

А. АБДУСАМАТОВ
А. РАҲИМОВ
С. МУСАЕВ

**ФИЗИК
ВА КОЛЛОИД
ХИМИЯ**



А. АБДУСАМАТОВ, А. РАҲИМОВ,
С. МУСАЕВ

571.1
А-15

ФИЗИК ВА КОЛЛОИД ХИМИЯ

*СССР Қишлоқ хўжалик Министрлигининг
ўқув юртлари Бош бошқармаси қишлоқ
хўжалиги институтларининг студентла-
ри учун ўқув қўлланма сифатида рухсат
этан*

Библиотека
Сам СХИ
ИНВ.

ТОШКЕНТ «ЎҚИТУВЧИ» 1982

Ўшбу ўқув қўлланма қишлоқ хўжалик институтларининг студентлари учун мўлжалланган. Қўлланмада физик ва коллоид химиянинг асосий бўлимлари қишлоқ хўжалиги билан боғлаб ёритилган. Ўсимликларда содир бўладиган физик-химиявий процессларни тушунтиришга алоҳида эътибор берилган. Қўлланмадан олий ўқув юрталарининг биология факультети студентлари, шунингдек қишлоқ хўжалик техникумларининг ўқувчилари ҳам фойдаланиши мумкин.

Рецензентлар

проф. Х. Р. РАҲИМОВ; доц. Ш. Н. НАЗАРОВ

© «Ўқитувчи» нашриёти, 1982

А 20503 — 298
353 (04)—82 181 — 82 1805000000

СУЗ БОШИ

Ушбу ўқув қўлланма қишлоқ хўжалик институтларининг агрохимия ва тупроқшунослик факультети студентлари учун мўлжалланган программа асосида ёзилди. Қўлланмани ёзишда авторлар ўзларининг кўп йиллик педагогик тажрибаларига асосланиб қонун ва қондаларни студентлар ўзлаштириши осонроқ қилиб тушунтиришга, ҳар қайси темани қишлоқ хўжалиги билан, ўсимликларнинг ҳаёт фаолиятидаги процесслар билан боғлаб баён этишга, ҳар бир процессни физик химия нуқтан назаридан тушунтиришга ҳаракат қилдилар.

Қўлланмада физик ва коллоид химиянинг программада назардан тутилган асосий темаларидан ташқари, физик-химиявий анализнинг ҳозирги пайтда қўлланилаётган деярли барча усуллари қисқача баён этилди, бирликлар СИ системасида берилди.

Авторлар китоб қўлёзмасини кўриб чиқиб, ўзларининг қимматли фикр ва мулоҳазаларини билдирган проф. Х. Р. Раҳимовга, проф. С. Р. Тўлагановга, химия фанлари доктори М. Р. Ягудаевга, Самарқанд қишлоқ хўжалик институтининг доценти Ш. Назаровга ўзларининг самимий миннатдорчиликларини билдирадилар.

Ушбу қўлланма қишлоқ хўжалик институтлари учун ўзбек тилида ёзилган дастлабки китоб бўлганлиги сабабли баъзи камчиликлардан холи бўлмаслиги табиийдир. Авторлар китобхонларнинг қўлланманинг сифатини янада яхшилашга қаратилган барча фикр ва мулоҳазаларини зўр самимият билан қабул қиладилар.

Авторлар

КИРИШ

Химия фани халқ хўжалигининг ҳамма соҳаларида, айниқса, қишлоқ хўжалигида мул ва сифатли маҳсулотлар етказишда муҳим ўрин эгаллайди. Шунинг учун Партия ва ҳукуматимиз ўзининг тарихий қарорларида, жумладан КПСС XXVI съезди қарорларида, КПСС Марказий Комитетининг 1980 йил октябрь Пленуми қарорларида қишлоқ хўжалигини химиялаштириш воситаларининг етказиб берилишига ва улардан янада унумли фойдаланиш тадбирларига катта аҳамият берган.

Қишлоқ хўжалигининг ҳозирги тараққиётида малакали мутахассислар агрохимия ҳамда биохимия билан бир қаторда физик ва коллоид химияни чуқур билишлари керак, чунки бу фанларни билиш ўсимликлар организмда ва тупроқ таркибида содир бўлиб турадиган турли процессларни тўла тушунишга ёрдам беради.

Кейинги йилларда янги замонавий физик асбоб-ускуналарнинг яратилиши ҳамда улардан қишлоқ хўжалик маҳсулотларини анализ қилишда фойдаланилиши, ўсимликларни ҳимоя қилишнинг химиявий воситалари, синтетик тола, пластмасса ва бошқаларнинг ишлаб чиқарилиши бўлажак қишлоқ хўжалиги мутахассисларининг физик химия билан коллоид химияни яхши ўрганишларини тақозо этади.

Ушбу китоб қишлоқ хўжалик институтларида ўқитиладиган химия курси программасига мувофиқ ёзилди. Авторлар қўлланманни ёзишда маҳаллий материаллардан ҳам, иложи борича, кўпроқ фойдаланишга ҳаракат қилдилар. Қўлланма икки қисмдан иборат бўлиб, биринчи қисми физик химияни, иккинчи қисми эса коллоид химияни ўз ичига олади.

ФИЗИК ХИМИЯНИНГ ВУЖУДГА ҚЕЛИШИ ВА РИВОЖЛАНИШИ

Физик химия фани — атом, молекула, моддалардаги химиявий ҳодисалар, химиявий ўзгаришлар ва тузилишларни физика усулларида ўрганиб, физика қонун-қондалари асосида ечиб берадиган фан сифатида 1750 йил вужудга келди.

Улуғ рус олими М. В. Ломоносов физик химия фанининг асосчиси ҳисобланади, у физик химия терминини биринчи бўлиб иш-

латган. 1751 йил Петербургда Фанлар академиясининг студентларига физик химиядан лекция ўқийди. Шу лекциялар асосида 1754 йили М. В. Ломоносов биринчи марта «Ҳақиқий физик химияга кириш» ўқув қўлланмасини ва «Физик химиядан тажрибалар» номли эксперимент ишлар учун программа ёзади. М. В. Ломоносов таърифи бўйича, «Физик химия — химиявий операциялар натижасида мураккаб моддаларда содир бўладиган ўзгаришларни физика қонун-қондалари ва тажрибалари асосида тушунтириб берувчи фан»дир.

М. В. Ломоносов химияда физик текшириш методларини қўллаб, ўзининг фанда энг катта аҳамиятга эга бўлган «модда массаси ва энергиясининг сақланиш қонуни»ни кашф этди. Бу қонуният билан борлиқ материядан ташкил топганлиги, материя доимо ҳаракатда, ўзгаришда эканлиги ва бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиб туриши диалектик материализм асосида тушунтирилди.

У, эритма — эриган модда молекулалари билан эритувчи модда молекулаларининг ўзаро таъсири маҳсулотидир — дейди. Эритма музлаш температурасининг пасайиши концентрацияга боғлиқлигини кўрсатади. М. В. Ломоносов биринчи бўлиб молекула тўғрисида тушунча яратиб, молекула билан атом ўртасидаги тафовутларни аниқлаб берди.

У юқорида қайд этилган кашфиётлари билан дунёда биринчи физик-химик бўлиб танилди.

1836 йили рус олими Г. И. Гесс химиявий реакциялар вақтида умумий иссиқлик эффекти доимий қийматга эга бўлиб, у оралиқ реакциялар иссиқлик эффектларининг йиғиндисига тенг бўлиши қонунини кашф этади. Бу қонун физик химияда термохимиянинг асосий қонунларидан бири ҳисобланади.

Рус олимларидан Н. Н. Бекетовнинг 1865 йилдан бошлаб физик химия курсидан лекция ўқиши, Н. Н. Любавиннинг шу фандан биринчи дарслик ёзиши, А. М. Бутлеровнинг моддаларнинг химиявий тузилиш назариясини яратиши, 1869 йили Д. И. Менделеев томонидан химиявий элементлар даврий қонунининг кашф этилиши физик химиянинг тараққиётига кенг йўл очиб берди.

Д. И. Менделеев биринчи бўлиб қишлоқ хўжалигини ривожлантириш учун химиядан кенг фойдаланиш кераклигини вазифа қилиб қўйди ва шу билан агрохимия фанига асос солди.

Атоқли рус олими К. А. Тимирязев ва унинг шогирди Д. Н. Прянишников агрохимия фанини ривожлантириб, қишлоқ хўжалигида ҳосилдорликни оширишда химия асосий омиллардан бири эканлигини исботладилар.

Физик химияни ривожлантиришда И. А. Каблуковнинг ишлари ҳам аҳамиятлидир. У Д. И. Менделеевнинг эритмалар гидрат назариясидан фойдаланиб, электролитларнинг сувдаги эритмаларида ионларнинг гидратланиш ҳодисаси ва электролитик диссоциация процессларида химиявий ўзаро таъсир кўрсатиш ҳодисаларини очиб берди. У биринчи бўлиб, Москва қишлоқ хўжалик олий ўқув юртида физик химия кафедрасини ташкил қилади ва

Бўлажак агроном мутахассисларга физик химиядан лекциялар ўқиди.

Н. С. Курнаков физик-химиявий анализ методларини киритиши билан, Н. А. Шилов мураккаб химиявий реакцияларнинг кинети-касини яратиши билан, Н. Н. Семёнов занжирсимон реакциялар на-зариясини кашф қилиши билан, П. А. Ребиндер сирт тарангликни аниқлашнинг янги методини яратиши билан, Н. Д. Зелинский, М. М. Дубинин, А. И. Фрумкин, А. В. Киселевлар газларнинг ад-сорбция назарияларини яратиши билан, В. А. Қаргин полимер моддалар физик химиясини яратиши билан шу фаннинг ривожла-нишига катта ҳисса қўшдилар.

К. К. Гедройц тупроқнинг хусусиятларини ўрганиб, унинг ҳо-силдорлигини ошириш устида кўп ишлар қилди.

Физик химиянинг ривожланишида чет эллик олимларнинг ҳам ҳиссалари катта. Масалан, Я. Вант-Гофф, В. Оствальд эритмалар-га оид бир қанча қонунлар кашф этдилар. С. Аррениус электро-литик диссоциланиш назариясини яратди, П. Кюри, М. Складов-ская — Кюри радиоактивлик ҳодисаларини кашф қилдилар, В. Нернст термодинамиканинг учинчи қонунини яратишга муваффақ бўлди ва ҳоказо.

Ўзбекистонда физик химияни ривожлантиришда Н. А. Қолосов-ский, М. Н. Усанович, Х. Р. Рустамов, А. М. Муртазаев ва Б. Г. Запрометовлар ўз ишлари билан катта ҳисса қўшдилар. Академик Х. У. Усмонов ва унинг шогирдлари юқори молекуляр моддалар-нинг физик химиясини ўрганишда ҳамда янгиликлар яратишда катта ишлар қилмоқда.

ЎзССР Фаилар Академиясининг академиги М. Н. Набиев ва унинг шогирдлари минерал ўғитларнинг физик химиясини ўрга-нишда ҳамда уларни қишлоқ хўжалигида ишлатиб, юқори ҳосил олишда катта ишлар қилмоқдалар.

Ҳозирги вақтда физик химия фанининг ривожланишига юзлаб совет олимлари ўз ҳиссаларини қўшмоқдалар ва фанда эришилган ютуқларни халқ хўжалигининг барча тармоқларига татбиқ этмоқ-далар.

Қишлоқ хўжалигининг кўп соҳаларида, чунончи агрономияда, агрохимияда, тупроқшуносликда, зооинженерияда физик-химия-нинг замонавий анализ методларидан муваффақиятли фойдаланил-моқда. Масалан, хроматография, радиохромография, рентгеногра-фия, электрон микроскопия, инфрақизил спектроскопия, потенцио-метрия, криоскопия, фотометрия ва бошқа усуллар кенг қўлланил-моқда.

Физик химия материяни текширишнинг физика ишлаб чиққан назарий ва экспериментал методларидан кенг фойдаланади. Булар орасида газларнинг молекуляр кинетик назарияси, квантлар меха-никаси, химиявий термодинамика, нишонланган атомлар методла-ри айниқса аҳамиятлидир.

Физик химиянинг амалий аҳамияти ҳам катта. Масалан, қиш-лоқ хўжалигида самарали янги ўғитлар чиқариш, ўсимликларнинг касаллик ва зараркунандаларига қарши курашнинг химиявий

усулларни такомиллаштириш, тупроқнинг агрономик хусусиятларини яхшилаш ва бошқаларда физик химиянинг муҳим роли бор.

Текширишнинг энг янги физик химиявий методлари — рентгенография, электронмикроскопия, инфрақизил спектроскопия, термик анализ ва бошқалар ёрдамида тупроқдаги турли хил минералларнинг структураси ўрганилган. Колориметрия, электр юритувчи кучлар методи (рН-метрия), хроматография, нишонланган атомлар методи, аланга фотометрияси, рефрактометрия каби физик-химиявий анализ методларидан ўсимликларни, тупроқни, ўғитларни, заҳарли химикатлар ва бошқаларни анализ қилишда фойдаланилади.

1606. МОДДАНИНГ ТУЗИЛИШИ

Модданинг агрегат ҳолати

Табиатдаги барча моддалар шароитга қараб турли ҳолатда — қаттиқ, суюқ, газ ва плазма ҳолатида бўлади. Бу ҳолатлар модданинг *агрегат ҳолати* дейилади. Модданинг агрегат ҳолати уни ташкил этувчи заррачалар орасидаги масофага ва бу заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучининг катта-кичиклигига қараб аниқланади. Модданинг агрегат ҳолатига ташқи шароит — босим ва температура катта таъсир кўрсатади. Босим ва температура ўзгарганда моддани ташкил этувчи заррачалар орасидаги масофа ўзгариб, натижада модда аста-секин бир агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга ўтиши мумкин. Масалан, темир 1535°C га қадар қаттиқ ҳолатда бўлади, 1535°C да суюқ ҳолатга ўтади, қайнаш температурасидан юқори температурага қадар қиздирилганда эса буғга айланади, яъни газ ҳолатига ўтади.

Газ ҳолатидаги ҳавони компрессорларда юқори босимда ва паст температурагача совиштиш йўли билан суюқ ҳолатга ўтказиш мумкин. Химия заводларида ана шу йўл билан ҳаводан азот ва кислород ажратиб олинади.

Сув нормал атмосфера босимида 0°C га қадар қаттиқ ҳолатда (муз), 0°C билан 100°C орасида суюқ ҳолатда ва 100°C дан юқори температурада газ ҳолатида бўлади.

Баъзи моддалар ташқи шароит ҳар қанча ўзгартирилганда ҳам агрегат ҳолатини ўзгартирмайди. Масалан, кальций карбонат (CaCO_3) асосан қаттиқ ҳолатда бўлиб, уни суюқ ҳолатга ҳам, газ ҳолатига ҳам ўтказиб бўлмайди, чунки у қиздирилганда суюқланмасдан ва буғланмасдан тўғридан-тўғри кальций оксид билан углерод (IV)-оксидга ажралади. Моддаларнинг агрегат ҳолати ўзгарганда хоссалари ҳам қисман ўзгаради. Шунинг учун модданинг қандай шароитда қайси агрегат ҳолатда бўлишини билиш катта аҳамиятга эга.

Модданинг агрегат ҳолати заррачаларининг ҳаракатланиш характери билан бир-биридан фарқ қилади. Заррачаларининг энг тартибсиз ҳаракати плазма ҳолатидаги моддаларда бўлади. Плазма жуда юқори температураларда ҳосил бўлади, бунда модда молекула ёки атомларнинг ионлари ва электронлар аралашмасига айланади. Плазманинг ўзига хос хусусияти шундаки, у умуман электронейтралдир (мусбат зарядлар сони манфий зарядлар сонига тенг). Плазмани кўпинча зарядларининг ички тақсимланиши жи-

ҳатидан бир жинсли нейтрал деб бўлмайди. Шунинг учун унда адрядларнинг тебранма ҳаракати вужудга келиб, натижада плазма электромагнит тебранишлар манбаига айланади. Юқори температурага эга кўп космик жисмларда модда плазма ҳолатида бўлади, плазма термоядро процессларини ўрганиш пайтида лаборатория установакаларида ҳам ҳосил қилинади.

Моддаларнинг агрегат ҳолатини ўрганишни биз газ ҳолатини ўрганишдан бошлаймиз.

Газ ҳолати

Газ ҳолатида модданинг заррачалари (атомлар, молекулалар) орасидаги масофа анча катта бўлади. Шу сабабли айрим заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари жуда кам бўлиб, газ ҳолатидаги моддани исталганча сийраклаштириш ёки, аксинча, суюқ ёки қаттиқ ҳолатга ўтгунга қадар сиқиш мумкин. Модда газ ҳолатида икки, уч ва ундан кўп заррачалардан таркиб топган комплекслар ҳосил қилиши ҳам мумкин. Газ модда суюқ ҳолатга ўтказилганда унинг ҳажми минглаб марта камаяди. Бунда газ молекулаларининг ҳажми ўзгармайди, балки улар орасидаги масофа қисқаради холос.

Газларда молекулалар орасидаги масофа катта ва молекулаларнинг ҳажми жуда кичик бўлганлиги сабабли газларга оид қонуналарни келтириб чиқаришда газ молекулалари орасидаги ўзаро таъсир кучлари ва молекулаларнинг ҳажми ҳисобга олинмаган. Молекулалари орасидаги ўзаро таъсир кучини ва молекулалари ҳажминини ҳисобга олмаса ҳам бўладиган газлар идеал газ деб аталади. Асосий газ қонунлари ана шундай идеал газлар учун келтириб чиқарилган.

Газларга оид биринчи қонун газ ҳажмининг босимга боғлиқлигини ифодалайди:

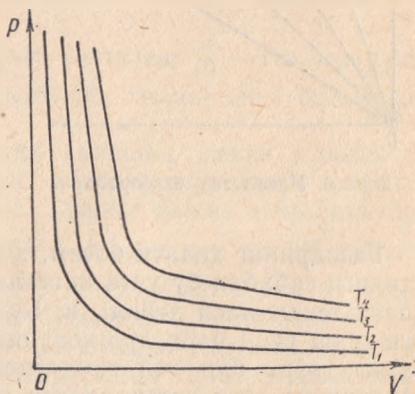
Ўзгармас температурада берилган миқдор газнинг ҳажми унинг босимига тескари пропорционал бўлади, яъни

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

буида, P — газнинг босими, V — ҳажми.

Бу қонунни биринчи марта 1662 йилда Бойль-Мариот таърифлагани учун *Бойль-Мариотт қонуни* дейилади.

Физик химияда қонун-қоидаларни ифодалашнинг график усулларидан ҳам кенг фойдаланилади. Босимнинг ҳажмга боғлиқлигини диаграммада тасвирласак, тенг томонли гипербола ҳосил бўлади (1-расм). Расмдаги гиперболалар турли темпера-



1-расм. Идеал газ изотермалари.

турадаги бир хил миқдор газга тааллуқлидир. Бу эгри чизиқлар идеал газнинг изотермалари дейилади.

Газларга онд иккинчи қонун *Гей-Люссак қонуни* дейилади ва у ўзгармас босимда температура ўзгарганда газнинг босими қандай ўзгаришини ифодалайди:

Ўзгармас босимда берилган миқдор газнинг ҳажми абсолют температурага тўғри пропорционал бўлади. Бу қонуinning математик ифодаси қуйидагича:

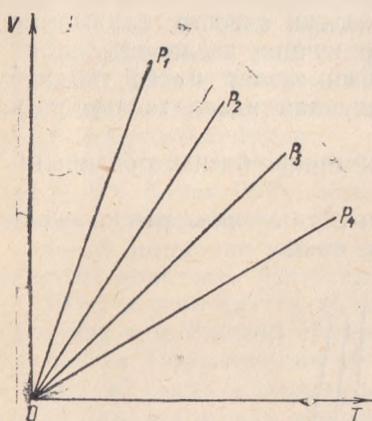
$$\frac{V}{T} = \text{const},$$

бунда T — абсолют температура ($273,16+t$).

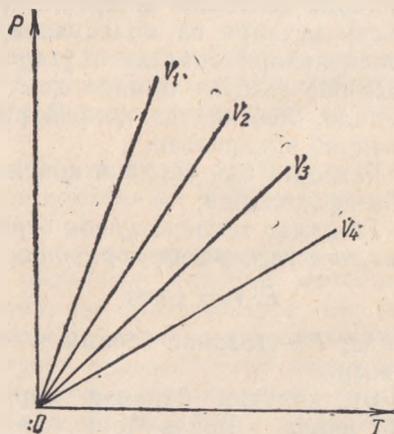
Агар ҳажм ўзгармас бўлса ўзгармас миқдордаги газнинг босими абсолют температурага тўғри пропорционал равишда ўзгаради:

$$\frac{P}{T} = \text{const}.$$

Гей-Люссак қонуни график тарзда координата бошидан чиқадиган тўғри чизиқлар тўплами билан ифодаланadi. Улар босим ўзгармас бўлганда идеал газ изобаралари (2-расм), ҳажм ўзгармас бўлганда эса изохоралари (3-расм) дейилади.



2-расм. Идеал газ изобаралари.



3-расм. Идеал газ изохоралари.

Газларнинг ҳолати босим, ҳажм ва температурага боғлиқ бўлганлиги сабабли бу учта катталикини ифодаловчи тенглама газнинг ҳолат тенграмаси дейилади. Бу тенграмани келтириб чиқариш ва тушуниш учун Авогадро қонунини ҳам билиш керак. Авогадро қонунинга кўра *бир хил температура ва бир хил босимдаги турли газларнинг тенг ҳажмлардаги молекулалар сони ўзаро тенг бўлади.*

Идеал газнинг ҳолат тенгламаси Бойль-Мариотт ва Гей-Люссак қонунларини бирлаштириб, Авогадро қонунини ҳисобга олиш йўли билан келтириб чиқарилган. У қуйидагича ифодаланади:

$$PV = nRT$$

Бу тенглама Менделеев—Клапейрон тенгламаси ҳам дейилади. Бунда n газнинг моллар сонини билдиради; R эса бир моль газга тегишли ўзгармас коэффициент бўлиб, унинг қиймати газнинг турига ва унинг мавжуд бўлиш шарт-шароитларига боғлиқ эмас. Бу коэффициент универсал газ доимийси дейилади; $R = \frac{PV}{T}$ ва босим ҳамда ҳажм қандай бирликларда ўлчанишига қараб қуйидаги қийматларга эга бўлади: $R = 0,08205$ л. атм/град·моль = 62400 мл·мм/град·моль = $8,313 \cdot 10^7$ эрг/град·моль = 8,313 Жоуль/град·моль = 1,987 кал/град·моль.

Менделеев — Клапейрон тенгламаси 1 моль учун ($n=1$) қуйидаги кўринишга эга:

$$PV = RT$$

Бу ерда V — бир моль газнинг ҳажми.

Бу тенгламага кирувчи катталиклардан иккитасининг қиймати маълум бўлганда учинчи катталиқни ҳисоблаб топиш мумкин.

Идеал газнинг ҳолат тенгламасини келтириб чиқаришда молекуланинг ҳажми ва молекулаларнинг ўзаро таъсир кучлари ҳисобга олинмаган. Реал газларга ўтилганда эса буларни эътиборга олиш керак бўлади.

Газ ва суюқликлар назариясини ривожлантиришга катта ҳисса қўшган голланд олими Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс идеал газнинг ҳолат тенгламасига баъзи ўзгартишлар киритиб, уни реал газлар учун татбиқ этса бўладиган ҳолга келтирди; шу сабабли бу тенглама Ван-дер-Ваальс тенгламаси дейилади:

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

бунда a — берилган газ учун ўзгармас катталиқ; $\frac{a}{V^2}$ — газ молекулаларининг ички ўзаро тортишув кучи бўлиб, газнинг ички босими дейилади;

b — молекуланинг ҳажмига боғлиқ катталиқ, лекин у молекула ҳажмига тенг эмас. b -нинг қиймати молекула ҳажмидан тахминан турт марта катта бўлиши аниқланган. Газнинг ҳажми кичрайган сари $\frac{a}{V^2}$ катталаша боради; V кичрайганда $V - b$ нинг ҳам нисбий қиймати катталашади. Аксинча, ҳажм катта бўлганда (паст босим ва юқори температураларда) a/V^2 нисбат кичик бўлади ва V нинг қиймати катталиги сабабли b ни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Катта ҳажм ва кичик босимларда Ван-дер-Ваальс тенгламасининг бу икки аъзосининг аҳамияти қолмаганлиги сабабли юқоридаги тенглама идеал газнинг ҳолат тенгламасига айланади.

Газларнинг молекуляр-кинетик назарияси. Газларнинг молекуляр-кинетик назариясига қуйидаги принциплар асос қилиб олинган:

1. Газ заррачалари тўхтовсиз бетартиб ҳаракатда бўлади. Заррачалар бир йўналишда ҳаракатланмайди, уларнинг ҳамма йўналишларда ҳаракатланиш эҳтимоллиги бир хил.

2. Заррачалар ҳаракатланаётганда эластик шарлар қонунига мувофиқ бир-бирига ва идиш деворларига урилади; бу тўқнашувларда энергия алмашинуви содир бўлмайди.

3. Заррачанинг бир тўқнашувдан иккинчи тўқнашувгача ўтган йўли (эркин ҳаракатланиш масофаси) заррачанинг ўлчамларидан анча катта бўлади. Шу сабабли заррачаларни массаси m бўлган математик нуқталар сифатида қараш мумкин.

Кинетик назарияга кўра газ босимини заррачаларнинг идиш деворларига урилишининг йиғиндисини дейиш мумкин. Умуман олганда, газ-молекулалари турлича тезлик билан ҳаракатланади, лекин ҳар қайси газ учун муайян температурада молекулаларнинг ўртача арифметик тезлиги ўзгармас катталиқдир. Ўртача арифметик тезлик u_a берилган температурадаги молекулалар тезликлари йиғиндисини барча молекулалар сонига бўлиш йўли билан топилади:

$$\bar{u}_a = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + \dots + u_n}{n}$$

Ҳисоблашларда, кўпинча, ўртача квадратик тезликдан фойдаланишга тўғри келади. Ўртача квадратик тезлик \bar{u} молекулалар тезликлари квадратининг йиғиндисини барча молекулалар сонига бўлиб, олинган натижани квадрат илдиздан чиқариш йўли билан топилади:

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

Газдаги молекулаларнинг бетартиб ҳаракатига механика қонуларини татбиқ этиб, босим билан ҳажми газ молекулалари ҳаракатининг ўртача квадратик тезлиги билан боғлайдиган асосий тенглама олинган:

$$PV = \frac{1}{3} Nm\bar{u}^2$$

бунда N — газдаги молекулалар сони, m — молекула массаси.

Бу тенглама моль газ учун қуйидагича ёзилади:

$$PV = \frac{1}{3} N_0 m\bar{u}^2$$

бунда N_0 — Авогадро сони.

Бу тенгламадан фойдаланиб, идеал газларга оид барча қонунларни келтириб чиқариш, молекуланинг кинетик энергиясини, газ молекулаларининг ўртача ҳаракатланиш тезлигини ва бошқа катталиқларни ҳисоблаб топиш мумкин.

Газлар аралашмаси. Табиатда ва техникада, кўпинча, газлар аралашмаси билан иш кўришга тўғри келади. Масалан, ўсимликни ҳайвонлар ҳаводан нафас олади, ҳаво эса газлар аралашмасидир. Тупроқдаги ҳаво ҳам азот, кислород, аргон, углерод (IV-оксид) каби газлар аралашмасидан иборат. Газлар аралашмасида илёт ва ўртача босимларда ҳар қайси газ ўзининг хоссаларини сиқлаб қолади. Газ аралашмалари учун парциал босимлар қонуни (*Дальтон қонуни*) катта аҳамиятга эга:

Газлар аралашмасининг умумий босими унинг таркибига кирувчи газлар парциал босимларининг йиғиндисига тенг. Аралашма таркибига кирувчи ҳар қайси газ аралашма турган ҳажмини мазаллаганда қанча босим кўрсатса, шу босим ана шу газнинг парциал босими дейилади.

Бу қонун қуйидагича ифодаланади:

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

Бу ифодага идеал газнинг ҳолат тенгламаси татбиқ этилса бўлади.

$$p = \frac{RT}{V} (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k) \text{ бўлади.}$$

Газлар аралашмасининг таркибини билган ҳолда, бу қонундан фойдаланиб, газлар аралашмасининг умумий босимини топиш мумкин.

Модданинг қаттиқ ҳолати

Қаттиқ модданинг тузилиши. Модданинг қаттиқ ҳолати агрегат ҳолатларнинг бири бўлиб, у атомларнинг (молекулалар, ионларнинг) геометрик жиҳатдан батартиб жойлашганлиги билан ажралиб туради. Қаттиқ ҳолатда модда заррачалари орасидаги масофа шу заррачаларнинг ўлчамларига деярли тенг бўлади. Шу сабабли заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари катта бўлгани учун қаттиқ ҳолатдаги моддалар муайян шакл ва ҳажмга эга бўлади.

Қаттиқ моддалар ички тузилишига, яъни заррачаларининг бири-бирига нисбатан қандай тартибда жойлашганлигига қараб кристалл ва аморф моддаларга бўлинади. Бир модданинг ўзи ҳам кристалл, ҳам аморф ҳолатда бўлиши мумкин (масалан, кристалл ҳолдаги кварц билан аморф ҳолдаги қумтупроқ), лекин кристалл ҳолат донмо аморф ҳолатга қараганда барқарор бўлади.

Модданинг аморф ҳолати шакли, оптик, механик, электр ва бошқа физикавий хоссаларининг анизотропияси (яъни йўналишга боғлиқ бўлмаслиги) ва суюқланиш температурасининг қатъий муайян бўлмаслиги билан характерланади.

Табиатда аморф ҳолатдаги моддалар кристалл моддаларга қараганда камроқ учрайди. Табиий ва сунъий смолалар донмо аморф ҳолатда бўлади. Аморф жисмларининг энг типик вакили одатдаги силикат шишадир, шу сабабли аморф ҳолат *шишасимон ҳолат* ҳам дейилади.

Аморф моддалар тузилиши жиҳатдан суюқликларга ўхшайди ва улардан заррачаларининг ҳаракатчанлиги жуда камлиги билан фарқ қилади. Шу сабабли аморф моддалар ўта совитилган суюқликларга ўхшатилади.

Кристалл ҳолатнинг асосий ташқи белгилари — модданинг аниқ муайян температурада суюқ ҳолатга ўтиши ва ташқи муайян геометрик шаклга эга бўлишидир. Ундан ташқари, кристаллнинг хоссалари (масалан, иссиқ ўтказувчанлиги) ҳамма йўналишда ҳам бир хил бўлавермайди.

Кристалл моддаларда заррачалар маълум тартиб билан жойлашган бўлади ва фазовий кристалл панжарани ҳосил қилади. Фазовий кристалл панжаранинг кўп марта такрорланиб, жисмнинг бутун ҳажмини ҳосил қиладиган қисми элементар ячейка дейлади.

Кристалл панжаралар заррачаларнинг фазода жойлашиш характери ва заррачалар орасидаги ўзаро таъсир турига қараб молекуляр, атомли, ионли ва металл кристалл панжараларга бўлинади.

Бу панжараларнинг ҳар бирига кристаллик қаттиқ жисмларнинг маълум типни мувофиқ келади.

Молекуляр кристалл панжарали моддаларда кристалл панжара тугунларида нейтрал молекулалар бўлади. Агар молекулалар қутбланган бўлса, улар бир-бирига қарама-қарши зарядланган қутблар билан ёндошиб туради. Молекулалар қутбланмаган бўлганда ҳам улар муайян тартибда жойлашган бўлади. Молекулаларнинг бундай жойлашувини қутичага тўлдириб қўйилган стол теннис шарчаларининг жойлашувига ўхшатиш мумкин. Бундай кристалл панжарада молекулалар ўзаро вандерваальс кучлари тўфайлигина тортишиб туради. Шу сабабли молекуляр панжара анча бўш ва унда молекулалар ўз хоссаларини сақлаб қолган бўлади. Азот, водород, кислород каби газлар паст температурадан қаттиқ ҳолатга ўтганида молекуляр кристалл панжара ҳосил қилади. Осон суюқланадиган кўпчилик органик моддалар кристаллари ҳам молекуляр панжарали бўлади.

Кристалл панжаранинг иккинчи типни ионли кристалл панжарадир. Ионли кристалл панжара ионлардан таркиб топган бўлади. Масалан, натрий хлорид (ош тузи) кристалл панжарасини олиб кўрайлик. Унда ҳар қайси натрий иони олти хлор иони билан, ҳар бир хлор иони эса олти натрий иони билан қўраб олинган (4-расм). Натрий иони мусбат, хлор иони эса манфий зарядли бўлгани учун бу зарядланган заррачалар ўзаро электростатик кучлар билан тортишиб туради, демак, бундай моддалар молекулаларида ионли боғланиш мавжуд бўлади. Ион панжарали моддаларнинг суюқланиш температураси юқори бўлади. Деярли барча тузлар, баъзи оксидлар ва асосларнинг кристалл панжаралари ионли бўлади.

Атомли кристалл панжара ҳосил қилган моддаларда панжара ўзаро пухта ковалент боғланиш билан боғланган электронейтрал атомлардан таркиб топган бўлади. Масалан, олмоснинг кристалл

панжараси атомли панжарадир. Унда ҳар қайси углерод атоми бошқа тўртта углерод атоми билан боғланган. Ковалент боғланиш анча пухта бўлганлиги сабабли бундай кристаллар жуда қаттиқ, суюқланиш температураси юқори бўлади.

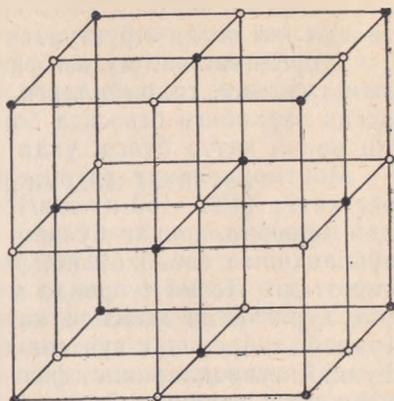
Металл кристалл панжарада мусбат ионлар тебраниб туради: мусбат ионлар орасида эркин электронлар барча йўналишларда ҳаракатда бўлади. Бу электронлар панжара ичида бир иондан иккинчисига бемалол ўтиб юрганлиги сабабли эркин электронлар дейилади. Металлнинг электр, иссиқлик ўтказувчанлиги, магнит хоссалари ва металллар учун хос бошқа хусусиятлар ана шу эркин электронлар туфайлидир. Электронлар бир атомдан иккинчи атомга ўтиб юриб, гўё уларни ўзаро боғлайди, бундай боғланиш ҳам анчагина пухта бўлганлиги сабабли ҳар қандай деформацияга бардош беради. Шунинг учун металлларни болғалаш, юпқа лист қилиб ёйиш, ингичка сим тарзида чўзиш мумкин, бунда унинг ички тузилиши ўзгармайди.

Кристаллнинг ҳар бир заррачасини (молекула, атом ёки иони) қўришаб турадиган ва у билан ўзаро таъсирлашадиган заррачалар сони шу кристалл панжаранинг *координацион сони* дейилади. Координацион сон, одатда, 3, 4, 6 ва 8 га тенг бўлади. Кристалл панжарани ҳосил қилувчи ионларнинг ўлчамлари бир-биридан қанча кам фарқ қилса, панжаранинг координацион сони шунча катта бўлади ва масала, металлларда 12 гача етиши мумкин.

Кристалл панжаранинг пухталиги ва барқарорлиги уни ҳосил қилувчи ионлар, атомлар ёки молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучларига боғлиқ бўлади. Заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари муайян миқдор энергия билан характерланади, бу энергия кристалл панжаранинг энергияси дейилади. Панжара энергияси қанча катта бўлса, кристалл панжара шунча пухта бўлади.

Тупроқ таркибида қаттиқ кристалл моддалар— гилсимон минераллар кўп бўлади. Гилсимон минералларнинг сони жуда кўп, лекин тупроқда энг кўп учрайдиган ва унинг унумдорлигига таъсир этадиган минераллар, асосан, уч гурппага бўлинади: каолинит, монтмориллонит ва гидрослюда группалари.

Гилсимон минераллар бир-биридан, асосан, тузилиши билан фарқ қилади. Турли гилсимон минералларнинг кристалл панжараси бир хил элементар структура бирликларидан тузилган, бу бирликлар кремний ва кислород, шунингдек алюминий, кислород ва водород атомларидан таркиб топган бўлади. Бундан ташқари, гилсимон минераллар таркибига темир, калий, магний, марганец



4- расм. NaCl нинг кристалл панжараси.

ва бошқа элементлар ҳам кириши мумкин. Гилсимон минераллар, асосан қатламли структурага эга бўлади.

Тупроқнинг энг муҳим физик-химиявий ва сув хусусиятлари — ютиш сифими, гидрофиллиги, ёпишқоқлиги, муҳити унинг минерологик таркибига бевосита боғлиқ бўлади. Тупроқнинг ютиш сифими қанча катта бўлса, унда озиқ элементлар шунча кўп бўлади.

Монтмориллонит группасидаги минералларнинг ютиш сифими энг катта (100—150 мг-экв/100 г) бўлгани сабабли тупроқда бундай минералларнинг бўлиши зарурий озиқ элементларнинг кўп тупланишига сабаб бўлиб, ўсимликларнинг ўсишига ижобий таъсир этади. Лекин тупроқда монтмориллонит жуда кўп бўлса, тупроқ қуриганида юзасида қаттиқ қатлам ҳосил бўлади, сўнгра у ёрилиб, тупроқнинг сув сингдирувчанлиги турлича бўлиб қолади. Бундай тупроқларнинг физика-химиявий хоссаларини яхшилаш учун улар таркибидаги гумус миқдорини ошириш керак.

Каолинит группасидаги минераллар тупроққа салбий таъсир этади. Каолинитнинг ютиш сифими кичик (7—10 мг-экв/100 г) лиги сабабли таркибида шундай минераллар кўп бўлган тупроқнинг унумдорлиги паст бўлади. Таркибида каолинит кўп бўлган тупроқларга калий ва бошқа асослар қўшилганда тупроқнинг хоссалари яхшиланади.

Гидрослюда группасидаги минераллар таркибида ўсимлик осон ўзлаштирадиган калий кўп (6—7% гача), шунинг учун таркибида гидрослюда минераллар кўп бўлган тупроқларга калийли ўғитлар солишнинг ҳожати қолмайди. Тупроқ таркибидаги минераллар, асосан, рентгенструктура анализи ёрдамида аниқланади.

Модданинг суюқ ҳолати

Модданинг суюқ ҳолати исталган босим ва температурада муайян ҳажми эгаллаши билан газ ҳолатидан фарқ қилади, яъни босим ва температура ўзгарганда суюқликнинг ҳажми деярли ўзгармайди. Моддалар суюқ ҳолатда оқувчан бўлади ва қандай идишга солинса шу идишнинг шаклини олади. Суюқликлар сиқилнишга ҳам, тортилишга ҳам қаршилиқ кўрсатади, уларнинг молекулалари фазода маълум тартибда жойлашишга ҳаракат қилади. Демак, суюқликлар хоссаларига кўра қаттиқ жисмлар билан газлар ўртасида ораллиқ ҳолатни эгаллайди.

Суюқликларнинг ички тузилиши газлар ва кристалларнинг ички тузилишига қараганда анча мураккаб. Суюқликларда молекулалар орасидаги масофа шу қадар кичикки, суюқликнинг хоссалари кўп жиҳатдан молекулаларининг ҳажмига ва улар орасидаги ўзаро тортишув кучига боғлиқ, газларда эса бу омилларни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Қутбланган суюқликларнинг хоссалари юқорида айтилганлардан ташқари, турли молекулаларнинг айрим қисмлари орасидаги ўзаро таъсирга ҳам боғлиқ. Қутбланган молекулалар бир-бирига турли ишорали қутблари билан яқинлашганда ўзаро тортилиб икки ва ундан ортиқ молекуладан иборат комплекслар ҳосил қилади. Бундай комплекслар ҳосил бўлиш ҳо-

дисаси ассоциланиш дейилади. Ассоциланган суюқликлар жумласига сув, спиртлар, ацетон, суюқ аммиак ва бошқалар киради. Ассоциланганда буғланиш иссиқлиги кўпаяди, суюқликнинг учувчанлиги камаяди. Температура кўтарилиши билан суюқликларнинг ассоциланиш даражаси камаяди.

Сирт таранглик ва уни аниқлаш усуллари

Суюқлик молекулалари орасида ўзаро тортишув кучлари таъсир этиб туради. Суюқлик ичидаги молекула ҳамма томондан бошқа молекулалар билан қуршаб олинганлиги сабабли унга таъсир этадиган тортишув кучлари ўзаро мувозанатлашган бўлади. Суюқлик сиртидаги молекулаларга эса фақат пастки ва ён томондан тортишув кучлари таъсир этади. Суюқликка ташқаридан таъсир этувчи кучлар эса тортишув кучларига нисбатан жуда кичик бўлганлиги сабабли сиртдаги молекулалар гўё суюқлик ичига тортилгандек бўлади. Шу сабабли ҳар қандай суюқлик ўз сиртини кичрайтиришга интилади, яъни суюқлик сирти қанча кичик бўлса, унинг ҳолати шунча барқарор бўлади. Суюқлик томчисининг шар шаклида бўлишига сабаб ана шундир, чунки шарнинг сирти берилган ҳажмда энг кичик бўлади. Суюқлик сиртини ошириш учун ташқаридан иш сарфлаш керак, яъни унинг сирт таранглик кучини энгиш керак.

Суюқлик сиртини 1 см² га ошириш учун сарфлаш лозим бўлган иш сирт таранглик коэффициентини ёки тўғридан-тўғри сирт таранглик дейилади. Сирт таранглик грекча σ (сигма) ҳарфи билан белгиланади. Сирт таранглик Мдж/м² ёки ми/м ларда ўлчанади.

Суюқликларнинг сирт таранглиги суюқликнинг табиатига ва температурага боғлиқ бўлади.

Баъзи суюқликларнинг 20°C даги сирт таранглиги

Модда	δ мн/м	Модда	δ мн/м
Диэтил эфир	16,5	Бензол	28,9
Этил спирт	22,3	Анилин	40,8
Сирка кислота	23,5	Глицерин	63,0
		Сув	72,7
Углерод тетрагидрид	26,8	Симоб	471,6

Температура ортиши билан моддаларнинг сирт таранглиги камаяди. Мисол тариқасида сувнинг турли температуралардаги сирт таранглик қийматларини келтирамиз:

Температура, °C	0	10	20	30	60	80
σ , мн/м	75,6	74,2	72,7	71,2	66,2	62,5

Суюқликда эриган моддалар ҳам унинг сирт таранглигини ўзгартиради. Суюқликнинг сирт таранглигини оширадиган моддалар *сирт-актив*, сирт таранглигини камайтирадиганлари эса *сирт-но-актив* моддалар дейилади. Сирт тарангликни аниқлашнинг кўп қўлланиладиган усуллари капилляр кўтарилиш усули ва сталагмометрия (томчиларни санаш) усулидир.

Суюқликнинг капилляр ичида кўтарилиш усули ҳўллайдиган суюқликларнинг сирт таранглик туфайли капиллярда кўтарилишига асосланган. Капилляр суюқликка ботирилганда суюқлик капилляр деворларини ҳўллаб, сирт таранглик кучи туфайли юқорига кўтарилади. Суюқликнинг капилляр найда кўтарилиш баландлиги h , найнинг радиуси r ва суюқлик зичлиги d бўлса, унинг сирт таранглиги σ ушбу формуладан топилади:

$$\sigma = \frac{1}{2} rh dg$$

бунда, g — оғирлик кучи тезланиши.

Бу формуладан яна шу нарса ҳам кўринадики, капиллярнинг радиуси қанча кичик бўлса, суюқлик шунча баланд кўтарилади. Қишда тупроқ эзилиб, зичлашганлиги сабабли, радиуси кичик капиллярлар кўпайиб кетади ва қиши билан тупроқда тўпланган сув баҳорда шу капиллярлар орқали тез кўтарилиб, буғланиб кетади. Тупроқда намликни сақлаб қолиш учун ер эрта баҳорда боронланади. Бунда капиллярлар бузилиб, сувнинг буғланиши камаяди. Натижада тупроқда намлик кўп сақланиб қолади ва экинлардан яхши ҳосил олинади.

Сталагмометрия (томчиларни санаш) усули. Капилляр учидан оқиб тушаётган суюқлик томчиси сирт таранглик кучи таъсирида шар шаклини олади. Томчининг массаси сирт таранглик кучини енггандагина томчи узилиб тушади. Бу усулда сирт тарангликни аниқлаш учун муайян ҳажмдаги сталагмометрдан аввал сув, сўнгра текшириладиган суюқлик томчилатиб туширилади. Сув томчилари сони (n_0) ёзиб олинади. Сирт таранглик ушбу формулага кўра ҳисобланади:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0 d}{n d_0}$$

Бу формуладаги сувнинг зичлиги (d_0), текшириладиган суюқлик зичлиги (d) ва тоза сувнинг сирт таранглиги (σ_0) тажриба температура-сида жадвалдан олинади.

Суюқликларнинг қовушоқлиги. Суюқ ҳўлатдаги модда заррачалари доимо бир-бирига тегиб туради. Шу сабабли суюқлик қатламлари ҳаракатланганда катта ички ишқаланиш вужудга келади. Бундай ички ишқаланиш молекулалар орасидаги ўзаро тортинув кучларига боғлиқ бўлади ва суюқликнинг қовушоқлиги дейилади.

Суюқликларнинг қовушоқлиги температурага қараб ўзгаради: температура пасайганда қовушоқлик жуда ортиб кетади. Қовушоқлик пуазларда (1пуаз=1 г/см·сек) ёки сантипуаз ва микропуазларда ўлчанади.

Қовушоқлик (η) билан суюқликнинг солиштирма ҳажми орасидаги боғланиш А. И. Бачинский формуласи билан ифодаланади:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}$$

бунда v — суюқликнинг солиштирма ҳажми.

1-жадвал

Сувнинг қовушоқлиги

Температура, °С	Қовушоқлик, паскаль-секунд	Температура	Қовушоқлик паскаль-секунд
0	0,00178	40	0,00066
15	0,00113	60	0,00048
20	0,00100	80	0,00035
25	0,00089	100	0,00029

c ва ω — температурага ҳам, босимга ҳам боғлиқ бўлмаган ўзгармас катталиклар. Физик маъноси жиҳатдан ω Ван-дер-Ваальс тенгламасидаги ўзгармас катталик b га ўхшайди. Демак, $v - \omega$ суюқликнинг «эркин ҳажмини» билдиради. Температура кўтарилганда молекулалар орасидаги масофа катталшиб, суюқликнинг ҳажми ортади; бунда, юқоридаги формулага кўра, қовушоқлик камаяди. Қовушоқлик вискозиметр ёрдамида ўлчанади. Қовушоқликка тескари катталик ($1/\eta$) *оқувчанлик* дейилади. Қовушоқликни билиш табиатда, тирик организмларда содир бўладиган кўпгина муҳим процессларнинг қандай боришини аниқлашда, сапоатда содир бўладиган процессларни билишда муҳим аҳамиятга эга.

Суюқликларнинг буғланиши ва қайнаши

Суюқликда молекулалар доимо ҳаракатда бўлади, лекин молекулаларнинг ҳаракат тезлиги бир-биридан фарқ қилади. Суюқликнинг сиртқи қаватидаги молекулалар тезлиги ва, демак, кинетик энергияси катта бўлганда молекулалараро тортишув кучларини енгиб, суюқлик устидаги фазога ажралиб чиқиши мумкин. Бунда суюқлик буғланади. Суюқликнинг буғланиши температурага боғлиқ. Паст температураларда суюқлик молекулалари орасидаги ўзаро тортишув кучлари молекулаларнинг ўртача кинетик энергиясидан анча катта бўлади ва шу сабабли жуда кам молекулаларгина суюқликдан ажралиб чиқа олади. Температура кўтарилиши билан суюқлик молекулаларининг ҳаракатланиш тезлиги ва, демак, кинетик энергияси ортиб бориб, суюқликдан тобора кўпроқ молекулалар ажралиб чиқа бошлайди. Суюқлик буғланганда энг тез ҳаракатланаётган, кинетик энергияси кўп молекулалар чи-

қиб кетиши сабабли суюқлик совийди. Суюқликнинг сирти қанча катта бўлса, ундан шунча кўп молекулалар ажралиб чиқари, яъни буғланиш тезлашади. Суюқликнинг буғланишига ташқи босим маълум даражада қаршилиқ кўрсатади, яъни босим катта бўлса, буғланиш камаяди, чунки ташқи фазога ажралиб чиқиш учун молекулалардан кўп куч талаб қилинади.

Агар суюқлик берк идишда турган бўлса, суюқликдан чиқаётган молекулалар бир-бирига ва идиш деворларига урилиб яна суюқликка қайтиб тушиши мумкин. Дастлаб, суюқлик буғланган сари буғдаги молекулалар концентрацияси ортиб боради ва натижада суюқликка қайтиб тушадиган молекулалар сони ҳам кўпаяди. Маълум вақтдан кейин суюқликдан чиқиб кетаётган молекулалар сони суюқликка қайтиб тушаётган молекулалар сонига тенглашади, яъни мувозанат қарор топади. Суюқлик билан мувозанатда бўлган бундай буғ *тўйинган буғ*, у кўрсатадиган буғ босими эса суюқликнинг *тўйинган буғ босими* дейилади. Тўйинган буғ босими идишдаги суюқликнинг температурасига боғлиқ бўлади. Ҳар қандай модданинг ўзгармас температурадаги тўйинган буғ босими шу модда учун хос ўзгармас катталиқдир.

Суюқликнинг буғ босими ташқи босимга тенглашганда фақат суюқликнинг эркин сиртидан молекулалар ажралибгина қолмай, балки унинг бутун ҳажмида буғ пуфакчалари ҳосил бўла бошлайди ва суюқликдан ажралиб чиқади. Бундай процесс *суюқликнинг қайнаши* дейилади. Суюқликнинг буғ босими ташқи босимга тенглашгандаги температура суюқликнинг *қайнаш температураси* дейилади. Ташқи босим ўзгарганда суюқликнинг қайнаш температураси ҳам ўзгаради, ташқи босим камайган сари суюқлик ҳам пастроқ температурада қайнай бошлайди. Буғ босими атмосфера босимига тенг бўладиган температура *нормал қайнаш температураси* дейилади.

Суюқлик буғланганда иссиқлик ютилади. 1 г суюқлик мувозанат ҳолатида буғланганида ютиладиган иссиқлик *солиштирма буғланиш иссиқлиги*, 1 моль суюқлик буғлангандагиси эса моляр буғланиш *иссиқлиги* дейилади. Турли суюқликларнинг солиштирма буғланиш иссиқлиги турлича бўлади, шу сабабли таққослаш мақсадида кўпроқ моль буғланиш иссиқлигидан фойдаланилади. Турли суюқликларнинг атмосфера босимида қайнаш температурасидаги моляр буғланиш иссиқлиги $L_{қайн.}$ уларнинг абсолют шкала бўйича олинган қайнаш температурасига ($T_{қайн.}$) тўғри пропорционал бўлади:

$$L_{қайн.} = K_{қайн.} T_{қайн.}$$

бунда $K_{қайн.}$ пропорционаллик коэффициентини бўлиб, кўпчилик суюқликлар учун тахминан 21 — 22, агар буғланиш иссиқлиги кал/г ҳисобида олинса $K_{қайн.} \cong 21$ га тенг; агар $L_{қайн.}$ жоуллар билан ифодаланса, $K_{қайн.} \cong 87,9$ га барабар бўлади:

$$L_{қайн.} : T_{қайн.} \cong 87,9$$

га тенг. Бу тенглик *Трутон қoidаси* дейилади ва амалий ҳисобга нларда кўп фойдаланилади.

Сув молекулаларининг тузилиши

Сув ўсимлик ва ҳайвонлар организми ҳамда уларнинг нормал ҳаёт кечириши учун жуда муҳим модда ҳисобланади. Инсон организмда кишининг ёшига қараб 50—70% миқдорда сув бўлади. Баъзи жониворларнинг 98 проценти сувдан иборат. Сабзавот ва мевалар таркибида 80 процентгача сув бўлади. Сув оқсил коллоидлари таркибига киради ва тирик ҳужайра ҳамда туқималарнинг тузилишида бевосита иштирок этади, Шу сабабли сувнинг хоссаларини ва ички тузилиш хусусиятларини ўрганишнинг аҳамияти катта.

Ўтган асрнинг охирларида суяқ ҳолдаги сув оддий H_2O молекулалар билан бир қаторда қушалоқ $(H_2O)_2$, учламчи $(H_2O)_3$ ва ундан мураккаб заррачалардан таркиб топган ассоциатлардан иборат деб ҳисобланар эди. Лекин бу тажрибада тасдиқланмади. Кейинги вақтларда рентгеноструктура анализи суяқ сувда молекулалар маълум даражада тартиб билан жойлашганлигини кўрсатди. Одатдаги ва юқори температураларда бундай тузилиш кварцнинг структурасига ўхшаб кетади, $4^{\circ}C$ дан паст температурада сувнинг зичлиги камайиб, одатдаги музнинг структурасига ўхшаб қолади. Ҳозирги пайтда суяқ сувни ўзаро тетраэдрик боғланган молекулалар бирлашмаси билан қисман ёки батамом эркин молекулалардан таркиб топган дейиш мумкин. Бундай бирлашган молекулалар (улар ўзаро водород боғланиш орқали бириккан) айниқса сувнинг муз ҳолатида кўпроқ бўлади. Музнинг температураси $0^{\circ}C$ га қадар кўтарилганда, яъни у эрий бошлаганда, иссиқлик ҳаракати туфайли сув молекулалари орасидаги водород боғланишлар узила бошлайди. Лекин $0^{\circ}C$ ва ундан юқори температураларда иссиқлик ҳаракати энергияси муз кристалли молекулалари орасидаги барча водород боғланишларни узишга етарли бўлмайди. Сувда динамик мувозанат қарор топади, бунда эркин молекулалар билан бир қаторда ўзаро водород боғланиш орқали боғланган молекулалар ҳам бўлади. Муз эриганда иссиқлик ютилади, унинг асосий қисми ана шу водород боғланишларни узишга сарфланади. Муз эриганда ҳажм кичраяди, бу эса сув молекулаларининг муздаги зичлиги суяқ сувдаги зичлигидан кичик эканлигини кўрсатади. Муз структурасида ҳар қайси молекула ўзига энг яқин бошқа тўртта молекула билан водород боғланиш орқали боғланиб, тетраэдрик структура ҳосил қилади. Бундай структура ғовак бўлади, муз эриганда эса бундай структура бузилади, шу сабабли муайян миқдордаги сув музлаганда унинг ҳажми катталашади. Сувнинг зичлиги музнинг зичлигидан катта бўлади ва $4^{\circ}C$ да максимум қийматга етади.

Сувнинг табиатдаги энг муҳим хусусияти унинг бошқа моддаларни ўзда эритишидир. Ўсимликлар ҳам озиқ моддаларнинг кўпчилигини, асосан, сувда эриган ҳолда ўзлаштиради.

Турли агрегат ҳолатдаги моддаларда химиявий боғланиш турлари

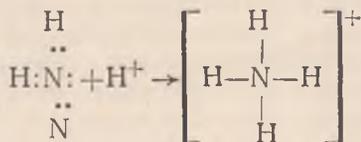
Моддалардаги химиявий боғланиш турлари, асосан, модданинг агрегат ҳолатига эмас, балки шу модда қандай элементлардан таркиб топганлигига, уларнинг қутбланганлик даражасига, электр-манфий ёки электрмусбатлигига қараб аниқланади.

Химиявий боғланишнинг асосий турлари иккита — ионли ва ковалент боғланиш. *Ионли боғланишда* (бундай боғланиш электронвалент боғланиш ҳам дейилади) электрон бир атомнинг электрон қаватидан иккинчи атомнинг электрон қаватига ўтади. Масалан, ош тузи молекуласи ҳосил бўлишида натрийнинг ташқи қаватидagi электрон хлор атомига ўтиб, натижада натрий атоми мусбат, хлор атоми эса манфий зарядланади. Бундай боғланиш атомларнинг 8 электронли барқарор ташқи қават ҳосил қилишга интилишидан келиб чиқади. Ион боғланиш содир бўлиши учун ўзаро бирикаётган атомларнинг электронга мойиллиги бир-биридан кескин фарқ қилиши керак. Ҳақиқий ион боғланишли химиявий бирикмаларнинг сони унчалик кўп эмас. Ҳақиқий ковалент боғланишли (атом боғланиш ҳам дейилади) химиявий бирикмаларнинг сони эса жуда кўп. *Ковалент боғланишда* бирикаётган атомларнинг иккаласи ҳам маълум сондаги электронларини бериб, умумий электрон жуфт ҳосил қилади. Бу электронлар жуфти иккала атомга ҳам тааллуқли бўлиб, уларни боғлаб туради.

Бирикмаларнинг жуда кўпчилигида юқорида айтилган икки тип боғланишлар ўртасида оралиқ ҳолатни эгаллайдиган боғланишлар бўлади. Бундай боғланишлар қутбלי ёки ковалент қутбли боғланишлар дейилади.

Уларда электронлар жуфти атомлардан бирига томон кўпроқ яқинлашган бўлади. Бундай боғланишли молекулаларга HF, HCl ва бошқа молекулалар мисол бўла олади (боғловчи электронлар жуфти F, Cl атомларига яқин жойлашган).

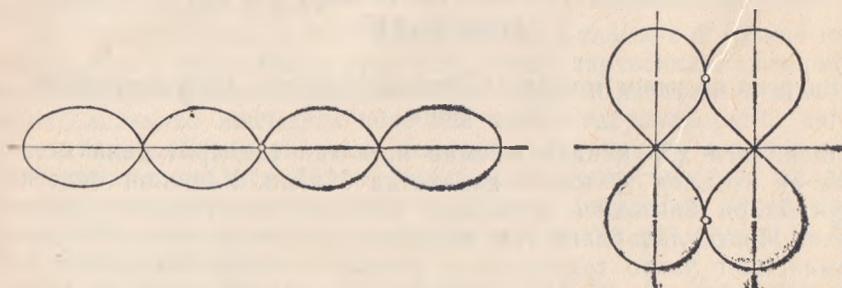
Ковалент боғланиш ҳосил бўлишида умумий электронлар жуфти иккала атомнинг электронлари ҳисобига эмас, балки битта атомнинг эркин электронлари жуфти ҳисобига вужудга келиши ҳам мумкин, масалан:



Бундай боғланиш *координацион* ёки донор-акцептор боғланиш дейилади. Боғланиш ҳосил бўлиши учун ўзининг электронларини берган атом ёки ион донор, «бегона» электрон жуфтдан умумий фойдаланаётган атом эса акцептор дейилади. Донор-акцептор боғланиш комплекс бирикмаларда кўпроқ учрайди.

Атомлар ўзаро бирикканда уларнинг электрон булутлари бир-бирини маълум даражада қоплайди, яъни бир-бирига «сингиб кетади». Электрон булутлар бир-бирини қанча кўп қопласа, боғла-

ини шунча пухта бўлади, Бундан ташқари, электрон булутлар бир-бирини атомларнинг бирикиш йўналиши, яъни боғланиш чизиги бўйича қопласа, боғланиш пухта бўлиб, δ -боғланиш дейилади. Агар электрон булутлар бир-бирини боғланиш чизигига перпендикуляр йўналишда қопласа, боғланиш анча бўш бўлади ва у π боғланиш (5-расм) дейилади, π -боғланиш атомлар орасида

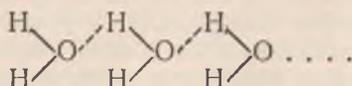


5-расм. π ва δ боғланишлар схемаси.

қаррали боғланиш (масалан, $\text{HC}\equiv\text{CH}$) бўлган ҳолларда кузатилади.

Боғланишлар ҳосил бўлишида электронлар иштирок этмайдиган ҳоллар ҳам бор. Булардан биз водород боғланишни мисол келтирамиз. Водород боғланишни дастлаб 1887 йилда рус химиги М. А. Ильинский кашф этган. У гидроксил группа OH таркибига кирувчи водород бошқа молекуланинг кислороди билан боғланиши мумкинлигини аниқлади. Водород боғланишнинг табиати ҳали ўзил-кесил аниқланган эмас. Лекин бу боғланишнинг сабаби водород атомининг ядроси — протон ниҳоятда кичик, унинг сиртидаги мусбат заряд зичлиги эса жуда катта эканлигидан бўлса керак, деб тахмин қилинади. Водород боғланиш водороднинг иккита электрманфий атом билан (F , O , N , баъзан Cl ва S) ўзаро таъсирлашуви натижасида вужудга келади. Молекулалараро ва ички молекуляр водород боғланишлар бўлади. Ички молекуляр боғланишда водород битта молекула ичидаги икки атомни ўзаро боғлайди.

Молекулалараро водород боғланиш ковалент боғланган протоннинг бошқа молекуладаги атомининг эркин электронларига тортилишидан вужудга келади. Масалан, сув молекуласида водород боғланиш мавжуд



Водород боғланиш нормал боғланишга нисбатан жуда бўш, масалан, сув бугланганда бу боғланишлар узилади. Лекин шунга қарамай, водород боғланиш бирикмаларнинг физик хоссаларига катта таъсир этади. Сув ва спиртларнинг ассоциланганлиги ва шу сабабли нисбатан юқори температурада қайнаши водород боғла-

Таш туфайлидир. Органик бирикмаларнинг молекулалари орасида ҳам купинча водород боғланиш вужудга келади. Оқсиллар, нуклеин кислоталар ва полисахаридларнинг структурасида водород боғланиш, айниқса, катта роль ўйнайди.

II-боб. ХИМИЯВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА ВА ТЕРМОХИМИЯ АСОСЛАРИ

Энергия ва унинг мавжуд бўлиш формалари. Термодинамика фани

Оламдаги ҳар қандай жисмда исталган температурада молекула ва атомлар тўхтовсиз ҳаракатда бўлади. Уларнинг кинетик энергиялари йиғиндиси жисмнинг иссиқлик энергиясини ташкил этади. Молекулалардаги ёки жисмнинг кристалл панжарасидаги атомларнинг ўзаро таъсирлашув потенциал энергияси унинг химиявий энергия запасидир. Умуман, содда қилиб айтганда, кинетик энергия — жисмнинг ҳаракатдаги иш бажариш энергияси, дейиш мумкин. Энергиянинг бу икки тури — кинетик ва потенциал энергия бир-бирига ўтиб туриши мумкин. Масалан, бирор жисм кўчорига кўтарилганда унинг кинетик энергияси камайиб, потенциал энергияси ортади. Бунда ернинг тортиш кучига қарши иш бажарилган сари, кинетик энергия потенциал энергияга айлана боради.

Биз кундалик турмушда доимо бир турдаги энергиянинг бошқа турдаги энергияга айланишига дуч келаемиз. Масалан, металл пармаланганда парма қизийди — механик энергиянинг бир қисми иссиқлик энергиясига айланади, электр токи моторни ҳаракатга келтиради — электр энергияси механик энергияга айланади, кўмир ёқилганда химиявий энергия иссиқлик ва ёруғлик энергиясига айланади ва ҳоказо. Аммо бунда бир турдаги энергиянинг қанча миқдори иккинчи турдаги энергияга айланганини била олмаймиз. Буни билишда бизга термодинамика ёрдам беради.

Термодинамика турли процессларда энергиянинг бир турдан иккинчи турга ва системанинг бир қисмидан иккинчи қисмига ўтишини, шунингдек, берилган шароитда процессларнинг ўз-ўзича сориш йўналиши ва чегарасини ўрганадиган фандир. Атроф-муҳитдан фикран ажратилган жисм ёки ўзаро таъсир этадиган жисмлар тўплами термодинамикада *система* дейилади. Термодинамик системанинг бир ҳолатдан бошқа ҳолатга ўтиши термодинамикада *процесс* дейилади. Термодинамика грекча «терме» ва «динамис», яъни «иссиқлик» ва «иш» сўзларидан олинган бўлиб, температура, иссиқлик ҳамда иссиқлик ва ишнинг бир-бирига айланиши ҳақидаги фандир. Демак, биз термодинамикани ўрганиш учун иссиқлик ва ишнинг ўзи нима эканлигини билиб олмоғимиз зарур.

М. В. Ломоносов — иссиқликнинг механик назарияси асосчиси. Ўзоқ вақтларга қадар иссиқликнинг табиати ҳақида икки хил фикр ҳукм суриб келди. Биринчи гипотезага кўра жисм қиздирил-

ганда у иссиқлик олади, совитилганда эса иссиқлик беради. яъни қизиган жисм шу жисм моддаси билан иссиқлик аралашмасидан иборат. Бошқача айтганда, иссиқлик ҳам модда. У исталган жисмга кира олади ва ундан чиқа олади. Бу фикрни 1613 йилда илгари сурган Галилей иссиқлик моддасига флогистон, яъни теплород деб ном берди. Унинг фикрига кўра флогистон жисмлар орасида турлича тақсимланади. Жисмда у қанча кўп бўлса, жисм температураси шунча юқори бўлади.

Иккинчи гипотезани 1620 йилда инглиз философи Ф. Бэкон илгари сурди. У болға билан урилганда темир парчасининг қизишига ва жисмлар бир-бирига ишқаланганда учқун ҳосил бўлишига асосланиб, иссиқлик жисмдаги ниҳоятда майда заррачаларнинг ички ҳаракатидан иборат ва жисм температураси ундаги заррачаларнинг ҳаракат тезлиги билан аниқланади, деган хулосага келди. Бу назария фақат иссиқликнинг механик назарияси деган ном олади. Уни асослаш ва ривожлантиришга гениал рус олими М. В. Ломоносов катта ҳисса қўшди.

«Жуда яхши маълумки,— деб ёзган эди М. В. Ломоносов,— иссиқлик ҳаракат туфайли вужудга келади: қўл бир-бирига ишқаланганда исийди, ёғоч аланга олиб кетади, тош тошга урилганда учқун пайдо бўлади, темирга тез-тез кучли зарба тушиб турса, қизиб кетади, зарба тўхтатилганда иссиқлик камайиб, ниҳоят жисм совийди».

М. В. Ломоносов шундай хулосага келади: «Буларнинг ҳаммасидан равшанки, иссиқлик учун етарли асос ҳаракатдадир¹.

Ҳаракат материясиз содир бўла олмаслиги сабабли иссиқлик учун етарли асос бирор материянинг ҳаракатида бўлиши керак... Жисмлар икки хил ҳаракатда бўлади: умумий ҳаракат — бунда бир жисм тинч ҳолатда турган бошқа жисмга нисбатан ўз жойини ўзгартиради ва ички ҳаракат — бунда материянинг сезилмас заррачалари ўз ўрнини ўзгартиради. Умумий ҳаракат жуда тез бўлганда ҳам иссиқлик ҳосил бўлиши кузатилмайди, аксинча, бундай ҳаракат бўлмаганда ҳам иссиқлик пайдо бўлиши кузатилади. Демак, равшанки, иссиқлик материянинг ички ҳаракатидадир».

Кейинги ўтказилган тажрибалар Ломоносовнинг иссиқлик ҳақидаги бу фикрлари тамоман тўғри эканлигини кўрсатди.

Иш деганда нимани тушунамиз? Механик иш бажариш — қаршилиқни, молекуляр кучларни, оғирлик кучини ва бошқа кучларни енгил демакдир. Жисмни қисмларга бўлиш, юкни кўтариш, рельслардан поездларни тортиш, пружинани сиқиш — буларнинг ҳаммаси иш бажариш, маълум вақт оралиғида қаршилиқни енгил демакдир. Газни, суоқликни, қаттиқ жисмни сиқиш — иш бажаришдир. Бу ишлар бир-бирига ўхшамаса ҳам, уларда битта умумийлик бор, иш ҳаракат билан боғлиқдир; юк кўтарилади, поезд силжийди, поршень двигатель цилиндрида сирланади. Ҳаракатсиз иш йўқ, лекин иш тартибли ҳаракат билан боғлиқ; юкнинг ҳамма-

¹ М. В. Ломоносов. Полное собрание сочинений, т. II. Труды по физике и химии 1747—1752 й. СССР ФА нашри, 1951, 9-бет.

си юқорига томон силжийди, поршень цилиндра бир йўналишда ҳаракатланади. Демак, иш тартибли ҳаракатнинг бир системадан бошқа системага узатилишидан иборат. Иссиқлик ҳам ҳаракатнинг бир системадан бошқа системага узатилишидан иборат. Шу жиҳатдан улар бир-бирига ўхшайди. Лекин улар орасида принципиал фарқ бор. Иссиқлик — молекулаларнинг тартибсиз ҳаракатининг узатилиши. Иш — тартибли, бир томонга йўналган ҳаракатнинг узатилиши.

Тартибсиз ҳаракатнинг иложи борича кўп қисмини қандай қилиб тартибли ҳаракатга айлантириш, иссиқлик ёрдамида қандай қилиб энг кўп иш бажариш мумкин — термодинамиканинг муҳим вазифаси ана шу масалани ҳал этишдан иборат.

Ички энергия ва энтальпия, уларнинг ўзгариши химиявий энергиянинг манбаидир

Турли хил термодинамик процессларда жисм ичидаги энергия ўзгаришлари унинг ички энергиясининг ўзгариши билан боғлаб тушунтирилади. Ички энергия модданинг тўлиқ запас энергиясини ифодалайди. Ички энергия ҳаракатланаётган молекулаларнинг кинетик энергияси, уларнинг потенциал энергияси, электронлар энергияси, атом ядролари энергияси ва нур энергиясининг йиғиндисидан иборат, лекин бунга умуман жисмнинг кинетик энергияси ва жисм ҳолатининг потенциал энергияси кирмайди. Ички энергия модданинг табиати ва миқдорига, шунингдек, унинг мавжуд бўлиш шароитларига боғлиқ. Ички энергия одатда U ҳарфи билан ифодаланади. Химиявий процессларда ички энергиянинг ҳаммаси тўлиқ намоён бўлмайди, шунинг учун бир реал процессларда ички энергия запасининг ўзгаришинигина ўрганамиз. Ички энергия жисмнинг ҳолати билан аниқланади, яъни у ҳолат функциясидир, шу жиҳатдан у иш билан иссиқликдан фарқланади. Иш билан иссиқлик процесснинг қандай ўтганлигига боғлиқ, ички энергиянинг ўзгариши эса модданинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга қандай йўл билан ўтганлигидан қатъи назар ана шу ҳолатларнинг ўзига боғлиқ. Масалан, модданинг бошланғич ҳолатида ички энергияси U_1 , охириги ҳолатида U_2 бўлса, ички энергиянинг ўзгариши

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad \text{бўлади.}$$

Шундай қилиб, модданинг ҳар қайси ҳолатига муайян ички энергия мувофиқ келади.

Система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда унинг ички энергияси органи ёки камайиши мумкин, шунга кўра ички энергиянинг ўзгариши ΔU мусбат ёки манфий ишорали бўлади. ΔU мусбат бўлса системага иссиқлик ютилган, манфий бўлса системага иссиқлик олинган (чиқарилган) деймиз.

Бир-бири билан ўзрао таъсирлашиб турадиган атроф-муҳитдан фикран ажратилган жисмлар группаси ёки алоҳида жисм система дейилади. Ичида ажралиш сирти бўлмаган ва ҳамма нуқталаридаги хоссалари ўзаро фарқ қилмайдиган система гомоген,

ичида ажралиш сирти бўлган система эса гетероген система дейилади. Масалан, суюқ сув ва муздан иборат система гетероген система бўлади, чунки у икки фазадан — муз (қаттиқ) ва сувдан (суюқ) таркиб топган. Гомоген система фақат битта фазадан иборат бўлади.

Ташқи муҳит билан модда ва энергия алмашина олмайдиган ва ҳажми ўзгармайдиган система изоляцияланган система деб қаралади.

