritmaning qovushoqlik koeffitsiyenti $\eta = 10^{-3}$; harorat 298° K bo'lganida kumush yodid zarrachasining radiusi topilsin.

Yechish. Diffuziya koeffitsiyenti uchun chiqarilgan formula

$$D = \frac{k \cdot T}{6\pi r \eta} \text{ dan } k \text{ uchun ifoda tuzamiz:}$$

$$r = \frac{k \cdot T}{6 \cdot D \cdot \pi \cdot \eta} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6 \cdot 1,2 \cdot 10^{-10} \cdot 3,14 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

yoki 1,8 nanometr.

6-misol. Aerozoldagi zarracha radiusi 10^{-8} m, muhit qovushoqligi $1,9 \cdot 10^{-7}$ Ns/m bo'lsa, zarrachaning 15 sekund ichida 298°K dagi o'rtacha siljishi topilsin.

Yechish. Eynshteyn - Smoluxovskiy tenglamasi

$$\Delta x^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{RT \cdot \Delta t}{N \cdot \pi \cdot r \cdot \eta} \text{ ni } \Delta x^2 = \frac{1}{3} \frac{kT \cdot \Delta t}{\pi \cdot r \cdot \eta} \text{ shaklida ko'chirib yozamiz. Bundan } \Delta x^2 \text{ ni}$$

topamiz:

$$\Delta x^2 = \frac{T \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 15}{3 \cdot 3,14 \cdot 1,9 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-8}} = 3,45 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

7-misol. Oltinning kolloid eritmasi berilgan. Zarrachalar radiusi $r=10^{-9}$ m, eritma qovushoqligi 10^{-8} Ns/m². Bu eritmada zarrachalarning 20°C dagi diffuziya koeffitsiyenti topilsin.

Yechish. Diffuziya koeffitsiyenti $D = \frac{k \cdot T}{6\pi r \eta}$ tenglama asosida topiladi:

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-9}} = 2,15 \text{ m}^2 / \text{s}$$

8-misol. Oltinning kolloid eritmadagi oltin zarrachasining Broun harakatini har 2 s orasida aniqlab mkm (ya'ni 10^{-6} m) hisobida quyidagi siljishlar kuzatilgan: 1; 2; 2; 3; 1; 1; 2; 2; 1; 2; 3; 2; 1; 2; 3. Oltin zarrachasining diffuziya koeffitsiyenti hisoblansin.

Yechish: Masalada keltirilgan 15 ta siljishning o'rtacha kvadrat qiymatini topamiz:

$$x^2 = \frac{\sum xi^2}{n} \qquad x^2 = \frac{60 \text{ mkm}^2}{15} = 4 \text{ mkm}^2$$

Bu qiymatni $x^2 = 2Dt$ formulaga qo'yib, D ni hisoblaymiz:

$$D = \frac{x^2}{2t} = \frac{4 \text{ mkm}^2}{2 \cdot 2 \text{ sek}} = 1 \frac{\text{mkm}^2}{\text{sek}} = 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{sek}$$

Oltin zolining 1 litrida 10 g oltin bor, bu kolloid eritmaning 27°C dagi osmotik bosimi topilsin. Zolning solishtirma massasi 2 ga teng deb, oltin zarrachalarining har bir qirrasini 20 nanometr ga teng kub deb olinsin.

Yechish. Eng avval 10 g oltinning eritmada egallagan hajmini hisoblab chiqaramiz: buning uchun 10 ni 2 ga bo'lamiz: $10:2=5 \text{ sm}^3$ yoki $5 \cdot 10^{21} \text{ nanometr}^3$.

So'ngra har qaysi zarrachaning hajmini topamiz: bu hajm $20^3 \text{ nm}^3=8000 \text{ nm}^3=8 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$ bo'ladi. Shundan keyin barcha zarrachalarning sonini (ν ni) topamiz. Buning uchun barcha zarrachalar egallagan hajmni bir zarracha hajmiga bo'lamiz:

$$\nu = \frac{5 \cdot 10^{21}}{8 \cdot 10^3} = 6,3 \cdot 10^{17} . \text{ Endi } P = \frac{\nu RT}{VN} \text{ formuladan foydalanib, kolloid eritmaning}$$

osmotik bosimini hisoblab topamiz:

$$P = \frac{6,3 \cdot 10^{17}}{1000} \cdot \frac{62360 \cdot 300}{6 \cdot 0,24 \cdot 10^{23}} \cong 0,02 \text{ mm. sim. ust.}$$

Shunday qilib, bu kolloid eritmaning osmotik bosimi 0,02 mm sim. ust. ga teng ekanligini ko'ramiz.

O'ZLASHTIRISH UCHUN SAVOL VA TOPSHIRIQLAR

1. Kolloid sistemalar qanday yo'llar bilan olinadi?
2. Kolloidlar elektrolitlardan qanday tozalanadi?
3. Zollarda yorug'likning yoyilish (opalessensiya) hodisasini qanday tasavvur qilish kerak?
4. Broun harakati nima va u qanday tabiatga ega?
5. Broun harakatida zarrachaning o'rtacha kvadratik siljishi nimalarga bog'liq?
6. Kolloid zarrachalar balandlik bo'ylab qay tarzda taqsimlanadi? Perren tajribasi nimadan iborat?
7. Zollarning osmotik bosimi bilan zarracha katta-kichikligi orasida qanday bog'lanish bor?
8. Kolloidlarning optik xossalarini tasvirlab bering.
9. Kolloidlarning ranglari nimalarga bog'liq?
10. Tindal-Faradey effekti nimadan iborat?

BOB XII. KOLLOID SISTEMALARNING TUZILISHI HAQIDA

12.1.MITSELLYAR NAZARIYA

Rus olimlari A.V.Dumanskiy, N.P.Peskov, S.M.Lipatov, A.N.Frumkin hamda chet ellik olimlar Fayans, Kroyt va boshqalar qo‘sh elektr qavat nazariyalari asosida kolloid zarrachalarning tuzilishi haqida mitsellyar nazariya yaratishga muvaffaq bo‘ldilar. Dastlab bu nazariyani kolloid kimyoda o‘rganiladigan barcha obyektlar (shu jumladan, liofil zollar) uchun tatbiq etish mumkin, deb faraz qilindi. Lekin keyinchalik olib borilgan tekshirishlar mitsellyar nazariyaning faqat liofob kolloidlarga taalluqli ekanligini aniq ko‘rsatdi. Liofil zollar, ya’ni yuqori molekularli va polimer moddalarning eritmaları tamomila boshqa tuzilishga ega ekanligi aniqlandi.

Mitsellyar nazariyaga muvofiq, har qanday liofob (gidrofob) kolloid eritma ikki qismdan iborat: ularning biri – mitsellalar bo‘lib, ikkinchisi intermitsellyar suyuqlikdir.

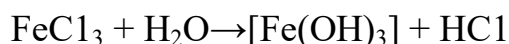
Mitsellalar – alohida kolloid zarrachalar bo‘lib, ular zolning dispers fazasini tashkil etadi. Intermitsellyar suyuqlik esa o‘sha zolning dispersion muhitidan iborat. Uning tarkibida dispersion muhitdan tashqari yana boshqa erigan moddalar (elektrolit va elektrolitmaslar, mitsella tarkibida uchramaydigan birikmalar) bo‘ladi.

Mitsella – oddiy molekularlarga qaraganda ancha murakkab tuzilishga ega. Unda ikki qism – neytral modda – agregat va qo‘sh qavatdan iborat sirtqi ionogen qism mavjud. Mitsellaning agregati juda ko‘p atom yoki molekularlardan tarkib topgan neytral modda bo‘lib, unga tarkibida bor birorta adsorblangan ionlar qurshab turadi. Qaramak-qarshi ionlar dispersion muhitda ikkinchi elektr qavatni hosil qiladi. Liofob kolloid eritma tarkibida bo‘lgan elektrolit ionlari zolni barqaror qilib turadi. Shuning uchun ham ular ionli stabilizatorlar deb ataladi. Agregat va unga adsorobilangan ionlar birgalikda yadro deyiladi. Qarshi ionlarning bir qismi yadroga kuchliroq tortilib, adsorbsion qavatni hosil qiladi. Yadro va adsorbsion qavat birgalikda granula yoki kolloid zarracha deyiladi. Granula ma’lum zaryadga ega bo‘lgani uchun uning atrofida qarama-qarshi zaryadli ionlarning qolgan qismi yig‘iladi, lekin bu ionlar zarrachaga zaifroq tortilib turadi va dispersion muhitni tashkil qiladi. Shunday qilib

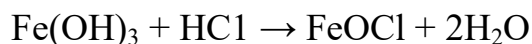
mitsella - granuladan va uning atrofidagi qarama-qarshi zaryadli ionlardan iborat sistemadir. Mitsella Broun harakati ta'sir etmagan sharoitda elektroneytral bo'ladi. Uni intermitsellyar suyuqlik qurshab turadi. Bularni quyidagicha sxema shaklida yozish mumkin: granula, ya'ni kolloid zarracha = agregat + adsorbsion qavat; mitsella = granula + qarama-qarshi zaryadli ionlarning diffuz qavati, zol = mitsella + intermitsellyar suyuqlik. Granula (kolloid zarracha) va mitsellani quyidagi sxema shaklida tasvirlash mumkin:

Yadro	Potensial aniqlovchi ion	Adsorbsion qavatdagi qarshi ionlar	Diffuz qavatdagi qarshi ionlar
kolloid zarracha (granula)			
mitsella			

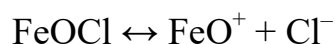
Misol tariqasida temir (III)- gidroksid zolini ko'rib chiqamiz. Bu zolni hosil qilish uchun temir (III)-xlorid eritmasi issiq holatda gidroliz qilinadi. Reaksiyani olib borishda ikki shartga rioya qilish kerak: I - mayda kristallar hosil bo'lishi uchun reaksiya suyultirilgan eritmalarda o'tkaziladi, II - qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi uchun reaksiyaga kirishuvchi moddalardan biri mo'l miqdorda olinadi. Gidroliz reaksiyasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



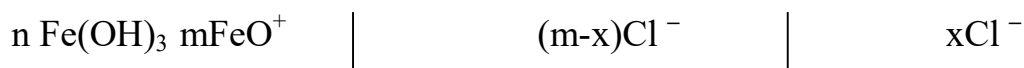
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning sirtidagi molekulari HCl bilan reaksiyaga kirishib, ionli stabilizator FeOCl molekularini hosil qiladi:



FeOCl molekulari dissotsilanib, FeO^+ va Cl^- ionlarni hosil qiladi:



Tarkibi jihatidan kolloid yadro tarkibiga yaqin bo'lgan ionlar kolloid zarrachalar sirtiga adsorbilanadi degan empirik qoidadan foydalanib, temir (III)-gidroksid zolining tuzilishini quyidagi shaklda yozish mumkin:

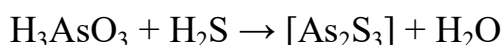


Agregat	Adsorbsion qavatdagi qarshi ionlar	Diffuzion qavatdagi qarshi ionlar
kolloid zarracha (granula)		

Mitsella

Temir (III)-gidroksid zolidagi yadro $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dan, granula $\text{Fe}(\text{OH})_3$ va uning sirtiga adsorbilangan FeO^+ va qisman Cl^- ionlardan iborat bo‘lib, bu zarracha musbat zaryadga ega ekanligi sxemadan ko‘rinib turibdi. Granulada musbat zaryadlar Cl^- ionlari bilan neytrallangan emas, shuning uchun Cl^- ionlar granulani qurshab oladi, natijada tamomila neytral mitsella hosil bo‘ladi.

Endi manfiy zaryadli zol sifatida As_2S_3 zolini ko‘rib chiqamiz. Bu zolni hosil qilish uchun arsenit kislotaga H_2S ta‘sir ettirish kerak; sodir bo‘ladigan reaksiya quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



Eritmada ortiqcha miqdorda bo‘lgan H_2S bu sistemada ionli stabilizator rolini o‘ynaydi. H_2S ionlarga dissotsilanadi: $\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+$

Bu ionlardan HS^- ionlari (empirik qoidaga muvofiq) mitsellaning yadrosi $[\text{As}_2\text{S}_3]$ ga adsorbilanadi, shuning uchun bu sistemada

$m[\text{As}_2\text{S}_3]$ - yadro, $m[\text{As}_2\text{S}_3]_n\text{HS}^-$ - agregat

$\{m[\text{As}_2\text{S}_3]\text{HS}^-(n-x)\text{H}^+\}^-$ - kolloid zarracha (granula)

$x\text{H}^+$ - diffuzion qavat

$\{m[\text{As}_2\text{S}_3]_n\text{HS}^-(n-x)\text{H}^+\}^{x-} x\text{H}^+$ – mitsella.

Musbat zaryadli zol sifatida As_2S_3 zolini ko‘rib chiqamiz. Bu zolni hosil qilish uchun AsCl_3 eritmasiga H_2S ta‘sir ettirish kerak; sodir bo‘ladigan reaksiya quyidagi tenglama bilan ifodalanadi: $\text{AsCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow [\text{As}_2\text{S}_3] + \text{HCl}$

Eritmada ortiqcha miqdorda AsCl_3 bo‘lganda, sistemada stabilizator rolini o‘ynaydi. AsCl_3 ionlarga dissotsilanadi: $\text{AsCl}_3 \leftrightarrow \text{As}^{3+} + 3\text{Cl}^-$

Bu ionlardan As^{3+} ionlari (empirik qoidaga muvofiq) mitsellaning yadrosi $[\text{As}_2\text{S}_3]$ ga adsorbilanadi, shuning uchun bu sistemada

$m[\text{As}_2\text{S}_3]$ - yadro, $m[\text{As}_2\text{S}_3]_n \text{As}^{3+}$ - agregat

$\{m[\text{As}_2\text{S}_3]_n \text{As}^{3+} 3(n-x)\text{Cl}^-\}^{3x+}$ - kolloid zarracha (granula)

$3x\text{Cl}^-$ - diffuzion qavat

$\{m[\text{As}_2\text{S}_3]_n \text{As}^{3+} 3(n-x)\text{Cl}^-\}^{3x+} 3x\text{Cl}^-$ - mitsella.

Yana bir misol tariqasida silikat kislota zolini ko'rib chiqamiz. Bu sistemada yadro rolini SiO_2 , ionli stabilizator rolini $n\text{HSiO}_3^-$ o'taydi. Silikat kislota molekulari quyidagi sxema bo'yicha juda kam dissotsilanadi:



Shuning uchun silikat kislota zolining mitsellasida qarshi ion (H^+) larning soni $n\text{HSiO}_3^-$ teng bo'ladi; bu yerda:

$m[\text{SiO}_2]$ - yadro

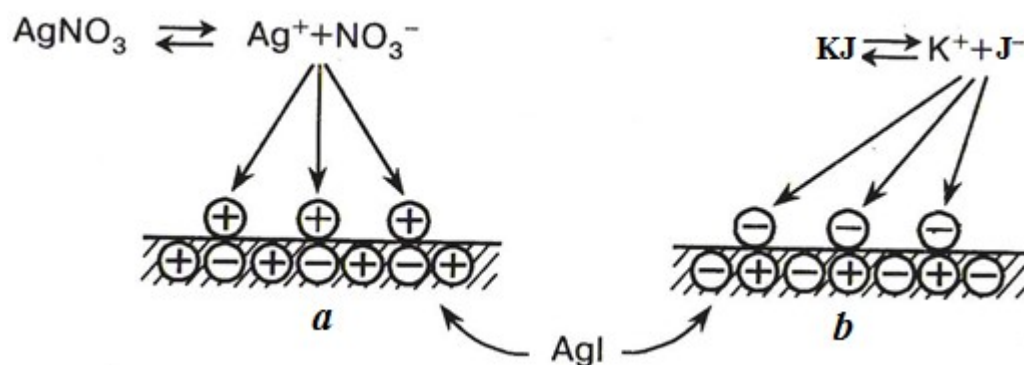
$m[\text{SiO}_2]_n \text{HSiO}_3^-$ - agregat

$\{m[\text{SiO}_2]_n \text{HSiO}_3^- (n-x)\text{H}^+\}^{x-}$ - kolloid zarracha (granula)

$x\text{H}^+$ - diffuzion qavat

$\{m[\text{SiO}_2]_n \text{HSiO}_3^- (n-x)\text{H}^+\}^{x-} x\text{H}^+$ - mitsella.

Endi AgJ zolining tuzilishi bilan tanishib chiqaylik. Agar AgNO_3 ning suyultirilgan eritmasiga ortiqcha miqdorda KJ qo'shilsa, ionli stabilizator vazifasini KJ o'taydi va granula manfiy zaryadlanadi, chunki bu vaqtda J^- ionlari adsorbilanadi (6.16-rasm, a):



11.16-rasm. AgJ kristalli sirtiga potensial aniqlovchi ionlarni tanlanib adsobsiyalanishi.

bu yerda:

$m[\text{AgJ}]$ - yadro

$\{m[AgJ] nJ^- - \text{agregat}$

$\{m[AgJ] nJ^- (n-x)K^+\}^- - \text{kolloid zarracha (granula)}$

$xK^+ - \text{diffuzion qavat}$

$\{m[AgJ] nJ^- (n-x)K^+\}^{x-} xK^+ - \text{mitsella.}$

Agar $AgNO_3$ ortiqcha bo'lsa, ionli stabilizator vazifasini $AgNO_3$ bajaradi, granula musbat zaryadli bo'ladi (6.16-rasm, b), bu sistemada:

$m[AgJ] - \text{yadro}$

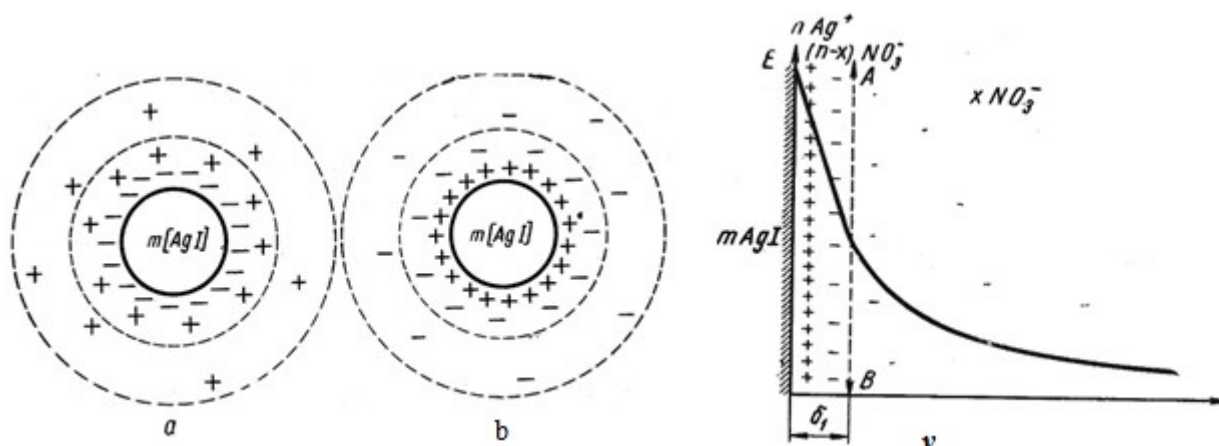
$m[AgJ]nAg^+ - \text{agregat}$

$xNO_3^- - \text{diffuzion qavat}$

$\{m[AgJ] nAg^+ (n-x) NO_3^-\}^{x+} - \text{kolloid zarracha (granula)}$

$\{m[AgJ] nAg^+ (n-x) NO_3^-\}^{x+} xNO_3^- - \text{mitsella}$

Mitsellalarning yadrolari kristall moddalardan tuzilgan bo'ladi. Bu kristallarning hosil bo'lish mexanizmini 1953 yilda V.A.Kargin va Z.Y.Berestneva aniqladilar. Ular kolloid zarrachalarning hosil bo'lishini elektron mikroskopda



11.17-rasm. AgJ zolining mitsella tuzilishi: a) manfiy zaryadli kolloid zarracha, b) musbat zaryadli kolloid zarracha, v - mitsellada zaryadlarni va potensialni taqsimlanishi.

tekshirib, yangi nazariya yaratdilar. Bu nazariyaga muvofiq, kolloid zarracha hosil bo'lish mexanizmi ikki bosqichda boradi: dastlab sharsimon amorf kolloid

zarrachalar hosil bo'ldi, so'ngra kolloid sistemaning eskirishi davomida bu zarrachalar ichida mayda kristallchalar vujudga keladi.