Илгари айтиб ўтилганидек, ўзгармас ҳажмда борадиган процесслар изохорик процесс, ўзгармас босимдагиси изобарик, ўзгармас температурада борадиганлари изотермик процесс дейилади. Процесс вақтида система ташқи муҳит билан иссиқлик алмашмас, бундай процесс адиабатик процесс дейилади. Изохорик процессдан бошқа ҳар қандай термодинамик процессда энергиянинг бир қисми кенгайиш ишига сарфланади. Изохорик процессда системага берилган энергия фақат унинг ички энергиясининг ўзгаришига сарфланади. Изобарик процессларни характерлаш учун *энтальпия* (H) деган функция киритилган:

$$H = U + PV$$

Бундай процессларда берилган иссиқлик ички энергиянинг ўзгариши билан кенгайиш ишига сарфланади: $\Delta H = Q_p$, яъни система энтальпиясининг ўзгариши изобарик процессда ютилган (ёки чиқарилган) иссиқликка тенг.

Энтальпия ҳам ички энергия каби ҳолат функциясидир, унинг ўзгариши системанинг фақат бошланғич ва охириги ҳолатларига боғлиқ.

Демак, ички энергия ва энтальпиянинг қиймати қандай ўзгаришига қараб системанинг (модданинг) химиявий энергияси ортади ёки камаяди.

Термодинамиканинг биринчи қонуни

Термодинамиканинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш қонунининг хусусий ҳоли бўлиб, энергия иш ва иссиқлик тарзида бир-бирига айланадиган процессларда энергиянинг ўзгаришини ифодалайди.

Энергиянинг сақланиш қонуни термодинамик системаларга татбиқ қилинса шундай ифодаланади: изоляцияланган (ташқи муҳит билан энергия алмашмайди) системанинг энергияси ўзгармайди, фақат эквивалент нисбатларда бир турдан иккинчи турга айланиши мумкин. Масалан, 1 кгм механик иш 9,81 Жоуль иссиқлик энергиясига эквивалент (шу сабабли кейинги вақтларда иш билан иссиқлик бир хил бирликда — Жоулларда ўлчанадиган бўлди).

Термодинамиканинг биринчи қонуни математик тарзда қуйидагича ифодаланади:

$$Q = \Delta U + A$$

ёки

$$\Delta U = Q - A$$

яъни ҳар қандай процесда системага берилган иссиқлик (Q) ички энергиянинг ўзгаришига (ΔU) ва ташқи кучларга қарши иш (A) бажаришга сарфланади ёки ҳар қандай процесда система ички энергиясининг ўзгариши системага берилган иссиқлик билан системанинг бажарган иши орасидаги айирмага тенг.

Юқоридаги тенгламага кўра энергиянинг барча турларини уч турга келтириш мумкин. Иссиқлик энергияси Q — молекулаларнинг тартибсиз илгарилама ва тебранма ҳаракат энергиясини акс эттиради. Механик энергия, электр, нур энергияси иш дейилиб, A билан белгиланади. Ички энергия U дан фарқ қилиб, энергиянинг A ва Q турлари энергиянинг узатилиш формалари сифатида қаралади.

Термодинамиканинг биринчи қонунидан муҳим хулоса келиб чиқади: *иссиқлик сарфламай туриб иш бажариб бўлмайди*. Бу қонуннинг бошқача таърифи ҳам бор: *изоляцияланган системада барча турдаги энергиялар йиғиндиси ўзгармас миқдордир*.

Биринчи қонуннинг математик ифодасига учта катталиқдан фақат биттаси — ички энергиянинг ўзгариши ΔU системанинг бошланғич ва охири ҳолатлари билан аниқланади ва бу ҳолатга қайси йўл билан ўтилганига боғлиқ эмас. Қолган иккита катталиқнинг (Q ва A) қиймати эса процесс қайси усулда бажарилганига боғлиқ.

Термодинамиканинг биринчи қонуни кўпчилик тадқиқотчиларнинг ҳеч нима сарфламай туриб иш бажарадиган двигатель қуриш ҳақидаги ўй-фикрлари пуч эканлигини кўрсатади. Шу сабабли бу қонун қуйидагича ҳам таърифланади:

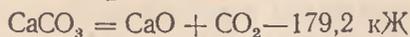
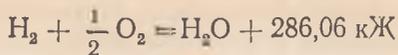
биринчи турдаги абадий двигателнинг бўлиши мумкин эмас.

Термохимия

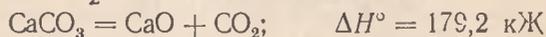
Деярли барча химиявий реакцияларда иссиқлик ҳолидаги энергия ютилади ёки чиқарилади. Ютилган ёки чиқарилган энергия миқдори реакциянинг иссиқлик эффекти дейилади. Физик химиянинг ва химиявий термодинамиканинг реакцияларнинг (процессларнинг) иссиқлик эффектини, моддаларнинг иссиқлик сифimini ўрганадиган бўлими термохимия дейилади. Иссиқлик чнқиши билан борадиган реакциялар экзотермик, иссиқлик ютилиши билан борадиганлари эндотермик реакциялар дейилади. Иссиқлик эффекти одатда реакцияга киришаётган 1 моль модда учун олинади ва килокалория ёки киложоулларда ифодаланади. Иссиқлик эффекти тажрибада калориметрлар ёрдамида ўлчанади.

Термохимия ёрдамида олинган маълумотлар химиявий ишлаб чиқаришнинг оптимал технологик режимларини танлашга, шунингдек, моддаларнинг энергетик характеристикалари билан уларнинг тузилиши, таркиби, барқарорлиги ва реакцияга киришиш хусусияти орасидаги боғланишни аниқлашга имкон беради.

Термодинамикада системага берилган ва унга ютилган иссиқлик мусбат, системадан олинган, яъни ундан ажралиб чиққан иссиқлик эса манфий ишора билан белгиланади, термохимияда бунинг аксича, ютилган иссиқлик манфий, ажралиб чиқадиган иссиқлик эса мусбат ишора билан белгиланади. Масалан:



реакцияларнинг биринчисида иссиқлик ажралиб чиқади, иккинчисида эса иссиқлик ютилади. Бу термохимиявий ифодалаш бўлса, термодинамикавий ифодалаш қуйидагича бўлади:



Оддий моддалардан 1 моль мураккаб модда ҳосил бўлишида ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик шу мураккаб модданинг ҳосил бўлиши иссиқлиги дейилади. Иссиқлик чиқиши билан ҳосил бўлган моддалар одатдаги шаронгда иссиқлик ютилиши билан ҳосил бўлган моддаларга қараганда барқарорроқ бўлади.

Мураккаб модданинг 1 моли оддий моддаларга ажралганда чиққан ёки ютилган иссиқлик ажралиши иссиқлиги дейилади. 1 моль модда 300—400 моль эритувчида эриганда ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик эриш иссиқлиги дейилади. Эриш иссиқлиги эриган модда билан эритувчининг нисбий миқдорига боғлиқ бўлади. Қаттиқ модда сувда эритилганда модданинг кристалл панжараси бузилади ва бунда энергия сарфланади. Шу билан бир вақтда эриган модда молекулалари эритувчи молекулалари билан реакцияга киришади (гидратланиш ёки сольватланиш реакциялари), бунда, одатда иссиқлик ажралиб чиқади. Демак, эриш иссиқлиги кристалл панжаранинг бузилиш иссиқлиги билан гидратланиш ёки сольватланиш иссиқлигининг алгебраик йиғиндисидан иборат.

Термодинамиканинг биринчи қонуни иссиқлик эффекти билан система ички энергиясининг ёки энтальпиянинг ўзгариши орасидаги муносабатни аниқлашга имкон беради. Ўзгармас ҳажмда борадиган, яъни изохорик процесслар учун

$$Q_v = -\Delta U,$$

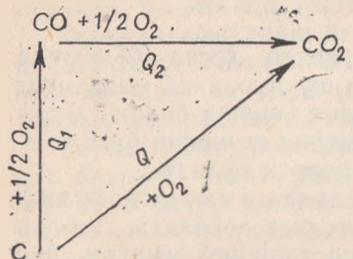
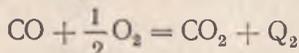
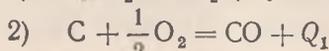
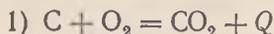
яъни бундай процессларнинг иссиқлик эффекти система ички энергиясининг камайишига тенг. Изобарик процесслар учун эса

$$Q_p = -\Delta H,$$

яъни ўзгармас босимда борадиган процессларнинг иссиқлик эффекти система энтальпиясининг камайишига тенг. U ва H нинг ўзгариши система босиб ўтган йўлга боғлиқ бўлмаганлиги учун ўзгармас босим ва ҳажмда борадиган процессларнинг иссиқлик эффекти ҳам система босиб ўтган йўлга боғлиқ эмас ва унинг қиймати системанинг бошланғич ҳамда охириги ҳолатлари билан белгиланади.

Реакция иссиқлик эффектининг процесс босиб ўтган йўлига боғлиқ эмаслигини 1836 йилда рус академиги Гесс тажрибада аниқлади. Гесс қонунига кўра, химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффекти реакцияда иштирок этадиган моддаларнинг бошланғич ва

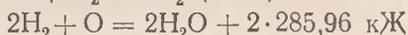
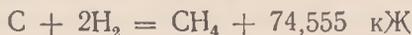
охирги ҳолатларигагина боғлиқ, лекин бошланғич ҳолатдан охирги ҳолатга қандай йўл билан ўтилганига боғлиқ эмас. Масалан, угле-род кислородда ёндирилганда карбонат ангидрид икки хил йўл билан ҳосил бўлиши мумкин (6- расм):



6- расм. Гесс қонунини тасвир-ловчи схема.

Гесс қонунига кўра $Q = Q_1 + Q_2$

Моддалар ўзаро реакцияга кири-шиб бошқа моддаларга айланишида қанча иссиқлик чиқиши ёки ютили-шини аниқлаш учун Гесс қонунига кўра, бошланғич ва охирги модда-ларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини билиш керак. Масалан: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$ реакцияда модда-ларнинг элементлардан ҳосил бў-лиш иссиқликлари қуйидагича:

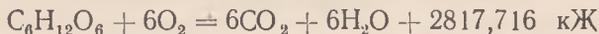


Реакциянинг иссиқлик эффекти:

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

Демак, Гесс қонунига кўра, реакциянинг иссиқлик эффекти реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндис билан дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғин-диси орасидаги айирмага тенг.

Гесс қонуни физиологияда катта аҳамиятга эга: организмда ов-қат маҳсулотлар оксидланганда қанча энергия чиқиши шу қонун асосида ҳисоблаб топилади ва овқатларнинг калориялилиги ҳамда тўйимлилиги аниқланади. Масалан, глюкозанинг бевосита оксидла-нишида



2817,7 кЖ иссиқлик чиқади. Лекин организмда глюкозанинг ок-сидланиши бевосита юқоридаги реакция асосида эмас, балки бир қанча оралиқ босқичлар орқали боради. Аммо шундай мураккаб процесслар натижасида ҳам охирида карбонат ангидрид ва сув ҳо-сил бўлади. Демак, Гесс қонунига кўра, 1 моль глюкозанинг ана шундай мураккаб процесслар орқали оксидланишидан чиққан энергияларнинг умумий миқдори 2817,7 кЖ га тенг. Бу энергиянинг кўп қисми ишга айланади ва оз қисмигина тана температурасини бир меъёрда сақлаб туришга сарфланади.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни. Энтропия ва унинг ўзгариши

Термодинамиканинг биричи қонун термодинамик процесснинг энергетик балансини тузишга имкон беради, яъни изоляцияланган системада энергиянинг умумий запаси ўзгармас эканлигини кўрсатади. Лекин бу қонун энергиянинг узатилиш йўналиши, термодинамик процесснинг содир бўлиш эҳтимоллиги ва йўналиши ҳақида ҳеч қандай маълумот бермайди. Табиатда содир бўладиган ва ишлаб чиқаришда амалга ошириладиган процесслар фақат маълум йўналишдагина ўз-ўзича кетиши мумкин. Биричи қонун бу процессларнинг тескари йўналишда ҳам боришини таъқиқламаса-да, улар тескари йўналишда ўз-ўзича бормайди. Масалан, эритма ўз-ўзича ҳосил бўлади, лекин ташкил этувчи компонентларга ўз-ўзича ажаралмайди. Иссиқлик энергияси фақат иссиқ жисмдан соvuқ жисмга ўз-ўзича ўтади, электр энергияси юқори потенциалли жойдан паст потенциалли жойга ўз-ўзича боради, сув юқоридан пастга ўз-ўзича оқиб тушади. Бошқача айтганда, энергия интенсивлик фактори катта жойдан интенсивлик фактори кичикроқ жойга ўз-ўзича узатилади. Энергиянинг қийматини аниқлайдиган иккинчи фактор сигим фактори бўлиб, унга электр миқдори, модданинг ҳажми, иссиқлик сигими киради.

Қайтар ва қайтмас процесслар. Агар система бир мувозанат ҳолатидан иккинчи ҳолатга узлуксиз-оралиқ мувозанат ҳолатлари орқали жуда секин ўтса, бундай ўзгариш *қайтар процесс* дейилади. Бунда икки мувозанат ҳолат орасида ҳолат параметрлари жуда кам ўзгаради ва ҳолат параметрларини жуда кам ўзгартириш йўли билан системани аввалги мувозанат ҳолатига қайтариш мумкин.

Қайтар процессларга қаттиқ кристалл жисмнинг суюқланиши-ни, суюқликларнинг буғланишини, химиявий бирикмаларнинг диссоциланишини ва бошқаларни мисол келтириш мумкин. Тўйишган эритмадан кристаллга туширишни амалда қайтар процесс деб ҳисоблаш мумкин, бунда босим ва температуранинг салгина ўзгариши ҳам буғ ҳосил бўлиши ёки конденсатланишга ва, демак, модданинг чуқиши ёки эришига сабаб бўлади. Мувозанатдаги процессни қайтар процесс дейиш мумкин, шунингдек, ҳар қандай қайтар процесс мувозанатга келади. Қайтар процесслар ўз-ўзича содир бўлмайди, уларни амалга ошириш учун ташқаридан энергия сарфлаш керак.

Қайтмас процесслар, одатда, ўз-ўзича ва фақат бир йўналишда — мувозанат ҳолатига яқинлашадиган йўналишда боради ва бу мувозанат қарор топгач, процесс тўхтайтиди. Масалан, иссиқликнинг қийноқ жисмдан совуқроқ жисмга ўтиши, ўта совитилган суюқликнинг кристалланиши ёки ўта қиздирилган суюқликнинг буғланиши, газлар ёки суюқликларнинг ўзаро диффузияланиши ва бошқалар.

Қайтар ва қайтмас процессларни характерлаш учун термодинамикада кўп қўлланиладиган интенсивлик фактори ва сигим фактори тушунчаларига тўхталиб ўтамиз. Интенсивлик фактори айни

турдаги энергиянинг кучланишини, бошқача айтганда, потенциални билдиради. Масалан, электр энергиянинг интенсивлик фактори электр заряд потенциалидир, ҳажмий энергиянинг интенсивлик фактори — босим, температура эса иссиқликнинг интенсивлик факторидир. Энергиянинг миқдорини билдирадиган сизим факторига электр энергияда электр миқдори, ҳажмий энергияда модданинг ҳажми, иссиқлик учун иссиқлик сизими киради.

Термодинамиканинг иккинчи қонунига кўра изоляцияланган системаларда ўз-ўзича борадиган процесслар энергиянинг юқори даражадан паст даражага ўтиш йўналишидагина бориши мумкин ва процесс системанинг барча қисмларида энергия тенглашгунга қадар давом этади. Иккинчи қонунга шундай таъриф бериш мумкин: *ҳар қандай система энергиянинг интенсивлик фактори тенглашиадиган мувозанат ҳолатига келишга ҳаракат қилади. Бу қондани иссиқликка татбиқ этсак шундай ифодаланади: иссиқлик совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўз-ўзича ўтиши мумкин эмас.*

Ҳар қандай энергиянинг миқдори интенсивлик факторининг сизим факторига кўпайтмасига тенг: электр энергияси — потенциалнинг электр миқдорига кўпайтмасига, ҳажмий энергия — босимнинг ҳажмга кўпайтмасига, иссиқлик миқдори эса жисм иссиқлик сизимининг температурага кўпайтмасига тенг. Системанинг айрим қисмларида энергиянинг интенсивлик фактори турлича бўлгандагина бу системада процесс ўз-ўзича боради. Процесслар қайси йўналишда ўз-ўзича боришини кўрсатиш учун энтропия деган тушунча киритилган.

Иссиқликнинг ҳаммаси бошқа тур энергияга тўлиқ айлана олмайди, унинг шу шароитда энергиянинг бошқа турларига айлана олмайдиган, гўё «аҳамиятсиз» қисми ҳам бор. Ана шу қисмининг ўлчови энтропия дейилади. Энтропия — изоляцияланган системаларда процесснинг қайтмаслик ўлчови, энергиянинг ўз-ўзича бошқа формаларга айлана олмайдиган турга ўтиш ўлчовидир. Термодинамик ҳолат функцияси бўлган энтропия тушунчасини фанга XIX асрнинг ўрталарида Р. Клаузиус киритган.

Маълумки, система эҳтимоллиги камроқ бўлган ҳолатдан эҳтимоллиги кўпроқ бўлган ҳолатга ўз-ўзича ўтишга ҳаракат қилади. Л. Больцман энтропия S система ҳолати термодинамик эҳтимоллиги (W) нинг логарифмига пропорционал бўлишини кўрсатди:

$$S = K \cdot \ln W$$

Сунда: K — Больцман доимийси ($K = R/N = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град; сунда R — универсал газ доимийси, N — Авогадро сони).

Энтропия S процессида ютилган ёки чиққан иссиқлик Q ва температура T орасида қуйидаги боғланиш бор:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Бу тенглама термодинамика иккинчи қонунининг аналитик ифодасидир. Агар процесс ўзгармас температурада борса, у ҳолда

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

Демак, исталган процесда энтропиянинг ўзгариши ютилган ёки ажралиб чиққан иссиқликнинг температурага нисбати билан ўлчанади. Бундан кўринадикки, энтропия ҳолат функцияси бўлиб, унинг ўзгариши системанинг бошланғич ва охириги ҳолатларигагина боғлиқ. Энтропия Ж/град · кг, Ж/град · моль ёки Ж/град · кмоль ҳисобида ифодаланади.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни процессларнинг қайтарлигини билан боғлиқ. Агар процесс тўғри ва тескари йўналишда олиб борилганда система ва уни ўраб турган муҳит ўзининг аввалги ҳолатига қайтса, бундай процесс *термодинамик қайтар процесс* дейилади. Агар процесс натижасида системада ёки уни ўраб турган муҳитда йўқолмайдиган ўзгаришлар қолса, у ҳолда процесс *қайтмас* дейилади.

Энтропия процессларнинг қайтарлик ўлчови бўлиб, қайтар процесда унинг ўзгариши полга тенг, яъни $S = \text{const}$.

Қайтмас процесслар борадиган система учун эса

$$dS > \frac{\sigma Q}{T},$$

яъни қайтмас процессларда системанинг энтропияси максимумга қадар ортиб боради. Бу шарт ($dS > 0$) фақат изоляцияланган системалар учун умуман тўғри келади. Системанинг айрим қисмларида эса унга тескари процесслар ҳам содир бўлиши мумкин.

Статистик термодинамикага кўра энтропия системадаги молекулаларнинг тартибсизлик ўлчовидир. Молекулаларнинг иссиқлик ҳаракати қанча кучли, тартибсизлиги юқори даражада бўлса, системанинг энтропия қиймати ҳам шунча катта бўлади.

Шундай қилиб, термодинамиканинг иккинчи қонунига қуйидагича таъриф бериш мумкин: *изоляцияланган системанинг энтропияси қайтмас процессларда ортиб боради, қайтар процессларда ўзгармасдан қолади, лекин у ҳеч қачон камаймайди.*

Энтропия ҳақидаги тушунчадан фойдаланиб, термодинамиканинг иккала қонунини бирлаштириш мумкин:

$$\text{қайтар процесслар учун } TdS = dU + \delta A$$

$$\text{ёки } dU = TdS - \delta A$$

ва умуман барча процесслар учун

$$dQ \leq TdS \text{ ва } TdS \geq dU + \sigma A$$

Демак,

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

Бу формула процесс қайтар бўлгандагина система максимал иш бажаришини кўрсатади.

Термодинамик потенциаллар

Қайтар процесда берилган шароитларда система бажарганини ҳисоблаб топшга ёрдам берадиган, системанинг ҳолатини аниқловчи ўзгарувчилар асосида олинган функциялар термодинамик потенциаллар дейилади. Термодинамик потенциаллар ҳолат

функцияларидир, яъни уларнинг ўзгариши фақат бошланғич ва охириги ҳолатга боғлиқ, лекин ўтилган йўлга боғлиқ эмас. Қайси функция термодинамик потенциал ролини ўйнаши система қандай шартда эканлигига қараб белгиланади.

Термодинамик потенциаллар жумласига изохоро-изотермик потенциал F , изобаро-изотермик потенциал Z , ички энергия U ва энтальпия H киради. Амалда изохоро-изотермик ва изобаро-изотермик потенциаллар кўп қўлланилгани учун биз шуларнинг ўзгаришларини батафсилроқ кўриб чиқамиз.

Ўзгармас температура ва ҳажмда борадиган процесслар учун термодинамика иккала қонунининг бирлаштирилган ифодасидан қуйидагича ёзиш мумкин:

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

ёки

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

Бу ерда ҳам тенглик ишораси қайтар процессга тааллуқли ва максимал иш A' ни кўрсатади.

Функция $U - TS$ изохоро-изотермик потенциал дейилади ва f ҳарфи билан белгиланади:

$$F = U - TS$$

F ички энергия билан боғланган энергия (TS) нинг айирмасига тенглиги сабабли эркин энергия ҳам дейилади.

Юқоридаги формулага кўра, изотермик процессда бажарилган максимал иш

$$A = -\Delta F$$

Ўзгармас температура ва босимдаги системалар учун термодинамик потенциал Z билан ифодаланади ва изобаро-изотермик потенциал дейилади:

$$Z = U - TS + pV$$

Бу потенциалнинг ўзгариши ҳам системанинг бошланғич ва охириги ҳолатларигагина боғлиқ, яъни

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1$$

Изобаро-изотермик процессларда бажарилган максимал иш шу потенциалнинг ўзгаришига тенг:

$$A^1 = -\Delta Z$$

Иккала потенциалнинг ҳам ифодасида энтропия минус ишорали бўлгани учун қайтмас процессларда потенциалларнинг қиймати ортмайди, балки камаяди ва минимумга интилади. Бошқача айтганда, изобаро-изотермик процесслар изобар потенциал Z нинг камайиш йўналишидагина ўз-ўзича бориши мумкин. Процессининг ўз-ўзича бориш чегараси, яъни мувозанат шarti потенциалнинг минимал қийматга етишидан иборат бўлади.

Изохоро-изотермик процесслар учун тегишли шарт-шароитлар изохор потенциал F нинг ўзгариши орқали ифодаланadi.

Эркин ва боғланган энергия

Термодинамика қонунларидан бизга маълумки, система умумий энергияси (ички энергияси) U нинг бир қисми F иш бажаришга сарфланиши мумкин, қолган қисми G ишга айланмайди; умумий энергия учун $U = F + G$. Ҳар қандай система умумий энергиясининг ўзгармас температурада фойдали ишга айлана оладиган қисми (F) эркин энергия дейилади. Ўз-ўзича борадиган процессларда энергия юқори потенциалли ҳолатга ўтганлиги сабабли бундай процессларда эркин энергия камаяди. Шунинг учун ўз-ўзича борадиган процессларда эркин энергиянинг ўзгариши F манфий қийматга эга бўлади:

$$\Delta F < 0$$

Бундан қуйидагича хулоса чиқариш мумкин: *системанинг эркин энергияси берилган шароитда минимал қийматга эга бўлгандагина система барқарор мувозанат ҳолатида туриши мумкин*. Демак, эркин энергиянинг камайиши билан борадиган процессларгина ўз-ўзича содир бўлади. Эритувчиининг ўсимлик ҳужайрасига кириши ва ўзича борадиган процесс бўлиб, бунда эркин энергия камаяди. Бунда ажралиб чиқадиган эркин энергия ҳужайра деворларини кенгайтириш ва суюқликни маълум баландликка кўтариш ишини бажаради, бу ҳодиса ўсимликлар ҳаётида муҳим роль ўйнайди.

Ўз-ўзича бормайдиган процессларни амалга ошириш учун ташқаридан энергия сарфлаш керак. Ана шу энергия система ички энергиясининг ортишига сарфланади, бунда $\delta F > 0$.

Демак, эркин энергиянинг ортиши билан борадиган процесслар ўз-ўзича содир бўлмайди.

Ички энергиянинг ҳеч қандай шароитда фойдали ишга айлантириб бўлмайдиган ва фақат иссиқликка айланиб, тарқалиб кетиши мумкин бўлган қисми (G) *боғланган энергия* дейилади. Боғланган энергия энтропия ўзгаришининг абсолют температурага кўпайтмаси (TdS) сифатида топилади.

Ҳар қандай системада эркин энергия потенциал энергия сифатида бўлади. Системанинг эркин энергияси қанча кўп бўлса, у шунча кўп иш бажаради. Масалан, сийраклаштирилган газда шу температурадаги сиқилган газникига қараганда эркин энергия кам, боғланган энергия кўп бўлади. Демак сийраклаштирилган газ сиқилган газга нисбатан кам иш бажаради.

Термодинамиканинг учинчи қонуни

Термодинамиканинг учинчи қонунига кўра идеал кристаллар ҳолида мавжуд бўладиган тоза моддаларнинг энтропияси абсолют ноль температурада нолга тенг, ундан юқори температураларда албатта нолдан катта. Бу деган сўз, абсолют нолда жисмда моле-

кулаларнинг жойлашуви батамом тартибли бўлади. Масалан, молекуляр кристаллда абсолют ноль температурада панжара тугулла-ридаги молекулалар муайян мувозанат ҳолатини эгаллайди ва конформацияси бир хил бўлади.

Тоза моддаларнинг қаттиқ, суюқ ва газ ҳолатдаги иссиқлик си-гимлари, шунингдек, ҳолати ўзгарганда энтальпиянинг қанча ўз-гарishi маълум бўлса, учинчи қонунидан фойдаланиб, турли темпе-ратуралар (T) учун абсолют энтропиянинг қийматини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$S_T = \int_{0^\circ\text{K}}^T \frac{C_p(\text{қаттиқ})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{суюқл.}}}{T_{\text{суюқл.}}} + \int_{T_{\text{суюқл.}}}^{T_{\text{қайн.}}} \frac{C_p(\text{суюқл.})}{T} dT$$

Справочник жадвалларда абсолют энтропия 298°K ва 1 атм босим учун берилди ҳамда *кал/моль. град* бирликларида (кўпинча *жоуль моль град* билан ифодаланади. Шуни айтиш керакки, қат-тиқ жисмлар учун абсолют энтропиянинг қиймати ўртача 10—15 э. б. га тенг. Олмос учун унинг қиймати 0,6 э. б. га тенглиги бу модда структурасининг ниҳоятда тартибли эканлигини кўрсатади. Суюқлик ва газлар учун абсолют энтропиянинг қиймати 15 билан 90 э. б. орасида бўлади.

Термодинамиканинг биологияда ва агрономияда қўлланилиши

Ўсимлик ва ҳайвонлар, яъни тирик организмлар умуман му-раккаб биологик система бўлиб, табиатнинг бир қисмидир. Шу сабабли табиатнинг умумий қонунилари, жумладан термодинамика қонунилари тирик организмларга ҳам тааллуқлидир. Бу қонунилар-ни тирик организмга татбиқ этишда организмни теварак-атрофда-ги муҳит, ассимиляция-диссимиляция факторлари ва шарт-шаро-итлари билан биргаликда бир бутун ҳолда қараш керак. Ҳар қандай организм ҳаёт фаолиятида ташқи муҳитдан моддаларни ва, демак, энергияни ютиб, сўнгра қайта ишланган ҳолда ташқи муҳитга чиқаради. Бу процесслар материянинг сақланиш қонуни-га, бинобарин, термодинамиканинг биринчи қонунига бўйсунди.

Тирик организм ҳаёт фаолияти учун зарурий энергияни химия-вий энергиянинг асосий манбаи бўлган озиқ-овқат маҳсулотларидан олади. Бу моддалар организмда парчаланганда энергия ажралиб чиқади ва у организмда иссиқлик ҳосил қилишга, механик иш бажаришга, турли хил синтез реакцияларига сарфланади. Шу са-бабли тирик организмнинг парчаланish маҳсулотларида химиявий энергия анча кам бўлади, демак, термодинамиканинг иккинчи қону-ни тирик организмларда ҳам амал қилади.

Биологияда тирик организмлардаги алмашилиш процесслари-нинг бориш йўналишида энтропия қандай ўзгаради, деган маса-ланинг муҳим аҳамияти бор. Маълумки, баъзи оддий системалар-да, масалан, газларнинг диффузияланишида ёки қутбланмаган суюқликлар аралаштирилганда ички энергия жуда кам ўзгаради. Бундай процессларни охиригача олиб борувчи асосий ҳаракатлаш-

тирувчи куч энтропиянинг ортиши ҳисобланади. Тирик организмларда аса энтропиянинг ўзгариши организмдаги алмашиши процессларининг боришида ҳал қилувчи фактор бўлолмас экан. Лекин организмда содир бўладиган барча физик ва химиявий процессларда энтропия ўзгаради ва шу маънода энтропия организмнинг даст фаолиятининг факторларидан бири ҳисобланади. Организм энтропияси маълум вақт оралиғида ўзгармай қолиши, кўпайиши ёки камайиши мумкин. Бунга сабаб шуки, организмда моддалар алмашишининг процесслари ва унда содир бўладиган ўзгаришларнинг буладиган организмнинг яшаш шароитига мослашишга ва эволюция процессида сақланиб қолишга интилиши билан аниқланади. Шундай қилиб, организмдаги моддалар алмашишининг процесслари ва ўзгаришларнинг йўналиши умумий энтропиянинг ортишига интилиши билан эмас, балки бутунлай биологик қонуниятлар билан аниқланади. Эволюцион ривожланиш процессида организм яшашига мослашиш учун алоҳида моддалар алмашишининг типини вужудга келтиради, бунда атроф-муҳитдан зарурий миқдорда эркин энергияни ютиш ҳисобига энтропиянинг ўзгариш даражаси турлича бўлиши мумкин. Шунинг учун энтропиянинг ўзгариши эволюцион процесснинг ҳаракатлантирувчи кучи бўла олмайди.

Термодинамика иккинчи қонунини ва ундан келиб чиқадиган ҳудосаларни биологик системаларга татбиқ этишнинг биологик ҳодисаларга тўғри ёндошиш учун катта аҳамияти бор. Бундан ташқари, организм — муҳит системаси бир бутун ҳолда кўрилганда унинг энтропиясининг ортиб бориши термодинамика қонунлари тирик организмлар учун ҳам тўлиқ амал қилади, дейишга имкон беради.

III б о б. ЭРИТМАЛАР ҲАҚИДА ТАЪЛИМОТ

Эриш процесси. Д. И. Менделеевнинг гидратлар назарияси

Қадимги алхимиклар «Химия — табиий жисملарни қандай эритишни ўргатадиган санъатдир», — деб ёзган эдилар. Химия фанига берилган бу таъриф жуда тор маънода бўлса ҳам, моддаларнинг химиявий ўзгаришида эриш процессининг жуда катта аҳамияти борлигини кўрсатади.

Улуғ рус олими М. В. Ломоносовнинг 1745 йилда нашр қилинган ва физик химияга доир дастлабки илмий иши — диссертацияси «Химиявий эритувчиларнинг таъсирига доир», — деб аталиб, эриш процессига бағишланган эди.

Эриш процесси, содда қилиб айтганда, бир модда заррачаларининг иккинчи модда заррачалари орасида бир текис тақсимланишидан иборат, бунда эритмалар ҳосил бўлади.

Таркибида икки ёки бир неча модда бор бир жинсли системалар *эритмалар* дейилади. Эриш процесси бир модда молекулалари ва ионларининг бошқа модда молекулалари ёки ионлари орасида ёлғиз тақсимланишидангина иборат бўлиб қолмай, балки айни моддалар орасида турли хил физик ва химиявий ўзаро таъсирлар ҳам бўлиши мумкин.

Эритмада қайси модданинг миқдори кўп бўлса ёки қайси модда ўз агрегат ҳолатини ўзгартирмаган бўлса шу модда эритувчи, қолгани эса эриган модда дейилади. Эритмалар эриган модда заррачаларининг катта кичиклигига қараб чин эритмалар, коллоид эритмалар ва дағал дисперс системаларга бўлинади. Чин эритмадан эриган модда заррачаларининг ўлчами 1 нанометр (10^{-6} мм) дан кичик, коллоид эритмада 1 дан 100 нанометргача, дағал дисперс системаларда эса 100 нанометрдан катта бўлади.

Эритмалар агрегат ҳолатига кўра уч гурппага бўлинади: 1) газлар аралашмаси (масалан, ҳаво); 2) суюқ эритмалар; 3) қаттиқ эритмалар (масалан, мис билан никель қотишмаси, бу қотишмадан чақа пул ясалади). Халқ хўжалигида айниқса, қишлоқ хўжалигида асосан, суюқ эритмалар билан иш кўрилганлиги сабабли биз суюқ эритмаларни батафсил кўриб чиқиш билан чекланамиз.

Суюқ эритмаларга газларнинг суюқликдаги, суюқликларнинг суюқликдаги ва қаттиқ моддаларнинг суюқликдаги эритмалари киради.

Эритманинг энг муҳим характеристикаси унинг концентрацияси дир. Эритманинг муайян миқдоридagi эриган модда миқдори эритманинг концентрацияси дейилади. Эриган модданинг миқдори эритманинг массасига ёки ҳажмига нисбатан олиншига қараб оғирлик ёки ҳажмий концентрация бўлади. Эритманинг оғирлик концентрацияси, одатда, процентларда ифодаланади ёки эритманинг зичлиги билан берилади. Масалан, 100 граммда 10 г туз ва 90 г сув бор эритма 10 процентли эритма дейилади.

Эриган модданинг массаси мольларда ёки 1 л эритмадаги грамм-эквивалентларда берилганлигига қараб ҳажмий концентрация *молярлик* ёки *нормаллик* билан ифодаланади. Агар 1 л эритмада n моль эриган модда бўлса, ҳажмий концентрация $C = \frac{n}{V}$ га тенг. Ҳажмий концентрацияга титр ҳам киради.

1 см³ эритмадаги эриган модданинг граммлар сони билан ифодаланадиган концентрация титр дейилади. Баъзан концентрация 1000 г эритувчидаги эриган модданинг мольлар сони билан ҳам ифодаланади (моляль концентрация).

Ҳар хил агрегат ҳолатдаги моддаларнинг эриш процессига эритувчи ва эриган модда молекулаларининг қутбланганлиги катта таъсир кўрсатади. Қутбланганлик шундан иборатки, айрим моддалар молекуласида электр зарядлари нотекис тақсимланганлиги сабабли молекуланинг бир қисмида мусбат зарядлар, иккинчи қисмида эса манфий зарядлар кўпайиб қолади. Молекуланинг қутбланганлик даражасини тушунтириш учун диполь деган тушунча киритилади. Катталиқ жиҳатидан тенг, лекин ишораси қарама-қарши бўлган ва бир-биридан маълум l масофада турган икки электр заряд (e^+ ва e^- дан иборат система) *диполь* дейилади. Зарядлар ўлчамининг улар орасидаги масофага кўпайтмаси *диполь момент* дейилади ва μ билан ишораланади:

$$\mu = el$$

Диполь momenti СИ системада к. м. билан ифодаланади (электрон заряди $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл (кулон) га, молекуланинг чизиқли ўлчами эса 10^{-10} м га тенг). Баъзи моддалар молекулаларининг диполь momenti қийматлари 2- жадвалда келтирилган.

2- ж а д в а л

Баъзи моддалар молекулаларининг диполь моментлари, (дина $\frac{1}{2} \cdot \text{см}^2$)

Молекула	$\mu \cdot 10^{18}$	Молекула	$\mu \cdot 10^{18}$
C_6H_6	0	CH_3OH	1,68
HCl	1,03	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,70
NH_3	1,46	CH_3COOH	1,73
CH_2Cl_2	1,55	H_2O	1,84

Эригмаларнинг қутбланганлик даражаси уларнинг диэлектрик доимийси (диэлектрик сингдирувчанлиги) деган катталиқ билан ҳам баҳоланади. Бу катталиқ иккита электр заряд орасидаги тортилиш ёки итарилиш кучи айти муҳитда вакуумдагидан ($\epsilon = 1$) қанча кичик эканлигини кўрсатади. Одатда, кучли даражада қутбланган молекулани суюқликларнинг диэлектрик доимийси катта бўлади. Молекулалари қутбланган моддалар қутбланган эритувчиларда эритилганда турли катталиқдаги ассоциатлар (бирлашган молекулалар) ҳосил қилади. Д. И. Менделеев этил спирт сувда эритилганда эритманинг умумий ҳажми камайиб иссиқлик чиқишини, баъзи қаттиқ моддалар сувда эритилганда эса эритманинг температураси пасайишини кўрсатди ва шу асосда ўзининг гидратлар назариясини яратди. Бу назарияга кўра эриш мураккаб физик-химиявий процесс бўлиб, бунда эриган модда молекулалари эритувчи молекулалари билан ўзаро таъсирлашиб, беқарор бирикмалар — сольватлар ҳосил қилади. Агар эритувчи сув бўлса, ҳосил бўлган бирикма *гидрат* дейилади. Гидратлар концентрация ва температура ўзгариши билан парчаланаяди ёки бошқа бирикмаларга айланади. Масалан, бир чақмоқ қанд сувга ботирилганда гидратланиш содир бўлади, яъни сув молекулалари қанд молекулаларини ўраб олади ва улар билан гидрат ҳосил қилади. Бунда, табиийки, иссиқлик ажралиб чиқади. Лекин гидрат ҳосил қилиш учун сув молекулалари кристаллдан қанд (шакар) молекулаларини ажратиб олиш керак, бунинг учун эса энергия сарфлаш лозим. Демак, агар гидратланиш процессида кристалл панжарадан молекулани ажратиб олишда сарфланганига қараганда кўп иссиқлик чиқса, эриш процессида эритма исийди. Аксинча, агар қаттиқ модда кристаллини парчалашга гидратланишда ажралиб чиққанига қараганда кўп иссиқлик талаб қилинса, у ҳолда эриш процессида эритма совийди. Спирт сувда эритилганда умумий ҳажмининг камайиши ҳам гидратлар ҳосил бўлиши ва молекулаларнинг бир-бирини зичлаштириши билан тушунтирилади.

Суюлтирилган эритмалар. Осмотик босим ва Вант-Гофф қонуни

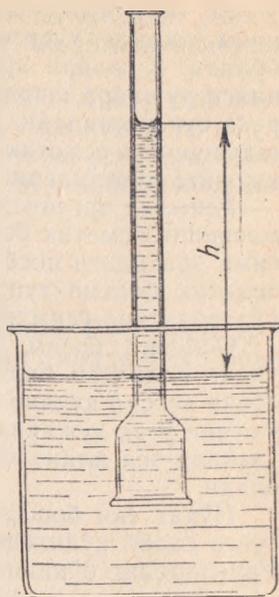
Юқорида айтиб ўтилганидек, эритмада эриган модда молекулалари билан эритувчи молекулалари орасида физик ва химиявий ўзаро таъсирлар бўлгани сабабли эритманинг хоссалари эриган модданинг ва тоза эритувчининг хоссаларидан фарқ қилади. Бундан ташқари, эритмада эриган модда миқдори кўп, яъни эритманинг концентрацияси юқори бўлса, эриган модда молекулаларининг бир-бири билан ўзаро таъсири ҳам кучли бўлиб, бу ҳам эритманинг хоссаларини анчагина ўзгартириб юборади ва уларни ўрганиш қийинлашади. Шу сабабли эритмаларнинг кўп хоссалари суюлтирилган эритмаларда ўрганилган ва эритмаларга доир кўп қонунлар ҳам суюлтирилган эритмалар учун келтириб чиқарилган. Суюлтирилган эритмаларда эриган модда заррачалари орасида эрувчининг жуда кўп молекулалари бўлганлигидан бу заррачалар орасидаги ўзаро таъсир шу қадар кучсизки, у эритманинг хоссаларига деярли таъсир этмайди. Суюлтирилган эритмаларнинг хоссалари эриган модда заррачаларининг таркибига ва уларнинг ўлчамига боғлиқ бўлмайди, шу жиҳатдан суюлтирилган эритмалар газларга ўхшайди. Бундай эритмаларнинг хоссалари ҳам бирлигидаги заррачалар сонига, яъни концентрацияга боғлиқ бўлади, холос.

Энди эритмалар учун хос бўлган осмос ҳодисаси билан танишиб чиқамиз. Бирор модданинг битта эритувчида икки хил концентрацияли эритмасидан олиб, уларни ўзаро ярим ўтказгич парда (тўсиқ) билан ажратамиз. Бундай парда эритувчи молекулаларини ўтказиб, эриган модда молекулаларини тутиб қолади, деб фараз қиламиз. Кўп ҳайвон ва ўсимлик тўқималари ана шундай парда вазифасини ўтай олади.

Эритмалар бир-биридан ана шундай парда ёрдамида ажратилганда эритувчи молекулалари паст концентрацияли эритмадан юқори концентрацияли эритмага ўта бошлайди. Аслида эритувчи юқори концентрацияли эритмадан паст концентрацияли эритмага ҳам ўтади, лекин бунда жуда оз молекулалар ўтганлиги сабабли уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Эритувчи молекулалари паст концентрацияли эритмадан (ёки тоза эритувчидан) юқори концентрацияли эритмага ўтганида эритманинг ҳажми ортади ва концентрацияси пасаяди. Бу ҳодиса (эритувчининг парда орқали эритмага ўтиши) *осмос ҳодисаси* дейилади. Эритувчи молекулалари юқори концентрацияли эритмага ўтишида унга қандайдир босим билан таъсир қилади. Ана шу босим *осмотик босим* дейилади. Исёнқ ҳаво таъсирида сўлий бошлаган ўсимлик баргига сув пурқалганда унинг қайтадан «тирилиши» ҳам осмос ҳодисасига асосланган. Бунда ўсимликнинг барг ҳужайраси сиртидаги қобиқ парда ҳужайрадаги моддаларни ташқарига чиқармайди, лекин ташқаридан сув молекулаларини ҳужайра ичига ўтказиши, натижада ҳужайра шишиб, яна ўзининг аввалги ҳолига келади. Ўсимликлардаги осмос ҳодисасини дастлаб немис олими В. Пфедфер кашф этган ва ўрганган. У ўзи ясаган осмометр ёрдамида осмотик босимнинг

температурага ва эритманинг концентрация-
сига боғлиқлигини аниқлаган.

Эритманинг осмотик босимини ўлчаш
учун деворлари ярим ўтказгич хусусиятига
эга, учи най қилиб чўзилган идишга эрит-
ма солиниб, сувли идишга ботириб қўйила-
ди (7-расм). Бунда ташқи идишдаги сув
ички идишдаги эритмага киради ва эритма
най бўйлаб кўтарила бошлайди. Натжида
ички идишдаги эритманинг гидростатик бо-
сими ҳам орта бошлайди ва сув молекула-
ларининг тескарига, яъни ички идишдан
ташқи идишга ўтиши ҳам кўпаяди. Ниҳоят,
найдаги кўтарилаётган эритманинг баланд-
лиги маълум даражага етгач (h), сувнинг
ташқи идишдан ички идишга ва ички идиш-
дан ташқи идишга ўтиш тезликлари тенг-
лашди ва найда эритма кўтарилмай қо-
лади. Ана шундай мувозанатга тўғри ке-
ладиган босим осмотик босимни бил-
диради. Шундай қилиб, ярим ўтказгич
тўсиқ билан ажратилган соф эритувчи
билан мувозанатга келтириш учун эритмага
қўйилиши лозим бўлган босим осмотик бо-
симга тенг.



7-расм. Осмотик босимни
ўлчаш асбоби.

Тажрибаларнинг кўрсатишича, жуда
суюлтирилган эритмаларда осмотик босим π эриган модданинг
концентрациясига (c) ва абсолют температурага (T) тўғри про-
порционал бўлади:

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

Бунда R — универсал газ доимийси. Бу тенглама идеал газларнинг
ҳолат тенгласига ($PV = nRT$) жуда ўхшайди, фақат P ўрнига π ва
 V ўрнига эритманинг концентрацияси C олинган. Бу тенглама Вант-
Гофф қонунининг тенгласи бўлиб, у қуйидагича таърифланади: су-
юлтирилган эритмада эриган модда шу температурада газ ҳолида
бўлиб, эритма эгаллаган ҳажми эгаллаганда қанча босимни кўрсат-
са, эритманинг осмотик босими шу босимга тенг бўлади.

Осмотик босимнинг юқорида келтирилган тенгласи электро-
литик диссоциланишга учрамайдиган барча суюлтирилган эритма-
лар учун мос келади. Диссоциланидиган эритмаларда заррачалар
аниқ кўп бўлганлиги сабабли уларнинг осмотик босими бу тенглама
асосида топилганидан анча катта бўлади. Осмотик босими бир хил
бўлган эритмалар *изотоник эритмалар* дейилади.

Осмоёс ўсимликларнинг ўсиши ва ривожланишида ҳам муҳим
роль ўйнайди. Осмотик босим туфайли сув ўсимликларнинг ҳужай-
рааларига киради ва дароҳт учларидаги барглarga бориб етгунча

ўшлаб метр юқорига кўтарилади. Ҳар қандай тирик ҳужайранинг ярим ўтказгич хусусиятли қобиғи ёки сиртқи протоплазма қатлами бўлади. Ҳужайра эритмага ботирилганда эритманинг концентрацияси ҳужайра ширасининг концентрациясидан паст бўлса, ҳужайрага сув шимилади. Агар бу фарқ жуда катта бўлса, ҳужайра ширасининг осмотик босими ҳам жуда катта бўлади ва сув анча юқорига кўтарилади.

Ўсимлик организмнинг ўсиши ва ривожланишида тупроқ эритмасининг осмотик босими билан ҳужайра ширасининг осмотик босими орасидаги нисбат катта аҳамиятга эга. Ҳужайра ширасининг осмотик босими тупроқ эритмасининг осмотик босимидан катта бўлгандагина ўсимлик нормал ривожланиши мумкин.

Осмотик босим ўсимликларда сувнинг ҳаракатланишини ва унинг илдиздан барглариинг учига қадар кўтарилишини таъминловчи асосий кучдир. Барг ҳужайраларидан сув бугланиб кетганда у сувни ўзак ҳужайраларидан осмотик босим туфайли сўриб олади, ўзаклар эса илдиз ҳужайраларидан, илдиз тупроқдан сувни сўриб олади.

Нўхат ёки бошқа дуккакли ўсимликларнинг қуритилган уруғи сувга солиб қўйилганда сувни ютиб, ҳажми катталашади, бўкади. Уруғларнинг бўкишидан ҳосил бўлган босим бир неча минг атмосферага етиши мумкин. Ҳужайра концентрланган эритмага ботирилганда, ҳужайра ширасидаги сув эритмага ўтиб, ҳужайра сиқилади ва бужмайиб қолади. Бу ҳодиса *плазмоллиз* дейилади.

Сабзавот ва меваларни консервалаш ҳам осмотик босимдан фойдаланишга асосланган. Консерва сувида шакар ёки тузнинг концентрацияси юқори бўлиши юқори осмотик босим ҳосил қилади, буида плазмоллиз натижасида микроорганизмлар нобуд бўлади.

Эритувчи ва эритма устидаги босимнинг температурага қараб ўзгариши. Рауль қонуни

Маълумки, ҳар қандай суюқлик устидаги босим дейилганда унинг тўйинган буг босими тушунилади. Суюқликнинг тўйинган буг босими берилган температурада ўзгармас катталиқдир. Температура кўтарилиши билан ҳар қандай модданинг тўйинган буг босими ортади. Бунга сабаб аввало, температура кўтарилиши билан молекулалар ҳаракатининг ўртача кинетик энергияси ортиши ва натижада суюқлик молекулаларининг ўзаро тортишиш кучини енгиб, суюқликдан ажраладиган ва бугга ўтадиган молекулалар сонининг кўпайишидир. Иккинчидан, бугланиш эндотермик процесс, яъни у иссиқлик ютилиши билан боради, шу сабабли температура кўтарилганда тўйинган буг босими ортади. Бу фикрлар, асосан, соф эритувчилар учун тўғри келади. Эритма устидаги буг босими эса температура билан бир қаторда шу эритмадаги эриган модданинг миқдорига ҳам боғлиқ бўлади. Эритувчининг эритма устидаги тўйинган буг босими тоза эритувчининг устидаги буг босимидан

доимо кичик бўлади. Эритманинг концентрацияси қанча юқори бўлса, унинг устидаги буғ босими шунча кичик бўлади. Чунки, концентрация ортган сари эритманинг ҳажм бирлигида эритувчининг миқдори камаё боради.

Француз олими Франсуал Мари Рауль (1830—1901) кам учувчан моддаларнинг суюлтирилган эритмалари учун қуйидаги қонунини кашф этди: *эритувчининг суюлтирилган эритма устидаги тўйинган буғ босимининг нисбий пасайиши эриган модданинг моляр қисмига тенг:*

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2$$

бунда P_1^0 тоза эритувчининг тўйинган буғ босими, P_1 — унинг эритма устидаги тўйинган буғ босими, N_2 — эриган модданинг моляр қисми,

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

бунда n_2 — эриган модданинг моль сонлари, n_1 — эритувчининг моль сонлари.

Рауль қонуни тенгламасини ўзгартириб ёзсак

$$P_1 = P_1^0 N_1$$

бунда N_1 — эритмадаги эритувчининг моляр қисми. Демак, берилган эритма учун буғ босимининг пасайиши эриган модда билан эритувчининг табиатига ва температурага боғлиқ бўлмай, фақат эритманинг концентрациясига боғлиқ. Бу қонун Раулнинг тонометрик қонуни деб аталади. Рауль қонуни жуда суюлтирилган (ва идеал) эритмалар учунгина тўла мувофиқ келади. Эритманинг концентрацияси ортган сари бу қонундан четга чиқиш даражаси ҳам орта боради.

Суюлтирилган эритмаларнинг музлаш ва қайнаш температураларининг концентрацияга қараб ўзгариши. Маълумки, суюқликнинг тўйинган буғ босими атмосфера босимига тенг бўладиган температура шу суюқликнинг қайнаш температураси дейилади. Модданинг қаттиқ ҳолатдаги буғ босими унинг суюқ ҳолатдаги буғ босимига тенг бўладиган температура, яъни модданинг кристаллана бошлаш температураси унинг музлаш температураси дейилади. Қаттиқ модда бирор эритувчида эритилганда эритувчининг буғ босими пасайишини юқорида кўриб ўтдик. Буғ босими пасайганда эритма тоза эритувчига қараганда юқорироқ температурада қайнайди, чунки бунда буғ босимини ташқи атмосфера босимига етказиш учун юқорироқ температурагача қиздириш керак бўлади.

Электрolitik диссоциланиш содир бўлмайдиган, суюлтирилган эритмалар қайнаш температурасининг кўтарилиши $\Delta t_{\text{қайн.}}$ эриган модданинг моляр концентратциясига (C) пропорционал бўлади:

$$\Delta t_{\text{қайн.}} = E_{\text{қайн.}} \cdot C$$

бунда $E_{қайн}$ — ҳар қайси эритувчи учун ўзгармас бўлган пропорционаллик коэффициенти; y эритувчининг *эбулиоскопик константаси* дейилади. C нинг қиймати, одатда, 1000 г эритувчида эриган модданинг мольлар сони билан ифодаланади.

Юқоридаги тенгламага C нинг қийматини $(C = \frac{g}{M})$ қўйсақ,

$$M = \frac{E_{қайн} \cdot g}{\Delta t_{қайн.}} \text{ ёки } M = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{b \cdot \Delta t} \text{ келиб чиқади. (} b \text{ — эритувчи миқдори).}$$

Бу формула ёрдамида концентрацияси маълум бўлган эритманинг қайнаш температурасини ўлчаш йўли билан эриган модданинг молекуляр массасини аниқлаш мумкин. Баъзи эритувчиларнинг эбулиоскопик константаси қийматлари 3-жадвалда берилган.

3-жадвал

Баъзи эритувчиларнинг эбулиоскопик константаси

Эритувчи	$E_{қайн.} \text{ } ^\circ\text{C}$		Эритувчи	$E_{қайн.} \text{ } ^\circ\text{C}$
Сув	0,52		Бензол	2,64
Этил спирт	1,14		Хлороформ	3,80
Диэтил эфир	1,83		Углерод тетрахло- рид	4,88

Эритманинг музлаш температураси эса тоза эритувчининг музлаш температурасидан доимо паст бўлади. Рауль турли моддаларнинг сувдаги бир моляль эритмаси (1000 грамм сувда 1 моль модда эриган) $-1,86^\circ\text{C}$ да музлашини аниқлади. Бу ҳол эритма музлаш температурасининг пасайиши эриган модданинг табиатига эмас, балки эриган модда молекулалари сонига боғлиқ эканлигини кўрсатади.

Тажрибадан олинган маълумотларга кўра электролитик диссоциланиш содир бўлмайдиган суюлтирилган эритмаларда эритма музлаш температурасининг пасайиши эриган модданинг моляль концентрациясига пропорционалди:

$$\Delta t_m = K \cdot C,$$

бунда Δt_m — эритма музлаш температурасининг пасайиши, K — криоскопик константа, турли эритувчилар учун унинг қийматлари жадвалларда берилди; C — эритманинг моляль концентрацияси. Концентрация C 1000 г эритувчида эриган модданинг моль сонлари билан ифодаланади. $C = 1$ бўлганда $\Delta t_m = K$, яъни коэффициент K 1000 г эритувчида 1 моль модда эритилгандаги эритма музлаш температурасининг пасайишини кўрсатади. Шу сабабли бу коэффициент эритувчи музлаш температурасининг молекуляр пасайиши ёки эритувчининг *криоскопик* (грекча «криос» — совуқ, муз демакдир) константаси дейилади. Константа K нинг қиймати ҳар қайси эритувчи учун ўзгармас миқдор бўлиб, эриган модданинг табиатига боғлиқ эмас.

Эриган модданинг молекуляр массасини ва эритмаларнинг осмотик босимини криоскопик усулда аниқлаш. Эритма музлаш температурасининг пасайиши асосида эриган модданинг молекуляр массасини топиш мумкин. Бунинг учун қуйидагича иш юритамиз. Музлаш температурасининг пасайиши формуласида концентрация (C) ни эриган модданинг моль миқдори билан ифодалаган эдик. Агар эриган модданинг граммлар миқдорини m , унинг молекуляр массасини M десак, $C = \frac{m}{M}$ бўлади, буни музлаш температурасининг пасайиш формуласига қўямиз:

$$\Delta t_m = K_m \frac{m}{M}, \quad \text{бундан}$$

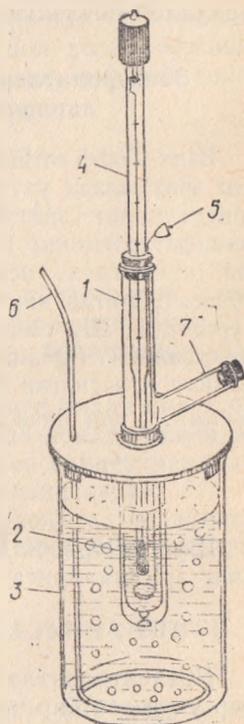
$$M = \frac{K_m m}{\Delta t_m}$$

Масалан, 1000 г сувда 4,37 г спирт эритилганда музлаш температурасининг пасайиши 0,177°С бўлди. Маълумки, сув учун $K_m = 1,86^\circ$. Буларни формулага қўйсак,

$$M = \frac{1,86 \cdot 4,37}{0,177} = 46$$

Тажрибада молекуляр массани криоскопик усулда аниқлаш учун 8-расмда тасвирланган асбобдан фойдаланилади. Идиш 1 га тарозида тортилган эритувчи қўйилади. Идиш 2 га температураси эритувчининг музлаш температурасидан анча паст бўлган совитувчи аралашма солинади. Идиш 1 даги суюқликни аста-секин ва бир меъёрда совитиш мақсадида унинг атрофида ҳаво бушлиги ҳосил қилиш учун унга кенг пробирка 2 кийдирилган. Температура термометр 4 билан ўлчанади. Совитувчи аралашмани аралаштиргич 6 билан ва 1 идишдаги эритувчинини аралаштиргич 5 билан аралаштириб туриб, тоза эритувчининг музлаш температураси аниқлаб олинади. Сунгра асбобнинг ён томонидаги пайи 7 орқали тарозида тортилган модда солинади. Яхши аралаштириб, совитилади ва эритманинг музлаш температураси аниқланади. Иккала ўлчашдаги фарқдан музлаш температурасининг пасайиши аниқланади ва бу қийматни юқоридagi формулага қўйиб, эриган модданинг молекуляр массаси топилади.

Осмотик босимни ҳам криоскопик усулда аниқлаш мумкин. Бунинг учун музлаш температурасининг пасайиши формуласи ($\Delta t_m = -K_m C$) дан концентрация (C) қийматини Вант-Гофф формуласи ($\pi = RTC$) га қўямиз:



8- расм. Молекуляр массани криоскопик усулда аниқлаш асбоби

$$\pi = RT \frac{\Delta t_m}{K_m}$$

Сувдаги суюлтирилган эритмалар учун R , T ва K_m нинг сон қий- матларини бу формулага қўйсақ, эритманинг осмотик босимини крио- скопик усулда аниқлаш тенгламаси келиб чиқади:

$$\pi = \frac{0,082 \cdot 273}{1,86} \Delta t_m$$

$$\pi = 12,04 \Delta t_m$$

Электролитларнинг эритмалари

Тегишли эритувчиларда эритилганда қарама-қарши зарядлан- ган заррачаларга — ионларга диссоциланадиган (ажраладиган) моддалар электролитлар дейилади. Молекулаларининг қанча қисми ионларга ажралишига (диссоциланиш даражасига) қараб электро- литлар кучли, ўртача ва кучсиз электролитларга бўлинади. Эри- тувчиларда эритилганда молекулалари ионларга ажралмайдиган моддалар ноэлектролитлар дейилади.

Электролитлар эритмаларида Вант-Гофф ва Рауль қонун- ларидан четланиш. Изотоник коэффициент

Вант-Гофф ва Рауль қонуллари ноэлектролитларнинг суюлтирил- ган эритмалари учун эмпирик равишда аниқланган. Лекин тажриба эритувчининг эритма устидаги буғ босимининг пасайиши, қайнаш температурасининг кўтарилиши ва музлаш температурасининг пасайи- ши, шунингдек, осмотик босими электролитларнинг эритмаларида ноэлектролитларнинг эритмаларидагига қараганда катта бўлишини кўрсатди. Шу сабабли электролитлар учун Вант-Гофф изотоник коэффициент i дейиладиган кўпайтма киритди. Бу коэффициент эрит- манинг кузатилган осмотик босими P_x ҳисоблаб топилган осмотик босим P_x дан неча марта катта эканлигини кўрсатади, яъни

$$i = \frac{P_x}{P_x}$$

Шунга кўра, Я. Г. Вант-Гоффнинг тенгламаси электролитлар- нинг эритмаларига татбиқ этилганда қуйидагича бўлади:

$$\pi = iCRT$$

Ноэлектролитлар учун коэффициент i бирга тенг, электролит- лар учун эса бирдан катта бўлади. Электролит суюлтирилган сари унинг қиймати катталаша боради. Электролитлар эритмаларида Вант-Гофф ва Рауль қонунларидан четланиш электролитик диссо- циланиш назарияси билан тушунтирилади.

Электродитик диссоциланиш назарияси

Қислота, туз ва асослар сувда эритилганда электр токини ўтказадиган эритмалар ҳосил бўлади. Бу ҳодисани текшириш натижа-сида С. Аррениус 1887 йилда электродитик диссоциланиш наза-рийасини яратди. Бу назарияга кўра, электродит моддалар сувда эритилганда уларнинг молекулалари мусбат ва манфий зарядлан-ган заррачаларга ажралади — диссоциланади. Бунда қандай модда эритилганига қараб эритмада мусбат ионлар — водород ҳамда метал ионлари ва манфий ионлар — гидроксил ҳамда кислота қолди-ги ионлари ҳосил бўлади. Электродитлар эритилганда молекула-ларининг ҳаммаси эмас, балки бир қисми ионларга диссоциланади.

Молекулаларнинг ионларга ажрალიш даражаси диссоциланиш даражаси билан белгиланади. Ионларга ажралган молекулалар сонининг эритмадаги умумий молекулалар сонига нисбати диссо-циланиш даражаси (α) дейилади.

Молекулаларнинг ионларга диссоциланиши эритмадаги зарра-чалар сонини кўпайтиради, натижада эритманинг ҳажм бирлиги-даги заррачалар билан ўлчанадиган концентрацияси ҳам ортади.

Масалан, диссоциланишга қадар эритмада эриган модданинг N та молекуласи бўлган бўлса, диссоциланган молекулалар сон αN , диссоциланмаган молекулалар сон $(1 - \alpha) N$ бўлади. Диссоциланган ҳар қайси молекула n ион ҳосил қилади, деб фараз қилсак, $\alpha N n$ молекула диссоциланганда $\alpha N n$ та ион ҳосил бўлиши керак. Диссоциланмаган молекула ва ионларнинг умумий сон

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

Бунда, изотоник коэффициент i қуйидагига тенг:

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

Бинар электродит учун $i = 1 + \alpha$.

Шундай қилиб, эритма осмотик босимнинг кўтарилиши, муз-лиш температурасининг пасайиши, қайнаш температурасининг кў-тарилиши ва эритувчининг эритма устидаги буғ босимининг ка-майиши сабаблари тушунарли бўлиб қолди.

С. Аррениус назариясининг аҳамияти катталиги билан бирга бу назария фақат кучсиз электродитларга, эритмада ионлар орасида-ги ўзаро таъсирни ҳисобга олмаса ҳам бўладиган концентрацияли электродитларгагина татбиқ этилишини унутмаслик керак.

Катта концентрацияли эритмаларда С. Аррениус назарияси асосида ҳисоблаб топилган маълумотлар ҳақиқийсидан маълум даражада фарқ қилиши табиийдир.

IV боб. ЭРИТМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР УТКАЗУВЧАНЛИГИ

Кириш

Физик химиянинг химиявий энергияни электр энергиясига ва, аксинча, электр энергиясини химиявий энергияга айланиши билан боғлиқ бўлган қонуниятларни ўрганадиган бўлими электрохимия

деб аталади. Электрохимия катта амалий аҳамиятга эга бўлиб, электролиз, электр ўтказувчанлик ва электр юритувчи кучлар ҳақидаги таълимотларни ўрганади.

Барча моддалар электр ўтказувчанлиги жиҳатидан ўтказгич, ярим ўтказгич ва изоляторлар (диэлектриклар)га бўлинади. Ўтказгичларнинг ўзи I тур ва II-тур ўтказгичларга бўлинади. I тур ўтказгичларга барча металллар ва уларнинг қотишмалари, шунингдек кўмир ва графит киради.

II тур ўтказгичларга электролитларнинг (тузлар, кислота ва асосларнинг) эритмалари ва суюқланмалари киради. Буларда электр токи электролит ионлари орқали узатилади (ионли ўтказувчанлик), натижада модда химиявий жиҳатдан ўзгаради.

Электролиз. Фарадей қонунилари

Эритмаларда электр токи таъсирида химиявий реакциялар (асосан, ажралиш реакциялари) содир бўладиган процесс *электролиз* дейилади.

Электролиз электр токи таъсирида парчаланиш демакдир.

Электролиз процесси саноат ва қишлоқ хўжалигида катта аҳамиятга эга. Масалан, хлор ва ўювчи ишқорлар ош тузи эритмасини электролиз қилиб олинади. Аммиак синтези учун зарур бўлган тоза водород сувни электролиз қилиш йўли билан олинади.

Электролизда электродларга ўзгармас ток манбаидан потенциаллар айирмаси берилади. Манфий зарядланган электрод катод, мусбат зарядланган электрод эса анод дейилади.

Электролиз процессида электрод-электролит чегарасида электрохимиявий реакциялар содир бўлиб, бунда электрод билан эритмадаги ионлар (молекулалар) ўзаро электрон алмашади. Катодда электронлар электроддан ионга (ёки молекулага), анодда эса иондан (молекуладан) электродга ўтади, бунда ионлар ёки молекулалар ўзининг электр зарядини йўқотади ёки ўзгартиради.

Электродларда содир бўладиган электрохимиявий реакцияларда фақат электронлар электр ташиши, эритмадаги ионлар эса валентлигини ўзгартириши, лекин электродларда зарядсизланмаслиги ҳам мумкин.

Инглиз олимн М. Фарадей электролизни тажрибада ўрганиб, иккита муҳим қонунини кашф этди:

1) *электролиз вақтида электродларда ажраладиган моддалар миқдори электролит орқали ўтган электр миқдорига тўғри пропорционалдир;*

2) *турли хил электролитлардан бир хил миқдордаги электр ўтказилганда электродларда ажраладиган (ўзгарадиган) моддалар миқдори шу моддаларнинг химиявий эквивалентларига тўғри пропорционалдир.*

AgNO_3 , CuSO_4 ва H_2SO_4 эритмалари орқали бир кулон электр ўтказилганда катодда 1,118 мг кумуш, 0,3293 мг мис ва 0,010446 мг водород ажралиб чиқади. Бу катталиклар электрохимиявий эквивалентлар дейилади. Химиявий эквивалентнинг электрохимиявий

эквивалентга nisбати ўзгармас катталик бўлиб, у $96487 \pm 1,6$ К/г-экв (яхлитлангани 96500)га тенг ва у Фарадей сонини F дейилади. Шундай қилиб, электролиз усули билан 1 г-экв модда ажратиб олиш ёки уни ўзгартириш учун бир Фарадей электр сарфлаш керак.

Занжир орқали ўтган электр миқдорини аниқ ўлчаш методи Фарадей қонунига асосланган. Бундай ўлчашлар учун кумушли, мисли, нодли ва бошқа кулонометрлар ишлатилади. Бу асбобларда электролиз маҳсулотлари тортилади, титрланади ёки унинг ҳажми ўлчанади. Электролиз маҳсулотларининг миқдори маълум бўлган, сарфланган электр миқдори осон топилади.

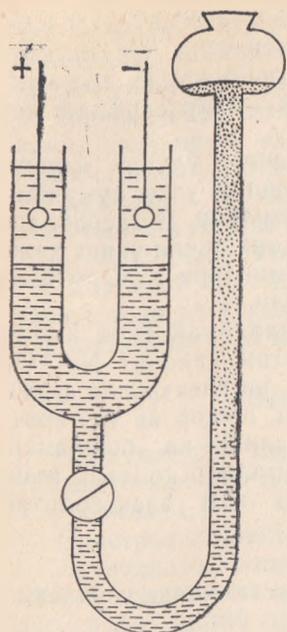
Электролиз саноатдаги жуда кўп процессларда, айниқса, химия саноатида кенг қўлланилади; суюқлантирилган криолит Na_3AlF_6 дан алюминий олиш, суюқлантирилган MgCl_2 ни электролиз қилиб магний олиш, мисни қўшимчалардан тозалаш, ишқор ва туз эритмаларини электролиз қилиб тоза водород олиш ва бошқалар. Бундан ташқари, буюмлар сиртига бошқа металллар қоплаш, яъни хромлаш, никеллаш, кадмийлаш каби ишлар ҳам электролитик усулда бажарилади.

Ионларнинг ҳаракатланиш тезлиги ва уни аниқлаш усуллари

Илгари айтиб ўтганимиздек, электролиз вақтида анион ва катионлар электр ташувчилар ҳисобланади. Ҳар бир ион ўзининг зарядига тенг электр ташийд. Агар анион билан катионнинг зарядлар катталиги бир хил бўлиб, улар баравар тезлик билан ҳаракатланаётган бўлса, анионларнинг ташиган электр миқдори катионларнинг ташиган электр миқдорига тенг бўлади.

Ионларнинг ҳаракатланиш тезлиги уларнинг табиатига, майдон кучланганлигига, концентрацияга, температурага, муҳитнинг қовушқоқлигига ва бошқаларга боғлиқ бўлади. Ионларнинг ҳаракатланиш тезлиги одатда жуда кичик, молекулаларнинг газлардаги ҳаракатланиш тезлигидан бир неча марта кичик бўлади. Бунга сабаб шуки, ионларнинг муайян йўналишдаги ҳаракатланиш тезлигига муҳит, эритувчининг молекулалари катта қаршилик кўрсатади. Ток берилгунга қадар ионлар турли йўналишда тартибсиз ҳаракатда бўлади; ток берилгандан кейин эса анионлар анод томонга, катионлар катод томонга ҳаракатланади. Бу тартибли ҳаракатга эритувчининг тартибсиз ҳаракатда бўлган молекулалари қаршилик кўрсатади.

Ионларнинг ҳаракатланиш тезлигини аниқлашнинг турли усуллари бор. Энг оддий усул рангли ионларнинг ҳаракатланиш тезлигини (9-расм) аниқлаш усулидир. U -симон найга иккита электрод ва тахминан $\frac{1}{3}$ қисмига қадар калий хлорид эритмаси қуйилади, ажратгич воронкага эса ионларидан бири рангли бўлган туз, масалан, калий перманганат KMnO_4 эритмаси қуйилади. Ажратгич воронка жўмрағийи секин очиб, U -симон найга электродлар калий хлорид эритмасига ботгунга қадар пастдан KMnO_4 эритмаси киритилади. Бунда иккала эритма орасидаги чегара аниқ билиниб



9- расм. Ионларнинг ҳаракатланиш тезлигини ўлчаш асбоби.

нинг абсолют тезлиги дейилади. Қўйдаги 4-жадвалда баъзи ионларнинг 18°C даги абсолют тезликлари қиймати келтирилган.

4-жадвал

Ионларнинг 18°C даги абсолют тезликлари (см/сек. в ҳисобида)

Катион	Тезлиги	Анион	Тезлиги
H ⁺	0,003620	OH ⁻	0,002050
NH ₄ ⁺	0,000760	Br ⁻	0,000812
K ⁺	0,000762	I ⁻	0,000796
Ag ⁺	0,000642	Cl ⁻	0,000791
Na ⁺	0,000520	NO ₃ ⁻	0,000740

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги

Моддаларнинг ташқи электр майдон таъсирида электр токни ўтказиш хусусияти электр ўтказувчанлик дейилади. Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги электролитик диссоциланиш натижасида эритмада пайдо бўладиган ионлар туфайлидир. Эритмаларда электр зарядини ташувчилар ионлар бўлгани сабабли эритманинг

туриши керак. Сўнгра электродларга ўзгармас электр токи берилса, маълум вақт ўтгандан кейин ажралиш чегаралари силжиганлиги кўринади. Бизнинг мисолимизда мусбат электродда эритмалар чегараси кўтарилади. Шундан кейин U-симон найнинг иккала тирсагидаги эритмалар чегараси орасидаги фарқ (см ҳисобида) ўлчаб олинади ва шунга кетган вақт аниқланади. Ионнинг ҳаракатланиш тезлиги қўйдагича топилади:

$$W_{\text{ион}} = \frac{h}{t} \text{ см/сек}$$

бунда h — чегаралар фарқи, t — вақт, секунд ҳисобида.

Бу методнинг аниқлик даражаси юқори бўлмаганлиги сабабли кам қўлланилади. Ионларнинг ҳаракатланиш тезлиги, одатда электр ўтказувчанлик асосида ҳисоблаб топилади.

Ҳисоблашда, кўпинча, ионларнинг абсолют тезлик қийматидан фойдаланилади. Электродлар орасидаги масофа 1 см, потенциаллар айирмаси 1 в бўлганда, ионнинг 1 секундда см ҳисобида босган йўли ионнинг

абсолют тезлиги дейилади. Қўйдаги 4-жадвалда баъзи ионларнинг 18°C даги абсолют тезликлари қиймати келтирилган.

4-жадвал

Ионларнинг 18°C даги абсолют тезликлари (см/сек. в ҳисобида)

Катион	Тезлиги	Анион	Тезлиги
H ⁺	0,003620	OH ⁻	0,002050
NH ₄ ⁺	0,000760	Br ⁻	0,000812
K ⁺	0,000762	I ⁻	0,000796
Ag ⁺	0,000642	Cl ⁻	0,000791
Na ⁺	0,000520	NO ₃ ⁻	0,000740

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги

Моддаларнинг ташқи электр майдон таъсирида электр токни ўтказиш хусусияти электр ўтказувчанлик дейилади. Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги электролитик диссоциланиш натижасида эритмада пайдо бўладиган ионлар туфайлидир. Эритмаларда электр зарядини ташувчилар ионлар бўлгани сабабли эритманинг

Электр ўтказувчанлиги ионларнинг концентрациясига тўғри пропорционал бўлади. Концентрация ўзгармас бўлганда эса электр ўтказувчанлик ионларнинг ҳаракатланиш тезлигига тўғри пропорционал бўлади. Электр ўтказувчанлик вақт бирлиги ичида электр лит орқали ўтган электр миқдори (кулонлар) билан ўлчанади. Электр ўтказувчанлик қаршиликка тескари катталиқ бўлгани учун қуйидагича ёзилади:

$$L = \frac{1}{R} \text{ ом}^{-1} \quad (1)$$

Қаршилик ўтказгичнинг узунлиги l га тўғри ва кўндаланг кесими s га тескари пропорционал бўлади:

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad (2)$$

бунда: ρ — солиштирма қаршилик, яъни узунлиги 1 см, кўндаланг кесими 1 см² бўлган ўтказгичнинг қаршилиги. (1) формулага R нинг қийматини қўйсак:

$$L = \frac{1}{\rho} \frac{s}{l}$$

Солиштирма қаршиликка тескари қиймат $\frac{1}{\rho}$ солиштирма электр ўтказувчанлик дейилади ва грекча каппа — κ ҳарфи билан белгиланади. Солиштирма электр ўтказувчанлик 1 куб сантиметр эритманинг электр ўтказувчанлиги бўлиб, ом⁻¹·см⁻¹ бирликда ўлчанади.

Қуйидаги 5-жадвалда баъзи электролитлар эритмаларининг солиштирма электр ўтказувчанлик қийматлари келтирилган.

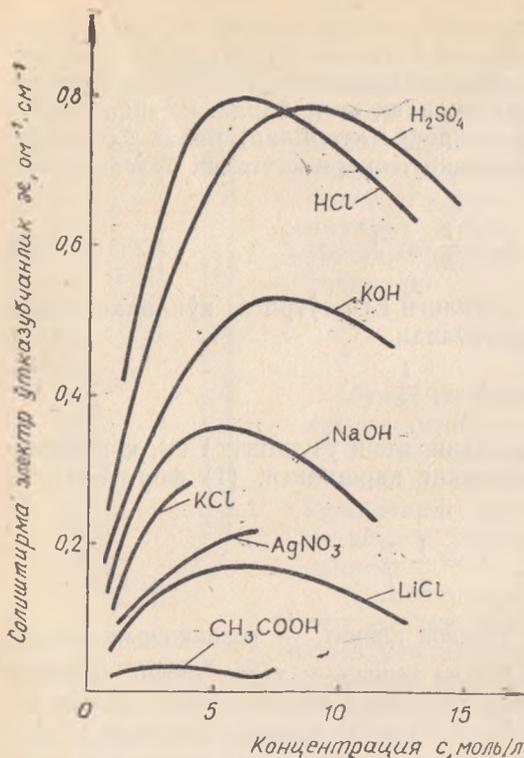
5-жадвал

Баъзи электролитлар эритмаларининг 18°C даги солиштирма электр ўтказувчанлиги (ом⁻¹·см⁻¹)

Эритма концентрацияси, %	KCl	NaOH	H ₂ SO ₄	NaCl
5	6,9 · 10 ⁻²	0,19	0,21	6,7 · 10 ⁻²
10	0,14	0,31	0,39	0,12
15	0,20	—	0,54	0,16

Эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлиги эритмадаги ионлар концентрациясига боғлиқ (10-расм). Ионларнинг концентрацияси қанчалик юқори ва уларнинг абсолют тезлиги қанча катта бўлса, солиштирма электр ўтказувчанлик шунча юқори бўлади.

Солиштирма электр ўтказувчанлик концентрация ортиши билан маълум максимум қийматга қадар кўпайиб боради, шундан кейин ионлар орасидаги ўртача масофа камайиши билан ионлараро таъсир кучлари ортанлигидан ионларнинг ҳаракатчанлиги ка-



10-расм. Солиштирма электр ўтказувчанликнинг ионлар концентрациясига боғлиқлиги.

Эквивалент электр ўтказувчанлик $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} / \text{г-экв}$ да ёки тўғридан-тўғри $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1}$ да ифодаланади.

Электр ўтказувчанлик, ионлар концентрацияси ва ионларнинг ҳаракатчанлиги орасидаги боғланиш. Кольрауш қонуни

Эритмаларда электр зарядини ташувчилар ионлар бўлганлиги сабабли эритманинг электр ўтказувчанлиги ионларнинг концентрациясига тўғри пропорционал бўлади. Берилган концентрацияда эса электр ўтказувчанлик ионларнинг ҳаракатланиш тезлигига тўғри пропорционал бўлади.

Ионнинг ҳаракатланиш тезлиги унинг табиатига, майдон қучланганлигига, концентрацияга, температурага, муҳитнинг қовушқоқлигига ва бошқаларга боғлиқ бўлади. Агар катионнинг абсолют ҳаракатланиш тезлигини u см/сек, анионникини v см/сек билан белгиласак, uF — катионнинг ҳаракатчанлиги, vF — анионнинг ҳаракатчанлиги дейилади. Катионнинг ҳаракатчанлигини l_+ , анионнинг ҳаракатчанлигини l_- билан белгилаймиз.

майини сабабли солиштирма электр ўтказувчанлик ҳам камая бошлайди. Бундан ташқари концентрация ортиши билан электролитнинг диссоцилланиш даражаси камаяди. Шу сабабли, электр ўтказувчанликни ўрганиш учун эквивалент электр ўтказувчанлик (λ) тушунчасидан фойдаланилади. У берилган эритмада 1 г-экв электролитдан ҳосил бўлган ионларнинг ўтказувчанлигини курсатади ва қуйидагича ифодаланади:

$$\lambda = 1000 \cdot \kappa / C$$

бунда, κ — солиштирма электр ўтказувчанлик, C — эритманинг г-экв/л да ифодаланган концентрацияси.

Демак, эквивалент электр ўтказувчанлик электродлар орасидаги масофа 1 см бўлганда таркибда 1 г-экв эриган модда бор эритманинг электр ўтказувчанлигидир.

Катионлар ташиган (n_{κ}) ва анионлар ташиган (n_a) электр улуши ташиш сони дейилади:

$$n_{\kappa} = \frac{i_{\kappa}}{i} = \frac{u}{u+v} = \frac{l_{\kappa}}{l_{\kappa} + l_a} \quad (1)$$

$$n_a = \frac{i_a}{i} = \frac{v}{u+v} = \frac{l_a}{l_{\kappa} + l_a} \quad (2)$$

Бунда i_{κ} ва i_a катионлар ҳамда анионлар ташиган электр миқдори:

$$i = i_{\kappa} + i_a$$

Бунда, катионлар ташиш сонининг анионлар ташиш сонига нисбатини катионлар ва анионлар абсолют тезликларининг ёки ҳаракатчанликларининг нисбатига тенг:

$$\frac{n_{\kappa}}{n_a} = \frac{u}{v} = \frac{l_{\kappa}}{l_a}$$

Эквивалент электр ўтказувчанликни λ билан белгиласак, тўлиқ диссоциланадиган кучли электролитлар учун:

$$\lambda = l_{\kappa} + l_a \quad (3)$$

кучсиз электролитлар учун эса

$$\lambda = \alpha (l_{\kappa} + l_a) \quad (4)$$

бунда α электролитнинг диссоциланиш даражаси.

Эритма чексиз суюлтирилганда, яъни $l_{\kappa} \rightarrow_{\kappa} l_{\infty}$, $l_a \rightarrow_a l_{\infty}$ ва $\alpha = 1$, $\lambda = \lambda_{\infty}$ бўлганда (4) тенглама қуйидаги ҳолга келади:

$$\lambda_{\infty} = l_{\kappa} l_{\infty} + l_a l_{\infty} \quad (5)$$

Бу деган сўз, катион ва анионлар ҳаракатчанлигининг йиғиндисини эритманинг чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлигига тенг. $l_{\kappa} l_{\infty}$ ва $l_a l_{\infty}$ ионларнинг энг катта ҳаракатчанлиги дейилади. (3) тенглама *Кольраушининг ионларнинг ҳаракатланиш қонуни* дейилади. Ионларнинг ҳаракатчанлиги см²/ом·г- экв билан ўлчанади.

Ионларнинг ҳаракатчанлиги (l_{κ} ва l_a) уларнинг абсолют тезликлари (u ҳамда v) га тўғри пропорционал бўлгани сабабли ҳаракатчанликни электр ўтказувчанлик бирликларида ифодаласак, қуйидагича бўлади:

$$l_{\kappa} = F \cdot u \quad \text{ва} \quad l_a = F \cdot v$$

Бу тенгликларни (5) тенгламага қўйсақ,

$$\lambda_{\infty} = F (u + v) \text{ бўлади.}$$

яъни эритманинг чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлиги Фарадей сонининг ионлар абсолют ҳаракатланиш тезликлари йиғиндисига кўпайтирилганига тенг. Эритманинг электр ўтказувчанлиги эритувчининг табиатига, жумладан унинг қовуш-қоқлигига боғлиқлиги аниқланган:

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

бунда: η — тоза эритувчининг қовушқоқлиги; const — температура функциясидир, яъни бу қиймат берилган эритувчи учун температурага қараб ўзгаради. Бу ифода *Вальден қондаси* дейилади.

Кучсиз электролитлар эритмаларининг диссоциланиш даражасини ва кучли электролитлар эритмаларининг электр ўтказувчанлик коэффициентини электр ўтказувчанлик методи билан аниқлаш

Аррениус назариясига кўра, электролитлар эритмаларда ионларга диссоциланади ва диссоциланиш даражаси ионларга ажралган молекулалар сонининг дастлабки эритилган молекулалар сонига нисбати билан аниқланади. Эритма суюлтирилган сари электролитнинг диссоциланиш даражаси ортиб боради. Бунда ионлар кўпаяди ва демак, эритманинг электр ўтказувчанлиги ҳам ортиб бориши керак. Олдинги параграфда айтиб ўтилганидек, концентранган эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги эритма суюлтирилганда дастлаб ортади, чунки концентрациянинг камайишига қараганда диссоциланиш натижасида ҳам бирлигидаги ионлар сони тезроқ кўпайиб боради. Эритма янада суюлтирилганида эса ҳам бирлигидаги модданинг умумий миқдори ва демак, 1 мл даги ионлар сони камая бошлайди, натижада электр ўтказувчанлик ҳам камаяди.

Суюлтирилганда ионлар сонининг кўпайиш чегараси модданинг ионларга тўлиқ диссоциланишидир, шундан кейин эквивалент электр ўтказувчанлик ортмайди. Бошқача айтганда, чексиз суюлтирилган эритмадаги эквивалент электр ўтказувчанлик модданинг ионларга тўлиқ диссоциланган ҳолатига мувофиқ келади. Исталган бошқа суюлтиришдаги электр ўтказувчанлик λ_0 эса модданинг ионларга қисман диссоциланган ҳолатига тўғри келади. Бу икки хил электр ўтказувчанликнинг нисбати λ/λ_∞ максимум мумкин бўлган ионлардан қанчаси айти суюлтиришда ҳосил бўлганлигини, яъни электролитнинг диссоциланиш даражасини кўрсатади:

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty} = \alpha$$

λ_0 нинг қиймати тажрибада ўлчаб, λ_∞ учун эса жадваллар ёрдамида топилади ва юқоридаги формуладан электролитнинг диссоциланиш даражаси ҳисоблаб чиқарилади. Кучли электролитлар учун λ/λ_∞ нисбат электр ўтказувчанлик коэффициенти дейилади ва f билан белгиланади. Бу коэффициент эквивалент электр ўтказувчанликнинг қиймати λ электролитнинг берилган концентрацияси учун мувофиқ келадиган назарий қийматидан неча марта кам эканлигини кўрсатади:

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Кучли электролитлар тўлиқ диссоциланган ва эритмадаги ионлар сони ўзгармас бўлса ҳам уларда $\lambda = \lambda_\infty$ деб бўлмайди. Тажрибалар

кўрсатишча, бу тенглик эритма чексиз суолтирилганда, яъни ҳаракатланаётган катион ёки анионга ион атмосферасининг таъсири сусайган ҳолдагина тўғри бўлади. Демак, кучли электролитлар электр ўтказувчанлик коэффициентининг қиймати ионлар орасидаги ўзаро таъсир кучларига боғлиқ. Бундан ташқари, электр ўтказувчанлик коэффициентининг қиймати электролитнинг концентрациясига ва унинг валентлигига боғлиқ. Масалан, 0,1 н эритмада 1 — 1 валентли электролит (масалан, KCl) учун $f = 0,86$; 1 — 2 валентли электролит (масалан, K_2SO_4) учун $f = 0,75$, 1 — 3 валентли электролит (масалан, K_3PO_4) учун $f = 0,4$ ва ҳоказо. Эритма суолтирилган сари бу фарқлар йўқола боради ва f нинг қиймати катталашади ва жуда суолтирилган эритмаларда 1 га тенг бўлади.

Сувнинг электролитик диссоцилланиши

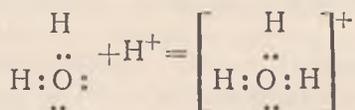
Сув ҳосил қиладиган ионлар, яъни водород ва гидроксил ионлари физиологик жиҳатдан жуда актив ҳисобланади. Шунинг учун сувнинг электролитик диссоцилланишини ўрганиш катта аҳамиятга эга. Сув кучсиз электролит бўлганлиги сабабли кам даражада бўлса ҳам ҳар ҳолда диссоцилланади:



Бунда ҳосил бўлган ионлар кўп бўлмаса-да, физиологик таъсир кўрсатиш учун етарли миқдорда бўлади. Сувнинг диссоцилланиш константаси қуйидагича ифодаланади:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Сувда водород иони сув молекуласи билан бирикиб, гидроксоний ионини ҳосил қилади:



Лекин соддалаштириш мақсадида гидроксоний ионини ҳам H^+ орқали белгилаймиз.

Термодинамик жиҳатдан диссоцилланиш константаси қуйидагича ифодаланади:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

яъни концентрация ўрнига активликлар (a) қўйилади.

Тажрибалар абсолют тоза сувда диссоцилланмаган 555 млн сув молекуласига H^+ ва OH^- ионларига диссоцилланган битта молекула тўғри келишини кўрсатди. Абсолют тоза сувда диссоцилланмаган молекулалар концентрацияси ўзгармас миқдор бўлгани сабабли ион кўпайтмаси ҳам ўзгармас миқдор бўлади. Демак, сувнинг

диссоциланиш тенгламасини соддалаштириб, ион кўпайтмаси кўринишида ифодалаш ҳам мумкин:

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

Сувнинг диссоциланиш константасини аниқлаш учун химиявий тоза сув олиш керак. Одатдаги дистилланган сувни абсолют тоза деб бўлмайди, чунки унинг таркибида ҳар хил қўшимчалар ва айниқса, эриган карбонат ангидрид кўп бўлади. Карбонат ангидрид сув билан реакцияга киришиб, карбонат кислота ҳосил қилади. Шу сабабли одатдаги дистилланган сув нейтрал эмас, балки кислотали муҳитга эга бўлади. Абсолют тоза сувнинг диссоциланиш константасини дастлаб Кольрауш ва Гейдвейлер (1894 й.) электр ўтказувчанлик методи билан аниқлаганлар. Улар сувни махсус асбобларда тозалаб, бир неча бор ҳайдаш йўли билан ҳавосиз жойда абсолют тоза сув ҳосил қилганлар ва шу жойда электр ўтказувчанлигини ўлчаганлар.

Кольрауш ва Гейдвейлер маълумотига кўра сувнинг ионлар концентрацияси кўпайтмаси (диссоциланиш константаси) 22°C да 10^{-14} га тенг:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

Сувнинг ионлар кўпайтмаси қийматини билган ҳолда сувдаги водород ва гидроксил ионларининг концентрациясини осон ҳисоблаб топиш мумкин. Абсолют тоза сувда H^+ ва OH^- ионлари миқдори ўзаро тенг бўлади:

$$[H^+][OH^-] = [H^+]^2 = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

бундан водород ионларининг концентрацияси:

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

Сув молекулаларининг ионларга диссоциланиши эндотермик процессдир:



18 г сув ионларга ажралганда 56,9 кЖ иссиқлик ютилади, аксинча 1 г H^+ ионлари 17 г OH^- ионлари билан бирикканда 56,9 кЖ иссиқлик чиқади:

Ле-Шателье принципига кўра, температура кўтарилганда мувозанат ўнг томонга силжийди, яъни эндотермик реакция кучайиб, водород ва гидроксил ионларининг концентрацияси ортади. Демак, сувнинг ионлар кўпайтмаси ҳам ортади (6-жадвал).

6- ж а д в а л

Ҳурли температурада сувнинг ион кўпайтмаси

$t, ^\circ\text{C}$	$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$
0	0,1139	25	1,008	60	5,474
10	0,2920	35	2,089	60	9,614
20	0,6809	45	4,018	100	59,0

Табиат ҳавзаларидаги сув таркибида эриган кислота (карбонат кислота) ёки ишқорий тузлар бўлади. Шунга кўра, бундай сувларда водород ионларининг ёки гидроксил ионларининг миқдори кўпроқ бўлиши мумкин.

Сувга ўзи билан бир хил иони бор электролит қўшилганда сувнинг диссоцилланиши камаяди. Масалан, сувга H^+ иони ҳосил қиладиган хлорид кислота қўшилганда муҳитда H^+ ионлари концентрацияси кўпайиб кетади. Сувнинг диссоцилланиш константаси ўзгармас миқдор бўлгани сабабли бунда OH^- ионлари миқдори камайиши керак. Ҳақиқатан ҳам OH^- ионлар H^+ ионлари билан диссоцилланиб яна сув молекуласига айланади, бошқача айтганда, сувнинг диссоцилланиш даражаси камаяди.

Сувга ишқор қўшилганда эса OH^- ионлари кўпаяди ва шу билан бир қаторда H^+ ионлари концентрацияси ҳам камаяди. Ионлар концентрацияларининг ўзгариши бир-биринга пропорционал равишда боради. Лекин шунга таъкидлаш керакки, қанча миқдор кислота ёки ишқор қўшилганидан қатъи назар, сувли муҳитда доимо водород ва гидроксил ионлари бўлади.

Шундай қилиб, сувли эритмаларда водород ҳамда гидроксил ионларининг концентрацияси ўзаро тенг ёки ионлардан бирининг концентрацияси юқори бўлиши мумкин экан.

Водород ҳамда гидроксил ионларининг концентрациялари ўзаро тенг бўлган муҳит нейтрал, водород ионлар концентрацияси гидроксил ионлари концентрациясидан юқори бўлган муҳит кислотали ва ниҳоят, водород ионлари концентрацияси гидроксил ионлари концентрациясидан кам бўлган муҳит ишқорий муҳит дейилади.

Кислота ва ишқорларни кондуктометрик титрлаш

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчашга асосланган электрохимиявий анализ усули *кондуктометрия* дейилади. Кондуктометрик усулда маълум таркибли эритмалардаги туз, кислота ва асосларнинг концентрацияси, табиий сувлардаги қаттиқ қолдиқ аниқланади ва ҳоказо. Кондуктометрик титрлаш, яъни электр ўтказувчанликни ўлчаб туриб титрлаш усулининг айниқса, саноатда ва қишлоқ хўжалигида катта аҳамияти бор. Одатдаги индикаторлар ёрдамида титрлаш мумкин бўлмай қолган ҳолларда бу усул, айниқса, қўл келади.

Кондуктометрик титрлаш методининг моҳияти шундан иборатки, қўшиляётган эритмадаги ионлар титрланаётган эритмадаги ионлар билан бирикиб, кам диссоцилланидиган бирикма (масалан, H_2O) ёки кам эрийдиган модда (масалан, $AgCl$) ҳосил қилади. Олинган эритмада эса йўқолган ионлар ўрнини эквивалент миқдордаги бошқа ионлар эгаллайди. Ионларнинг ҳаракатчанлиги бир-биридан фарқ қилгани сабабли эритманинг электр ўтказувчанлиги ўзгаради. Масалан, натрий гидроксид эритмаси хлорид кислота эритмаси билан титрланганда эритмага OH^- ионлари ўрнига ҳаракатчанлиги камроқ бўлган Cl^- ионлари ўтади, натижада эритманинг электр ўтказувчанлиги камаяди. Масалан, натрий гид-

роксид суюлтирилган эритмасининг 18°C даги эквивалент электр ўтказувчанлиги:

$$\lambda_{\text{NaOH}} = 43,3 + 174 = 217,3$$

Уювчи натрий хлорид кислота билан тўлиқ нейтралланганда эритмада фақат Na^+ ва Cl^- ионлари қолади ва эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги:

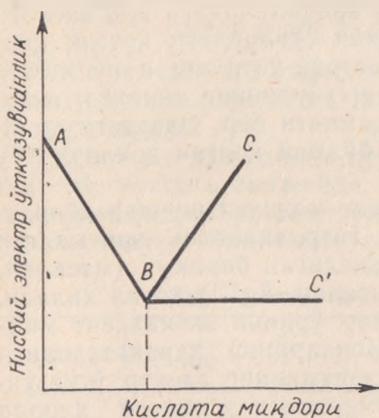
$$\lambda_{\text{NaCl}} = 43,3 + 65,3 = 108,6$$

га тенг бўлади. Демак, уювчи натрий эритмасига аста-секин хлорид кислота қўшилганда эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги 217,3 дан 108,6 га қадар камайдн. Кислота ортиқча миқдорда қўшилганда эритмадаги ионлар миқдори эквивалент миқдордан ортиб кетади, бундан ташқари жуда ҳаракатчан H^+ ионлар пайдо бўлади. Шунинг учун электр ўтказувчанлик ортиб боради ва, ниҳоят, хлорид кислота билан натрий хлориднинг эквивалент электр ўтказувчанликлари йиғиндисига тенглашади.

Агар электр ўтказувчанликнинг қўшилган кислота миқдорига қараб ўзгариш диаграммасини чизсак (абсциссалар ўқига қўшилган кислотанинг миллилитрлар сони, ординаталар ўқига эса тажрибада топилган солиштирма электр ўтказувчанлик қўйилади), нейтралланиш нуқтаси B да ABC бурчак остида кесишадиган иккита тўғри чизиқ олинади (11-расм).

Кучли асосни кучсиз кислота билан титрлаш электр ўтказувчанлик минимумга қадар камайгандан кейин жуда секин ортади, чунки кам диссоциланадиган кислота қўшилганда электр ўтказувчанлик кам ўзгаради. Бунда диаграмманинг ўнг қисми (BC) деярли горизонтал бўлади. Кучли кислота кучсиз асос билан титрланганда ҳам деярли худди шундай ҳол рўй беради.

Кондуктометрик титрлаш баъзи ҳолларда тузларнинг миқдорини аниқлаш учун ҳам қўлланади.



11-расм. Кондуктометрик титрлаш эгри чизиги.

Масалан, AgNO_3 эритмаси KCl эритмаси билан титрланганда AgCl чўкмага тушади. Бунда Ag^+ ионларининг K^+ ионларига алмашиниши электр ўтказувчанликка кам таъсир этганлиги учун эритмадан Ag^+ ионлари тўлиқ йўқотилгунча эритманинг электр ўтказувчанлиги деярли ўзгармайди. Шундан кейин ҳам KCl қўшилса эритмадаги электролитларнинг умумий миқдори, ва демак, электр ўтказувчанлик ортади. Шундай қилиб, AgNO_3 билан қўшилган KCl нинг эквивалент миқдорларига тўғри келган нуқтада электр ўтказувчанлик эгри чизиги синади, яъни шу нуқтадан бошлаб электр ўтка-

зувчанлик кескин ортиб кетади (1 эгри чизиқ, 12-расм).

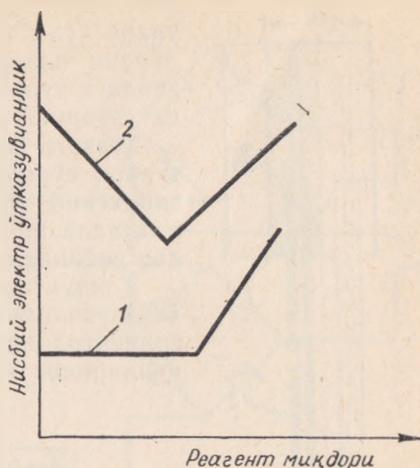
Кондуктометрик титрлаш электр ўтказувчанлик ўлчанадиган одатдаги қурилмаларда ўтказилади. Электр ўтказувчанлик эритмадаги барча ионларга боғлиқлиги сабабли бирорта ион миқдорини бошқа ионлар иштирокида топиш етарлича аниқ натижа бермаслиги мумкин. Шу сабабли кейинги пайтларда кондуктометрик титрлаш ўрнига юқори частотали титрлаш усулидан кўпроқ фойдаланилмоқда.

Электр ўтказувчанлик методларининг агрономияда қўлланилиши

Электр ўтказувчанликни ўлчаш орқали қишлоқ хўжалигида муҳим зарурий маълумотлар олинади. Уруғ, дон, пахта каби қишлоқ хўжалик маҳсулотларининг намлигини аниқлаш, табиий сувларнинг минераллашганлик даражасини аниқлаш, тупроқдаги тузларнинг миқдорини аниқлаш каби ишлар, асосан, эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш йўли билан бажарилади. Бу ишларни бажаришда кондуктометрия методларидан кенг қўлланади.

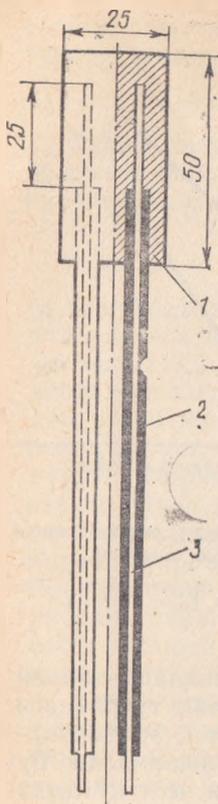
Дон маҳсулотларининг намлигини ўлчаш асбоблари (нам ўлчигчлар)нинг ишлаш принципи жуда оддий бўлиб, бунда намлиги ўлчанадиган намуна (дон) махсус идишдаги икки электрод орасига қўйилади ва Кольрауш кўприги ёрдамида шу намунанинг қаршилиги ўлчанади. Донда намлик қанча кўп бўлса, унинг электр қаршилиги шунча кам бўлади. Асбобнинг шкаласи ҳар қайси турдаги дон учун намликнинг масса процентларида даражаланган бўлади. Бу метод жуда оддийлиги билан бир қаторда иш тез бажарилиб, жуда аниқ натижа олинади, шу сабабли қишлоқ хўжалик практикасида кўп қўлланилади.

Ҳозирги пайтда қишлоқ хўжалигида тупроқ намлигини оралиқ муҳит сифатида гипсдан фойдаланиб датчиклар ёрдамида кондуктометрик усулда аниқлаш кенг қўлланилмоқда. Бу методда тупроққа маълум чуқурликда датчиклар киритиб қўйилади. Датчиклар ичига коррозияланмайдиган электродлар қўйилган гипс блоklarдан иборат бўлади (13-расм). Ҳайдалма қатлам тагига жойлаштирилган симлар ёрдамида барча датчиклар коммутацион шчитларнинг клеммаларига уланади. Гипсли датчикнинг қаршилиги тупроқнинг намлигига боғлиқ: намлик қанча юқори бўлса, қаршилик шунча кам бўлади. Қаршилик кўчма асбоб ёрдамида, асбобни коммута-



12-расм. Чуктириш реакцияларида кондуктометрик титрлаш:

1 — AgNO_3 ни KCl билан титрлаш, 2 — MgSO_4 ни $\text{Ba}(\text{OH})_2$ билан титрлаш.



13- расм. Тупроқ намлигини ўлчайдиган датчик:

1 — гипс, 2 — изоляция, 3 — мис сым.

цион шчитнинг клеммаларига навбатма-навбат улаш йўли билан ўлчанади. Бир неча датчиклардан олинган ахборот асосида умумий майдондаги тупроқнинг ўртача намлиги аниқланади ва суғориш зарурияти масаласи ҳал қилинади.

Ҳозирги пайтда тупроқдаги тузлар миқдори тупроқ сўрими (эритмаси)нинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш асосида аниқланмоқда. Шу мақсадда ишлатиладиган асбоблар туз ўлчагичлар дейилади.

Кондуктометрик методда солиштирма электр ўтказувчанлик ўлчанади. Унинг қиймати тузнинг концентрациясига, диссоцилланиш даражасига ва ионларнинг ҳаракатланиш тезлигига боғлиқ:

$$\chi = C \alpha F (v_k + v_a)$$

бунда, C — тузнинг концентрацияси, г-экв/л, α — унинг диссоцилланиш даражаси, F — Фарадей сони, v_k ва v_a электр майдон кучланганлиги 1 в/см бўлганда катион ва анионларнинг ҳаракатланиш тезлиги (ионнинг абсолют тезлиги).

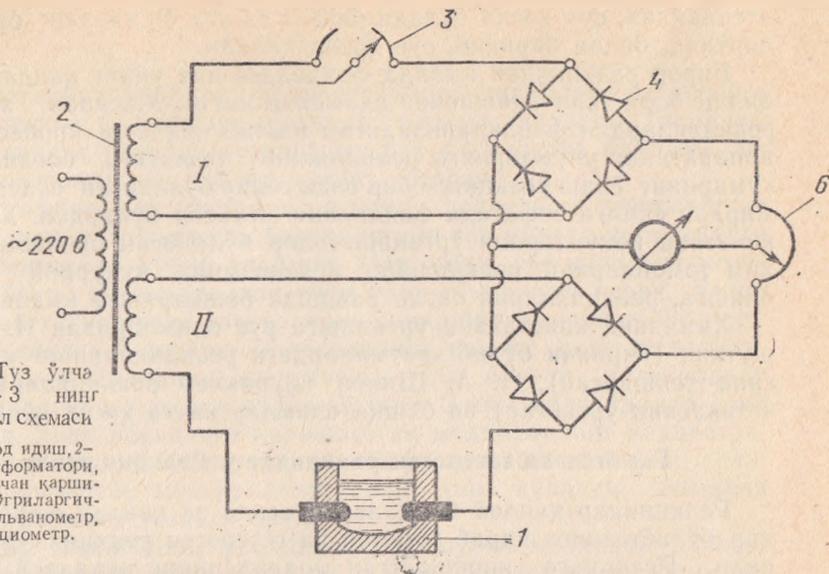
Туз миқдорини аниқлашда бу тенгламадан фойдаланиш мумкин, лекин бунда α , v_k ва v_a нинг қийматлари маълум бўлиши керак. Аррениус тенгламасидан фойдалансак:

$$\chi = C \lambda$$

бунда, λ — эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги.

Тупроқнинг сувли сўрими таркибида турли хил тузлар бўлади, шунинг учун эквивалент электр ўтказувчанликдан бевосита фойдаланиб бўлмайди. Энг яхшиси туз ўлчагичларни тузлар таркиби бир хил бўлган битта тупроқ зонасига мослаб даражалаб қўйишдир.

Мамлакатимизда турли туз ўлчагичлар ЛИС-56, ПС-3 ва «ВСЕГ-ИНГЕО» ишлаб чиқарилади. Булар орасида кўп ишлатиладигани ПС-3 туз ўлчагичдир. 14-расмда шу асбобнинг принципал ишлаш схемаси кўрсатилган. Схеманинг I ва II контурларида ҳар хил э. ю. к. вужудга келади. Контурлардан бирига текшириладиган эритмали электрод идиш 1, иккинчисига эса ўзгарувчан қаршилик 3 уланган. Тўғрилангандан кейин иккала контурда тоқлар гальванометр 5 га келади ва у шу тоқларнинг фарқини кўрсатади. Ўзгарувчан қаршилик 3 ни ўзгартириш йўли билан гальванометрни нолга келтириш мумкин. Бунда тўғриланган тоқлар ўзаро



14-расм. Туз ўлчагич ПС-3 нинг принципал схемаси

- 1 — электрод идиш, 2 — манба трансформатори, 3 — ўзгарувчан қаршилик, 4 — тўғрилгичлар, 5 — гальванометр, 6 — потенциометр.

тенг, электрод идишнинг қаршилиги эса ўзгарувчан қаршиликка тенг бўлади. Асбоб ўзгарувчан ток манбадан ёки асбобга ўрнатилган батареядан ток олиб ишлайди.

V БОБ ХИМИЯВИЙ КИНЕТИКА ВА КАТАЛИЗ

Кириш

Химиявий кинетика химиявий реакцияларнинг тезлиги ҳақидаги таълимот бўлиб, у химиявий реакцияларнинг вақт бўйича ўзгариши қонуниятларини ўрганади.

Турли химиявий реакциялар ҳар хил тезликда боради. Баъзи реакциялар жуда тез боради, бошқалари шу даражада секин борадик, юзаки қараганда ҳатто реакция бормаётганга ўхшайди. Портлаш бир онда содир бўладиган реакцияга мисолдир. Бунда секунднинг улушлари қадар вақт ичида портловчи қаттиқ модда газсимон маҳсулотларга айланади. Темирнинг занглаши, яъни коррозияланиш процесси аста-секин борадиган реакциядир. Коррозияланиш туфайли йилга ишлаб чиқариладиган металлнинг тахминан 12 проценти бефойда йўқолади. Коррозияланиш процесси теварак-атроф муҳитига боғлиқ. Масалан, намлик юқори ва ҳавоси ўртача иссиқ мамлакатларда пўлат ва темир буюмлар ўртача минтақалардагига қараганда тезроқ занглайди.

Бир идишга хона температурасида водород билан кислородни аралаштириб солинса, ҳар қанча узоқ вақт қўйиб қўйилганда ҳам идишда сув томчиси пайдо бўлмайди. Бунда водород кислород билан умуман бирикмайдиганга ўхшайди, аслида эса реакция жуда секин боради — идишда сув томчиси ҳосил бўлиши учун нечанинг йил ўтиши керак. Лекин шу идиш қиздирилганда тез орада

«терлайди», сув ҳосил бўлади. 500°C да эса бу газлар бир онда портлаш билан бирикиб, сув ҳосил қилади.

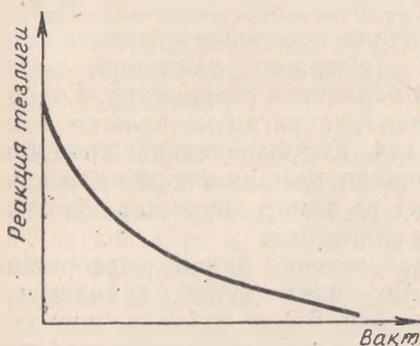
Бирор реакциядан амалда фойдаланишда унинг қандай тезлик билан боришини билишнинг аҳамияти катта. Масалан, химиявий реакциялардан фойдаланиладиган ишлаб чиқариш процессларида аппаратнинг унумдорлиги реакциянинг тезлигига боғлиқ. Агар кўмирнинг ёниш реакцияси бир онда содир бўладиган бўлса, биз кўмирдан ёқилғи сифатида фойдалана олмаган бўлардик. Химиявий кинетика қонуларини ўрганиш содир бўладиган процеснинг муҳим томонларини, реакциянинг механизмини чуқурроқ тушуниб олишга, реакцияларни онгли равишда бошқаришга имкон беради.

Химиявий кинетикани ўрганишга рус олимларидан Н. А. Меншуткин (биринчи бўлиб эритмалардаги реакцияларнинг кинетикасини текширган), Н. А. Шилов (мураккаб реакцияларнинг кинетикасини ўрганган) ва бошқа олимлар катта ҳисса қўшган.

Гомоген ва гетероген реакциялар. Реакция тезлиги

Реакциялар қандай моддалар орасида ва қандай шароитда содир бўлаётганига қараб гомоген ва гетероген реакцияларга бўлинади. Реакцияга киришаётган моддаларнинг иккаласи ҳам бир хил фазада бўлса ва улар орасида чегара сиртлар бўлмаса (масалан, газ билан газ, суюқлик билан суюқлик) бундай реакциялар *гомоген реакциялар* дейилади. Агар реакцияга киришаётган моддалар турли фазаларда ҳамда уларни бир-биридан ажратиб турадиган чегара сиртлари бўлса, бундай системаларда содир бўладиган реакциялар *гетероген реакциялар* дейилади.

Умуман, химиявий реакцияларда реакцияга киришаётган модда массасининг ўзгариши муҳим аҳамиятга эга. Шунинг учун реакциянинг тезлиги вақт бирлиги ичида реакцияга қанча модда киришганлигини (ёки реакция натижасида қанча модда ҳосил бўлганлигини) кўрсатиши керак. Химиявий реакциянинг тезлиги ҳар қайси вақт оралигида ўзгариб туради. Вақт ўтган сари реакция учун олинган моддаларнинг концентрацияси камайганлиги сабабли реакция тезлиги ҳам камаяди (15-расм).



15-расм. Реакция тезлигининг вақтга боғлиқлиги.

Реакциянинг *ўртача тезлиги*, одатда t_1-t_2 вақт оралигида концентрациянинг ўзгариши (C_2-C_1) билан аниқланади:

$$v_{\text{ор}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

Ўртача тезлик реакциянинг айни пайтдаги тезлигини кўрсатмайди, шу сабабли реакциянинг ҳақиқий тезлигидан фойдаланиш қулай. Реакциянинг *ҳақиқий тезлиги* v чексиз кичик вақт оралигида концентрациянинг ўзгариши билан аниқланади:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

Бунда дастлабки моддалар концентрациясининг ўзгариши ҳисобга олинса манфий (—) ишора, реакция маҳсулотларидан бирининг концентрацияси назарда тутилса мусбат (+) ишора олинади, лекин иккала ҳолда ҳам тезлик мусбат ҳисобланади.

Энди химиявий реакция тезлигининг реакцияга киришаётган моддалар концентрациясига боғлиқлигини газ моддалар орасидаги реакция мисолида кўриб чиқамиз. Маълумки, газ ҳолидаги молекулалар ўзаро таъсирлашини учун улар тўқнашуви керак. Лекин ҳар қандай тўқнашувда ҳам реакция содир бўлавермайди. Тўқнашганда реакцияга киришиш молекуланинг қандай ҳолатда эканлигига боғлиқ. Активланиш энергиясига эга бўлган молекулалар тўқнашгандагина реакция содир бўлади. Аммо молекулалар сони қанча кўп, яъни реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси қанча юқори бўлса, тўқнашувлар сони ва бинобарин, реакцияга киришаётган молекулалар сони ҳам кўпаяди, бошқача айтганда, реакция тезлиги ортади.

Реакция тезлигининг реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига боғлиқлигини биринчи марта норвегиялик олимлар К. М. Гульдберг ва П. Вааге аниқладилар. Бу қонуният массалар таъсири қонуни дейилади ва қуйидагича таърифланади: *химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришаётган моддалар концентрацияларининг кўпайтмасига пропорционалдир*. Агар А ва В моддалар ўзаро реакцияга киришаётган бўлса, массалар таъсири қонуни қуйидагича ёзилади:

$$v = kC_A \cdot C_B$$

Бунда k ҳар қайси реакция учун берилган температурада ўзгармас катталиқ бўлиб, реакциянинг тезлик константаси дейилади. У сон жиҳатдан бошланғич моддалардан ҳар бирининг концентрацияси 1 га тенг бўлгандаги реакция тезлигига тенг. Юқоридаги тенглама реакцияда А ва В моддалардан бир молекуладан иштирок этган ҳол учун ёзилган. Агар реакцияда А моддадан m молекула, В моддадан n молекула иштирок этган бўлса, массалар таъсири қонуни қуйидагича ёзилади:

$$v = kC_A^m \cdot C_B^n,$$

ибли модда формуласи олдидаги коэффициент тезлик тенгламасида концентрация даражасига қўйилади.

Гетероген реакциялар кинетикаси

Юқорида биз бир жинсли — гомоген муҳитда содир бўладиган реакцияларни кўриб ўтдик. Агар реакция турли фазалардаги моддалар орасида, гетероген муҳитда содир бўладиган бўлса, унга гомоген реакциялар кинетикаси қонуниятларини татбақ этиб бўлмайди.

Икки фаза, масалан, қаттиқ ва суюқ фаза чегарасида содир бўладиган реакция химиявий ўзгариш билангина эмас, балки модданинг фаза ичидан унинг сиртига чиқиши, шунингдек, реакция маҳсулотларининг реакция зонасида йўқотилиши билан ҳам боғлиқ. Шунинг учун гетероген реакцияларининг химиявий кинетикасида масса узатиш қонунлари, диффузия қонунлари амал қилади. Гетероген реакция процесси бир неча босқичдан (реакция зонасига ўтиш босқичи, химиявий ўзгариш босқичи ва реакция маҳсулотларининг реакция зонасидан олиб кетилиши босқичидан) иборат бўлганлиги учун процесснинг умумий тезлиги энг секин борадиган босқичнинг тезлиги билан аниқланади.

Гетероген реакцияда реакция маҳсулотларининг концентрацияси ортиси билан улар диффузияланиши туфайли реакция зонасидан чиқиб ҳам туради, шунинг учун бундай реакцияларда стационар ҳолат вужудга келиши мумкин. Бунда модданинг диффузияланиш оқими D модданинг ташқи муҳитдаги ва реакция зонасидаги концентрацияларининг айирмасига пропорционал бўлади:

$$D = \beta (C_0 - C_x)$$

бунда β — масса узатиш коэффициенти, C_0 — бошланғич модданинг ташқи муҳитдаги ва C_x реакция зонасидаги концентрациялари. β нинг қиймати диффузия коэффициентининг диффузияланиш қатлами қалинлигига нисбати билан ўлчанади.

Реакция тезлиги модданинг муайян ҳолатидаги концентрацияси билан мувозанат концентрацияси орасидаги фарққа пропорционалдир. Агар A модда B моддага айланган бўлса, реакциянинг бошланишида реакция тезлиги A нинг концентрациясига (C_x) пропорционал дейиш мумкин:

$$v = kC_x$$

Стационар ҳолат учун A модданинг реакция зонасига диффузия оқими D келтирадиган миқдори шу вақт ораллигида реакция натижасида йўқоладиган миқдорига тенг. Шунинг учун қуйидагича ёзиш мумкин:

$$kC_x = \beta (C_0 - C_x)$$

Бунда C_x ни аниқлаб, уни реакция тезлиги тенгламасига қўйсақ:

$$v = \frac{k\beta}{k + \beta} C_0 \quad \text{бўлади.}$$

β — диффузион қаршилик, k эса реакциянинг химиявий қаршилиги дейилади. Умумий қаршилик химиявий ва диффузион қаршиликлар йиғиндисига тенг.

Реакциянинг умумий тезлиги диффузия тезлиги билан ҳам, химиявий реакция тезлиги (кинетик босқич) билан ҳам аниқланиши мумкин. Шунинг учун реакция тезлигини ўрганишда шу реакция диффузия босқичида содир бўладими ёки кинетик босқичида содир бўладими, шуни аниқ билиш керак. Лекин баъзан фаза чегарасининг бир қисмида реакция кинетик босқичида, бошқа қисмида эса диффузион соҳада содир бўлиши мумкин. Масалан, говак катали-

атор ёрдамида реакция ўтказилганда унинг ташқи юзасида кинетик соҳада боради, тор ғовакларнинг ичида эса диффузион соҳада боради. Бундай ҳолларда кинетик соҳада борадиган реакция тезлигини ҳисоблаш учун қўпичча Лангмюр тенгласидан фойдаланилади.

Химиявий реакцияларнинг кинетик классификацияси

Химиявий реакциялар кинетик жиҳатдан реакциянинг молекулярлиги ва реакция тартибига кўра классификацияланади. Химиявий реакциянинг элементар актида иштирок этувчи молекулалар сонига қараб, реакциялар мономолекуляр (реакцияда битта молекула иштирок этади), бимолекуляр (реакция бориши учун камида иккита молекула бўлиши керак), тримолекуляр (реакцияга учта молекула киришади) ва полимолекуляр (реакцияда учтадан ортиқ молекула иштирок этади) реакцияларга бўлинади.

Амалда полимолекуляр реакциялар деярли учрамайди. Би-ва три-молекуляр реакцияларнинг амалга ошиши учун иккита ёки учта заррача ўзаро тўқнашиши керак. Заррачалар сони кўпайган сари бундай тўқнашув эҳтимоллиги камайиб боради: учта заррачанинг тўқнашиш эҳтимоллиги иккита заррачанинг тўқнашиши эҳтимоллигидан кам, тўртта заррачанинг тўқнашиш эҳтимоллиги эса учта заррачаникидан кам ва деярли содир бўлмайди. Агар реакцияда кўп молекулалар иштирок этадиган бўлса, процесс анча мураккаб йўл билан — икки ёки уч босқичда боради.

Мономолекуляр реакцияда битта молекула қатнашади. Бунга радиий атомининг парчаланиб радонга айланиши, баъзи молекулаларнинг ички молекуляр ўзгариш реакциялари киради, масалан:



Оддий мономолекуляр реакциялар учун реакция тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$v = kC$$

бунда C — бошланғич модданинг концентрацияси.

Бимолекуляр реакцияларда иккита молекула реакцияга кирнади, масалан:

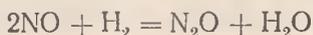


Оддий бимолекуляр реакциялар учун реакция тезлиги:

$$v = k \cdot C_1 \cdot C_2$$

бунда C_1 ва C_2 — бошланғич моддаларнинг концентрацияси.

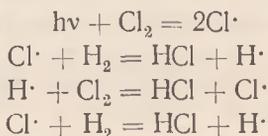
Тримолекуляр реакцияларда бир вақтнинг ўзида учта молекула ўзаро тўқнашиши керак. Бунга қуйидаги реакция мисол бўла олади:



эга бўлади, шу сабабли бошланғич модда молекулалари билан реакцияга осон киришади. Эркин радикалнинг молекула билан ўзаро таъсирида молекуланинг валент боғланишларидан бири узилади ва натижада, доимо янги эркин радикал пайдо бўлиб туради. Бу радикал, ўз навбатида, бошқа бошланғич молекула билан реакцияга киришиб, яна янги радикал ҳосил қилади ва шу тариқа реакция занжирсимон бўлиб кетаверади.

Занжир реакциялар кенг тарқалганлиги ва катта амалий аҳамияти борлиги сабабли улар ҳақидаги таълимот химиявий кинетиканинг энг муҳим бўлимларидан бири ҳисобланади. Бундай реакциялар назариясига академик Н. Н. Семёнов ва унинг мактаби, шунингдек, Гиншельвуд, Христиансен, Бодонштейн ва бошқа олимларнинг ишларида асос солинган.

Занжир реакцияга энг оддий мисоллардан бири хлор билан водороднинг ёруғлик нури таъсирида бошланадиган реакциясидир. Ёруғлик квантини ютиши натижасида хлор молекуласи атомларга ажралади. Хлор атоми водород молекуласи билан таъсирлашиб, водород атоми билан HCl молекуласини ҳосил қилади. Ҳосил бўлган водород атоми хлор молекуласи билан реакцияга киришиб, хлор атоми билан HCl молекуласини ҳосил қилади ва процесс шу тариқа давом этади:



Иккита бир хил радикал, масалан, иккита водород атоми учинчи жисмга, масалан, идиш деворига урилиб, ўзининг ортиқча энергиясини бергандагина ўзаро бирикиши ва ноактив H₂ молекуласини ҳосил қилиши мумкин. Бунда реакция тўхтайти, яъни занжир «узилади». Радикал бошқа радикал билан реакцияга киришиб, электрон жуфт ҳосил қилиши ҳамда валентлиги тўйиниши натижасида ҳам йўқолиши мумкин. Бунда занжирнинг узилиш тезлиги радикаллар концентрацияси кўпайтмасига пропорционал бўлади. Агар радикалнинг молекула билан ўзаро реакцияси натижасида икки ёки ундан ортиқ радикал ҳосил бўлса, занжир тармоқланади. Масалан, водород атоми кислород молекуласи билан реакцияга киришганда OH радикал ва O радикал (кислород атоми) ҳосил қилади.

Дастлаб, H₂ ва O₂ молекулалари бевосита ўзаро таъсирлашиб, радикаллар ҳосил қилади:



Шундан кейинги процесслар радикаллар иштирокида боради:



(2) энг секин борадиган реакциядир, шунинг учун бутун процесснинг тезлиги ана шу реакцияга қараб белгиланади. Агар $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$ радикаллари реакция идиш деворларига адсорбиланиб қолса, улар худди шундай бошқа радикаллар билан осон бирикади ва занжир процесси тўхтайди (занжир узилади).

Синтетик материаллар ишлаб чиқаришда қўлланиладиган полимерланиш реакциялари занжир процессларига асосланган. Мавдан, полиэтилен ҳосил қилишда углеводород массасига водород пероксид парчаланишидан ҳосил бўладиган радикал (OH) кирилади. Бу эркин радикал этилен билан реакцияга киришиб, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}\cdot$ заррачасини ҳосил қилади, сўнгра бу янги радикал этиленнинг бошқа молекуласи билан бирикиб, анча мураккаб радикалга айланади. Шундай қилиб, занжир узая боради ва пиролизда полиэтилен ҳосил бўлади. Эркин радикаллар «нур касаллиги» дейиладиган касалликнинг пайдо бўлиши ва ривожланишида ҳам катта роль ўйнайди. Организмга рентген нурлари, гамма нурлари ёки альфа заррачалар таъсир этганида ҳужайраларнинг ҳолати кескин ўзгариб, организмнинг функцияси бузилади. Бунга сабаб шуки, радиация, айниқса, ҳужайралардаги сувга осон таъсир этиб эркин радикаллар ($\cdot\text{OH}$ ва $\cdot\text{H}$) ҳосил қилади. Бу радикаллар ҳужайрадаги ферментлар, гормонлар ва оқсиллар билан ўзаро таъсир этиб, занжир реакцияни бошлаб юборади.

Химиявий реакция тезлиги константасининг температурага боғлиқлиги

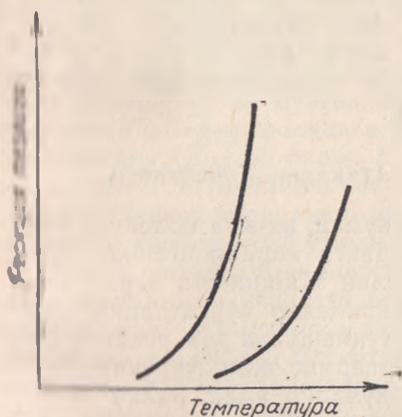
Химиявий реакциялар реакцияга киришувчи молекулаларнинг ўзаро тўқнашуви натижасида содир бўлганлиги сабабли температура кўтарилганда реакцияларнинг тезлиги ортади, чунки бунда молекулаларнинг ҳаракатланиш тезлиги кучайиб, уларнинг ўзаро тўқнашиш эҳтимоллиги кўпаяди. Реакция тезлигининг температурага боғлиқлиги умумий тарзда

16-расмда кўрсатилган. Умуман, температура ҳар 10° кўтарилганда реакция тезлиги тахминан икки — тўрт марта ортади, деган қоида бор.

Бу Вант-Гофф қондаси дейилади. Бу қоида барча реакцияларда жуда аниқ бажарилмаса ҳам, ҳар ҳолда реакция тезлигига температура қандай таъсир этишини кўрсатади.

Реакция тезлигига температуранинг таъсирини аниқ билиш учун қуйидаги усулдан фойдаланилади.

Реакциянинг t температурадаги



16-расм. Реакция тезлигининг температурага боғлиқлиги.

тезлик константасини, $k_t(t+10)$ даги тезлик константаси эса k_{t+10} орқали белгилаймиз. Бунда

$$\frac{k_t + 10}{k_t} = \gamma$$

реакция тезлигининг температура коэффициентини дейилади. Тажриба температуралар оралиғи кичик бўлганда α нинг қиймати температурага қараб кам ўзгаришини кўрсатади, яъни бунда α нинг қийматини ўзгармас деб ҳисоблаш мумкин.

Умумий ҳолда $\frac{k_t + n \cdot 10}{k_t} = \gamma^n$ дейиш мумкин. М асалан, агар тем-

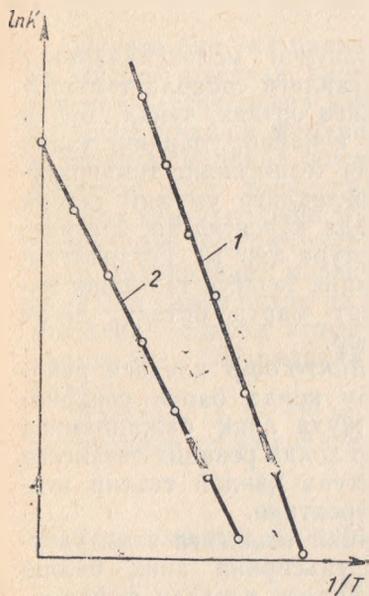
пература коэффициентини 2 та тенг десак, температура 100° кўтарилганда реакция тезлиги

$$\frac{k(t+100)}{k_t} = 2^{10} = 1024 \text{ марта ортади.}$$

Кенг температуралар оралиғи учун реакция тезлигининг температурага боғлиқлигини Аррениус тенгламаси анча аниқ ифода-лайди:

$$\ln k = \frac{A}{T} + B$$

бунда A ва B — ушбу реакция учун хос бўлган ўзгармас катталиклардир.



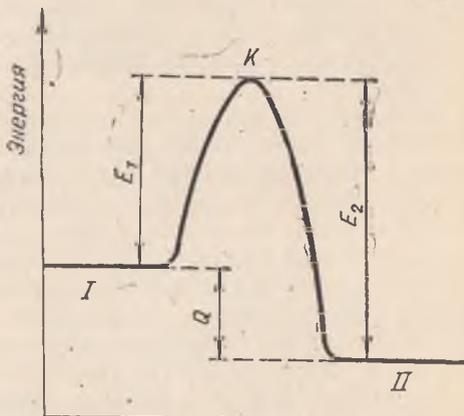
17-расм. $\ln k$ нинг $1/T$ га боғлиқлик диаграммаси.

Бу тенгламани $\ln k$ нинг $1/T$ га боғлиқлик диаграммасида ифодаласак, тўғри чизиқлар ҳосил бўлади. Бу чизиқларнинг оғиш бурчаги A ни беради ($A = \text{tg} \alpha$), ординаталар ўқи билан кесишган кесма эса B нинг қийматига тўғри келади (17-расм). Иккита T_1 ва T_2 температурадаги тезлик константаларининг қийматлари k_1 ва k_2 маълум бўлса, A ва B ларнинг қийматини осон топиш мумкин.

Активланиш энергияси

Маълумки, иккита молекула ўзаро реакцияга киришишганида бири бири билан тўқнашиши керак. Лекин, тажрибалар кўрсатишича, ҳар қандай тўқнашувда ҳам реакция содир бўлавермас экан. Аррениус барча молекулалар эмас, балки актив молекулалар тўқнашгандагина реакция содир бўлади, деган фикрни

Ортага таишлади. Бу деган сўз, тўқнашувда химиявий реакция содир бўлиши учун тўқнашаётган молекулаларнинг энергияси барча молекулаларнинг ўртача энергиясидан ортиқча (катта) бўлиши керак, демакдир. Ана шу ортиқча энергия *активланиш энергияси* дейилади. Шунинг учун ҳам кўп реакциялар оддий шароитда секин боради ёки содир бўлмайди. Масалан, ёғоч, қоғоз керосин ҳавода оксидланиш ва ёниш хусуси-
 18-расм. Реакцияда энергиянинг ўзгариши.



18-расм. Реакцияда энергиянинг ўзгариши.

Активланиш энергияси қанча катта бўлса, берилган температурада реакция шунча секин кетади; активланиш энергияси пасайганда реакциянинг тезлиги ортади.

Активланиш энергиясини тушуниб олиш учун бирор қайтар реакцияда энергиянинг ўзгаришини кўриб чиқамиз. 18-расмда ординаталар ўқига кўрилаётган молекулалар системасининг энергияси, абсциссалар ўқига реакциянинг бориши қўйилган. Агар тўғри реакция (*I* ҳолатдан *II* ҳолатга ўтиш) экзотермик бўлса, реакция маҳсулотларининг умумий энергия запаси бошланғич моддалариникидан кам бўлади, яъни бу реакция натижасида система анча паст энергетик поғонага (*I* поғонадан *II* поғонага) ўтади. *I* ва *II* поғоналар орасидаги фарқ реакциянинг иссиқлик эффектига тенг бўлади. *K* даража химиявий реакцияга киришиш учун молекулада бўлиши лозим бўлган минимум энергия запасини кўрсатади. *K* билан *I* поғона орасидаги фарқ тўғри реакциянинг активланиш энергиясини (E_1), *K* билан *II* поғона орасидаги фарқ эса тескари реакциянинг активланиш энергиясини (E_2) кўрсатади. Шундай қилиб, бошланғич ҳолатдан охириги ҳолатга ўтишда система ўзига хос *энергетик ғовдан* ошиб ўтиши керак.

Демак, активланиш энергияси қанча паст бўлса, реакция одатдаги шароитда шунча тез боради. Молекулаларнинг активланиш энергиясини юқори температура, нур энергияси, катализатор ва бошқалар таъсирида пасайтириш мумкин. Активланиш энергияси янги молекулаларда турлича намоён бўлади: актив молекулаларнинг илгарилема ҳаракати катта, молекуладаги атомлар ёки атом гуруҳларининг тебранма ҳаракати кучли бўлиши мумкин ва ҳо-

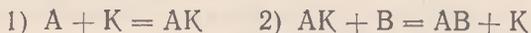
Каталіз

Химиявий реакциялар тезлигининг катализаторлар иштирокида ўзгаришига *катализ* дейилади. Катализаторлар химиявий реакцияга киришаётган моддалар билан ўзаро таъсирлашиб оралиқ маҳсулот ҳосил қиладиган, лекин реакция охирида химиявий жиҳатдан ўзгармай қоладиган моддалардир. Агар катализатор реакция тезлигини оширсан, бундай процесс мусбат катализ, катализатор қўшилганда реакция тезлиги камаядиган бўлса, манфий катализ дейилади.

Катализатор реакцияда мувозанат ҳолати қарор топишини тезлаштиради, холос, лекин уни бирор томонга силжитмайди. Катализатор тўғри ва тескари реакцияларнинг тезликларини бир хил даражада оширади. Амалда, кўпинча, паст температураларда мувозанат ҳолатига тез эришиш керак, чунки худди шундай шароитда реакция маҳсулотлари кўп ҳосил бўлади, яъни мувозанат константасининг қиймати катта бўлади. Масалан, азот билан водороддан аммиак синтез қилишда реакция жуда юқори температураларда боради, чунки бу газларнинг бирикиш реакциясининг активланиш энергияси ниҳоятда катта. Лекин температура кўтарилган сари мувозанат аралашмада камроқ аммиак олинади, температура кўтарилиши билан реакциянинг мувозанат константаси камаяди ва, демек, бу реакцияни юқори температурада олиб бориш номақбулдир. Шу реакцияда катализатор ишлатилганда эса паст температураларда, яъни анча қулай шароитларда мувозанат ҳолатига тез эришиш мумкин.

Катализаторларнинг иккинчи муҳим хоссаси *танлаб таъсир этишидир*. Катализатор, одатда, бирор реакцияни ёки маълум типдаги реакциялар группасини тезлаштиради. Табиий мураккаб катализаторлар — ферментлар жуда танлаб таъсир этувчи бўлади. Катализатор, кўпинча, активланиш энергиясини пасайтиради. Лекин баъзи ҳолларда катализатор реакцияга киришувчи молекулаларнинг бир-бирига нисбатан жойлашиш ҳолатини ўзгартириб, уларнинг тезроқ реакцияга киришишига сабабчи бўлади.

Катализда учрайдиган деярли барча ҳолларда катализатор реакция учун олинган моддалар билан ўзаро таъсирлашиб, оралиқ маҳсулотлар ҳосил қилади. Бу маҳсулотлар беқарор бўлиб, реакциянинг охириги маҳсулоти билан катализаторга ажралади. Умумий ҳолда $A + B \rightarrow AB$ реакция учун катализатор K иштирокидаги процессни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Баъзан химиявий реакциялардан ҳосил бўладиган моддаларнинг ўзи шу реакцияларда катализатор сифатида таъсир этади. Бундай реакциялар *автокаталитик реакциялар* дейилади. Бунда реакциянинг тезлиги аввал кичик бўлиб, сўнгра тез ортиб кетади, аммо реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияси камайиши билан реакциянинг тезлиги ҳам пасаяди.

Катализаторларга таъсир этганида уларнинг активлигини ка-

милтирадиган моддалар ҳам бор. Бундай моддалар *каталитик заҳарлар*, ҳодисанинг ўзи эса *катализаторнинг заҳарланиши* дейилади. Заҳарланиш қайтар ва қайтмас бўлади. Қайтар заҳарланишда заҳарли таъсир этувчи модда тугаши билан катализаторнинг активлиги тикланади. Қайтмас заҳарланишда эса катализаторнинг активлигини тиклаш учун уни регенерациялаш, яъни махсус ишлов бериб, заҳарли моддадан тозалаш лозим бўлади. Масалан, озгина углерод (IV)-оксид аралашмаси мис катализаторни заҳарлайди, селен ва мишьяк иштирокида платинанинг каталитик таъсири деярли йўқолади. Катализаторларнинг ишлаш муддатини узайтириш учун саноатда реакцияга киришувчи моддалар каталитик заҳар ҳисобланган қўшимчалардан тозаланади.

Реакцияга киришувчи моддалар билан катализатор бир жинсли система ёки турли фазалардан иборат система ҳосил қилишга қараб гомоген ва гетероген катализ бўлади.

Гомоген катализ. Гомоген катализда реакцияга киришувчи моддалар билан катализатор бир жинсли система ҳосил қилади. Гомоген катализга CO нинг сув буғи иштирокида CO₂ гача каталитик оксидланиши ёки эрувчан углеводородлар сувдаги эритмада гидролизланишининг кислота иштирокида тезлашуви мисол бўла олади. Биринчи ҳолда реакцияга киришувчи модда билан катализатор бир жинсли газ фаза, иккинчи ҳолда эса бир жинсли чин эритма ҳосил қилади. Буларда реакцияга киришувчи моддалар билан катализатор орасида чегара сирт бўлмайди.

Сульфат кислота ишлаб чиқаришда олтингугурт (IV)-оксиднинг оксидланиб, сульфат ангидридга айланишида азот оксидлари катализатор бўлиб хизмат қилади. Бу процессда оксидловчи булган азот (IV)-оксид NO₂ қайтарилиб, NO га айланади, сўнгра бу оксид ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб, яна NO₂ га айланади. Бу процессда катализатор оралиқ *бирикма* ҳосил қилиб, сўнгра ундан тўлиқ қайтарилади, натижада унинг миқдори ва таркиби ўзгармасдан қолади.

Эритмаларда борадиган гомоген катализга, кўпинча, водород ва гидроксил ионлар сабабчи бўлади. Кислоталарнинг каталитик таъсирини Россияда биринчи бўлиб 1811 йилда К. Кирхгоф кашф этган. Шакарнинг инверсияси, мураккаб эфирларнинг совувланиши ва кўпгина бошқа реакциялар эритмада водород ионлари бўлганда тезлашади, бу ионларнинг концентрацияси кўпайган сари реакциянинг тезлиги ҳам ортиб боради. Эритмалардаги гомоген каталитик реакцияларда ҳам катализатор иштирокида оралиқ бирикмалар ҳосил бўлиши аниқланган.

Гомоген катализда анча барқарор оралиқ бирикма ҳосил бўлиши билан бир қаторда ион ва молекулаларнинг жуда қисқа вақт мавжуд бўладиган бирикмалари ҳам катта роль ўйнайди. Бундай бирикмалар ион-диполи ўзаро таъсир ёки водород боғланиш ҳосил бўлиши туфайли вужудга келади. Бундай бирлашишлар натижасида заррачалар қўбланиши, уларнинг реакцияга киришиш ҳусусияти ва тўқнашгандаги бир-бирига тегиб туриш муддати ўзгариши мумкин. Буларнинг ҳаммаси реакция тезлигининг ўзгариши-

га олиб келади. Саноатда гомоген катализ билан бир қаторда гетероген катализдан ҳам кенг кўламда фойдаланилади.

Гетероген катализ. Реакцияга киришувчи моддалар билан катализатор турли агрегат ҳолатларда бўладиган реакциялар *гетероген каталитик реакциялар* дейилади. Амалда учрайдиган гетероген катализнинг кўпида катализатор қаттиқ модда, реакцияга киришувчилар эса сууюқлик ёки газлар бўлади. Шунинг учун гетероген катализнинг барча процессларида реакция катализаторнинг сиртида боради. Демак, катализатор сиртининг катталиги ва хоссалари, сирт қатламнинг химиявий таркиби, тузилиши ва ҳолати катализаторнинг активлигида муҳим роль ўйнайди. Гетероген катализда катализатор сиртининг аҳамияти катталиги сабабли сиртдаги атомлар сонини кўпайтириш учун майдаланган актив моддалар ишлатилади. Лекин кукунсимон катализаторни газ оқими осонгина илаштириб олиб кетади, кўп миқдорда олинганда эса оқимга катта қаршилиқ кўрсатади. Шу сабабли, одатда, инерт материалга (силикагелга, алюмогелга) чўктирилган актив моддалар ишлатилади ёки актив модданинг ўзини пресслаб, ғовак таблетка, шарча ёки цилиндрлар шаклидаги катализатор ҳосил қилинади.

Гетероген катализ, асосан, модданинг катализатор сиртига адсорбиланиши билан боғлиқ. Реакцияга киришувчи моддалар катализатор сиртига адсорбиланиб шу реакцияга киришади, сўнгра ҳосил бўлган маҳсулотлар катализатор сиртидан десорбиланади — чиқиб кетади. Демак, буида катализатор сиртининг ҳаммаси эмас, балки унинг актив қисмлари, актив марказларигина иштирок этади.

Реакцияга киришувчи молекулалар катализатор сиртига адсорбиланганда бу моддаларнинг структур-энергетик ҳолатида ўзгариш юз беради, уларнинг реакцияга киришиш хусусияти ортади, молекулалардаги химиявий боғланишлар сусаяди. Бошқача айтганда, бу молекулалар катализатор сиртига оддий физик адсорбиланмай, хемосорбция содир бўлади. Катализатор сиртига хемосорбиланган реакцияга киришувчи молекулалар қатламини катализатор сиртидаги молекулалар билан ҳосил бўлган оралиқ бирикмалар дейиш мумкин. Адсорбцион гетероген катализга доир барча назариялар актив марказларнинг роли ва тузилишини, шунингдек, улардаги молекулаларнинг энергетик ҳолатини ўрганишга бағишланган.

Гетероген катализ назарияларидан бири — 1929 йилда А. А. Баландин ишлаб чиққан *мультиплетлар назарияси* катализатор сиртидаги атомлар билан реакцияга киришувчи молекуладаги атомларнинг жойлашувинда структура жиҳатдан мувофиқлик бўлишига, шунингдек, боғланишларнинг энергетик жиҳатдан мос келишига асосланган. Бу назарияга кўра, молекула умуман катализаторнинг сирти билан таъсирлашмайди, балки реакцияга киришувчи молекулалардаги атомлар ёки атом группалари катализаторнинг сирт қатламидаги атомлар ёки ионлар билан ўзаро таъсир этади.

Катализаторнинг кристалл панжарасининг тузилишига мос равишда катализатор сиртида жойлашган бир неча атом ёки ион-

лардан иборат кичикроқ сирт қисмлари *мультиплетлар* деб аталади. Бу атом ёки ионларнинг катализаторнинг сиртқи қатламида жойлашуви реакцияга киришаётган моддалар молекулаларидаги атомларнинг жойлашувига геометрик жиҳатдан мос келгандагина каталитик активлик намоён бўлади. Бундай молекулалар адсорбланганда катализатор сиртидаги тегишли атом ёки ионлар билан таъсирлашуви ва қисман улар билан боғланиши натижасида молекулалараро боғлар бўшашилади. Сирт қатламдаги атом ёки ионларнинг турига, улар орасидаги масофага ва геометрик жойлашувига қараб, реакцияга киришаётган молекулаларда боғланишларнинг бирор тури бўшашилади (сусаяди). Катализаторларнинг ўзига хос таъсири ҳам ана шу билан тушунтирилади. Мисол тариқасида этил спиртнинг дегидрогенланиш реакциясини кўриб чиқамиз. Мультиплетлар назариясига мувофиқ, бу реакция катализаторнинг икки нуқтасида (дублетда) содир бўлади. Дублетнинг битта атомига $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ва OH группаларнинг водород атомлари тортилади. Дублетнинг иккинчи атомига эса кислород атоми ва C_2H_5 группанинг углерод атоми тортилади. Бундай тортилиш натижасида $\text{C}-\text{H}$ ва $\text{O}-\text{H}$ боғланишлар узилади ҳамда янги $\text{H}-\text{H}$ ва $\text{C}=\text{O}$ боғланишлар сирка альдегид ҳамда водород молекулаларида ҳосил бўлади:



Гетероген катализнинг *актив ансамбллар назарияси* ҳам бор. Бу назарияга кўра, каталитик хоссаси бўлмаган модда (ёювчи) сиртига юқтирилган модда атомлари каталитик активлик кўрсатади. Бу атомларнинг кичикроқ тўпламлари — ансамбллари (2—3 атомдан таркиб топган) актив марказлар ҳосил қилади. Бундай катализаторнинг активлиги ансамбллар сонига ва уларнинг ўзаро жойлашув тартибига боғлиқ.

Катализнинг энг янги назарияси *электрон-химиявий назариядир*. Реакцияга киришаётган модда билан катализаторнинг ўзаро таъсир характерига қараб электрон назарияда барча каталитик реакциялар оксидланиш-қайтарилиш ва кислота-ишқорий реакцияларга бўлинади. Биринчи типдаги реакцияларда электронлар катализаторга ёки катализаторлардан моддага ўтади. Шунинг учун барча оксидланиш-қайтарилиш реакцияларда металллар (Fe , Ni , Pt ва бошқалар) катализатор бўлади. Кислота-ишқорий реакцияларда катализ протонлар ўтиши билан боради. Бунда катализаторлар сифатида турли оксидлар (TiO_2 , Al_2O_3 ва бошқалар), кучли кислота ёки асослар ишлатилади.

Ферментлар катализаторлар сифатида

Ҳайвон ва ўсимлик организмларининг тўқима ва ҳужайраларида деимо химиявий реакциялар содир бўлиб туради. Инсон овқати таркибига кирувчи моддалар: оқсиллар, ёғлар, углеводлар овқат ҳазм қилиш йўлларида парчланади. Бу моддалар молекулалари-

нинг қисмларидан организм моддалар алмашинув ва ривожланиш процесслари учун зарурий янги молекулаларни ҳосил қилади.

Лабораторияларда жуда секинлик билан борадиган реакциялар организмда катта тезлик билан боради, бу организм тўқималарида ниҳоятда кучли катализаторлар борлигидан далолат беради. Тажриба ва текширишлар организмдаги ферментлар (энзимлар) ана шундай катализаторлар эканлигини кўрсатди. Ферментларни ажратиб олиш ва ўрганиш соҳасида ватанимиз олимларидан А. Я. Данилевский, А. Н. Лебедев, А. Н. Бах, А. И. Опарин, В. А. Энгельгард ва бошқалар муваффақиятли иш олиб борганлар.

Ҳозирги пайтда организмда рўй берадиган реакцияларда катализатор вазифасини бажарувчи 1000 га яқин фермент аниқланган. Халқаро биохимия иттифоқининг ферментлар бўйича комиссияси ферментларнинг классификациясини ва рационал номенклатураси қондаларини ишлаб чиққан.

Ферментларнинг энг муҳим хоссаси уларнинг ўзига хос таъсир этиш хусусиятидир. Ҳар қайси фермент бирор хил реакцияни тезлаштиради. Масалан, каталаза ферменти водород пероксидни парчалайди, лекин оқсилларга таъсир этмайди; пепсин ферменти оқсилларни парчалайди, лекин оксидланиш процессларининг тезлигига таъсир этмайди.