Natijada amorf zarracha ichida ma'lum kuchlanish paydo bo'lib, zarracha kristallanadi va bu kristallar mitsellaning yadrosini tashkil etadi.

Kristallanish jarayoni turli kolloid sistemalarda turlicha tezlik bilan boradi. V.A.Kargin va Z.Y.Berestneva olgan natijalarga ko'ra, kristallanish jarayoni oltin zolida (xona haroratsida) zol tayyorlanganidan 5 minutdan keyin, vanadiy (V)-oksid zolida 1 soatdan keyin, alyuminiy gidroksid zolida taxminan 1 sutkadan keyin, silikat kislotada zolida taxminan 2 yildan keyin tamom bo'ldi.

12.2. KOLLOID ERITMALARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Kolloid eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi ikkita tarkibiy qismdan tashkil topadi: biri – kolloid zarrachalarning harakatidan kelib chiqqan elektr o'tkazuvchanlik, ikkinchisi – kolloid eritmada ishtirok etuvchi elektrolitlar tufayli vujudga keladigan elektr o'tkazuvchanlikdir. Shu sababli kolloid eritmaning elektr o'tkazuvchanligi kolloid zarrachalarning hamda zoldagi ionlarning zaryadi, soni va harakatchanligiga bog'liq bo'ldi. Kolloid eritmada begona ionlar nihoyatda kam bo'lsa, (masalan, yuqori darajada tozalangan oqsil va polielektrolitlarning kolloid eritmalarida) elektr o'tkazuvchanlik natijalaridan foydalanib, zarrachalarning solishtirma zaryadini yoki harakatchanligini aniqlash mumkin. Lekin bu yo'l bilan liofob kolloidlarning elektr o'tkazuvchanligini aniqlash qiyin.

Kolloid eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini yuqori chastotali elektr maydonida tekshirish orqali ularning dielektrik xossalari haqida fikr yuritish mumkin. Ko'pchilik liofob kolloid eritmalarda zarrachalarning elektr zaryadlari assimetrik ravishda taqsimlanadi. Shu sababdan kolloid zarrachalar deyarli katta dipol moment qiymatiga ega bo'ldi va elektr maydonida oriyentatsiyalanadi. Ana shunday kolloid eritmalarning dielektrik konstantasi nihoyatda katta bo'ldi. Masalan, toza suv uchun $\epsilon = 81$, lekin tarkibida 1 % V_2O_5 zoli bo'lgan eritma uchun $\epsilon = 400$. Aminokislota, oqsil, nuklein kislotalarning dielektrik konstantalari ham ancha katta; lekin ko'pchilik liofob kolloid eritmalar uchun ϵ ning qiymatlari kichik bo'ldi.

Elektr maydoni chastotasining keng intervalida dielektrik konstantani aniqlash natijalaridan kolloid kimyoda ko‘p foydalaniladi.

Kolloid sistemalarning elektrokinetik hossalari o‘rganish katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo‘lib, Elektroforez neftni suvsizlantirishda, chinni, sopol ishlab chiqarish sanoatida, suspenziya va keramik massa tayyorlashda, lateklardan rezina buyumlar tayyorlashda, hamda meditsinada ishlatiladi. Elektroosmos torfni, yog‘ochni quritishda va qishloq xo‘jaligida qo‘llaniladi.

XII BOBGA DOIR MASALALAR YECHISH

1-misol. Kumush xloridning kolloid eritmasini hosil qilish uchun 25 sm^3 $0,02 \text{ n}$ KCl eritmasi 125 sm^3 $0,005 \text{ n}$ AgNO_3 eritmasi bilan aralashtiriladi. Hosil qilingan zolning yadrosi, granula va mitsellasining formulalarini yozing.

Yechish. Eritmalardan qaysi biri ortiqcha miqdorda ekanligini aniqlaymiz. KCl ning $\text{mg}\cdot\text{ekv}$ miqdori - $25\cdot 0,02 = 0,05 \text{ mg}\cdot\text{ekv}$. AgNO_3 ning $\text{mg}\cdot\text{ekv}$ miqdori - $125\cdot 0,005 = 0,625 \text{ mg}\cdot\text{ekv}$. Reaksiya uchun $0,5 \text{ mg}\cdot\text{ekv}$ KCl ga $0,5 \text{ mg}\cdot\text{ekv}$ AgNO_3 kerak bo‘ladi. Demak, AgNO_3 mo‘l olingan. Bu misolda. $m[\text{AgCl}]$ – agregat, $\{m[\text{AgCl}]n\text{Ag}^+ - \text{yadro}, \{m[\text{AgCl}]n\text{Ag}^{x+}(n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+}$ - granula, $\{m[\text{AgCl}]\cdot n\text{Ag}^+ (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} \times \text{NO}_3^-$ - mitselladir.

2-misol. Loy gidrozoli zarrachalarining elektrokinetik potentsiali $48,8 \text{ mV}$ ga teng. Elektrodga berilgan tashqi potentsiallar ayirmasi 220 V . Elektrodlararo masofa 44 sm . Zolning qovushoqligi $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, dielektrik konstantasi $\epsilon = 81$. Zarrachalar sferik shaklga ega. Elektroforez tezligi topilsin.

Yechish. Masalani yechish uchun $\zeta =$ va $N = E/l$ formulalardan foydalanamiz: $N = E:l = 220:0,44 = 500 \text{ V/m}$. So‘ngra i ni hisoblaymiz:

$$u = \frac{\zeta H \epsilon}{6\pi\eta} = \frac{81 \cdot 500 \cdot 0,0488}{6 \cdot 3,14 \cdot 0,001} \cdot \frac{1}{9 \cdot 10^9} = 1,165 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} \quad (\epsilon_0 - \text{dielektrik konstanta}$$

qiymati)

3- misol. As_2S_3 zolining zarrachalari 10 minut ichida $14,36 \text{ mm}$ yo‘l bosgan. Tashqi potentsiallar ayirmasi 240 V . Zarrachalar silindrik shaklga ega. Elektrodlararo

masofa 30 sm. Muhitning dielektrik konstantasi 81; suspenziyaning qovushqoqligi $1,005 \cdot 10^{-3}$ Pa s; dzeta-potensial topilsin.

Yechish. $N = E/l$ asosida N ni topamiz: $H=240,030=800$ V/m.

So'ngra $\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\varepsilon H}$ dan foydalanamiz.

$$i = 14,36/1000 \cdot 10 \cdot 60 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}; \eta = 1,005 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s,}$$

$$\varepsilon = 81 \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ f/m}; N = 800 \text{ V/m,}$$

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\varepsilon H} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 1,005 \cdot 10^{-3} \cdot 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^{-9}}{81 \cdot 800} = 41,95 \text{ mV}$$

O'ZLASHTIRISH UCHUN SAVOL VA TOPSHIRIQLAR

1. Qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishi haqida nimalar bilasiz? Uning kelib chiqish mexanizmlari haqida nima deya olasiz?
2. Gelmgols, Gui, Shtern nazariyalari nimadan iborat?
3. Fayans va Panet qoidasi nimadan iborat?
4. Elektrokapillyar hodisalarga misollar keltiring. Elektrokapillyar grafiklar qanday chiziladi?
5. Lippman tenglamalari nimalar haqida ma'lumot beradi? Lippmanning birinchi va ikkinchi tenglamalarini tushuntirib bering.
6. Elektrokapillyar hodisalarni tajribada tekshirish natijalari haqida batafsil so'zlab bering.
7. Sirt-aktiv moddalarning adsorbilanishi elektrokapillyar grafiklarda qanday aks etadi?
8. Gui-Chepman nazariyasini aytib bering.
9. Termodinamik potensial bilan elektrokinetik potensial bir-biridan nima bilan farq qiladi?
10. Elektrokinetik potensial qanday usullar bilan o'lchanadi; uning kattaligini qanday hisoblab topish mumkin?

11. Cho‘kish va oqib chiqish potentsiallari nimadan iborat?
12. Elektroforez va elektroosmos haqida nimalar bilasiz?
13. Kolloid zarrachalar qanday tuzilgan? Yadro, agregat, granula, mitsella, adsorbsion qavat, diffuzion qavat, intermitsellyar suyuqlik tushunchalariga ta’rif bering.
14. Temir (III)- gidroksid, mishyak (III)-sulfid, kumush bromid zollarining tuzilish sxemalarini chizib bering.
15. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zoliga 200 V tashki potentsiallar ayirmasi berilgan; elektrodlararo masofa 22 sm; zol 15 minutda 2 sm siljigan; dielektrik konstanta $\epsilon = 81$; muhitning qovushoqligi $\eta = 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$; zarracha sferik shaklga ega. Ana shu ma’lumotlar asosida dzeta-potensialni hisoblab chiqaring. (Javobi: 51, 17 mV.)
16. 0,02 l 0,01 n KJ eritmasiga 0,028 l 0,005 n AgNO_3 eritmasi qo‘shib AgJ zoli hosil qilingan. Bu zolning zarrachasi musbat zaryadlimi yoki manfiy zaryadlimi? Shu kolloid sistema mitsellasining formulasini yozing.
17. AlCl_3 tuzi eritmasiga mo‘l miqdorda vodorod sulfid yuborib, Al_2S_3 ning zoli hosil qilingan. Reaksiya sharoitini nazarga olib, hosil bo‘lgan zol mitsellasining zaryadi qanday ishorali ekanligini aniqlang, uning tuzilish sxemasini yozing.
18. 0,008 n KBr va 0,009 n AgNO_3 eritmalaridan baravar hajmda aralashtirish natijasida kumush bromid zoli hosil qilingan. Shu zol zarrachasining zaryadi va mitsellaning formulasini yozing.
19. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ning 0,035 l 0,003 n eritmasiga 0,0025 M KJ eritmasidan qancha qo‘shilganida qo‘rg‘oshin yodid zoli hosil bo‘ladi? Shu zol mitsellasining formulasini yozing.

BOB XIII.MODDALARNING SIRT YUZASIDAGI XODISALAR

13.1. KOLLOID SISTEMALARNING BARQARORLIGI

Kolloid sistema dispers fazasining solishtirma sirti katta bo‘lganligi sababli sistemaning erkin sirt energiyasi ham katta bo‘ladi. Shuning uchun kolloid sistemalar

termodinamik jihatdan barqaror bo'lmaydi. Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq, erkin energiya minimumga intilishi kerak. Kolloid zarrachalar bilan suyuqlik orasidagi chegara sirt kamayganidagina kolloid sistemada erkin sirt energiyasi minimumga erisha oladi.

Ayniqsa, dispers fazasi bilan dispersion muhiti orasida kuchsiz o'zaro ta'sir mavjud bo'lgan liofob kolloid sistemalar beqaror bo'lib, vaqt o'tishi bilan ularning disperslik darajasi o'zgaradi, ya'ni yiriklashadi. Yiriklashish jarayonining tezligi turli kolloid sistemalarda turlicha bo'ladi. Misol tariqasida disperslik darajasi 20-30 yil davomida o'zgarmaydigan oltin zollarini va biror modda qo'shilganida bir necha sekund mobaynida yemirilib, kolloid holatini yo'qotadigan sistemalarni keltirish mumkin.

Liofob zollarda disperslik darajaning kamayishi ikki yo'l bilan sodir bo'lishi mumkin: biri qayta kristallanish natijasida mayda zarrachalarning yirik zarrachalarga birikish yoki singish jarayoni bo'lsa, ikkinchisi - dispers faza zarrachalarining bir-biriga yopishib yiriklashuvidir.

Kolloid zarrachalarining molekulari kuchlar ta'sirida o'zaro birlashib yiriklasha borish jarayoni koagulyatsiya deyiladi. Yiriklashish jarayoni ba'zi kolloidlarda juda tez, ba'zilarida esa ancha uzoq vaqt davomida sodir bo'ladi. Koagulyatsiyaga uchragan sistemada dispers faza zarrachalari suyuqlik va qattiq jismning solishtirma massalariga qarab idish tubiga cho'kishi (sedimentatsiya) yoki emulsiyadan iborat suyuq qavat holida ajralib qolishi (koatservatsiya) mumkin. Dispers fazasining zarrachalarini og'irlik kuchi ta'sirida sezilarli darajada cho'kmaydigan dispers sistemalar sedimentatsion barqaror sistemalar deyiladi. Professor N.P.Peskov fikricha dispers sistemalarning barqarorligi ikki xil: agregativ va kinetik (yoki sedimentatsion) bo'ladi.

Dispers sistemalarning agregativ barqarorligi dispers sistemaning o'ziga xos disperslik darajasini saqlash, ya'ni koagulyatsiyaga uchramaslik xususiyatidir. Agregativ barqarorlikning sababi ikkita: birinchidan, kolloid zarrachalar bir xil zaryadga ega bo'ladi, ikkinchidan, kolloid zarrachani erituvchining molekulari qurshab olib, zarracha atrofida solvat qobiqlar hosil qiladi. Sistemaning agregativ

barqarorligi zol tarkibiga, uning zarrachalari tuzilishiga va kolloid eritma qanday holatda ekanligiga bog'liqdir.

Dispers sistemaning sedimentatsion barqarorligi dispers faza zarrachalarining og'irlik kuchi (yoki markazdan qochuvchi kuch) ta'sirida dispersion muhitdan ajralmaslik qobiliyatini ko'rsatadi. Sedimentatsion barqarorlik omillari dispers faza zarrachalarini diffuziyasi va Broun harakatida bo'lishidir. Dispers faza zarrachalarning dispersion muhitdan ajralib cho'kmaga tushish tezligi ularning Broun harakati intensivligiga va solishtirma massasiga bog'liq.

Suspenziya va emulsiyalarda zarrachalarning o'lchamlari ancha katta bo'lganligidan ular o'z-o'zicha harakat qila olmaydi, ya'ni ularda diffuziya deyarli sodir bo'lmaydi. Shuning uchun suspenziya va emulsiyalar sedimentatsion jihatdan barqaror emas. Demak, mikroeterogen dispers sistemalar sedimentatsion jihatdan barqaror bo'lmagan sistemalaridir.

Kolloid eritmalarning disperslik darajasi yuqori bo'lganidan ularning mitsellalari o'z-o'zicha harakat qila oladi, ya'ni kolloid eritmalarda diffuziya sodir bo'ladi. Shuning uchun kolloid eritmalar sedimentatsion jihatdan barqarordir. Lekin kolloid eritmadagi zarrachalar har xil ta'sirlar ostida bir-biri bilan birikib yiriklasha oladi va kolloid sistemaning disperslik darajasi kamayadi. Natijada, sistema o'z barqarorligini yo'qotadi. Shuning uchun kolloid sistemalar agregativ barqaror bo'lmagan mikroeterogen sistemalaridir.

Chin (molekulali) eritmalarda erigan modda zarrachalari bilan erituvchi o'rtasida chegara sirt hosil bo'lmaydi. Shuning uchun bu sistemalar bir jinsli (gomogen) bo'ladi. Ular sifat jihatidan kolloid eritmalardan ham, dag'al dispers sistemalardan ham farq qiladi. Chin eritmalarda zarrachalar bir-biriga qo'shib yiriklashmaydi, ularda zarrachalar o'z-o'zicha issiqlik harakatida bo'ladi. Demak, chin eritmalar agregativ va sedimentatsion barqaror gomogen sistemalaridir.

13.2. KOLLOID DISPERS SISTEMALARNING AGREGATIV BARQARORLIK OMILLARI

Liofob kolloidlarning agregativ barqarorligi haqidagi tasavvurlarni beshta gruppaga bo'lish mumkin:

1. Ionlar yordamida stabillangan liofob kolloidlarning agregativ barqarorligining asosiy omillaridan biri kolloid eritmadagi barcha dispers faza zarrachalarining bir hil ishorali zaryadga egaligidir. Shunga ko'ra Shulze-Gardi qoidasi B.V.Deryagin va L.P Landauning « Z^6 -qonuni» shaklida ifodalanadi (bu yerda Z - ion zaryadi). Bu qonun quyidagicha ta'riflanadi: kolloid zarrachalarning elektr potentsiali o'rtacha qiymatga ega bo'lgan hollarda elektrolit ionining koagulyatsiyalash chegarasi Z^6 ga bog'liq ravishda o'zgaradi. B.Deryagin va L.Landau quyidagi formulani taklif qildilar:

$$\gamma = \frac{\text{const} \cdot \varepsilon^2 \cdot (kT)^3}{A^2 e^6 z^6}$$

Bu formulada: const – ma'lum konstanta, ε – erituvchining dielektrik konstantasi, A – Van-der-Vaals kuchlariga oid o'zgarmas kattalik (konstanta), Z – koagulyatsiyani amalga oshiruvchi ionning zaryadi, k – Bolsman konstantasi, e – elektron zaryadi, γ – elektrolitning koagulyatsiyalash konsentratsiyasi.

2. Liofob kolloidlarning agregativ barqarorligiga oid struktura- mexanik omillar haqidagi tasavvurlar (P.A. Rebinder) quyidagidan iborat: kolloid zarracha sirtida iviqsimon struktura qavat hosil bo'lib, bu qavat yupqalanishga qattiq qarshilik ko'rsatadi: buning natijasida kolloid zarrachalarning Van-der-Vaals kuchlari ta'sir etadigan masofaga qadar o'zaro yaqinlashishi qiyinlashadi. Demak, struktura – mexanik jihatdan qaraganda kolloid eritmalarining koagulyatsiyasi zarracha sirtining liofilligiga ham bog'liq.

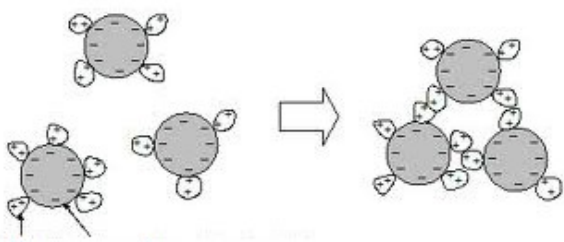
Kolloid sistemaning agregativ barqaror bo'lishiga suyuqlik qovushqoqligining katta-kichikligi, zarracha sirtiga yaqin turgan chegara sirtida suyuqlikning (dispersion muhitning) solvat qavati hosil bo'ladi. Agregativ barqarorlik omillaridan biri zarrachaning solvatlanishidir.

Agregativ barqarorlik omili sistemaning termodinamik xossalaridan kelib chiqadi. Bunda asosiy rolni sistemaning entropiya omili o'taydi. Dispers sistemaning ma'lum bir sohasida entropiya faktori koagulyatsiya jarayoniga qarshilik ko'rsatishi mumkin.

Sterik (fazoviy) faktorlar haqida quyidagicha mulohaza yuritish mumkin. Barqaror kolloid sistemalar hosil bo'lishi uchun dispers faza sirtida stabilizatorning adsorbsion qavatlari bo'lishi kerak. Bir zarrachaning adsorbsion qavati ikkinchi zarrachaning adsorbsion qavatini qoplashi natijasida sistemaning erkin energiyasi ortadi; bu holda ikkala zarracha bir-biriga qarshilik ko'rsatadi, natijada ular birlashmaydi. Agar stabilizator sifatida polimer ishlatilgan bo'lsa, o'zaro itarilishda entropiya faktori ma'lum ahamiyatga ega bo'ladi.