Ферментлар актив катализаторлар сифатида иштирок этадиган химиявий реакцияларнинг типига қараб, одатда, бир неча синфга бўлинади. Масалан, сув таъсирида оқсилларни парчалайдиган ферментлар протолитик ферментлар дейилади. Ошқозон ширасидаги пепсин, ичакда бўладиган трипсин, баъзи ўсимликлардан олинадиган папаин ва бошқалар протолитик ферментлар жумласига киради. Углеводларга шакар, крахмалга сув бирикишида, сўнгра уларнинг анча оддий углеводларга парчаланишида иштирок этадиган ферментлар карбогидразалар группасига киради. Бунга оддий лавлаги шакарини оддий углеводларга (глюкоза билан фруктозага) парчаловчи сахарозани мисол келтириш мумкин.

Академик А. И. Опарин тирик ҳужайраларда баъзи ферментлар адсорбиланган ҳолатда бўлишини ва шу сабабли уларнинг активлиги сезилмаслигини исботлади. Масалан, буғдой туйилиб унга айлантилганда, қанд лавлаги майдаланганда олинган массада ўсимликда қўрилмаган химиявий реакциялар бошланади. Ҳужайра структурасига адсорбиланган ферментлар — гидролазалар ҳужайра емирилганда активлашиб кетади. Натижада сув ва ундан ҳосил қилинган хамирда крахмал қисман шакарга айланади.

Ферментлар моддаларни парчалашигина эмас, балки уларни синтез қилиши ҳам мумкин. Жумладан, ферментлар оддий бирикмалардан оқсиллар ҳосил бўлишида иштирок этади. Текширишлар ферментлар оқсил табиатли моддалар эканлигини кўрсатди. Шунинг учун ҳам улар қиздирилганда активлигини йўқотади — барча оқсил моддалар юқори температура таъсирида жуда ўзгариб кетади. Ферментлар таркибида оқсилдан ташқари, анча оддий бирикмалар — оқсилмас қисмлар ҳам бўлиши аниқланган. Кўп оксид-

ловчи ферментлар таркибида темирли органик бирикмалар топилги. Ферментнинг оқсилмас қисми актив протетик группа дейилади. Оқсил қисм билан оқсилмас қисм бирлашиб туриб, ферментнинг юқори каталитик активлигини таъминлайди.

Ферментларнинг активлигига ташқи шароит катта таъсир кўрсатади. Масалан, ўсимликлардаги кўп ферментлар учун энг қулай температура 40—60°C, ҳайвонлардаги ферментлар учун эса 40—50°C. Температура бошқача бўлганда ферментнинг активлиги инсайиб кетади ва у тамоман бузилади. Ферментларнинг каталитик активлигига муҳитнинг рН и ҳам катта таъсир кўрсатади (7-жадвал).

7-жадвал

Баъзи ферментлар учун рН нинг оптимал қийматлари

Фермент	Субстрат*	рН
Фруктофуранозидаза	Сахароза	4,5—6,6
Урсаза	Мочевина	6,7
Попанин	Оқсил	5,0
Пепсин	Оқсил	1,5—2,0
Аргиназа	Аргинин	9,5—9,9

Ферментларнинг биологиясини билиш агроном учун катта аҳамиятга эга. Масалан, ўсимликларни минерал озиклантириш шароити улардаги ферментатив процессларнинг йўналиши ва тезлигига катта таъсир кўрсатади. Жумладан, тупроқда калий етишмаганда сахарозанинг парчаланиши кучаяди ва ўсимликларда кўп миқдорда моносахаридлар тўпланиб қолади. Тупроққа калийли ўғитлар солинганда бундай ҳол рўй бермайди ва оқсиллар синтез бўлиш процесслари кучаяди. Фосфорли ўғитлар солинганда, аввало, крахмал билан сахарозанинг синтез бўлиши кучаяди. Азотли ўғитлар кўп солинганда, аксинча, ўсимликда сахароза билан крахмалнинг миқдори камаяди. Ана шуларни билган ҳолда агроном ўсимликни озиклантириш шароитини мос ҳолда ўзгартириш билан яхши ҳосил олиш мумкин.

Ферментатив каталитдан саноатда (нонвойчиликда, пиво, вино иширишда, қандолатчиликда) кенг қўламда фойдаланилади.

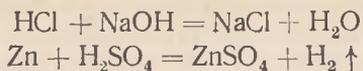
VI боб. ХИМИЯВИЙ МУВОЗАНАТ

Химиявий мувозанат ва массалар таъсири қонуни

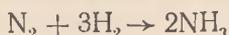
Кўп химиявий реакциялар қайтмас ҳолда содир бўлади, яъни реакция учун олинган моддаларнинг ҳаммаси реакция маҳсулотига айланади. Бундай реакциялар охиригача боради. Масалан, экви-

* Субстрат — фермент таъсирида ўзгардиган модда.

моляр миқдорда олинган кислота билан ишқор ва рух метали билан сульфат кислота ўртасидаги реакциялар:



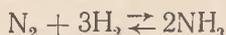
Реакцияга киришаётган моддаларнинг ҳаммаси реакция маҳсулотига айланмайдиган реакциялар ҳам бор, яъни буларда реакция маҳсулотлари ўзаро реакцияга киришиб, дастлабки моддаларни ҳосил қилади. Бундай реакцияларга қайтар реакциялар дейилади. Қайтар реакциялар тўғри ва тескари реакция тезликлари тенглашгунича давом этиб, бу тезликлар тенглашганда химиявий мувозанат қарор топади. Масалан, берк идишда 500°C ва 300 атм босимда эквивалент миқдорда азот билан водород ўзаро реакцияга киришади:



Аммиак ҳосил бўла бориши билан у азот ва водородга ажрала боради:



Шундай қилиб, азот билан водороднинг ўзаро реакцияси қайтар реакциядир:



Агар реакция давомида иштирок этувчи моддаларнинг концентрациялари ўлчаб борилса, дастлаб азот ва водороднинг концентрацияси камаяди, аммиакнинг концентрацияси эса орта боришини кўриш мумкин. Бир оздан кейин аммиакнинг концентрацияси орта бориши билан тескари реакция, яъни аммиакнинг азотга ва водородга ажралош реакцияси тезлашади. Ниҳоят, тўғри ва тескари реакциялар тезлиги бараварлашади. Бу вақтда идишда учала компонентнинг миқдорий нисбатлари маълум қийматга эришади ва айни шароитда бу нисбат ўзгармасдан сақланади. Бу ҳолат айни системанинг мувозанат ҳолатига тўғри келади. Мувозанат ҳолатда тўғри ва тескари реакциялар тўхтамайди. Шунинг учун бундай ҳолат химиявий динамик мувозанат ҳолати, тўғри ва тескари йўналишда борадиган бундай реакциялар эса қайтар реакциялар дейилади.

Қайтар реакцияларни биринчи бўлиб А. Э. Сен-Клер-Девиль (1857) ва Н. Н. Бекетов (1865) лар ўрганган. Н. Н. Бекетов реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияси реакциянинг йўналишига ва тезлигига таъсирини аниқлади. Химиявий мувозанат таълимоти массалар таъсири қонунига асосланган. Бу қонунни А. Қ. Гульдберг ва П. Вааге (1867) қуйидагича тарифлаган: *химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрацияси кўпайтмасига тўғри пропорционалдир.*

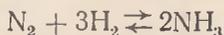
Реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси қанча катта бўлса, уларнинг ўзаро тўқнашиш эҳтимоли шунча юқори бўлади. Шундай қилиб, реакцияга киришувчи моддалар сони ҳажм бир-

лигида қанча кўп бўлса, реакция шунча тез боради. $A + B \rightleftharpoons AB$ реакция учун массалар таъсири қонунининг математик ифодаси:

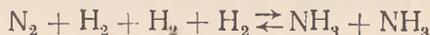
$$v = K[A][B] \quad (1)$$

бу ерда, v — AB модда ҳосил бўлиш реакциясининг тезлиги; $[A]$, $[B]$ — моддаларнинг концентрациялари, K — химиявий реакциянинг тезлик константаси бўлиб, вақт бирлиги ичида дастлабки моддаларнинг қанча қисми реакцияга киришганини кўрсатади. Химиявий реакциянинг тезлик константаси (K) реакцияга киришаётган моддалар табиатига, температурага, катализаторнинг бор-йўқлигига боғлиқ бўлиб, реакцияга киришаётган моддалар концентрациясига боғлиқ эмас. Агар реакцияга киришаётган моддалар концентрацияси 1 моль/л, яъни $[A]=[B]=1$ бўлса, $v=K$ бўлади.

Кўпинча бир модданинг бирданига бир неча молекуласи иштирок этадиган реакциялар ҳам бўлади. Масалан, аммиак синтез қилиш реакцияси:



Бу реакцияни қуйидагича ёзса ҳам бўлади:



Массалар таъсири қонуни татбиқ этилса, тўғри реакциянинг тезлиги:

$$v = [N_2][H_2][H_2][H_2] = K \cdot [N_2][H_2]^3$$

Шундай қилиб, реакцияда иштирок этаётган модданинг стехиометрик коэффициенти реакция тезлиги тенгламасида айни модда концентрациясининг даража кўрсаткичига ёзилади.

Ҳар қандай қайтар реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



бу ерда m , n , p , q — реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг стехиометрик коэффициенти. Бунда тўғри реакция, яъни чапдан ўнгга борадиган реакция тезлиги:

$$v_1 = K_1[A]^m[B]^n \quad (3)$$

Шунга ўхшаш тескари, яъни ўнгдан чапга томон борадиган реакция тезлиги:

$$v_2 = K_2[C]^p[D]^q \quad (4)$$

Бу тенгламаларда K_1 ва K_2 тўғри ва тескари реакцияларнинг тезлик константалари.

Химиявий мувозанат қарор топганда тўғри ва тескари реакциялар тезлиги тенглашади:

$$v_1 = v_2 \text{ яъни } K_1[A]^m[B]^n = K_2[C]^p[D]^q \quad (5)$$

Бундан

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} \quad (6)$$

келиб чиқади.

Маълум температурада K_1 ва K_2 ўзгармас қиймат бўлгани учун уларнинг нисбати ҳам ўзгармасдир.

$$\frac{K_1}{K_2} = K_c \text{ ёки } K_c = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} \quad (7)$$

Бу ерда, K_c мувозанат константаси бўлиб, у реакция маҳсулотлари концентрациялари кўпайтмасининг реакцияга киришувчи моддалар концентрациялари кўпайтмаси нисбатига тенг. K_c ҳар қайси реакция учун маълум қийматга эга. У температурага, реакцияга киришадиган моддалар табиатига боғлиқ, моддалар концентрациялари ва каттализаторнинг бор-йўқлигига боғлиқ эмас. K_c айни шароитда тўғри реакция тескари реакцияга нисбатан қанча тез ёки секин боришини кўрсатади. Агар $K_c > 1$ бўлса, тўғри реакция тезроқ, агар $K_c < 1$ бўлса, тескари реакция тезроқ боради. $K_c = 1$ бўлса, иккала реакциянинг тезлиги ўзаро тенг бўлади.

Агар реакцияда газсимон моддалар иштирок этса, яъни гомоген реакциялар



учун концентрацияни газнинг парциал босими билан алмаштириш мумкин:

$$K_p = \frac{P_C^p P_D^q}{P_A^m P_B^n} \quad (9)$$

бу ерда: K_p — парциал босим орқали ифодаланган мувозанат константаси, P_A, P_B, P_C, P_D — реакцияга киришадиган моддаларнинг парциал босимлари.

K_c ва K_p орасидаги боғланишни идеал газ ҳолати тенгламаси — Менделеев — Клапейрон тенгламаси $PV = nRT$ орқали ифодалаш мумкин. Бу тенгламада $P = \frac{n}{V} RT$, $\frac{n}{V} = C$ бўлгани учун (C — концентрация, моль/л) $P_A = [A] RT$ бўлади. У вақтда (9) тенгламада парциал босим ўрнига концентрацияни қўйсақ:

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{[C]^p [RT]^p [D]^q [RT]^q}{[A]^m (RT)^m [B]^n (RT)^n} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} [RT]^{p+q-(m+n)} = \\ &= K_c (RT)^{p+q-(m+n)} \end{aligned} \quad (10)$$

ҳосил бўлади. Агар $p + q = m + n$ бўлса, $K_p = K_c$ бўлади. Шундай қилиб, реакцияда иштирок этаётган бирор модданинг концентрацияси ёки парциал босими ўзгарганда бошқа моддаларнинг концентрацияси ёки парциал босими ҳам ўзгаради. Бу ўзгаришлар натижасида мувозанат константасининг қиймати айни шароитда ўзгармас ҳолатда сақланади.

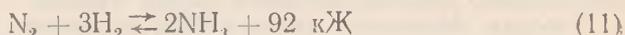
Химиявий мувозанатнинг силжиши

Реакцияларнинг химиявий мувозанатига концентрация, температура ва босим таъсир қилади. Бу факторларнинг ўзгариши химиявий мувозанатни у ёки бу томонга силжитади.

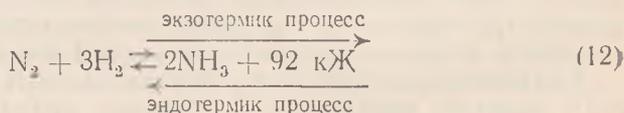
Ташқи муҳит ўзгаришининг химиявий мувозанатга таъсири эмпирик характерга эга бўлган Ле-Шателье принципига бўйсунди (1884), Ле-Шателье принципи қуйидагича таърифланади: агар химиявий мувозанатда турган системага ташқаридан бирор таъсир (концентрация, температура ёки босимнинг ўзгариши) эттирилса, система ичида шу таъсирни камайтиришга интиладиган процесслар содир бўлади.

Химиявий мувозанат шароитида тўғри ва тескари томонга йўналган процесслар тезлиги ўзаро тенг бўлгани сабабли ташқаридан кўрсатиладиган таъсир бу тезликларни турлича ўзгартиради. Тезликнинг турлича ўзгариши химиявий мувозанатни силжитади. Система бунда янги мувозанат ҳолатига келади. Бу янги мувозанат ҳолатида тўғри ва тескари процесслар тезлиги ўзаро тенглашади.

Мисол учун аммиак синтез қилиш реакциясида реакциянинг химиявий мувозанат шароитига турли факторларнинг таъсирини қуриб чиқамиз:



Химиявий мувозанатга температура ўзгаришининг таъсири. Химиявий мувозанатдаги системанинг температураси оширилганда мувозанат иссиқлик ютилиши томонига, аксинча, температура пасайтирилганда иссиқлик ажралиб чиқиши билан борадиган томонга силжийди. Демак, температуранинг кўтарилиши эндотермик реакциянинг, температуранинг пасайиши экзотермик реакциянинг боришига ёрдам беради

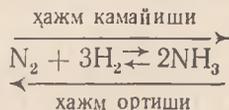


Аммиакни синтез қилиш реакцияси экзотермик реакция бўлгани учун температура оширилганда химиявий мувозанат ундан чапга сурилади ва аммиак ҳосил бўлиши камаяди. Шунинг учун заводларда аммиакни синтез қилиш реакцияси, иложин борича, пастроқ температурада олиб борилади. Иссиқлик эффекти бўлмаган реакциялар мувозанатининг силжишига температура таъсир этмайди. Буларда температура оширилса, системанинг мувозанат ҳолатига келиши тезлашади, холос.

Химиявий мувозанатга концентрациянинг таъсири. Силжиш принципига кўра системадаги бирор компонент концентрациясининг ортиши химиявий мувозанатни айни компонентнинг камайиши томонига силжитади. Аксинча, бирор компонент концентрациясининг камайиши химиявий мувозанатни шу компонент ҳосил бўлиш томонига силжитади.

Системада аммиакнинг концентрацияси камайтирилса, (11) мувозанат аммиак ҳосил бўлиш томонига силжийди. Шунинг учун аммиак синтез қилиш саноатида аммиак узлуксиз равишда системадан чиқарилиб туради.

Босим ўзгаришининг таъсири. Фақат газ ҳолатидаги моддалар иштирок этадиган мувозанатдаги системаларгагина босим таъсир қилади. Босимнинг оширилиши химиявий мувозанатни ҳажм камайиш томонига силжитади. Аксинча, босимнинг камайиши мувозанатни ҳажм ортиши томонига силжитади. Кўрилатган аммиакни синтезлаш реакцияси система ҳажмининг ўзгариши билан боради:



Кўрииб турибдики, аммиак ҳосил бўлиши ҳажмнинг камайиши билан содир бўлади, яъни 4 моль дастлабки моддадан 2 моль аммиак ҳосил бўлади. Ўзгармас температура ва реакцияга киришувчи моддалар концентрациясида босимнинг ортиши аммиакнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Босимнинг камайиши эса, аксинча, аммиакнинг диссоциланишига сабаб бўлади.

Умуман, босимнинг ортиши айна шароитда ҳажм ўзгариши билан борадиган реакциялар мувозанатига таъсир этади. Агар газсимон муҳитда борадиган қайтар реакциялар ҳажм ўзгариши билан бормайдиган бўлса, бундай реакциялар мувозанатига босим таъсир этмайди. Масалан, $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ реакциясининг химиявий мувозанат шароитига босимнинг ўзгариши таъсир қилмайди. Чунки 2 моль дастлабки моддалардан 2 моль HI ҳосил бўлади.

Ле-Шателье принципини аммиак синтезининг технологик процессига татбиқ этиш билан бу процессни олиб боришнинг оптимал шароитлари аниқланади: саноатда аммиак синтез қилиш реакцияси маълум оптимал температурада юқори босимда олиб борилади.

Аммиакнинг энг кўп ҳосил бўлиш шароити 1000 атм босим ва 300°C эканлиги аниқланган. Бу вақтда аралашманинг 92% ини аммиак ташкил қилади.

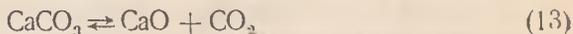
Завод шароитида аммиак ҳаво азотини катализатор ёрдамида бириктириш йўли билан олинади. Катализаторлар сифатида Fe ва Fe_2O_3 (озгина Al_2O_3 ва KOH аралашмалари билан) ишлатилади. Аммиакдан нитрат кислота, азотли ўғитлар ва портловчи моддалар тайёрланади.

Гетероген системалар учун массалар таъсири қонунининг татбиқи

Ле-Шателье принципини гомоген системалардан ташқари гетероген системалар учун ҳам татбиқ этиш мумкин. Агар моддалар ҳар хил фазаларда реакцияга киришса, бундай реакцияларга гетероген реакциялар дейилади. Қайтар гетероген реакцияларда содир бўладиган мувозанат гетероген мувозанат дейилади.

Массалар таъсири қонунини гетероген системалар учун маълум чекланишлар билангина татбиқ қилиш мумкин. Ҳар хил жинсли системалар ўртасидаги мувозанат массалар таъсири қонунига бўйсунмайди.

Мисол учун берк идишда юқори температурада оҳактошнинг парчаланиш реакциясини кўрамиз:



Бу системада CaCO_3 ва CaO қаттиқ ҳолатда, CO_2 газ ҳолатида бўлади. Газ фазасида оз миқдорда CaCO_3 ва CaO бўлади деб қаралса, реакциянинг мувозанат константасини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}} \quad (14)$$

бу ерда P_{CaCO_3} , P_{CaO} , P_{CO_2} — CaCO_3 , CaO ва CO_2 ларнинг буг босимлари.

Айни температурада CaCO_3 ва CaO ларнинг буг босими ўзгармас бўлгани учун уларнинг нисбати ҳам ўзгармас қийматга эга:

$$\frac{P_{\text{CaO}}}{P_{\text{CaCO}_3}} = K^1 \quad (15)$$

Бу қиймат (14) га қўйилса:

$$K_p = K^1 P_{\text{CO}_2}$$

олинади. Бунда:

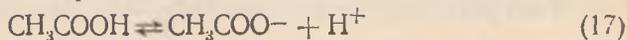
$$P_{\text{CO}_2} = \frac{K_p}{K^1} = \text{const} \quad (16)$$

(16) тенгламадан кўриш мумкинки, айни температурада CO_2 нинг босими ўзгармас қийматга тенг бўлади. Бу босим CaCO_3 нинг диссоциланиш босими дейилади. Бу босим системадаги CaCO_3 ва CaO ларнинг концентрациясига боғлиқ бўлмай, фақат температурага боғлиқ.

Тажриба кўрсатадики, (13) тенгламада диссоциланиш босим 880°C да 760 мм симоб устунига тенг бўлади. Паст температура-ларда бу босим жуда кичик, масалан, 500°C да 0,11 мм симоб устунини ташкил қилади. Демак, CaCO_3 880°C дан бошлаб тез парчаланга бошлайди.

Массалар таъсири қонунининг кучсиз электролитлар эритмаларига татбиқи

Кучсиз электролитларнинг диссоциланиши қайтар процесс бўлгани учун ҳар қандай қайтар процесслар каби булар ҳам массалар таъсири қонунига бўйсунди. Бунга сирка кислотанинг диссоциланишини мисол келтирамиз:



Массалар таъсири қонунига асосан бу реакциянинг мувозанат константаси:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (18)$$

бу ерда, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ацетат ионларининг концентрацияси, г-ион/л; $[\text{H}^+]$ — водород ионларининг концентрацияси, г-ион/л; $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ — диссоциланмаган сирка кислотанинг концентрацияси, моль/л. (18) тенгламадаги K электролитик диссоциация константаси дейилади. Бу константа эритманинг концентрациясига боғлиқ бўлмай, температурага боғлиқдир. Масалан, 25°C да сирка кислотанинг диссоциланиш константаси $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$.

Электролитик диссоциланиш константаси электролит кучини характерловчи катталиқдир: электролитнинг бу константаси қанча катта бўлса, электролит шунча кучли бўлади. Масалан, сирка кислотанинг диссоциланиш константаси $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$ бўлган чумоли кислотадан ун мартача кучсиз.

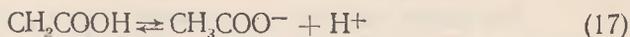
8-жадвалда баъзи кучсиз кислота ва асосларнинг 25°C даги диссоциланиш константалари келтирилган.

8-жадвал

Электролитнинг номи	K	Электролитнинг номи	K
Чумоли кислота	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Аммоний гидроксид	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Сирка кислота	$1,85 \cdot 10^{-5}$	Анилин	$4,6 \cdot 10^{-10}$
Карбонат кислота	$K_1 3,5 \cdot 10^{-7}$	Метиламин	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Карбонат кислота	$K_2 5,0 \cdot 10^{-11}$	Фенол	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Диссоциланиш константаси кучсиз электролитлар учун ўзгармас бўлган ҳолда, кучли электролитларда бу қиймат ўзгарувчандир.

Массалар таъсири қонуни асосида электролитнинг диссоциланиш константаси K билан унинг диссоциланиш даражаси ва концентрацияси орасидаги боғланишни ифодаловчи тенгламани чиқариш мумкин. Мисол учун C концентрацияли бирор бинар электролит, айтайлик, CH_3COOH эритмасини оламиз. Унинг диссоциланиш даражаси α бўлсин. (17) ва (18) тенгламаларни қайтадан ёзамиз:



$$K_C = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (18)$$

у вақтда эритмадаги ҳар бир ионнинг концентрацияси $\alpha \cdot C$, диссоциланмаган молекулалар концентрацияси $C - \alpha C = (1 - \alpha) C$ бўлади, яъни $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha \cdot C$; $[\text{H}^+] = \alpha \cdot C$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1 - \alpha)$. Кон-

центрацияларнинг бу қийматларини (18) тенгламага қўйсақ, K — нинг қиймати келиб чиқади:

$$K = \frac{(\alpha \cdot C)^2}{(1 - \alpha) C} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C \quad (19)$$

(19) тенглама В. Оствальд суюлтириш қонунининг аналитик ифодасидир. Уни фақат кучсиз 1—1 валентли ионларга ажраладиган бинар электролитлар учун ишлатиш мумкин.

Концентрация суюлтиришга тескари пропорционал миқдор, яъни $C = \frac{1}{V} (V - \text{суюлтириш, эритма ҳажми})$ бўлгани учун (19) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \quad (20)$$

Кучсиз электролитларда α жуда кичик бўлган учун $1 - \alpha \approx 1$ деб қабул қилинади:

$$K = \alpha^2 \cdot C \quad \text{ва} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (21)$$

(21) формула ёрдамида кучсиз кислота ёки асоснинг диссоциланиш константаси маълум бўлганда диссоциланиш даражасини ҳисоблаш мумкин.

Кучли электролитлар назарияси

С. Аррениус барча электролитлар ҳар қандай концентрацияда қисман диссоциланган ҳолда бўлади ва улар диссоциланиш даражаси билан фарқ қилади деб ҳисоблаган эди. Д. И. Менделеевнинг тажриба натижалари баъзи электролитлар учун Аррениус назарияси тўғри келмаслигини кўрсатади (1902 йил).

Д. П. Коновалов, И. А. Каблуков ва бошқаларнинг ишлари масалар таъсири қонунини кучли электролитларнинг диссоциланишига татбиқ этиб бўлмаслигини кўрсатади. Бунинг асосий сабаби биричидан, ионлар концентрациясини нотўғри ҳисобланиши ва иккинчидан, массалар таъсири қонуни идеал системалар учун қўлланилиши мумкинлигидир.

Кучли электролитлар суюлтириш қонунига бўйсунмайди. Бундай электролитларнинг диссоциланиш константаси K электролитнинг концентрацияси ўзгариши билан ўзгаради.

1923 йилда П. Дебай ва Э. Гюккель кучли электролитлар назариясини яратдилар. Бу назарияга кўра фақат суюлтирилган эритмаларда эмас, юқори концентрацияли эритмаларда ҳам кучли электролит молекулалари бутунлай ионларга ажралган бўлади. Ҳар бир ион маълум миқдордаги қарама-қарши зарядли ионлар билан қуршаб олинган бўлади, бу ионлар атмосферасидаги ҳар бир ион ҳам ўз навбатида бошқа ионлар атмосфераси билан қуршаб олинган ҳолда бўлади. Эритма суюлтирилганда ионлар ўртасидаги масофа ортиб, уларнинг ўзаро электростатик таъсирланиши камаяди, Суюлтирилган бундай эритмада ҳар бир ион бошқа ионга

боғлиқ эмас. Концентрланган эритмада ионларнинг ҳаракатланишига шу ионни қуршаб олган ионлар қаршилиқ кўрсатиб, натижада ионнинг ҳаракатчанлиги, электр ўтказувчанлиги ва осмотик босими камаяди. Кучли электролитлар назариясининг тўғрилигини тасдиқловчи қатор фактлар мавжуд. Эритмада диссоциланмаган молекулалар борлигини оптик усуллар билан аниқлаш мумкин эди. Ҳатто, юқори концентрацияларда ҳам бундай молекулаларга хос чизиқлар кўринмайди (ютилиш спектрларида ва комбинацион тарқаллиш спектрларида).

Кучли кислоталарни кучли ишқорлар билан нейтралланиш иссиқлиги миқдори доимо бир хиллиги ҳам электролитнинг тулиқ диссоциланишини тасдиқлайди. Бу назарияни тасдиқловчи яна бир факт қаттиқ кристалларда ионларнинг мавжудлигидир.

Льюис (1916) кучли электролит эритмаларида энергетик таъсирланишларни ҳисобга олиш учун активлик ва активлик коэффициенти тушунчаларини киритади. Активлик билан эритма концентрацияси орасидаги боғланиш қуйидагича ифодаланлади:

$$a = f \cdot C \quad (22)$$

бу ерда, a — активлик, f — активлик коэффициенти; C — концентрация. Активлик коэффициенти тажриба йўли билан осмотик босимни, эритмалар қайнаш температурасининг кўтарилишини, тегишли гальваник занжирнинг электр юритувчи кучини ўлчаш орқали аниқланади.

Суюлтирилган эритмаларда, яъни ионлар ўртасида ўзаро таъсирланиш бўлмаганда $f=1$ ва $a=C$ бўлади. Жуда суюлтирилган эритмалардагина ($C < 0,0001$ моль/л) $f=1$ ва $a \approx C$ бўлади. Бундай эритмаларда ионлар орасидаги масофа катта бўлиб, ионларнинг ўзаро таъсири уларнинг ҳаракатига тўсқинлик қилмайди.

Ионлар активлигининг эритмадаги барча ионлар концентрациясига боғлиқлигини ифодалаш учун Льюис эритманинг ион кучи деган тушунчани киритади. Электролит эритмасининг ион кучини топиш учун эритмадаги ҳар бир ион концентрациясини унинг заряди квадратиغا кўпайтмаси йиғиндисини иккига бўлиш керак.

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + C_3 \cdot Z_3^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2)$$

ёки

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (23)$$

Бу ерда μ — ион кучи, C_i — ҳар бир ионнинг концентрацияси, γ — ион/л, Z — шу ионнинг заряди (валентлиги).

Масалан, 0,2 М Na_2SO_4 эритмасининг ион кучи қуйидагича ҳисобланади:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} \cdot Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2) = 0,6$$

Кучли электролит эритмасининг концентрацияси ортиши билан эритмада ионлар миқдори ортади ва бу ўз навбатида, эритманинг

ион кучини оширишга, активлик коэффициентини ва ионлар активлигини камайтиришга олиб келади.

Ион кучи 0,01 дан кичик бўлган суюлтирилган эритмалар учун активлик коэффициенти билан ион кучи орасида қуйидагича боғланиш мавжуд:

$$\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{\mu} \quad (24)$$

Бу ерда, Z — ионнинг заряди, μ — эритманинг ион кучи. (24) тенгламадан кўринадики, эритманинг ион кучи қанча катта бўлса, ионларнинг активлик коэффициенти шунча кичик бўлади.

Кислота ва асосларнинг протолитик назарияси

С. Аррениуснинг электролитик диссоциация назариясига кўра, кислоталарнинг хоссалари водород ионлари борлиги билан, асосларнинг хоссалари гидроксил ионлари борлиги билан характерланади. Химияда кислоталар деб водород ионларини, асослар деб гидроксил ионларини берадиган моддаларга айтилади.

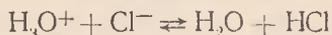
XX аср бошида (1923 й) Бренстед ва Т. М. Лоури томонидан кислота ва асослар тўғрисида янги назария яратилди. Бу назарияга кўра кислота деб ўзидан водород ионини (протон) берадиган (донор), асос деб ўзига водород ионини қабул қиладиган (акцептор) моддаларга айтилади. Кислота ва асослар қуйидаги тенглама билан боғланган:



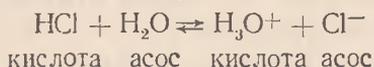
Масалан, водород хлориднинг сув билан бирикиши:



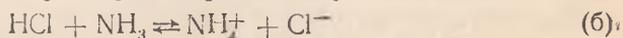
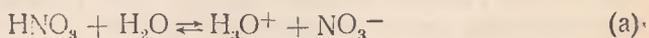
Бу реакцияда HCl сувга водород ионини бериб, HCl кислота, сув эса асос ролини ўйнайди. Реакцияни аксинча йўналишда боради деб қаралса, гидроксоний иони (H_3O^+) протон бериб кислота вазифасини, Cl^- иони эса протон қабул қилиб асос вазифасин бажаради, яъни:



У вақтда гидроксоний ионини (H_3O^+) кислота деб, хлор ионини (Cl^-) асос деб қараш мумкин. Умумий ҳолда HCl нинг сув билан бирикишини қуйидагича ёзиш мумкин:



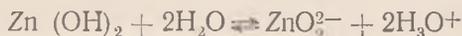
Кислоталар ва асослар иштирок этадиган барча реакцияларда кислота — асос жуфтлари ҳосил бўладиган ўннга ёки чапга силжувчи мувозанатлар ҳосил бўлади. Бунга қуйида бир нечта мисол келтираемиз:



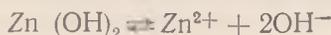


(а) тенгламада сув асос ўрнида, (в) тенгламада кислота ўрнида реакцияда иштирок этади. Шундай қилиб, бир модданинг ўзи ҳам кислота, ҳам асос вазифасини бажариши мумкин.

Протоннинг ўтиши билан борадиган реакцияларга *протолитик реакциялар* дейилади. Бундай реакциялар натижасида янгидан кислота ва асос ҳосил бўлади. Ҳам кислота, ҳам асос хоссаларини намоён қиладиган электролитлар *амфотер моддалар* ёки *амфолитлар* дейилади. Баъзи металлларнинг гидроксидлари, масалан, рух ва алюминий гидроксидлар шундай моддалар жумласидандир. Рух гидроксиднинг кислота каби диссоциланиши:

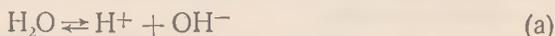


ва асос каби диссоциланиши:



Водород кўрсаткич

Сув кўп моддалар учун эритувчи вазифасини ўтайди ва унда турли химиявий процесслар содир бўлади. Бундан ташқари, химиявий тоза сувнинг ўзи кучсиз электролит бўлиб, бошқа электролитлар каби ионларга қуйидагича диссоциланади:



ёки



кислота 1 + асос2 \rightleftharpoons кислота 2 + асос 1

Соддалаштириш мақсадида диссоциланишни (а) тенглама тарзида боради ва H^+ иони ҳосил бўлади деб қараш мумкин. Бу ҳолда массалар таъсири қонуни (а) тенгламага татбиқ этилса, сувнинг электролитик диссоциланиш константаси:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (25)$$

Сувнинг 22°C даги диссоциланиш константаси $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ ва диссоциланиш даражаси $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-9}$ бўлгани учун, яъни жуда кичик миқдор бўлгани учун сувнинг диссоциланмаган молекулалар концентрациясини ўзгармас деб қараш мумкин, яъни $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$. У вақтда (25) тенглама қуйидаги:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] = K_b \quad (26)$$

кўринишга эга бўлади. Бу ерда K_b қийматни сувнинг ион кўпайтмаси дейилади. 1 литр сувда 55,6 моль H_2O $\left(\frac{1000}{18} = 55,6 \text{ моль}\right)$ бўлгани учун сувнинг концентрацияси (26) тенгламага қуйилса, қуйидаги натижа келиб чиқади (22°C учун):

$$K_b = K [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}$$

$$[H^+] [OH^-] = 10^{-14} \quad (27)$$

Ҳар қандай сувли эритмада ўзгармас температурада водород ва гидроксил ионлари концентрацияларининг кўпайтмаси ўзгармас қийматга эга.

(27) тенгламадан

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}; \quad \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$$

Водород ва гидроксил ионларининг концентрацияси бир-бирига боғлиқ ҳолда ўзгаради. Агар сувга кислота қўшилиб борилса, $[H^+]$ орта боради, $[OH^-]$ шу даражада камая боради. Натижада уларнинг кўпайтмаси ўзгармас сақланади. Нейтрал муҳитда $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ г-ион/л}$; агар муҳит кислотали бўлса $[H^+] > [OH^-]$; асосли бўлса $[H^+] < [OH^-]$.

Муҳитнинг кислотали ёки асосли эканлигини манфий кўрсаткич билан ифодалаш амалда анча ноқулайлик туғдиради. Шунинг учун муҳитнинг қандайлигини ифодалаш учун водород кўрсаткич ифодаси қўлланилади. Водород кўрсаткич pH ни Серенсен киритган (1909) бўлиб у қуйидагига тенг:

$$pH = -\ln [H^+] \quad (28)$$

Водород кўрсаткич деб, водород ионларининг г-ион/л бирликда ифодаланган концентрациясининг манфий ишора билан олинган ўли логарифмига айтилади. Химиявий тоза сувда 22°C учун $pH = -\ln 10^{-7} = 7$, кислотали муҳитда $pH < 7$, асосли муҳитда $pH > 7$. (27) тенгламани логарифмласак.

$$\lg [H^+] + \lg [OH^-] = \lg 10^{-14}$$

$-\lg[H^+] = pH$ ва $-\lg[OH^-] = pOH$ эканлигини ҳисобга олиб ёзсак:

$$pH + pOH = \lg 10^{-14} = 14 \quad (22^\circ\text{C})$$

келиб чиқади.

Водород кўрсаткичининг қийматига кўра муҳит 9-жадвалда кўрсатилгани каби бўлади:

• 9-жадвал

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Муҳит	Кучли кисло-тали			Кучсиз кислотали			Нейт-рал	Кучсиз асосли			Кучли асосли (ишқорий)			

Фан ва техниканинг турли соҳаларида, технологик процессларда водород кўрсаткичининг аҳамияти катта. Биологик жараёнларда ҳам водород кўрсаткичининг аҳамияти катта. Физиологик процесс-

лар маълум рН да нормал боради. Масалан, инсон қонининг рН и 7,36 га тенг бўлиб, бу қийматнинг у ёки бу томонга ўзгариши инсоннинг ҳаёт фаолияти бузилишига олиб келади.

Турли ферментларнинг активлиги рН га боғлиқ ҳолда ўзгаради. Турлича рН қийматида бир ферментнинг ўзи ҳар хил реакцияларда катализаторлик вазифасини бажаради.

Ўсимликларнинг озикланиши ва ўгитларнинг самарадорлиги қўлланиладиган тупроқнинг рНга боғлиқ. Д. Н. Прянишников нитрат (NO_3^-) таркибидаги азот кучсиз кислотали муҳитда ($\text{pH}=5$), аммоний (NH_4^+) таркибидаги азот нейтрал ($\text{pH}=7$) муҳитда ўсимликлар томонидан яхши ўзлаштирилишини аниқлаган.

Ўсимликларнинг тупроқ муҳитига муносабати ҳар хил. Масалан, картошка, сули $\text{pH}\approx 5$ бўлган тупроқда яхши ҳосил бера, буғдой, арпа, лавлаги, бедалар нейтрал муҳитда яхши ривожланади.

Тупроққа оҳак ёки суперфосфат солиниб, тупроқнинг рН пни ўзгартирилади, яъни тупроқнинг кислоталилиги камайтирилади. Бу билан ўсимликлар ва тупроқ микрофлораси учун керакли муҳит яратилади. Тупроқнинг ортиқча ишқорийлигини камайтириш учун гипс (CaSO_4) ва темир купороси (FeSO_4) қўшилади.

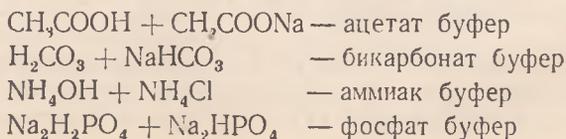
Булардан кўринадики, водород ионларининг концентрациясини аниқлаш химиявий технологияда, биохимияда, агрохимияда, тупроқшуносликда, физиологияда ва медицинада жуда муҳим аҳамиятга эга экан.

Буфер эритмалар

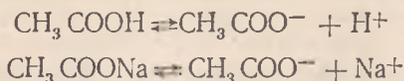
Кучли кислота ва кучли асослар эритмаларининг рН қиймати бақт ўтиши билан ўзгариб қолади. Ҳаводан тушадиган ва шиша идиш таркибидаги моддаларнинг қисман эриши сабабли тайёрланган кучли кислота ёки асосларнинг рНи ўзгармасдан сақлашмайди.

Агар, масалан, сирка кислота ва унинг тузи (CH_3COONa) аралашмаси олинса, бу эритма ўзининг рН пни вақт ўтиши билан ўзгартирмай сақлай олади. Агар бундай аралашмага оз миқдорда кислота ёки ишқор қўшилса ёки суюлтирилса ҳам унинг рН и ўзгармайди. Эритмаларнинг рН қийматини ўзгартирмай сақлаш хосаси унинг буферлиги дейилади. Буфер хоссага эга бўлган эритмалар буфер эритмалар дейилади.

Ўз таркибига кўра буфер эритмалар икки турга бўлинади: а) кучсиз кислота ва шу кислотанинг кучли асос билан ҳосил қилинган тузи; б) кучсиз асос ва шу асоснинг кучли кислота билан ҳосил қилинган тузи. Амалда қуйидаги буфер эритмалар кўпроқ қўлланилади:



Фосфат буфер аралашмада NaH_2PO_4 кислота вази фасини, Na_2HPO_4 туз вази фасини ўтайди. Эритмаларнинг буфер хоссаси қандай намоён бўлишини ацетат буфер эритма мисолида кўрамиз. Бу аралашмада қуйидагича электролитик диссоциланиш содир бўлади:



Буфер аралашмадаги водород ионларининг концентрацияси кислота молекуласининг диссоциланиш даражасига боғлиқ. Массалар таъсири қонунига кўра кислотанинг диссоциланиш константиси:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (29)$$

(29) тенгламадан водород ионларининг концентрацияси аниқланади:

$$[\text{H}^+] = \frac{K [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (30)$$

Сирка кислота кучсиз кислота бўлгани учун унинг диссоциланиш даражаси жуда кичик, яъни эритмада диссоциланмаган молекулалар миқдори кўп. Бу эритмага натрий ацетат қўшилса, у Na^+ ва CH_3COO^- ионларига яхши диссоциланиб, сирка кислотанинг диссоциланишини тўхтатади. Шунинг учун сирка кислотанинг диссоциланмаган молекулалари концентрацияси кислотанинг дастлабки концентрациясига тенг деб қабул қилинади, яъни $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кислота}}$. Эритмада CH_3COONa яхши диссоцилангани учун барча CH_3COO^- ионлари тузнинг диссоциланишидан ҳосил бўлади ва бу ионларнинг концентрациясини тузнинг умумий концентрациясига тенг деб қараш мумкин, яъни $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{туз}}$; у вақтда:

$$[\text{H}^+] = K \frac{C_{\text{кислота}}}{C_{\text{туз}}} \quad (31)$$

(31) ни логарифмласак:

$$-\lg [\text{H}^+] = -\lg K + \lg C_{\text{туз}} - \lg C_{\text{кислота}} \quad (32)$$

ёки
$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{туз}}}{C_{\text{кислота}}}$$

Шундай қилиб, буфер эритманинг pH и олинган кислота ва туз концентрациялари нисбати билан характерланади. Худди шундай бўл билан кучсиз асос ва унинг тузидан иборат буфер эритма учун қуйидаги тенгламаларни ёзиш мумкин.

$$[\text{OH}^-] = K \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{туз}}} \quad (33)$$

$$pOH = pK + \lg \frac{C_{\text{туз}}}{C_{\text{асос}}} \quad (34)$$

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

$$B = \frac{C}{pH_1 - pH_0} \quad (35)$$

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

Буфер сиғими буфер аралашмадаги компонентлар концентрациясига ва бу концентрациялар нисбатига боғлиқ. Ҳар қандай буфер эритманинг буфер сиғими $C_{\text{кислота}} = C_{\text{туз}}$ ёки $C_{\text{кислота}} = C_{\text{асос}}$ бўлганда максимал қийматга эга бўлади.

Буфер эритмалар тирик организм учун муҳим аҳамиятга эга. Организмдаги модда алмашишиш жараёнида кўп миқдорда кислотали маҳсулотлар ҳосил бўлади. Организмдаги моддаларнинг кучли буфер хоссага эга эканлигидан организмда рН қиймат бир хилда сақланади. Инсон организмда оқсил, бикарбонат ва фосфат буферлар муҳим роль ўйнайди.

Қоннинг буферлиги NaHCO_3 ва CO_2 дан иборат карбонат ва қисман NaH_2PO_4 ва Na_2HPO_4 дан иборат фосфат буферларининг борлигидандир.

Тупроқ эритмалари ҳам маълум буфер хоссага эга. Бу буферликни тупроқ эритмасидаги гидрокарбонат ва фосфатлар ҳосил қилади. Тупроққа қўшиладиган баъзи моддалар, масалан, сульфат фосфат таркибидаги дигидрофосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ тупроқ эритмасининг кислоталилигини оширади, аксинча, поташ K_2CO_3 асослигини оширади. Тупроқ рН инининг ўзгаришига ундаги кучсиз кислота (масалан, H_2CO_3), кучли кислота тузлари ва тупроқ коллоидлари тўсқинлик қилади. Тупроқнинг буферлиги ўсимликларнинг ва тупроқ микроорганизмларининг нормал ривожланиши учун катта аҳамиятга эга.

Буфер аралашмалари химия лабораторияларида кўп ишлатилади. Бундай эритмалардан, асосан, турли эритмаларнинг рН индиколориметрик (индикатор) усулда аниқлашда фойдаланилади.

Индикаторлар ва уларнинг хоссалари

Водород ионларининг концентрациясини колориметрик усул билан аниқлашда индикаторлардан фойдаланилади. Эритманинг рН ига қараб ўз рангини ўзгартирадиган органик моддалар индикаторлар дейилади. Сувдаги эритмаларда индикатор кучсиз кис-

лота ёки кучсиз асос хоссаларини намоён қилиб, уларнинг диссоциланмаган молекулалари бир хил рангда, диссоциланганда ҳосил бўлмайдиган ионлар бошқа рангда бўлиш хусусиятига эга. Масалан, фенолфталеин, метилоранж ва лакмус кучсиз кислоталар деб қаралса, уларнинг диссоцилланиши қуйидагича бўлади:



Бу ерда, HJnd , Jnd^- — диссоциланмаган ва диссоциланган индикатор формалари бўлиб, уларнинг ранги турлича (Jnd^- — индикаторнинг мураккаб аниони) бўлади.

Масалан, фенолфталеин кислотали муҳитда диссоциланмайди ва HJnd формадаги рангни кўрсатади. Бу форма рангсиз. Шу индикаторнинг ўзи ишқорий муҳитда яхши диссоциланади ва эритма Jnd^- анионининг рангини кўрсатади, яъни бу муҳитда эритма пушти рангга киради.

Индикотарларнинг эритмаларда бирор рангга кириш хоссаси улар таркибида хромофор деб аталувчи қўшбоғга эга бўлган группаларнинг мавжудлигидандир: — $\text{N}=\text{O}$; — $\text{N}=\text{N}$ —; $\text{C}=\text{O}$ ва ҳ.к.

Айниқса, хиноид группаси $= \text{} =$ бўлган туташ қўш боғли индикаторлар кучли хромофор хоссага эга. Хромофор группалар сони ортиши билан индикатор рангининг ўзгариши кучаяди.

(36) мувозанатга массалар таъсири қонуни татбиқ этилса:



диссоцилланиш константаси:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (37)$$

$$\text{бундан } [\text{H}^+] = K \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK} + \ln \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}^-]} \quad (38)$$

(38) тенгламада $[\text{Jnd}^-] = [\text{HJnd}]$, яъни индикаторнинг ярми диссоциланганда:

$$[\text{H}^+] = K \text{ ва } \text{pH} = \text{pK}$$

Водород кўрсаткич индикаторнинг pK ига тенг бўлган ҳолат индикатор рангининг ўзгариш нуқтаси деб қабул қилинган. Индикатор рангининг HZnd^- дан Jnd^- гача тўлиқ ўзгариши pH қийматининг тахминан 2 га ўзгаришига тўғри келади. Индикатор рангининг ўзгаришини кўз билан кузатиш мумкин бўлган pH оралигини индикатор рангининг ўзгариш интервали дейилади. Бу интервал фенолфталеинда pH $8,0 \div 9,8$, лакмусда pH $5 \div 8$, метилоранжда pH $3,1 \div 4,4$ га тўғри келади.

Эритмаларнинг pH ини колориметрик усулда аниқлаш

Водород ионларининг концентрациясини аниқлашнинг бир неча усули мавжуд бўлиб, булардан энг кўп қўлланиладиган колориметрик усулдир. Колориметрик усул индикаторлардан фойда-

ланишга асосланган бўлиб, буферли ва буферсиз турларга бўлинади.

Буферли усулда бир хил ҳажмда турли рН қийматига эга бўлган буфер эритмалар тайёрланиб, уларга бир хил миқдорда индикатор қўшилади. Натижада турли рангдаги шкала ҳосил бўлади. Текширилаётган эритманинг (индикатор қўшилган) ранги шкаладаги қайси буфер эритма ранги билан бир хил бўлса, бу эритмаларнинг рН қийматлари ҳам ўзаро тенг бўлади.

рН ни аниқлашнинг буферсиз усулида (Михаэлис усули) нитрофенол группасига кирувчи бир хил рангли индикаторлардан турли рН га эга бўлган қатор стандарт эритмалар тайёрланади. Михаэлис усули ёрдамида эритмаларнинг рН қиймати 2,8÷8,4 оралиғида ўлчаш мумкин.

Текширилаётган эритма рангини стандарт эритмалар рангига солиштириш учун колориметр, компаратор ва махсус штативлардан фойдаланилади.

Колориметрик усул ёрдамида рН ни 0,2 аниқликда ўлчаш мумкин.

Тузларнинг гидролизи

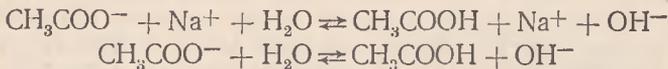
Эритмаларнинг муҳит реакцияси унда эриган кислота ёки асосга боғлиқ бўлиб қолмасдан, тузларнинг бор-йўқлигига ҳам боғлиқ. Кўп тузлар эритма рН ини у ёки бу томонга силжитади. Бу таъсир тузларнинг гидролизланиши оқибатидир. Туз ионларининг сув ионлари билан ўзаро таъсирланишига гидролиз деб аталади. Бунда туз ионлари сувнинг H^+ ёки OH^- ионлари билан химиявий бирикиб, кучсиз кислота ёки кучсиз асос ҳосил қилади. Кучли кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузлардан (масалан, $NaCl$) бошқа тузларнинг ҳаммаси гидролизланади.

Қуйида турли тузларнинг гидролизланиши ва уларга тўғри келадиган муҳит реакциялари кўриб чиқилади.

1. Кучсиз кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган туз гидролизланганда кучсиз кислота ва кучли асос ҳосил бўлиб, муҳит реакцияси асослига айланади:



Реакция тенгламаси ион кўринишида ёзилади:

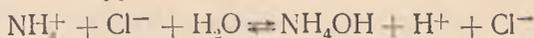


Тузнинг гидролизланишидан ҳосил бўлаётган OH^- ионлари муҳитга ишқорий реакция беради. Масалан, 0,1 н CH_3COONa эритмасининг рН = 9,9.

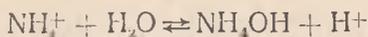
2. Кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузнинг гидролизи натижасида эритмада кучли кислота ва кучсиз асос ҳосил бўлади:



Бу тенгламани ион кўринишида ёзсак:

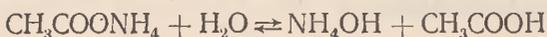


ёки



Ҳосил бўлаётган хлорид кислотанинг H^+ ионлари эритмага кислотали реакция беради. Масалан, 0,1н NH_4Cl эритмасининг $\text{pH}=5,2$.

3. Кучсиз кислота ва кучсиз асос тузи гидролизланганда эритмада кучсиз кислота ва кучсиз асос ҳосил бўлади:



Бу кислота ва асосларнинг диссоциланиш константалари ўзаро тенг бўлганлигидан:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ ва } K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

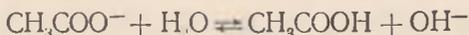
эритма нейтрал муҳитга эга бўлади.

Шундай қилиб, кучсиз кислота ва кучли асосларнинг тузи гидролизланганда муҳит $\text{pH} > 7$, кучли кислота ва кучсиз асос тузи гидролизланганда муҳит $\text{pH} < 7$, кучсиз кислота ва кучсиз асосдан ҳосил бўлган тузлар гидролизланганда муҳит $\text{pH} = 7$ бўлади.

Тузларнинг гидролизи гидролиз константаси билан характерланади. Кучсиз кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузнинг гидролизи мисолида гидролиз константаси ҳамда шу константанинг нималарга боғлиқлигини кўраимиз.



Реакция тенгламасини ионли ҳолда ёзсак:



Ушбу мувозанат ҳолатига массалар таъсири қонуни татбиқ этилса, мувозанат константаси:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad (39)$$

Эритмада сувнинг концентрациясини ўзгармас деб қаралса, (39) тенгламадаги $[\text{H}_2\text{O}]$ ни диссоциланиш константаси билан умумлаштириш мумкин:

$$K_2 = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{\text{CH}_3\text{COO}^-} \quad (40)$$

бу ерда, K_2 — гидролиз константаси.

Сирка кислотанинг диссоциланиш тенгламасига:



массалар таъсири қонуни татбиқ этилса, кислотанинг диссоциланиш константаси:

$$K_* = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (41)$$

(41) тенгламадан:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{K_x} \quad (42)$$

(42) тенгламадаги $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ қиймат (40) га қўйилса: x

$$K_e = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_x [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (43)$$

Охирги тенгламадаги $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_b$ сувнинг ион кўпайтмаси бўлиб, сурат ва махраждаги ацетат ионлари қисқартирилгандан кейин қуйидагича ёзилади:

$$K_e = \frac{K_b}{K_x} \quad (44)$$

Шундай қилиб, кучсиз кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузнинг гидролиз константаси сувнинг ион кўпайтмасининг гидролиз натижасида ҳосил бўладиган кислотанинг диссоциланиш константаси нисбатига тенг.

Шу йўл билан кучли кислота ва кучсиз асосдан, кучсиз кислота ва кучсиз асосдан ҳосил бўлган тузларнинг гидролиз константаларини аниқлаш тенгламаларини чиқариш мумкин:

$$K_e = \frac{K_b}{K_{ac}} \quad (45) \quad \cdot \quad K_e = \frac{K_b}{K_x \cdot K_{ac}} \quad (46)$$

Бу тенгламалардаги K_{ac} тузларнинг гидролизланишидан ҳосил бўлган асосларнинг диссоциланиш константаси.

Гидролиз константаси, эритма концентрацияси ва рН бир-бирига ўзаро боғлиқ. Буни CH_3COONa тузнинг гидролизланиши мисолида кўриш мумкин. Бу тузнинг гидролиз константаси:

$$K_e = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_b}{K_x} \quad (47)$$

CH_3COONa гидролизланганда бир хил миқдорда CH_3COOH ва OH^- ионлари ҳосил бўлади, яъни $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$. У вақтда (47) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_b}{K_x} \quad (48)$$

Эритмада $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C$ деб қабул қилса бўлади. Бу ерда C натрий ацетат (CH_3COONa)нинг концентрацияси. У вақтда (48) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$\frac{K_e}{K_x} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C} \quad (49)$$

Сувнинг ион кўпайтмаси $K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ дан:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b}{[\text{H}^+]}$$

бу ифода (49) тенгламага қўйилса: $\frac{K_o}{K_x} = \frac{K_o^2}{C[H^+]^2}$ ҳосил бўлади:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_o \cdot K_x}{C}} \quad (50)$$

(50) тенгламани логарифмласак, тузнинг гидролизланишидаги рН ни ҳисоблаш тенграмасини оламиз:

$$-\lg [H^+] = -\frac{1}{2} \lg K_o - \frac{1}{2} \lg K_x + \frac{1}{2} \lg C \quad (51)$$

22°C да $K_o = 10^{-14}$ ва $-\lg K_x = pK_x$ эканлиги эътиборга олинса:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_x + \frac{1}{2} \lg C \quad (52)$$

Худди шундай йўл билан кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган C концентрацияли тузнинг гидролизланишидаги рН қийматини ҳам ҳисоблаш тенграмасини чиқариш мумкин. Бу тенглама қуйидагича ифодаланади:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{ac} + \frac{1}{2} \lg C \quad (53)$$

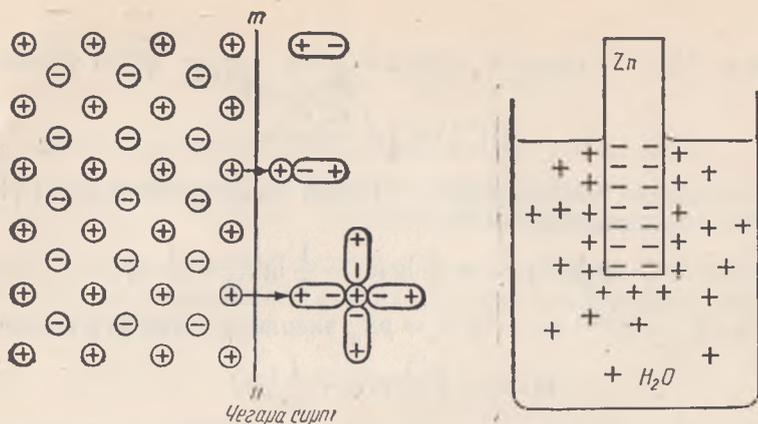
Бу ерда pK_{ac} кучсиз асоснинг диссоциланиш константасининг манфий логарифми.

VII б о б. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электр юритувчи кучлар

Гальваник элементларнинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) ҳақидаги таълимот электрохимиянинг асосий бўлимларидан бирдир. ЭЮК ни ўрганишни дастлаб Ломоносов (1750) бошлаган. У химиявий ҳодисалар билан электр ҳодисалари ўзаро боғлиқлигини аниқлади. Кейинчалик итальян физиологи Гальвани (1780) ва итальян физиги Вольтанинг (1780) ишлари гальваник элементларни яратиш имконини берди. Биринчи марта 1800 йилда Вольта электр тоқининг химиявий манбаини яратди.

Агар тоза сувга бирор металл пластинка туширилса, Менделеевнинг гидратлар назариясига кўра металл ионлари сувнинг қутб-ли молекулалари билан таъсирлашади, яъни металл ионлари сув молекулалари билан гидратланади (19-расм). Натижада металл ионлари эритмага ўта бошлайди: мусбат ионларнинг бир қисмини йўқотган металл ортиқча электронларга эга бўлиб қолади ва манфий зарядланади. Ниҳоят шундай мувозанат ҳолати қарор топадики, бунда вақт бирлиги ичида металлдан нечта ион эритмага ўтса, ўшанча ион эритмадан металлга ўтади. Металлдан эритмага ўтган ионлар металл яқинида жойлашган бўлиб, унга тортилади ва қўш электр қавати ҳосил қилади. Қаттиқ жисм — суюқлик сиртида ҳосил бўладиган қўш электр қавати ҳақида турли назариялар



19- расм. Металл-эритма чегарасидаги қўш электр қавати.

мавжуд бўлиб, улардан ҳозирги замон таълимотини А. Н. Фрумкин ва унинг шогирдлари яратганлар. Уларнинг фикрича ионлар қавати диффузион тузилишга эга бўлиб, суюқлик ичига маълум масофагача киради. Металл билан эритма орасида потенциаллар айирмаси ҳосил бўлади ва у электрод потенциал дейилади. Агар металл сувга ботирилган бўлса, у ҳамма вақт манфий зарядланади, металлга яқин суюқлик қавати эса мусбат зарядланади. Металл ўзининг тузи эритмасига ботирилган бўлса, унда қуйидаги уч ҳол бўлиши мумкин:

1. Ионларнинг эритмага ўтиш тезлиги уларнинг эритмадан металлга ўтиш тезлигидан катта бўлса, металл манфий зарядланади.

2. Аксинча, яъни ионларнинг эритмадан металлга ўтиш тезлиги катта бўлса, металл мусбат зарядланади.

3. Иккала тезлик бир хил бўлган заряд нолга тенг бўлади.

Металл билан эритма ўртасида ҳосил бўладиган электрод потенциал миқдори Нернст формуласи ёрдамида аниқланади:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{2,303 RT}{nF} \lg C_{\text{Me}^{n+}} \cdot n^+ \quad (1)$$

бу ерда: ε — электрод потенциал, вольт,

ε_0 — нормал (стандарт) электрод потенциал,

R — универсал газ доимийлиги,

T — абсолют температура,

n — ион заряди (валентлиги),

F — Фарадей сони, 96500 кулон,

$C_{\text{Me}^{n+}}$ — металл ионларининг эритмадаги концентрацияси.

Агар $C_{\text{Me}^{n+}} = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ бўлса $\frac{2,303 RT}{nF} \lg C_{\text{Me}^{n+}} = 0$ ва $\varepsilon = \varepsilon_0$ бўлади.

Ҳисоблашларда бирор температура учун $\frac{RT}{F} \cdot 2,303$ қиймат ҳисобланади. Масалан, 18°C учун бу қиймат 0,0577 га тенг.

Унда шу температура учун Нернст формуласи:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0,0577}{n} \lg C_{Me^{n+}} \quad (2)$$

Шундай қилиб, металл пластинка шу металлнинг концентрацияси $C = 1 \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ бўлган эритмасига туширилганда ҳосил бўладиган потенциалга нормал (стандарт) потенциал деб айтилади.

Ҳозирча электрод потенциалларининг абсолют қийматини ўлчиш мумкин бўлмаганидан, уларнинг қийматини бирор бошқа электрод потенциали билан солиштириб аниқланади. Шу мақсадда водород электрод потенциали ноль деб қабул қилинган. Водород электрод тайёрлашда платинанинг газ ҳолидаги водородни ютиш (эритиш) хоссасидан фойдаланилган. Бунда водородни ютган платина пластинка ёки платина сим «водород пластинка» вазифасини, «туз эритмаси» вазифасини водород иони бўлган ҳар қандай сувли эритма бажаради.

Нормал потенциали водород потенциалидан катта бўлган металллар мусбат, кичиклари эса манфий деб қабул қилинган. Агар металллар потенциалларининг ортиб бориши тартибда кетма-кет жойлаштирилса, металлларнинг кучланиш қатори ҳосил бўлади. (Бекетов қатори.) Масалан, бир неча металллар учун нормал потенциалларининг қиймати 10-жадвалда берилган.

10-жадвал

Электрод	K/K ⁺	Va/Va ²⁺	Zn/Zn ²⁺	Fe/Fe ²⁺	Pb/Pb ²⁺	(Pt)H ₂ /2H ⁺	Cu/Cu ²⁺	Ag/Pb ⁺	Au/Au ⁺
Стандарт электрод потенциал, вольт	-2,92	-2,92	-0,76	-0,44	-0,13	0,00	+0,34	+0,8	+1,70

Кучланишлар қаторида чапда турган металл ўзидан кейинги металлларни бирикмаларидан сиқиб чиқара олади. Амалда кучланишлар қаторидан фойдаланиб гальваник элемент тузилади. Масалан, рух ва қўроғошдан гальваник элемент тузиш учун мусбат электрод сифатида Pb ($\varepsilon_0 = -0,13$ в), манфий электрод сифатида рух ($\varepsilon_0 = -0,76$ в) олиш керак.

Электродлар қайтар ва қайтмас бўлади. Қайтар электродларда (1 тур электрод) металл электрод шу металл иони бўлган эритмага ботирилган бўлади. Масалан, Cu/Cu²⁺ ва Zn/Zn²⁺. Бу электродлар катионларга нисбатан қайтардир: $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne$. Бундай электрод потенциалнинг эритмадаги катионлар концентрациясига боғлиқлиги Нернст формуласи билан ифодаланади:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}} \quad (3)$$

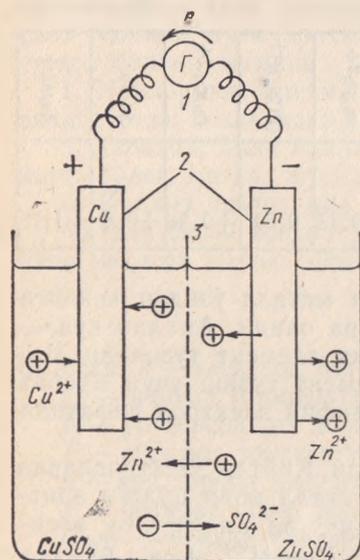
Биринчи тур электродларга водород электрод мисол бўла олади. Анионларга нисбатан қайтар бўлган электродлар иккинчи тур электродлар дейилади. Металл ўзининг қийин эрувчан тузи билан қопланган бўлиб, аини тузнинг тўйинган эритмасига ботирилган электродлар ҳам иккинчи тур электродларга киради. Бундай эритмада металл тузи аниони билан бир хил анионли осон эрийдиган туз ҳам эриган бўлиши керак. Бундай электродларга хлоркумуш ва каломель электродлари мисол бўлади. Бу ерда металл — симоб, ёмон эручан туз — каломель Hg_2Cl_2 , яхши эрувчан туз — KCl эритмаси. Иккинчи тур электродлар учун Нернст формуласи:

$$\epsilon = \epsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln C_{A^-} \quad (4)$$

C_{A^-} — эритмадаги анион концентрацияси.

Гальваник элементлар ва уларнинг электр юритувчи кучи

Химиявий реакция натижасида электр энергияси ишлаб чиқарилган, яъни химиявий энергияни электр энергиясига айлантириб берадиган асбоблар гальваник элементлар дейилади. Бундай элементни тузиш учун ўзаро тегиб турган (ёки ўзаро сифон орқали туташтирилган) икки электролит эритмасига икки хил металл туширилиб, бу металлларнинг учлари бир-бирига уланади. Электр

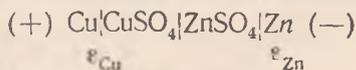


20- расм. Якоби—Даниэл элементи-нинг схемаси:

1—гальванометр, 2— электродлар, 3—ярым ўтказгич парда.

токи берувчи гальваник элемент мувозанат ҳолатида бўлмайди. Ток кучи камайиши билан электродлар ўртасидаги потенциаллар айирмаси орта боради. Ток кучи чексиз камайганда ва система амалда мувозанат ҳолатига келганда элемент қайтар ҳолда ишлайди. Гальваник элемент қайтар ҳолатда ишлаганда ҳосил бўладиган потенциалларнинг максимал фарқи унинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) дейилади. Агар системада бирорта процесс термодинамик қайтмас бўлса, бундай элемент қайтмас элемент дейилади.

Якоби — Даниэл элементи қайтар гальваник элементга мисол бўла олади. Бунда рух пластинка ZnSO_4 эритмасига, мис пластинка CuSO_4 эритмасига ботирилган (20-расм). Бу элемент схематик равишда қуйидагича ёзилади:



ϵ_{Cu}

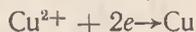
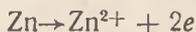
ϵ_{Zn}

Эритмалар бир-бири билан калий хлорид эритмаси солинган сифон орқали туташтирилади ёки бу икки эритма орасига ярим ўтказгич парда қўйилади.

Олинган Zn ва Cu электродларнинг стандарт потенциаллари:

$$\varepsilon_{\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ в}, \quad \varepsilon_{\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ в}$$

яъни уларда катта фарқ бўлганлиги сабабли рух пластинка эрийди ва эритмага ўтади; мис ионлари эса мис пластинкага чўкади:



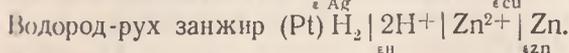
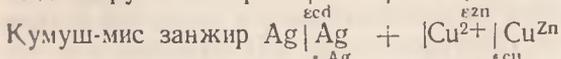
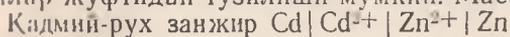
ёки $\overset{2e}{\downarrow} \text{Zn} + \overset{\downarrow}{\text{Cu}}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$, яъни оксидланиш-қайтарилиш реакциялари боради: рух электронлар бериб оксидланади, мис эса электронларни қабул қилиб қайтарилади. Агар Cu ва Zn электродлари ўзаро сим орқали уланса, ортиқча электронлар Zn электроддан Cu электродга ўта бошлайди ва ташқи занжирда ток ҳосил бўлади. Буни гальванометр ёрдамида билиш мумкин. Рухдан мис пластинкага ўтадиган электронлар мис сульфат эритмасидаги Cu^{2+} ионларини нейтраллаб, уларни электронейтрал мис атомларига айлантиради. Эркин қолган SO_4^{2-} ионлар ярим ўтказгич парда орқали ўтиб, эриётган рух билан бирикиб, ZnSO_4 ҳосил қилади. Шу билан бирга Zn^{2+} ионлари гальваник элемент ишлаши жараёнида II идишдан парда орқали I идишга ўта бошлайди. Натижада I идишдаги CuSO_4 вақт ўтиши билан ZnSO_4 га айланади. Гальваник элемент рух пластинка бутунлай эриб кетгунга қадар ишлайди. Сўнгра электр токи ўтиши тўхтайтиди.

Шундай қилиб, гальваник элементнинг ташқи занжирида электронлар оқими, ички занжирида катион ва анионлар оқими ҳосил бўлади:

Рух ташқи занжир учун катод вазифасини (ташқи занжирга электронлар беради), ички занжир учун анод вазифасини (ички занжирга зарядланган катионлар беради) бажаради. Мис ташқи занжир учун анод вазифасини (электронлар акцептори), ички занжир учун катод вазифасини (катионлар акцептори) бажаради.

Гальваник элементларда манфий электрод сифатида доимо актив металл ишлатилади.

Гальваник занжир ўз тузи эритмасига ботирилган турли металллар жуфтдан тузилиши мумкин. Масалан:



Диффузион потенциални эътиборга олмасдан ҳисобланган ЭЮКнинг қиймати:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (5) \text{ орқали топилади.}$$

Бу ерда, E — гальваник элементнинг ЭЮК, ε_1 ва ε_2 электрод потенциаллар.

Шундай қилиб, ҳар қандай гальваник элементнинг ЭЮК тенгламаси унинг электрод потенциаллари фарқига тенг. (5) тенглама электрохимияда кенг қўлланилади ва гальваник элемент билан ишлаганда бўладиган барча ҳисоблашлар шу формула асосида бажарилади.

Мисол учун юқорида кўрилган Якоби-Даниэл элементининг ЭЮК ини ҳисоблашни кўрамиз. Агар Zn^2+ ва Cu^{2+} ионларининг концентрацияси тенг, яъни $C_{Cu^{2+}} = C_{Zn^{2+}}$ бўлса (5) тенглама асосида бу элементнинг ЭЮК:

$$E = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn} \quad (6)$$

Нернст формуласи (1) дан фойдаланиб қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\varepsilon_{Cu} = \varepsilon_{Cu}^0 + \frac{0,0577}{2} \lg C_{Cu^{2+}}; \quad \varepsilon_{Zn} = \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{0,0577}{2} \lg C_{Zn^{2+}} \quad (7)$$

(7) тенгламаларни эътиборга олиб, (6) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 + \frac{0,0577}{2} \lg C_{Cu^{2+}} - \varepsilon_{Zn}^0 - \frac{0,0577}{2} \lg C_{Zn^{2+}}$$

ёки

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{0,0577}{2} (\lg C_{Cu^{2+}} - \lg C_{Zn^{2+}}) \quad (8)$$

Масала шартига кўра $C_{Cu^{2+}} = C_{Zn^{2+}}$ бўлгани сабабли, (8) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 \quad (9)$$

Шундай қилиб, бир хил концентрацияли тузларга туширилган икки хил электроддан тузилган гальваник элементнинг ЭЮК шу элементлар стандарт потенциалларининг фарқига тенг.

Кучланишлар қатори жадвалидан ε_{Cu}^0 ва ε_{Zn}^0 ларнинг қиймати (9) тенгламага қўйилса $E = +0,34 - (-0,76) = 1,1$ вольт бўлади. Бу сон, яъни 1,1 В тажриба орқали аниқланган E нинг қийматига яқиндир.

Электр юритувчи кучни ўлчаш

Ҳар қандай гальваник элементнинг электр юритувчи кучи эритманинг рН ига боғлиқ. Эритмаларнинг рН ини потенциометрик аниқлаш учун гальваник элементнинг ЭЮК аниқлаб, рН ва E ўртасидаги боғланиш формуласига қўйилади, сўнгра рН ҳисобланади.

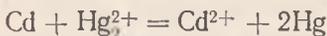
Гальваник элементнинг ЭЮК компенсация усули билан аниқланади.

Гальваник элемент ишлаш жараёнида унда бўладиган ўзгаришлар натижасида ЭЮК камая боради.

Компенсация усулининг моҳияти шундаки, бунда ўлчанаётган ЭЮК га тенг миқдорда қарама-қарши йўналишда маълум қийматли ЭЮК уланади. Бу шароитда қарама-қарши йўналишдаги ЭЮК лар бир-бирини компенсациялайди ва текшириляётган элемент ток бермайди. ЭЮК ни ўлчаш учун эталон сифатида ишлатиладиган гальваник элементга нормал элемент деб аталади. Бундай элемент сифатида Вестон элементи ишлатилади (21-расм). Бу элементда кадмийнинг оксидланиши ва симобнинг қайтарилиши ҳисобига электр токи ҳосил бўлади.



Ўски ион ҳолида ёзилса

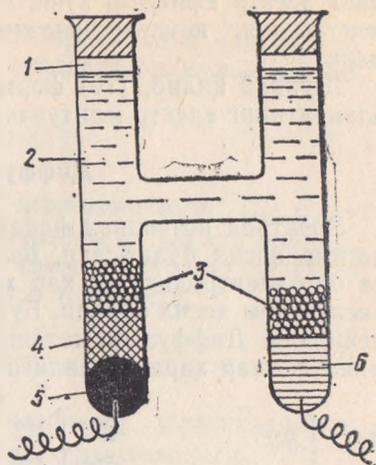


Элементда мусбат қутб вазифасини симоб, манфий қутб вазифасини эса кадмий амальгамаси ўтайди. Вестон элементининг электр юритувчи кучи ўзгармас бўлиб, 20°C да 1,0183 вольтга тенг.