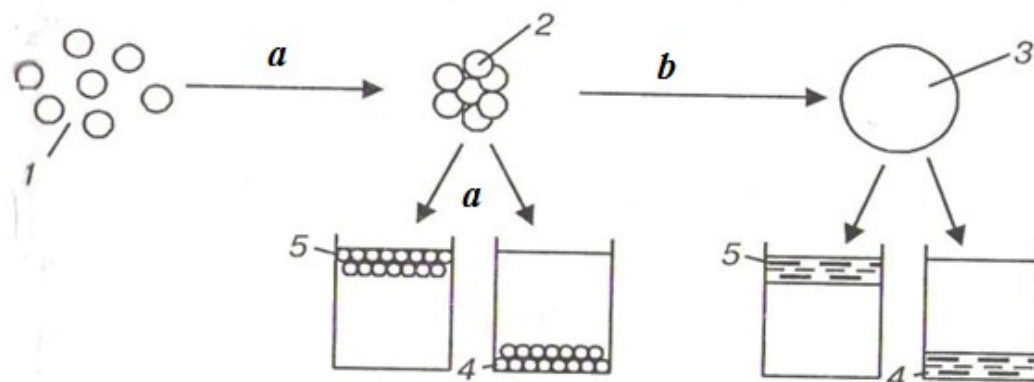
13.3. KOLLOID SISTEMALARNING KOAGULYATSIYASI

Modda kolloid holatga o'tganida uning sirti juda ortib ketishi haqida yuqorida aytib o'tildi. Shuning uchun kolloid eritmalarida dispers faza bilan dispersion muhit o'rtasida chegara sirtning potensial energiyasi katta bo'ladi. Erkin energiya minimumga intiladi, degan prinsipga muvofiq, kolloid eritma fazalar o'rtasidagi sirt energiyani kamaytirishga intiladi. Shu sababli kolloid zarrachalar yiriklashib umumiy



sirtini kamaytiradi. Kolloid eritma zarrachalarining bir-biri bilan qo'shib, yiriklashish hodisasi koagulyatsiya (koagullanish) deyiladi.

Yiriklashgan zarrachalar og'irlik kuchi ta'sirida eritmaning yuqori qismlaridan pastga tusha boshlaydi, nihoyat zarrachalar eritmadan ajraladi. O'z-o'zicha bo'ladigan koagulyatsiya ancha uzoq vaqt davom etadi. Koagulyatsiyani turli vositalar yordamida tezlatish mumkin. Koagulyatsiya uch xil yo'l bilan: zolga elektrolit qo'shish, zolga boshqa kolloid qo'shish va zolni qizdirish yo'li bilan tezlashtiriladi.



13.1-rasm. Koagulyatsiya (a) va koalesensiya (b) sxemasi:

- 1- Dispers faza zarrachasi yoki suyuqlik tomchisi;
- 2- qattiq zarrachalarning yoki tomchilarning koagulyatsiyadan keyingi agregatlari; 3-koalesensiya natijasida hosil bo'lgan yirik tomchi;
- 4-sedimentatsiya; 5-sedimentatsiyani aksi (qalqib chiqish)

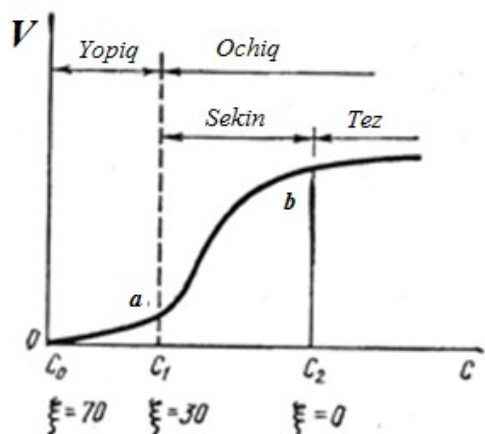
13.4. KOAGULYATSIYA TEZLIGI

Koagulyatsiya jarayoni, xuddi kimyoviy reaksiyalar kabi, ma'lum vaqt ichida sodir bo'ladi; shuning uchun u kinetik xarakterga ega.

Koagulyatsiya tezligi kolloid sistema zarrachalarining broun harakatiga, ularning o'zaro ta'siriga (boshqacha aytganda zarrachalarning o'zaro tortishish sferasi radiusi kattaligiga va diffuziya koeffitsiyentiga D) va sistemadagi zarrachalarning dastlabki konsentratsiyasiga n_0 bog'liq.

Koagulyatsiya sodir bo'lishining nazariy jihatdan eng sodda jarayonini quyidagicha tasavvur qilish mumkin: agar ikkita zarracha bir-biri bilan bir marta to'qnashgandayoq o'zaro birikib, yirikroq zarracha hosil qilsa bunday koagulyatsiya

tez koagulyatsiya deyiladi va uning tezligi kolloid zarrachalarning broun harakati intensivligiga bog'liq bo'ladi, lekin qo'shiladigan koagulyatsiyalovchi elektrolit konsentratsiyasiga bog'liq emas (13.2-rasm).



13.2-rasm. Elektrolit konsentratsiyasi-ning

koagulyatsiya tezligiga ta'siri.

Agar koagulyatsiya tezligi koagulyatsiyalovchi elektrolit konsentratsiyasiga bog'liq bo'lsa, bunday koagulyatsiya – sust koagulyatsiya deyiladi. Tez koagulyatsiya nazariyasi 1916 yilda M.Smoluxovskiy tomonidan yaratilgan.

Smoluxovskiy nazariyasiga muvofiq, kolloid zarrachalar o'rtasida o'zaro itarilish kuchi borligidan bu zarrachalar bir-biri bilan birika olmaydi. Lekin ular bir-biriga juda yaqinlashgan paytda bu zarrachalar o'zaro tortishadi. Elektrolit qo'shilmagan zolda kolloid zarrachalar bir-biridan xiyla uzoq turganligi sababli, kolloid eritma barqaror bo'ladi.

Kolloid eritmaga elektrolit qo'shilganidan keyin zarrachalar bir-biriga yaqinlashib, o'zaro tortisha boshlaydi; buning natijasida kolloid sust koagulyatsiyalanadi. Elektrolitdan yana qo'shilsa, koagulyatsiya tezlashib ketadida, zarrachalar bir-biri bilan birlasha boshlaydi.

Endi Smoluxovskiyning tez boradigan koagulyatsiya kinetikasi haqidagi matematik nazariyasini ko'rib chiqamiz. Kolloid eritmaning barcha zarrachalari bir xil radiusli sharlardan iborat va bu zarrachalar broun harakati ta'siri ostida bir-biri bilan to'qnashib koagulyatsiyalanadi, deb faraz qilaylik. Koagulyatsiya jarayonini bimolekulali reaksiya deb qarash mumkin: $A+B=AB$ (bu yerda A va B tamomila bir xil zarrachalar).

Bimolekulali reaksiya tezligi quyidagi qonunga bo'lsunadi:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^2 \quad (13.19)$$

bu yerda a – dastlab olingan zarrachalar soni, x – koagulyatsiyalangan zarrachalar soni, t – vaqt, k – koagulyatsiyaning tezlik konstantasi.

Agar formuladagi a o'rniga p_0 ni (dastlab kolloid eritmada bo'lgan zarrachalar sonini) qo'ysak:

$$\frac{dx}{(n_0 - x)^2} = kdt$$

ifoda hosil bo'ladi. Bu ifodadagi $p_0 - x$ o'rniga n_t ni qo'yamiz (n_t – kolloid zarrachalarning t vaqt o'tganidan keyingi soni) va $-dx = dn_0$ ekanligidan foydalanib, yuqoridagi ifodani integrallaymiz:

$$-\int_{n_0}^{n_t} \frac{dn_t}{n^2} = \int_0^t k dt$$

bundan $\frac{1}{n_t} - \frac{1}{n_0} = kt$ yoki $n_t = \frac{n_0}{1 + n_0 kt}$ (13.20)

bu yerda k - «qo'shaloq» zarrachalarning hosil bo'lish ehtimolligiga proporsional kattalik (tezlik konstantasi); k ni topish uchun quyidagi formuladan foydalanamiz:

$$k = 4\pi D l$$

bu yerda D - diffuziya konstantasi, l - zarrachalar o'rtasida tortishish kuchlari ta'sir etadigan masofa.

Agar barcha zarrachalar yarim koagulyatsiyalanib bo'lgan vaqtni τ harfi bilan belgilasak, u holda $n_t = \frac{n_0}{2}$ bo'ladi; bundan

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1 + n_0 k \tau} \quad \text{yoki} \quad k = \frac{1}{n_0 \tau}; \quad \tau = \frac{1}{k \cdot n_0} \quad (13.21)$$

Bu qiymatni n_t formulaga qo'ysak:

$$n_t = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\tau}} \quad \text{yoki} \quad \sum n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\tau}} \frac{dx}{dt} = K(a - x)^2 \quad (13.22)$$

Albatta koagulyatsiya vaqtida «qo'shaloq» zarracha yana bitta zarrachani qo'shib olib uch qavat zarracha, boshqa «qo'shaloq» zarracha bilan qo'shib «to'rt qavat» zarracha hosil qilishi mumkin. Koagulyatsiya davomida zarrachalarning umumiy soni $\sum n$ tezda kamayadi. t vaqt o'tganidan keyin barcha tartibdagi zarrachalarning umumiy soni:

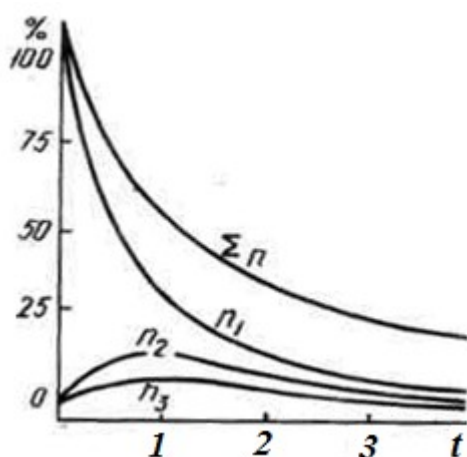
$$\sum n = n_0 \frac{1}{1 + 4\pi D l n_0 t} \quad (13.23)$$

7.8-rasmda $\sum n$ ning o'zgarishi $\sum n$ chizig'i bilan, «yakka» zarrachalarning kamayishi n_1 chizig'i bilan, «qo'shaloq» zarrachalar sonining kamayishi n_2 chizig'i bilan, «uch qavat» zarrachalar sonining kamayishi esa n_3 chizig'i bilan ko'rsatilgan. Rasmda n_3 chizig'i avval ko'tariladi, so'ngra pasayadi, ya'ni «qo'shaloq» zarrachalar soni avval maksimumga yetib, so'ngra kamayadi, chunki «uch qavat», «to'rt qavat» va hokazo zarrachalar hosil bo'la boshlaydi. M.Smoluxovskiy i tartibdagi zarrachalarning t vaqt o'tganidan keyingi sonini quyidagi formula bilan hisoblash mumkinligini ko'rsatdi:

$$n_i = \frac{n_0 \left(\frac{t}{\tau}\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{i+1}} \quad (13.24)$$

Shunday qilib, «yakka», «qo'shaloq», «uch qavat» zarrachalar sonining koagulyatsiya jarayoni mobaynida o'zgarish dinamikasi quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$n_1 = \frac{n_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^2}; \quad n_2 = \frac{n_0 \frac{t}{\tau}}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^3}; \quad n_3 = \frac{n_0 \left(\frac{t}{\tau}\right)^2}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^4}; \quad (13.25) \text{ va hokazo.}$$



13.4-rasm. Koagulyatsiya vaqtida kolloid zarrachalar sonining o'zgarish diagrammasi.

13.4.-rasm dan ko'ramizki, n_2 , n_3 , zarrachalar sonining t bilan o'zgarish diagrammasi maksimumga ega, lekin «yakka» zarrachalar va eng «yirik» zarrachalar diagrammasida maksimum uchramaydi. Bundan tashqari, «yakka» zarrachalarning soni barcha zarrachalarning yig'indisiga qaraganda tezroq kamayadi, zarracha yiriklashgan sari uning diagrammasida maksimum pasaya boradi.

Smoluxovski nazariyasi tajribada (zarrachalar sonini ultramikroskopda sanash orqali) bir necha marta tekshirib ko‘rildi va uning to‘g‘ri ekanligi tasdiqlandi.

Sust koagulyatsiya. M.Smoluxovski fikricha, zarrachalar orasida sodir bo‘ladigan to‘qnashuvlarning yetarli darajada samarador emasligidan (ya’ni energetik g‘ovni yenga olmaganidan) sust koagulyatsiya kelib chiqishi kerak. Shuning uchun Smoluxovski «tez koagulyatsiya uchun yaratilgan nazariyani sust koagulyatsiyaga ham qo‘llash mumkin, biroq bu holda effektiv to‘qnashuvlar hissasini hisobga oladigan koeffitsiyent α ni kiritish kerak», degan fikrni maydonga tashladi. U holda sust koagulyatsiya uchun tezlik konstantasi:

$$k=4\pi D l \alpha \quad (13.8)$$

tenglama bilan ifodalanadi; boshqa formulalarga ham α koeffitsiyent kiritilgan holda ular o‘z shaklini saqlab qoladi. Smoluxovskiyning sust koagulyatsiya haqidagi fikrlari tasdiqlanmadi.

Sust koagulyatsiya kinetikasi xaqidagi mukammal nazariya 1934 yilda rus olimi N.A.Fuks tomonidan yaratildi. Bu masalani biz keyinroq ko‘rib chiqamiz.

13.5. ELEKTROLITLAR ARALASHMALARI TA’SIRIDA BO‘LADIGAN KOAGULYATSIYA

Kolloid zritmalarga elektrolitlar aralashmasi qo‘shilganda uch hol bo‘lishi mumkin:

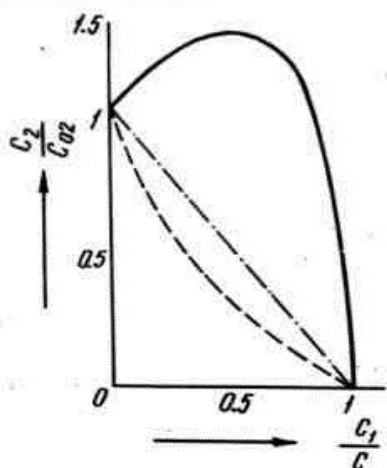
1. Bir elektrolitning koagulyatsiyalash qobiliyati ikkinchi elektrolitnikiga qo‘shiladi. Bu hodisa elektrolit ta’sirining additivligi deyiladi. Masalan, bir zolni koagulyatsiyalash uchun birinchi elektrolitdan C_{01} millimol/l, ikkinchi elektrolitdan

$C_{01}/2$ millimol/l kerak bo‘lsa, bu ikkala aralashmasidan

$\frac{C_{01}}{2} + \frac{C_{02}}{2}$ aralashmasidan kerak bo‘ladi.

13.5-rasm. Elektrolitlar aralashmasi ta’siri ostida

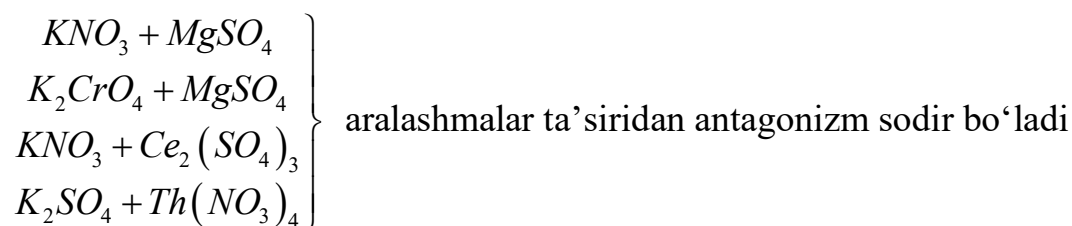
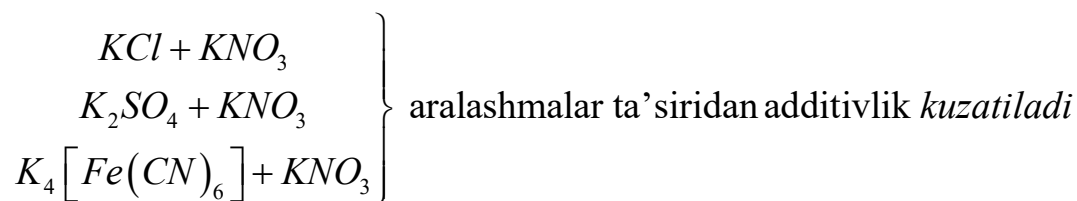
bo‘ladigan koagulyatsiya:



- Sensibilizatsiya
- Additivlik
- Antagonizm

2. Bir elektrolitga ikkinchi elektrolit qo'shilganda birinchi elektrolitning koagulyatsion ta'siri kuchayadi. Bu hodisa sensibilizatsiya deyiladi. Bunda zolga birinchi elektrolitdan m mol/l qo'shilgan bo'lsa, koagulyatsiyani vujudga keltirish uchun ikkinchi elektrolitdan $mmol/l$ emas, masalan, qo'shish kerak bo'ladi.

3. Bir elektrolitning koagulyatsiyalash ta'siri boshqa elektrolit qo'shilganida kamayadi. Bu hodisa antagonizm deb ataladi. Elektrolitlar aralashmasi ta'sirida koagulyatsiya vujudga kelishi 7.9-rasmda ko'rsatilgan (rasmdagi C_{01} aralashmadagi birinchi elektrolitning, C_{02} ikkinchi elektrolitning konsentratsiyasi). L.K.Lepin va A.V.Bromberg AgJ gidrozolining elektrolitlar aralashmasi ta'sirida koagulyatsiyalanishini tekshirib quyidagi qonuniyatlarni yaratdi:

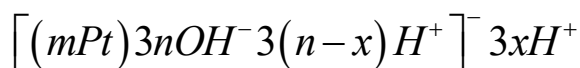


Y.M.Glazman HgS gidrozolining elektrolitlar aralashmasi ta'siridan koagulyatsiyalanishini tekshirib, $LiCl+CaCl_2$ aralashma ta'siridan sensibilizatsiya (yoki sinergizm), $LiCl+CoCl_2$ aralashma ta'siridan antagonizm, $NH_4Cl+CrCl_2$ aralashma ta'siridan esa additivlik bo'lishini kuzatdi. Zollar koagulyatsiyalanganida, ko'pincha, sensibilizatsiya va antagonizm hodisalari sodir bo'ladi. Additivlik hodisasi kam uchraydi.

13.6. KOLLOIDLARNING QAYTA ZARYADLANISHI

Kolloid eritmalarining elektrolitlar ta'siridan koagulyatsiyalanishini o'rganish natijasida kolloidlarning qayta zaryadlanishi deb atalgan hodisa aniqlandi. Biz bu hodisani platina zolining temir (III)-xlorid ta'siridan koagulyatsiyalanishi misolida ko'rib chiqamiz.

Platina gidrozoli manfiy zaryadli; uning tuzilishini quyidagicha tasvirlasa bo'ladi:



Ana shu zolga temir (III)-xlorid eritmasidan qo'shib boramiz. Agar qo'shilgan elektrolitning konsentratsiyasi 0,0833 mmol/l dan kam bo'lsa, zolda koagulyatsiya bo'lmaydi, u manfiy zaryadligicha qoladi. Agar qo'shilgan elektrolitning konsentratsiyasi 0,0833 mmol/l dan ortiq (masalan, 0,2222 mmol/l) bo'lsa, platina zoli batamom koagulyatsiyalanadi.