Вестон элементи ёрдамида компенсация усули билан гальваник элементнинг ЭЮК ини ўлчаш схемаси 22-расмда берилган. Доимий ток манбаи (аккумулятор) маълум қаршиликка эга бўлган реохорд симининг *a* ва *b* учларига уланади. Аккумулятор қутблари бир хил зарядли Вестон элементи ва текшириляётган элемент қутбларига уланади. Аввалига K_2 калит Вестон элементига улаиб, гальванометр нолни кўрсатгунча сурилувчи контакт ўнгга ёки чапга сурилади. Ҳайталик, бу нуқта *c* бўлсин. *c* нуқтада аккумулятордан келаётган ток Вестон элементидан келаётган ток билан компенсацияланади. Сўнгра K_2 калит синаладиган элемент қутбига уланади ва юқоридаги каби унинг ҳам компенсацияланиш нуқтаси *d* аниқланади. *u* вақтда:

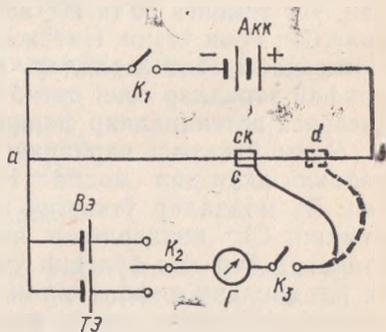
$$\frac{E_X}{E_B} = \frac{ad}{ac} \quad \text{бундан} \quad E_X = E_B \frac{ad}{ac} \quad (10)$$

бу ерда E_X , E_B — тегишлича текшириляётган ва Вестон элементи-



21-расм.

1 — ҳаво, 2 — CdSO_4 нинг тўйинмаган эритмаси, 3 — CdSO_4 кристаллари, 4 — Hg_2SO_4 пастаси, 5 — симоб, 6 — кадмий амальгамаси.



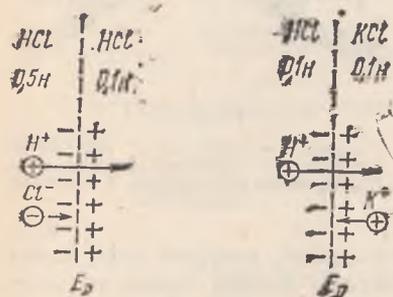
22-расм. Компенсация усули билан электр юритувчи кучни ўлчаш схемаси, Акк—аккумулятор, ВЭ—Вестон элементи, ТЭ— текшириляётган гальваник элемент, Ск — реохорднинг сурилувчи контакти, K_1 , K_2 , K_3 — калитлар.

нинг электр юритувчи кучи; ac , ad — Вестон ва текширилаётган элементларнинг компенсацияланиш вақтида реохорд симининг қисмилари.

Шундай қилиб, (10) формула ёрдамида ҳар қандай гальваник элементнинг электр юритувчи кучини ўлчаш мумкин.

Диффузион потенциал

Электрод потенциал фақатгина металл билан эритма чегарасидагина ҳосил бўлмасдан, балки икки хил электролит чегарасида ва бир электролитнинг ҳар хил концентрацияли эритмалари чегарасида ҳам ҳосил бўлади. Бундай потенциал диффузион потенциал дейилади. Диффузион потенциалнинг ҳосил бўлишига сабаб эритмада ионлар ҳаракатчанлигининг турлича бўлишидир. Диффузион



23- расм. Диффузион потенциалнинг ҳосил бўлиш схемаси.

потенциалнинг қиймати 0,04 вольтдан ошмаса-да, гальваник занжирларнинг ЭЮК ни ҳисоблашда диффузион потенциал қийматини эътиборга олиш керак бўлади.

Айтайлик, хлорид кислотанинг икки хил концентрацияли эритмаси ярим ўтказгич парда орқали ўзаро тегиб турсин (23-расм). Парладан чапдаги эритманинг концентрацияси C_1 унгадаги эритманинг концентрацияси C_2 дан катта бўлсин. Бунда кислота стрелка билан курсатилган томонга диффузияланади. H^+ ионларининг ҳаракатчанлиги Cl^- ионларининг ҳаракатчанлигига қараганда тахминан 5 марта катта бўлганлиги учун, H^+ ионлари Cl^- ионларидан ўзиб кетади. Масалан, ўнг томонга 50 та H^+ иони ўтган ҳолда айни вақтда фақат 10 донга Cl^- иони ўтади. Натижада эритманинг кичик концентрацияли томонида мусбат зарядлар, юқори концентрацияли томонида эса манфий зарядлар сони ортиб кетади. Шундай қўш электрод қават ҳисобига потенциаллар фарқи ҳосил бўлади.

Ярим ўтказгич парданинг иккала томонига бир хил концентрацияли икки хил модда — HCl ва KCl эритмалари солинган бўлсин. Бу моддалар ўтказгич парданинг мембранаси орқали ўтиши мумкин. Cl^- ионларининг концентрацияси мембрананинг иккала томонида бир хил бўлгани учун ярим ўтказгич парда орқали H^+ ва K^+ ионлари диффузияланади. Бунда H^+ ионларининг ҳаракатчанлиги K^+ ионларининг ҳаракатчанлигидан катта бўлгани учун бир вақтнинг ўзида H^+ ионлари K^+ ионларига қараганда ўнгдан чапга кўпроқ ўтади. Натижада мембрананинг ўнг томонида мусбат ионлар ва чап томонида манфий ионлар тулланиб, диффузион потенциал ҳосил бўлади.

Диффузион потенциални тажрибада аниқлаш ва ҳисоблаб топиш мумкин.

Бир модданинг турли концентрацияли эритмалари чегарасида ҳосил бўладиган диффузион потенциал қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$e_D = \frac{l_k - l_a}{l_k + l_a} 0,0577 \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (11)$$

Бу ерда, l_k, l_a — катион ва анионнинг ҳаракатчанлиги; C_1, C_2 — ўзаро тегиб турган электролитлар концентрацияси. Бир хил концентрацияли ва бир зарядли ионлар берувчи бинар электролитлар ўзаро тегиб турганда ҳосил бўладиган диффузион потенциал:

$$e_D = 0,0577 \ln \frac{l_k + l_a}{l'_k + l'_a} \quad (12)$$

Бу ерда, l_k, l_a — биринчи электролит ионларининг ҳаракатчанлиги; l'_k, l'_a — иккинчи электролит ионларининг ҳаракатчанлиги.

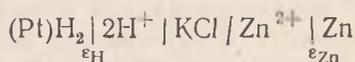
Амалда диффузион потенциални йўқотишга ҳаракат қилинади. Бунинг учун электролит эритмалари орасига KCl нинг тўйинган эритмаси тўлдирилган сифон ишлатилади. K^+ ва Cl^- ионларининг ҳаракатчанлиги тенг бўлганидан ($l_k + = 64,4$ ва $l_{Cl} = 65,5 \frac{m^2}{B \cdot сек}$) диффузион потенциал йўққа чиқарилади.

KCl нинг тўйинган эритмаси U — симон сифонга тўлдирилади. KCl эритмаси сифондан оқиб кетмасин учун дастлаб 1% ли агар-агарда эритилиб, кейин қайноқлигича сифонга солинади. Агар-агар сонигандан кейин ивиқ ҳолига келгач, аралашма сифондан оқиб кетмайди.

Туз кўприги улангандан кейин Якоби — Даниэл элементи схемаси:



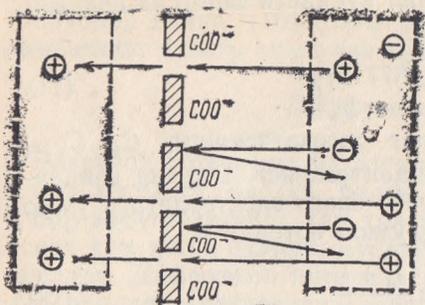
Худди шу тартибда бошқа гальваник элементларни ҳам ёзиш мумкин. Масалан, водород-рух занжири



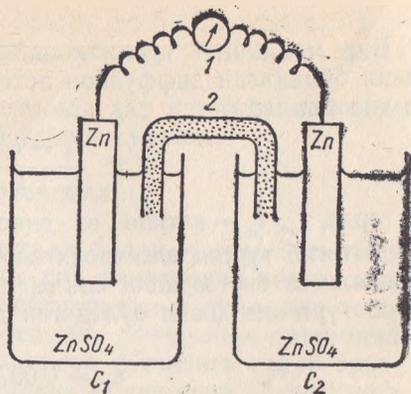
Мембрана потенциали

Турли концентрацияли электролитлар фақат маълум зарядли ионларгина ўта оладиган мембрана (ярим ўтказгич парда) билан ажратилганда мембрана потенциали ҳосил бўлади. Мембрана катионларни ёки анионларни ўтказиб, қарама-қарши зарядли ионларни ўтказмайди. Қуйидаги 24-расмда фақат катионларни ўтказадиган мембрана схемаси берилган.

Мембрана сиртидаги манфий зарядли карбоксил группалар мусбат зарядли ионларни ўзига тортади ва бу ионларни мембрана орқали ўтказиши, анионларни эса итаради, ўтказмайди. Натижада мембрана потенциали ҳосил бўлади.



24- расм. Манфий зарядланган мембранада мембрана потенциалининг ҳосил бўлиши.



25- расм. Концентрацион элемент схемаси:

1 — гальванометр, 2 — KCl тўлдирилган сифон (туз кўприги).

Фақат анионларни ўтказадиган мембраналар ҳам мавжуд.

Мембрана потенциали мембрана ғовакларининг ўлчамига боғлиқ ҳолда турли ионларнинг катта-кичиклигига қараб ўтиш-ўтмаслиги ҳисобига ҳам вужудга келиши мумкин. Мембрана потенциаллари анча барқарор бўлиб, бир неча ойгача сақланиш хоссасига эга.

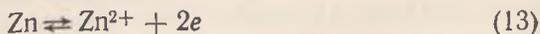
Ўсимлик ва ҳайвон организми тўқималарида, ҳатто биргина ҳужайра ичида ҳам мембрана ва диффузион потенциаллар ҳосил бўлади. Булар организмда турли биопотенциаллар ва биотоклар ҳосил қилади.

Концентрацион элементлар

Шундай гальваник элементлар борки, буларда электр энергияси химиявий реакция натижасида эмас, балки электродлар туширилган эритмаларнинг концентрациялари фарқи ҳисобига ҳосил бўлади. Бундай элементларга концентрацион элементлар дейилади. Мисол тариқасида икки хил концентрацияли $ZnSO_4$ эритмасига туширилган рух электродларидан тузилган занжирни кўрамиз (25- расм).



Бу схемада C_1, C_2 — электролит концентрациялари, $C_1 > C_2$. Иккала электрод бир металлдан иборат бўлгани учун уларнинг стандарт потенциаллари (ϵ_{Zn}^0) ҳам бирдир. Лекин эритмада металл ионларининг концентрациялари турлича бўлгани учун:



мувозанат иккала ярим элементда ҳар хилдир. Концентрация кам бўлган яримэлементда (13) мувозанат ўннга силжиган бўлади:



Бунда рух пластинка эритмага катионлар бериб, ўзи манфий зарядланиб қолади. Ортиқча электронлар иккинчи электрод томонга ўта бошлайди. Шундай қилиб, юқори концентрацияли (C_1) эритмага туширилган электрод мусбат зарядли, паст концентрацияли (C_2) эритмага туширилган электрод манфий зарядли бўлади. Гальваник элемент ишлаш жараёнида C_1 концентрация камая боради, C_2 концентрация орта боради. Элемент иккала концентрация тенглашгунча ишлайди. Концентрацион занжирнинг ЭЮКнинг қиймати қуйидагича ифодаланади:

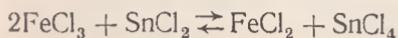
$$E = \frac{2,303 RT}{nF} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (15)$$

$$18^\circ\text{C} \text{ учун } E = \frac{0,0577}{n} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (16)$$

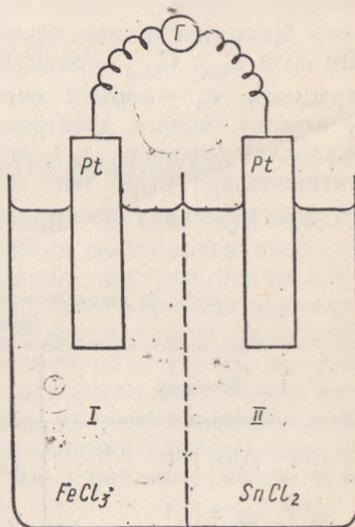
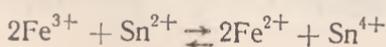
Оксидланиш-қайтарилиш (редокс) потенциаллари

Ҳар қандай гальваник элементнинг электродларида оксидланиш-қайтарилиш реакциялари боради. Оксидланиш электрон йўқотиш, қайтарилиш электрон бириктириб олиш демакдир.

Эритма билан электродлар орасида ион алмашинуви бўлмайдиган, металл фақатгина электрон қабул қилиб ўтказгич вазифасини бажарадиган занжирлар борки, бунда ҳосил бўладиган потенциал оксидланиш-қайтарилиш (редокс) потенциали дейилади. Агар бирор ноактив металл (масалан Pt) оксидланиш-қайтарилиш реакцияси борадиган эритмага ботирилган бўлса, оксидланиш-қайтарилиш электроди ҳосил бўлади. Масалан, Pt сим икки хил туз SnCl_2 ва FeCl_3 эритмасига туширилган бўлсин (26-расм). Бунда электродда ўзгариш бўлмайди. У фақат электрон манбаи ёки электрон қабул қилувчи вазифасини ўтайди. Уч валентли Fe^{3+} ва икки валентли Sn^{2+} ионлари орасида оксидланиш-қайтарилиш реакциялари боради:

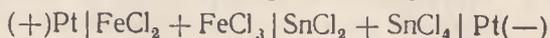


ёки ион ҳолида:



26-расм. Оксидланиш-қайтарилиш элементининг схемаси.

Агар I ва II томондаги Pt электродлар уланса, I томондаги Fe^{3+} иони Fe^{2+} гача қайтарилали. яъни $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ бўлади. У вақтда II томонда $Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{4+}$ процесс боради, яъни қалай оксидланади. Электр токи қалайнинг оксидланиши ва темирнинг қайтарилиши натижасида ҳосил бўлади. Қалай-темир элементини схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Оксидланган модда оксидланган форма деб Ox билан, қайтарилган модда қайтарилган форма деб Red билан ифодаланади. Юқоридаги мисолда Fe^{3+} оксидланган форма, Sn^{2+} қайтарилган формадир. Оксидланиш-қайтарилиш электродининг потенциали эритмадаги оксидланган ва қайтарилган формалар концентрациялари нисбатига боғлиқ. Оксидланган модда қанча юқори концентрацияда бўлса, электроднинг электрон қабул қилиш хусусияти шунча кучли бўлади. Қайтарилган модда қанча кўп бўлса, электроднинг электрон бериш хусусияти шунча кучли бўлади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси:



бу ерда, n — электронлар сони.

Агар системада бирор элементнинг оксидланган ва қайтарилган бирикмалари бўлса, бундай система оксидланиш ва қайтарилиш (редокс) системаси дейилади. Редокс системага туширилган инерт электрод потенциали оксидланиш-қайтарилиш потенциали дейилади. Бундай потенциал учун Нернст формуласи:

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad (17)$$

Бу ерда C_{Ox} , C_{Red} — оксидланган ва қайтарилган формалар концентрацияси, E_0 — нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциали бўлиб, у нормал водород электродга нисбатан аниқланади. E_0 нинг қиймати жадвалда берилади. E_0 — оксидланган ва қайтарилган формаларининг активликлари ўзаро тенг бўлган ($C_{Red} = C_{Ox}$) эритмага туширилган Pt электродининг потенциалидир.

11-жадвал

25°C да нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари
(сувдаги эритмаларда)

Электрод	Электрод процесси	Вольт
$Cr^{2+}, Cr^{3+} Pt$	$Cr^{3+} + 1e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
$Sn^{2+}, Sn^{4+} Pt$	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,153
$Cu^+, Cu^{2+} Pt$	$Cu^{2+} + 1e \rightleftharpoons Cu^+$	+0,167

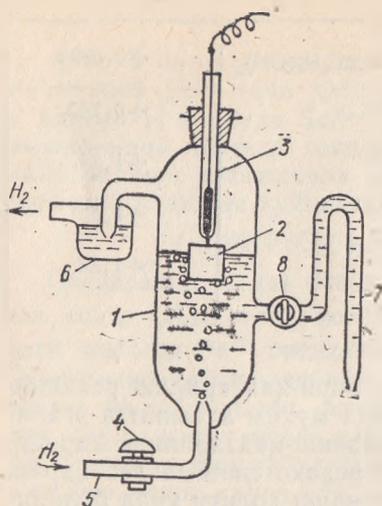
Гидрохинон, хинон $H^+ Pt$	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+0,6994
$Fe^{2+}, Fe^{3+} Pt$	$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,783
$Mn^{2+}, Mn^{3+} Pt$	$Mn^{3+} + 1e \rightleftharpoons Mn^{2+}$	+1,51
$Pb^{2+}, Pb^{4+} Pt$	$Pb^{4+} + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1,7
$Co^{2+}, Co^{3+} Pt$	$Co^{3+} + 1e \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,82

В. Р. Вильямс биринчи бўлиб оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг тупроқ ҳосил бўлиш жараёнида муҳим аҳамиятга эгалигини кўрсатади. Тупроқда турли оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари содир бўлиб туради ва тупроқнинг редокс система деб қараш мумкин. Тупроқнинг оксидланиш-қайтарилиш ҳолати унда бўладиган турли химиявий процессларнинг йўналиши ва тезлигига ўсимликларнинг нормал ўсиши ва ривожланишига, қолаверса ҳосилдорликка таъсир қилади. Тупроқнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали 200 ÷ 700 милливольт оралиғида бўлганида ўсимликларнинг нормал ривожланиши аниқланган. Тупроқда асосий ҳамда энг кучли оксидловчи тупроқ эритмаси ва ҳаводаги молекуляр кислороддир. Тупроқ намлигининг ортиши билан зичлигининг кўпайиши ва тупроқ сиртида қатқалоқ ҳосил бўлиши аэрацияни ёмонлаштиради. Натижада тупроқнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали кмайади. Бундан ташқари, тупроқнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали тупроқ эритмаси рН нга ҳам боғлиқ. рН қиймати кичик бўлган (кислотали) тупроқларда рН қиймати юқори бўлган тупроқларга қараганда оксидланиш-қайтарилиш потенциали каттироқ бўлади.

Солиштириш учун ишлатиладиган электродлар

Металлнинг нормал электрод потенциалини ўлчаш учун металл бирорта тузининг 1 г-ион/л концентрацияли эритмасига туширилади ва потенциали маълум бўлган иккинчи электрод билан бирлиштирилиб, гальваник элемент тузилади. Шу гальваник элементнинг ЭЮК ўлчанади. Кейин $E = \epsilon_1 - \epsilon_2$ формуладан фойдаланиб, ϵ_2 топилади. Бу ерда E — гальваник элементнинг ЭЮК, ϵ_1 — потенциали маълум электрод, ϵ_2 — изланган нормал потенциал. Металлларнинг нормал потенциали нисбийдир, уларнинг абсолют қийматини ўлчаб бўлмайди. Нормал потенциалларни ўлчашда нормал водород электроднинг потенциали шартли равишда нолга тенг деб олинади.

Водород электрод. Бундай электрод тайёрлашда платинанинг водородни ютиш хоссасидан фойдаланилган. Водородни ютган



27- расм. Водород электрод схемаси:

1 — шиша идиш, 2 — платина, 3 — электродни ташқи занжир билан улаш учун симоб солинган шиша трубка, 4, 8 — кранлар, 5 — водород юбориладиган трубка, 6 — сув затвори, 7 — электродни ташқи занжирга улаш учун эритма тўлдирилган трубка.

Бу потенциалнинг қиймати айни температурада H^+ ионларининг эритмадаги концентрациясига ва Pt ютган газ ҳолидаги водород миқдорига боғлиқ. Бу электрод потенциали:

$$\epsilon_H = \epsilon_H^0 + 0,0577 \lg C_{H^+} \quad (18)$$

Водород электроднинг концентрацияси $C_{H^+} = 1$ моль ва $P = 1$ атм босимидаги ϵ_H^0 потенциали унинг нормал потенциали дейилади ва шартли равишда нолга тенг деб қабул қилинади. Унда:

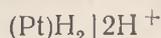
$$\epsilon = 0,0577 \lg C_{H^+} \quad (19)$$

Водород электроднинг камчилиги юборилаётган водород босими ҳамма вақт 1 атм да ушлаш ва тезлигини бир хилда сақлашнинг жуда қийинлиги; H_2 да ҳеч қандай аралашмалар, айниқса, H_2S ва H_3As бўлмаслиги керак.

Шунга кўра амалда бирмунча қулай каломель электрод ишлатилади.

Каломель электрод. Бундай электрод тайёрлаш учун идиш тагига тозаланган Hg солиниб, устидан каломель пастаси (Hg_2Cl_2 — каломель + озроқ Hg — озроқ KCl эритмасидан иборат аралашма) қўйилади. Уларнинг устига каломель билан тўйинган KCl эритмаси қўйилади. Симоб каломелнинг $HgCl_2$ гача оксидланишига йўл қўймайди, шунинг учун пастага симоб қўшилади. Симобга Pt электрод туширилиб, у мис сим ёрдамида клеммага уланади. Бу электродда потенциал металл Hg билан симобнинг катиони бўл-

платина пластинка ёки Pt сим водород ионлари бор эритмага туширилганда Pt водород электрод ролини ўтайди. Нормал водород электрод тайёрлаш учун 1 моль/л H^+ ионлари бўлган H_2SO_4 (бу ерда H_2SO_4 диссоцилланишининг биринчи босқичи $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$ асос қилиб олинади) эритмасига сирти ғовак Pt билан қопланган Pt электрод туширилиб, унга бир атмосфера босимда H_2 юборилади. Pt водородни ютади ва ўтказгич вазифасида электронларни бир электроддан иккинчисига ўтказиб туради. Водород электрод схемаси:

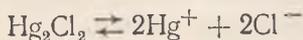


Водород электрод юзида мувозанат рўй беради:



Бу процесслар натижасида Pt билан водород ионли эритма орасида қўш электр қавати вужудга келиб, потенциаллар фарқи ҳосил бўлади.

ган эритма чегара Hg/Hg^+ юзида ҳосил бўлади. Каломель электроднинг схемаси: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}, \text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ ва KCl ўртасидаги вергул бу моддалар орасида чегара сирт йўқлигини кўрсатади, чунки улар бир эритма ичидадир. Каломель эритмада Hg^+ ва Cl^- ионларига диссоциланади:

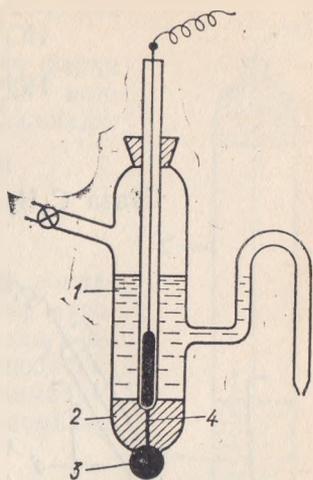


Каломель билан бир хил Cl ионлари бўлган KCl таъсирида каломелнинг диссоциланиши камаяди. Шундай қилиб, KCl нинг айни концентрациясида ҳамда айни температурада Hg^+ ионларининг концентрацияси ўзгармас бўлади ва бунинг натижасида каломель электродининг потенциали ўзгармасдан қолади. Каломель электроднинг потенциали:

$$\epsilon_{\kappa} = \epsilon_{\kappa}^0 - 0,0577 \lg C_{\text{Cl}^-} \quad (20)$$

бунда, ϵ_{κ}^0 — каломель электродининг нормал потенциали, яъни, $C_{\text{Cl}^-} = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ бўлган эритмадаги потенциали. KCl нинг тўйинган эритмасида 18°C учун $\epsilon_{\kappa} = 0,2503$ в, 1 н KCl учун $\epsilon_{\kappa} = 0,2864$ в $0,1 \text{ н KCl}$ учун $\epsilon_{\kappa} = 0,3380$ в.

Каломель электроди ёрдамида тажриба йўли билан ҳар қандай электроднинг потенциалини аниқлаш мумкин,



28- расм. Каломель электрод схемаси:

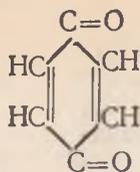
1 — KCl эритмаси, 2 — каломель пастаси, 3 — симоб, 4 — платина.

Индикатор электродлар

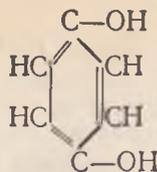
Эритмадаги ҳар хил ионларнинг концентрацияси электрометрик (потенциометрик) усулда гальваник элемент ёрдамида аниқланади. Бунинг учун гальваник элемент тузилади; гальваник элементнинг электродларидан бирининг потенциали аниқ мълум бўлиб (бу электрод-эталон электрод), иккинчисининг — индикатор электроднинг потенциали эритмада аниқланадиган ионларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Эталон электрод сифтида каломель хлор-кумуш электродлар, индикатор электрод сифатида хиңгидрон ва шиша электродлар ишлатилади.

Хиңгидрон электрод. Бу электрод потенциали эритмадаги H^+ ионларининг концентрациясига боғлиқ. Бу электрод бирмунча оддий бўлиб, оксидланиш-қайтарилиш электродидир.

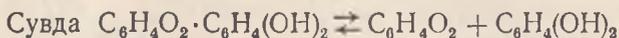
Хиңгидрон — сувда кам эрийдиган модда, хиңпон $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ билан гидрохиңон $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ бирикмасидир:



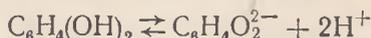
хинон



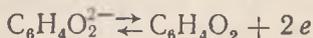
гидрохинон



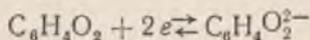
Гидрохинон кучсиз кислота бўлгани учун қисман диссоциланади:



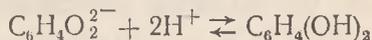
Эритмада ҳосил бўлган $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$ иони оксидланиб, хинонга айланади.



Хинон 2 та электрон бириктириб олиб, яъни қайтарилиб $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$ ионга айланади:

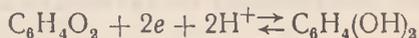
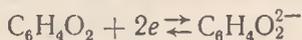


Эритмадаги H^+ ионлари $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$ ионлари билан бирикчиб, гидрохинон молекуласини ҳосил қилади:



Барча реакцияларни умумлаштириб

ёзамиз:



Реакцияда ҳосил бўладиган электронлар Pt га ўтади. Шунинг учун Pt билан эритма ўртасида потенциаллар айирмаси ҳосил бўлади. Бу потенциал H^+ концентрациясига боғлиқ:

$$e_{\text{хг}} = e_{\text{хг}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C_{\text{H}^+} \quad (21)$$

бу ерда $e_{\text{хг}}^0$ — хингидрон электроднинг стандарт потенциали, 18°да $e_{\text{хг}}^0 = 0,7044$ в.

У вақтда:

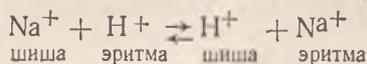
$$e_{\text{хг}} = 0,7044 + 0,0577 \lg C_{\text{H}^+} \quad (22)$$

Шундай қилиб, хингидрон электроднинг потенциали айти температурада эритмадаги H^+ ионлари концентрациясига боғлиқ.

Шиша электрод. Ҳозирги вақтда бундай электрод кўп ишлатилади. У рН ни 1—12 орасида ўлчаш имконини беради. У махсус шишадан тайёрланган шарик бўлиб, 0,1 н HCl билан тўлдирилади

на унга қўшимча электрод, масалан, каломель ёки хлор-кумуш электрод туширилган бўлади.

Шиша ва эритма ўртасида потенциаллар фарқи ҳосил бўлади. Шиша таркибига кирувчи Na^+ ионлари эритмадаги H^+ ионлари билан алмашинади:



Маълум вақтдан сўнг шиша юзасидаги H^+ ионлари билан эритмадаги H^+ ионлари ўртасида мувозанат рўй беради. Потенциал фарқи шишадаги ва эритмадаги H^+ ионларининг активлиги нинсбатига боғлиқ. Бу электродда электронлар қатнашмайди.

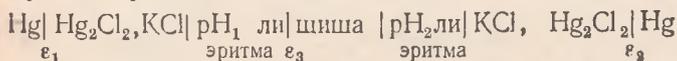
Кислотали, нейтрал ва кучсиз асосли эритмалар учун шиша электрод потенциали:

$$e_{\text{ш}} = e_{\text{ш}}^0 + 0,0577 \lg C_{\text{H}^+} \quad (23)$$

Ишқорий эритма учун:

$$e_{\text{ш}} = e_{\text{ш}}^0 - 0,0577 \lg C_{\text{H}^+} \quad (24)$$

Бу занжирнинг схемаси:



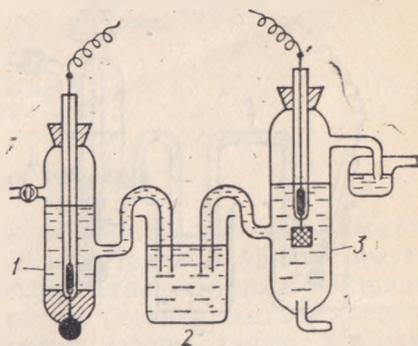
30-расм. Шиша электрод:

1 — корпус, 2 — хлоркумуш электрод, 3 — 0,1 н HCl , 4 — шиша мембрана.

рН ни электрометрик (потенциометрик) усулда аниқлаш

рН ни электрометрик усулда аниқлаш учун бир электроднинг потенциали эритмада H^+ ионларининг концентрациясига боғлиқ бўлган гальваник занжир тузилади. Бундай электрод сифатида водород, хингидрон, сурьма ва шиша электродлар қўлланилади.

Каломель электрод — водород электродлардан тузилган занжир. Бу занжирда каломель электрод потенциали аниқ маълум бўлган электрод сифатида олинади. Водород электрод синаладиган эритмага туширилган ва ўлчаниши керак бўлган электроддир. Бу занжирнинг схемаси:



31-расм. Каломель электрод—водород электродлардан тузилган занжир:

1 — каломель электрод, 2 — KCl ли туз кўприги, 3 — водород электрод.



Бу занжирнинг ЭЮК:

$$E = \varepsilon_{\kappa} - \varepsilon_{\text{H}} \quad (25)$$

бунда, ε_{κ} — каломель электрод потенциали; ε_{H} — синаладиган эритмага туширилган H_2 электрод потенциали.

$\varepsilon_{\text{H}} = 0,0577 \lg C_{\text{H}^+}$ бўлганидан каломель-водород занжирининг ЭЮК:

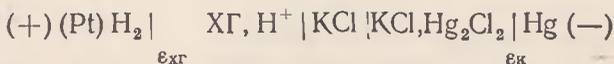
$$E = \varepsilon_{\kappa} - 0,0577 \lg C_{\text{H}^+} \quad \text{ёки} \quad -\lg C_{\text{H}^+} = \frac{E - \varepsilon_{\kappa}}{0,0577}$$

Бундан:

$$\text{pH} = \frac{E - \varepsilon_{\kappa}}{0,0577} \quad \text{ёки} \quad \text{pH} = \frac{E - 0,2503}{0,0577}$$

бу ерда, 0,2503 — каломель электроднинг 18° даги потенциали.

Хингидрон-каломель электродлардан тузилган занжир. Бундай занжирни тузиш учун синаладиган эритмага оз миқдорда хингидрон қўшиб аралаштирилади ва унга платина электрод туширилади. Сўнг-ра бу эритма KCl ли туз кўприги орқали каломель электрод билан бирлаштирилади. Бу занжирнинг схемаси:

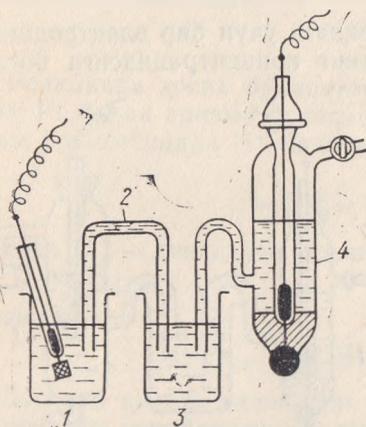


ва унинг ЭЮК:

$$E = \varepsilon_{\text{ХГ}} - \varepsilon_{\kappa} \quad (27)$$

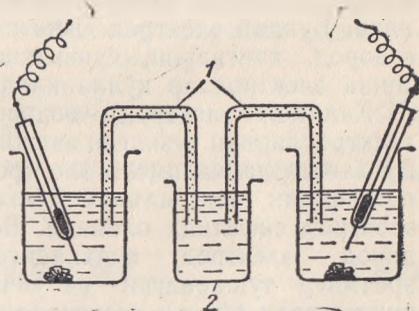
ХГ электроднинг электрод потенциали:

$$\varepsilon_{\text{ХГ}} = \varepsilon_{\text{ХГ}}^0 + 0,0577 \lg C_{\text{H}^+} \quad (28)$$



32- расм. Хингидрон-каломель электродлардан тузилган занжир.

1 — хингидрон электрод, 2 — KCl тўлдирилган сифон, 3 — KCl ли идиш, 4 — каломель электрод.



33- расм. Икки хингидрон электроддан тузилган занжир:

1 — KCl тўлдирилган сифонлар, 2 — KCl ли идиш.

(28) ни (27) га қўйилса:

$$E = e_{\text{ХГ}}^0 + 0,0577 \lg C_{\text{H}^+} - e_{\kappa} \quad (29)$$

ёки

$$-\lg C_{\text{H}^+} = \frac{e_{\text{ХГ}}^0 - e_{\kappa} - E}{0,0577} \quad \text{ёки} \quad \text{pH} = \frac{e_{\text{ХГ}}^0 - e_{\kappa} - E}{0,0577} \quad (30)$$

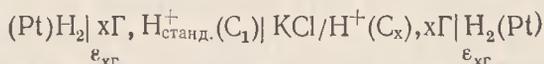
(30) тенгламадаги $e_{\text{ХГ}}^0$, e_{κ} ларнинг қийматларини қўйсақ:

$$\text{pH} = \frac{0,7044 - 0,2503 - E}{0,0577} \quad (31)$$

ёки

$$\text{pH} = \frac{0,4541 - E}{0,0577} \quad (32)$$

Икки хингидрон электроддан тузилган занжир. Бунинг учун бир стаканга рН и маълум эритма солинади. Одатда бундай эритма сифатида 0,1 н НСІ дан бир ҳажм ва 0,1 н КСІ дан 9 ҳажмдан олиб тайёрланган буфер аралашма ишлатилади. Бу аралашманинг рН=2,04 (Вейбель эритмаси). Бошқа стаканга рН и аниқланиши керак бўлган эритма солинади. Иккала стаканга хингидрон солиниб, Pt электродлар туширилади. Стаканлар КСІ ли сифон билан туташтирилади. Бу занжирнинг схемаси:



Унинг ЭЮК

$$E = e_{\text{ХГ(станд)}} - e_{\text{ХГ}} \quad (33)$$

Бу (33) тенгламага хингидрон электрод потенциалларининг қиймати қўйилса:

$$E = e_{\text{ХГ}}^0 + 0,0577 \lg C_{\text{H}^+ \text{станд.}} - e_{\text{ХГ}}^0 - 0,0577 \lg C_{\text{H}} \quad (34)$$

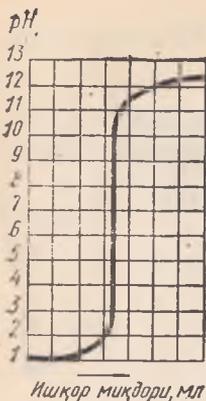
ёки

$$\text{pH} = \frac{E}{0,0577} + \text{pH}_{\text{станд.}} \quad \text{pH}_{\text{станд.}} = 2,04$$

$$\text{pH} = \frac{E}{0,0577} + 2,04 \quad (35)$$

Потенциометрик титрлаш

Бу усул ҳам кондуктометрик титрлаш каби индикаторлардан фойдаланиш мумкин бўлмаганда оддий титрланиш ўрнини босувчи аниқ усуллардан биридир. Потенциометрик титрлаш нейтралланиш нуқтасида потенциалнинг кескин ўзгаришига асосланган. Гальваник занжирнинг электр юритувчи кучини ўлчаш асосида титрлашнинг эквивалент нуқтасини аниқлаш потенциометрик титрлаш дейилади.



34- расм. Хлорид кислотани ўювчи натрий билан титрлаш эгриси.

Бунинг учун водород электрод маълум ҳажмдаги синалаётган эритмага туширилади. Эритма каломель электрод билан сифон орқали туташтирилади ёки тигрланадиган эритмага водород электрод туширилади. Сўнгра титрлашиб, занжирнинг ЭЮК ўлчаб борилади. Озгина реактив қўшилганда занжирнинг ЭЮК тез ўзгариб кетса, реактив қўшиш тўхтатилади. Эквивалент нуқтани топиш учун титрлаш диаграммаси чизилади.

VIII боб. ФОТОХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАР

Ёруғлик таъсирида борадиган реакциялар фотохимиявий реакциялар дейилади. Бундай реакцияларни ўрганадиган физ-химия бўлими фотохимия дейилади. Фотохимиявий реакциялар газларда, суюқликларда ва қаттиқ моддаларда бориши мумкин. Бу реакцияларга қуёш нури таъсирида ўсимликларда фотосинтез натижасида органик моддаларнинг ҳосил бўлиши, фотография процессидаги химиявий реакциялар, люминесценция, бўёқларнинг ёруғлик таъсирдан рангсизланиши ва бошқалар мисол бўлади.

Химиявий характерига кўра фотохимиявий реакциялар турличадир: ёруғлик таъсирдан синтезланиш реакциялари (фосген, HCl , ўсимликларда фотосинтез), парчаланиш (H_2O_2), оксидланиш реакциялари ва ҳоказо.

Фотохимиянинг асосий қонуларидан бирини литвалик физик Ф. Х. Гротгус кашф этган (1817 й.) Бу қонунга кўра жисмдан ўтиб кетган ва жисм сиртидан қайтган нурлар ҳеч қандай химиявий реакцияни юзага чиқармайди, фақат модда томонидан ютиланган нур химиявий ўзгаришга олиб келади. Жисмнинг рангини оқ нургача тўлдирадиган нур жисмга таъсир қилишини Гротгус аниқлаган. Масалан, агар жисм яшил рангли бўлса, унга қизил рангли нур, кўк рангли бўлса, фақат сариқ рангли нур таъсир этади.

Ёруғлик нури маълум тўлқин узунликтаги электромагнит тебранишларидан иборат. Немис физиги М. Планк назариясига кўра ёруғлик яхлит эмас, балки фотонлар ёки ёруғлик квантларидан иборат бўлиб, ҳар қайси квантнинг энергияси $\epsilon = h \cdot \nu$ тенглама бўйича ҳисобланади.

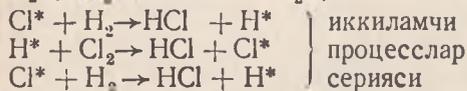
Бу ерда h — Планк доимийлиги $6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг.сек.

ν — тўлқин частотаси (сек^{-1}), у бир секундда бўладиган тебранишлар сонини билдиради. $\nu = \frac{c}{\lambda}$ бўлиб, бу ерда c — ёруғлик тезлиги, $3 \cdot 10^{10}$ см/сек, λ ёруғликнинг тўлқин узунлиги (см).

К. А. Тимирязев (1875 й.) айни фотохимиявий реакция маҳсулотининг миқдори ютилган ёруғлик энергияси миқдорига пропорционал эканлигини аниқлади.

Фотохимиявий процесс вақтида ёруғлик нури ютилиб, молекулаларнинг ички энергияси ортади. Модданинг нур ютиши натижасида вужудга келадиган фотохимиявий реакциялар бирламчи процесслардир. Бирламчи фотохимиявий реакция натижасида модда ҳаяжонланган (актив) ҳолатга ўтади. Бу модданинг заррачалари ўзаро реакцияга киришгандаги ҳол иккиламчи (ёки «қоронғида борадиган») фотохимиявий процесс дейилади.

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ да $Cl_2 + h\nu = 2Cl^*$ — бирламчи процесс



Модда томонидан ютилган энергия миқдори билан реакцияга киришган модда миқдори ўртасидаги муносабатни А. Эйнштейннинг ёруғликнинг фотохимиявий эквиваленти қонуни билан тушунтирилади (1912 й.). Бу қонунга кўра неча квант ёруғлик ютилса, шунча молекула (ёки атом) бирламчи фотохимиявий реакцияга киришади.

Демак, реакцияга киришаётган модда томонидан ютилган ҳар бир квант фақат биргина молекула ёки атомни ўзгартиши мумкин. Шундай қилиб, ёруғлик ютилиши натижасида ҳосил бўладиган модда миқдори ютилаётган ёруғлик энергияси миқдорига пропорционалдир.

Эйнштейн қонуни фақат бирламчи процесслар учун тўғри келади. Бирламчи процессдан кейин одатда иккиламчи, яъни қоронғида борадиган процесслар содир бўлади. Натижада, ютилган квантлар сонига нисбатан ўзгаришга учраган молекулалар сони анча ортиқ бўлади. Бирламчи фотохимиявий реакцияга киришган молекулалар сони кўпинча бизга аниқ бўлмайди. Биз одатда бирламчи ва иккиламчи процессларда қатнашган умумий молекулалар ёки атомлар сонини (N) ўлчаймиз. N ни ютилган квантлар сони n га бўлиб, реакциянинг квант унуми деган катталиқ ҳосил қиламиз:

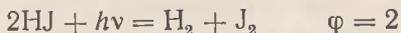
$$\varphi = \frac{\text{реакцияга киришган молекулалар сони}}{\text{ютилган квантлар сони}} = \frac{N}{n}$$

Фотохимиявий эквивалент қонунига кўра $\varphi = 1$ бўлиши керак. Кўп реакциялар бунга мос келади. φ нинг қиймати бирдан катта ёки кичик бўлган реакциялар ҳам кам эмас.

Фотохимиявий реакцияларга қатор мисоллар келтириш мумкин. Бу аммиакнинг H_2 ва N_2 га парчаланиши, $AgCl$, $AgBr$ ларнинг Ag ва Cl_2 (Br_2) га парчаланиши, H_2 ва Cl_2 нинг бирикиши; метан CH_4 молекуласидаги H_2 ни Cl_2 га алмашиниши, баъзи органик моддаларнинг полимерланиши, матоларни кислород сақловчи хлорли бирикмалар ёрдамида оқлаш, ўсимликларда бўладиган фотосинтез процесси ва бошқалар.

Масалан, $O_2 + h\nu = O + O$ — бирламчи процесс
 $2O_2 + 2O = 2O_3$ — иккиламчи процесс.

Ҳар бир ютилган квант ёруғлик ҳисобига 2 молекула озон ҳосил бўлишига олиб келади ва $\phi = 2$ бўлади.

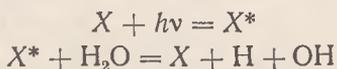


Баъзида реакцияга киришувчи моддалар томонидан ютилмайдиган нурлар таъсиридан ҳам фотохимиявий реакциялар содир бўлади. Бунда реакцияга киришувчи моддаларга сенсбилизаторлар — бегона моддалар аралашган бўлади. Моддаларнинг бегона моддалар иштирокида ёруғликка нисбатан сезгирлигининг ортиши ҳодисаси сенсбилизация дейилади (лотинча *sensibilis* — сезгир дегани). Сенсбилизаторлар аралашмага тушаётган ёруғликни ютади ва унинг энергиясини реакцияга киришувчи моддаларга беради. Масалан, хлорофилл ўсимликларда борадиган фотохимиявий реакцияларда сенсбилизатор ролини ўйнайди.

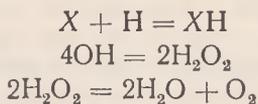
Фотосинтез

Фотохимиявий реакцияларнинг энг асосийси ўсимликларда қуёш нури таъсирида карбонат ангидрид ва сувдан органик моддаларнинг фотосинтезидир. Бу таълимотнинг асосчиси К. А. Тимирязевдир (1868 й.). Тимирязев фотосинтезда хлорофилл сенсбилизатор эканлигини кўрсатди.

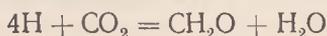
Фотосинтез жуда мураккаб процесс. Бу процесснинг бир қисми ёруғлик нурлари таъсирида содир бўлади, иккинчи қисми қоронғида ҳам бораверади. Ёруғлик таъсирида хлорофилл квант нурни ютиб, ҳаяжонланган ҳолатга ўтади ва қатор оралиқ процесслардан сўнг сув молекуласини Н атоми ва ОН радикалига парчалайди:



бу ерда, X — шартли равишда хлорофилл молекуласи, X^* — хлорофиллнинг активланган ҳолати. Хлорофилл молекуласи Н атоми бириктириб, қайтарилади. ОН радикаллари жуфтлашиб, водород пероксид H_2O_2 ҳосил қилади ва у ўз навбатида сув билан кислотга парчаланайди:



Бу реакциялар тугагандан сўнг иккиламчи, яъни қоронғида борадиган процесс бошланади. Бунда қайтарилган хлорофилл молекуласи водородни CO_2 молекуласига беради ва угловодлар типигаги органик моддалар ҳосил бўлади. Бу процесс тегишли ферментлар таъсирида қуйидаги схема бўйича боради:



Оқибат-натижада полимеризацияланиш ҳисобига фотосинтез маҳсулоти — гексоза $C_6H_{12}O_6$ ҳосил бўлади.

Ўсимликлардаги фотосинтез ҳодисаси планетамиз ҳаётида жуда муҳим аҳамиятга эга. Атмосферадаги қарийб барча кислород ўсимликларда бўладиган фотосинтез натижасида ҳосил бўлган.

Агрохимия ва тупроқшуносликдан амалий машғулотларда ҳозирги замон физика-химиявий методларининг қўлланилиши

Кейинги йилларда халқ хўжалигининг ҳамма тармоқларида янги замонавий физик-химиявий усуллар кенг қўлланилмоқда. Ҳозирги вақтда физик-химиявий методлардан — ультрабинафша, инфрақизил (УФ, ИК) спектроскопия, протон магнит резонанси (ПМР), масс-спектрометрия, термография, электронмикроскопия, фотометрия, рентгеноструктур анализ ва бошқа усуллар агрохимия, биохимия, ўсимликлар химияси, ўсимликлар физиологияси ва бошқа химия лабораторияларида кенг қўлланилмоқда.

Бу методлар оддийлиги, аниқлиги, тезлиги ва ишлаш процессида кам модда сарф қилиши билан классик химиявий методлардан афзалдир. Бундай методлар билан тадқиқот олиб бориб олинган маълумотлар тупроқ таркибида, ўсимлик ва ҳайвонлар организмиде содир бўладиган физик-химиявий процессларни ўрганишга ёрдам беради.

Мутахассис олим — агроном, агрохимик ва тупроқшунос тупроқнинг серунум ва ўсимликларнинг серҳосил бўлиш масалаларини тўғри ҳал қилиши учун бу методларни мукамал ўрганиб олиши лозим.

Ультрабинафша спектроскопия усули

Спектроскопиянинг оптик спектрнинг қисқа тўлқинли кўринадиган қисмига ёндош соҳасини текшириш билан шугулланадиган бўлими бўлиб, у электронларнинг бир энергия поғонасидан бошқа энергия поғонасига ўтишига асосланган. Шунинг учун бу спектр *электрон спектр* деб ҳам аталади.

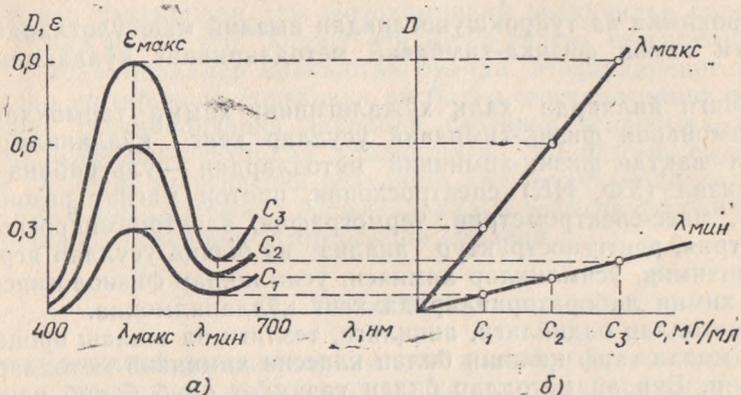
Молекуланинг ҳар қандай электрон ҳолати шу молекуланинг тебранма ҳаракати натижасида ҳосил бўлган энергиянинг маълум даражада ўзгариши билан характерланади ва бу спектрда кенг ютилиш чизиқлари ҳосил қилиш билан ифодаланади. Кўп моддалар ультрабинафша нур қисмида 100 дан 400 нм нурланишга, баъзи бирикмалар эса кўринадиган нур қисмида 400 дан то 800 нм нурланишга эга бўлади.

Ультрабинафша спектроскопия янги синтез қилинган бирикмаларни, ўсимлик ва ҳайвонлар организмидан ажратиб олинган янги табиий бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда бошқа спектроскопик усуллар каби катта аҳамиятга эга.

Модданинг ҳар қандай агрегат ҳолатида шу модданинг ультрабинафша спектрини олиш мумкин. Бунинг учун амалда моддаларни

эритувчи сифатда 95% ли этил спирт, метил спирт, диэтилэфир, гексан ва гептанлар ишлатилади.

Моддаларнинг ультрабинафша спектрини олишда ҳозирги вақтда СССРда чиқарилаётган спектрофотометрлар — СФ-4, СФ-4А, СФД-2 ва ўзиёзар спектрофотометрлар — СФ-10, СФ-8, СФ-9 қўлланилади.



35-расм. Оптик зичликнинг моддалар концентрациясига боғлиқлиги.

Бундай спектрофотометрларда ёруғликнинг камайиши фотоэлемент ёрдамида ўлчанади. Спектрофотометрларнинг фотоэлектродорометрлардан фарқи фотометрик ўзгаришларни ўлчашида фақат монохроматик нурдан фойдаланилишидир. Бунинг учун оқ ёруғликни махсус призма орқали ўтказиб, спектр ҳосил қилинади. Спектрнинг айрим қисмлари маълум тўлқин узунлигига эга. Шунинг учун ёруғликнинг ютилиш миқдори айрим спектр қисмларида текширилаётган модданинг миқдорига тўғри пропорционал бўлади. Мисол учун текшириладиган модда спектри ютилиш максимуми $\lambda=550$ нм тўлқин узунлигига эга бўлса, унинг ютилиш минимуми $\lambda=640$ нм га тўғри келади. Уч хил концентрацияга эга бўлган моддалар қўйидаги ютилиш спектрларига эга.

35-расмда моддалар концентрациясининг $C_1 < C_2 < C_3$ уларнинг оптик зичлигига боғлиқлиги кўрсатилган. Расмдан кўринадики, концентрациянинг C_1 дан C_2 гача ўзгариши (ΔC) оптик зичликнинг ўзгаришига олиб келади. (ΔD). Моддаларнинг спектрига қараб намунада шу модданинг миқдори ҳақида фикр юритилади.

Бугер — Ламберт-Берт қонунига асосланиб натижалар ҳисобланади:

$$D = \epsilon_{\lambda} Cl$$

бу ерда D — текширилаётган модданинг оптик зичлиги, l — нур ютиш қалинлиги, см. Агар шу формула «С» га нисбатан ечилса, қўйидаги тенглама келиб чиқади:

$$\frac{dD}{dC} = \epsilon_{\lambda} \quad \frac{\Delta D}{\Delta C} = \epsilon_{\lambda} \cdot l$$

ΔD — эритма оптик зичлигининг ўзгариши

ΔC — эритма концентрациясининг ўзгариши

ϵ_λ — ёруғликнинг моляр ютилиш коэффициентини.

Ҳамма фотометрик асбоблар (колориметр, фотоэлектроколориметр ва спектрофотометр) агрохимиявий анализда, масалан, тупроқ ва ўсимлик таркибидаги азот, фосфор, темир, марганец, мис, кобальт ва бошқа элементларни аниқлашда, шу билан бирга органик моддаларни, бўёқ ва ошловчи моддаларининг сифати ва миқдорини топишда кенг ишлатилади.

Инфрақизил спектроскопия усули

Бу усул моддаларнинг химиявий тузилишини ва таркибий қисмининг қандай функционал группалардан ташкил топганлигини аниқлашга ёрдам беради, у анализ учун жуда оз модда сарфланиши ва анализнинг тез бажарилиши, яққоллиги билан бошқа усуллардан афзал туради.

Ҳар қандай бирикманинг ўзига хос инфрақизил спектри бўлгани учун бу спектр шу бирикманинг паспорти ҳам дейилади.

Ҳар бир молекулада атомлар ўзаро химиявий боғланган ва доимий тебранма ҳаракатда бўлади. Масалан, модда x ва y атомлардан тузилган бўлса, уларнинг тебраниши пружинасимон қисқариш ёки чўзилиш йўналишида бўлади. Бу атомларнинг тебраниши математик жиҳатдан Гук қонунига асосан қўйидаги формула бўйича топилади:

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

ν — тўлқин сон (яъни 1 см узунликка тўғри келадиган тўлқинлар сони)

C — ёруғлик тезлиги

f — боғланишларнинг константаси (доимийси)

μ — келтирилган масса.

Келтирилган масса қўйидаги формула билан аниқланади:

$$\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y}$$

m_x ва m_y — x ва y атомларнинг массаси.

Бунда $f = 4\pi^2 c^2 \mu \nu^{-2}$; агар барча константаларнинг сон қийматларини қўйсак, $f = 0,06 \mu \nu^{-2}$ тенгламага эга бўламиз. Мисол тариқасида JCl бирикмаси учун f ни ҳисоблаб чиқарайлик. Текшириш кўрсатишича JCl учун $\nu = 381 \text{ см}^{-1}$

μ ни $\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y}$ асосида топамиз:

$$\mu = \frac{127 \cdot 36}{127 + 36} \cong 30$$

Сунгра $f = 0,06 \mu \nu^2$ асосида f ни ҳисоблаймиз:

$$f = 0,06 \cdot 30 \cdot 381^2 = 2,4 \cdot 10^5 \frac{\text{дин}}{\text{см}}$$

Энди CO учун f ни топайлик. CO учун $\nu = 2170,2 \text{ см}^{-1}$;

$$\mu = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} = \frac{192}{28} = 6,86$$

$$f = 0,06 \cdot 6,86 \cdot 2170,2^2 = 61,6 \cdot 10^5 \frac{\text{дин}}{\text{см}}$$

Бинобарин, JCI боғланиши CO боғланишига қараганда тахминан ўттиз марта бўшдир.

Мураккаб молекулаларда атомларнинг тебраниши икки хил: валент ва деформацион тебраниш бўлади. Валент тебранишда боғланишлар узунлиги ўзгариб, улар орасидаги бурчак деярли ўзгармайди. Деформацион тебранишда, асосан, боғланишлар орасидаги бурчак ўзгаради.

Молекулалардаги бу тебранишларни аниқлаш учун уларга электрмагнит майдонида инфрақизил нурлар таъсир эттириб, атомлари қўзғолган ҳолатга ўтказилади. Бунда молекула қабул қилиб олган энергия $\Delta \epsilon$ ютилган нурланиш частотасига (ν) тўғри пропорционал бўлади:

$$\Delta \epsilon = h\nu$$

h — Планк доимийси ($h = 1,623 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек).

Молекула олдинги ҳолатига қайтганида ютилган барча энергияни чиқаради. Моддаларнинг шу хусусиятидан фойдаланиб, ўрганилаётган номаълум моддани инфрақизил нур билан нурлантирсак, у модда маълум миқдорда нур қисмларини ютади. Ютилган нурнинг тўлқин узунлиги ёки тўлқинлар сони интенсивлигига қараб унинг эгри чизигини чизиш мумкин. Шу эгри чизиқ моддаларнинг инфрақизил ютиш спектри деб аталади.

Ҳар қайси атом группаси қайси молекулада бўлмасин инфрақизил спектрда ютиш спектри бир хил бўлади. Масалан, алифатик кетонлар 1710 см^{-1} , гидроксил группа— $3650\text{—}3670 \text{ см}^{-1}$, NH —группа $3300\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$ ютилиш қийматига эга бўлади. Инфрақизил спектр ёрдамида водород боғ мавжудлигини, молекулалараро ва ички молекуляр таъсир натижасида юз берадиган ўзгаришларни аниқлаш мумкин. Бу усул билан молекула таркибидаги функционал группалар ва уларнинг миқдори анализ қилинади. Ютилиш чизигининг интенсивлиги ёки майдони функционал группаларнинг сонига тўғри пропорционалдир. Инфрақизил спектр усули қишлоқ хўжалигининг кўпчилик соҳаларида, айниқса, тупроқ таркибидаги гумин бирикмаларни, ўсимлик таркибидаги органик бирикмаларни (аминокислоталар, шакарлар, органик кислоталар ва ҳоказо) аниқлашда кенг ишлатилади.

Ядро-магнит резонанс (ЯМР) усули

Ядро-магнит резонанс усули фақат 50-йиллардан бошлаб химия фанида қўллана бошлади. Маълумки, ҳар қайси ядро спин квант сони 1 билан характерланади ва бу спинлар $0, 1/2, 1, 3/2, 2 \dots$ қийматга эга бўлади. Агар ядро нуклонлар сони жуфт бўлса — (C^{12}, O^{16}) умумий спин квант сони нолга тенг бўлади. Агар уларнинг сони тоқ бўлса (F^{19}, C^{13}) умумий спин квант сони $+\frac{1}{2}$ ёки $-\frac{1}{2}$ қийматга эга бўлади. Умумий спин квант сони 0 нолга тенг бўлган ядро магнит майдонида бир энергетик ҳолатда бўлади ($2 \cdot 0 + 1$). Бундай ядролар ЯМР-спектроскопия учун объект бўла олмайди. Ядронинг спини $\frac{1}{2}$ ($H^1, C^{13}, F^{19}, P^{31}$) бўлса, ядро ташқи магнит майдонида 2 та энергетик ҳолатда туради. Шунга қараб ядро мусбат заряд ҳам турлича тақсимланади. Зарядли ядро ўз ўқида айланганда магнит моментига эга бўлади. Бундай ядроларнинг хоссаларини ЯМР усулида текшириш мумкин. Ядрога радио нурланиш берилганда энергия ютилиб, бир магнит-энергия даражадан иккинчи магнит-энергия даражага ўтади. Бор қондасига асосан биринчи ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш учун:

$$\Delta E = h\nu = M \cdot g \cdot H$$

энергия талаб қилинади. Бу ерда H — майдон кучланиши, M — Бор магнетони, g — ажралишнинг спектроскопик фактори.

Шундай қилиб, моддаларни ядро-магнит резонанс усулида текширишда текшириляётган моддага кучли магнит майдонига тик равишда клистрон (генератор) ёрдамида маълум такрорликда радиотўлқин берилади.

Юқоридаги тенгламага мувофиқ,

$$\nu = \frac{M \cdot gH}{h}$$

H нинг маълум қийматида тенгламанинг ўн томони ν га тенг бўлади, яъни тенглама шарти бажарилади. Бунда магнитланган модда томонидан радиотўлқин (энергия) ютилади. Бу ҳол шкалада максимумлар шаклида намоён бўлади. Шкала τ бирлигида белгиланиб, 1 дан то 10 гача бўлинган бўлади. Шкаланинг узунлиги майдон деб ҳисобланса, 1дан то 5 гача бўлган масофа кучсиз ва 5 дан 10 гача бўлган масофа кучли майдон деб юритилади.

Кучсиз майдонда гидроксил — OH, карбоксил — COOH, альдегид $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$, бензол — C_6H_6 , сув H_2O даги протонлар акс этади.

Кучли майдонда эса метин — CH, метилен — CH_2 ва метил — CH_3 протонлари акс этади. Шу билан бирга протонларга молекуладаги қўшни протонлар ва бошқа функционал группалар таъсир этади, натижада шкалада протонларнинг кўриниши ҳар хил бўлади. Масалан ажратилган метил группа бўлса, унинг учта протони шкалада битта чўққили уч протонга тенг бўлган синглетга эга бўлади. Агар метил группанинг ёнидаги углеродда битта протон бўлса унинг таъсирида иккита чўққили уч протонга тенг бўлган дублет

ҳосил бўлади. Шундай қилиб, ЯМР усули молекуладаги водород атомларининг сонини ва қандай ҳолатда жойлашганлигини яққол кўрсатиб, бирикманинг тузилишини аниқлашда катта ёрдам беради.

Масс-спектрометрик анализ

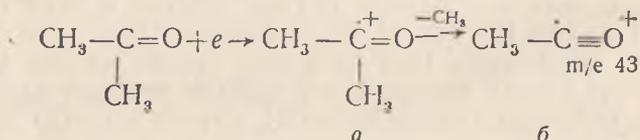
Бу анализ усули тупроқдан, ўсимликдан ва ҳайвонот олаmidан олинган моддаларнинг сифатини ва молекуляр оғирлигини аниқлашга имкон бериши билан бошқа — ультрабинафша, инфрақизил, ЯМР усулларидан олинган маълумотларни тўлдиреди.

Масс-спектрометрия моддани текширишнинг шу модда мас-сасини (кўпинча, массанинг зарядга нисбати m/e ни) ва текширилаётган моддадан олинган ёки ўрганилаётган аралашмада бор бўлган ионларнинг нисбий миқдорини аниқлашга асосланган усулдир. Бу усулда модда масс-спектрал асоблар ёрдамида текширилади.

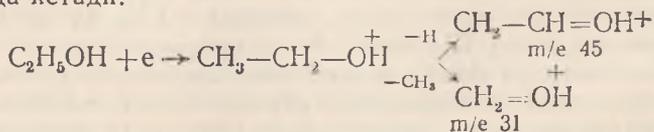
Масс-спектрометрия усули билан молекуладаги функционал группалар молекуланing қайси жойида жойлашганлигини, аниқса, молекуланing ташқарисига жойлашган ён занжирларни аниқлаш мумкин. Бу усул янги табиий бирикмаларнинг тузилишини аниқлашда айниқса аҳамиятли бўлиб, анализ учун оз миқдорда (1—2 миллиграмм) модда сарфланади ва қисқа вақт ичида маълумот олинади.

Текширилаётган модда газ, суюқ, қаттиқ бўлишидан қатъи назар, улар паст температурада буғ ҳолатига ўтказилади. Сўнгра электрон оқими билан молекулага кучли зарба берилади. Натижада молекула электрон чиқариб, мусбат зарядли заррачага айланади. Бу заррачалар магнит майдонига таъсир этиб, коллектор орқали ҳисобга олинади.

Масалан, ацетон молекуласига электронлар оқими таъсир эттирилганда дастлаб у мусбат зарядли заррача (а) га айланади, сўнгра метил радикал чиқиб кетиб 43 m/e оғирлигига эга бўлган заррача (б) ҳосил бўлади:



Этил спиртнинг парчаланиши қуйидаги схема бўйича икки йўналишда кетади:



Биринчи йўналишда бир атом водородини йўқотиб 45 m/e оғирлигига эга бўлган масса, иккинчи йўналишда метил группа йўқотиб 41 m/e оғирликка эга бўлган масса ҳосил қилади.

Термографик анализ

Халқ хўжалигининг турли тармоқларида ҳар хил минераллар ва тупроқ таркибини ўрганишда термографик анализ кенг қўлланилади. Термографик анализ модданинг температураси ўзгарганида унда содир бўладиган физик-химиявий ўзгаришлар натижасида нужудга келадиган иссиқлик эффектини ўрганишга асосланган.

Минераллар қиздирилганда ҳар хил физик-химиявий процесслар содир бўлади. Масалан, кристаллардаги ҳар хил типда боғланган сув молекулалари (ўзича ва конституцион)нинг чиқиб кетиши, кристалл панжараларнинг бузилиши натижасида янги минераллар ҳосил бўлади. Бу ўзгаришларда иссиқлик ютилади ёки чиқади. Иссиқликнинг ҳар қандай ўзгариши термодинамиклар ёрдамида ҳисобга олинади ва термодинамиклар уланган сезгир гальванометрдан (қўзғусимон) қайтган ёруғлик нури воситасида фотоқозоғга ёзилади.

Ҳосил бўлган эгри чизиқлар термограммалар ёки қиздириш эгри чизиқлари дейилади. Термографик анализ қилинадиган асбоб широметр дейилади. Бу усулда номаълум модданинг термографик анализи эталон моддага таққослаб олиб борилади. Ҳар қандай минерал ўзига хос термограммага эга. Масалан, каолин икки хил термик эффектга эга: 1) эндотермик 590°C да, 2) экзотермик эффект 975°C да. Эндотермик эффектда кристалл панжаралар бузилади ва ҳар хил боғланган сув молекулалари йўқолади. Экзотермик усулда эса каолин парчаланишидан янги кристаллар ҳосил бўлади.

Термограммаларга асосланиб, тупроқ таркибида қандай минераллар борлиги аниқланади.

Фотометрик анализ

Фотометрик миқдор анализ методи рангли эритмаларга нурларнинг ютилишини ўлчашга асосланган. Рангли суюқлик орқали нурнинг бир қисми тўғри ўтади, бир қисми синиб қайтади, бир қисми эса ютилади. Бу ҳодиса қуйидаги формула билан ифода этилади:

$$J_0 = J + J_{ю} + J_c$$

J — суюқлик орқали ўтган нурнинг миқдори (интенсивлиги)
 $J_{ю}$ — суюқликда ютилган нурнинг миқдори (интенсивлиги)
 J_c — суюқликда синиб қайтган нурнинг миқдори (интенсивлиги)
 J_0 — тушаётган нурнинг миқдори (интенсивлиги).

Рангли эритманинг нурни ютиш, синдириш, қайтариш даражаси эритмадаги рангли бирикманинг миқдорига, яъни концентрациясига боғлиқ.

Эритмадаги рангли бирикманинг концентрациясини аниқлашда уч хил фотометрик анализ усулларидан фойдаланилади.

1. Визуал солиштириш усули. Бу усулда номаълум концентрацияга эга бўлган рангли эритмадаги модданинг миқдори эритмани

шу рангли бирикмадан тайёрланган, концентрацияси маълум бўлган стандарт эритмага солиштириш йўли билан аниқланади.

Бугер-Ламберт-Бер қонунига кўра маълум шароитда эритма рангининг интенсивлиги рангли бирикманинг концентрациясига тўғри пропорционал бўлади. Бу усулда ишлатиладиган асбобнинг номи колориметр дейилади. Асбоб ёрдамида текшириладиган эритма билан эталон эритма ранглари эритма қатлами қалинлигини ўзгартириш йўли билан бир хил ранга олиб келинади ва қуйидаги формула билан концентрация топилади:

$$\frac{C_x}{C_0} = \frac{l_0}{l_x}$$

Бундан:

$$C_x = \frac{C_0 l_0}{l_x}$$

C_0 ва C_x — эталон ва текшириладиган эритмаларнинг концентрацияси l_0 ва l_x — эритмаларнинг идишдаги баландлиги (қатлам қалинлиги).

Бу усулнинг камчилиги анализ натижасининг текширувчининг кўриш қобилиятига боғлиқлигидир: у қанчалик яхши кўрса, шунчалк аниқ натижа олинади, кўз чарчаганда анализ натижаси нотўғри чиқади.

2. **Фотоколориметрик анализ.** Бу усулда рангли эритмаларнинг нурни ютиши визуал усул билан эмас, балки фотоэлементли махсус асбоб билан аниқланади, бундай асбоблар фотоэлектроколориметр (ФЭК) дейилади.

Фотоэлемент рангли эритмадан ўтаётган ёруғлик энергиясини электр энергиясига айлантиради. Бунда ҳосил бўлаётган фототок тушаётган ёруғликка тўғри пропорционал бўлганлиги сабабли тушаётган ёруғлик нурининг камайишини ФЭК ёрдамида аниқлаш мумкин. Бу усулнинг афзаллиги шундаки, ҳар доим янги эталон эритма тайёрланмайди ва кўз хатосига йўл қўйилмайди, шу сабабли анча аниқ натижа олинади.

Фотоэлектроколориметр олти қисмдан иборат: 1) ёруғлик манбаи, 2) ёруғлик фильтри, 3) кюветалар, 4) фотоэлементлар, 5) қаршиликни бошқарувчи система, 6) гальванометр.

Ҳозирги пайтда қуйидаги фотоэлектроколориметрлар кенг ишлатилади: ФЭК.—М, ФЭК — Н—52, 54, 57, ФЭК — М 56.

Фотометрик анализнинг яна кўп қўлланиладиган усулларидан бири спектрофотометрик анализ бўлиб, бунда *спектрофотометр* дейилладиган асбоб ишлатилади. Спектрофотометрда ҳам нур интенсивлигининг камайиши фотоэлементлар ёрдамида ўлчанади.

3. **Алангали фотометрия усули.** Бу усул сўнгги вақтда агрохимиявий анализда кенг ишлатилиб, элементларнинг миқдорини 0,5—1% гача аниқликда ҳисоблашга имкон беради. Текшириладиган модда аланга таъсирида қиздириб, ундаги атомлар маълум энергияни ютади. Шунинг ҳисобига атомдаги электронлар ҳаракатга келиб, ядродан узоқлашади. Сўнгра электронларнинг мар-

казга яқинлашиши содир бўлади, бунда маълум тўлқин узунлигига эга бўлган нур чиқади.

Чиқаётган нур махсус нур фильтри орқали фотоэлементга келиб тушиб, фототок ҳосил қилади ва у сезгир гальванометр билан ўлчанади. Бу усул билан ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг миқдори аниқланади.

Амперометрик титрлаш

Амперометрик титрлаш ҳажмий анализ усулларидан бири бўлиб, бунда индикатор вазифасини полярографик мослама бажаради. Титрланаётган эритмага икки электрод туширилади. Булардан бири симобли электрод ёки бошқа микроэлектрод, масалан, платинали электрод бўлади. Солиштириш учун ишлатиладиган иккинчи электрод сифатида каломель электрод ишлатилади. Ток кучи гальванометр ёрдамида ўлчанади. Титрлаш жараёнида полярографик ячейканинг ток кучи ўлчанади. Титрлашнинг тугаш белгиси токнинг нолгача камайиши ёки унинг нолдан бошлаб ошишидан аниқланади.

Эквивалент нуқта координата ўқларига ток кучи ва эритма ҳажми қўйилган график ёрдамида аниқланади. Бу эквивалент нуқта икки тўғри чизиқнинг кесишган нуқтасига тўғри келади. Амперометрик метод ёрдамида катионлар қатори кўпгина анионларни, масалан, сульфат, карбонат, оксалат, фосфат ва бошқаларни аниқлаш мумкин.

Кулонометрик анализ

Кулонометрик анализ текширилаётган эритмани электролизлашга асосланган. Бунда аниқланаётган модданинг ионларга ажралиши ёки уларнинг оксидланиши ва қайтарилиши учун сарфланадиган электр миқдори ўлчанади.

Анализ натижаси Фарадей қонуни бўйича қуйидагича ҳисобланади :

$$M = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} Jt = \frac{1}{F} \frac{A}{n} Q$$

Бу ерда M — аниқланаётган ион ёки элемент миқдори, F — Фарадей сони (96500 Кл), A — элементнинг атом массаси, n — ион ёки элементнинг электрохимиявий оксидланиш-қайтарилда қатнашаётган электронлар сони,

J — ток кучи,

t — электролизлаш вақти (сек),

Q — электр миқдори.

Бу усул оддий бўлгани учун эритмадаги ионларни ва эритмада борадиган химиявий процессларни аниқлашда кенг қўлланилади.

Оптик анализ усуллари

Агрохимиявий анализларда оптик усуллардан — рефрактометрлик ва поляриметрлик анализ усуллари кенг қўлланилмоқда.

Рефрактометрия. Рефрактометрлик анализ усули текширилади моддаларнинг нур синдириш коэффициентини аниқлашга асосланган.

Ёруғлик нури бир зичликка эга бўлган муҳитдан иккинчи зичликка эга бўлган муҳитга ўтишида ўз йўналишини ўзгартиради. Бу ҳодиса нур синиши ёки *рефракция* дейилади. Демак, нур тезлиги муҳитнинг оптик зичлигига боғлиқ бўлиб, у қанча зич бўлса, нур тезлиги шунча камаяди.