Agar qo'shilgan elektrolitning konsentratsiyasi yanada katta masalan, 0,3333 mmol/l yoki 6,667 mmol/l bo'lsa, zolda koagulyatsiya tamomila sodir bo'lmaydi. Bunda zol musbat zaryadli bo'lib qoladi, chunki koagulyatsiya chegarasidan ortiq miqdorda qo'shilgan musbat zaryadli Fe^{3+} ionlari kolloid zarracha sirtiga adsorbilanib oladi. Temir ionlari uch valentli bo'lganligi uchun adsorbsiya juda tez sodir bo'ladi. Natijada platina zolining zarrachalari musbat zaryadga ega bo'lib qoladi. Endi zol zarrachasining tuzilishini quyidagi formula bilan ifodalash mumkin: $\{(mPt) nFe(OH)_3 g Fe^{3+}\}^+$ bu yerda m, p va g ma'lum sonlar. Agar qo'shilgan $FeCl_3$ ning konsentratsiyasi 16,33 mmol/l ga yetsa, zol yana koagulyatsiyalanadi va elektr maydonining hech qaysi qutbiga tomon harakat qilmaydi; endi koagulyatsiya manfiy zaryadli Cl^- ionlar ta'siridan vujudga keladi (13.2-jadval).

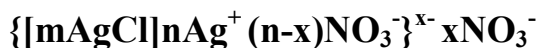
13.2-jadval

Platina zolining temir (III)-xlorid ta'sirida koagulyatsiyalanishi

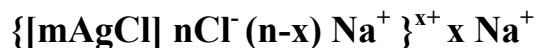
FeCl₃ ning konsentratsiyasi, mmol/l	Koagulyatsiyaning sodir bo'lish-bo'lmasligi	Elektroforez vaqtida zolning harakati
0,0208	Sodir bo'lmaydi	Anodga tomon
0,056	Sodir bo'lmaydi	Anodga tomon
0,088	To'la sodir bo'ladi	Harakat kuzatilmaydi
0,222	To'la sodir bo'ladi	Harakat kuzatilmaydi
0,333	Sodir bo'lmaydi	Katodga tomon
6,67	Sodir bo'lmaydi	Katodga tomon
16,33	To'la sodir bo'ladi	Harakat kuzatilmaydi

Zolga qo‘shiladigan elektrolit konsentratsiyasi oshirib borilganida koagulyatsiya sodir bo‘lishi bilan bo‘lmasligining almashinib kelishi koagulyatsiya zonolari, boshqacha aytganda, noto‘g‘ri qatorlar deb ataladi.

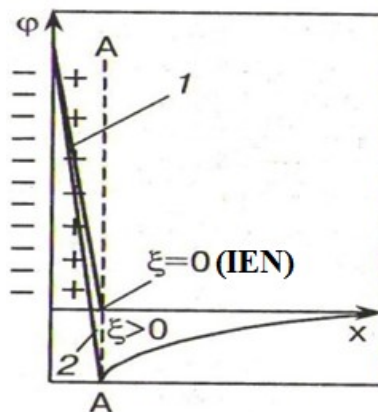
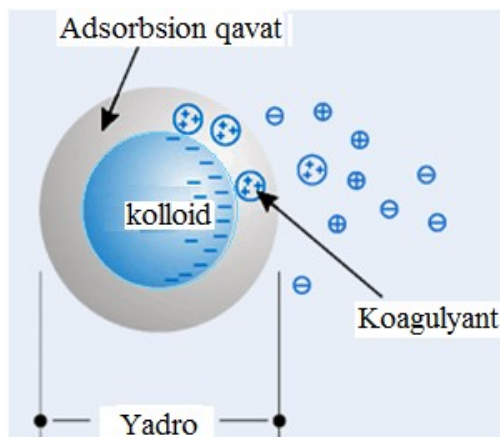
Elektrolitlar ta‘sirida kolloid zarrachalarni qayta zaryadlanishini kolloid zarrachasi musbat bo‘lgan kumush xlorid mitsellasi misolida ham ko‘rish mumkin:



Koagulyant sifatida NaCl olsak, koagulyatsiyalovchi ion Cl^- bo‘ladi. Koagulyantni ko‘proq miqdorda qo‘shilsa, potensial aniqlovchi Ag^+ to‘liq neytrallanib, ortiqcha Cl^- potensial aniqlovchi ion bo‘lib qoladi, natijada manfiy zaryadli kolloid zarrachaga aylanadi:



Umuman, kolloid zarrachalarni elektrolitlar ta‘sirida qayta zaryadlanishini quyidagi rasmlarda tasvirlash mumkin.



13.6-rasm. Izoelektrik nuqtada(IEN) izoelektrik holatda ($\xi=0$) va qayta zaryadlanish.

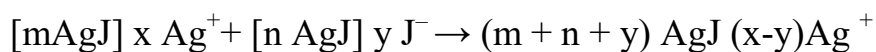
13.7. KOLLOIDLARNI KOLLOIDLAR TA‘SIRIDAN KOAGULYATSIYALANISHI

Kolloid eritmaning qarama-qarshi zaryadli boshqa kolloid bilan ham koagulyatsiyalanishi yuqorida aytib o‘tildi. Kolloidlarning kolloidlar bilan koagulyatsiyalanishi (o‘zaro koagulyatsiya) ularning zaryadiga va konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘ladi.

Masalan, AgJ ning musbat va manfiy zollari o'rtasida (ular ekvivalent miqdorda olinganda) bo'ladigan o'zaro koagulyatsiyani quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:

$$[nAgJ] \cdot xJ^- + [nAgJ] xAg^+ \rightarrow (2n + x) AgJ$$

Agar musbat zaryadli zoldan ortiq miqdorda qo'shilgan bo'lsa, zol musbat zaryadli bo'lib qoladi va koagulyatsiyalanmaydi:



Billiter As₂S₃ zoli bilan Fe(OH)₃ zolining o'zaro koagulyatsiyasini tekshirib, ularning zaryadini elektroforez yordami bilan aniqladi. 13.3-jadvalda bu tekshirish natijalari ko'rsatilgan.

13.3-jadval

As₂S₃ va Fe(OH)₃ zollarininr o'zaro koagulyatsiyasi

10 ml aralashmadagi modda miqdori, mg		Kuzatilgan natija	Zolning elektroforezdagi harakati
Fe ₂ O ₃	As ₂ S ₃		
0,61	20,30	Loyqalanadi	Anodga tomon
6,08	16,60	Tez cho'kadi	Anodga tomon
9,12	14,50	To'liq cho'kadi	Harakat kuzatilmaydi
15,30	10,40	Tez cho'kadi	Katodga tomon
24,30	4,14	Bir oz vaqtdan keyin loyqalanadi	Katodga tomon
27,40	2,07	O'zgarish kuzatilmaydi	Katodga tomon

13.8. KOLLOIDLARNING QIZDIRISH TA'SIRIDAN KOAGULYATSIYALANISHI

Kolloid eritmalar kizdirilsa, ba'zan tez koagulyatsiyalanadi, ba'zan qizdirish kam ta'sir etadi. Umuman, kolloidlar qaynatilganida koagulyatsiya tezlashadi. Buning sababi shundaki, eritma qizdiriganda eritmada zarracha va ionlar o'rtasidagi muvozanat buziladi, ya'ni kolloid zarrachalarning gidrat qavatlarini buzuladi hamda mitsellalarning yadrosidagi adsorbsilangan ionlar desorblanib, kolloid

zarrachalarning zaryadi kamayadi. Natijada kolloid eritmaning agregativ barqarorligi yo'qoladi va bunday zarrachalar bir-biri bilan birikib, zol koagulyatsiyalanadi.

13.9. ZOLNING KOAGULYATSIYA CHEGARASINI ANIQLASH

Kolloid eritmaga ma'lum miqdorda elektrolit qo'shilgandagina koagulyatsiya sodir bo'ladi. Koagulyatsining asosiy belgilari uning rangini o'zgarishi yoki loyqalanishidir. Keyinchalik esa, yiriklashgan zarrachalar cho'kmaga tushadi. Ayni zolni koagulyatsiyaga uchratish uchun kerak bo'ladigan elektrolitning minimal miqdori ayni zolning koagulyatsiya chegarasi deb ataladi. Uni aniqlash uchun probirkalarga qo'yilgan zolga turli konsentratsiyadagi elektrolit eritmalaridan baravar hajmda ketma-ket qo'shib boriladi. Qo'shish tartibi quyidagicha: avval probirkalarga suv solib, uning hajmi bir probirkadan ikkinchi probirkaga o'tganda oshirib boriladi:

$$\frac{c \cdot v \cdot 1000}{1000} = c \cdot v$$

So'ngra probirkalardagi suyuqliklarning hajmi bir xil bo'ladigan qilib elektrolit eritmasi qo'shiladi. Shundan keyin birida loyqalanish borligi seziladigan, ikkinchisida loyqalanish sezilmaydigan ikki qo'shni probirkani olib, quyidagicha mulohaza yuritiladi. Faraz qilaylik, elektrolitning dastlabki konsentratsiyasi S, uning koagulyatsiyani paydo qilgan hajmi v bo'lsin. Unda ayni hajmdagi elektrolitning millimollar soniga teng bo'ladi.

Koagulyatsiya chegarasi odatda 1 litr zol uchun hisoblanadi. Agar tajriba uchun W ml zol olingan bo'lsa, zolning koagullanish chegarasi quyidagi formula

bilan hisoblab topiladi:

$$\gamma = \frac{(Nv)_{el} \cdot 1000}{v_{el} + W}$$

Bu yerda N—elektrolitning ekvivalentini molyar konsentratsiyasi (normal), v_{el} —elektrolit eritmasining hajmi, W – zolning litrlar bilan ifodalangan hajmi, γ – elektrolitning koagulyatsiyalash «chegarasi» (konsentratsiyasi).

B.V.Deryagin zolning koagullanish chegarasi bilan koagullovdchi ionning valentligi (Z) orasida quyidagi bog'lanish borligini topdi: $\gamma = \frac{A\varepsilon^2 T^2}{Z^6}$ bunda A- umumiy konstanta, ε - dielektrik konstanta, T- absolyut harorat.

Misol. Manfiy zaryadlangan As_2S_3 zoliga 0,0025n $BaCl_2$ eritmasi ta'sir ettirib koagulyatsiyaga uchratilganda 10 ml zol +2,5 ml elektrolit eritmasi solingan probirkada koagulyatsiya sezilmadi, lekin uning yonidagi (10 ml zol +3 ml elektrolit eritmasi +2 ml suv) probirkada loyqalanish kuzatildi. Shunga asoslanib As_2S_3 zolining koagulyatsiyalanish chegarasi γ topilsin.

Yechish. $\gamma = \frac{c \cdot v \cdot 1000}{\omega}$ formuladan foydalanamiz:

$$\gamma = \frac{0,0025 \cdot 2,75 \cdot 1000}{10} = 0,7 \text{ mmol/l}$$

13.10. KOAGULYATSIYAGA OID ENG MUHIM QOIDALAR

«Koagulyatsiya qoidalari» deyiladigan qonuniyatlar quyidagilardan iborat:

1. Zolga ma'lum miqdor elektrolit qo'shilganidagina kolloid sistemalar koagulyatsiyalanadi.

2. Har qaysi kolloid eritma «koagulyatsiya chegarasi» deb ataladigan miqdordagi elektrolit ta'siridan koagulyatsiyaga uchraydi.

3. Koagulyatsiya kolloid sistemaning «izoelektrik holatiga» yaqin sharoitdan boshlab sodir bo'ladi.

4. Kolloid zarracha ishorasiga qarama-qarshi zaryadli ion koagulyatsiyani paydo qiluvchi ion hisoblanadi.

5. Ionlarning valentligi ortishi bilan koagullash ta'siri kuchayadi. Bu munosabat Shulze-Gardi qoidasiga bo'ysunadi. Agar bir valentli ionning koagulyatsiyalash chegara konsentratsiyasini bir deb ($C_{el}^+ = 1$) qabul qilsak, As_2S_3 zoli uchun Shulze-Gardi qoidasi quyidagi nisbat shaklida yoziladi:

$$C_{el}^+ : C_{el}^{2+} : C_{el}^{3+} = 1 : \frac{1}{70} : \frac{1}{500}$$

bu yerda C_{el}^+ , C_{el}^{2+} va C_{el}^{3+} elektrolit eritmasidagi bir, ikki va uch valentli ionlarning zolni koagulyatsiyalash chegarasiga muvofiq keladigan konsentratsiyalari. Ionning valentligi oshganida uning zolni koagulyatsiyalash ta'sirining kuchayishini yuqori

valentli ionlar ta'sirida kolloid zarrachalardagi qo'sh elektr qavatning siqilish effekti ortishi bilan izohlash mumkin.

13.4-jadvalda turli elektrolit eritmaları ta'siridan As_2S_3 zolining turli koagulyatsiya chegarasi qiymatlari Freyndlix ishi asosida keltirilgan.

13.4-jadval

As_2S_3 zolining koagulyatsiyalanish chegaralari

Elektrolit	γ (mmol/l)	Elektrolit	γ (mmol/l)
CH ₃ COOK	110,0	BaCl ₂	0,69
LiCl	58,0	ZnCl ₂	0,68
NaCl	51,0	CaCl ₂	0,65
KNO ₃	50,0	UO ₂ (NO ₃) ₂	0,64
KCl	49,5	SrCl ₂	0,68
HCl	31,0	Al(NO ₃) ₃	0,095
MgSO ₄	0,81	AlCl ₃	0,093
MgCl ₂	0,71	Ge(NO ₃) ₃	0,080

O'ZLASHTIRISH UCHUN SAVOL VA TOPSHIRIQLAR

1. Liofob kolloid eritmalarınin agregativ va kinetik barqarorligi nimadan iborat?
2. Sedimentatsion barqaror sistemalarga misollar keltiring.
3. Shulze-Gardi qoidasi nimadan iborat?
4. Zolning «koagulyatsiya chegarasi» deganda nimani tushunasiz? Elektrolit ta'siridan kolloid eritmaning koagulyatsiyalanish chegarasini qaysi formula asosida hisoblash mumkin?
5. Kolloid eritmalarınin koagulyatsiyasini qanday usullar bilan tezlatish mumkin?
6. Kritik dzeta-potensial nimadan iborat?
7. Kolloidlarınin barqarorligi va koagulyatsiyasiga oid qanday fizik nazariyalarni bilasiz?
8. «Kengaytiruvchi» tushunchasini ta'riflab bering.

9. Koagulyatsiya tezligi haqida Smoxulovskiy nazariyasini aytib bering.
10. Sust koagulyatsiya haqida Fuks nazariyasini aytib bering.
11. «Sensibilizatsiya», «antagonizm» va «additivlik» tushunchalarini izohlab bering. Ularning qaysi biri ko‘p va qaysi biri kam uchraydi?
12. DLFO nazariyasi nimadan iborat?
13. Tabiatdan va turmushdan koagulyatsiyaga misollar keltiring.
14. Bir zolning NaNO_3 ta’sirida koagulyatsiyalanish chegarasi $\gamma = 250,0$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ta’sirida $\gamma = 20,0$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ta’sirida $\gamma = 0,5$ mg-ekv/l ga teng. Bu elektrolitlarning qaysi ionlari koagulyatsiyalovchi ionlar ekanligini aniqlang. Zol zarrachasining zaryadini toping.
15. Agar bir zolning 0,015 litriga 0,1 n Na_2SO_4 eritmasidan 0,003 l qo‘shilsa, koagulyatsiya sodir bo‘ladi. Na_2SO_4 ishtirokida zolning koagulyatsiyalanish chegarasi topilsin. (Javob: $\gamma = 16,67$ mg-el).
16. Zarrachalari manfiy zaryadga ega bo‘lgan silikat kislota zolini koagulyatsiyalash uchun SrSi_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 kabi tuzlardan foydalanysh mumkin. Bu elektrolitlar ta’sirida zolning koagulyatsiyalanish chegaralari γ_1 ; γ_2 va γ_3 orasidagi nisbatlarning son qiymatlari topilsin.
17. 0,025 l As_2S_3 zolini koagulyatsiyalash uchun 0,0002 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ eritmasidan foydalanilgan. Agar $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ishtirokida zolning koagulyatsiyalanish chegarasi u $\gamma=0,067$ mg-ekv/l bo‘lsa, koagulyatsiya sodir bo‘lishi uchun eritmadan qancha hajm kerak bo‘ladi? (Javobi: 0,003 l).
18. Uchta kolba olib, ularning har biriga 0,1 l dan temir (III) — gidroksid zoli solingan. Koagulyatsiya sodir bo‘lishi uchun birinchi kolbaga 1 n NH_4Cl eritmasidan 0,01 l, ikkinchi kolbaga 0,01 n Na_2SO_4 eritmasidan 0,063 l va uchinchi kolbaga 0,001 n Na_3PO_4 eritmasidan 0,037 l qo‘shiladi. Har qaysi elektrolitning zolni koagulyatsiyalash chegarasi γ topilsin; zol zarrachasining zaryad ishorasi aniqlansin. Javobi: 1) 90,9 mg-ekv/l; 2) 3,86 mg-ekv/l; 3) 0,27 mg-ekv/l.

BOB XIV. SIRT-AKTIV MODDALLARNING XOSSALARI

14.1. SIRT-AKTIV MODDALARNING UMUMIY TASNIFI

Akademik P.A.Rebinder suyultirilgan eritmalar uchun Gibbs taklif qilgan tenglama:

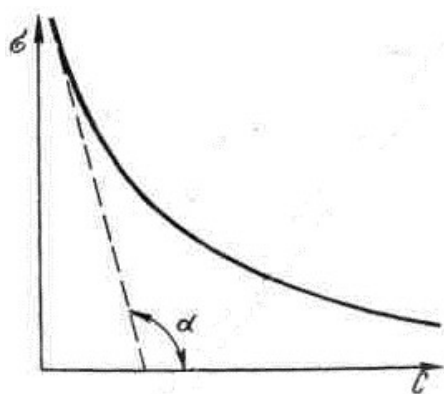
$$G = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

dagi $\frac{d\sigma}{dC}$ ni «sirt-aktivlik» deb ataganini yuqorida aytib o‘tdik. Bu tenglamadagi G -solishtirma adsorbsiya (moddaning sirdagi konsentratsiyasi uning hajmiy konsentratsiyasidan qancha ortiq ekanligini ko‘rsatadi); u «ortiqcha miqdor» deb ham, «gibbs adsorbsiyasi» deb ham ataladi: C – moddaning hajmiy konsentratsiyasi.

$\frac{d\sigma}{dC}$ ni aniqlash uchun avval absissalar o‘qiga C ni, ordinatalar o‘qiga σ ni qo‘yib, $\sigma = f(C)$ diagrammasi tuziladi (10.1-rasm); so‘ngra bu diagrammadagi chiziqqa izotermaning boshlanish nuqtasidan urinma o‘tkazib, uni C o‘qiga qadar yetkaziladi; shundan keyin urinma bilan C -o‘qi orasidagi burchak tangensi olinadi;

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right) = \operatorname{tg}\alpha \quad (10.1)$$

bu yerda g – sirt-aktivlik. Manfiy $\frac{d\sigma}{dC}$ ga ega bo‘lgan moddalarning eritmaları



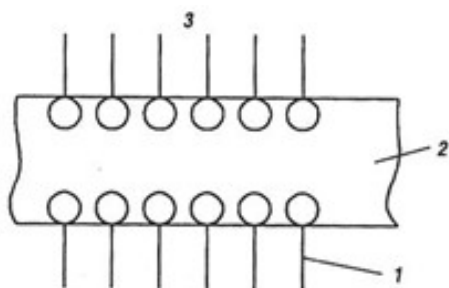
uchun G musbat qiymatga ega. Agar $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ bo‘lsa, modda sirt noaktiv hisoblanadi.

14.1-rasm. Sirt aktiv moddaning hajmiy konsentratsiyasi bilan uning sirt taranglik orasidagi bog‘lanish

Keng ma’noda qaraganda barcha organik moddalarni ham sirt-aktiv moddalar jumlasiga kiritishga to‘g‘ri keladi, chunki har qanday organik moddani olmaylik, uning sirt tarangligi suvning sirt tarangligidan kichik, ular suvga nisbatan sirt-aktivlik

ko'rsatadi. Lekin qattiq jismlarning sirt tarangligi suvning sirt tarangligidan ancha katta; demak, suv qattiq moddaga nisbatan sirt-aktivlik namoyon qilishi kerak. Bundan ko'ramizki, suv fazalar chegarasining xarakteriga qarab, ba'zan sirt-noaktiv, ba'zan sirt-aktiv modda bo'lishi mumkin.

Lekin «sirt-aktiv modda» degan tushuncha bu kabi keng ma'noda ishlatilmaydi. U maxsus, ancha tor ma'noda ishlatiladi. Umum tomonidan qabul qilingan ta'rifga ko'ra, sirt-aktiv modda molekulalari difil ravishda tuzilgan hamda ancha katta sirt aktivlikka ega bo'lgan organik birikmadan iboratdir. Bunday modda molekulasining bir qismi suvga nisbatan kattaroq moyillik namoyon qildi; bu qismini gidrofil gruppalar tashkil etadi; ikkinchi qismi uglevodorod radikali bo'lib, u gidrofob gruppadan iborat. Spirt, fenol, karbon kislota va ularni ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari, aminlar, sulfokislotalar va ularni ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari va boshqa xil organik birikmalar ana shunday difil molekulalardan tuzilgan. Ularning tarkibidagi -OH, -NH₂, -COOH (karboksil gruppalar), -SO₃H (sulfogruppa) va hokazolar qutbli gruppalarini tashkil qiladi. Sirt-aktiv moddalar asimmetrik tuzilishga ega; shuning uchun ham ular suv-havo (suv-bug'), suv-uglevodorod (suv-yog'), suv-qattiq jism kabi sirtlarga adsorbilanadi. Sirt-aktiv moddalarni molekulalarini O— shaklida (yoki O~. shaklda) belgilash mumkin; bu shaklning doira qismi qutbli gruppalarini, to'g'ri chiziq qismi esa uglevodorod radikallarini bildiradi. Suv molekulalari orasidagi kogeziya kuchlari bu moddalarning suvdagi eritmalaridan



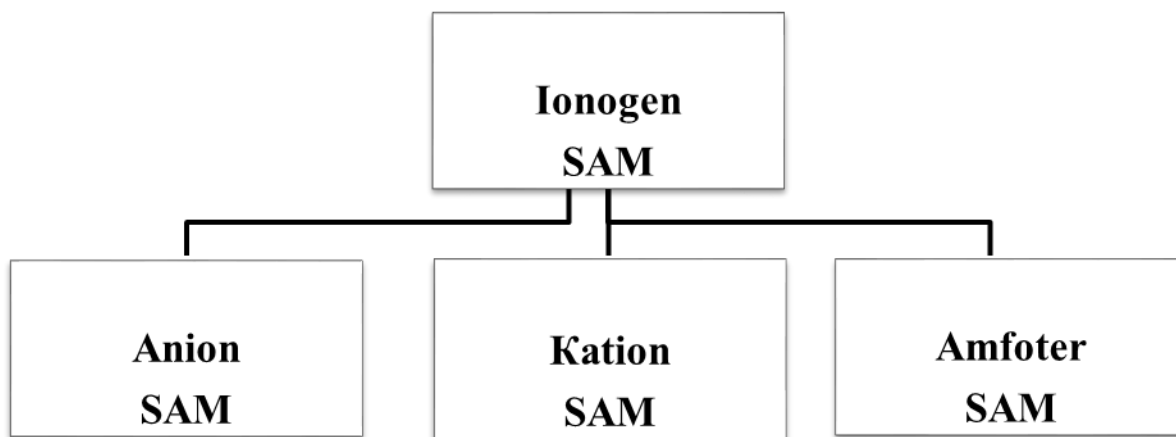
ularning uglevodorod gruppalarini ikki faza orasidagi chegara sirtga yo'naltiradi.

14.2-rasm. Sirt aktiv modda molekulasining adsorsion qavati: 1- suyuq plyonkada; 2- gaz muhit (3) chegarasida.

Molekulaning gidrofil qismi suvda, gidrofob qismi qutbsiz fazada bo'lganida izobar potensial minimal ($\Delta G < 0$) qiymatga ega bo'ladi.

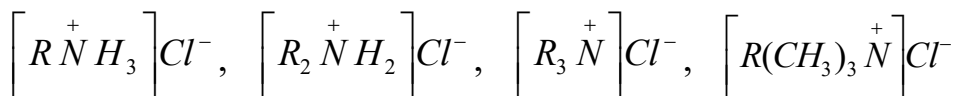
14.1.2. SIRT-AKTIV MODDALARNING TURLARI

Barcha sirt-aktiv moddalar suvdagi eritmalarda dissotsiyalanish qobiliyatiga qarab **ionogen** va **noionogen** sirt-aktiv moddalarga bo'linadi.



Kation sirt-aktiv moddalar

Kation sirt-aktiv moddalar suvda dissotsiyalansa sirt-aktiv kationlar hosil bo'ladi. Bularga birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi, alifatik va aromatik aminlarning tuzlari, alkilga almashingan ammoniy asoslarning tuzlari kiradi.



Musbat zaryadli zarrachalarga ega bo'lgan dispers sistemalar hosil qilishda ham kation sirt-aktiv moddalardan ko'p foydalaniladi.

Ular yaxshi flokulyant-koagulyant sifatida suvni tozalash va qurilish ishlarida qo'llaniladi.

Anion sirt-aktiv moddalar

Bunday moddalar dissotsiatsiyaga uchraganda sirt-aktiv anionlar hosil qiladi. Ularga karbon kislotalari va ularning tuzlari, (chunonchi $C_{17}H_{33}COONa$ - natriy steorat (sovun), $C_{17}H_{35}COONa$ - natriy oleat, $C_{15}H_{31}COONa$ - natriy palmitat), alkilsulfatlar (alkilsul'fat kislota tuzlari) - $ROSO_2OMe$, alkilarisulfatlar - $RArSO_2OMe$, fosfatlar, tiofosfatlar va boshqalar kiradi.



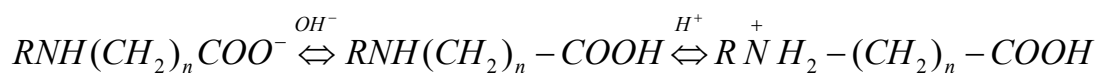
Hozirgi vaqtda, tarkibida C_{10} dan C_{17} gacha uglerod atomlari bo'lgan sintetik

yogʻ kislotalarining tuzlari xoʻjalikda koʻp ishlatilmoqda. Ular oʻsimlik va hayvonlardan olinadigan organik yogʻ kislotalarining oʻrni bosmoqda.

Yana, keyingi paytlarda paxta moyidan chiqadigan chiqindi hisoblangan distillangan yogʻ kislotalari ham koʻp ishlatilada.

Amfoter sirt-aktiv moddalar

Bu moddalar tarkibida ikkita funksional gruppalar boʻlib, ulardan biri kislota, ikkinchisi asos xarakteriga ega. Shuning uchun tarkibida karboksil va amino gruppalari boʻlgan moddalar amfoter sirt-aktiv moddalar jumlasiga kiradi. Ular muhitning pH qiymatiga qarab kation sirt-aktivlik yoki anion sirt-aktivlik namoyon qiladi:



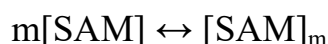
anion	ishqoriy	amfoter	kislotali	kation
aktiv	muhitda	sirt-aktiv	muhitda	aktiv
		modda		

Masalan, agar muhit kislotali boʻlsa (pH<7) **kation aktiv boʻladi**, agar asosli boʻlsa (pH>7) **anion aktiv boʻladi**.

14.1.3. MITSSELLA HOSIL BOʻLISH TERMODINAMIKASI

Mitsella hosil qiluvchi SAM saqlovchi termodinamik barqaror sistemalarda dispers faza – mitsella – molekulyar erigan SAM, toʻyingan sharoitda – makrofaza ham muvozanatda boʻladi.

m molekullardan iborat mitsella va molekulyar erigan SAM muvozanatini quyidagi kimyoviy tenglama orqali ifodalash mumkin:

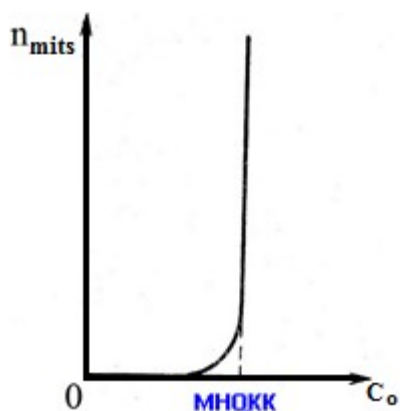


Massalar saqlanish qonuniga koʻra:

$$K_{mits} = \frac{n_{mits}}{N_A \cdot C_M^m} \quad (\text{X.3.})$$

bu yerda: K_{mits} - mitsella hosil boʻlish muvozanat konstantasi; n_{mits} - 1 m³ eritmadagi mitsellalar soni; C_m - molekulyar erigan SAM konsentratsiyasi, mol/m³.

Molekulasida C_{12-20} va undan ko'p bo'lganda mitsellada SAM molekulalarining assosatsiyalanish darajasini ortishi tajribada aniqlangan. Demak,

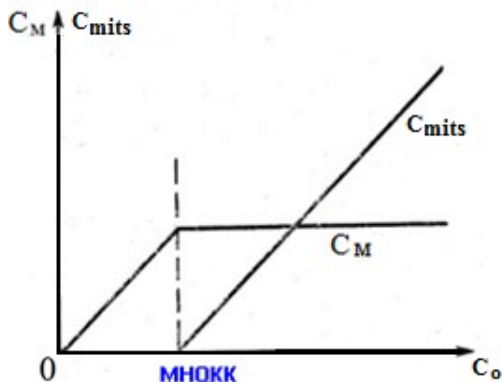


$n_{mits}=f(C_0)$ bog'lanish (C_0 - sistemadagi SAM umumiy konsentratsiyasi) yuqori darajali parabola orqali ifodalanib, uni egilgan nuqtasi MHQKKga mos keladi (10.8-rasm).

10.8-rasm. Mitsella miqdorini SAM konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Kichik konsentratsiyalarda $C_0 < MHQKK$

sistemadagi SAM molekulyar eritma holatida bo'ladi, amalda mitsella bo'lmaydi. Eritma konsentratsiyasi MHQKKga yetganda ($C_0 = MHQKK$) qo'shiladigan SAMning barcha molekulalari mitsella tarkibida bo'ladi, ya'ni molekulyar erigan SAM umumiy konsentratsiyasi amalda o'zgarmaydi ($C_M \approx \text{const} = MHQKK$) va sistemadagi SAM molekulalarining kimyoviy potentsiali qiymati ham o'zgarmaydi (10.9-rasm).



17.9-rasm. Sistemadagi molekulyar eritmaning (C_M) va mitsellaning konsentratsiyalarini (C_M) SAM konsentra-tsiyasigi bog'liqligi.

Eritmaning sirt tarangligi (σ) SAM molekulyar konsentratsiyasi ($C_0 > MHQKK$) bilan

ifodalanganligi sabali uning qiymati ham amalda o'zgarmaydi. Gibbs tenglamasiga ko'ra $d\sigma = Gd\mu$, $\sigma = \text{const}$ bo'lganligi sababli $C_0 > MHQKK$ bo'lganda kimyoviy potentsialning qiymati konsentratsiyaga bog'liq bo'lmaydi ($d\mu=0$).

Shunday qilib, molekulalarga nisbatan ancha katta bo'lgan mitsellalarni hosil bo'lishi MHQKKdan yuqori konsentratsiyalarda o'ziga hos noideallikni namoyon qiladi.

Mitsellyar shaklidagi moddaning miqdori $C_{mits} = \frac{mn_{mits}}{N_A}$ uning molekulyar

eritmasining konsentratsiyasidan bir necha barobar katta bo‘lishi mumkin. Shuning uchun SAM konsentratsiyasini kamayish jarayonlarida (zollarni, emulsiyalarni va suspenziyalarni barqarorlashda yoki yuvish vositasi sifatida foydalanilganda va h.k.) mitsellalar uning konsentratsiyasini kamayishidan saqllovchi (kimyoviy potensialni ham) “depo” vazifasini bajaradi.

SAM yuqori sirt aktivlikka ega ekanligi, mitsellalar hosil bo‘lishi sababli yuqori konsentratsiyali eritmasini tayyorlash mumkinligi ularni halq xo‘jaligining turli tarmoqlarida keng qo‘llanish imkoniyatini yaratadi.

MHQKK qiymatini haroratga bog‘liqligi mitsella hosil bo‘lish jarayonini tabiati haqida muhim ma’lumotlarni beradi. Ma’lumki, MHQKK mitsella va molekulalarni termodinamik muvozanatini ifodalaydi. Agar MHQKK soxasida aniqlangan mitsellaning konsentratsiyasi n_{mits} va mitselladagi molekulalarning assosatsiya darajasi m haroratning ma’lum intervalida o‘zgarmas, molekulyar eritmaning aktivligi birga teng bo‘lsa, termodinamikaning qonunlariga ko‘ra mitsella hosil bo‘lish entalpiyasi H_{mits} quyidagicha ifodalanishi mumkin:

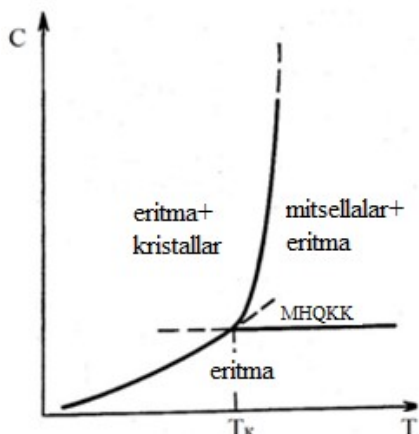
$$H_{mits} = - RT^2 m \frac{d \ln C_k}{dT} \quad (10.4)$$

Ko‘p sonli tajribalar qator SAMlarning mitsella hosil qilish jarayonlarida H_{mits} qiymati odatda kichik bo‘lib, manfiy ham bo‘lishi mumkin. O‘z-o‘zidan boradigan jarayonlar sistemaning erkin energiyasini kamayishi, H_{mits} qiymatining kichikligi, ayniqsa manfiy bo‘lishi o‘z-o‘zidan mitsella hosil bo‘lishida entropiya o‘zgarishi aniqlovchi ahamiyatga ega ekanligini ko‘rsatadi.

Mitsella hosil bo‘lish jarayonida SAM molekulalarining gidrofob radikallarini

birlashib, yadroni hosil qilishi va gidrofil funksional guruhlarining gidrat qavatlarini buzilishi natijasida sistemaning entropiyasi ortadi.

Mitsella hosil qiluvchi SAMlarning suvdagi dispersiyasini tadqiqoti shuni ko‘rsatdiki, mitsellani molekulalarni kondensatlanishidan yoki makrofazalarni



dispergirlanishi natijasida yuzaga kelishi Kraft nuqtasi deb nomlanadigan haroratning ma'lum qiymatidan T_k yuqoridagina hosil bo'ladi (10.10-rasm).

10.10-rasm. Sovun eritmasida mitsella hosil bo'lishining haroratga bog'liqligi.

Haroratning qiymati T_k pastda SAM eruvchanligi kam bo'lib, MHQKKdan kichik. Haroratning shu oralig'ida sovunning kristallari (krisallogidratlari) va SAMning chin eritmasi orasida muvozanat bo'lib, harorat ortishi bilan konsentratsiyasi ortadi. Shuning uchun SAM eritmasida Kraft nuqtasi yuqori haroratlar sohasida ($50-80^\circ\text{C}$ dan yuqori) bo'lganda mitsella hosil bo'lishi kuzatilmaydi.

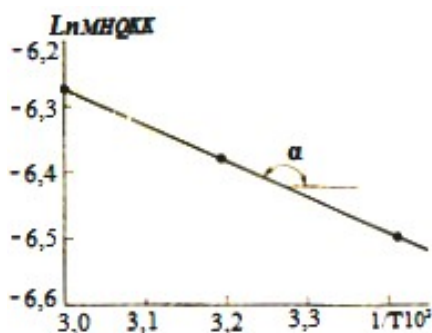
Mitsella hosil bo'lishi natijasida SAM eritmasining konsentratsiyasi keskin ortadi. SAMning molekulyar eruvchanligi MHQKKqiymati orqali aniqlanganligi uchun va eritmada SAMni ortishi bilan amalda uning qiymati o'zgarmaganligi sababli mitsellalar soni ortadi.

Ko'p noinogen SAMlar suyuq bo'lganligi sababli ularning eritmalarida Kraft nuqtasi kuzatilmaydi. Ular boshqa harorat chegarasiga ega bo'lib, loyqalanish nuqtasi deyiladi. Loyqalanishni keskin ortishi mitsellaning o'lchamini ortishi va haroratni ortishi bilan mitsellaning qutbli guruhdarini degidratlanishi natijasida sistemada qavatlanish kuzatiladi, ya'ni sistema ikki fazaga ajraladi.

XIV BOBGA DOIR MASALALAR YECHISH

1-masala. Natriy dodotsilsulfat eritmasining $20, 40, 60^\circ\text{C}$ da mos ravishda $1,51 \cdot 10^{-3}$ va $1,87 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Mitsella hosil bo'lishining standart issiqligini, Gibbs energiyasini va entropiya qiymatlarini hisoblang.

Yechish: Mitsella hosil bo'lish issiqligini (q) MHQKK ni haroratga bog'liqlik



formulasidan:

$$\ln \text{MHQKK} = \frac{\Delta H^\circ_m}{RT} + \text{const} = -\frac{q}{RT} + \text{const}$$

$\ln \text{MHQKK}$ va $\frac{1}{T}$ qiymatlarini hisoblaymiz:

$T^\circ\text{K}$	293	313	333
-------------------	-----	-----	-----

$\ln MHQKK = f\left(\frac{1}{T}\right)$ grafigini chizamiz va to'g'ri chiziqni og'ish burchagi

tangesidan $\tan \alpha$ mitsella hosil bo'lish issiqligini aniqlaymiz:

$$\tan \alpha = -\frac{q}{R} = -537. \text{ bundan:}$$

$$q = 8,31 \cdot 537 = 4,460 \text{ j/mol} = 4,46 \text{ kJ/mol.}$$

Quyidagi nisbatdan Gibbs energiyasini xisoblaymiz:

$$\Delta G_M^\circ = RT \ln MHQKK = 8,31 \cdot 29 \ln 1,51 \cdot 10^{-3} = -15,83 \text{ kJ/mol}$$

Termodinamik tenglamadan foydalanib mitsella hosil bo'lish entropiyasini hisoblanadi:

$$\Delta G_M^\circ = \Delta H_M^\circ - T \Delta S_M^\circ$$

$$\Delta S_M^\circ = \frac{\Delta H_M^\circ - \Delta G_M^\circ}{T} = \frac{-4,46 - (-15,83)}{293} = 0,039 \text{ kJ/mol} \cdot K$$

40 va 60°C lar uchun ham ΔG_M° va ΔH_M° qiymatlari yuqoridagidek hisoblanadi.

Mustaqil yechish uchun masalalar.

1. Agar laurilsulfatni $MHQKK = 0,015 \text{ mol/l}$ va eritmasining sirt tarangligi 30 mJ/m^2 bo'lsa, Laurilsulfatni suvli eritmasi va havo chegara sirdagi sirt aktivligini aniqlang. Suvning sirt tarangligi $71,96 \text{ mJ/m}^2$ deb qabul qilinsin.

2. Quyidagi ma'lumotlardan foydalanib natriy dodetsilsulfatni mitsella hosil bo'lish issiqligini, standart energiyasini va entropiyasini qiymatlari hisoblansin.

T, K	293	311	333
MHQKK, mol/l	5,13	5,37	6,17

O'ZLASHTIRISH UCHUN SAVOL VA TOPSHIRIQLAR

1. Qanday moddalarni SAM deyiladi? Nima sababdan ularni yarim (chala) kolloidlar deyiladi?

2. SAM qanday sinflanadi?

3. Kolloid nimasi bilan chin eritmalaridan farqlanadi? Mitsella hosil bo'lish kritik konsentratsiya deb nimaga aytiladi?

4. MHQKK aniqlash usullari aytib bering. Nima sababdan SAM konsentratsiyasi MHQKK dan ortganda eritmaning sirt aktivligi o'zgarmay qoladi?