Тушаётган нурнинг бурчак синусининг синаётган нурнинг бурчак синусига нисбати синиш коэффициенти ёки кўрсаткичи (n) дейилади.

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

α — тушиш бурчаги,

β — синиш бурчаги.

Моддаларнинг нур синдириш коэффициенти тушаётган нурнинг тўлқин узунлигига ва ташқи муҳитга боғлиқ.

Номаълум модданинг нур синдириш коэффициентини концентрацияси маълум бўлган эритманинг (эталон эритма) нур синдириш коэффициентига таққослаб, эритмадаги модда миқдори аниқланади. Бу усул агрохимия лабораторияларида шакарларнинг эритмадаги мидорини аниқлашда кенг ишлатилади.

Поляриметрия XVIII асда айрим суяқ моддалардан ёки бирикмаларнинг эритмаларидан қутбланган нур ўтказилганда қутбланиш текислигининг ўнгга ёки чапга бурилиши аниқланган. Ана шундай хусусиятга эга бўлган моддалар *оптик актив моддалар* дейилади.

Турли текисликда ҳаракат қилаётган оддий ёруғлик нури махсус Николь призмдан ўтказилганда қутбланиб, муайян текисликда йўналса, бундай нур *қутбланган нур* дейилади. Қутбланган нурнинг ҳаракат текислигига перпендикуляр бўлган текислик *қутбланиш текислиги* дейилади.

Моддаларнинг оптик активлигини аниқлаш учун поляриметр асбоблардан фойдаланилади. Поляриметр ёрдамида бирор модданинг оптик активлигини ифодаловчи солиштирама бурувчанлиги (α) аниқланади.

Умуман концентрацияси 1 г/мл бўлган 1 см қалинликда олинган оптик актив модданинг кузатилган буриш бурчаги солиштирама бурувчанлик дейилади ва у қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l}$$

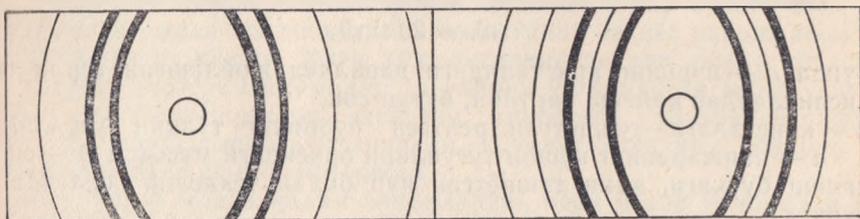
α — буриш бурчаги,

c — концентрация,

l — эритма қаватининг қалинлиги.

Бу усул бўйича моддаларнинг тозалик даражаси, яъни сифати ва намунадаги миқдори аниқланади.

Рентгенструктура анализи. Рентгенструктура анализи кристалларнинг структурасини аниқлашнинг асосий усули бўлиб, бунда рентген нурларининг дифракцияси ҳодисасидан фойдаланилади. Рентгенструктура анализи ёрдамида суюқликларнинг, аморф жисмларнинг ва полимерларнинг структурасини ҳам текшириш мумкин, лекин бунда камроқ маълумот олинади.



36- расм. Кукун рентгенограммаси (дебаеграммаси).

Рентгенструктура анализда текшириладиган намуна рентген нурларининг йўлига жойлаштирилади ва нурларнинг модда билан таъсирлашувидан вужудга келадиган дифракцион спектр олинади. Сўнгра ҳисоблаш йўли билан шу рентгенограммадан заррачаларнинг (атомлар, молекулаларнинг) фазода бир-бирига нисбатан қандай жойлашганлиги, кристалл элементар ячейкасининг ўлчамлари ва ячейкадаги заррачалар сони топилади.

Кристалларнинг рентгенограммасини олишнинг бир неча усули бор: Лауэ усули, кукун усули, айлантириш усули ва тебрантириш усули. Булардан кукун усули энг кўп қўлланилади. Кукун усулида монохроматик нурланишдан фойдаланилади. Бунда нур тушиш бурчаги Θ ўзгарувчан параметр ҳисобланади, чунки намунанинг поликристалл кукунда дастлабки нурнинг йўналишига нисбатан турлича ориентацияланган кристаллчалар доимо бўлади. Текисликлари орасидаги масофа d бўлган кристаллчаларнинг текисликларидан қайтган нурлар дастлабки нур атрофида 4Θ бурчакли конус ҳосил қилади. Ҳар қайси d га ўзининг дифракцион конуси мувофиқ келади. Дифракцияланган рентген нурлари ҳар қайси конусининг ўқи намуна орқали ўтадиган цилиндр шаклида ўралган фотоплёнка билан кесишиши натижасида фотоплёнкада дастлабки нур тутамига нисбатан симметрик жойлашган «ёйлар» кўринишида из қолади (36- расм). Симметрик «ёйлар» орасидаги масофани билган ҳолда кристаллдаги унга мувофиқ келадиган текисликлар орасидаги масофа d ни ҳисоблаб топиш мумкин. Кукун усули жуда оддий ва бажарилиши қулай, лекин ундан олинadиган маълумот — текисликлар орасидаги масофалар асосида фақат энг оддий структураларнигина анализ қилиш мумкин.

Рентген нурларининг тўлқин узунлиги кристаллардаги атомлар ёки ионлар орасидаги масофа билан деярли бир хил (10^{-8} см).

Шу сабабли рентген нурлари кристалл қирраларидан дифракцияланганда олинган рентгенограммадан кристаллдаги текисликлар орасидаги, шунингдек, заррачалар орасидаги масофани аниқлаш мумкин. Рентгенограммалардан фойдаланишда дастлабки симметрик жойлашган чизиқлар (ёйлар) орасидаги масофа аниқ ўлчанади. Бу катталиқлар маълум бўлгач, кристаллардаги текисликлар орасидаги масофани (унинг катталиги ҳар қайси минералнинг ўзига хос бўлади) анча осон ҳисоблаб топиш мумкин.

Ҳисоблашда Брегг-Вульф формуласидан фойдаланилади:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

бунда n — нурнинг кристаллдаги параллел жойлашган турли текисликлардан қайтиш тартиби, бутун сон,

λ — кристаллга тушаётган рентген нурининг тўлқин узунлиги;

α — панжаранинг қўшни тугунлари орасидаги масофа; θ — сирпаниш бурчаги, яъни тушаётган нур билан текислик орасидаги бурчак.

θ бурчак $K2s$ га тенг, бунда K — рентгенограмма олинадиган камера учун ўзгармас катталиқ, $2s$ — рентгенограммадаги ёйлар орасидаги масофа, мм ҳисобида.

Тупроқдаги минераллардан ҳар бирининг рентгенограммаси ўзига хос бўлади. Масалан, каолинит рентгенограммасида $d=7,15 \text{ \AA}$, монтмориллонит учун кристалл текисликлари орасидаги масофа $14 - 16 \text{ \AA}$ га тенг. Тупроқдаги юқори дисперс заррачаларнинг рентгенограммаларини гилсимон минераллар рентгенограммаси билан таққослаб, заррачалар қандай минераллардан таркиб топганлигини аниқлаш мумкин.

КОЛЛОИД ХИМИЯ

IX боб. КОЛЛОИД ХИМИЯНИНГ ВУЖУДГА КЕЛИШИ ВА РИВОЖЛАНИШИ

Коллоид химия дастлаб физик химиянинг бир булагидир. Кейинги йилларда коллоид химия саноатнинг беқиёс ривожланишига муҳим ҳисса қўшди. Халқ хўжалигининг деярли ҳамма соҳасида коллоид дисперс системалар ва уларни ўрғанадиган асбоб-ускуналар (ультрамикроскоп, электрон микроскоп, ультрацентрифуга, электрофорез) кенг қўлланилади. Шунинг учун ҳам коллоид химия мустақил фан бўлиб чиқди.

Коллоид модда қадим замонлардан бери инсон томонидан ишлатилиб келинган ва олимларнинг эътиборини жадб қилган. Масалан, медицинада ишлатиладиган «ичиладиган олтин сув» олтин гидрозолларидан иборатлигини Р. Глаубер кўрсатади.

Улуғ рус олими М. В. Ломоносов 1751 йили биринчи бўлиб моддаларнинг кристалланиш ва ивиш процесслари бир-биридан фарқ қилишини кўрсатди. Ивиш процесси дейди у, суюқ модданинг миқдори ўзгармасдан қуюлишига ёки юмшоқ моддага айланишига айтилади.

У ўз асарларида қаттиқ моддаларнинг сувдаги ва шишадаги коллоид эритмаларининг олинишини ва хусусиятларини ақс эттирди.

Рус олимларидан Т. Е. Ловицнинг 1789 йили активлантирилган кўмирнинг ютиш хусусиятини аниқлаши, адсорбция ҳодисасини қанф этиши, А. Мушининг 1797 йилда симоб металнининг сувдаги коллоид эритмасини ҳосил қилиши, Ф. Ф. Рейснинг 1808 йилда эритмаларга ва ундаги заррачаларга электр токининг таъсири натижасида электроосмос ва электрофорез ҳодисалари ҳосил бўлишини очиши, И. Г. Боршчовнинг 1869 йили коллоид эритмалардаги заррачаларнинг кристалл тузилишга эга эканлигини ва коллоид мицелла ҳақида тушунча бериши, А. П. Сабанев билан Н. Н. Любавинларни 1889—1893 йилларда коллоидларни молекуляр массасини криоскопик усул билан аниқлаши коллоид химиянинг ҳар томонлама ривожланишига йўл очиб берди.

Коллоид химияни ривожлантиришда чет эллик олимларнинг ҳам хизмати катта.

Италия химиги Ф. Сельми 1845 йилда турли хил эритмаларнинг (сут, зардоб, қон, елим, желатина, крахмал ва бошқа) хоссаларини ўрганиб, уларнинг хусусиятлари чин эритмалардан тубдан фарқ қилишини аниқлади. Масалан, бу эритмалар ёруғлиқнинг тарқалишини кучайтиради, оз миқдорда туз қўшилса чўкмалар ҳосил бўлади. Шунинг учун бундай эритмаларни чин эритмалардан фарқ қилиш мақсадида псевдоэритмалар (сохта эритмалар) деб аталади.

1861 йилдан бошлаб инглиз химиги Т. Грэм Ф. Сельмини қиқтирган эритмаларнинг (қон, елим, крахмал ва бошқа) хоссаларини батафсил ўрганиб, уларнинг ёмон диффузияланиши, ўсимлик ҳамда ҳайвон мембраналаридан ўтмаслиги, ундаги моддалар кристалланмасдан аморф чўкмага тушишини аниқлади. Бу эритмаларни Т. Грэм биринчи бўлиб *коллоидлар* деб атади. Коллоид сўзи грекча бўлиб, *kollos* — елим ва *eidos* — симон маънони билдириб, елимсимон моддалар демакдир.

Чин эритмалар (NaCl , шакар, глюкоза ва бошқаларнинг сувли эритмаси) яхши диффузияланади, мембраналар орқали ўтади ва осон кристалланади.

Шундай қилиб, Т. Грэм эритмаларни хусусиятларига кўра, уларни ташкил қилган моддаларни иккига: коллоидлар ва кристаллоидларга бўлди.

Т. Грэмнинг коллоид химия соҳасида қилган ишларини ҳисобга олиб ва биринчи бўлиб коллоид терминини киритганлиги учун уни шу фаннинг «отаси» деб ҳам аташади.

Аммо рус олими И. Г. Боршчов ўзининг кузатувларига асосланиб, моддаларни иккига бўлишга ва коллоид моддаларнинг мавжудлигига эътироз билдириб, моддалар коллоид ҳолатида бўлади дейди. Бу фикр Д. И. Менделеев томонидан ҳам тасдиқланиб, ҳар қандай модда, шароитга қараб, коллоид ҳолатда бўлишини аниқлади.

Рус олими П. П. Веймарн қатор кристаллоид моддаларнинг коллоид ҳолатда бўлишини исботлади. Масалан, совуннинг сувдаги эритмаси коллоид, унинг спиртдаги эритмаси эса чин эритмадир.

Ош туз (NaCl) нинг сувдаги эритмаси — чин, бензолдаги эритмаси — коллоид эритмадир.

Шундай қилиб, коллоид моддалар бўлмасдан, балки моддалар коллоид ҳолатда бўлиши аниқланди.

XIX асрнинг бошларида М. Смолуховский ва А. Эйнштейн томонидан коллоид системаларда броун ҳаракати ва диффузия назариясининг яратилиши, 1889 йили Шведовнинг желатина эритмаси асосида коллоид системаларнинг механик тузилишини ўрганиши, 1907 йили Думанскийнинг коллоид эритмалардаги қовушоқлик ва электр ўтказувчанликини ўрганиши, 1914 йили Гурвичнинг системалардаги сирт активлик ишлари, Лангмюрнинг 1917 йили системалардаги адсорбцион қатламнинг тузилиши ҳақидаги ишлари коллоид химиянинг янада ривожланишига катта йўл очиб берди.

Улуг Октябрь социалистик революциясидан кейин коллоид химия ўз ривожини топди.

Бир қанча илмий текшириш институтлари ва олий ўқув юртралида коллоид химия кафедралари очилиб, совет олимларининг илмий фаолиятига катта имконият яратилди.

Н. П. Песков коллоид системаларнинг турғунлиги, заррачаларнинг чўкиши уларнинг катта-кичиклигига боғлиқлиги ҳақидаги таълимотни яратди. П. А. Ребиндер ўз шогирдлари билан дағал ва коллоид дисперс системаларда адсорбцион қатлам хусусиятла-

рини ва уларнинг механик хоссаларини ўрганди. Олимларнинг бундай ишлари саноатнинг кўп тармоқларида татбиқ қилиниб, уларнинг ривожланишига катта ҳисса қўшди.

Совет олимлари Қаргин, Ребиндер, Дерягин, Жуков, Думанский, Воюцкий, Роговин, Аҳмедов ва Усмоповлар коллоид системаларни ва юқори молекуляр бирикмаларнинг хусусиятларини ўрганиб, фанга катта ҳисса қўшдилар.

Коллоид системалар ёки коллоид химия процесслари саноатнинг кўпгина тармоқларида ишлатилади.

Масалан, озиқ-овқат саноати маҳсулотлари — ёғ, маргарин, қаймоқ, қатиқ, сут, майонез ва бошқалар мураккаб коллоид системадир.

Синтетик толалар (капрон, нейлон, ва бошқалар), супъий ипаклар (моно-, ди-, триацетат целлюлоза), табиий толалар (пахта, жун) ишлаб чиқаришда ишлатиладиган бўктириш, коагуляция, адсорбция, чўктириш ва бошқа процесслар — коллоид химия процессини ташкил қилади.

Каучук, чарм тайёрлаш, чинни ишлаб чиқариш, металлургия, пластмасса, цемент, қоғоз, картон, рангли шиша, бўёқлар, лаклар, ҳар хил қотишмалар, противогазлар ишлаб чиқаришда, медицинада ва деҳқончиликда коллоид химия процессларидан кенг фойдаланилади.

Тирик (ўсимлик, инсон ва ҳайвон) организмларда содир бўлаётган яшаш процесслари коллоид системалар туфайли амалга ошади.

Дисперс системалар ва уларнинг классификацияси

Коллоид химия юқори молекуляр ва юқори дисперс системаларнинг физика-химиявий хоссаларини физика қонун-қоидалари асосида ўрганадиган мустақил фандир.

Дисперс сўзи латинча бўлиб, тарқалмоқ маъносини билдиради. Дисперс система деганда, бир модда заррачаларининг иккинчи модда заррачалари орасида бир текис тарқалишига айтилади.

Дисперс система эритмалар каби икки қисмдан иборат. Эритмаларда кўп қисми эритувчи ва кам қисми эрувчи, дисперс системаларда эса кўп қисми дисперс муҳит, кам тарқалган қисми дисперс фаза деб юритилади. (Масалан, тупроқ заррачаларининг сувда тарқалиб, лойқа сув ҳосил қилиши. Бунда сув дисперс муҳит, тупроқ заррачалари дисперс фаза ҳисобланади.)

Дисперс фаза заррачаларининг катта-кичиклигига қараб дисперс системалар учга бўлинади.

1. Чин дисперс система, бунда фаза заррачаларининг катталиги 1 ммк — миллимикрон ёки напаметрдан кичик бўлади ($1 \text{ ммк} = 10^{-7} \text{ см} = 10^{-9} \text{ м}$). Чин дисперс система дисперс фазани ташкил қилувчи моддаларнинг хусусиятига қараб иккига бўлинади.

Агар фаза электролитмас моддалар (мочевина, қанд, глюкоза, спирт ва бошқалар) дан иборат бўлса, молекуляр дисперс система дейилади.

Агар фаза электролит моддалардан (тузлар, асослар, кислота-лар ва бошқалар) иборат бўлса, ионли-дисперс система дейилади.

Чин дисперс система тиниқ, филтрланадиган, пергамент қоғоздан ўтадиган, гомоген, оптик жиҳатдан бўш, барқарор ва эскирмайдиган хоссаларга эга.

2. Коллоид дисперс системада дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 1 мкм дан 100 мкм гача бўлади. (Масалан, гумми-арабик, желатина, олтин, кумуш ва бошқа эритмалар.)

Коллоид дисперс системалар — тиниқ (товланадиган ёки опалесценцияланадиган), филтр қоғоздан ўтадиган, ўсимлик ва ҳайвон мембраналаридан ва пергамент қоғоздан ўтмайдиган, гетероген, ёруғлик ўтганда Тиндаль конусини ҳосил қиладиган, нисбатан барқарор ва вақт ўтиши билан ўзгарадиган хусусиятларга эга.

3. Дағал дисперс система — бунда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 100 мкм дан катта бўлади. Бу система тиниқмас, филтрланганда қоғоз филтрдан ва пергаментдан ўтмайдиган, гетероген, ёруғликни қайтариш ва синдириш, беқарор ва ўзгариш хусусиятларига эга.

Системалардан энг аҳамиятлиси коллоид дисперс системадир. Бу система *коллоид эритмалар* ёки *золлар* ҳам дейилади.

Ўсимликларнинг турли аъзоларидаги тўқима суюқликлари коллоид дисперс системадан иборат. Улар ўсимликда сув алмашилиши ва озиқланиш процессларида иштирок этади.

Масалан, муҳит сув бўлса — гидрозол, бензолда — бензол, спиртда — алкозоллар ва ҳоказо. Айрим шароитларда коллоид дисперс системалар суюқ ҳолатдан қаттиқ ҳолатга ўтиб геллар ҳосил қилади. Бу ҳолатда золь ўрнига *гел* деб аталади. Масалан, гидрогел, бензогел, алкогеллар ва ҳоказо.

Шу билан бирга коллоид дисперс системада фаза заррачалари билан муҳит молекулалари орасида маълум боғланиш ва таъсир кучига эга бўлади. Агар фаза заррачалари атрофида муҳит молекулалари кам миқдорда боғланган бўлса, бундай системалар *лиофоб* коллоидлар деб аталади. *Лео* — сўзи грекча бўлиб, эритма маъносини билдиради. *Фоб* грекча *phobia* сўзидан олинган бўлиб, ёқтирмаслик маъносини билдиради. Масалан, олтин, кумуш хлорид, темир ва бошқа металл золларининг сувдаги коллоид эритмалари.

Фаза заррачалари атрофида муҳит молекулалари кўп тўпланса, бундай система *лиофиль* система деб аталади.

Филь — грекча *philia* сўзидан олинган бўлиб, яхши кўриш маъносини билдиради. Масалан, крахмал, оқсил, ўрик елими ва бошқаларнинг сувдаги эритмалари.

Х БОБ КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ

Коллоид эритмалар ўзининг гетерогенлиги билан чин эритмадан фарқ қилади. Чунки коллоид заррачалар эритувчи молекуласига нисбатан жуда катта бўлиб, улар орасида ажралиш сирти ҳосил бўлади.

Чин дисперс система дисперс муҳит ва дисперс фазадан таркиб топган микрогетероген системадан иборат. Чин дисперс система қўйидаги шароитларда ҳосил бўлади:

1) коллоид заррачаларнинг ўлчамига тарқаладиган моддалар заррачаларининг ўлчами яқин бўлиши керак;

2) ажралиш сатҳида коллоид заррачаларни ҳосил қилган ионли қават ва гидрат парда стабилизаторлар ёрдамида сақланиши керак; стабилизаторлар коллоид заррачалар сатҳида ютилиб, у ерда электр заряди ҳосил қилади. Электр заряди заррачаларнинг ўзаро яқинлашиб, бир-бирига қўшилишига йўл қўймайди, барқарорлик яратади;

3) Дисперс фаза дисперс муҳитда ёмон эрувчанликка эга бўлиши керак. Демак, коллоид заррачалар электр зарядли, гидрат пардалари ва турғун бўлиши керак.

Ана шундай заррачалардан ташкил топган коллоид эритмалар ўзаро қарама-қарши икки усул билан олинади. Биринчи усул — дисперсион усул (латинча *dispergere* яъни, майдалаш демакдир), бунда коллоид эритмалар йирик заррачаларни майдалаш йўли билан ҳосил қилинади; иккинчи усул — конденсацион усул, бунда ион ёки молекулалар ўзаро бирлашиб, коллоид заррачалар ҳосил қилади.

Дисперсион усул

Заррачаларни майдалаш учун маълум иш сарфланади. Бу иш (A) ҳосил бўлаётган заррачалар сатҳи (S) га тўғри пропорционал-дир:

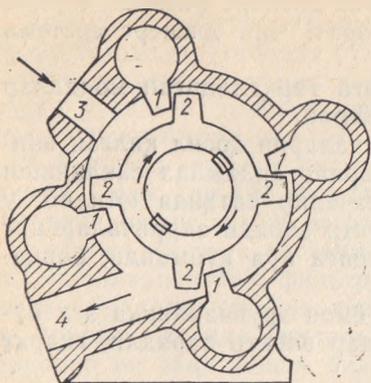
$$A = kS$$

K — модданинг табиатига, муҳитга ва майдалаш усулига тегишли коэффициент. Формуладан кўриниб турибдики, заррачаларни қанча кўп майдалаш керак бўлса, шунча кўп иш сарфланади.

Механик усуллар

Бу усул, асосан, маълум куч таъсирида моддаларни майдалашга асосланган. Шунинг учун махсус шарли ёки коллоид тегирмонлардан фойдаланилади. Шарли тегирмон зич ёпиладиган цилиндр идиш бўлиб, унинг ичига ҳар хил ўлчамли пўлат ёки чинни шарчалар солинган бўлади. Заррачалар ўлчами 50—60 мк (микрон) атрофида бўлади. Ичига модда солиниб тез айлантилганда модда шарчалар зарбидан майдаланади. Аммо моддаларнинг майдаланиш даражаси катта бўлмайди.

1920 йилда Плауссон ишлаб чиқариш корхоналари учун юқори майдалаш даражасини берадиган коллоид тегирмонни тузиб беради. Бу тегирмон (37-расм) цилиндрдан иборат бўлиб, цилиндрнинг ички деворларида тишчалари (I) бўлади ва цилиндр ичидан парракчаларга (2) эга бўлган, минутига 20000 гача айланадиган ўқ ўтказилган.



37- расм. Коллоид тегирмон схемаси.

Коллоид модда суюқлик ва стабилизатор тегирмонга тешик (3) орқали солинади, сўнгра ўқнинг тез айланиши натижасида ўқдаги парракчалар катта куч билан тишларга урилиб, майдаланади ва коллоид эритма ҳосил бўлади. Сўнгра тегирмоннинг пастки тешигидан (4) тушириб олинади. Бундай тегирмонларда турли бўёқлар, фармацевтика препаратлари, олтингугурт ва графитнинг коллоид эритмалари тайёрланади.

Олтингугуртнинг коллоид эритмалари қишлоқ хўжалигида ўсимикларнинг зараркундаларига қарши ишлатилади.

Ультратовуш усули

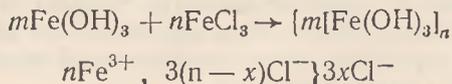
Ультратовуш усули саноатда кейинги йилларда кенг қўлланилмоқда.

Бу усулда товуш тўлқинларининг кучли тебраниши натижасида муаллақ заррачалар майдаланиб, текис тарқалади.

Ультратовуш усулида олтингугурт, бўёқ, симоб, қўрғошин, рух, каучук, крахмал ва бошқа моддаларни дисперслаш мумкин.

Пептизация усули

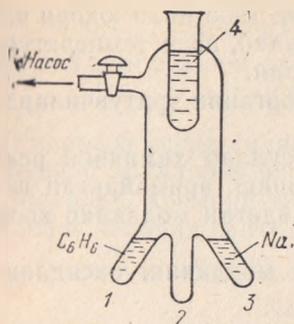
Бу усул моддаларни дисперсловаши — пептизаторлар ёрдамида гел ҳолатидан золь ҳолатига ўтишига айтилади. Пептизаторлар эритмадаги заррачаларнинг йириклашишига сабаб бўладиган коагуллолчи ионларни нейтраллайди. Масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ золини олишда оз миқдордаги FeCl_3 пептизатор вазифасини бажаради. Бу ҳолда темир ионлари коллоид заррачалар сиртига ютилиб, уларга мусбат заряд беради. Натижада бир хил зарядли мусбат ионлар бир-бирдан итарилиб тезда гидрозолга айланади, яъни чўкма эритма ҳолига ўтади. Бу пептизация процессини қуйидагича ёзиш мумкин:



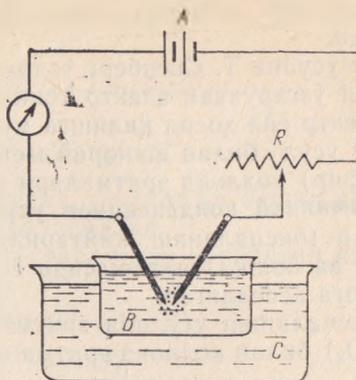
Конденсацион усуллар

Бу усуллар табиатда кенг тарқалган бўлиб, асосан иккига бўлинади: физикавий ва химиявий конденсацион усуллар.

Физикавий конденсацион усуллар. Конденсациялаш процесси системада эркин энергия билан солиштирма сатҳнинг камайиши



38- расм. Шальников ва Рогинский усулида коллоид эритма тайёрланганинг асбобнинг схемаси.



39- расм. Metallarning zolini elektr usuli bilan olish sxemasi.

A — ўзгармас ток манбаи, R — реостат, B — Вольта ёйи, C — совутгич аралашма.

туфайли содир бўлади. Масалан, ташқаридаги намликнинг совини натижасида сув заррачалари конденсацияланиб, коллоид система туманини ҳосил қилади.

Совет олимларидан С. З. Рогинский ва А. И. Шальниковлар суяқ дисперс муҳит ва қаттиқ моддаларни буғлатиб, совуқ сиртда конденсатлаш йўли билан коллоид эритмалар ҳосил қилиш асбобини яратдилар.

Бу асбобнинг (38-расм) 1-қисмига дисперс муҳит (бензол), 3-қисмига қаттиқ модда (Na) солинади. Асбобнинг 1 ва 3-қисмлари қиздирилганда бензол ва натрий буғланиб, улар асбобнинг 4-қисми суяқ ҳаво солинган совиткич идишнинг сиртида конденсацияланади.

Суяқ ҳавонинг олиниши натижасида идиш сиртида йиғилган бензол билан натрий аралашмаси эритма ҳолида асбобнинг 2-қисмида йиғилади. Бу усул қаттиқ моддалар, айниқса, ишқорий металлларнинг коллоид эритмаларини олишда кенг ишлатилади.

Физикавий усуллардан яна бири, бу системада эритувчини ўзгартириш йўли билан олишдир. Масалан, олтингугурт ва канифоль сувда эримайди, ammo этил спиртда чин эритма ҳосил қилади. Шу чин эритма устига оз миқдорда сув қўшилса, олтингугурт молекулалари конденсацияланиб коллоид эритма ҳосил қилади.

Электр ёрдамида моддаларни майдалаб, коллоид эритмалар олиш кенг ҳўжалик аҳамиятига эга бўлади. Бу усулни 1898 йилда Г. Брединг таклиф этган. Бу усул билан олтин, кумуш, платина ва бошқа қимматбаҳо металлларнинг коллоид эритмалари олинади. Бунинг учун шу металлларнинг узидан электрод таёқчиси тайёрлаб, электр манбаига улангандан сўнг электродлар дисперс муҳит (H_2O) га туширилиб, электродлар учи бир-бирига тегишидан электр ёйи ҳосил бўлади (39-расм) ва электроднинг бир қисми

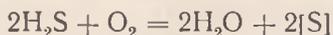
майдаланиб, муҳитга тарқалади, натижада коллоид эритма ҳосил қилади.

Бу усулни Т. Сведберг такомиллаштириб, 1905 йили юқори частотали ўзгарувчан электр токидан фойдаланиб, паст температурада электр ёйи ҳосил қилишга муваффақ бўлди.

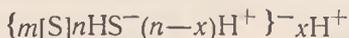
Бу усул билан ишқорий металлларнинг органик эритувчилардаги (эфир) коллоид эритмалари олинди.

Химиявий конденсацион усуллар. Бу усуллар химиявий реакциялар (оксидланиш, қайтарилиш, алмашилиш, эримайдиган гидролиз ва бошқа) натижасида ёки ёмон эрийдиган моддалар ҳосил қилишга асосланган.

Оксидланиш усулида эритмадаги (H_2S) модданинг оксидланиши (O_2) билан коллоид эритма олинади:

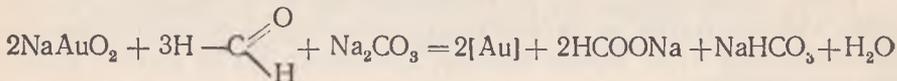


Олтингугурт золининг тузилиш формуласи:

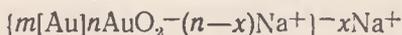


Қайтариш усули металлларнинг коллоид эритмаларини олишда кенг қўлланади. Бу усулда эритмадаги ионлар электрон бириктириб олиш туфайли атомларга айланади ва улар конденсацияланиб, коллоид заррачалар ҳосил қилади.

Масалан, олтин тузининг қайтарилиш реакцияси:

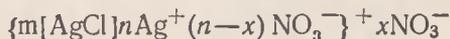


Ҳосил бўлган коллоид заррачанинг тузилиши:



Алмашилиш усули икки модда таъсирида улар молекулаларидаги атомларнинг алмашилиши натижасида қийин эрувчан модда ҳосил қилишга асосланган.

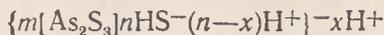
Кумуш хлорид золини олиш мисол бўлади: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$. Бу ерда коллоид заррача қуйидаги тузилишга эга:



Мишьяк сульфид золи қуйидагича олинади:



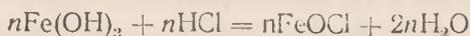
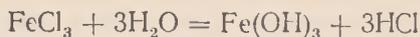
Коллоид заррача қуйидаги тузилишга эга:



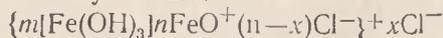
Гидролиз усули

Бу усул билан баъзи тузларни гидролизга учратиб, металл гидроксиди золлари ҳосил қилинади.

Масалан, темир (III)-хлориднинг гидролизида темир (III)-гидроксиди ҳосил бўлади:

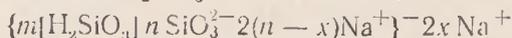
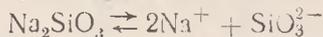
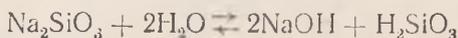


Коллоид заррачанинг тузилиши:

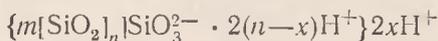


Гидролиз усули силикат, вольфрамат, титанат ва бошқа кислоталарнинг золларини олишда кенг қўлланилади.

Масалан, кремний тузидан унинг сувда ёмон эрийдиган кислотасининг коллоид эритмаси олинади:



кейин бориб, силикат кислота золи қуйидаги тузилишга эга бўлади:



Юқоридаги усуллар коллоид дисперс системалар олишда кенг қўлланилади.

Полимерланиш ва поликонденсатланиш усуллари

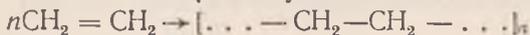
Бу усуллар билан юқори молекуляр бирикмаларнинг коллоид эритмалари олинади.

Целлюлоза, крахмал, оқсиллар, пуклеин кислоталар, лигнин, пентатозанлар табиий юқори молекуляр бирикмалардир.

Шунингдек, қишлоқ хўжалигида, қурилишда, медицинада ва бошқа соҳаларда кенг ишлатиладиган синтетик пластмассалар, толалар, каучук, елимлар юқори молекуляр бирикмалардир.

Юқори молекуляр бирикмалар полимер моддалар деб аталади, улар бир неча минг қуйи молекулаларнинг (мономер) ўзаро бирикшидан ҳосил бўлади.

Масалан, этиленнинг полимерланиши натижасида юқори молекуляр модда — полиэтилен ҳосил бўлади:

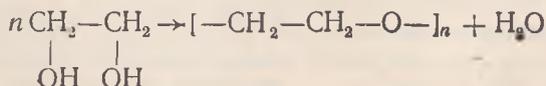


Полиэтиленнинг молекуляр массаси 20 000 га тенг.

Полиэтилендан тайёрланган тиниқ плёнкалар қишлоқ хўжалигида иссиқхоналарни ёпишда, суғориш иншоотларининг гидроизоляциясида кенг ишлатилади.

Поликонденсатланиш усулида қуйи моддаларнинг бирикишида юқори молекуляр модда ҳосил бўлиши молекуладан атом ёки атомлар группаси ажралиб чиқиши билан содир бўлади.

Масалан, этиленгликолниң поликонденсатланишида полиэтилен оксид ҳосил бўлиб, сув ажралиб чиқади:



Юқори молекуляр моддалар қишлоқ хўжалигида тупроқ структурасини яхшилашга ва ҳосилдорлигини оширишга ёрдам беради.

Коллоид эритмаларни тозалаш усуллари

Тоза коллоид эритмалар олиш учун коллоид эритмалар таркибида ҳосил бўлган электролит (асос, кислота, туз) лар ва бошқа аралашмалар йўқотилади. Коллоид эритмаларни тозалаш учун «диализ», «электродиализ» ва «ультрафилтрация» усулларидан фойдаланилади.

Диализ. Коллоид эритмаларни молекула ва ион эритмаларидан (ўсимлик, ҳайвон ва сунъий мембраналардан ўтадиган аралашмалардан) тозалаш *диализ* деб, унда ишлатиладиган асбоб-ускуналар эса *диализаторлар* деб аталади.

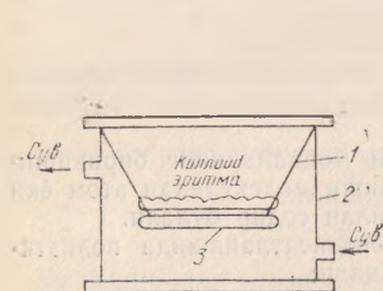
Коллодий ва целлофанлардан сунъий мембрана тайёрланади.

Коллоид эритмани тозалаш учун, уни сунъий мембрана халтачасига (1) солиб (40-расм), сўнгра сувли идишга (2) ботирилади. Коллоид эритмадаги молекула ва ионлар (электролитлар) парда орқали ўтиб, сувда диффузияланиб чиқиб кетиши натижасида коллоид эритма тозланади. Диализ усули коллоид эритмаларни лаборатория шароитларида тозалашда кенг ишлатилади.

Электродиализ

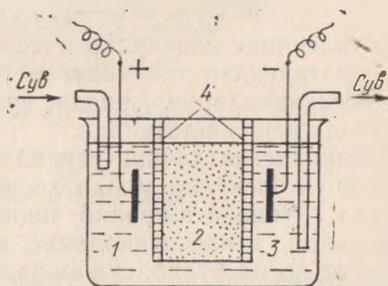
Электродиализ коллоид эритмаларни тозалашда энг қулай усул ҳисобланади.

Электродиализ — электр токи ёрдамида диализ процессини тезлаштиришдир. Ишлатиладиган асбоб электродиализатор (41-расм) деб аталиб, у уч қисмдан иборат бўлади. 1-қисмига анод электрод ўрнатилади, иккита мембрана парда (4) билан ажратилган 2-қисмга тозаланадиган коллоид эритма қўйилади, 3-қисмига катод электроди ўрнатилади. Асобобнинг 1- ва 2-қисмларига доимо оқар сув қўйилади. Электр токи ўтказилганда коллоид эритмадаги манфий ионлар анодга, мусбат ионлар эса катодга томон ҳаракатланади. Бунинг натижасида ионларнинг мембрана пардаси орқали ўтиши тезлашади ва улар электрод қисмларда тупланиб, оқаётган сув билан ювилиб чиқиб кетади.



40-расм. Диализатор схемаси:

1 — коллоид эритма солинган идиш, 2 — сув оқиб турадиган идиш, 3 — яриқ ўтказгич парда-мембрана.



41-расм. Электродиализатор схемаси:

1, 3 — анод ва катод электродлар туширилган идиш қисмлари, 2 — гозаланадиган коллоид эритма солинган бўлим, 4 — мембраналар.

Бу усул саноатда желатина ва елим олишда кенг қўлланилади.

Ультрафилтрация. Коллоид эритмаларни ярим ўтказгич мембраналар орқали филтрланишига ультрафилтрация дейилади.

Филтрлаш процессида оддий филтр қоғоздан фойдаланилмайди, чунки ундан коллоид заррачалар осонлик билан ўтади, шуинг учун махсус филтрлар (целлофан ёки коллодий шимдирилган филтр қоғоз) ишлатилади. Филтрлашни тезлатиш учун маълум вакуум установкасида фойдаланилади.

Ультрафилтрацияда коллоид заррачалар (дисперс фаза) филтрда қолади, дисперс муҳит эса филтратда бўлади. Бу усул ёрдамида ҳар хил ўлчамдаги тешикларга эга бўлган ярим ўтказгич мембрана филтрларини ишлатиш билан ҳар хил ўлчамдаги коллоид заррачаларни ажратиш олиш мумкин.

Центрифугалаш усули. 1913 йил А. В. Думанский коллоид эритмалардан коллоид заррачаларни центрифуга ёрдамида чўктириб ажратиш олиш мумкинлигини кўрсатди.

Бу усулни такомиллаштириб, Сведберг коллоид заррачаларни чўктиришда ҳозирги замон ультрацентрифугасини (минутига 60000 маротаба айланади) қўллади.

Ультрацентрифугалаш усули. Ҳозирги вақтда фақатгина коллоид эритмалар учун эмас, балки оқсил моддаларни ва юқори молекуляр моддаларни ҳам ажратиш олишда кенг ишлатилади.

Дисперс системаларнинг классификацияси

Дисперс системалар дисперс муҳитда дисперс фазаларнинг тарқалишига ва уларнинг агрегат ҳолатига қараб 9 хилга бўлинади. Аммо системаларнинг кўп қисмини муҳит ташкил қилгани учун дисперс муҳитнинг агрегат ҳолати — газсимон — Г, суюқ — С ва қаттиқ — Қ бўлишига қараб дисперс системалар уч гуруҳга бўлинади.

1. Дисперс муҳит газсимон бўлганда — қ/г (қаттиқ модда газсимонда) — масалан, чанг (тупроқ заррачалари ҳавода), туғун (кул заррачалари ҳавода).

С/г (суюқ модда газсимонда) — масалан, булут, туман, (сув заррачалари ҳавода). Бундай системалар аэрозоллар деб юритилади.

Г/г (газсимон модда газсимонда) — масалан, ҳаво (кислород, азотда). Бундай системада агрегатлар ҳосил бўлмайди, чунки муҳит билан фаза орасида сатҳ чегараси бўлмагани туфайли, гомоген аралашма ҳосил қилади.

2. Дисперс муҳит суюқлик бўлганда — қ/с (қаттиқ модда суюқда) масалан, кумуш, олтин, платина, металл гидроксидлари ва тупроқнинг коллоид эритмалари.

Бундай система суспензиялар дейилади. с/с (суюқ модда суюқда) — сут (ёғ томчилари сувда), сув томчилари нефтда, бензин томчилари сувда бўлган эмульсиялар, г/с (газсимон модда суюқда) — газларнинг суюқликдаги эмульсияси, яъни кўпиклар.

3. Дисперс муҳит қаттиқ модда бўлганда.

Қ/қ (қаттиқ модда қаттиқликда) — пўлат-чўян, мис-олтин қотишмалари, рангли шишалар.

С/қ (суюқлик қаттиқ моддада) — сув заррачалари парафинда, хар хил ивиқ моддалар. Г/қ (газ қаттиқ модда) — ғовакли жисмлар — пемза, фишт ва нон.

Бу системалар халқ хўжалигининг ҳамма тармоқларида, айниқса, қишлоқ хўжалигида кенг фойдаланилади. Турли минерал ўғитлар, тупроқ, лойқа сувлар, лой, қон, оқсил моддалар, полисахарид эритмалари коллоид системалардир. Шу билан бирга қишлоқ хўжалигида ишлатиладиган кўпгина химиявий препаратлар суспензия, эмульсия, тутун ва туман ҳолида ишлатилади.

XI б о б. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ ОПТИК, КИНЕТИК ВА ЭЛЕКТР ХОССАЛАРИ

Коллоид системаларнинг оптик хоссалари

Коллоид эритмаларнинг оптик хоссалари чин эритмалар ҳамда дағал дисперс системаларнинг хоссаларидан тубдан фарқ қилади.

Коллоид эритмаларнинг оптик хоссаларига кўра, уларнинг табиати, концентрацияси ва коллоид заррачаларнинг катта-кичиклиги аниқланади.

Дисперс фаза заррачаларининг ўлчамига қараб тушаётган ёруғлик таъсирида коллоид эритма ҳар хил рангга эга бўлади. Масалан, кумуш коллоид эритмасида кумушнинг заррачалари майда бўлса (80—90 мкм) коллоид эритма тўқ сариқ ва қизил рангли бўлади, агар кумуш заррачалари йирикроқ бўлса (110 мкмда) бинафша, (160 мкм да) кўк рангли бўлади.

Бу ҳол тушаётган нурнинг тўлқин узунлигига ва заррачаларнинг ўлчамига боғлиқ. Агар нурнинг тўлқин узунлиги дисперс фаза заррачасидан кичик бўлса, у ҳолда нур заррачалар орқали тўсилади ва синиб қайтади; нурнинг тўлқин узунлиги заррачадан катта бўлса, у ҳолда заррачалар орқали ёруғлик нури тарқалади.

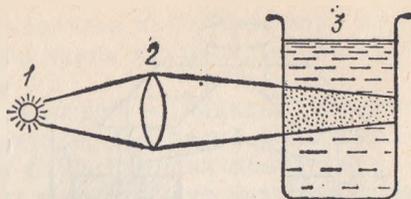
Бу ҳодисани биринчи бўлиб рус олими М. В. Ломоносов кузатган. Ҳақиқатдан ҳам коллоид эритмадаги заррачаларнинг ўлчами (0,1 мк) тушаётган кўринадиган ёруғликнинг нур тўлқин узунлигидан (0,4—0,7 мк) кичик бўлганлиги учун ёруғликнинг дифракцион тарқалиши содир бўлади.

1857 йилда М. Фарадей олтиннинг коллоид эритмасида бу ҳодисани мукамал ўрганди. Сўнгра унинг шогирди Д. Тиндаль коллоид дисперс системадаги заррачалар ёруғликни тарқатиши натижасида дисперс муҳитда конуссимон ёруғлик йўли ҳосил бўлишини туманларнинг хоссаларини ўрганганда аниқлайди. Худди шу ҳодисани чанг кўтарилган хонани қоронғи қилиб, бир тешик жойидан ёруғлик ўтказилганда, конуссимон ёруғлик йўли кўринишидан кузатиш мумкин.

Бу ҳодиса икки олим номига Фарадей — Тиндаль конуси деб юритилади (42-расм) ва ҳодисанинг ўзи Фарадей — Тиндаль эффекти дейилади.

Бу эффект золнинг дисперслик даражаси ортиши билан кучаяди.

Инглиз физиги Д. Рэлей заррачаларнинг нур тарқатишини ўрганиб, коллоид дисперс системада тарқалаётган нурнинг ёруғлик даражаси (интенсивлиги) коллоид заррачаларнинг сони ва ҳажмининг квадратига тўғри пропорционал, тушаётган нур тўлқин узунлигининг тўртинчи даражасига эса тескари пропорционал бўлиши ҳақидаги қонуниятини яратди.



42-расм. Фарадей-Тиндаль эффекти:
1 — ёруғлик манбаи, 2 — линза, 3 — коллоид эритма.

$$J = K \frac{nV^2}{\lambda^4}$$

J — тарқалган нурнинг ёруғлик даражаси (интенсивлиги)

K — коллоид дисперс системанинг синдириш кўрсаткичларига боғлиқ константа

n — заррачалар сони

V — заррача ҳажми.

λ — нурнинг тўлқин узунлиги.

Бу қонун коллоид эритмадаги дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 10^{-5} см дан катта бўлмаганда тадбиқ этилади. Шунда коллоид эритмадаги заррачаларнинг концентрацияси ва уларнинг ёруғлик тарқатиш хусусияти ҳақида фикр юритилади.

1907 йили Л. И. Мандельштам коллоид системада нурларнинг тарқалиш интенсивлиги дисперс фазанинг ҳар хил оптик хусусиятга эга бўлиши туфайли келиб чиқишини кўрсатди.

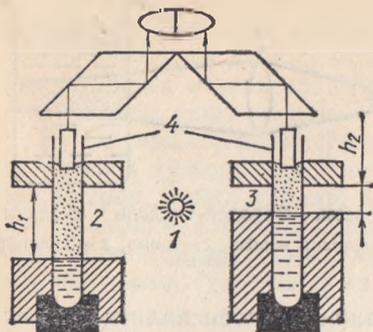
1908 йили С. Смолуховский кўрсатишича коллоид системада бир хил ўлчамдаги дисперс фаза бўлганда иссиқлик таъсири натижасида унинг зичлиги ўзгаради ва нурларнинг тарқалиш интенсивлиги ҳар хил бўлади. Бунинг натижасида коллоид эритмаларнинг ранги ўзгаради. Бу ҳодиса опалесценция дейилади.

Опалесценция ҳодисаси флуоресценция ҳодисасига ўхшайди. Аммо флуоресценцияда тушаётган нур оддий модда орқали ютилиб, сўнгра бир хил узунликда нур чиқариб тарқалишда ҳосил бўлади.

Коллоид эритмаларда тўғри тушаётган ёруғлик ён томондан тушаётган ёруғлик билан алмаштирилганда опалесценция ҳосил бўлиши яққол кўринади.

Коллоид системаларнинг нур тарқатиш хоссалари Фарадей — Тиндаль эффектига асосланиб тузилган нефелометр, ультрамикроскоп ва электронмикроскоплар ёрдамида ўрганилади.

Нефелометр. Коллоид эритмаларнинг концентрацияси ва ундаги заррачаларнинг ўлчами аниқланадиган асбоб нефелометр дейилади.



43- расм. Нефелометр схемаси:
1 — ёруғлик манбаи, 2, 3 — ўзгарувчан ёриқлар, 4 — шиша цилиндрчалар.

Нефелометр (43- расм) иккита бир хил цилиндрик шиша идишдан иборат бўлиб, бирига концентрацияси маълум стандарт золь, иккинчисига концентрацияси номаълум золь тўлдирилади. Сўнгра икки цилиндр ёнидан ёруғлик нури ўтказилганда Тиндаль конуси ҳосил бўлади. Золлардан сочилаётган нур асбобнинг юқори қисмидаги ойнага тушади ва у окуляр орқали кузатилади. Окуляр кўзгуси доира шаклида бўлиб, тенг иккига бўлинган, унинг бир ярмини стандарт эритманинг нурлари ёритса, иккинчи ярмини аниқланадиган моддасининг нурлари ёритади.

Ёритилиш ярим доираларда ҳар хил бўлса, цилиндрларни юқорига ёки пастга тушириш билан уларни бир хил кўринишга келтириш мумкин. Шу пайтда золларнинг ёритилаётган қисмларининг баландлиги золларнинг концентрациясига тесқари пропорционал бўлади:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_2}{c_1}$$

бунда c_1 — стандарт золнинг концентрацияси,
 h_1 — стандарт золнинг баландлиги,
 c_2 — синаладиган золнинг концентрацияси,
 h_2 — синаладиган золнинг баландлиги.

Текшириляётган коллоид эритмаларнинг концентрацияси қўйндаги формула асосида аниқланади:

$$c_2 = \frac{c_1 h_1}{h_2}$$

Коллоид заррачаларнинг ўлчами кўзга кўринадиган ёруғлик нурининг тўлқин узунлигидан кичик бўлганлиги учун энг кучли оптик микроскоп билан ҳам уларни кўриб бўлмайди.

Синаладиган коллоид эритманинг концентрацияси аниқлангандан сўнг ундаги коллоид заррачаларнинг ҳажми (V_2) қўйидаги формула бўйича топилади:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{h_2}{h_1}, \quad V_2 = \frac{V_1 h_1}{h_2}$$

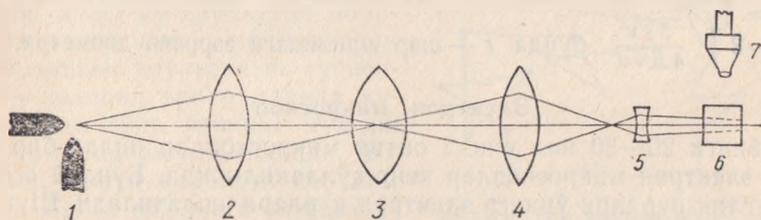
Бунда V_1 — стандарт эритмадаги заррача ҳажми.

Ультрамикроскоп. Коллоид системаларда нурнинг тарқатиш ҳодисасидан коллоид химиянинг ривожланишида жуда катта аҳамиятга эга бўлган ультрамикроскопия усулида фойдаланилади.

Коллоид заррачаларнинг ўлчами кўзга кўринадиган ёруғлик нурининг тўлқин узунлигидан кичик бўлгани учун оддий оптик микроскоп ёрдамида бу заррачаларни кўриб бўлмайди. Бунга са-

боб шуки, коллоид заррачаларга тушадиган нур тўлқинлари заррачаларни айланиб ўтади ва сочилган нурни кўз билан кўриб бўлмайди.

Ультрамикроскопни 1903 йилда Фарадей — Тиндаль эффекти асосида Зидентопф ва Зигмонди яратдилар (44- расм). Оддий микроскоп билан ультрамикроскопнинг фарқи шундан иборатки, оддий микроскопда ёруғлик манбаидан тушаётган нур кузатилаётган жисм (объект) орқали ўтади ва кузатувчига кўринади. Ультрамикроскопда эса ёруғлик манбаидан келаётган ёруғлик нури оптик системаларда кучайтирилиб, тўғри бурчак остида қоронғи фонда ён томондан коллоид эритмага туширилади, яъни ёруғлик тўғридан-тўғри кузатувчи кўзига тушмайди. Шундай қилиб, ультрамикроскопда коллоид заррачаларнинг ўзи эмас, балки шу заррачалар-



44- расм. Ультрамикроскопнинг оптик схемаси:

1 — ёруғлик манбаи, 2, 4 — йиғувчи линзалар, 3 — диафрагма, 5 — ёритувчи объект, 6 — коллоид эритма солинган кювета, 7 — микроскоп.

дан тарқалаётган нур кўринади. Коллоид эритмадан тарқалаётган нурнинг интенсивлиги коллоид заррачаларнинг эритмадаги концентрациясига, уларнинг шакли ва ўлчамларига боғлиқ.

Коллоид заррачалар ўз шаклига кўра икки гурпулга бўлинади. Биринчи гурпулга ўлчамлари ҳар томонлама бир хил бўлган заррачалар (шар ёки куб шаклидаги), масалан, оқсилларнинг, смолаларнинг коллоид эритмалари, баъзи металлларнинг гидроксидлари киради. Иккинчи гурпулга габарит ўлчамлари турлича бўлган коллоид заррачалар киради. Буларнинг шакли баргсимон ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ золи), таёқчасимон (V_2O_5 золи), ипсимон, занжирсимон (совун, антрахионан заррачалари) бўлиши мумкин.

Ультрамикроскопда коллоид эритмаларни кузатганимизда бизга заррачаларнинг шакли ҳам, ўлчамлари ҳам кўринмайди. Шунга қарамай, ультрамикроскоп ёрдамида билвосита йўл билан коллоид заррачаларнинг ўлчами ва шаклини аниқлаш мумкин. Бунинг учун маълум V ҳажмдаги золда бўлган заррачалар сони n ультрамикроскоп ёрдамида визуаль санаб топилади. Айни эритмада эриган дисперс фазанинг массасини билган ҳолда эритмадаги барча заррачалар сони ҳисоблаб топилади. Сўнгра дисперс фазанинг зичлигини эътиборга олиб, коллоид заррачаларнинг ҳажми ва ўлчамларини топиш мумкин. Заррачаларнинг зичлиги d , коллоид эритманинг оғирлик концентрацияси C (г/л), ультрамикроскопга n олинган золнинг ҳажми V ва шу ҳажмдаги заррачалар сони γ

бўлса, ҳажм бирлигидаги заррачалар сони қуйидагига тенг бўлади:

$$n = \frac{v}{V}$$

Алоҳида заррачанинг массаси $m = \frac{c}{n}$ ва заррачанинг ҳажми $w = \frac{m}{d}$ бўлади. У ҳолда

$$w = \frac{c}{nd} = \frac{cV}{vd}$$

Заррача куб ёки шар шаклида деб қараладиган бўлса, уларнинг ўлчамларини қуйидаги формулалар ёрдамида топиш мумкин:

$$l = \sqrt[3]{\frac{lV}{vd}}, \quad \text{бунда } l — \text{ куб шаклидаги заррача қирраси,}$$

$$r = 2 \sqrt{\frac{3lV}{4\pi vd}} \quad \text{бунда } r — \text{ шар шаклидаги заррача диаметри.}$$

Электрон микроскоп

Кейинги 20—30 йил ичида оптик микроскоплар билан бир қаторда электрон микроскоплар кенг қўлланилмоқда. Бундай асбобда ёруғлик нурлари ўрнига электрон нурлари ишлатилади. Шунинг учун шиша линзалари ўрнига электромагнит майдонидан фойдаланилади ва электрон нурининг манбаи сифатида вольфрам сими ишлатилади.

Вольфрам сими қиздирилганда ундан электронлар оқими сочилиб, электромагнит майдони орқали коллоид эритмадан ўтади ва махсус экранда заррачаларнинг шакли катталашган ҳолда кўринади.

Электрон микроскоп тирик (ўсимлик, ҳайвонот) организмдаги ҳужайраларнинг тузилишини ва улардаги ҳар хил касалликларни ўзгатувчи микроб ва вирусларни аниқлашда кенг қўлланилади.

Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари

Чин эритмалардаги молекуляр-кинетик хоссалар тўла-тўқис коллоид эритмаларда мавжудлиги аниқланган. Коллоид эритмаларда заррачаларнинг шакли ва ўлчами ҳар хил бўлиб, уларда содир бўладиган молекуляр-кинетик хоссалар чин эритмаларникига нисбатан пассивроқ бўлади.

Диффузия, Броун ҳаракати, осмос ва седиментация ҳодисалари коллоид эритмалар молекуляр-кинетик хоссаларининг асосини ташкил этади.

Эрувчининг эритувчида ва дисперс фазанинг дисперс муҳитда ўз-ўзича тенг тарқалишига диффузия ҳодисаси дейилади.

1869 йили рус олими И. Г. Боршчов диффузияланиш тезлиги заррачаларнинг ўлчамига боғлиқ, шунинг учун диффузияланиш тезлиги чин эритмаларга нисбатан коллоид эритмаларда кичик бўлишини аниқлади.

Диффузия процесси қайтмас процесс бўлиб, чармларни ош-лашда, газламаларни бўяшда, ҳар хил консервалар тайёрлашда, шунингдек халқ хўжалигининг турли соҳаларида кенг ишлатилади.

Броун ҳаракати

1827 йили инглиз ботаниги Р. Броун гул чангининг сувда тарқалганлигини микроскоп ёрдамида кузатиб, гулнинг чанг заррачалари эритмада узлуксиз, тартибсиз ҳаракат қилаётганини аниқлади (45-расм).

Броун чанг заррачалари тирлик организмдан олинганлиги учун шундай ҳаракатдами деб ўйларди, аммо бу ҳаракатни анорганик ва органик моддалардан тайёрланган эмульсия ва суспензия — коллоид эритмаларида кузатгандан сўнг, ўзининг гумони потўғри эканлигига ишонди. Бу ҳодиса Броун ҳаракати деб ном олди. Броун ҳаракати моддаларнинг табиатигагина эмас, балки температурага ва заррачаларнинг ўлчамига ҳам боғлиқ, заррачалар катталашган сари Броун ҳаракати камайиб боради.

Масалан, заррачаларнинг ўлчами 1—3 мк бўлганида Броун ҳаракати кучли бўлиб, 4—5 мк да кучсиз ва 5 мк дан катта бўлганда тўхтайтиди.

Заррачалар узлуксиз, тартибсиз ҳаракатланиши натижасида бир нуқтадан иккинчи нуқтага силжийди ва шу нуқталар орасидаги масофа силжиш қиймати Δx деб аталади.

1906 йили Эйнштейн газ қонунларига асосланиб, Броун ҳаракатидаги силжиш қийматини қуйидаги формула билан аниқлади:

$$\Delta x^2 = \frac{RT\Delta t}{3N\pi\eta r}$$

Δx^2 — силжиш қийматиининг квадрати

R — газ константаси

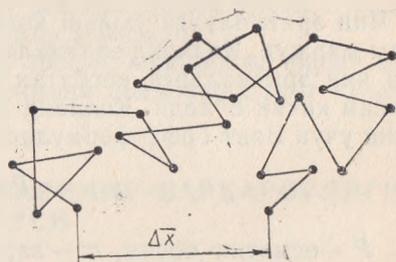
T — абсолют температура

Δt — вақт

N — Авогадро сони

η — суюқликнинг қовушоқлиги

r — заррачанинн радиуси.



45-расм. Бир заррача броун ҳаракатининг схемаси.

сўнгра қолган заррачалар масса оғирлигига қараб чўкаверади.

Масалан, лойқа сув туриши натижасида ундаги тупроқ заррачалари чўкиб, сув тиниқлашади. Айрим коллоид эритмаларда седиментация ҳодисаси суст бўлиб, заррачалар чўкмайди, сув тиниқлашмайди, бундай ҳолда заррачаларга марказдан қочувчи куч таъсир этирилади. Бунинг учун центрифугалар ишлатилади.

Седиментация усули билан коллоид эритмалардаги заррачаларнинг ўлчами ва уларнинг молекуляр массаси аниқланади.

Коллоид эритмаларнинг осмотик босими

Чин эритмаларга ўхшаш коллоид эритмаларда ҳам осмотик босим мавжуд. Коллоид эритмаларда заррачалар сони маълум ҳажмда чин эритмаларга нисбатан кам бўлгани учун уларда осмотик босим кичик бўлади. Коллоид эритмалардаги осмотик босимни топиш учун Вант-Гофф формуласидан фойдаланилади:

$$P = n \frac{RT}{N}$$

P — осмотик босим, n — заррачалар сони, N — Авогадро сони, R — газ константаси, T — абсолют температура.

Коллоид эритмаларнинг осмотик босимини аниқлаш билан уларнинг молекуляр массаси аниқланади.

Доннанинг мембрана мувозанати

Коллоид эритмаларнинг ярим ўтказувчи парда ёки мембранадан ўтмаслик хусусиятидан фойдаланиб, улар ҳар хил электролитлардан тозаланади.

Аммо мембрананинг бир томонига ва иккинчи томонига электролитлар қўйиб, Доннан биринчи бўлиб коллоид эритманинг осмотик босимини аниқлади. У эритмаларнинг осмотик босими эритманинг концентрациясига эмас, балки электролитнинг икки томонда нотекис тарқалишига боғлиқ бўлишини исботлади.

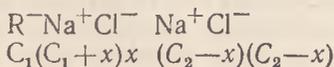
Масалан:

Коллоид эритма	Мембрана	Электролит
$R^- \quad Na^+$	⋮	$Na^+ \quad Cl^-$
$C_1 \quad C_1$	⋮	$C_2 \quad C_2$

C_1 ва C_2 — ионларнинг концентрацияси.

Вақт ўтиши билан электролит ионлари ўнгдан чап эритмага ўта бошлайди ва бу ионлар x билан белгиланади. Коллоид анионни ўзгармайди.

Натижада эритмалар мувозанат ҳолатга келганда система қуйидаги кўринишга эга бўлади:



Бу мувозанат учун Доннан тенглама чиқаради ва у тенглама «Доннан тенгламаси» номи билан аталади:

$$x(C_1 + x) = (C_2 - x)(C_2 - x) \\ (C_1 + x) = (C_2 - x)^2$$

x — қиймат қуйидагича топилади:

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}$$

Демак, NaCl электролити мембрананинг иккала томонига тенг тарқалмагани учун эритмада қўшимча осмотик босим ҳосил бўлади ва босим «Доннанинг осмотик босими» дейилади.

Доннанинг мембрана мувозанати лиофоб коллоид ва юқори молекуляр эритмаларнинг осмотик босимини аниқлашда кенг қўлланади.

XXII б о б. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ НАЗАРИЯСИ

Коллоид эритмалар ортиқча эркин энергияга эга бўлгани сабабли термодинамик беқарор системалардир. Дисперс фаза солиштирма сирти жуда катта бўлганидан ортиқча сирт энергияси ҳосил бўлади. Термодинамиканинг II қонунига кўра, бу эркин энергия ўзининг энг кичик қийматига интилади. Эркин энергиянинг минимумга интилиши дисперс фаза заррачалари билан дисперс муҳит орасидаги сиртнинг камайиши билан содир бўлади. Сиртнинг камайиши заррачаларнинг молекуляр кучлар таъсирида йириклашиши билан боради.

Н. П. Песков (1922) коллоидлар ҳақидаги таълимотга кинетик (седиментацион) ва агрегатив барқарорлик тушунчаларини киритди. Кинетик барқарорлик деганда дисперс системаларнинг оғирлик кучига бардош бериш хусусияти тушунилади. Бу барқарорлик броун ҳаракати туфайлидир. Бундан ташқари, кишетик барқарорликка таъсир этувчи бошқа омиллар — заррачаларнинг дисперслик даражаси, дисперс муҳит қовушоқлиги, дисперс фаза ҳамда дисперс муҳит зичликлари орасидаги фарқ ва бошқалар. Шу омиллардан коллоид системаларнинг кинетик барқарорлигига дисперс фаза заррачаларининг дисперслик даражаси катта таъсир қилади. Заррачаларнинг ўлчами қанча кичик бўлса (яъни дисперслик даражаси қанча юқори бўлса), коллоид система шунча барқарор бўлади. Шунинг учун дағал дисперс системаларнинг (масалан, суспензияларнинг) кинетик барқарорлиги кам, коллоид эритмаларники юқоридир. Заррачаларнинг оғирлик кучи таъсирида чўкиш тезлиги йўқ даражада кам бўлган системалар *кинетик барқарор системалар* дейилади.

Агрегатив барқарорлик деганда дисперс фаза заррачаларининг дисперслик даражасини сақлаш хусусияти тушунилади. Бундай барқарорликнинг сабаби, биринчидан, коллоид заррачалар заряди-

нинг бир хил эканлиги сабабидан улар йириклаша олмаслиги бўлса, иккинчидан, коллоид заррачалар эритувчи молекулаларидан иборат сольват қават билан қуршаб олинганлигидир.

Б. В. Дерягин таълимотига қўра сольват қават эгилувчанлик ва юқори қовушоқликка эга бўлиб, заррачаларнинг ўзаро ёпишишига тўсқинлик қилади.

Шундай қилиб, агрегатив ва кинетик барқарорлик факторлари ўзаро фарқ қилади. Бу фарқ шундан иборатки, температуранинг кўтарилиши коллоид заррачаларнинг чўкишига тўсқинлик қилиши билан бир вақтда шу заррачаларнинг йириклашишига, яъни агрегатланишига ҳам ёрдам беради. Агар броун ҳаракати интенсивлигининг ошиши заррачаларнинг чўкишига қаршилик қилса, заррачалар шу броун ҳаракати натижасида ўзаро тўқнашиб йириклашади.

Лиофоб коллоидлар

Коллоид системаларда электрокинетик ҳодисалар

1808 йили Москва университетининг профессори Ф. Ф. Рейс коллоид заррачалар электр майдонида электродлар томонга ҳаракат қилишини аниқлади. У қуйидагича тажриба қилди: бир бўлак лой олиб, унга иккита шиша найни ботирди ва уларга аввал тенг миқдорда тозаланган қум, унинг устидан бир хил баландликда дистилланган сув солди. Найларнинг ичига металл электродлар ботириб, бу электродларни доимий ток манбаига улади. Бир оздан кейин мусбат қутбли най ичидаги сувнинг лойқаланганини, бу қутбли сувнинг сатҳи бир оз пастга тушгани ва манфий қутбли сувнинг сатҳи бир оз кўтарилганини кузатди. Манфий қутбли найча ичидаги сув лойқаланмайди. Бундан лой заррачалари манфий зарядга эга эканлиги кўринади ва бу заррачалар қарама-қарши зарядли электрод томонга тортилиши сабабли мусбат электрод туширилган найчадаги сув лойқаланаяди. Лойнинг коллоид заррачаларини қуршаб олган сув мусбат заядлангани учун сув манфий электродга томон тортилади ва сув сатҳи кўтарилади (46-расм).

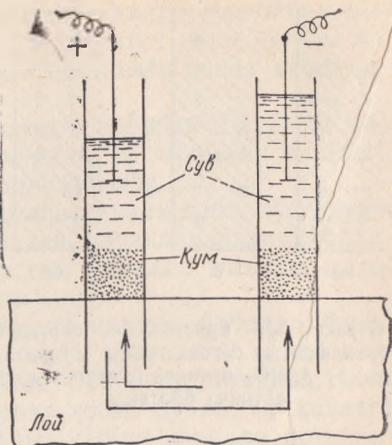
Бу ҳодиса бошқа коллоид дисперс системалар учун ҳам хосдир. Дисперс фаза заррачаларининг электр майдонида қарама-қарши электрод томонига ҳаракатланишига электрофорез дейилади.

Дисперс муҳитнинг ташқи электр майдони таъсирида ғовак диафрагма орқали электродлар томонга ҳаракатланишига электроосмос дейилади.

Лаборатория шароитида электрофорез ёрдамида коллоид заррачаларнинг зарядли аниқлаш мумкин.

Мусбат зарядли заррачаларга, масалан, F, Al, Cr, Th, Ce металлларнинг гидроксидлари, асосли бўёқлар, кислотали муҳитдаги оксиллар киради. Au, Ag, Pt, Sb, Cu металлларнинг золлари, As, Cd, Sb, Pb металлларнинг сульфидлари, олтингургурт, силикат кислота, кислотали бўёқлар, совун, крахмал, гумус, латекслар, тупроқ коллоидлари манфий зарядли коллоидларга мисол бўла олади.

Коллоидларнинг электр хоссалариши ўрганиш катта назарий аҳамиятга эга бўлиб, у коллоидларнинг структурасини ва хоссаларини билишга ёрдам беради. Коллоидларнинг электр хоссаларини билишнинг амалий аҳамияти ҳам катта. Электрофорез нефтни сувсизлантиришда, чинни, сопол ишлаб чиқариш саноатида, суспензия ва керамик масса тайёрлашда, радиолампадар учун активлантирилган катодлар яшашда, латекслардан резина буюмлар олишда ишлатилади. Электроосмос усули торфни ва ёғочни қуритишда қўлланилади. Электроосмос қишлоқ хужалигида ҳам қўлланилади.



46- расм. Рейсс тажрибаси.

Қўш электр қават

Гетероген дисперс системаларда фазалар чегарасида қўш электр қават ва потенциаллар фарқи ҳосил бўлади. Бунинг иккита сабаби бор. Потенциаллар фарқи ҳосил бўлишининг биринчи сабаби потенциал аниқловчи ионларнинг адсорбцияланишидир.

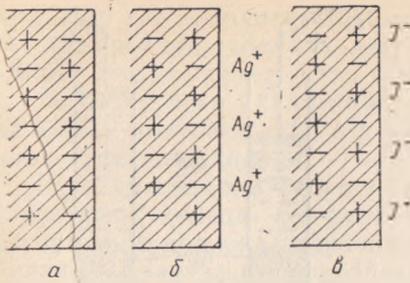
Буни қуйидаги мисолдан кўриш мумкин. AgNO_3 билан KJ нинг ўзаро реакцияси учун моддалар эквивалент миқдорда олинса қуйидагича алмашиши реакцияси боради:



Ҳосил бўлаётган AgJ сувда ёмон эрувчан бўлгани учун чўкма ҳосил қилади. AgJ кристаллари эритмадаги Ag^+ ва J^- ионлари билан мувозанат ҳолатида бўлади. (25°C да AgJ нинг тўйинган эритмасида Ag^+ ва J^- ионлари ҳар бирининг концентрацияси $8,9 \cdot 10^{-9}$ моль/л га тенг.) Мувозанат шароитида AgJ кристаллари сиртидан қанча Ag^+ ва J^- ионлари эритмага ўтса, шунча Ag^+ ва J^- ионлари эритмадан кристалл ҳолатига ўтади. Натижада AgJ кристаллининг сирти ҳеч қандай зарядга эга бўлмайди (47-расм, а).

Тажриба учун олинган AgNO_3 нинг миқдори KJ нинг эквивалент миқдоридан кўпроқ бўлса, эритмадаги Ag^+ ионлари J^- ионларидан ортиқча бўлади. Бунда AgJ сиртида Ag^+ ионлари адсорбцияланади ва AgJ кристаллининг сирти мусбат зарядланади (47-расм, б)

Тажриба учун олинган AgNO_3 нинг миқдори KJ нинг миқдorigа нисбатан камроқ бўлса эритмадаги J^- ионларининг миқдори



47-расм. AgJ кристаллари сиртининг тузилиши: а) бегона тузлар бўлмаганда, б) AgNO_3 ортиқча бўлганда; в) KJ ортиқча бўлганда.

Ag^+ ионлариникига қараганда кўпроқ бўлади. Бунда AgJ кристаллари сиртида J^- ионлари кўпроқ йиғилиши натижасида AgJ кристалл сирти манфий зарядланади (47- расм, в).

Кристаллар сирти бирор зарядга эга бўлгандан кейин кристалл яқинида унинг зарядини компенсацияловчи қарама-қарши зарядли ионлар йиғилади. Шундай қилиб, кристалл сирт билап эритма ўртасида қўш электр қават ҳосил бўлади. AgJ кристалли Ag^+ ионларини адсорбциялаганда қўш электр қаватининг ички

қаватини Ag^+ ионлари, ташқи қаватини эса NO_3^- ионлари ташкил этади. J^- ионлари адсорбцияланганда қўш электр қаватининг ички қаватини J^- ионлари, ташқи қаватини эса K^+ ионлари ҳосил қилади.

Қўш электр қаватининг ҳосил бўлиши натижасида қаттиқ фаза билан эритма чегарасида потенциаллар фарқи вужудга келади. Бу потенциал кристалл ва эритма учун умумий бўлган ионларнинг концентрациясига боғлиқ. Масалан, AgNO_3 ва KJ лар орасидаги реакцияда AgNO_3 ортиқча олинган бўлса Ag^+ ионлари, KJ ортиқча олинган бўлса J^- ионлари кристалл билан эритма учун умумий ионлардир. Иккала фаза учун умумий бўлган ва эритмада унинг концентрацияси шу фазалар ўртасида потенциал ҳосил қилувчи ионларни потенциал аниқловчи ионлар дейилади. Потенциал аниқловчи ионлар қўш электр қаватининг ички қаватини ташкил қилади.

Кристалл таркибига кирувчи ионлардан бошқа ионлар ҳам потенциал аниқловчи ионлар бўлиши мумкинлиги аниқланган. Бундай ионларнинг ўлчами кристалл панжарани ташкил қилувчи ионлар ўлчамига тенг ёки яқин бўлиши керак. AgJ кристалли учун J^- ионидан ташқари Br^- , Cl^- , CN^- , CNS^- ионлари потенциал аниқловчи ионлар бўлиши мумкин.