5. MHQKKga ta'sir etuvchi omillarni keltiring. MHQKK qiymatiga uglevodorod radikallarining uzunligi qanday ta'sir etadi?

6. Qutbli va qutbsiz muhitda SAM molekulalari qanday joylashadi? Mitsellaning shakli nimaga bog'liq?

7. Solyubilizitsiya hodisasi deb nimaga aytiladi? SAM baraqarorlovchi sifatida foydalanish nimaga asoslangan? SAM yuvuvchi ta'siri mexanizmi nimadan iborat?

14.2. Yuqori molekulyar birikmalar.

Organik kimyo fanining XIX asr oxiri va XX asr boshlarida qo'lga kiritgan yutuqlari kimyo fanining yosh tarmogi bulgan polimerlar kimyosining yoki, anikrogi, yukori molekulyar birikmalar kimyosining jadal sur'atlar bilan rivojlanishi uchun katta yul ochib berdi. Yangi xil materiallarning – plastik massa, kauchuk va texnika xossalariga ega bulgan kimmatli boshka maxsulotlarning xosil bulishi kimyogar, tadkikotchi va texnologlarda polimerlar kimyosiga nisbatan kizikish uygotdi. XX asrning boshlarida polimer materiallar ishlab chikarish sanoati sof tajribalarga asoslangan edi. Keyingi yillarda polimerlar olish reaksiyasi va polimer zanjirida sodir buladigan kimyoviy uzgarishlarni, bu jarayonlar mexanizmini va polimerlarning fizika – kimyoviy xossalari kompleksi ularning tuzilishi va tarkibiga bog'ligini chukur urganish natijasida polimer sanoatining tez sur'atlar bilan usishi plastik massalar, sintetik kauchuklar, tolalar, koplovchi moddalar, elim va xilma – xil boshka moddalar olish uchun asos buldi.

Xozirgi zamon asbobsozligi va mashinasozligi, radiotexnika, televidenie, tez uchar samalyotlar yasash, raketa va kosmik kemalar, avtomobillar, turar – joy va boshkalarni rivojini tobora kupayayotgan sintetik polimerlarsiz tasavvur etib bulmaydi. Tinik polietilen plyonkalar kishlok xujaligi xamda ozik – ovkat sanoatida tobora keng ishlatilmokda.

Yangi sitetik tolalar (lavsan, tiron, vinol va boshkalar) jun va paxta urnini bosadigan, puxta, gijimlanmaydigan, yaxshi buyaladigan maxsulotlar olishga imkon

bermokka. Yangi sintetik kauchuklar kimmatbaxo tabiiy kauchuk urnini bosmokka.

Yuqori molekulyar birikmalar (YUMBlar) minglab, yuz minglab va xatto, millionlab atomlardan iborat (makromolekulalar) bulib, yangi sifat xususiyatlariga ega. YUMB lar birikish reaksiyasi natijasida xosil buladi, bunday reaksiyaga polimerlanish reaksiyasi deyiladi. Uning umumiy sxemasi kuyidagicha:



bu erda M – monomer, n – olingan molekular soni.

Bu sxema M monomerning n ta molekulari bir – biri bilan kimyoviy birikib, monomerlarning n marta takrorlanishidan xosil bulgan bitta kata molekulari kursatadi. Takrorlanayotgan zvenolar soni n polimerlanish darajasi deyiladi. Bunday reaksiyalar kushbogli moddalar (monomerlar) orasida sodir buladi va polimerlanish reaksiyalari deb ataladi. YUMB lar olishning ikkita asosiy sintetik usuli – polimerlanish va polikondensatlanish usullari mavjud. Polimerlanish reaksiyasiga etilen xosil kilish reaksiyasi misol bula oladi. Bu reaksiya erkin radikal mexanizm buyicha boradi. Erkin radikallar xosil bula boshlashi uchun etilenga ozrok mikdor modda – reaksiya initsiatori kushiladi. Etilenning yukori bosim (150 Mpa gacha) ta'sirida polimerlanishida kislorod kushilmasi initsiator buladi. Kislorod molekulari etilen molekulari bilan bekaror birikmalar xosil kiladi, bu birikmalar oson parchalanib, erkin radikallar xosil kiladi. Bunday radikal (uni R – bilan elgilanadi) etilen molekulari bilan tuknashganda erkin elektron π – boglanishga ta'sir etadi va uning elektronlaridan bittasi bilan elektron juft xosil kiladi, etilen molekulari bilan radikalning kovalent boglanishi shunday karor topadi. Π -boglanishning ikkinchi elektroni bush koladi, buning natijasida zarrachaning xammasi erikn radikal bulib koladi:



Xosil bulgan radikal xuddi shu tartibda etilenning boshka molekulariga ta'sir etib, uni biriktirib oladi, buning natijasida yangi radikal xosil bo'ladi:



Zanjir reaksiya davomida olekulalarning bunday birin – ketin birikishi zanjir uzilgunicha davom etadi. Reaksiya natijasida molekulyar massasi bir necha un va yuz ming bulgan polietilen



Polimerlar sintez kilinadigan kuyi molekulyar moddalar monomerlar deyiladi. Etilen va propilen monomerlardir. Polimer molekulari makromolekulalar xam deyiladi (grekcha «makros» suzi katta, uzun demakdir).

Kuyi molekulyar moddalar, odatda, muayan kaynash, suyuklanish xaroratiga egalik va oshka konstantalari bilan xarakterlanadi.

Polimer kizdirilganda, odin yumshaydi, sungra esa xarorat kutarilgan sari asta – sekin suyuklanib, kovushok – okuvchan suyuklikka aylanadi, uni xaydab bulmaydi. Ular eritmalarining kovushokligi katta buladi.

Polimerlarning muxim xossalaridan biri ularning yukori mexanik puxtaligidir. Ularning bu xossasi boshka xossalari (engilligi, kimyoviy bakarorligi va b) bilan birgalikda polimerlarning keng kulam ishlatilishiga sabab buladi.

Ba’zi moddalr polimerlanish jarayonida initsiatorlar va katalizatorlarga teskari ta’sir etib, ya’ni polimerlanish reaksiyasini sekinlashtiradi. Bunday moddalar ingibitorlar va regulyatorlar deb ataladi. Ular polimerlanish jarayonida paydo bulgan aktiv markazlarni yo’qotadi va usuvchi reaksiyon zanjirlarni uzib, aktiv radikallarni tuyintiradi. Fenollar, aminlar, xinonlar ingibitor bulib, amalda monomerlarni polimerlanishdan saklash uchun kushimcha modda sifatida (0,01 –0,1% mikdori) kup ishlatiladi. Hozirgi vaqtda sopolimerlanish reaksiyalari juda keng tarkalgan bo’lib, polimer materiallarning xossalarini keng qo’lamda uzgartirishga va xatto, yangi xossalarga ega bulgan polimerlar olishga imkon beradi. 1899 yilda Rossiya olimi Solonin sulfat angidrid bilan alil efirming o’zaro birikishidan sopolimerlanish reaksiyasini kashf etdi. Hozirgi vaqtda sopolimerlarning yangi turi – payvandlangan sopolimerlar olish keng tarkalgan. Bu usulda tayyor A monomer polimerining zanjiriga boshka B polimerning yon tomonidan butoqlari payvandlanadi:



Masalan, yukori molekulyar polietilen (A) plynkasi yuzasiga polistirol (B) ning yon

butoklarini payvandlab, xossalari uzgargan polimer olish mumkin. Bu xodisada polimerning issikbardoshligi va j – nurlar ta’siriga chidamliligi ortadi. Bunda yon zanjirlarning sonini va uzunligini uzgartirish yuli bilan polimerning xossalari uzgartirish mumkin.

Ko’pincha, polimerning sinishini kamaytirish va egiluvchanligini oshirish maksadida bir polimer boshkasiga payvandlanadi. Payvandlash natijasida kattik va tez sinadigan materiallar – polistiroil va polivinilxlorid (vinilplast) dan egiluvchan va zarbga chidamli polimerlar olish mumkin.

Ko’pchilik polimer materiallar kush boglarning uzilishi natijasida emas, balki uchuvchan moddalar NH₃, HCl va ayniksa, suv ajralib chikadigan kimyoviy reaksiyalar natijasida xosil buladi. Bunday reaksiyalar polikondensatlanish reaksiyalari deyiladi. Bu reaksiyani amalga oshishini kuyidagicha tasavvur kilish mumkinyu.

Agar A moddada xarakatchan kuchma vodorod atomlari (masalan, organik kislotalarda), V moddada esa reaksiyaga kirishadigan gidroksil guruxlar on (masalan, spirtlar, fenollarda) bulsa, polimer moddalarning olinishini kuyidagicha kursatish mumki.



Polikondensatlanish jarayonida zanjir bir bosqichdan ikkinchi bosqichga o’tish natijasida o’sadi va yuqori molekulyar birikmalar xosil bo’ladi:



Polimer xosil bulishi uchun ajralib chikayotgan suvni reaksiya muxitidan chetlatib turish kerak, bu suvni isitish bilan amalga oshiriladi.

1912 yilda Rossiya olimi G. S. Petrov jaxonda birinchi bulib, fenolniformaldegid bilan polikondensatlab, elektr armatura detallari va telefon apparatlari ishlab chikarishda foydalaniladigan fenol – formaldegidsmola xosil kildi.

Polimer birikmalarning xilma – xilligi bu moddalarning uziga xos xususiyatlari asosida buladi turli klassifikatsiyalar yaratilishiga sabab buldi.

Makromolekulalar asosiy zanjirning tarkibiga karab, polimer birikmalarni

kuyidagi uch guruxga bulish mumkin:

a). Karboxanjirli polimer birikmalar. Bularning makromolekulyar zanjiri fakat uglevodorod atomlaridan tuzilgan. Bu guruxga polietilen polibutadien va boshkalar kiradi.

B). Geterozanjirli polimer birikmalar. Makromolekulyar zanjirida uglerod atomidan tashkari, kislorod, azot, oltingugurt, fosfor atomlari, ya'ni organik birikmalar tarkibiga kiruvchi elementlarning atomlari xam buladi.

Polimerlarning bu guruxiga sellyuloza, oksil, poliamidlar, poliefirlar, poliuretanlar, poliepoksid birikmalar kiradi.

V). element – organik polimer birikmalar. Bunday birikmalar makromolekulasining asosiy zanjirida kremniy, alyuminiy, titan, germaniy va boshka elementlar buladi.

Polimerlanish, polikondensatlanish, sopolimerlanish yuli bilan olinadigan va eng kup ishlatiladigan ba'zi polimer materiallar va sintetik tolalarga kuyidagilar kiradi:

a). Polietilen $(-CH_2 - CH_2 -)_n$. U juda yaxshi dielektrik xossalarga ega bulib, uzilishga, sovukka, kimyoviy reagentlar ta'siriga chidamli. Undan plenka, naychalar, elektr izolyasion materiallar, turli texnika va ruzgor buyumlari tayyorlashda ishlatiladi.

B). Polistirol $(-(C_6H_5)-CH_2 - CH-)_n$. Polistirol – qattiq, shaffof, zichligi 1,05 g/ sm³ bulgan modda. U asosan stirolni blokli yoki emulsion polimerlash yuli bilan olinadi. Polistirodan elektr texnikada dielektrtiklar sifatida, kislotabardosh naylar va ruzgor buyumlari ishlab chikarishda foydalaniladi.

V). polivinilxlorid $(-CH_2 - CH(Cl)-)_n$. Uning zichligi 1,4 g/sm³ ga teng, oq kukun xolida buladi. Vinil xlorid $CH_2 = CH$ ni polimerlash yuli bilan olinadi. Polivinilxlorid juda puxta va issikbardosh material. Ba'zi erituvchilarda juda kiyin eriydi. Undan tayyorlangan elastik masa (vinilplast) kabel ishlab chikarishda, shuningdek kimyoviy barkaror trubalar, elektroliz xamda travial vannalar, xavo utkazgichlar, kislota va ishqor rezervuarlari, akkumulyator detallari va boshqalar tayyorlashda ishlatiladi.

Vinilplastni sellslويد va ebonit urnida ishlatish mumkin. Polimerlash usuli

bilan yana polivinilftorid, politetraftor etilen, polimetakril kislota kabi plastmassalar uchun smolalar tayyorlanadi. Ular issikbardosh, mexanikaviy xossalari kuchli, utga chidamli, kislotalarga chidamli buladiva shuning uchun ular texnikaning turli tarmoklarida, kimyo sanoatida va boshka maksadlarda ishlatiladi.

Polikondensatlanish reaksiyasi yordamida esa fenolformaldegid polimerlar, sintetik tolalar, masalan, naylon, kapron, lavsan, kremniy – organik polimerlar, metall – organik polimerlar olinadi.

Fenolformaldegid polimerlar (fenolplastlar) uta kattik bulganligi uchun sanoatning turli tarmoklarida kora va rangdor metallar urnida ishlatiladi.

Tabiiy va sintetik kauchuk, poliizobutilen, sellyuloza kabi polimerlar tarkibida ion (yoki ionogen) guruhlar uchramadi. Lekin tarkibida turli ionogen guruhlar uchraydigan juda ko‘p yuqori molekullali birikmalar bor, bunday YUMB lar suvda eritilganida o‘zidan ionlar ajratadi. Ana shunday YUMB lar polielektrolitlar deb ataladi. Ular tarkibidagi ionogen guruh tabiatiga qarab quyidagi uch sinfga bo‘linadi:

1) **Polianionitlar.** Ularning makromolekulasi tarkibida suvda dissotsilanib, anionlar hosil qiladigan funksional guruhlar bo‘ladi. Masalan, poliakril, polimetakril kislotalar va ularning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari -COO^- anionlarini, polisulfon kislota va uning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari -OSO_3^- anionlarini hosil qiladi. Suvda eruvchan kraxmal tarkibida ham -COO guruh, agar agar tarkibida esa -OSO_3^- guruh mavjud.

2) **Polikationitlar.** Ularning makromolekulasi tarkibida suvda dissotsilanib, kationlar hosil qiladigan funksional guruhlar bo‘ladi. Masalan, birlamchi (-NH_3^+), ikkilamchi (-NH_2^+) va uchlamchi (=NH^+) alifatik hamda aromatik aminlar tarkibida organik asos guruhlar bo‘ladi. Bunday moddalar tabiatda uchramaydi, ammo sun‘iy yo‘l bilan sintez qilinishi mumkin.

3) **Poliamfolitlar.** Makromolekulasi tarkibida ham kislota, ham asos guruhlari bo‘lgan polielektrolitlar poliamfolitlar deyiladi.

Ular jumlasiga tarkibida -COO^- va -NH_3^+ guruhlar bo‘lgan oqsillar, sintetik pliamfolitlar, akril hamda vinilpiridinning sopolimerlari, glyutamin kislota va lizinlar

kiradi. Poliamfolitlar kislotali muhitda polikationlarni hosil qilsa, ishqoriy muhitda polianionitlarni hosil qiladi.

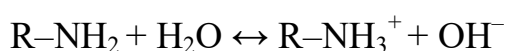
Polielektrolitlarning ko'pchiligi suvda eriydi. Shunga ko'ra ular «suvda eruvchan polimerlar» deb ham ataladi.

14.2. POLIELEKTROLIT ERITMALARINING XOSSALARI

Oqsillardan tashqari barcha polielektrolitlar tarkibida ionogen guruhlar nihoyatda zich joylashgan bo'lib, YUMB ning har qaysi zvenosiga bittadan ionogen guruh to'g'ri keladi. Oqsillarda esa 6 ta yoki 8 ta aminokislota qoldig'iga bitta karboksil guruh yoki bitta aminoguruh to'g'ri keladi. Polielektrolit tarkibida ionogen guruhlar deyarli zich joylashganligi sababli bu modda suvda eritilganida yaxshigina elektrostatik ta'sirlar yuzaga chiqib, elastik polielektrolit makromolekulasi zanjirlar kuchli darajada deformatsiyaga uchraydi. Bunday deformatsiya ionogen guruhlarining dissotsilanish darajasiga, eritmada boshqa quyi molekullari elektrolit bor-yo'qligiga va eritmaning pH qiymatiga bog'liq bo'ladi. Kachalskiy ko'rsatishicha, ularning makromolekulalari o'z-o'zicha bir necha marta cho'zilib, bir necha marta qisqarar ekan (qayishqoqlikka ega).

Polielektrolitlar qutbli erituvchilarda yaxshi eriydi; buning sababi shundaki, ionogen guruhlariga ega bo'lgan makromolekulalar qutbsiz suyuqliklardan ko'ra, qutbli suyuqliklar bilan o'zaro kuchliroq solvatlanadi. Polielektrolitlarning eritmalarini (jumladan oqsillarni) liofil kolloidlar deb ham atash mumkin.

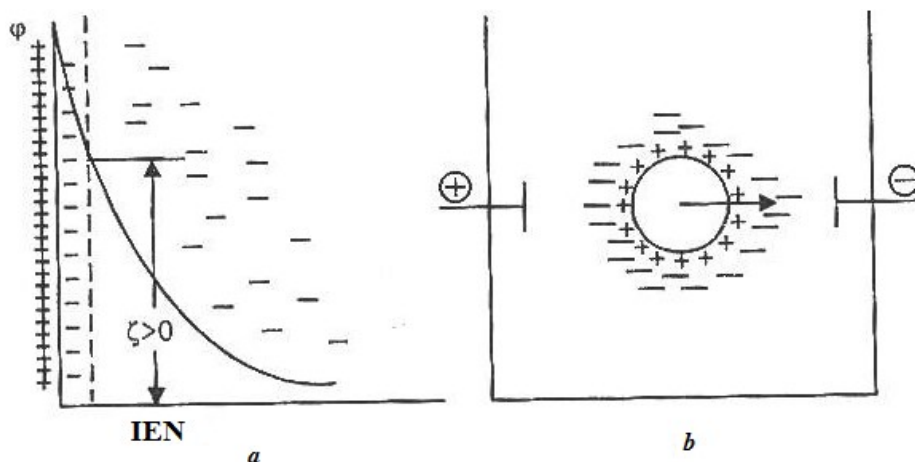
Polielektrolitlar jumlasiga tabiiy moddalardan oqsillar, geparin (qoramollarning o'pka va jigaridan olinadigan modda) va alginatlar (alginat kislotalarning tuzlari) kiradi. Oqsillar suvdagi eritmalarining xossalari nihoyatda yaxshi o'rganilgan. Oqsil suvda eritilganida uning ionogen guruhlari ionlarga dissotsilanadi, chunonchi: $R-COOH \leftrightarrow R-COO^- + H^+$



Har qaysi ionogen guruhning dissotsilanish darajasi eritmaning pH qiymatiga bog'liq bo'ladi (eritmaning muhitiga). Oqsil molekullari tarkibida kislota va asos xossalarga ega bo'lgan ionogen guruhlar borligi sababli oqsillar amfoter moddalar xossalari namoyon qiladi. Shunga ko'ra oqsilning makroioni kislotali muhitda

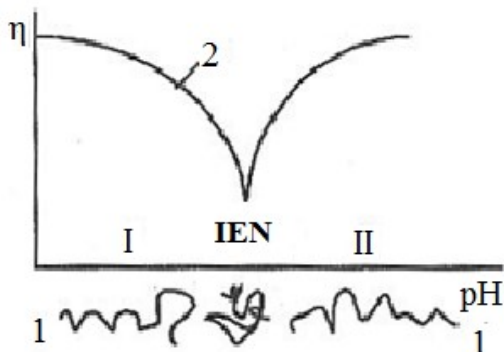
musbat, ishqoriy muhitda manfiy zaryadga ega. Eritmada nechata musbat zaryadli iion bo'lsa, xuddi o'shancha manfiy zaryadli poliion bo'ladi. Binobarin, eritmada makroionlardan iborat sistema umuman olganda elektroneytraldir. Lekin eritmada qo'shimcha elektrolitlar borligi va ionogen guruhlarning dissotsilanishi tufayli turli ionlar konsentratsiyalarining qiymatiga ham e'tibor berishga to'g'ri keladi. Binobarin, polielektrolit eritmasining xossalari eritmadagi quyi molekullari elektrolitlar konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Muhit kislotali bo'lganda karboksil guruhning dissosatsiyasini bartaraf etiladi, natijada oqsilning makromolekulasi ammoniy kationi hosil bo'lishi hisobiga musbat zaryadli bo'lib qoladi. Shuning uchun elektroforez qilinganda uning dispesf faza zarrachalari katodga harakatlanadi (XII.1-rasm)



18.1-rasm. Karboksil guruhning dissosasiyasini bartaraf etilgandagi oqsilning QEQ (a) va elektroforezi (b).