Коллоид заррача сиртида заряд ҳосил бўлишининг иккинчи сабаби қаттиқ фаза сиртидаги молекулаларнинг айни суюқликда диссоцилланишидир. Заррача билан мустақкам боғланмаган ион дисперс муҳитга ўтиб, заррача сиртида у билан мустақкам боғланган ион қолади. Шундай йўл билан, масалан, силикат кислота золида потенциал ҳосил бўлади. Бунда коллоид заррача сиртидаги H_2SiO_3 молекулалари диссоцилланиб, H^+ ионлари суюқликка ўтади. SiO_3^{2-} ионлари эса қаттиқ фазага адсорбланади. Қатор юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида ҳам шу йўсинда қўш электр қавати ҳосил бўлади.

Қўш электр қаватнинг ҳосил бўлиши ҳақидаги таълимотни биринчи бўлиб олимлардан Квинке (1859) яратган, Гельмгольц (1879) ишларида бу таълимот ривожланди. Электрولитик диссо-

циация назарияси ривожланиши ва ионлар ҳақида тушунча киритилгандан кейин Гуи (1910) қўш электр қаватга доир янгича назария яратди. Гуи назариясига кўра қўш электр қават диффузион характерга эга.

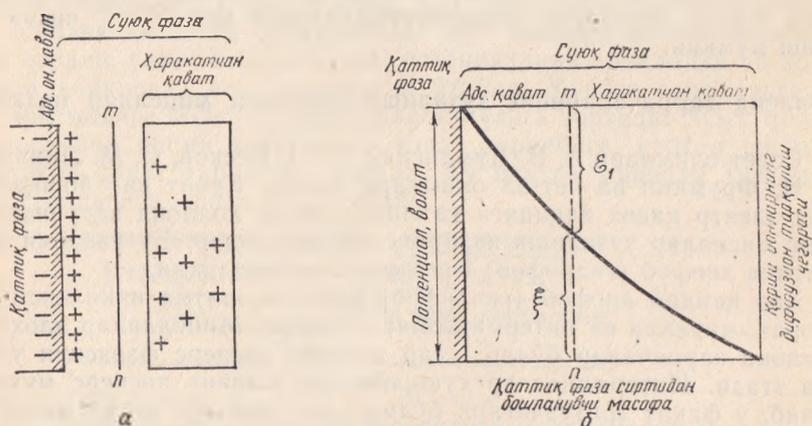
Кейинчалик, қўш электр қават ҳақидаги назария Штерн (1924) ишларида, шунингдек совет олимларидан А. В. Фрумкин ва Б. Н. Дерягин ишларида янада мукамал ривож топди.

Қўш электр қаватининг ҳозирги замон таълимотига кўра суюқ ва қаттиқ фазалар бир-бирига нисбатан ҳаракатланганда уларнинг ўзаро ишқаланиш текислиги қаттиқ фазадан маълум масофада ётади (48-расм, а даги mn чизиги).

2—3 молекула қалинликдаги суюқлик қавати фазалар ўзаро ҳаракатланганда қаттиқ фаза билан бирга қўзғалмас ҳолда сақланиб, у билан бирга ҳаракат қилади. Бошқача айтганда, коллоид заррача сиртида адсорбцион қават ҳосил бўлиб, бу қаватга фақатгина қаттиқ фаза зарядига қарама-қарши зарядли потенциал аниқловчи ионларгина эмас, балки қисман қарши ионлар ҳам киради ва улар қаттиқ фаза билан бирга ҳаракатланади. Қарши ионларнинг қолган қисми диффузион қават ҳосил қилади. Бу қаватда ионлар концентрацияси коллоид заррачадан узоқлашган сари камайиб боради.

Қўзғалмас адсорбцион қаватга кирган қарши ионлар қаттиқ фазанинг зарядини қисман компенсациялайди, яъни бу зарядни қисман камайтиради, холос. Қаттиқ фаза умумий потенциалининг бир қисмигина нейтралланган бўлади.

Қаттиқ фаза сиртининг умумий потенциали термодинамик потенциал дейилади. У вақтда қўш электр қаватнинг қўзғалувчан (диффузион) ва қўзғалмас (адсорбцион) қисмлари орасида пайдо бўлган потенциаллар фарқи электрокинетик потенциал дейилади ва у (дзета) ҳарфи билан белгиланади, шунинг учун дзета-потенциал ҳам деб аталади.



48-расм. Қўш электр қаватнинг схемаси: а) зарядларнинг жойланиши, б) потенциалнинг пасайиш чизиги.

48 -расм, б дан кўриниб турибдики, электрокинетик потенциал:

$$\xi = \varepsilon - \varepsilon_1 \quad (1)$$

Бу ерда ε — қўзғалмас қаватда потенциалнинг камайиши.

Амалда электрофорез ва электроосмос усуллариди фойдаланиб, дзета-потенциалнинг қиймати қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисоблаб топилади ва ишораси аниқланади:

$$\xi = \frac{K \cdot \eta \cdot \pi u}{D \cdot H} \quad (2)$$

Бу ерда K — коллоид-дисперс заррача шаклига боғлиқ бўлган ўзгармас қиймат (майда сферик заррачалар учун $K=6$, цилиндрик заррачалар учун $K=4$); η — дисперс муҳит қовушоқлиги; u — электр майдони таъсирида заррачаларнинг ўртача ҳаракатлиниш тезлиги; D — диэлектрик доимийлик, H — майдоннинг кучланиш градиенти (электродлар оралиғидаги 1 см масофада потенциалнинг пасайиши).

Дзета-потенциал қарши ионларнинг диффузион қават қалинлиги билан боғлиқ. Бу қават қанча катта бўлса, ξ = потенциалнинг қиймати ҳам шунча катта бўлади. Шунинг учун ξ потенциалнинг қиймати эритмадаги электролитнинг концентрациясига ҳам боғлиқ. Электролитнинг концентрацияси қанча катта бўлса, диффузион қават қалинлиги шунча кичиклашади. Бунда бир қисм қарши ион диффузион қаватдан адсорбцион қаватга ўтади ва натижада дзета-потенциалнинг қиймати ҳам камаяди.

Шундай қилиб, дзета-потенциал эритмадаги ёт электролитлар таъсирига жуда сезгир. Бу таъсир ионнинг заряди қанча катта бўлса шунча катта, яъни электролит ионларининг заряди қанча юқори бўлса, дзета-потенциалнинг қиймати шунча камаяди. Лекин бу боғланиш тўғри пропорционал нисбатда эмас. Масалан, K^+ , Ba^{2+} , Al^{+3} ионларининг заряди 1 : 2 : 3 нисбатда бўлгани билан уларнинг дзета-потенциални бир хил қийматга ўзгартириши учун керак бўладиган концентрацияларини 800 : 25 : 1 нисбатда олиш мумкин.

Коллоид заррачаларнинг тузилиши ҳақидаги мицелляр назария

Совет олимлари А. В. Думанский, Н. П. Песков, С. М. Липатов, А. Н. Фрумкин ва чет эл олимлари Фаянс, Кройт ва бошқалар кўш электр қават ҳақидаги таълим асосида коллоид заррачаларнинг мицелляр тузилиши назариясини яратдилар. Бу назария фақатгина лиофоб (гидрофоб) золларгагина тааллуқли.

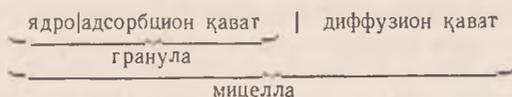
Ҳар қандай лиофоб (гидрофоб) коллоид эритма икки қисмдан иборат: мицелла ва интермицелляр суюқлик. Мицеллалар алоҳида коллоид заррачалар бўлиб, улар золнинг дисперс фазасини ташкил этади. Интермицелляр суюқлик эса золнинг дисперс муҳити бўлиб, у фақат эритувчигина бўлмасдан, унда эриган ва мицелла таркибига кирмайдиган бошқа моддалар (электролитлар ва электролитмаслар)ни ҳам ўз ичига олади.

Мицелла таркибига кристаллик структурали ёки аморф тузилишли жуда кўп миқдордаги (юз минг ва миллионлаб) молекула ёки атомлардан иборат ядро, сольватланган ионлардан иборат қўш электр қавати ва қарши ионлардан иборат диффузия қаватлари киради. Шундай қилиб, ядро қўш электр қавати билан бирга мицелла деб аталувчи коллоид заррачани ташкил қилади.

Мицелла электр майдонида бўлмаганда электронейтралдир. Ташқи электр майдони таъсирида мицелла адсорбцион ва диффузион қаватлари чегарасидан ажралади. Мицелланинг ядроси адсорбцион қават билан биргаликда гранула деб аталади ва у бирор электрод томонга ҳаракатланади. Диффузион қаватдаги қарши ионлар бошқа электрод томонга ҳаракат қилади. Айни зилининг олиниш реакциясида иштирок этувчи электролит ионлари ёки коллоид эритмадаги ҳар қандай бошқа электролит ионлари қарши ионлар бўла олади.

Коллоид заррачага заряд берувчи ва коллоид системани барқарор қилувчи электролит ионли-стабилизатор дейилади. Бундай электролит қўш электр қават ҳосил қилувчи ионларни беради.

Юқорида айтилганларни схема тарзида қуйидагича ифодалаш мумкин:

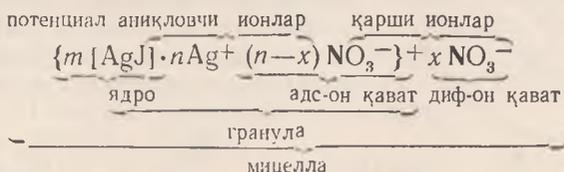


Мисол учун AgJ золининг тузилишини кўрамиз. Бу зол химиявий йўл билан қуйидагича олинади:

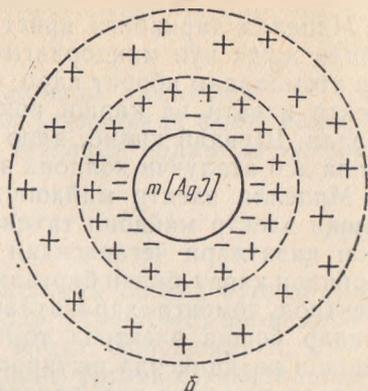
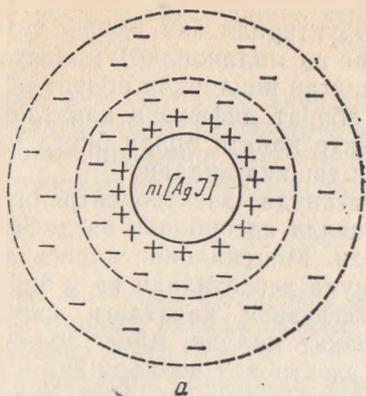


Реакция учун олинган моддаларнинг ўзаро оз-кўпчилигига қараб уч ҳол бўлиши мумкин:

1. AgNO_3 нинг эквивалент миқдори KJ никидан ортиқча бўлса, мицелла ядросини ташкил қилувчи AgJ нинг кристалл панжараси Ag^+ ионлари ҳисобига тўлдирилади. Ag^+ ионлари қаттиқ фазага заряд беради, унинг термодинамик потенциални аниқлайди ва потенциал аниқловчи ион вазифасини ўтайди. Мусбат зарядланган ядро эритмадаги NO_3^- қарши ионларни ўзига тартади. NO_3^- ионларининг бир қисми адсорбцион қават таркибига, қолган қисми диффузион қават таркибига киради. Бу вақтда мицелла тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



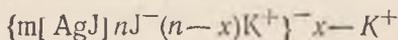
Шартли равишда: m — заррача ядросидаги молекулалар сони; n — ядро сиртида адсорбиланган потенциал аниқловчи ионлар сони; x — диффузион қаватни ташкил қилувчи қарши ионлар сони;



49-расм. AgJ мицелласининг тузилиш схемаси: а) мусбат зарядланган заррача $\{m[AgJ]nAg^+ (n-x)NO_3^- \}^+ xNO_3^-$; б) манфий зарядланган заррача $\{m[AgJ]nJ^-(n-x)K^+ \}^- xK^+$.

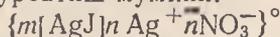
$(n-x)$ — адсорбцион қават таркибига кирувчи қарши ионлар сони.

2. AgNO₃ нинг эквивалент миқдори KJ никидан кам бўлса, ядро сиртида J⁻ ионлари адсорбиланади ва бу ионлар потенциал аниқловчи ионлар вазифасини бажаради. Қарши ионлар ролини K⁺ ионлари ўтайди. Бу вақтда AgJ золининг мицелла тузилиши қуйидагича бўлади:



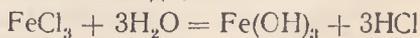
3. AgNO₃ ва KJ лар ўзаро эквивалент миқдорда олинган бўлса, ҳосил бўлган AgJ золи ҳеч қандай электр зарядига эга бўлмайди, яъни бунда электрокинетик потенциал нолга тенг бўлади. Бу вақтдаги коллоид системанинг ҳолати изоэлектрик ҳолат дейилади.

Изоэлектрик ҳолатда қарши ионлар диффузион қаватдан бутунлай адсорбцион қаватга ўтиб, гранула ўз зарядини йўқотади. Бунни қуйидагича кўрсатиш мумкин:

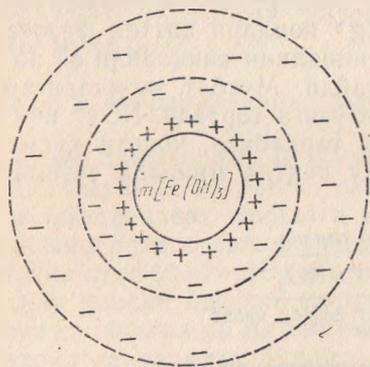
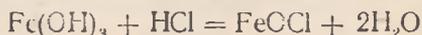


AgJ золининг тузилишини 49-расмда кўрсатилгани каби схематик тарзда ҳам ифодалаш мумкин.

Мисол учун яна Fe(OH)₃ золининг тузилишини ҳам кўрамиз (50-расм). Бу золь FeCl₃ тузини гидролизлаб олинади:



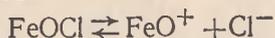
Fe(OH)₃ қисман ҳосил бўлаётган HCl билан реакцияга киришади:



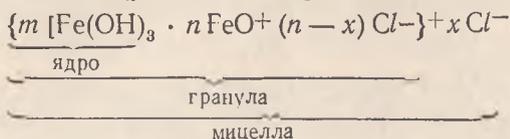
50-расм. Fe(OH)₃ золининг мицелла тузилиш схемаси.

$\boxed{+}$ — FeO⁺, $\boxed{-}$ — Cl⁻ ионлари.

Ҳосил бўлган ферриоксихлорид FeOCl ионли стабилизатор вази-
фасини бажаради. Ферриоксихлорид қуйидагича диссоциланади:



FeO^+ ионлари потенциал аниқловчи ионлар, Cl^- ионлари эса қар-
ши ионлар вазифасини ўтайди. Бунда темир (III)-гидроксиднинг
мицелла тузилишини қуйидагича кўрсатиш мумкин:

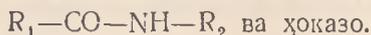
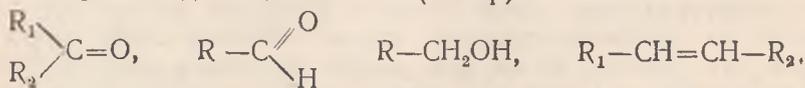


Лиофиль коллоидлар

Лиофоб (гидрофоб) коллоидлар ортиқча сирт энергиясига эга
бўлгани учун ҳосил бўладиган ион ва молекуляр адсорбцион қават-
лар коллоид заррачаларни агрегатив барқарор қилади. Лиофоб
системалар термодинамиканинг иккинчи қонунига кўра термоди-
намик беқарор бўлади. Бундай коллоидларнинг яна бир ўзига
хос хусусияти шуки, уларда дисперс фаза молекулалари билан
дисперсион муҳит молекулалари орасида боғланиш жуда кучсиз
ҳолда бўлади.

Дисперс фаза заррачалари дисперсион муҳит суюқлиги билан
актив боғланишга эга бўлган дисперс системалар лиофиль (гид-
рофиль) коллоид системалар дейилади. Лиофоб коллоидлардан
фарқли ўлароқ, эритмаларда юқори молекуляр моддалар (ЮМБ)
чегара сиртга эга эмас. Бундан ташқари, маълум эритувчиларда
улар ўз-ўзидан ионли стабилизаторсиз эрий олади. ЮМБ ларда
чегара сиртининг бўлмаслигига сабаб улар молекулаларининг узун
занжирли тўйинмаган углеводород ёки аминокислоталар, моно-
сахаридлардан иборатлигидир. Бу занжирларнинг қалинлиги 1
молекула қалинлигича бўлиб, бу занжирлар узун бўлишига қа-
рамасдан эритувчи билан бирор чегара сиртга эга бўлмайди ва
бу хоссалари билан ЮМБ чин эритмаларга ўхшаб кетади.

ЮМБ нинг осон эрувчанлиги ва уларнинг барқарорлиги бу
моддалар структурасида эритувчига нисбатан мойиллиги бўлган
лиофиль группаларнинг мавжудлигидир. Мана шу хоссасига кўра
коллоид эритмаларни лиофоб ва лиофиль коллоид системаларга
бўлиш учун асос бўлди. Лиофиль коллоидлар терминини Фрейн-
дих таклиф қилган. Агар дисперс муҳит сув бўлса системалар
тегишлича гидрофоб ва гидрофиль деб аталади. Гидрофиллик мо-
лекулаларда кўп миқдорда қуйидагича гидрофиль группалар-
нинг борлигидандир: диссоциланган $\text{R} - \text{COOH}$, $\text{R} - \text{COONa}$,
 $\text{R} - \text{NH}_3\text{Cl}$ ёки диссоциланмаган (поляр)



Поляр группаларга сувнинг диполлари тортилиб, коллоид заррача атрофида зич сув қаватини ҳосил қилади. Спонслер бир ОН-группасига 3 молекула сув, СООН группасига 4 молекула сув, С=О группасига 2 молекула сув, NH₂ группасига 3 молекула сув тортилшини аниқлаган.

Оқсиллар, полисахаридлар, фосфатидлар каби табиий бирикмаларнинг гидрофиллиги бу бирикмаларда пептид, эфир ва қўш, карбоксил, карбонил, спирт ва амин боғланишларнинг, сунъий полимерларда эса қўшбоғ, амин ва спирт группаларнинг мавжудлиги сабабидандир.

Гидратланган ЮМ моддаларнинг коагуляцияланишига уларда сув қавати ва ионоген группаларнинг диссоциланиши, қатор ҳолларда эса заррача сиртида эритмадан электролит ионларининг адсорбцияланиши оқибатида зарядланиши халақит беради. Кўп гидрофиль коллоидларнинг барқарор бўлишининг асосий омили уларда сув қаватининг мавжудлиги бўлиб, бу қават изоэлектрик ҳолатда ҳам заррачаларнинг коагуляцияга йўлиқишига қаршилиқ кўрсатади. Шунинг учун ЮМ моддаларнинг эритмалари лиофоб коллоидларга қараганда анча юқори концентрацияда ҳам барқарор бўла олади. Масалан, эритмада оқсилнинг концентрацияси 10—12% гача бўлиши мумкин. Лиофиль коллоид системаларга оқсиллар, целлюлоза, каучук каби юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари киради. Юқори молекуляр бирикмаларнинг барқарорлиги худди чин эритмаларнинг барқарорлигига ўхшайди. ЮМБ эритмалари худди қуйи молекуляр моддалар (масалан, қанд) эритмалари каби термодинамик барқарордир. ЮМБ эритмаларда аста-секин ҳақиқий мувозанат қарор топади. Бу жиҳатдан ЮМБ эритмалари қуйи молекуляр моддаларнинг эритмаларидан фарқ қилади. ЮМБ молекулалари билан эритувчи орасида чегара сиртлари бўлмагани учун бу молекулаларнинг ўзаро ёпишиши уларнинг сирт энергияси запасининг ўзгаришига таъсир этмайди. Бу моддалар коллоид эритмаларининг барқарорлиги икки омил билан характерланади: заррачалар сиртида иккита — электр ва сольват қаватлар мавжуд. Шунинг учун ЮМБ ни коагуляциялаш учун коллоид заррачалар зарядини нейтраллаш ҳамда заррача атрофидаги суюқлик — сольват (гидрат) қаватни бузиш керак.

Юқори молекуляр бирикмалар ёки полимерлар молекуласида минглаб ва ўн минглаб атомлар бўлади. Бу моддаларнинг молекуляр массаси юз минг, ҳатто миллион углевод бирлигига тенг. Шунинг учун бу моддаларнинг молекуляр ўлчами ҳам катта. Масалан, каучук ва целлюлоза молекуласининг узунлиги $4 \cdot 10^{-7}$ — $8 \cdot 10^{-7}$ метр, кўндаланг кесими эса $3 \cdot 10^{-10}$ — $7 \cdot 10^{-10}$ метрга тенг.

ЮМБ молекулалари шундай катта ўлчамга эга бўлгани учун суст диффузияланади, ярим ўтказгич мембрана орқали ўтмайди (диализ ва ультрафилтрация), етарли концентрацияли эритмаларида ҳам осмотик босим кам, ташқи таъсирдан коагуляцияланиш ва пептизацияланиш хусусиятига эга. Бу хоссалар типик кол-

лонд системалар учун хос бўлгани сабабли ЮМБ коллоид системалар типига киради.

ЮМБ ва улар эритмаларининг хоссалари фақатгина улар молекулаларининг ўлчамига ва шаклига боғлиқ бўлмай, химиявий тузилишига ҳам боғлиқ. Бу моддаларнинг мустақкамлиги, эгилювчанлиги, эластиклиги, деформацияга бардош бериш хусусияти ва қатор бошқа техник хоссалари улар молекулаларининг ўлчамига ва шаклига боғлиқ.

Юқори молекуляр бирикмалар икки синфга бўлинади: табиий ва синтетик юқори молекуляр бирикмалар. Табиий бирикмаларга табиий каучук, табиий смолалар, целлюлоза, оқсиллар, крахмал киради. Сунъий ЮМБ ларга синтетик смолалар, турли пластик массалар, целлюлоза ҳосилалари, синтетик каучуклар мисол бўла олади.

ЮМБ ва уларнинг эритмалари саноатнинг турли соҳаларида ва қишлоқ хўжалигида жуда катта аҳамиятга эга. Ҳайвон ва ўсимлик ҳаётида ЮМБ ларнинг роли катта.

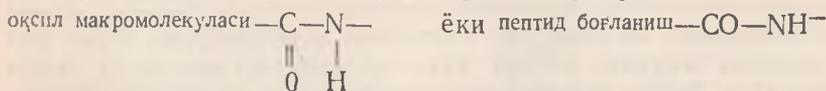
Табиий ипак, пахта ва каноп толалари, жун, тери, целлюлоза ва унинг ҳосилалари (нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, вискоза ҳамда мис-аммиакли ипақлар, лаклар учун ишлатиладиган материаллар ва ҳоказо), турли синтетик смолалар, табиий ва синтетик каучуклар, каучуксимон ва плёнка ҳосил қилувчи материаллар, синтетик толалар (капрон, анид, найлон, нитрон, лавсан ва ҳоказо), органик шишалар ва қатор бошқа полимерлар халқ хўжалигида кўп ишлатилади. Озиқ-овқат саноатида казени, желатина, альбумин, крахмал ва бошқалар катта аҳамиятга эга.

Оқсиллар ва уларнинг хоссалари

Қуйи молекуляр моддалар каби юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари ҳам электролит ва электролитмасларга бўлинади. Электролит ЮМБ макромолекулалари ионларга диссоциланади, электролитмаслари эса диссоциланмайди.

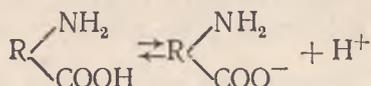
Ҳаёт учун муҳим аҳамиятга эга бўлган оқсиллар (протеинлар) ҳам электролит хоссаларига эга бўлган ЮМБ синфига тааллуқли. Тирик организм асосан оқсиллардан иборат. Бундан ташқари, озиқ-овқат маҳсулотларининг асосий қисмини ҳам оқсиллар ташкил этади.

Оқсиллар оддий ва мураккаб синфларга бўлинади. Оддий оқсил аминокислоталарнинг поликонденсация маҳсулоти бўлиб, у табиий полимердир. Мураккаб оқсиллар оддий оқсил ва оқсил бўлмаган компонентлардан — углеводлар, нуклеин кислоталар, липидлар ва бошқалардан иборат бирикмалардир:

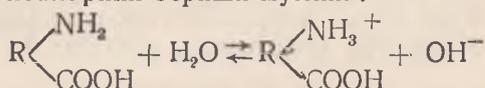


орқали боғланган юзлаб звенолардан иборат. Ҳар бир звено аминокислоталар қолдигидир. Булар ўнлаб ва юзлаб аминокислоталар қолдигидан иборат полипептид занжирларини ҳосил қилади.

Аминокислоталар таркибига асосли NH_2 ва кислотали COOH группалар киради. Шунинг учун оқсиллар ҳам асос, ҳам кислота хоссаларини намоён қила олади, яъни улар амфотер бирикмалар — амфолитлардир. Сувдаги эритмаларида оқсил макромолекуласи кислота каби диссоциланиб, водород ионларини ажратиб чиқариши мумкин:



Эки асослар каби сув таркибидаги водородни бириктириб олиб, эритмага OH^- ионларини бериши мумкин:



Сувдаги эритмаларда водород ионларининг концентрацияси маълум қийматга эга бўлганда оқсилнинг ионланган, кислотали ва асосли группалари миқдори ўзаро тенг бўлиши мумкин. Бундай ҳолат оқсилнинг изоэлектрик ҳолати дейилади. Изоэлектрик ҳолатда оқсил макромолекуласини электронейтрал ҳолатда дейиш мумкин. Бундай манфий зарядланган ионоген группалар сони мусбат зарядланган ионоген группалар сони билан компенсацияланган бўлади.

Шундай қилиб, эритманинг рН қийматини ўзгартириб, заррачанинг умумий заряди нолга тенг бўлган муҳит ҳосил қилиш мумкин.

Системанинг изоэлектрик ҳолатга тўғри келадиган рН қиймати оқсилнинг изоэлектрик нуқтаси дейилади.

Одатда оқсилнинг кислота хоссаси унинг асос хоссасидан кучли бўлгани сабабли кўпчилик оқсилларнинг изоэлектрик ҳолатга тўғри келадиган рН қиймати 7 дан кичик. Ҳар қайси оқсилнинг изоэлектрик ҳолатига тўғри келадиган рН қийматлари мавжуд (12-жадвал).

12-жадвал

Баъзи оқсилларнинг изоэлектрик нуқтаси

Оқсил	Изоэлектрик нуқта (рН)	Оқсил	Изоэлектрик нуқта (рН)
Казеин	4,6	Глобулин	5,4
Желатина	4,7	Гемоглобулин	6,8
Тухум альбумини	4,8	Бурдой глиадини	9,8
		Гистин	8,5

Оқсилларнинг изоэлектрик нуқтасини электрофорез усули билан аниқлаш мумкин. Бунинг учун текширилаётган оқсил турли рН қийматли буфер эритмаларда электрофорез қилинади. Оқсилнинг изоэлектрик нуқтасига тенг рНли буфер эритмада оқсил электронейтрал бўлгани учун у электр майдонида ҳаракатланмайди.

Бу усулдан ташқари турли билвосита усуллар ҳам мавжуд. Тажрибалар кўрсатишича, изоэлектрик нуқтада оқсилларнинг қовушоқлиги энг кичик қийматга эга бўлади.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг қовушоқлиги

ЮМБ нинг эритмалари катта қовушоқликка эгалиги билан характерланади. Бундай бирикмалар суюлтирилган эритмаларининг оқувчанлиги ҳам тоза эритувчининг оқувчанлигидан кичик.

Қовушоқлик коллоид эритманинг концентрациясига боғлиқлигини биринчи бўлиб Эйнштейн аниқлаган. Золдаги қаттиқ фазани шар шаклида деб қабул қилиб, у қуйидаги тенгламани таклиф қилди:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \varphi \quad (1)$$

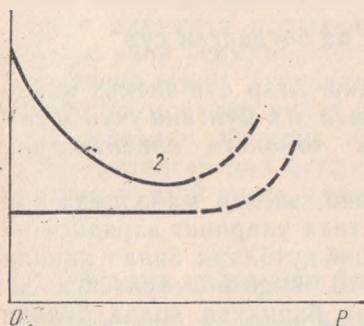
бу ерда η — золнинг қовушоқлиги; η_0 — тоза дисперсион муҳит қовушоқлиги; φ — дисперс фаза ҳажмининг дисперс системанинг умумий ҳажмига нисбати.

Текширишлар кўрсатишича, юқори молекуляр бирикмалар эритмалари учун Эйнштейн тенгламасини қўллаб бўлмайди, чунки эритманинг концентрацияси ортиши билан унинг қовушоқлиги непропорционал равишда ортади. Эйнштейн тенгламасини ЮМБ эритмалари учун қўллаб бўлмаслигининг иккинчи сабаби дисперс фазанинг кучли сольватланишидир. Сольватланиш дисперс фаза заррачаларининг эффектив ҳажмини ошириб, эритувчининг ҳажмини камайтиради. ЮМБнинг кичик концентрацияларида қовушоқлик дастлаб секин, сўнгра тез орта боради (51-расм).

Г. Штаудингер ЮМБ эритмалари қовушоқлигининг унинг концентрацияси ва молекуляр массаси билан боғловчи қуйидаги формулани таклиф қилди:

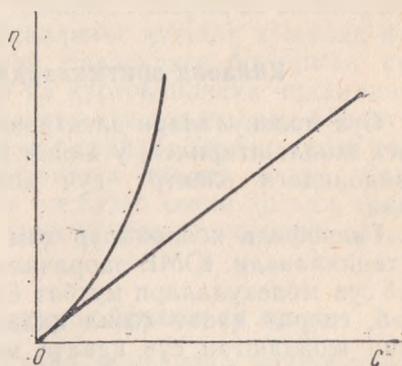
$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K \cdot M \cdot C \quad (2)$$

бу ерда K — константа ($\sim 10^{-4}$ га тенг), M — заррачанинг молекуляр массаси, C — эриган модда концентрацияси.



51-расм. Қовушоқликнинг коллоид концентрациясига боғлиқлиги.

1 — ЮМБ эритмасы; 2 — золь.



52-расм. Қовушоқликнинг босим билан ўзгариши:

1 — чин эритмалар, 2 — ЮМБ эритмасы.

Гидрофоб золлардан фарқли ўлароқ, ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги бу эритмаларни тайёрлаш усулига боғлиқ бўлиб, вақт ўтиши билан ўзгаради. Бундан ташқари, ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги температурага, муҳит реакциясига (рН га), эритмада бошқа электролитларнинг бор-йўқлигига, ионларнинг заряди ва валентлигига, босимга боғлиқ.

ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги температура ортиши билан камаёди. Чунки температура кўтарилиши билан молекулаларнинг ҳаракати тезлашади ва эритмада ички структуралар ҳосил бўлишига йўл қўймайди. Баъзан температуранинг ортиши полимер эритмасида қайтмас процессларнинг боришига олиб келиши мумкин (масалан, деструкция).

Оқсил эритмаларининг қовушоқлиги изоэлектрик нуқтада энг кичик қийматга эга, чунки бу шароитда осмотик босим ҳам минимум кўрсатади. Оқсил эритмасига кислота ёки ишқор қўшилганида эритманинг қовушоқлиги аввал кўтарилиб максимумга эришади, кейин пасаяди, кучли кислотали ва кучли ишқорий муҳитда минимал қиймат кўрсатади. Қовушоқликнинг энг катта қиймати ионоген группаларнинг максимал ионлашшига туғри келади.

ЮМБ эритмаларига ёт электролит қўшилса, аввалига, қовушоқлик камаёди, сўнгра у ўзгармас ҳолда сақланади.

Коллоид заррача зарядига тескар ионлар ЮМБ эритмасининг қовушоқлигини ўзгартиради. Электролит ионларининг заряди қанча катта бўлса, электролитнинг айни концентрациясида ЮМБ эритмасининг қовушоқлиги шунча камаёди.

Оддий эритмаларининг қовушоқлиги босим ўзариши билан ўзгармайди. ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги босимга боғлиқ. Босим маълум қийматга етгандагина ЮМБ эритмаларининг оқувчанлиги бошланади. Чунки ЮМБ заррачалари чўзинчоқ шаклга эга бўлгани учун қаватлар ҳаракатланувчанлигига тўсқинлик қилади. Босим ортиши билан заррачалар оқимга ишбатап параллел ҳолга кела бошлайди ва уларнинг қаршилиги, қовушоқлиги камаёди (52-расм).

Коллоид эритмаларда эркин ва боғланган сув

Сув молекулалари электронейтралдир. Агар сув электр майдонига жойлаштирилса, у дипол характерга эга бўлгани учун электр майдонидаги электр куч чизиқлари томонига ориентацияланади.

Гидрофиль коллоидлар ҳам ионланиб, электр майдонида ориентацияланади. ЮМБ заррачалари сиртида уларнинг зарядига қараб сув молекулалари мусбат ёки манфий қутблари билан яқинлашиб, гидрат қават ҳосил қилади. ЮМБ макромолекуласига энг яқин жойлашган сув қавати мустаҳкам бириккан ҳолда бўлади. Шундай қилиб, гидрофиль коллоид эритмаларида бир қисм сув коллоид заррачалар билан мустаҳкам боғланган бўлиб, заррачалар билан бирга ҳаракатланади, сувнинг қолган қисми айни ми-

целла эриган мухит вазифасини ўтаб, диффузюн қаватин ҳосил қилади.

Букадиган полимер эритмаларида боғланган ва эркин сув бўлади.

Полимер эритмасидаги боғланган сув миқдори айни ЮМБ цинг гидрофиллигига боғлиқ, яъни гидрофиллик қанча катта бўлса, полимерда шунча кўн сув гидрат қаватга йиғилади. Гидрофиль коллоидларнинг коагуляцияга қарши барқарор бўлишининг асосий сабаби ана шунда.

Қўпчилик олимларнинг тажрибалари кўрсатишича, боғланган сувнинг хоссалари эркин сувникидан фарқ қилади. Боғланган сув 0° да музламайди, оддий сувда эрийдиган моддалар боғланган сувда эрмайди. Унинг зичлиги оддий сувникидан каттароқ — 1,28—2,45, диэлектрик доимийлиги 2,2 (оддий сувники 81).

Жадвалдан кўринадики, гелдаги умумий сув миқдорининг тўртдан бир қисми боғланган сувга тўғри келади.

Боғланган сувни аниқлашнинг криоскопик усули ва А. В. Думанский таклиф этган рефрактометрия ва поляриметрия усуллари мавжуд.

13- жадвал

Турли рН қийматларида баъзи ЮМБ эритмаларидаги боғланган сув миқдори

Коллоид	рН	Моддадаги сув миқдори, %	Боғланган сув миқдори	
			1 г ксерогелга, г	барча сув миқдоридан, %
Желатина	5,3	87,0	1,86	24,2
Желатина	3,0	87,1	2,14	27,6
Агар-агар	5,5	34,1	4,15	24,5

Боғланган сувнинг хоссаларини ўрганиш назарий ва амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга. Бу масаланинг қишлоқ хўжалик фани учун аҳамияти шундаки, ўсимлик танасидаги боғланган сув миқдори айни ўсимликнинг совуққа ва қурғоқчиликка чидамлилигига таъсир этади. Тупроқдаги боғланган сув ҳаракатчан бўлмагани учун ўсимликлар ундан фойдалана олмайди. Унинг сувни тортиши, масалан, ноннинг қотиш тезлигига таъсир этади. Сули ундан қилинган нон буғдой нонига нисбатан секин қотади, чунки сули уни буғдой унига қараганда сувни кўпроқ бириктириб олади.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг бўкиши ва эриши

Бўкиш деб полимер томонидан қуйи молекуляр эритувчининг ютилиши натижасида полимер ҳажмининг ортишига айтилади. Полимерларнинг бирор эритувчида эриши уларнинг бўкишидан бошланади.

Букиш асосан юқори молекуляр органик бирикмалар учун хос бўлиб, анорганик моддалар учун хос эмас. Минераллардан, масалан, тупроқ бўкиш хусусиятига эга.

Усимлик ва ҳайвон организмлари тўқималарининг бўкиши катта физиологик аҳамиятга эга.

Усимлик уруғи нам тупроққа тушгандан кейин бўкади ва шундан кейингина кўкара бошлайди. Ҳайвон организми тўқималарининг бўкиши билан ютилган сув миқдори организм ёшига боғлиқ. Организм қанча ёш бўлса, у шунча кучли бўкади. Бўкиш процесси нон пишириш, тери ошлаш, лойдан турли маҳсулотлар тайёрлаш ва бошқаларда катта роль ўйнайди.

Бўкишни икки суюқликнинг аралашшига ўхшатиш мумкин. Икки суюқлик аралаштирилганда бир суюқлик молекулалари иккинчисининг ичига киради ва эритма деб аталувчи бир жинсли система ҳосил бўлади. Худди шунга ўхшаш эритувчи моддага юқори молекуляр модда солинса, суюқлик молекулалари полимер ичига, полимер молекулалари эса эритувчи ичига киради. Қўйи молекуляр модда молекулалари эса полимер ичига кириб, унинг молекулалари оралиғидаги бўшлиқни тўлдиради. Эритувчининг майда молекулалари полимер занжирининг звеноларини бир-биридан узоқлаштириб, полимер молекулалари ўртасидаги боғланишни сусайтиради ва полимерни кўпчитади. Натижада полимер молекулаларининг оралиғи катталашиб, унинг ҳажми ортади. Полимер ичига эритувчи молекулаларининг кўплаб кириши оқибатида полимер макромолекулалари бир-биридан ажрала боради ва бу молекулалар диффузияланиши натижасида эритувчи ҳажмига текис тарқала бошлайди. Бу процесс натижасида юқори молекуляр бирикма айни эритувчида эрийди.

Бўкиш бир томонлама аралашшидир. Бунда фақат қўйи молекуллар суюқлик молекулаларигина полимерга шимилади. Агар қўйи молекуляр икки модда, масалан, сув ва спирт ўзаро аралаштирилса, сув молекулалари спирт ичига, спирт молекулалари сув ичига бир хил даражада тарқалади. Полимер қўйи молекуляр моддада бўкишининг бир томонлама аралашшига сабаб, бу икки модда молекулаларининг ўлчамлари орасидаги фарқ жуда катталигидир. Полимер молекулаларининг ҳаракат тезлиги эритувчи молекулалариникидан бир неча марта кичик. Натижада аввалига полимер эритувчини ютиб бўкади, кейин эса полимер макромолекулалари бир-биридан узоқлашиб, ажралади ва эритувчига ўта бошлайди.

Полимернинг бўкиши ҳамма вақт ҳам унинг эриши билан тугаллавермайди. Шунинг учун икки суюқликнинг чекланган ва чекланмаган эрувчанлиги каби бўкиш ҳам чекланмаган ва чекланган бўлиши мумкин.

Чекланмаган бўкиш полимернинг эритувчида эриши билан тугалланади. Натижада полимернинг бир фазали гомоген эритмаси ҳосил бўлади. Масалан, оқсилнинг сувда эриши, каучукнинг бензинда эриши.

Чекланган бўкишда процесс полимернинг эришгача бормаиди. Бу вақтда полимер эритувчини ютади ва ўзи аини эритувчида эрмайди ёки жуда оз миқдордагина эрийди. Макромолекулалари ўзаро химиявий «қўприкчалар» билан боғланган полимерлар чекланган ҳолда бўкади, бу қўприкчалар» макромолекулаларни бири-бирдан ажралиб кетишига йўл қўймайди. Макромолекулалар эгилиб-букилиши, эритувчиларнинг ютилиши билан уларнинг оралити ўзгариб, ўз ҳажмини ўзгартириши ва бўкиши мумкин. Хона температурасида желатиннинг сувда бўкиши, вулканланган каучукнинг бензинда бўкиши бунга мисол бўла олади.

Турли моддаларнинг бўкишини солиштириш учун бўкиш даражаси ёки бўкиш сони деган катталик ишлатилади. Бўкиш даражаси деб 1 грамм полимер томонидан ютилган суюқликнинг граммлар миқдорига айтилади:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

бу ерда α — бўкиш даражаси; m_0 — полимернинг бўкишигача бўлган массаси; m — полимернинг бўккандан кейинги массаси.

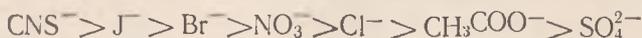
Бўкиш даражасини процентларда ҳам ифодалаш мумкин:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

Ҳар қандай модда бўкканда ўз ҳажмини ўзгартириб, идиш деворига босим билан таъсир этади. Бу бўкиш босими дейилади. Бўкиш босими ўн ва ҳатто бир неча атмосферага тенг бўлиб, махсус асбоблар ёрдамида улчанади.

Бўкиш дисперслик даражасига, температурага, электролитнинг бор-йўқлигига, муҳит рН — ига, эриган моддаларнинг табиатига боғлиқ. Полимернинг дисперслик даражаси қанча катта бўлса, у шунча тез бўкади. Температура кўтарилиши билан макромолекула занжирлари орасидаги боғланиш сусаяди, бўкиш тезлашади. Оқсилнинг бўкиши ва эришига муҳит рН нинг таъсири мисолида юқори молекуляр бирикмаларнинг бўкишини кўриш мумкин. Оқсилнинг изоэлектрик нуқтасида бўкиш минимум қийматга эга. Бу нуқтадан катта ва кичик томонларда бўкиш орта боради.

Эритма таркибидаги нейтрал тузлар ҳам бўкишга таъсир қилади. Бунда катионларга нисбатан анионларнинг бўкишга таъсири анча кучли. Турли анионларни, бўкиш таъсирига қараб, қуйидаги қаторга жойлаштириш мумкин:



Бу қатор тескари лиотроп қатор дейилади. Лиотроп қаторда хлордан олдинда турган анионлар тоза сувга нисбатан тез бўктиради. Хлордан кейинда турган анионлар эса бўкиш даражасини камайтиради. Анионларнинг бўкишга турлича таъсири уларнинг гидратланиш даражаларининг турлича бўлишидадир.

Адсорбция

Бир жисм сиртида иккинчи жисмнинг ютилишига (йигилишига) адсорбция дейилади. Адсорбция ҳодисасини биринчи бўлиб 1777 йилда италия олими Ф. Фонтан писта кўмир сиртида газларнинг ютилишида кузатган.

1785 йили рус олими Т. Е. Ловиц эритмаларни тозалашда писта кўмир ишлатганда, кўмир сиртида эритмаларнинг ютилишини кўрган.

Академик Н. Д. Зелинский писта кўмирнинг бу хоссасидан фойдаланиб, противогаз кашф этади. Адсорбция ҳақидаги таълимотнинг ривожланишида рус олимларидан М. С. Цвет, Н. А. Шилов, М. М. Дубинин, А. В. Киселев, А. Н. Фрумкин, Б. В. Дерягин, П. Н. Ребиндер ва чет эллик олимлардан Гиббс, Фрейндлих, Ленгмюр, Брунауэр ва бошқалар ўзларининг кашфиётлари билан катта ҳисса қўшдилар.

Рус олими М. С. Цвет адсорбция қонунларидан фойдаланиб, 1906 йили моддаларнинг сифат анализи ва соф ҳолда ажратиш олишда қўлланиладиган хроматография усулини биринчи бўлиб кашф этди.

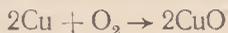
Адсорбция қайтар процесс бўлиб, халқ хўжалигининг кўп тармоқларида қўлланилади. Жисмнинг сиртига ютилган моддаларни қайтадан чиқариш процесси десорбция дейилади.

Адсорбция процессида моддаларни ўз сиртида ютадиган жисмлар адсорбентлар, ютиладиган моддалар эса адсорбтивлар дейилади. Ютилган моддаларни эритувчилар ёрдамида адсорбентлардан ажратиш олиш элюция дейилади.

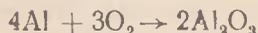
Бир молекула сиртида иккинчи молекуланинг ютилиши химиявий реакциялар туфайли содир бўлса, бундай адсорбция хемосорбция (ёки активланган адсорбция) дейилади. Масалан, кальций оксид сиртида карбонат ангидриднинг ютилишини кўриш мумкин:



Мис сиртида кислороднинг ютилиши:



Хемосорбция қайтмас процесс бўлиб, у реакция тезлигига ва ютиладиган молекулаларнинг реакция маҳсулотлари орқали диффузияланиб адсорбент билан тўла реакцияга киришишига боғлиқ. Агар хемосорбцияда сорбент сатҳида диффузияланмайдиган молекулалар пайдо бўлса, бу парда хемосорбция процессини тўхтайтиб қўяди:



Адсорбция ҳодисаси, асосан коллоид дисперс системаларда, яъни қаттиқ жисм билан газ, қаттиқ жисм билан суюқлик, суюқ-

лик билан газ ва суюқлик билан суюқлик ўрталарида мавжуд бўлиб, бу икки фаза ўртасидаги заррачаларнинг табиатига ва улар сиртларининг катта-кичиклигига ва энергиясига боғлиқ.

Суюқликлар сиртидаги адсорбция

Суюқликларда сирт (сатҳ) тарағлик, асосан, суюқликнинг сиртқи қатламидаги молекулаларда ортиқча эркин энергия бўлиши ҳисобига ҳосил бўлади. Шунинг учун эркин энергия (J) суюқликнинг сирт тарағлиги (δ) билан суюқлик сиртига (S) тўғри пропорционал:

$$J = \sigma \cdot S$$

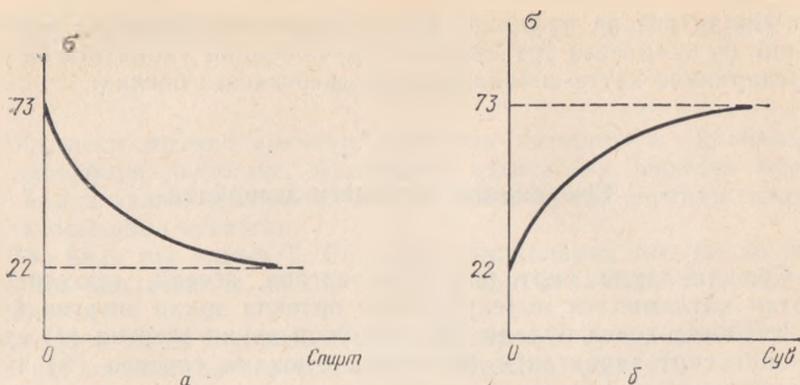
Демак, фазалар орасидаги сирт қанча катта бўлса, эркин энергия шунча кўпаяди. Бу ҳол коллоид дисперс системаларда содир бўлади. Аммо, сирт эркин энергия потенциал энергиянинг бир кўриниши бўлганлиги туфайли, термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан ва жисмларда ҳар хил процесслар бўлиши ҳисобига эркин энергия камайиб туради. Масалан, шу процесслардан бири суюқлик ёки қаттиқ жисм сатҳида бошқа моддаларнинг адсорбцияланиши шунга мисол бўла олади. Эритувчида бирор модда эритилса, эритувчининг сирт тарағлиги ўзгаради, чунки суюқлик сиртига эрувчи модда молекулалари адсорбцияланади. Натижада, эркин энергия камаяди. Маълум вақт ичида сиртқи қатламдаги модда концентрацияси суюқлик ичидаги концентрациядан фарқ қилиши туфайли осмотик кучлар ҳосил бўлиб, эритма концентрацияси ҳамма қатламларда бараварланишига интилади ва десорбция процесси бўлиши ҳисобига адсорбцион мувозанат вужудга келади.

Суюқлик сиртида моддаларнинг йиғилиш миқдорига қараб мусбат ва манфий адсорбция бўлади.

Мусбат адсорбцияда моддалар суюқлик сиртида тўпланиши билан бирга ютилади ва суюқликнинг сирт тарағлигини камайтиради. Мусбат адсорбиланадиган моддалар (мураккаб эфирлар, кетонлар, юқори молекулали кислоталар, холестерин, оқсиллар ва бошқалар) сирт актив моддалар деб юритилади.

Манфий адсорбцияда моддалар суюқлик сиртидан сиқиб чиқарилади, диффузия ёрдамида бутун суюқлик ҳажмига тарқалиб, суюқликнинг сирт тарағлигини оширади. Манфий адсорбцияланадиган моддалар (анорганик тузлар, углеводлар ва бошқалар) сирт-инактив моддалар деб юритилади.

Мусбат ва манфий адсорбцияни этил спиртнинг сувдаги адсорбцияси мисолида кўриш мумкин. Этил спиртининг сирт тарағлиги сувникига қараганда кам. (20°C да $\sigma_{\text{этил спирт}} = 22 \text{ эрг/см}^2$, $\sigma_{\text{суб}} = 72,75 \text{ эрг/см}^2$) (53 = расм).



53- расм. Этил спиртнинг сувда мусбат (а) ва манфий (б) адсорбцияси.

Сувга аста-секин этил спирт қўшилганда сувнинг сирт таранглиги камайиб боради ва охири эритманинг сирт таранглиги этил спиртнинг сирт таранглигига тенг бўлиб қолади.

Этил спиртга аста-секин сув қўшилганда эритманинг сирт таранглиги ортиб бориб, ниҳоят сувнинг сирт таранглигига тенглашади.

Моддаларнинг мусбат ва манфий адсорбцияси моддаларнинг тирик организмларнинг ҳужайра мембраналари орқали ўтишини осонлаштиради. Моддаларнинг мусбат ва манфий адсорбцияси модда алмашинув процессида ва ўсимликларда фотосинтез процессларида катта роль ўйнайди. Масалан, стероид, мураккаб эфирлар ва бошқа гидрофоб (қутбланмаган) моддалар тирик организмнинг ҳужайра мембраналарида тўпланади, аммо уларни мембраналардан ўтишига адсорбция процесси ёрдам беради.

Баъзи моддалар молекуласида ҳам гидрофилъ (қутбли), ҳам гидрофоб (қутбланмаган) группа атомларининг бўлиши уларни сувли эритмаларидаги адсорбцияларнинг хусусиятини ўзгартиради ва бу молекулалар дифиль молекулалар деб аталади. Масалан, сирка кислота CH_3COOH молекуласида CH_3 — группа гидрофоб,— COOH группа эса гидрофил ҳисобланади. Бу молекуланинг гидрофил хоссаси юқори бўлгани учун, молекулалар адсорбиланиб, сувда яхши эрийди. Кислоталарнинг кейинги вакилларида (C_2H_5 — COOH , $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ ва бошқа) молекуланинг гидрофоб қисми катталлашиб, гидрофоб хоссаси ортиб бориши ҳисобига сувда эрувчанлиги камайди ва сирт таранглиги анча пасаяди. Моддаларнинг бу хусусиятига қараб сувда яхши ва ёмон эришини аниқлаш мумкин.

Масалан,

сирка кислота CH_3COOH — сувда яхши эрийди
 пропион кислота — $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ — сувда яхши эрийди
 мой кислота — $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ — сувда ёмонроқ эрийди
 валериан кислота — $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ — сувда кам эрийди
 капрон кислота — $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ сувда эримайди.

Юқоридаги кислоталарнинг сувдаги эритмалари сирт таранглигини Траубе ва Дюклолар ўрганиб, кислота молекуласидаги гидрофоб қисми C_nH_{2n} га кўпайиб бориши натижасида эритманинг мусбат адсорбцияланиши 3,2 марта ортиши қонуниятини очадилар. Бу қонуният суолтирилган кислоталар, альдегидлар, аминлар ва бошқа органик моддаларга хос бўлиб, Траубе-Дюкло қоида-си деб ном олган.

Кичик концентрацияли эритмаларда эриган модда молекулаларининг гидрофоб қисми эритувчининг сирти устида жойлашади, гидрофил қисми эса эритма ичига интилади (54- расм, а, б).

Эритманинг концентрацияси ортиши билан эриган модда молекулалари эритувчи сиртида ёнма-ён жойлашиб, Лэнгмюр қозиқлари деб аталган зич парда ҳосил қилади (54- расм, в).

Демак, ҳар хил тўйинган эритмаларда эрувчи модда молекулаларининг гидрофоб қисми эритувчининг сиртига нисбатан тик жойлашгани учун уларнинг катта-кичиклигининг аҳамияти бўлмайди ва эритувчининг сирт таранглиги бир хил даражада қамаяди.

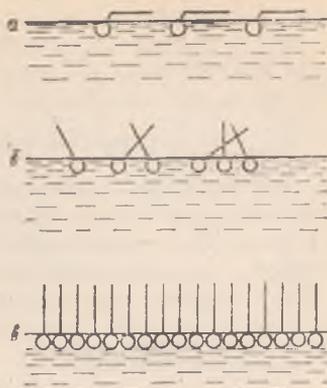
Моддаларнинг эритувчилар сиртида жой эгаллаши уларнинг молекуласидаги қутбли группанинг сонига боғлиқ. Масалан, бир қутбли модда ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$) эритувчи сиртида $21 \cdot 10^{-16}$ см² жойни эгаллайди, икки қутбли модда ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) икки қисса кўп жойни, яъни $42 \cdot 10^{-16}$ см² ни эгаллайди.

Гидрофоб хусусиятига эга бўлган моддаларнинг ўта тўйинган эритмаларда айрим молекулалар парда ташкил этган молекулалар устига жойлашади.

Бу ҳолат ҳаво билан эритувчи чегарасида, эритмада ҳаво пуфакчалари атрофида сирт-актив молекулалар адсорбиланиши туфайли пардали пуфакча ҳосил қилади. Бу пуфакчалар фильтр тешикчаларини беркитиб қўйиб, фильтрланиш процессини қийинлаштиради. Адсорбция хоссаларини ўрганиб, бу қийинчиликларни бартараф этиш мумкин.

Дж. У. Гиббс 1876 йили суюқлик сиртида эрийдиган модданинг кўп миқдорда адсорбиланиши натижасида сирт таранглигининг камайишини аниқлади. Шу билан у эритилган модда, адсорбция ва сирт таранглиги орасидаги миқдорий боғланишни қуйидаги тенглама билан ифодалади:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dS}$$



54- расм. Сирт қаватда молекулаларнинг жойлашиш схемаси. а, б — молекулаларнинг тўйинмаган қаватда жойлашиши, в — тўйинган қаватда молекулаларнинг жойлашиши (доирачалар билан молекуланинг гидрофил қисми, чизиқ-гидрофоб қисми ифодаланган).

бунда Γ — суюқлик сиртида ютилган модда миқдори,
 C — эритма концентрацияси,
 T — абсолют температура
 R — газ константаси

$\frac{d\sigma}{dS}$ — концентрация ўзгарганда сирт тарангликнинг ўзгариши
 ёки сирт активлиги деб аталади.

Демак сирт таранглиги камайса ($d\delta < 0$),

Γ — мусбат адсорбцияга эга бўлади, аксинча сирт таранглиги
 кўнайса, Γ — манфий адсорбцияга эга бўлади.

Ўта тўйинган эритмаларда C билан ΔC концентрациялар тенг
 қийматга эга бўлганлиги учун бундай эритмалар учун Гиббс тенгла-
 маси қуйидагича ёзилади:

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma$$

Аmmo сирт актив моддаларда Γ ўрнига $\frac{1}{S}$ қиймат ишлатилса, у ҳол-
 да минус ишора қўйилмайди:

$$d\sigma = RT \frac{1}{S}$$

$$Sd\sigma = RT$$

Лэнгмюр бу формуладан фойдаланиб, сирт актив моддалар эритма-
 ларини хоссаларига кўра газлар константаси (R) ни аниқлади. 1909
 йили рус олими Б. А. Шинковский эритмаларнинг концентрацияси
 билан уларнинг сирт таранглиги орасидаги муносабатни қуйидаги
 тенглама билан ифодалади:

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + AC),$$

Бунда σ_0 — тоза эритувчи, σ — эритманинг сирт таранглиги, A ва B —
 эмпирик константалар бўлиб, тажрибада топилади.

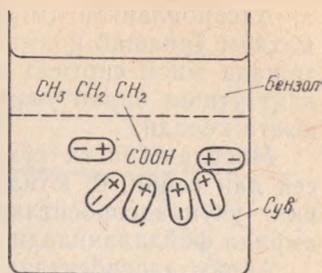
Икки суюқлик чегарасидаги адсорбция

Бир-бири билан ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик (бири
 муҳит — эритувчи, иккинчиси фаза — эрувчи қилиб) чайқатилса,
 у ҳолда озроқ суюқлик томчилар ҳолатида кўпроқ суюқликда тар-
 қалади. Бу ҳодисага эмульсия деб аталади.

Масалан, сув + бензол, сув + хлороформ, сув + эфир, сув +
 + пахта мойи ва бошқалар. Сувга бир қисм бензол солиб чайқа-
 тилса ва бу икки суюқликда мой кислота эритилса, у ҳолда мой
 кислотанинг гидрофиль қисми (поляро группаси — COOH) сув то-
 мон, гидрофоб қисми ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ —) бензол томон тарқалган бў-
 лади. Натижада икки суюқлик чегарасида мой кислота молекула-
 ларидан ташкил топган қават ҳосил бўлади. (55-расм).

Икки суюқлик чегарасидаги моддалар адсорбцияси хоссасидан

фойдаланиб, фармацевтика ва химия саноатларида ҳар хил эмульсиялар тайёрланиди. (Масалан, медицина учун стрептоид, синтомицин, олтингурут, рух (II)-оксид ва бошқа эмульсиялар). Қишлоқ хўжалиги учун инсектицид, гербицид ва дефолиант препаратлари, эмульсиялар тайёрланади. Эмульсияларга сирт-актив моддалар — эмульгаторлар қўшилади. Сирт-актив моддалар томчилар сиртида адсорбцион қават ҳосил қилиб, томчиларнинг бир-бири билан қўшилишига йўл қўймайди.



55-расм. Икки суюқлик чегарасидаги адсорбция.

Қаттиқ жисмлар сиртидаги адсорбция

Газ, буг ва эритма ҳолатидаги моддаларни ёки улар молекулаларни ва ионларини қаттиқ жисм сатҳида ютилиш процессига адсорбция дейилади.

Ҳар бир қаттиқ модда (жисм) ўзига хос кристалл панжараларга эга, уларнинг боғланиши ҳар хил узунликда бўлгани учун сиртида тортилиш кучи пайдо бўлиш ҳисобига моддалар ютилади.

Қаттиқ жисм қанча майдаланса, уларнинг сатҳи шунча катталашади. Масалан, кубнинг қирраси 1 см бўлганда, унинг юзи 6 см^2 га тенг бўлади. Агар у куб ўнта майда кубга бўлинса, уларнинг сатҳи 60 см^2 бўлади.

Қаттиқ жисм сиртида газларнинг ютилиши икки хил усулда бўлади: биринчи усул — газ босими кам бўлгандаги ютилиш — химиявий адсорбланиш, иккинчи усул — газ босими ортиқ бўлгандаги ютилиш — физикавий адсорбланиш дейилади.

Газнинг ютилиш миқдори газ босимининг камайиши ёки адсорбентнинг массаси ортишини ҳисоблаш билан аниқланади.

Адсорбентнинг 1 м^2 сиртида (S) ютилган грамм-молекула миқдорига (x) солиштирма адсорбция (Γ) дейилади ва у қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\Gamma = \frac{x}{S}$$

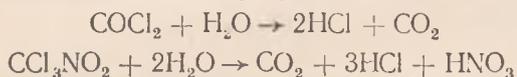
Қаттиқ жисм қирраларидаги (бўртиб турган қисмида) сиртида газларнинг ютилиши тез бўлади. Масалан, писта кўмир заррачасининг қирраси сиртида кислороднинг ютилиши чуқур сиртига қараганда 4—5 марта тезроқ бўлади. Шу билан бирга қаттиқ жисмлар говаклардан ташкил топгани учун уларнинг сиртини ўлчаш қийин. Шунинг учун солиштирма адсорбция (Γ) амалда ютилган модда миқдори (x) нинг адсорбент массасига (m) бўлган нисбати билан аниқланади:

$$\Gamma = \frac{x}{m}$$

Адсорбиланган (молекулалар) заррачалар адсорбент сиртида маҳкам ўрнашиб қолмай, унинг сирти бўйлаб ҳаракат қилади. Натижада жисм сиртида эркин ва адсорбиланган заррачалар бўлиб, вақт ўтиши билан улар ўртасида динамик адсорбцион мувозанат юзага келади.

Масалан, писта кўмир сиртида CO_2 ютилганда мувозанат 20 сек дан кейин, O_2 ютилганда 2,5 соатдан сўнг қарор топади. Шунинг учун адсорбентларни тез ютиш хусусиятига қараб улардан амалда фойдаланилади.

Айрим адсорбентлар моддаларни ютиш билан бирга, уларнинг парчаланишида катализаторлик вазифасини ўтайди. Масалан, активланган кўмир заҳарли моддалар (фосген билан хлорпикрин) нинг парчаланишида катализатор бўлади:



жисм сиртида моддаларнинг ютилиш процессига температура ва босим таъсир этади. Температура таъсирида жисм сиртидаги ютилган моддаларнинг ҳаракати тезлашиб, десорбция содир бўлиши моддаларнинг адсорбцияланишини камайтиради.

Айрим ҳолларда температура кўтарилиши билан ютилган зарраларнинг энергияси ортади, натижада активация назариясига мувофиқ адсорбция ҳодисаси кучаяди.

Жисм сиртида ютилаётган газ ва буғларнинг босими ортиши билан уларнинг адсорбент капиллярларида конденсацияланиши кучайиши туфайли адсорбцияланиши тезлашади.

Эритмаларнинг қаттиқ жисм сиртида ютилишида адсорбция процесси фақат эриган модда табиатига боғлиқ бўлмай, адсорбент ва эритувчи табиатига боғлиқ эканлигини совет олимларидан А. А. Титов, Л. В. Гуревич, П. А. Ребиндерлар батафсил аниқлаганлар. Улар эритувчи томизилганда адсорбент сиртида уч хил ҳўлланиш содир бўлишини кўрсатдилар. Биринчидан, томизилган томчи шар ҳолида қолиши мумкин; иккинчидан ярим ёйилиши мумкин; учинчидан тўла ёйилиб кетиши мумкин.

Қаттиқ жисм сиртида эритмаларнинг ютилиш хоссаси эритма-ни ташкил этган эрувчи ва эритувчи моддалар миқдорига боғлиқ. Шунинг учун кучли концентрацияли эритмаларда эритувчи адсорбцияси, кичик концентрацияда эса эриган модданинг адсорбцияси устун келади.

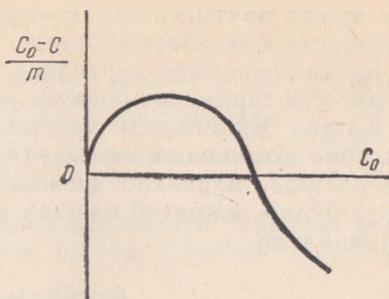
Бу ҳолатда солиштирма адсорбция қўйидаги формула билан топилади:

$$r = \frac{C_0 - C}{m}$$

C_0 — эриган модданинг адсорбциягача бўлган концентрацияси,
 C — эриган модданинг адсорбциядан кейинги концентрацияси,
 m — адсорбентнинг миқдори.

Эритмада эрувчи модда миқдори кўпайиши билан адсорбилан-

ган модда миқдори ортади, сунгра эритувчининг адсорбцияси устун келади ва яна эритмада эрувчи модда миқдори кўпайиши туфайли $C_0 - C < 0$ ва солиштирма адсорбция минус бўлиб қолади. Буни расмдаги эгри чизиқдан кўриш мумкин (56-расм).



56-расм. Эритмадан адсорбцияланиш изотермаси.

Демак, эритмалардаги моддаларнинг жисм сиртида тўлиқ адсорбцияси, биринчидан, эритманинг концентрацияси кичик бўлишига, иккинчидан эритувчининг қийин адсорбиланишига боғлиқ.

Масалан, моддаларнинг сувли эритмасига активланган кўмир солинса, сув молекулалари кўмир сиртида ёмон адсорбиланади, эриган модда эса яхши адсорбиланади.

Бир нечта модда аралашмаси эритилган эритмалардаги адсорбцияда ҳар бир модда ўзининг ютилиш миқдорига эга бўлади, ammo бир модданинг ютилишига иккинчи модда қисман таъсир этиб, унинг адсорбиланишини кучайтиради ёки камайтиради.

Қаттиқ жисм ҳолатидаги адсорбентлар икки гурпуага бўлинади:

1. Қутбсиз адсорбент. Бундай адсорбент сувни ёмон, лекин органик эритувчиларни яхши адсорбилайдиган бўлса, булар гидрофоб адсорбентлар дейилади.

2. Қутбли адсорбент. Улар сувни яхши, лекин органик эритувчиларни ёмон адсорбилайдиган бўлса, гидрофиль адсорбентлар дейилади.

Гидрофиль адсорбентларга силикагель (SiO_2) типик мисол бўлиб, у силикат кислота (H_2SiO_3) ни сувсизлантириб олинади. Силикагель кислота хусусиятига эга бўлгани учун, асосан асос хусусиятига эга бўлган моддаларни адсорбилайди.

Гидрофоб адсорбентларга активланган кўмир мисол бўлиб, у говак тузилишга эга ва асосан углерод бирикмасидан иборат.

Кўмирнинг говаклигини ошириш учун у махсус печларда 400° дан 900° гача қайта ишланади ва активлантирилади. Активланган кўмир ўз хусусияти билан учга бўлинади:

- 1) Нейтрал актив кўмир,
- 2) Кислотали актив кўмир,
- 3) Асосли актив кўмир.

Кўмирга қайта ишлов берилганда унинг сатҳида актив гурпалар ҳосил бўлиб, уларнинг хусусиятига қараб, асосли ёки кислотали актив кўмир олинади.

Масалан, кўмир кислород иштирокида қайта ишланганда ҳосил бўлган актив кўмир эритмага OH^- ионларини бериб, фақат кислота хусусиятига эга бўлган моддаларни ютади, асос хоссасига эга моддаларни адсорбиламайди.

Кўмир водород иштирокида қайта ишланса, ҳосил бўлган ак-

тив кўмир эритмага H^+ ионларини бериб, фақат асос хоссасига эга бўлган моддаларни ютади.

Қаттиқ жисмлар сиртидаги адсорбция процесси халқ хўжалигининг кўп тармоқларида кенг қўлланилади.

Қаттиқ жисмлардан тайёрланган адсорбентлар газ саноатида газларни тозалашда, кокс газларидан бензол олишда, противогаз тайёрлашда, мураккаб физиологик актив моддаларни фракцияларга бўлиб ажратиб олишда ва шу моддаларни тозалашда кенг қўлланилади.

Фрейдлих формуласи

Бир хил температурада қаттиқ жисм массаси адсорбент билан унинг сиртига ютилган моддалар миқдори орасида боғланиш борлигини Фрейдлих кашф этганлиги учун, бу адсорбция Фрейдлихнинг адсорбция изотермаси дейилади ва у қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\frac{x}{m} = KC \frac{1}{n}$$

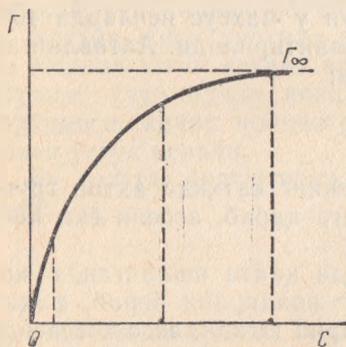
Бу формулада, x — ютилган модда миқдори, m — адсорбентнинг массаси,

C — адсорбцион мувозанат вақтидаги эритманинг концентрацияси. K ва n — тажрибада топиладиган қийматлар.

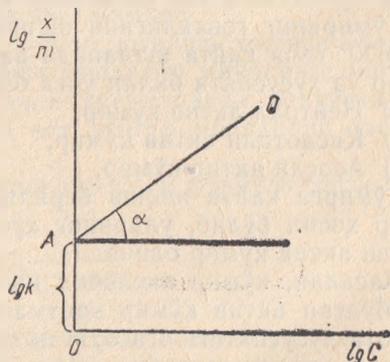
Адсорбция изотермаси қуйидаги график орқали ифодаланади (57-расм).

Расмда абсциссалар ўқиға эритма концентрацияси, ординаталар ўқиға эса тажрибада топилган солиштирма адсорбция қўйилади. Эритманинг концентрацияси ошириб борилса адсорбция ортиб боради, аммо концентрация ортиб кетса ёки яна оширилса, у ҳолда адсорбция ўзгармайди.

Формуладаги тажриба қийматлари « K » ва « n » Фрейдлих формуласини логарифмик ҳолатга ўтказиб аниқланади:



57-расм. Адсорбция изотермаси.



58-расм. Фрейдлих формуласининг логарифмик координаталарда чизилган графиги.

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

Формуладаги $\lg C$ графикнинг (58 - расм) горизонтал ўқиға, $\lg \frac{x}{m}$ вертикал ҳолатига қўйиб, уларнинг қийматлари топилади.

Графикдаги OA чизиғи $\lg K$ га, α бурчагининг тангенси $\frac{1}{n}$ га тенг бўлади.

Хулоса қилиб айтганда, Фрейндлих формуласи тўйинган эритмалар учун қулай бўлиб, тўйинмаган ва ўта тўйинган эритмалар учун етарли натижалар бермайди.

Лэнгмюр формуласи

Лэнгмюр моддаларнинг адсорбция ҳодисасини молекуляр-кинетик назариялари асосида ўрганади.

Қаттиқ жисмларнинг қўстаклал папжараларини атом, молекула ва ионлар банд қилади. Жисм сиртида нотекис жойлашган атомларнинг эркин валентликлари бўлгани учун улар маълум кучга эга бўлиб, бошқа фазалардан атом ва молекулаларни ўзига тортиб олиш ҳисобига адсорбцияни юзага чиқаради. Бу адсорбция тез ва тўла-тўқис бўлиши, биринчидан қаттиқ жисм сиртининг катталигига, иккинчидан ютиладиган молекулаларнинг сиртга урилиш тезлиги ва урилиш сонига, учинчидан молекулаларнинг сиртда йиғилишига боғлиқ.

1916 йили Лэнгмюр қаттиқ жисмлар сиртида газларнинг ютилиш миқдорини аниқлаш патнжасида адсорбция изотермаси учун қўйидаги формулани таклиф этди:

$$\Gamma = a \cdot \frac{bp}{1+bp}$$

формулада, Γ — ютилган газ миқдори, p — газ босими; a ва b — изотермага хос доимий катталиклар.

Лэнгмюр формуласи бўйича босим қандай катталиқда бўлмасин, адсорбция процесси тўлиқ кўрсатилади.

Масалан, босим кичик бўлса, у ҳолда формула махражидаги « bp » ҳисобга олинмайди ва Лэнгмюр формуласи қўйидагича ёзилади:

$$\Gamma = abp$$

Формуладан кўринадикки, адсорбция газ босимига тўғри пропорционалдир. Босим ортиши билан ютилган модда миқдори ҳам ортади. Аммо газ босимининг кўпайиши билан адсорбция охирига етганда босимнинг ортиши таъсир этмайди. У ҳолда $\Gamma = a$ га тенг бўлиб қолади.

Лэнгмюр формуласи эритмаларда юз берадиган адсорбция учун қўйидагича этилади:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{CK}{1+CK} \quad \frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$$

бу формулада, Γ —солиштирма адсорбция, Γ_{∞} — максимал солиштирма адсорбция; C — эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси; K — доимий катталиқ.

Айрим ҳолларда Лэнгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{b+C}$$

бу формулада $b = \frac{1}{K}$. Формуладаги « b » нинг физик маъносини топиш учун $\Gamma = \frac{1}{2} \Gamma_{\infty}$ га тенг бўлган ҳолни олайлик: у ҳолда Лэнгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = 2\Gamma \frac{C}{b+C}, \quad \text{бундан } b = C \text{ келиб чиқади.}$$

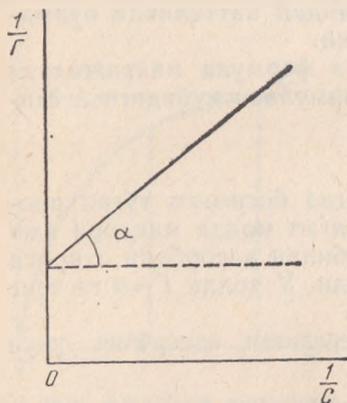
Демак, солиштирма адсорбция максимал адсорбциянинг ярмига тенг бўлганида b эритманинг концентрациясига барабар бўлади. Лэнгмюр формуласининг қуйидаги ифодаси ундаги константаларни график усулда аниқлашда қўлланилади (59- расм):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{b}{\Gamma} \cdot \frac{1}{C}$$

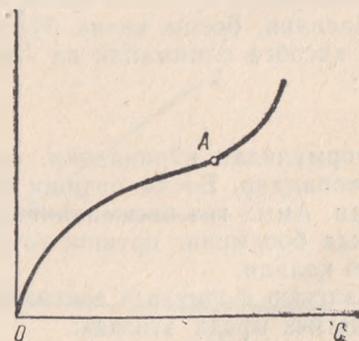
Графикнинг горизонтал ўқида $\frac{1}{C}$, вертикал ўқида $\frac{1}{\Gamma}$ ифода этилади.