Amfolit polielektrolitlarning eritmalarini qovushqoqligi noelektrolit polimerlarning qovushqoqligidan yuqori bo'lib, eritmaning pH qiymatiga bog'liq bo'ladi. Kislotali va ishqoriy muhitlarda qovushqoqlikning qiymati katta bo'ladi. Chunki oqsilning makromolekulalari uzun konformatsiyalangan holatda bo'ladi. Izoelektrik nuqtaga (IEN) yaqinlashgan sari eritmaning qovushqoqligi kamayib boradi va IENda minimum qiymatga ega bo'ladi. Chunki IENda makromolekula zaryadsiz bo'lib, g'ujanak holatga o'tadi. Shuning uchun eritmaning qovushqoqligi minimum qiymatga ega bo'ladi.



18.2-rasm. Oqsil makromolekulasining konformatsion holati (1) va qovushqoqlik koeffitsentini eritmaning pH qiymatiga bogʻliqligi; I va II- mos ravishda, izoelektrik nuqtadan (IEN) kichik va yuqori sohalari.

Polielektrolitlar boshqa YUMBlar kabi eritma konsentratsiyasiga koʻra uch holatda boʻlishi mumkin: birinchisi juda suyultirilgan (< 0,001%) boʻlsa, chin eritma; ikkinchisi suyuq polielektrolitlar – zollar (kolloid eritma); uchinchisi, uchinchisi quyuuq holatdagi gellardir.

OʻZLASHTIRISH UCHUN SAVOL VA TOPSHIRIQLAR

1. Kolloid kimyo nimani oʻrganadi va uning chin eritmalardan farq qiladigan asosiy belgilari nimalardan iborat?
2. Kolloid dispers sistemalarni dispers fazaning oʻlchamiga koʻra qanday sinflanadi? Misollar keltiring.
3. Kolloid dispers sistemalarni dispersion muhitning agregat holatiga koʻra qanday sinflanadi? Misollar keltiring.
4. Kolloid dispers sistemalarni dispers fazasi dispersion muhitning oʻzaro munosabatiga koʻra qanday sinflanadi? Misollar keltiring.
5. Kolloid kimyoning xalq xoʻjaligidagi ahamiyati qanday?

14.3. POLIELEKTROLITLARNING ISHLATILISHI

Polielektrolitlar xalq xoʻjaligining turli sohalarida keng koʻlamda ishlatiladi. Ulardan birinchi navbatda flokulyant (koagullovchi) sifatida foydalaniladi. Molekula massasi yetarli darajada yuqori ega boʻlgan polielektrolitlar flokulyant sifatida ishlatilishi mumkinligini birinchi boʻlib La-Mer koʻrsatib berdi. Bu maqsad uchun polielektrolitdan juda oz miqdorda ishlatish lozim, koʻp qoʻshilganida polielektrolit taʼsiridan suspenziya barqaror boʻlib qoladi.

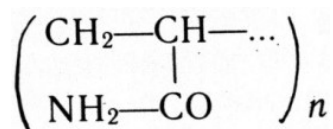
Flokulyatsiyaning sodir bo'lish sababi shundaki, uzun zanjirdan iborat polielektrolit makromolekulasi o'zining bir uchi bilan suspenziyaning bir zarrachasiga, boshqa bir uchi bilan ikkinchi zarrachasiga adsorbilanadi. Buning natijasida suspenziya zarrachalari o'rtasida mahkam bog'lanish vujudga kelib, ular flokulalar holida yiriklashadi. Flokula suspenziyaning faqat ikkita zarrachasidan emas, balki bir qancha zarrachalaridan ham tashkil topadi.

Flokulyatsiya sodir bo'lishi haqidagi ikkinchi tasavvurga muvofiq flokulyatsiya mexanizmi quyidagicha talqin qilinadi: polielektrolit molekulasida mavjud bo'lgan aktiv guruhlar bir tomondan ayrim suspenziya zarrachalari bilan, ikkinchi tomondan bir-birlari bilan bog'lanadi; natijada yirik flokulalar hosil bo'lib, ular tezda suvdan ajralib chiqadi.

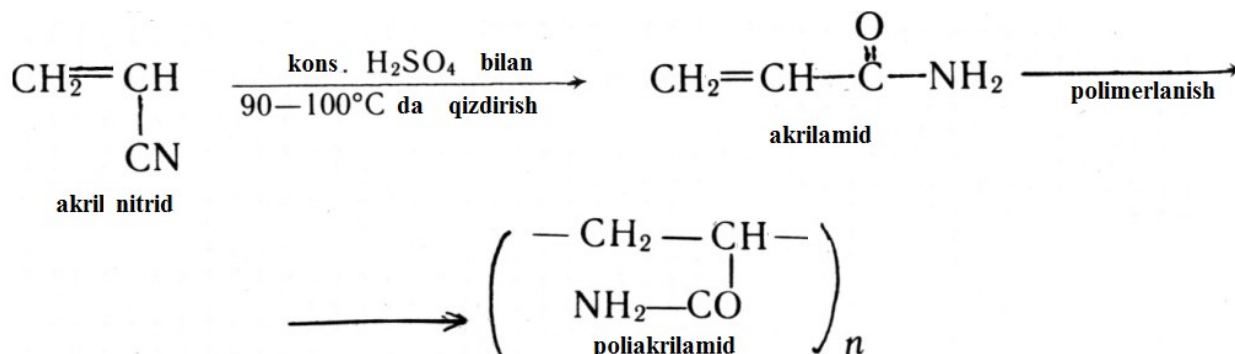
Ayrim flokulalar o'zaro birlashib pag'a-pag'a cho'kma holida idish tubiga cho'kadi yoki suvdan yengil bo'lsa, suyuqlik betiga qalqib chiqadi. Agar flokulyatsiyani vujudga keltira oladigan polielektrolit eritmasida kukun yoki tolalar holatidagi modda suspenziyaga qo'shilsa, polielektrolit ayrim kukun yoki ayrim tolalarni bir-biri bilan bog'lab, yirik massalar hosil qiladi; ular kiritilganidan keyin amaliy ahamiyatga ega bo'lgan moddalarni olishga muvaffaq bo'lamiz. Polielektrolitlarga kichik molekulali elektrolitlar qo'shib ishlatilsa, ularning samaradorligi ancha ortadi. Bunday hollarda suspenziyaga birinchi navbatda polielektrolit, keyin kichik molekulali elektrolit qo'shish tavsiya etiladi. Aks holda flokulalar kech hosil bo'lib, cho'kma peptizatsiyaga uchrab qoladi.

Flokulyatsiyaning amalga oshishida polielektrolit molekulasining tuzilishi, uning tarkibidagi aktiv guruhlarining tabiati va polielektrolit molekulasining suv muhitidagi vaziyati nihoyatda katta ahamiyatga ega. Agar polielektrolit molekulasi suv muhitida g'ujanak shaklida o'ralib qolsa, bunday polielektrolit flokulyatsiya uchun kam foyda keltiradi, chunki uning aktiv guruhlari o'zaro ichki molekulali bog'lanishlar hosil qilib, suspenziya zarrachalarini adsorbilay olmaydi.

Hozir ko'pgina chet mamlakatlarda xilma-xil flokulyantlar sanoat miqyosida ishlab chiqarilmoqda. Bular ichida eng ko'p ishlatiladigani gidrolizlangan poliakrilamid. Uning tarkibi quyidagich bo'ladi:



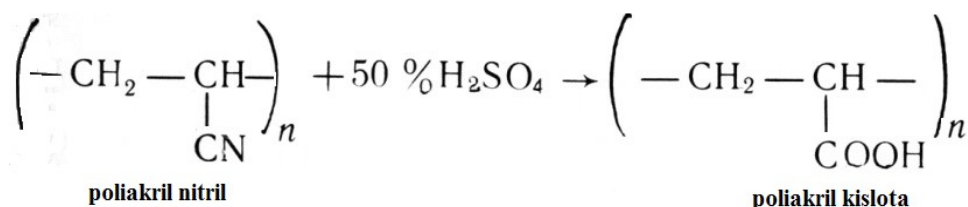
Poliakrilamid suvda yaxshi eruvchan polielektrolitlar jumlasiga kiradi. Uning hosil bo'lish reaksiyasi quyidagicha:



Sintetik polimerlardan suvda eruvchan polimerlar olish uchun odatda, «polimeranalogik o'zgarishlar» reaksiyasidan foydalaniladi. Bu reaksiyaga ko'ra, polimer makromolekulasi chiziqsimon tuzilishini saqlangani holda funksional guruhlarda kimyoviy o'zgarish bo'ladi.

Ana shu reaksiya asosida suvda eruvchan bir qator polimerlar olindi. Buning uchun asosan makromolekulasi reaksiyon aktiv funksional guruhga ega bo'lgan polimerlar «xomashyo» sifatida ishlatildi. Bunday polimerlarga poliamidlar, poliketonlar, polialdegidlar, polivinilsulfoxlorid, polivinilsulfoftorid, poliakrilnitril va boshqalar kiradi.

Masalan, poliakrilnitril 50% li sulfat kislota bilan qizdirilsa, avval suvda erimaydigan oq kukun poliakrilnitril- suvda eriydigan poliakril kislota o'tadi. Buni shunday tasvirlasa bo'ladi:



Poliakrilnitrilni ishqor bilan ishlab, gidrolizlangan poliakrilnitril (PAN) ko'plab olinadi, PAN suvda yaxshi eriydi.

o'shirishda, yer qatqaloqlarini yo'qotishda, tuproq suvini saqlashda, tuproq eroziyasiga qarshi kurashda, yerning sho'rini yuvishda, ko'chma qum harakatini to'xtatishda, donador o'g'itlar olishda, rangli metallarni (rux, qalay, alyuminiy, mis va hokazolarni) boshqa jinlardan ajratishda, parmalash ishlarida va boshqa sohalarda keng qo'llanilmoqda.

14.4. POLIELEKTROLITLAR VA OQSILLARNING GELLARI.

MEMBRANALAR

Tarkibida ko'p miqdorda ionogen guruhleri bo'lgan gellar, shu jumladan turli polielektrolitlarning gellari muhim guruhni tashkil qiladi. Ular elektrokimyoviy hodisalarda nihoyatda katta ahamiyatga ega. Yuqori zaryad zichligiga ega bo'lgan qayishqoq makromolekulalardan tashkil topgan polielektrolitlarning gellari ayniqsa katta ahamiyat kasb etmoqda. Bunday gellarda bir xil ishorali zaryadlar bir-biriga qarshilik ko'rsatib, ionogen guruhlarning dissotsilanish darajasini o'zgartirib yuboradi, natijada gelning hajmi ham o'zgaradi. Masalan, poliakril kislotaning har qaysi zvenosida bittadan COO^- guruhsi bo'lgan gelida pH qiymatini o'zgartirish yo'li bilan polimer zanjiri uzunligini 8-10 marta uzaytirish mumkin. Usha kislotaning natriy tuzlarini bariy tuzlariga almashtirish yo'li bilan ham ana shunday natijaga erishish mumkin. Kirkvud va Rizemanning fikricha, shunga o'xshash hodisalar organizm mushaklarining qisqarish-uzayishida ham sodir bo'lib turadi; organizmda bunday xodisalarning sodir bo'lishida fermentlarning fosforlanish va defosforlanishi katta rol o'ynaydi. Shuni ham aytish kerakki, bu kabi hodisalarda kimyoviy energiya to'g'ridan-to'g'ri mexanik energiyaga aylanadi.

Polielektrolitlarning geli ion-almashinish xromatografiyasida ham katta ahamiyatga ega. Bir qator organik ionlarning gel bilan o'zaro ta'sirlashish va gel to'riga kira olish imkoniyati gelning bo'kish darajasiga bog'liq. Lekin bu yerda ham tanlab ta'sir etish namoyon bo'ladi. Gelga ionlarning yutilishi tanlanish koeffitsiyenta K_D bilan xarakterlanadi:

$$K_D = \frac{n_{1,i}}{n_{1,0}} : \frac{n_{2,i}}{n} 2,0 \quad (14.13)$$

bu yerda n_1 va n_2 - turli kationlarning ionitdagi (n_i) va eritmadagi (n_0) molyar miqdori.

Bo'kadigan ionitlarda ion almashinish nazariyasi T.I.Samsonov, Gregor va boshqalarning xizmatlari natijasida yaratilgan. S.E.Bresler va T.I.Samsonovlar streptomitsinni ajratib olish va tozalash uchun bo'kuvchi ionitlardan foydalanganlar.

Yupqa membrana shakliga ega bo'lgan elastik gellar ham katta ahamiyatga ega. Tirik organizmda turli-tuman oqsil membrana, oqsil-lipoid (oqsil-yog') membrana va boshqa tur membranalarining mavjudligi tufayli turli moddalar organizmga tanlanib yutilishi, organizmning bir qismidan boshqa qismiga ko'chishi, organizmda bir tur energiyaning boshqa tur energiyaga aylanishi sodir bo'lib turadi.

Tirik organizmlardagi biologik membranalar o'zi orqali elektrolit moddalarning ionlarini yomon o'tkazadi. Ularni rentgen struktur analiz usulida va polyarizatsion hamda elektron mikroskoplar yordamida tekshirish natijasida biologik membranalarining qanday tuzilganligi aniqlandi.

Biologik membranalar lipoproteidlar kompleksidan tuzilgan bo'lib, unda umumiy qalinligi 5,5 nm ga teng ikkita lipid qavat bor, undan keyin oqsil makromolekulalaridan iborat ikkita oqsil qavat (qalinligi $2 \times 1,2$ nm) oralab keladi; oqsil qavatlar lipid qavatlarga nisbatan tik burchak hosil qiladi. Ana shunday «elementar» membrananing umumiy qalinligi 7-8 nm ga yaqin. Kimyoviy jihatdan lipid qavatlar tarkibida xolesterin, fosfatid va boshqa moddalar bo'ladi. Oqsil bilan lipidlar orasidagi bog'lanish energiyasi katta emas, uning qiymati adsorbsiya turidagi bog'lanishlar energiyasi qiymatiga baravar keladi. O'simliklarning yashil qismida xlorofill molekullari monoqavat shaklida oqsil qavat bilan lipid qavat orasiga joylashadi.

Barcha hujayralar (hatto odamlarning asab hujayralari ham) xuddi biologik membranalar kabi tuzilgan bo'ladi. Organizm bilan tashqi muhit o'rtasida modda almashinuv jarayoni ham hujayra strukturalarining bevosita ishtirokida sodir bo'ladi. Biroq organizm membranalari birmuncha murakkab tuzilgan; aniqroq aytganda, organizm membranalarida ma'lum miqdor g'ovaklar (radiusi 0,4-0,8 nm ga yaqin)

bor. Bu g'ovaklarning devorlari qutbli molekulalar kabi tuzilgan bo'ladi. Shu sababdan ular qutbli moddalarning organizmga kelib kirishiga yordam ko'rsatadi.

Mitoxondriyalarning membranalari nafas fermentlari sistemasi bilan bevosita aloqador bo'lib, membranalarning qisqartiruvchanlik xossalari ana shu fermentlarning oksidlanganlik darajasiga bog'liq. Demak, nafas membranalari asli fermentativ-xemomexanik sistemalardir. Organizmdagi membranalar esa tanlab eruvchan (gomogen) membranalar bilan g'ovak membranalar yig'indisidan iborat.

G'ovak membranalar jumlasiga- kollodiyli, keramik, pergament va ion almashinish membranalari kiradi. G'ovak membranalar g'ovak strukturaga ega. Bu membranalar orqali ba'zi moddalarning o'tishi, ba'zilarning o'tmasligi faqat modda zarrachalarining katta-kichikligigagina bog'liq bo'lib qolmay, balki moddaning adsorbilana olish qobiliyati va zarrachalarning elektr zaryadlari ham katta rol o'ynaydi. G'ovak membranalarni quyidagi ikki asosiy guruhga bo'lish mumkin: birinchisi- dializlovchi membranalar, ikkinchisi- molekulali elaklardir. Molekulali elaklar-seolitlarning ikkinchi nomidir, chunki seolitlarga diametrlari 0,4-1,1 nm atrofida bo'lgan zarrachalargina adsorbilana oladi; bu hol seolitlardagi «darchalarning» diametrlari 0,4-1,1 nm ga yaqin ekanligidan darak beradi. Seolitlar suvni yaxshi adsorbilaydi; seolit qizdirilganida yutilgan suv bug'lanib boshlaydi; «seolit» so'zining kelib chiqishi ham ana shu xodisaga asoslangan (seo-qaynash, litos- tosh); binobarin seolit- «qaynar tosh» demakdir. 1948 yildan boshlab seolitlar sun'iy usulda tayyorlanadigan bo'ldi. Seolitlar tayyorlash asosida alyumosilikagel hosil bo'lish jarayoni yotadi. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ning suvdagi eritmasini qizdirib, uning ustiga qaynoq $\text{NaAlO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}$ eritmasi solinadi. Hosil bo'lgan gel 100°C da bir soat saqlanganida oq tusli kristallar cho'kadi; bu kristallarni filtrlab, sovuq suv bilan yuviladi. So'ngra 125°C da 2 soat quritiladi. Natijada taqribiy tarkibi $\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ bo'lgan mahsulot olinadi. Shunday qilib, molekulali elak (yoki «seolit 5A») tayyorlanadi. Molekulali elakning tuzilishi oltita tomoni orqali bir-biri bilan birlashgan «qush uyalariga» o'xshaydi. Har qaysi uyaning o'rtasida qo'shni uyaga tomon ochiq; «darchasi» bor bo'lib, bu teshikdan- suv molekulasini (yoki uzunchoq shakldagi uglevodorod molekulasini) bemalol o'ta oladi. Bunday

membranalar kation almashtirish xossasiga ham ega. Undan tashqari, molekulari elaklardan turli katalizatorlar ham tayyorlanadi.

Dializlovchi g'ovak membranalar dializ, ultrafiltratsiya, elektrdializ va boshqalarda qo'llaniladi. Bunday membrananing g'ovaklari 2 nm dan 2000 nm gacha bo'ladi. Ma'lum o'lchamdagi g'ovaklarga ega bo'lgan dializlovchi membrana tayyorlash uchun avval muvofiq tarkibli erituvchi ishlatib kollodiy parda (plyonka) hosil qilinadi; so'ngra pardadan erituvchini bug'latib, ma'lum o'lchamli g'ovak membranalar tayyorlanadi. Agar g'ovaklarning diametri juda kichik bo'lib chiqsa, kuchliroq erituvchi qo'shib, teshiklar kattaroq qilinadi. Membrana g'ovaklarining diametrini o'lchash uchun bosim ostida membrana g'ovaklaridan suv o'tish tezligi o'lchanadi; bunda avval membranani izobutil spirt (yoki suv bilan aralashib ketmaydigan biror suyuqlik) bilan artish kerak bo'ladi. G'ovaklarning radiusini hisoblash uchun ushbu formulalardan foydalaniladi:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot p \cdot t}{8V \cdot l} \quad \text{va} \quad P = \frac{2\sigma}{r} \quad (14.14)$$

O'ZLASHTIRISH UCHUN SAVOL VA TOPSHIRIQLAR

1. Qanday yuqori molekulari moddalar polielektrolitlar deb ataladi? Ularning tarkibida qanday funksional guruhlar bo'ladi?
2. Polielektrolitlarning eritmalari qanday xossalarga ega?
3. Donnanning membrana muvozanati, Donnan effekti, Donnan potentsiali nimadan iborat?
4. Polielektrolitlarning ishlatilishi haqida nimalar bilasiz?
5. Polielektrolit K-4 haqida nimalar bilasiz?
6. Polielektrolitlarning uch kategoriyasi bir-biridan nima bilan farq qiladi?
7. Polielektrolitlarning gellari qanday xossalarga ega?
8. Polielektrolit gellariga ionlarning tanlanib yutilish hodisasi qanday tushuntiriladi?
9. Polielektrolit gellarning biologik ahamiyati haqida so'zlab bering.
10. «Bo'kadigan» ionitlar nimadan iborat?

11. Membranalarning qanday turlari bo‘ladi?
12. Biologik membranalar qanday tuzilishga ega?
13. Organizmda mavjud membranalar nimalardan tashkil topadi?
14. Dializlovchi membranalar va molekulari elaklar haqida nimalar bilasiz?

BOB XV. DISPERS SISTEMALARNING REOLOGIK XOSSALARI.

15.1. MIKROGETEROGEN SISTEMALAR

Dispers faza zarrachalarining katta-kichikligi oddiy mikroskopda ko‘rinadigan dispers sistemalar mikrogeterogen sistemalar deyiladi.

Mikrogeterogen sistemalar tabiatda, qishloq xo‘jaligida, oziq-ovqat sanoatida va boshqa sohalarda keng tarqalgan.

15.1.1. Emulsiyalar

Emulsiyalar bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlikdan tashkil topgan mikrogeterogen sistemalaridir. Emulsiya hosil bo‘lishi uchun suyuqliklar bir-birida juda oz erishi kerak. Masalan emulsiya hosil qiluvchi suyuqliklardan biri sifatida suv olinsa, oz eriydigan suyuqlik shartli ravishda “moy” deb ataladi. Suyuqliklarning qaysi biri dispers faza bo‘lishiga qarab, ular ikki turga bo‘linadi. Birinchi tur emulsiyalarga, agar “moy” tomchilari suv ichida tarqalgan bo‘lsa, moyning suvdagi (M/S) emulsiyasi deyiladi, ikkinchi tur emulsiyalarga, agar suv tomchilari “moy” ichida tarqalgan bo‘lsa, suvning moydagi (S/M) emulsiyasi deyiladi.

Agar emulsiyada dispers fazaning miqdori 0,1% ni tashkil etsa, ularni **suyultirilgan emulsiyalar** deyiladi. Dispers faza miqdori 74% gacha bo‘lsa, konsentrlangan, 74% dan ortiq bo‘lsa, o‘ta **konsentrlangan emulsiyalarga** bo‘linadi. Vaqt o‘tishi bilan dispers faza tomchilari bir-biri bilan birlashib, ikki qavtga ajralishi **koalesensiya** deyiladi.

Barqaror emulsiyalar hosil qilish uchun sistemaga suyuqliklarning sirt tarangligini kamaytiruvchi, suyuqliklar sirtida mustahkam parda hosil qilib dispers faza zarrachalarini bir-biri bilan yopishib ketishiga yo‘l qo‘ymaydigan uchinchi modda-emulgatorlar qo‘shish kerak. Emulgator sifatida ishlatiladigan sirt-aktiv

moddaning tarkibida gidrofil va gidrofob gruppalar bo'lishi kerak. Kuchli gidrofil xususiyatga ega emulgator M/S tipidagi emulsiyalar olish uchun xizmat qiladi. Girofob xossaga ega bo'lgan emulgatorlar S/M tipidagi emulsiyalar olishda ishlatiladi.

Bir tipdagi emulsiyaning ikkinchi tipdagi emulsiyaga o'tish hodisasi emulsiya fazalaring almashinuvi deyiladi.

15.2. Suspenziyalar

Qattiq dispers faza va suyuq dispersion muxitdan iborat dag'al dispers sistemalar **suspenziyalar** deyiladi.

Suspenziya va emulsiyalar kolloid eritmalaridan quyidagi xossalari bilan farq qiladi;

- a) suspenziya bilan emulsiya optik jihatdan bir jinsli emas, sedimentatsion beqaror;
- b) suspenziya bilan emulsiya ikki va uch qavatga bo'linishi va ularning tarkibiy qismlari bir-biridan ajralishi mumkin. Dispers sistemalarning bu xossalariidan foydalanib texnologiyada bir modda boshqa moddalardan ajratib olinadi.

Emulsiyalar ma'lum qovushqoklikka ega, ularning qovushqoqligi dispers faza konsentratsiyasiga, dispersion muhit tabiatiga va boshqa omillarga bog'liq ravishda o'zgaradi.

Tabiatda va sanoatda ko'p uchraydigan dispers sistemalariga **kukunlar** kiradi. Ular jumlasiga chang xoliga qadar maydalangan ko'mir (chang xolatidagi yoqilg'i), qurum, turli qurilish materiallarini kiritish mumkin. Kukun zarrachalari bir biriga yopishib mushtlashib (yiriklashib) qolishi xam mumkin. Kukunlarning yiriklashib granular holatiga o'tishida sistemalarning sirt energiyasi kamayadi, shu sababli granulyasiya xodisasi o'z-o'zicha sodir bo'ladigan hodisalar jumlasiga kiradi. Lekin kukun qo'llanganda bu jarayon aktivlashadi, chunki uning natijasida katta qovushqoqlikka ega bo'lgan chegara qavat paydo bo'lganida zarrachalar orasidagi o'zaro adgezion ta'sir kuchayib zarrachalar bir-biri bilan birlashib ketadi.

Dispers muhit suyuq emas qattiq moddadan iborat bo'lgan ultramikroeterogen

sistemalar **qattiq zollar** deb ataladi. Bunday dispers sistemalarning dispers fazasi gaz, suyuqlik va qattiq moddalardan iborat bo'lishi mumkin. Dispersion muxiti qattiq va dispers fazasi gazdan iborat bo'lgan sistemalar **qattiq ko'piklar** deb ataladi. Bunda gaz puffakchalarining katta kichikligiga qarab qattiq ko'piklar mikrogeterogen, makrogeterogen yoki dag'al dispers sistemalar shaklida bo'ladi.

15.3. Emulsiyalar

Qattiq dispersion muxitli va suyuq dispers fazali sistemalar **qattiq emulsiyalar** deyiladi.

Dispers sistemalarning alohida bir turiga **yarim kolloidlar** mansubdir. YArim kolloiddarning asosiy xususiyati shundaki, bu sistemalar ko'p suyultirilganda chin eritma xossalariga ega bo'lib qoladi, lekin moddaning konsentratsiyasi ortib xarorat pasaytirilsa, eritmada mitsellalar hosil bo'ladi. YArim kolloidlar, molekular va turli disperslik darajasiga ega bo'lgan mitsellalar borligi uchun polidispers sistemalar xisoblanadi.

Ko'pchilik yarim kolloidlar elektrolitlar bo'lib, ular yakka ionlarga va assotsilangan (murakkab) ionlarga ajrala oladi. Agar yarim kolloidlarning assotsilangan ioni anion bo'lsa bunday yarim kolloidlar anion-faol yarim kolloidlar deyiladi. Agar assotsilangan ion kation bo'lsa u xolda kation-faol yarim kolloidga ega bo'lamiz. Masalan, sovun eritmasi anion-faol yarim kolloid, alkolloidlarning eritmalari esa kation-faol yarim kolloidlardir. YArim kolloidlar nixoyatda yaxshi emulgatorlar xisoblanadi.

15.4. Ko'piklar

Ko'pik gaz va suyuqlikdan iborat yuqori konsentrlangan mikrogeterogen sistemadir. Ko'pikning disperslik darajasi juda past bo'ladi va shuning uchun ko'piklar dag'al dispers sistemalar jumlasiga kiradi.

Konsentrlangan ko'piklar xosil qilish uchun xuddi emulsiyalardagi kabi stabilizator kerak bo'ladi. Bunda stabilizatorlar suyuqlikning sirt tarangligini

kamaytirib, mexanik jixatdan mustaxkam pardalar xosil bo'lishini ta'minlaydi. Faqat pishiq va elastik pardalardan iborat ko'piklar uzok vaqt tura oladi.

Amaliy jixatdan qaraganda ko'pikning ikki ko'rsatkichi, ya'ni stabillanishi va emirilish vaqti katta ahamiyatga ega. Ko'pikka turli moddalar ko'shish bilan bu ikki jarayonning tezligiga katta ta'sir ko'rsatish mumkin. Ko'pik umrining uzoq-qisqaligiga xarorat va eritmaning rN qiymati xam katta ta'sir ko'rsatadi.

Hozirgi vaqtda struktura to'rlari qattiq moddalardan iborat qattiq ko'piklar **aerogellar** nixoyatda katta ahamiyatga ega. Konditer ko'piklar (tort va boshqa noz ne'matlar) xam qattiq ko'piklar jumlasiga kiradi.

GLOSSARIY

№	Ўзбек	Инглиз	Рус	Смысл слов
1	Абсолют ҳарорат	Absolute temperature	Абсолютная температура	Абсолютная температура, это, температура которая исчисляет от нул градуса по Кельвин и исчисляющая от -273,16°C по Цельси.
2	Изотоник коэффициент	Isotonical coefficient	Изотоник коэффициент	Коэффициент поправки для растворов электролитов
3	Ички энергия	Inner energy	Внутренняя энергия	Сумма кинетических и потенциальных энергий всех частиц вещества
4	Иссиқлик сифими	Thermal heat capacity	Теплоёмкост	Способность вещества поглощать теплоты
5	Катализ	Catalyst	Катализ	Катализ изучения влияния катализатора на скорост химической реакции
6	Кимёвий мувозанат	Chemical equilibrium	Химическая равновесия	Состояние при выравнивание прямой и обратной реакции
7	Метастабил ҳолат	Methastable state	Метастабильное состояние	Неустойчивое состояние фазы
8	Микрон	Micron	Микрон	Единицы измерения частиц.
9	Металлар коррозияси	Corrosion of metals	Коррозия металлов	Разрушение металлов под внешних действий
10	Рефрактометрия	Refractometry	Рефрактометрия	Определение преломления света веществом
11	Реакция тезлиги	Rate of reaction	Скорост реакции	Изменение концентрации реагирующих веществ за единицу времени
12	Фотохимёвий реакциялар	Photochemical reactions	Фотохимические реакции -	Химические реакции протекающие под действием света.
13	Кимёвий кинетика ва катализ	Chemical kinetics and catalyst	Химическая кинетика и катализ -	Раздел предмета

14	Реакция тартиби	Reaction Order	Порядок реакции	Сумма стехиометрических коэффициентов уравнения химической реакции
15	0-тартибли реакция	zero-order reactions	Реакции 0-порядка	Реакции скорости которых независят от концентрации веществ
16	1-тартибли реакция	1st order reactions	Реакции 1-порядка	Реакции скорости которых зависят от первой степени концентрации веществ
17	2-тартибли реакция	2nd order reactions	Реакции 2-порядка	Реакции скорости которых зависят от второй степени концентрации веществ
18	Интерполляция-тегламалар	Interpolation equation	Интерполяционные уравнения	Ряд степени эмпирических уравнений для теплоемкостей
19	Ингибиторлар	Inhibitors	Ингибиторы	Замедляющие реакцию ингибиторы
20	Катализ	Catalysis	Катализ	При действии различных веществ ускоряющих скорость реакции
21	Гомоген катализ	Homogeneous catalysis	Гомогенный катализ	Катализаторы образуют единую фазу с реагирующими веществами
22	Гетероген катализ	Heterogeneous catalysis	Гетерогенный катализ	При гетерогенном катализе химическая реакция идет на границе раздела фаз.
23	Абсолют ноль	Absolute nought	Абсолютная ноль	Температура при 273К
24	Молекулярно-кинетическая теория	Molecular - kinetical theory	Молекулярно - кинетическая теория	Теоретическое выражение свойств материи

Adabiyotlar

1. I.A.Karimov «Yuksak ma'naviyat– engilmas kuch», T., «Ma'naviyat», 2009.
2. А.Эткинс. Физическая химия, том-2, изд-во “Мир”, Москва, 2006.
3. А.Atkins. Physical Chemistry. W.H.Freeman and Company, New York, 2006, 958 p.
4. Raymond Chang, John W.Thoman, JR. Physical Chemistry for the Chemical Sciences., University Science Books, 2014.
5. H.R. Rustamov, «Fizik ximiya», Toshkent, «O`qituvchi», 1983.
6. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. «Физическая химия», М. «Высшая школа» 2001.
7. Sh.P.Nurullaev, X.R.Rustamov. «Texnologik jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslari», Toshkent, 2002 «Mehnat».
8. X.Rustamov, Sh.Nurullaev. Texnologik jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslaridan masalalar to`plami, Toshkent, «O`qituvchi», 2002.
9. X.Rustamov, B.Hasanov, Sh.Nurullaev. Fizik kimyodan masalalar to`plami, Toshkent, «Ta'lim», 2009.
10. X.Rustamov, Sh.Nurullaev. Fizik kimyo, Toshkent, Fan va texnologiya, 2011.
11. А.Д.Зимон, Н.Ф.Лещенко. Физическая химия, М., «Химия», 2000 г.
12. Ю.Г.Фролов, В.В.Белик. Физическая химия, М., «Химия», 1993 г.
13. К.С.Краснов. Физическая химия. Изд.2-е, перераб. и доп., ч-1,2, М., «Высшая школа», 1995 г.
14. Fizik-kimyodan amaliy mashg`ulotlar (B.N.Afanasev va boshqalar. Tarjimonlar – X.I.Akbarov, R.S.Tillaev), 4-ruscha nashridan tarjima, T., O`zbekiston, 1999 yil.
15. N.Q. Olimov. Fizik va kolloid kimyo, T., Fan, 2006 y.
16. S.N.Aminov va boshqalar. Fizik va kolloid kimyodan amaliy mashg`ulotlar, T., Fan, 2006 y.

MUNDARIJA

KIRISH.....	5
BOB I.FIZIK KIMYO FANINING VAZIVASI, MAQSADI VA TEKSHIRISH OBYEKTALARI.....	6
1.1.Fizik kimyo fanining tekshirish ob'ektlari.....	11
1.2. Kimyoviy termodinamika.....	13
1.2.1.Termokimyo.....	13
BOB II. TERMODINAMIKANING BIRINCHI VA IKKINCHI QONUNI.....	25
2.1.Termodinamikaning birinchi va IKKINCHI qonunining matematik ifodasi...	25
2.2. Termokimyo. gess qonuni.....	27
2.3. Issiqlik effekti.....	28
2.4. Gess qonuni.....	35
2.5. Reaksiya entalpiyasining haroratga ta'siri.Kirxgoff qonuni.....	39
2.6.Termodinamikaning Ikkinchi Qonuni.....	42
2.7. Termodinamik jarayonlar.....	43
2.8. Karno sikli.....	48
2.9. Entropiya.....	52
2.10. Termodinamikaning ii qonunini asosiy tenglamasi.....	54
BOB III. BIR VA IKKI KOMPONENTLI SISTEMALAR	58
3.1. Bir komponentli sistemalar. Suyuq aralashmalarning holat diagrammasi.....	58
3.2. Bir va ikki komponentli suyuq va qattiq sistemalar.....	61
BOB IV.Termik tahlil usuli.....	77
4.1. Evtetik sistemalar.....	84
BOB V. OKSIDLANISH VA QAYTARILISH REAKSIYALARI.....	86
5.1.Oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari turlari.....	86
BOB VI. NOELEKTROLIT VA ELEKTROLIT ERITMALARNI XOSSALARI.....	89
6.2. Eritmalarning muvozanati. Komponentlarning eritma ustidagi bug' bosimlari.....	95
6.3. Eritmalarning muzlash va qaynash haroratlari.....	99
6.4. Elektrolit eritmalar xossalari.....	102

6.6. Eritmalarda ionlarning solvatlanishi va gidratlanishi.....	107
6.7. Dissotsialanish darajasi. Kuchsiz va kuchli elektrolitlar.....	109
BOB VII. Elektrokimyó.....	111
7.1. Elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi.....	111
7.2. Ion kuchi.....	122
BOB VIII. KOLLOID KIMYO FANINING MAQSADI VA VAZIFASI, RIVOJLANISH TARIXI.....	124
8.1. Dispers sistemalar haqida tushuncha.....	124
8.2. Dispers sistemalar va ularning sinflanishi.....	136
8.3. Sirt qavatning umumiy xarakteristikasi.....	137
8.4. Suyuqlikning sirt tarangligi va to'liq sirt energiyasi.....	138
8.5. Bir-birida erimaydigan suyuqliklar sirt chegarasidagi sirt taranglik.....	142
8.6. Qattiq jismlarning sirt tarangligi.....	144
8.7. Qattiq jism sirtining suyuqlik bilan ho'llanishi.....	144
8.8. Adsorbsiya hodisasi. qattiq jism sirtidagi.....	146
8.9. Adsorbsiya.....	146
8.9.1. Adsorbsion muvozanat.....	150
BOB IX. LIOFOB KOLLOID DISPERS SISTEMALARNI TAYYORLASH VA TOZALASH USULLARI.....	158
9.1. Liofob kolloid dispers sistemalarni tayyorlash usullari.....	158
9.2. Kondensatsiya usuli.....	162
9.3. Kolloid eritmalarini tozalash usullari	166
BOB X. KOLLOID ERITMALARNING MOLEKULYAR- KINETIK VA OPTIK XOSSALARI.....	169
10.1. Kolloid eritmalarining molekulyar - kinetik xossalari.....	169
10.2. Kolloid eritmalarining osmotik bosimi.....	176
10.4. Kolloid dispers sistemalarining optik xossalari.....	177
10.5. Kolloid sistemalarining elektrokinetik xossalari.....	182
10.6. Elektrokinetik hodisalar.....	184
10.7. Elektroforez va elektroosmos.....	184

BOB XI. QO‘SH ELEKTR QAVATNING TUZILISHI HAQIDAGI NAZARIYALAR.....	190
11. 1. Gelmgols va Perren nazariyasi.....	190
11.2. Gui va Chepmen nazariyasi.....	192
11.3. O.Shtern nazariyasi.....	197
BOB XII. Kolloid sistemalarning tuzilishi haqida	206
12.1. Mitsellyar nazariya.....	206
12.2.Kolloid eritmalarning elektr o‘tkazuvchanligi.....	212
BOB XIII. MODDALARNING SIRT YUZASIDAGI XODISALAR.....	215
13.1. Kolloid sistemalarning barqarorligi.....	215
13.2. Kolloid dispers sistemalarning agregativ barqarorlik omillari.....	217
13.3. Kolloid sistemalarning koagulyatsiyasi.....	219
13.4. Koagulyatsiya tezligi.....	220
13.5. Elektrolitlar aralashMALARI ta’sirida bo‘ladigan koagulyatsiya.....	224
13.6. Kolloidlarning qayta zaryadlanishi.....	226
BOB XVII. SIRT-AKTIV MODDALLR xossalari.....	233
14.1. Sirt-aktiv moddalarning umumiy tasnifi.....	233
14.2. Mitsella hosil bo‘lish termodinamikasi.....	236
14.3.Yuqori molekulari birikmalar.....	241
14.4. Polielektrolit eritmalarining xossalari.....	247
14.5. Polielektrolitlarning ishlatilishi.....	250
BOB XV. Disres sistemalarning reologik xossalari.....	256
15.1. Mikrigeterogen sistemalar.....	256
15.2. Emulsiyalar.....	256
15.3. Suspenziyalar.....	259
15.4. Ko`piklar.....	260
GLOSSARIY	261
Adabiyotlar.....	262
MUNDARIJA.....	263