Графикдаги OB қиймат $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ га тенг; α бурчакнинг тангенци эса

$\frac{b}{\Gamma_{\infty}}$ га тенг. Лэнгмюр формуласи асосан бир қаватли адсорбцияланган моддаларнинг хоссаларини аниқлашда қўлланилади. Айрим ҳолларда адсорбция кўп қаватли бўлади. Буларнинг адсорбцион хоссаларини ўрганишда Лэнгмюрнинг адсорбция изотермаси формуласи жавоб бера олмайди.



59- расм. Лэнгмюр тенгламаси графиги.



60- расм. БЭТ нинг S-симон адсорбция изотермаси.

Кўп қаватли адсорбциянинг хоссаларини тушунтиришда Брунауэр, Эммет ва Теллер ёки қисқартирилиб БЭТ ларнинг S-симонли адсорбция изотермаси мақсадга мувофиқдир (60-расм).

Расмдаги график диаграммасини OA қисми Лэнгмюр адсорбцияси изотермасини эслатади ва сўнгра A нуқтадан сўнг модда концентрациясининг йиғилиши кўплигини кўрсатади.

Ион алмашиниш адсорбцияси

Кучли электролитларнинг сувли эритмасидаги электролитлар эритувчида тула-тукис ионларга диссоциланган ҳолатнинг қаттиқ жисм сиртида ютилишига ион алмашиниш адсорбцияси дейилади. Ютилиш асосан адсорбент сиртидаги кучи билан ионлар ютилиши вақтида ҳосил бўлган электр кучи асосида содир бўлади.

Электролитларнинг адсорбцияси уч хил бўлади: эквивалент, алмашиниш ва специфик адсорбциялар. Эквивалент адсорбцияда электролитнинг катион ва анионлари бир хил миқдорда адсорбент сиртида ютилади. Алмашиниш адсорбциясида электролитнинг ионлари адсорбент сиртида ютилган ионларни сиқиб чиқариб, улар ўрнига ютилади. Агар, адсорбент ютилган туз ионлари ўрнига эритмага водород ёки гидроксил ионларини чиқарса, гидролитик адсорбция бўлади. Масалан, $NaCl$, KCl тузларининг ютилиши натижасида эритмада OH^- ионлари кўпаяди.

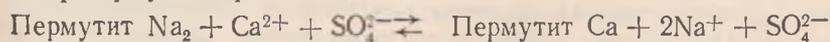
Моддалар алмашинувида ва улардан ўсимликларнинг озиқлашишида тупроқда содир бўладиган комплекс гидролитик адсорбциянинг роли катталиги ҳақидаги таълимотни К. К. Гедройц биринчи бўлиб яратди.

К. К. Гедройцнинг аниқлашича, тупроқ адсорбент сифатида қанча миқдорда ионлар қабул қилса, шунга эквивалент миқдорда бошқа ионларни эритмага чиқаради.

Тупроқнинг адсорбция хоссаси уни ташкил этган моддаларнинг (алюминий, темир, кремний, марганец, кальций ва бошқа металл оксидлари, сувда эримайдиган органик ва минерал — органик бирикмалардан ташкил топган юқори дисперс системалар) табиатига боғлиқ.

К. К. Гедройц ўзининг кўп йиллик ишлари натижасида тупроқдаги ионлар ион алмашинув адсорбцияда фақатгина катионларгина ўрин алмашишини аниқлади. Шунинг учун ҳар қандай тупроқнинг адсорбция хоссасини мукаммал ўрганиш унинг унумдорлигини оширишдаги омиллардан биридир.

Сувнинг қаттиқлиги ундаги кальций ва магний тузларини ион алмашиниш адсорбцияси ёрдамида камайтиради. Бу процесс учун адсорбент сифатида табиий силикат (цеолит, глауконит)лар ва сунъий ишқорий металлларнинг алюмосиликатлари ишлатилади. Улар пермутитлар дейилади.

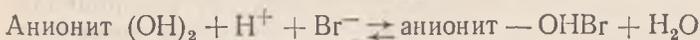
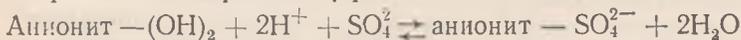


Пермутитлар ёрдамида сувнинг қаттиқлиги камайтиради, аммо сувни катион ва анионлардан тўлиқ тозалаб бўлмайди. Сувни ка-

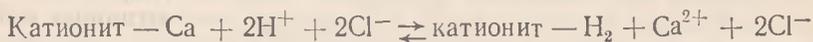
тион ва анионлардан тўлиқ тозалаш мақсадида кейинги йилларда ион алмашинув смолаларидан фойдаланилади. Бундай смолалар асосан юқори молекулали углеводород бирикмаларига ҳар хил группа ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$) лар киритиш билан олинади. Смолалар ўз хусусиятига кўра иккига бўлинади: катионитлар ва анионитлар. Катионитларнинг сирт қисми манфий зарядга эга бўлиб, ўзига фақат катионларни қабул қилиб, эритмага водород катионларини чиқаради:



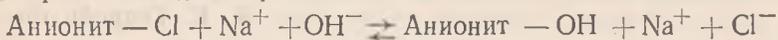
Анионитлар эритмадан ўзига фақат анионларни қабул қилиб, гидроксил ионларини чиқаради:



Катионитни қайтадан тиклаш (регенерация қилиш) мақсадида сульфат ёки хлорид кислоталарнинг 5% ли эритмаси билан ювилади.



Анионитлар қайтадан тиклаш мақсадида ўювчи калий ёки ўювчи натрийнинг 5% ли эритмаси билан ювилади.



Сувни ион алмашинувчи смолалар ёрдамида тозалаш халқ хўжалигининг кўп тармоқлари (қанд, ичимликлар, химиявий реактивлар, дори препаратлари ишлаб чиқариш)да, айниқса, юқори босимда ишлайдиган сув қозонлари учун катта аҳамиятга эга.

Адсорбция ҳодисаси ҳозирги замон хроматографиясининг асосини ташкил этади.

Хроматографик метод кейинги йилларда халқ хўжалигининг турли тармоқларида — қишлоқ хўжалигида, химияда, медицинада, биологияда, газ, нефть ва химия саноатларида кенг қўлланилмоқда.

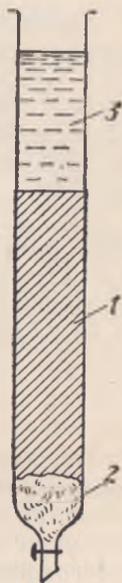
Моддаларни тозалаш ва ажратишнинг хроматографик усулини 1903 йилда машҳур рус олими М. С. Цвет кашф этган. Бу усул ўсимлик ва тирик организм таркибида учрайдиган мураккаб табиий бирикмалар — витаминлар, оқсиллар, антибиотиклар, углеводлар, глюкозидлар, алкалоидлар, фосфолипидлар, флаванидлар ва бошқаларни ажратиб олишда, тозалашда кенг ишлатилмоқда.

Хроматографик анализ — аралаш моддаларни тозалаш ва ажратишнинг физика-химиявий усули бўлиб, аралашмаларнинг адсорбент (қўзгалмас фаза) юзасида ютилиши ва эритувчида (қўзгалувчи фаза) турлича сурилишига асосланган. Хроматографик анализ асосан уч турга: ион алмашинувчи, адсорбцион ва тақсимланувчи хроматографияларига бўлинади.

Адсорбцион хроматография

Бу усулда аралашма моддаларни ажратиш ва тозалаш уларни адсорбент юзасида адсорбцияланиш (ютилиш) ва эритувчи билан десорбцияланиш (ювилиш) процесси турлича бўлишига асосланган.

Адсорбцион хроматография махсус хроматографик колонкаларда олиб борилади. Хроматографик колонка ўрнида (тозаланиши керак бўлган модданинг миқдорига қараб) турли ўлчамдаги шиша трубкалар ишлатилади (61-расм). Трубка тубига озгина пахта жойлаштирилиб, вертикал ҳолатда штативга ўрнатилади. Сўнгра колонканинг $\frac{2}{3}$ ёки $\frac{3}{4}$ қисми бир хил ўлчамдаги маълум адсорбент билан тўлдирилади. Хроматографияда адсорбент сифатида асосан алюминий оксид, силикагель, гилмоя кукуни, целлюлоза, полиамид ва бошқалар ишлатилади. Кўпинча моддаларни хроматографик колонкаларда ажратишда махсус «хроматография учун» деб белгиланган турли маркадаги алюминий оксид ва силикагеллар ишлатилади. Бундай адсорбентлар ишлатилишидан олдин тешиклари 0.25 мм ли элакдан ўтказилади. Адсорбент ва хроматография учун танланган эритувчи колбага солиниб, яхшилаб чайқатилади. Сўнгра ҳосил қилинган алюминий оксиднинг суспензияси колонкага оздан қуйилади ва адсорбентни яхши жойлаштириш учун колонка вақти-вақти билан қалин вакуум каучуги билан уриб турилади. Колонка деворига ёпишган адсорбент эса эритувчи билан ювиб туширилади, адсорбент сиртига озроқ шиша пахта жойлаштирилади. Шу тарзда колонка адсорбент билан тўлдирилгандан сўнг тозаланилиши лозим бўлган аралашма эритма ҳолида ёки алюминий оксид билан аралаштирилган ҳолатида колонкага аста-секин солинади, колонка эритувчи билан ювилади. Колонкадан эритувчининг оқиб ўтиш тезлиги жўмрак ёрдамида бошқариб турилади. Бунда колонкадан оқаётган эритувчининг тезлиги минутига 30—40 томчидан ошмаслиги керак. Ювилиш натижасида моддалар адсорбент устуни — хроматографик колонканинг юқори қисмидан пастга сурилиб, моддалар аралашмаси бир-биридан ажралиб, ҳалқалар ҳосил қила бошлайди. Шу тарзда моддалар олдинма-кейин эритувчи билан бирга ювилиб тушади. Бу ювилиб тушаётган моддалар эритмаси элюатни фракцияларга бўлиб йиғилади ва ҳар қайси фракция алоҳида-алоҳида текширилади. Агарда хроматография учун ишлатилаётган элюат — эритувчи колонкада қолган моддани ювиб чиқара олмай қолса, у ҳолда элюотроп қаторида бу эритувчидан кейин келган эритувчи қўлланилади. 14-жадвалда адсорбентга адсорбиланган (ютилган) моддаларни ювиб чиқа-



61-расм. Хроматографик колонка.

1 — адсорбент, 2 — пахта, 3 — эритувчи.

риш хусусиятига кўра эритувчилар олдинма-кейин бир қаторга жойлаштирилган. Бу қатор эритувчиларнинг элюотроп қатори дейилади. Энг кучли адсорбланган моддалар кўпинча этил ёки метил спирт билан ювилади.

14-жадвал

Эритувчиларнинг элюотроп қатори

Петролей эфир Циклогексан Углерод сульфид Углерод IV-хлорид Дихлорэтилен Бензол	Хлороформ Этил эфир Тетрагидрофуран Этилацетат Ацетон Метил этил кетон n-бутил спирт	Этил спирт Метил спирт Сув Сирка кислота Пиридин
--	--	--

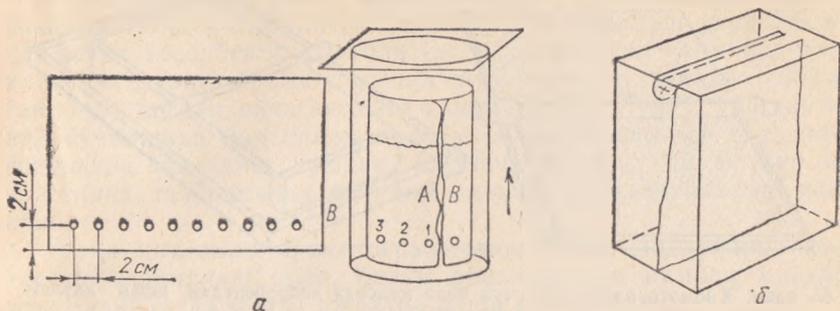
Хроматография усулда ажратилаётган аралашма рангли моддалардан иборат бўлса, танланган эритувчида ювилганда колонкада турли баландликда ҳар хил рангли ҳалқалар ҳосил бўлади. Шунинг учун бундай ҳолларда яна эритувчи билан ювиш тўхта-тилиб, колонканинг рангли ҳалқалар ҳосил қилган қисмлари кескич билан кесиб олинади ёки эҳтиётлик билан секин тушириб олинади.

Шу усул билан М. С. Цвет биринчи бўлиб, ўсимлик баргига яшил ранг берувчи пигментларни аниқлаб, улар асосан тўрт хил модда — хлорофилл β (сарғиш-яшил), хлорофилл α (яшил кўк), ксантофилл (сарғиш) ва каротин (сарик)дан ташкил топганлигини ва уларнинг рангини аниқлади.

Қоғоз хроматографияси

Тақсимланиш хроматографиясининг бу тури мураккаб аралаш моддалар (оқсиллар, углеводлар, гормонлар ва бошқа табиий бирикмалар)ни анализ қилишда кенг қўлланилади. Бу хроматография учун махсус филтер қоғозлардан фойдаланилади, қоғоз хроматографиясида, қоғозда доимо адсорбцияланган ҳолда бўлган сув сурилмайдиган фаза, қоғознинг ўзи эса адсорбент вазифасини бажаради. Олдиндан сув билан тўйинтирилган эритувчилар ёки эритувчилар аралашмаси ҳам суртувчи фаза ҳисобланади.

Қоғоз хроматографиясини эритувчининг йўналишига қараб юқорига сурилувчи, пастга сурилувчи (62-расм), икки томонлама ҳамда горизонтал — айланма хроматография турлари бор. Қуйида биз амалда кенг қўлланиладиган юқорига сурилувчи қоғоз хроматографиясининг иш техникаси билан танишиб чиқамиз. Махсус хроматографик қоғоз эни хроматография учун ишлатиладиган цилиндрнинг диаметридан бир оз кичик, бўйи 40—60 см оралигида қирқиб олинади ва қоғознинг пастки қисмидан 2—3 см юқорида қалам билан горизонтал чизиқ чизилади. Сўнгра қоғоздаги бу чи-



62- расм. Қоғоз хроматография учун ишлатиладиган асбоблар:

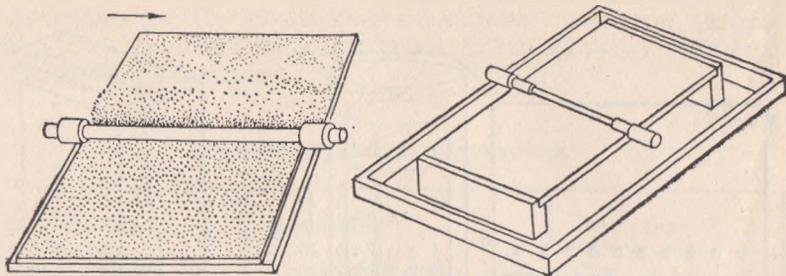
а) юқорига сурилувчи хроматография, б) пастга сурилувчи хроматография учун.

зиққа (2—2,5 см оралиқда) текшириляётган аралашмаларнинг эритмаларидан ва шу аралашма бўлиши тахмин қилинган аниқ моддадан ёки тоза моддалар эритмасидан кичкина шиша капилляр ёрдамида бир печа томчи томизилади. Қоғоз қуритилиб ичда эритувчи ёки эритувчилар системаси бўлган махсус хроматография учун ишлатиладиган цилиндрга туширилиб, қоғоз цилиндр деворларига тегмайдиган қилиб шиша илгичга илиб қўйилади. Қоғознинг моддалар аралашмаси томизилган доғлардан пастроқ қисми эритувчи системага тегиб, эритувчи қоғозга шимилади ва маълум баландликка кўтарилгач, хроматограмма камерадан олинади ва эритувчи етиб борган юқори чегара — фронт белгиланади. Шундан кейин қоғоз қуритилиб, пульверизатор ёрдамида махсус ташлаб олинган ранг берувчи моддалар билан ишланади. Бунинг натижасида хроматографик қоғозда ҳар хил рангли «доғлар» ҳосил бўлиб, у хроматограмма деб аталади. Хроматограммада ҳосил бўлган доғлар тезда қалам билан доира шаклида белгилаб олиниши керак, чунки вақт ўтиши билан бу доғлар йўқолиши мумкин. Текшириляётган тоза модда ёки моддалар аралашмасини ҳосил бўлган хроматограммада идентификациялаш мақсадида шу моддалар учун ишлатилган эритувчилар системасидаги тақсимланиш коэффициентини (K) дан фойдаланилади. Тақсимланиш коэффициенти K қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$K = \frac{a}{b}$$

бунда a — модда томизилган нуқта (старт)дан доғ марказигача бўлган масофа, b — старт чизигидан эритувчи фронтгача бўлган масофа.

Маълум бир эритувчи системасида аниқланган K нинг қиймати қайси моддага тўғри келиши тоза моддалар учун тузилган маълум жадвалдан топилади. Лекин K нинг қиймати қўлланиляётган эритувчилар системасига, температурага, қоғознинг турига, томи-

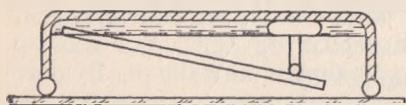


63- расм. Хроматографиялаш учун ойна юзасида адсорбентдан юпқа қатлам тайёрлаш.

зилган модданинг миқдорига ва бошқа омилларга боғлиқ. Шунинг учун қоғоз хроматографияда моддаларни идентификациялаш маълум моддалар — «гувоҳлар» иштирокида олиб борилади (63-расм).

Юпқа қатламда хроматография

Ҳозирги вақтда синтетик, айниқса, табиий моддаларни анализ қилишда хроматографиянинг анча қулай ва тез бажариладиган усули юпқа қатламда хроматографиялашдир. Бу усулнинг афзаллиги шундаки, бунда химиявий реакцияларнинг боришини контрол қилиш, колонка ёрдамида ажратилаётган мураккаб аралашмаларни айрим компонентларга ажралишини кузатиш ва хро-



64- расм. Юпқа қатламда хроматографиялаш учун ишлатиладиган эксикатор.

мографик пластинкаларни тезда тайёрлаб, моддаларни тезроқ идентификациялаш мумкин. Моддаларни юпқа қатламда бир марта хроматографиялаш учун 10—30 минут вақт керак, холос.

Бу хроматографиянинг иш техникаси дастлаб турли ўлчамдаги

(8 x 15; 10 x 20 ва ҳоказо) шиша пластинкаларда юпқа адсорбент қатламини ҳосил қилишдан бошланади. (63- расм) Бунинг учун шиша пластинка устида адсорбентлардан (алюминий оксид, силикагель ва ҳоказо) бирини олиб, унинг устидан махсус юпқа қатлам ҳосил қилувчи асбоб юргизилади. Сўнгра шиша капилляр ёрдамида текшириляётган модда эритмасидан юпқа қатлам ҳосил қилинган пластинкага бир неча томчи томизилиб, пластинка махсус эритувчилар системаси солинган эксикаторга туширилади (64- расм). Эритувчи пластинкадаги адсорбентнинг барча юзасига шимилгандан сўнг хроматограмма эксикатордан олинади ва қуритилиб, иод буғлари ёки бошқа ранг берувчи модда эритмалари билан ишланади. Бу усулда тайёрланган юпқа қатлам ойна юзасида ёпишмаган юпқа қатламли хроматография дейилади, юпқа қатлам кўпинча тез бузилади.

Шунинг учун кўпинча ойна юзасида адсорбент мустақкам ёпишган юпқа қатламли хроматография қўлланилади. Бундай ёпишган юпқа қатламли пластинкаларни тайёрлаш учун 5% гипс қўшилган адсорбентнинг сувли суспензияси ҳосил қилиниб, махсус каток («ғалтак») ёрдамида юпқа қатлам ҳосил қилинади. Тайёрланган юпқа қатлам ойна юзасига яхши ёпишган бўлиб, уни ҳар қандай йўналишда бир томонлама ёки икки томонлама хроматографиялашда ишлатиш мумкин. Кўпинча бу усул билан бир неча пластинка тайёрланади ва улар алоҳида эксикаторларда сақланади.

Юпқа қатламда хроматографиялаш билан моддаларни фақат идентификациялаш эмас, балки аралашмадан камроқ миқдорда тоза индивидуал модда ажратиш олиш ҳам мумкин.

Газ-суюқлик хроматографияси

Хроматографиянинг бу усули асосан 1950 йиллардан қўлланила бошлади. Кейинги йилларда биологияда, химияда ва халқ хўжалигининг кўпгина тармоқларида бу усул ёрдамида моддалар сифат ва миқдор анализ қилинмоқда. Бу хроматографияда текшириладиган мураккаб моддалар, асосан, газ ҳолатида ва суюқлик фазалари орасида тақсимланади. Суюқ фазадаги моддалар миқдорининг газ фазасидаги моддалар миқдорига бўлган муносабатига кўра аниқланаётган моддалар компонентларга ажратилади.

Хулоса қилиб айтганда, адсорбция ҳодисаси табиатда кенг тарқалган. Чунки, газлар, суюқликлар, қаттиқ моддалар ўзаро туқнашганда адсорбция ҳодисаси содир бўлади. Тирик организм (ўсимликлар, инсон ва ҳайвонот олами)нинг яшаш жараёнида содир бўладиган процессларнинг ҳаммасида адсорбция ҳодисаси юз беради. Масалан, катта ёшли одамнинг 1мм³ қонида 5000 000 га яқин эритроцит дончалари бўлиб, аминокислоталарни ва бошқа моддаларни адсорбциялаб ташиб юради.

XIV б о б. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАР ҲОЛАТИНИНГ ЎЗГАРИШИ

Одатдаги коллоид системалар молекуляр эритмалардан фарқ қилиб, заррачалар билан дисперс муҳит ўртасида чегара сиртга эга бўлгани учун гетерогендир. Шу сабабдан бундай системалар термодинамик ва агрегатив беқарордир.

Коллоид системаларнинг барқарорлиги ва коагуляцияси геологияда, деҳқончиликда, биологияда ва техникада муҳим аҳамиятга эга.

Коллоид ва дисперс системаларда ўз-ўзича борадиган процесслар мавжуд бўлиб, бундай процесс натижасида системанинг эркин

сирт энергияси, яъни фазалар ўртасидаги сирт камаяди. Коллоид заррачаларнинг молекуляр кучлар таъсирида ўзаро бирлашиб йириклаша бориш процесси коагуляция дейилади. Коагуляция процесси баъзи коллоидларда жуда тез, баъзиларида эса анча узоқ вақт давомида содир бўлади.

Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландауларнинг коагуляция назариясига кўра броун ҳаракати натижасида коллоид заррачалар ўртача 10^{-7} м гача яқинлашади. Заррачаларнинг бундан ҳам яқинлашишига икки заррача сиртлари орасидаги сувнинг ажратиш босими (раклинивающее давление) ҳалал беради. Агар заррачалар энергияси ажратиш босимини енгиш учун етарли даражада катта бўлса, заррачалар оралгин уларнинг диаметрига тенг бўлган 10^{-8} — 10^{-8} см) даражада яқинлашганда улар орасида тортилиш кучи устун келади ва заррачалар ўзаро бирлашади.

Бир-бири билан тўқнашишларнинг ҳаммаси ҳам заррачаларни йириклаштиравермайди. Шунинг учун кўпгина золлар барқарор бўлади. Агар коллоид заррачаларнинг заряд миқдори камайтирилса, бундай заррачалар осон ва тез коагуляцияланади.

Гранула заряди ноль бўлган коллоид заррачалар, яъни изоэлектрик ҳолатдаги заррачалар энг тез коагуляцияланади. Гранула заряди бўлмаган, яъни заряди нолга тенг бўлган заррачаларнинг диффузион қаватида қарши ионлар бўлмайди, бу деган сўз уларда сув қават бўлмайди, демакдир. Полидисперс золлар монодисперс золларга қараганда тез коагулланиши ва бу процессга заррачаларнинг формаси таъсир этиши аниқланди. Таёқсимон заррачалари коллоид эритмада жуда тез коагуляцияга учрайди.

Йирик агрегатлар оғирлик кучи таъсирида идиш тубига чуқа бошлайди. Бу ҳодисага седиментация дейилади. Седиментация тезлиги заррачаларнинг ўлчамига ва зичлигига, зарядига, эритманинг қовушоқлигига боғлиқ. Седиментацияни тезлатиш учун центрифугалардан фойдаланилади. Уларда ҳосил қилинадиган марказдан қочма кучлар таъсирида заррачаларнинг чуқиши тезлашади. Сведберг ва бошқалар ультрацентрифуга ёрдамида кўпгина оқсилларнинг ва органик бирикмаларнинг молекуляр массасини аниқладилар.

Коагуляция икки босқичдан иборат: яширин коагуляция ва очиқ коагуляция. Яширин коагуляцияда золдаги бирор ўзгаришни кўриш асбобсиз кузатиб бўлмайди. Очиқ коагуляцияда дисперс фаза заррачаларининг агрегатлар ҳосил қилиш процессини визуал кўриш мумкин.

Лиофоб золлар қисқа яширин коагуляция босқичи билан характерланади. Юқори молекуляр бирикмаларнинг яширин коагуляция даври узоқ вақт давом этиши мумкин. Кўпинча юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида яширин коагуляция очиқ коагуляцияга ўтмайди ёки ивиқ ҳосил бўлиши билан тугалланади.

Коагуляция содир бўлишига температуранинг ортиши, узоқ давом этадиган диализ, электролит қўшиш, турли механик таъсир-

лар (аралаштириш, чайқатиш), кучли совитиш, ультрацентрифугалаш, концентрлаш, электр токи ўтказиш, золга бошқа золь қўшиш, баъзан золларда борадиган химиявий реакциялар таъсири сабаб бўлади.

Амалда кўпинча коллоид эритмаларга турли электролитлар қўшиш йўли билан коагуляцияланади.

Гидрофоб золларнинг электролитлар таъсиридан коагуляцияси

Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландау назариясига кўра дисперс фаза заррачалари ўртасидаги молекуляр тортишиш кучлари уларнинг ўзаро тартилиш кучларидан устун келганда коагуляция содир бўлади.

Коллоид эритмага электролит қўшиш натижасида ионларнинг диффузия қавати сиқилади. Электролитнинг концентрацияси қанча юқори ва унинг ионлари қанча катта валентликка эга бўлса, бу сиқилиш шунча кучли бўлади.

Қарийб барча электролитлар, агар улар етарли миқдорда қўшилса, коллоид эритмаларни коагуляциялайди. Турли электролитлар концентрациялари ўзининг коагуляциялаш таъсири билан бири-биридан фарқ қилади. Коагуляция бошланиши учун золда электролитнинг минималъ концентрацияси бўлиши керак. Коагуляция ҳосил қилиш учун керак бўладиган электролитнинг энг кичик концентрацияси коагуляция пороги (чегараси) дейилади ва у ммоль/л билан ифодаланади. Одатда коагуляция пороги коллоид эритманинг лойқаланиши, рангининг ўзгариши ва бошқа хоссаларига кўра аниқланади.

Коллоид заррача сиртининг зарядига қарама-қарши зарядли ионлар таъсиридан коллоид эритмаларнинг коагуляцияланиши тажрибадан аниқланган. Мусбат зарядланган золлар электролитнинг анионлари, манфийлари — электролитнинг катионлари таъсирида коагуляцияланади. Электролитнинг коагуляциялаш таъсири ион-коагулятор зарядининг ортиши билан ортади. Бошқача айтганда, юқори зарядли ион-коагулятор кичик зарядли ион-коагуляторга қараганда анча паст концентрацияда коагуляциялайди.

Шульце — Гарди қондасига кўра, коагуляцияловчи ионнинг валентлиги катта бўлса унинг коагуляция пороги кичик бўлади.

Масалан, K^+ ва Ba^{2+} ва Al^{3+} ларнинг хлорли тузларини манфий зарядланган As_2S_3 золига қўшиш билан коагуляция бораётган катионларнинг коагуляция пороглари:

$$C_{KCl} : C_{Ba^{2+}Cl_2} : C_{AlCl_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093 \text{ (ммоль/л)}$$

ёки алюминийнинг коагуляция пороги деб олинса:

$$C_K^+ : C_{Ba^{2+}} : C_{Al^{3+}} = 540 : 7,4 : 1$$

Манфий зарядли As_2S_3 ва мусбат зарядли $Fe(OH)_3$ золларининг турли электролитлар таъсирида коагуляция пороглари

As_2S_3				$Fe(OH)_3$			
Электролит	Коагуляцияловчи ион	Коагуляциянинг концентрация порогги, м моль/г	Na+га нисбатан коагуляциялаш қобилияти	Электролит	Коагуляцияловчи ион	Коагуляциянинг концентрация порогги, м моль/л	Вгга нисбатан коагуляциялаш қобилияти
NaCl	Na+	51,0	1	KBr	Br ⁻	12,5	1,0
KCl	K ⁻	49,5	1,03	KNO ₃	NO ₃ ⁻	12,0	1,04
MgCl ₂	Mg ²⁺	0,72	70,9	KCl	Cl ⁻	9,0	1,33
CaCl ₂	Ca ²⁺	0,65	78,5	K ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	0,205	60,1
AlCl ₃	Al ³⁺	0,092	554,0	K ₂ C ₂ O ₇ ²⁻	C ₂ O ₇ ²⁻	0,195	64,1

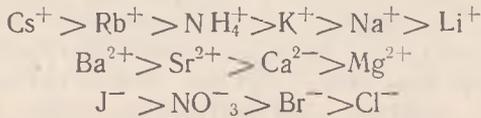
Мусбат зарядланган $Fe(OH)_3$ золини Cl^- ва SO_4^{2-} анионлари таъсирдан коагуляциясида бу анионлар калийли тузларининг коагуляция пороглари:

$$C_{Cl^-} : C_{SO_4^{2-}} = 9,0 : 0,205$$

ёки яхлитланганда

$$C_{Cl^-} : C_{SO_4^{2-}} = 44 : 1$$

Бир хил валентли ва бир хил зарядли ионларнинг коагуляция пороглари ҳам бир-биридан фарқ қилади. Бунда ионнинг ўлчамигина эмас, уларнинг гидратланиш даражаси ҳам роль ўйнайди. Ишқорий металллар, ишқорий-ер металллар ва анионларнинг коагуляциялаш хусусиятига кўра қуйидаги тартибда жойлаш мумкин:



Бундай қаторлар ионларнинг диотроп қатори дейилади.

Қуйидаги 15- жадвалда манфий зарядли As_2S_3 ва мусбат зарядли $Fe(OH)_3$ золларининг турли электролитлар таъсирдан коагуляция пороглари келтирилган.

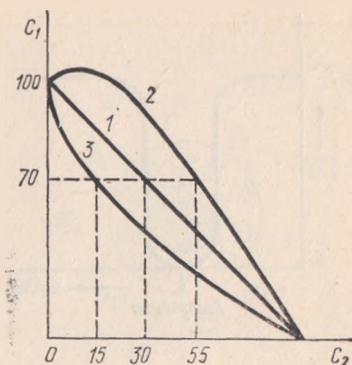
Гидрофоб золлар электролитлар аралашмаси таъсирдан ҳам коагуляцияланади. Бунда 3 хил ҳолат бўлиши мумкин: 1) қўшилаётган электролитларнинг коагуляциялаш қобилияти ўзаро қўшилади. Бу ҳодиса аддитивлик дейилади. 2) Бир электролит иккинчисининг коагуляциялаш қобилиятини камайтиради. Буни ионларнинг антагонизми дейилади. Бу ҳодиса турли валентликдаги ионлар аралашмаси учун хосдир. 3) Бир электролит иккинчиси-

нинг коагуляциялаш қобилиятини оширади. Бу ҳодиса ионларнинг синергизми дейилади.

65-расмда ҳар қайси координата ўқларига ҳар бир электролитнинг коагуляция концентрациялари берилган бўлиб, бошқа электролит қўшилмасдан бир ўзининг тез коагуляциялаш қобилияти 100% деб қабул қилинган. Аддитивликда, масалан, бир электролитдан коагуляция концентрацияси қийматидан 70% қўшилган, иккинчи электролитдан эса 30% миқдорда қўшилса (умумийси 100%) золь коагуляцияланади. Аддитивлик графикда тўғри чизиқ билан ифодаланади.

Антагонизмда, айтайлик бир электролитдан 70% қўшилса, иккинчисидан 30% эмас, унда кўпроқ, масалан, 55% қўшиш керак. Шундай қилиб, концентрациялар йиғиндиси 100% дан ортиқ бўлади.

Золлар коагуляцияланганда кўпинча синергизм ва антагонизм ҳодисалари содир бўлади. Аддитивлик ҳодисаси кам учрайди.



65-расм. Электролит аралашмаси таъсиридан коагуляция:

1 — аддитивлик, 2 — антагонизм, 3 — синергизм C_1 , C_2 — икки электролитнинг концентрацияси (%).

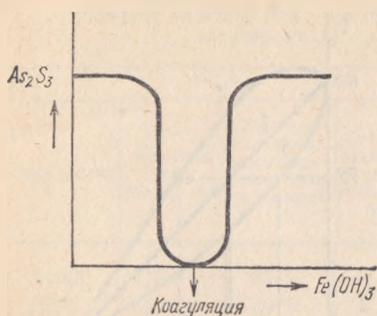
Коллоидларнинг ўзаро коагуляцияси

Электролитлардан ташқари, бир коллоид эритмага қарама-қарши зарядли иккинчи коллоид эритманинг маълум миқдорда қўшилиши натижасида ҳам коагуляция юз беради. Бу ҳодиса ўзаро коагуляция дейилади. Масалан, мусбат зарядланган $Fe(OH)_3$ золи манфий зарядли As_2S_3 қўшиш билан коагуляцияга учрайди. 16-жадвалда 0,56 мг As_2S_3 гидрозоиға турли миқдорда $Fe(OH)_3$ гидрозои қўшиш натижалари берилган.

16-жадвал

$Fe(OH)_3$ ва As_2S_3 эритмаларининг ўзаро коагуляцияси

Қўшилган $Fe(OH)_3$ миқдори, мг	Тажриба натижаси	Коллоид аралашманинг заряди
0,8	коагуляция йўқ	—
3,2	озроқ лойқаланиш	—
4,8	кучли лойқаланиш	—
6,1	тулиқ коагуляция	0
8,0	тулиқ эмас коагуляция	+
12,8	озроқ лойқаланиш	+
20,8	коагуляция йўқ	+



66- расм. Лифоб коллоидларнинг ўзаро коагуляцияси.

66- расмда As_2S_3 золи концентрациясининг $Fe(OH)_3$ золи қўшиш билан ўзгарши келтирилган.

Коллоидларнинг ўзаро коагуляцияси табиатда ва технологик жараёнларда кенг тарқалган. Масалан, ўзаро коагуляция денгиз ва дарё сувларининг ўзаро аралашуви вақтида содир бўлади. Бунда денгиз сувидаги туз ионлари дарё сувининг зарядланган заррачалари сиртида адсорбцияланиб, уларнинг коагуляцияси содир бўлади. Шу сабабдан дарёнинг денгизга қўйилиш жойида кўп миқдорда чуқиндилар ҳосил бўлади ва дарё саёзланиб қолади.

Коллоидларнинг ўзаро коагуляциясидан ичиладиган сувларни тозалашда фойдаланилади. Бунинг учун сувдаги, кўпинча, манфий зарядли коллоид заррачалар сувга $Al_2(SO_4)_3$ қўшишдан ҳосил бўладиган мусбат зарядли $Al(OH)_3$ билан ўзаро коагуляцияланади ва сув филтрланиб тозаланади.

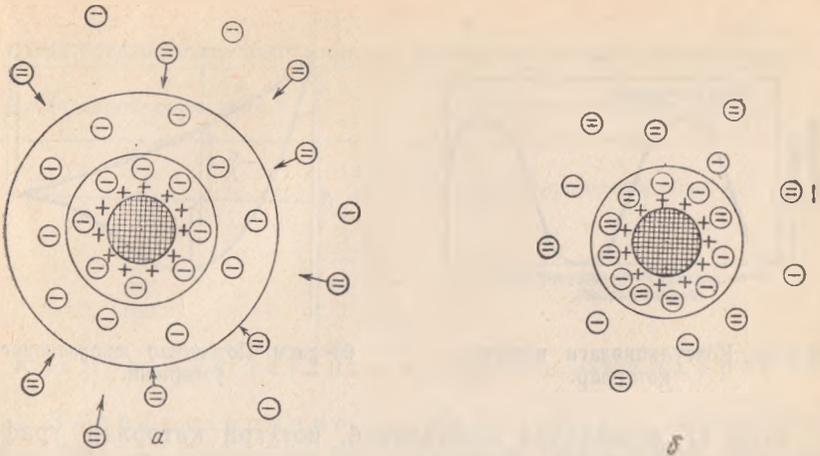
Коагуляция механизми

Гидрофоб коллоидлар изоэлектрик ҳолатда, яъни электронейтрал ҳолатда энг катта тезлик билан коагуляцияланади. 67- расмда икки зарядли электролит анионларининг мусбат зарядли коллоид заррачаларини коагуляциялаши кўрсатилган.

Расмдан кўринадик, диффузия қаватдаги манфий ионлар электролит таъсиридан адсорбция қаватга ўтади ва коллоид заррача зарядсизланади. Қўшилаётган электролитнинг концентрацияси қанча юқори ва коагуляцияловчи ионнинг заряди қанча катта бўлса, диффузион қават шунча кўп сиқилади ва коагуляция тезроқ боради. Бундан ташқари, бир вақтнинг ўзида коллоид заррача сиртида электролитнинг гранула зарядига қарама-қарши ионларнинг ҳам танлаб адсорбциялаш ҳодисаси рўй беради. Ионнинг заряди қанча юқори бўлса, унинг адсорбцияланиши шунча тез боради.

Коагуляция вақтида ион алмашиниш адсорбцияси ҳам содир бўлади. Бунда золга қўшилаётган электролитнинг ионлари адсорбцион қаватдаги қарши ионлар билан урин алмашинади. Ионларнинг адсорбцион қаватда йиғилиши ва адсорбцион қаватдаги қарши ионларнинг бир хил зарядли ва юқори валентли электролит ионлари билан ион алмашиниши дзета-потенциалини камайтиради.

Катта зарядли ионларнинг коллоид эритмага қўшилиши натижасида гранула электронейтралгина бўлиб қолмасдан, қайта зарядланиши мумкин. Бунда гранулалар ортиқча адсорбиланган



67- расм. Икки заряд анионли электролит қўшиш билан коллоид заррачаларнинг зарядсизланиши. *a* — коагуляция сошлангунча гранула мусбат зарядланган, *б* — гранула электронейтрал ҳолатда, коагуляция катта тезликда боради.

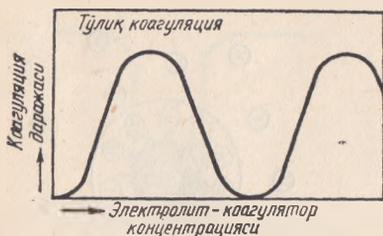
электролитнинг ионлари зарядига эга бўлиб, қайтадан барқарор коллоид эритма ҳолига келади. Қўшилаётган катта зарядли ионлари бўлган электролит концентрацияси ортиб бориши билан даставвал коагуляция содир бўлади. Концентрациянинг яна ортиши билан коллоиднинг барқарор зонасига алмашинади. Янада электролит қўша борилса, коллоид эритма қайтадан коагуляцияланади. Бунда дзета-потенциалнинг заряд ишораси ўзгаради. Бу ҳодиса золнинг қайта зарядланиши дейилади. Золга қўшиладиган электролит концентрацияси ошириб борилганда коагуляция содир бўлиши билан бўлмаслигининг алмашиб келиши коагуляция зоналари ёки нотўғри қаторлар дейилади.

Масалан, манфий зарядли платина золига FeCl_3 қўшиб борилса, платина золининг заряди камайиб, у коагуляцияланади. Қўшилаётган FeCl_3 нинг миқдори ортиб бориши билан платинанинг коллоид заррачалари қайта мусбат зарядланади ва у коагуляцияланмайди (17- жадвал).

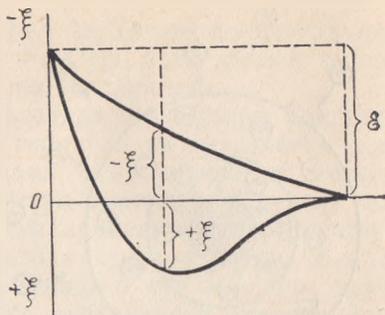
17- жадвал

Платина золининг FeCl_3 таъсиридан коагуляцияланиши

C_{FeCl_3} , ммоль/л	Коагуляция	Электрофорез вақтида золнинг ҳаракати
0,0208	содир бўлмайди	анодга томон
0,0577	»	»
0,0833	тўлиқ коагуляция	ҳаракат кузатилмайди
0,2222	»	»
0,3333	содир бўлмайди	катодга томон
6,6670	»	»
16,3300	тўлиқ коагуляция	ҳаракат кузатилмайди



68- расм. Коагуляциядаги нотўғри қаторлар.



69- расм. Потенциал ишорасининг ўзгариши.

Агар 17- жадвалдан фойдаланиб, нотўғри қаторлар графиги тузилса, у 68- расмда кўрсатилгандек кўринишга эга бўлади.

Платина золининг FeCl_3 таъсиридан коагуляцияланиши ва қайта зарядланиши 69- расмда келтирилган.

Расмдан кўринадики, коагулятор FeCl_3 нинг концентрацияси ортиб бориши билан дзета-потенциалнинг абсолют қиймати камая боради ва FeCl_3 нинг маълум концентрациясида дзета-потенциал нолга тенглашади. FeCl_3 нинг миқдори яна оширилса, дзета-потенциалнинг ишораси ўзгаради ва у максимумдан ўтиб сўнгра камая боради.

Коагуляция кинетикаси

Коагуляция процесси бир дақиқадагина юз бермасдан, маълум вақт оралиғида содир бўлади. Шунинг учун коагуляция кинетикаси (тезлиги) тушунчаси қўлланилади. Коагуляция тезлиги заррачаларнинг вақт бирлиги ичида ўзаро бирикиш сони билан характерланиб, коллоид эритмаларнинг хоссаларидан бирининг, масалан, рангининг ва Фарадей—Тиндаль конуси равшанлигининг ўзгаришидан, эритманинг лойқаланиши ортишидан кузатилади.

М. Смолуховский назариясига кўра икки заррачанинг ўзаро бирикиб бир агрегат ҳосил қилиши коагуляциянинг бошланиши деб тушунилади. Бундай йириклашган заррачалар Броун ҳаракати натижасида бир заррача ёки ўзи каби йириклашган заррачалар билан тўқнашиб, катталашиб боради. Бу процесс эритмада седиментация бошлангунча давом этади. Смолуховский коагуляция тезлигини иккинчи тартибли химиявий реакцияларнинг тезлигига ўхшатади ва уни тегишли тенгламалар билан ифодалади. Одатда химиявий реакцияларда реакцияга киришган молекулалар қайтадан химиявий реакцияда иштирок этмайди. Коллоид заррачалар эса ўзаро бирлашгандан кейин ҳам бошқа заррачалар билан тўқнашиб, йириклашишни давом эттираверади.

Олтин гидрозолининг NaCl эритмаси таъсиридан коагуляцияланиш тезлиги

NaCl концентрацияси, ммоль/л	Коагуляцияланиш даври, сек
5	150
10	12
20	7,2
50	7,0
100	7,0
300	7,5
500	7,0

Коагуляция тезлиги қуйидаги омилларга боғлиқ:

1. Заррачаларнинг ўзаро тортишиш кучининг таъсир этиш радиуси. Бу радиус жуда кичик, яъни заррача ўлчамича ва турли коллоидларда турлича бўлади. Бу радиуснинг ортиши билан коагуляция рўй беради.

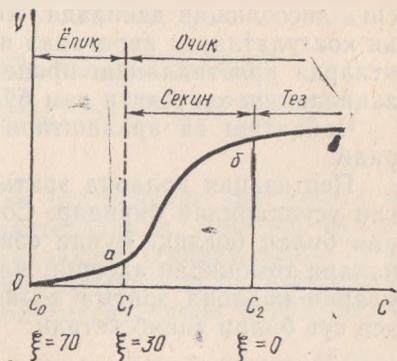
2. Броун ҳаракатининг тезлиги. Бу тезлик ортиши билан заррачаларнинг тўқнашиш сони ҳам ортади. Броун ҳаракатининг тезлиги диффузия тезлигига боғлиқ. Шунинг учун температуранинг ортиши коагуляцияни тезлаштиради.

3. Коллоид эритманинг концентрацияси. Ҳажм бирлигида заррачалар сони қанча кўп бўлса, уларнинг ўзаро тўқнашиш эҳтимоллиги ҳам шунча кўп бўлади ва бу, ўз навбатида, коагуляцияни тезлаштиради.

4. Электродитнинг концентрацияси. Қўшилаётган электродитнинг биринчи порциялари коллоид эритманинг диспердик даражасини ўзгартирмайди — коагуляция тезлиги нолга тенг. Электродит — коагуляторнинг концентрацияси коагуляция порогига етгандан кейин коагуляция тезлашади ва тез орада у маълум қийматга етади.

Мисол учун олтин гидрозолининг NaCl таъсиридан коагуляцияланишини кўрамиз.

Жадвалдан кўриниб турибдики, олтин золининг коагуляцияланиш тезлиги қўшилаётган электродитнинг концентрацияси маълум миқдорга етгунча тез бориб, кейинчалик эса концентрациянинг ортиши коагуляция тезлигига таъсир этмайди. Олинган бу натижалар координата ўқларига жойлаштирилса, 70-расмда кўрсатилган график келиб чиқади. Бунда абсцисса ўқига электродит-коагулятор концентрацияси, ордината ўқига коагуляция тезлиги қўйилган.



70-расм. Электродит концентрациясининг коагуляция тезлигига таъсири.

70-расмда $C_0 = 0$ нуқтада дзета-потенциалнинг қиймати 30 мв дан ортиқ. C_1 нуқта коагуляция порогига тўғри келади, бу нуқтада дзета-потенциалнинг қиймати 30 мв га тенг. Оа чизиги яширин коагуляция соҳасидир. а нуқтадан бошлаб, яъни электролит концентрацияси C_1 дан бошлаб очиқ коагуляция рўй бера бошлайди. аб чизиги секин коагуляция, бв чизиги тез коагуляция соҳасидир. Электролит концентрацияси C_2 га етганда электрокинетик потенциалнинг қиймати нолга тенг бўлиб қолади. Концентрациянинг C_2 дан бошлаб ўзгариши коагуляция тезлигига таъсир қилмайди.

Пептизация

Гидрофоб коллоидларнинг коагуляция маҳсулоти бўлган чўкмаларни ёки коагелларни маълум электролит таъсиридан яна қайтадан коллоид эритма ҳолига келтириш ҳодисасига *пептизация* дейилади. Масалан, коагуляцияланган $Fe(OH)_3$ золига $FeCl_3$ нинг сувдаги эритмаси таъсир эттирилса, қайтадан темир (III)-гидроксиднинг коллоид эритмаси ҳосил бўлади. Бу процесс коагуляцияга тескари бўлгани учун декоагуляция ҳам дейилади. Коагелъни золга айлантирувчи моддаларга пептизаторлар дейилади. Масалан, $FeCl_3$, $AlCl_3$ ёки HCl темир (III)-гидроксид коагелининг пептизатори вазифасини ўтади.

Коагуляция вақтида дзета-потенциалининг қиймати камайса, пептизация вақтида дзета-потенциалнинг қиймати ошади.

Пептизация процессида пептизаторнинг потенциал аниқловчи ионлари коагулят заррачалари томонидан адсорбцияланади ва заррача атрофида ион атмосфераси ҳосил бўлади. Натижада дзета-потенциал ортиб, заррачанинг гидратланиши кўпаяди. Критик потенциал қийматида бир хил зарядланган заррачаларнинг ўзаро итарилиш кучлари уларнинг ўзаро тортишиш кучидан ортиб кетади. Натижада коагель парчаланиб, заррачалар бир-биридан ажралади ва чўкма яна коллоид эритма ҳолига ўтади.

Коагулятнинг бутунлай коллоид эритма ҳолига ўтиш процесига диссолюция дейилади. Янгидан ҳосил бўлган коагулятлар эски коагулятларга қараганда яхши пептизацияланади. Эски коагулятларда кристалланиш процесси борган бўлиб, чўкманинг пептизацияланиш хусусияти кам бўлади.

Чайқатиш ва аралаштириш пептизация процессини тезлаштиради.

Пептизация коллоид эритмалар ҳосил қилишнинг кенг тарқалган усулларидан биридир. Совуннинг ювиш таъсири ҳам пептизация билан боғлиқ. Бунда совуннинг коллоид ионлари кир заррачалари томонидан адсорбцияланади ва бу заррачаларини зарядлаб, уларни коллоид эритма ҳолига ўтказилади. Зол ҳолига келган кир эса сув билан чиқиб кетади.

Лиофиль коллоидлар (юқори молекуляр бирикмалар) нинг коагуляцияси

Юқори молекуляр бирикмаларнинг (ЮМБ) эритмалари худди чин эритмалар каби термодинамик мувозанат шароитида агрегатив барқарордир. Чунки ЮМБ заррачалари электрик ва сольват (гидрат) қават билан ўралган бўлади. Бундай эритмаларни коагуляциялаш учун коллоид зарядини нейтраллаш билан бирга заррача атрофидаги суюқлик қаватини ҳам бузиш керак. ЮМБ нинг коагуляцияси типик лиофоб коллоидлар коагуляциясидан фарқ қилади. Лиофоб коллоидлар коагуляцияси электролит-коагулятор сз миқдорда қўшилганда ҳам содир бўлаверади. ЮМБ эритмаларни коагуляцияси учун эса юқори концентрацияли эритма (баъзида тўйинган эритма) қўшиш керак.

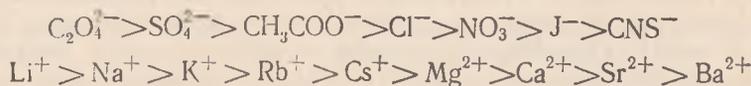
Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг юқори концентрацияли электролит таъсиридан ажралиб чиқишига тузланиш дейилади.

Тузланиш ҳодисасига Шульце — Гарди қондасини татбиқ этиб бўлмайди. ЮМБ эритмасига қўшилаётган электролит ЮМБ макромолекуласи атрофидаги сольват (гидрат) қаватни бузиб, унинг ўз ионлари сольватланади (гидратланади). Электролит қанча кўп қўшилса, ЮМБ заррачалари шунча десольватланади (дегидратланади).

ЮМБ эритмаларига электролит бўлмаган моддалар қўшилганда ҳам тузланиш содир бўлиши мумкин. Масалан, желатинанинг сувдаги эритмасига спирт ёки ацетон қўшилганда желатина тузланиши мумкин. Худди шунга ўхшаш, оқсилнинг сувдаги эритмасига спирт қўшилганда оқсил ажралади, каучукнинг бензолдаги эритмасига ацетон қўшилганда каучук ажралади.

Шундай қилиб ЮМБ нинг тузланишига ионларнинг заряд миқдори эмас, балки уларнинг гидратланиши ва коллоид дисперс заррачаларда адсорбцияланиш қобиляти роль ўйнайди.

Тузлаш таъсирига кўра катионлар ва анионларни қуйидаги лиотроп қаторга жойлаштириш мумкин:



Ионнинг лиотроп қатордаги ўрни шу ионнинг эритувчини бириктириб олиш ҳоссаи билан характерланади. Лиотроп қаторда чапдан ўнгга томон ионнинг сольватланиш (гидратланиш) даражаси камайиб боради. Ион қанча кўп эритувчини бириктирса, яъни у қанча кўп сольватланса (гидратланса), унинг ЮМБ ни тузланиш ҳоссаи шунча кучли бўлади.

Тузланишда анионлар катионларга кўра кўпроқ роль ўйнайди. Тузланиш процессига ЮМБ нинг айни эритувчиларда эрувчанли-

ги ҳам таъсир этади. Бу эрувчанлик қанча кам бўлса, тузланиш процесси тез ва тўлиқ содир бўлади. Полимернинг эрувчанлиги унинг молекуляр массасига ва макромолекула узунлигига боғлиқ бўлиб, полимернинг бу хоссалари қанча катта бўлса, унинг эрувчанлиги шунча кам бўлади.

Текширишлардан маълум бўлишича тузланиш натижасида ажратиб олинган ЮМБ ни электролитдан ювиб, қайтадан эритиш мумкин. Гель ҳолатида золь ҳолатига ўтувчи бундай коллоидларга қайтар коллоидлар дейилади. Маълум шаронда ЮМБ қайтмас ҳолда ҳам тузланиши мумкин. Юқори температура, концентранган кислота ва ишқорлар, ёруғлик энергияси таъсиридан ЮМБ, хусусан, оқсилларнинг қайтмас ҳолда чўкиш ҳодисасига денатурация дейилади. Денатурация натижасида полимер чўкибгина қолмасдан, унинг химиявий хоссаси ҳам ўзгаради. Масалан, денатурацияланган оқсиллар эрувчан бўлмайди, кўпинча бўкиш хоссасини ҳам йўқотади. Тузланиш процесси технологик процессларда, масалан, совун, бўёқлар, канифоль ва синтетик толалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Коацервация

Баъзида ЮМБ эритмаларининг температураси ва рН қиймати ўзгартирилганда ёки унга қуйи молекуляр модда қўшилганда коацервация ҳодисаси рўй беради. Бунда бир-биридан изоляцияланган макроскопик томчилар золдан ажралади. Ҳар бир томчи, ўз навбатида, ультрамикроскопик томчилар мажмуасидан ташкил топган бўлади. Йирикроқ томчилар ўзаро бирикиб, оддий кўз билан кўриш мумкин бўлган даражада йириклашади ва процесс системанинг икки қаватига ажралиши билан тугалланади. Коацервация процесси қайтардир. Уларнинг бу хусусияти электролит концентрациясининг камайиши, рН ва температуранинг ўзгариши билан юз беради.

Коацервация ҳодисаси қарама-қарши зарядли золлар, масалан, оқсил ва лецитин, оқсил ва нуклеин кислоталар ўзаро аралаштирилганда содир бўлиши мумкин. Ҳар хил зарядли золлар аралаштирилгандаги коацервация комплекс коацервация дейилади. Коацервация биологик процессларда — протоплазмада катта роль ўйнайди. Олимлардан Опарин назариясига қўра, дастлабки тирик организмларнинг пайдо бўлишида коацервация муҳим аҳамиятга эга бўлган.

Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг химиявий таъсири

Гидрофоб золлар оз миқдорда қўшилган электролит таъсиридан коагуляцияланади. ЮМБ эритмалари эса электролитлар таъсирига барқарордир. Гидрофоб золларга ЮМБ эритмалари қўшилса, гидрофоб золлар электролит таъсиридан коагуляцияланмайди. Бу ҳодисага ЮМБ нинг химиявий таъсири дейилади. Ма-

салан, олтиннинг гидрофоб золига оз миқдорда желатин қўшилса, олтин золи барқарор бўлиб қолади. Бу золга коагуляция порогидан ортиқча миқдорда электролит қўшилса ёки узоқ вақт сақланса ҳам коагуляцияга учрамайди.

Одатда лиофиль характердаги ЮМБ (сирт актив моддалар) химоявий таъсирга эга бўлади. Химоявий таъсир полимернинг ва гидрофоб золнинг табиатига боғлиқ. Химоявий таъсир олтин, рубин ва темир сонлари деган ўлчов бирликларида ўлчанади. Олтин сони деб 10 мл қизил рангли олтин золининг 1 мл 10% ли NaCl электролитига нисбатан барқарорлигини сақлаш учун қўшилиши керак бўладиган ЮМБ нинг миллиграмм миқдорига айтилади. Турли ЮМБ нинг химоявий таъсири турличадир.

10 мл 0,01% ли қизил конго (конгорубин) эритмасининг 1 мл 10% ли NaCl эритмасига нисбатан барқарор қилиш учун керак бўладиган ЮМБ нинг минимал миллиграмм миқдорига рубин сони дейилади. Кейинчалик олтин ва рубин сонлар ўрнига оддийроқ бўлган темир сони кўпроқ ишлатиладиган бўлди.

10 мл темир гидрозолининг 1 мл 0,005 н Na_2SO_4 эритмасига нисбатан барқарор қиладиган ЮМБ нинг минимал миллиграмм миқдорига темир сони дейилади.

Турли ЮМБ ларнинг олтин, рубин ва темир сонлари қуйидаги 19- жадвалда берилган.

19- жадвал

Химоявий таъсир

Юқори молекуляр бирикма	Олтин сони, мг	Рубин сони, мг	Темир сони, мг
Желатина	0,008	2,50	5,00
Натрий казеинат	0,01	0,40	—
Гемоглобин	0,25	0,80	—
Тухум альбумини	2,50	2,00	15,00
Гуммиарабик	0,50	—	20,00
Крахмал	25,0	20,00	20,00

Жадвалдан кўриниб турибдики, желатина ва натрий казеинат энг катта, крахмал эса энг кичик химоявий таъсирга эга. Зигмонди назариясига кўра химоявий таъсир механизми гидрофоб золь заррачалари билан ЮМБ заррачалари ўртасидаги ўзаро адсорбция билан тушунтирилади.

Каттароқ ўлчамдаги гидрофоб золь заррачаси ўз сиртида кичикроқ ўлчамли ЮМБ макромолекуласини сольват (гидрат) қавати билан биргаликда адсорбциялаб, лиофиль (гидрофиль) хоссасига эга бўлиб қолади. Натижада гидрофоб золь заррачалари ўзаро бирикиш, яъни агрегатлар ҳосил қилиш хоссасини йўқотади.

Коллоидларнинг химоявий таъсири инсон ва ҳайвон организмиде содир бўладиган қатор физиологик жараёнларда муҳим роль

ўйнайди. Масалан, қонда оқсиллар ва бошқа бирикмаларнинг химоявий таъсири камайиши натижасида буйракда, жигарда ва организмнинг бошқа аъзоларида тошлар ҳосил бўлиши мумкин.

Геллар ва уларнинг хоссалари

Кўпгина юқори молекуляр бирикмаларнинг, масалан агар-агар, желатина эритмалари ҳамда баъзи бир гидрофоб коллоид эритмалар — темир (III)-гидроксид, силикат кислота ва бошқалар маълум шароитда фазаларга ажралмаган ҳолда ивиқланиши ёки желатинланиши мумкин, бунда ҳосил бўлган маҳсулот ивиқ ёки гел дейилади. Ивиқлар ёки гелларда дисперс фаза заррачалари худди эритмалардаги каби эркин ҳаракат қила олмасдан ўзаро боғланган ҳолда бўлади. Бундай ўзаро боғланган мицеллалар оралиги дисперс фаза билан тулган бўлади. Шундай қилиб, ивиқлар ва геллар ички структуралар ҳосил бўлганлиги сабабли ўз оқувчанлигини йўқотган коллоид системалардир. Каучук, целлюлоид, елим, желатина, тўқимачилик толалари, хамир, нон, мармелад, баъзи минераллар (агат, опал) геллар жумласидандир.

Геллар ҳам золлар каби дисперсион муҳит характериға кўра гидрогеллар, алкогеллар ва бензогелларға бўлинади. Сууюқлиги оз ёки бутунлай қуруқ ивиқсимон моддаларға ксерогеллар дейилади. Масалан, плитка шаклидаги елим, крахмал, ун, печенье, қуриган нон. Жуда оз миқдорда (1—2%) қуруқ модда сақловчи ивиқлар ҳам мавжуд бўлиб, булар лиогеллар дейилади. Масалан, кисель, простокваша, совун ва совунсимон моддалар геллар жумласига киради.

Золларнинг коагуляцияси ва ЮМБ ларнинг электролит таъсиридан ажралиб чиқиши (тузланиши) натижасида ҳосил бўлган гелларға коагеллар дейилади. Бундай гелларда етарли миқдорда дисперс муҳит мавжуддир.

Геллар мицелла тузилишиға, боғланишлар характери ва мустақамлигиға кўра нозластик (мўрт) ва эластик гелларға бўлинади.

Нозластик геллар уларни ҳўлловчи ҳар қандай сууюқликни ўзига шимади. Бунда уларнинг ҳажми деярли ўзгармайди. Бундай геллар маълум миқдордаги сувини йўқотиб, ўзининг физикавий хоссасини ўзгартиради ва мўрт бўлиб қолади. Буларға SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 коллоид заррачалардан ҳосил бўлган геллар киради.

Эластик геллар уларни ҳўлловчи ҳамма сууюқликни эмас, унинг бир қисминини шимади. Шимилиш натижасида эластик гелларнинг ҳажми ортиб кетади, бу ҳодисаға бўкиш дейилади. Шунинг учун эластик геллар бўкувчи геллар деб ҳам аталади. Желатина, агар-агар, каучуклар эластик геллар жумласидандир.

Кўпинча бўкиш гелнинг бутунлай эриб кетишиға ҳам олиб келади. Бу ҳодисаға чексиз бўкиш дейилади. Каучукнинг бензинда, гуммиарабикнинг сувда эриши чексиз бўкишиға мисол бўла олади. Агар гел маълум миқдорда эритувчини шимса ва у эритма ҳосил

қилмаса, бундай бүкишга чекланган бүкиш дейилади. Масалан, желатиннинг совуқ сувда бүкиши.

Гел ҳосил бўлиш процессига коллоид заррачаларнинг ва ЮМБ ларнинг ўлчами ва шакли, температура, эритмадаги электролит концентрацияси ва вақт таъсир этади. Коллоид заррачалар қанча асимметрик ҳолда бўлса, эритмада дисперс фаза концентрацияси паст бўлганда ҳам гель ҳосил бўлаверади. Золда дисперс фаза ва эритмада ЮМБ концентрациялари қанча юқори бўлса гел шунча тез ҳосил бўлади. Масалан, 2% ва ундан юқори концентрацияли желатина эритмаси хона температурасида осонгина ивиқланади, 0,5% ва ундам кичик концентрациялиси эса айна температурада ивиқ ҳосил қилмайди.

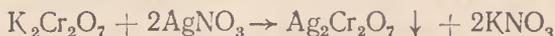
Температура оширилганда коллоид заррачаларнинг ЮМБ макромолекулаларининг пессиклик ҳаракатининг интенсивлиги ортishi натижасида улар ўртасидаги боғланиш сусаяди. Бу, ўз навбатида, фазовий тўрсимон каркаснинг мустақкамлиги камайишига олиб келади ва гель золга айланади.

Худди коагуляциядаги каби гель ёки ивиқ ҳосил бўлиш процессига электролит қўшиш катта таъсир қилади. Бунда дзета-потенциал камаяди, диффузион қават сиқилиб, мицеллаларнинг гидрат қавати камаяди. Натижада ички структуралар ҳосил бўлади.

Геллар ёки ивиқлар айрим қаттиқ моддалар хоссаларига эга. Уларда ўз шаклини сақлаш, эгилувчанлик ва эластиклик хоссалари сақланган. Бу хоссаларига кўра геллар эритмалар билан қаттиқ жисмлар оралигидаги ҳолатни эгаллайди.

Ивиқларда, худди эритмалардаги каби, турли химиявий реакциялар бориши мумкин. Аммо ивиқларда конвекцион оқимлар бўлмаганлиги учун бундай реакциялар ўзига хос характерга эга, яъни ивиқнинг ҳар хил қисмларида борадиган реакциялар бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда содир бўлади.

Агар реакция натижасида эримайдиган модда ҳосил бўлса, бу модда ивиқ ичида навбат билан келадиган ҳалқалар тарзида чука бошлайди. Бу ҳодисани олимлардан Лизеганг очгани учун ҳосил бўлган ҳалқалар Лизеганг ҳалқалари дейилади. Масалан, таркибида 0,12 г $K_2Cr_2O_7$ бўлган эритмада 3,5% ли желатинга гели тайёрланиб, у пробиркада ёки Петри косачасида ивиқлантирилади. Сўнгра бу ивиққа $AgNO_3$ нинг 8,5 процентли эритмасидан бир томчи томизилса, $Ag_2Cr_2O_7$ ҳалқалари ҳосил бўлади. Бу ҳодисанинг моҳияти шундаки, қўшилган $AgNO_3$ эритмаси ивиқ ичига диффузияланади ва $K_2Cr_2O_7$ билан бирикиб, чуқма ҳосил қилади:



Чуқма тушиш зонасига пастки қаватдан $K_2Cr_2O_7$ диффузияланади. Шунинг учун $AgNO_3$ пастки қаватга сурилганда бу қаватда $K_2Cr_2O_7$ нинг концентрацияси етарли бўлмасдан, у ерда чуқма ҳосил бўлмайди. Ундан ҳам пастроқда $K_2Cr_2O_7$ етарли миқдорда

бўлгани учун, бу қаватда чўкма иккинчи ҳалқа сифатида чўкади ва ҳоказо. Косачанинг четига ёки пробирка тубига яқинлашган сари диффузияланаётган AgNO_3 нинг концентрацияси камайиб, ҳалқалар сийраклаша боради. Бундай реакцияларга даврли ёки ритмик чўкиш реакциялари дейилади.

Тупроқ коллоидлари

Тупроқ коллоидларига шундай юқори дисперс системалар кирадики, бунда дисперс муҳит вазифасини тупроқ эритмаси, дисперс фаза вазифасини 10^{-7} дан 10^{-9} мк диаметрли тупроқ заррачалари бажаради. Тупроқ коллоидлари тоғ жинслари, минералларнинг майдаланишидан ва уларнинг шамол таъсиридан емирилишидан ҳамда тупроқда минерал ва органик моддаларнинг ўзаро реакциялари натижасида ҳосил бўлади. Тупроқ коллоидлари ҳақидаги таълимот, уларнинг тупроқнинг химиявий, физикавий хоссаларига ва тупроқ унумдорлигига таъсирини ўрганишда рус олими К. К. Гедройцнинг ишлари катта роль ўйнади. Тупроқ коллоидлари ўз табиатига кўра минерал, органик ва комплекс, яъни органик-минерал қисмларга бўлинади. Тупроқнинг минерал қисми, асосан кристаллик тузилишли иккиламчи минераллардан ва аморф моддалардан иборат. Органик тупроқ коллоидлари асосан гумус моддалар — гумин кислоталар, фульвокислоталар ва гуминлардир. Органик-минерал бирикмалар гумус моддаларнинг лой ва бошқа иккиламчи минераллар билан бирикмаларидан ташкил топган бўлади.

Тупроқ коллоидлари катта сиртга эга бўлгани учун ташқаридан газ, суюқлик буғлари ва турли ионларни адсорбциялаш хоссасига эга.

Тупроқ коллоидларида газларнинг адсорбцияси айни коллоидларнинг химиявий таркибига, уларнинг намлигига, газларнинг химиявий табиатига, температурасига ва босимига боғлиқ.

Тупроқ коллоидлари тупроқ эритмасидан турли ионларни, масалан, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , H^+ ва бошқаларни адсорбилайди. Бу процесс коллоид заррачалар сиртининг тулиқ тўйинишигача давом этади. Ионларнинг бундан кейинги адсорбцияси фақатгина адсорбиланадиган катионларнинг тупроқ эритмасидаги катионлар билан алмашилиши ҳисобига, яъни ион алмашилиш адсорбцияси ҳисобига содир бўлиши мумкин.

Катионларнинг адсорбциясида иштирок этувчи тупроқ коллоидларининг мажмуаси тупроқнинг ютувчи комплекси номи билан аталади. 100 г тупроқ томонидан адсорбиланадиган (ютиладиган) катионларнинг умумий миқдори унинг ютиш ҳажми ёки тупроқнинг алмашилиш ҳажми дейилади. Бу ҳажм 100 г тупроққа ҳисобланган катионнинг миллиграмм эквиваленти билан ўлчанади.

Тупроқлар ютувчи комплексини ташкил этувчи коллоидларнинг миқдори ва хоссаси ҳамда ўз ютиш ҳажми бўйича бир-биридан фарқ қилади. Масалан, қора тупроқ 100 грамнинг ютиш ҳажми $40 + 60$ мг-экв, торфники $60 + 100$ мг-экв, тупроқ гумусли моддалар-

нинг ҳажми юзлаб миллиграмм-эквивалентни ташкил қилади. Тупроқнинг сув ўтказиш, бўкиш хоссалари, структураси, тупроқ эритмасининг рН қиймати ва бошқа хоссалари адсорбиланган катионларнинг нисбатига боғлиқ. Масалан, кўпроқ миқдорда Na^+ ионларини ютган тупроқ юқори дисперслик ва ишқорли, бўкиш хоссаси юқори, сувни ёмон ўтказиш ва шу каби хоссаларга эга. Бундай тупроқни ишлаш оғир, уларда озуқа моддалар кўп бўлса ҳам кам ҳосил ҳисобланади. Адсорбиланган катионлар ичида Ca^{2+} кўп бўлса, бундай тупроқ яхши структурали, сувнинг заррачаларни парчалаши қийинроқ, сув ва ҳавони яхши ўтказиши, шунинг учун ҳосилдор ҳисобланади. Тупроқнинг химиявий хоссалари адсорбиланган катионларнинг таркибига ҳам боғлиқ. Масалан, агар тупроқда кўпроқ H^+ катионлари ютилган бўлса, бундай тупроқ кислотали дейилади. Тупроқ ютувчи комплексининг катионларни адсорбилаш процесси қайтардир. Адсорбиланган катионлар тупроқ эритмасидаги катионлар билан осон алмашишиш реакцияларига киришиши мумкин.

Тупроқ коллоидларининг анионларни адсорбилаш хоссаси катионларни адсорбилаш хоссасидан фарқ қилади. NO_3^- , Cl^- ионларини тупроқ адсорбиламайди, бу ионлар тупроқ эритмаси билан эркин ҳаракат қилаверади. Тупроқ PO_4^{3-} ионларини осон ютади. Кучсиз кислотали, нейтрал ва ишқорли тупроқларда PO_4^{3-} нинг адсорбиланиши натижасида эримайдиган ва кам эрийдиган кальций, темир ва аммоний фосфатлар ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, катионлардан фарқли ўлароқ, тупроқда анионларнинг ютилишидан қатор ҳолларда химиявий бирикмалар ҳосил бўлишига олиб келади ва шунинг учун бу процесс қайтмасдир.

Тупроқда кучсиз кислота тузлари бўлгани учун тупроқлар буфер хоссага эга. Турли тупроқларнинг буфер хоссалари ҳар хилдир.

Тиксотропия

Кўп геллар ва ивиқлар механик таъсирлар — аралаштириш, силкитиш натижасида суяқ қолга, яъни золь ёки полимерларда суяқ эритма ҳолига ўтади. Булар тинч ҳолатда қолдирилса, маълум вақтдан кейин қайтадан гель ёки ивиққа айланади. Ҳосил бўлган гелга ёки ивиққа яна механик таъсир этилса, улар қовушқоқлиги кам бўлган суяқ қолга ва эритмага айланади.

Гелнинг ёки ивиқнинг золь ва полимер эритмасига, золь ёки эритманинг қайтадан гель ёки ивиққа айланиши изотермик, яъни температура ўзгариши билан борадиган процесс бўлиб, буни тиксотропия дейилади (грекча тиксис — силкитиш, тропос — ўзгармоқ сўзларидан олинган).

Тиксотроп ўзгаришлар айни гель ёки ивиқ билан жуда кўп марта қайтарилиши мумкин. Тиксотропияни схематик равишда қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Тиксотропия ҳодисаси тупроқда, бентонит суспензияларида содир бўлади. Тиксотроп ўзгаришларда дисперс фаза заррачалари ўзаро қўшилиб йириклашмайди, яъни уларнинг дисперслик даражаси ўзгармайди. Дисперс фаза заррачалари асимметрик бўлган, яъни таёқчасимон ва пластинкасимон системаларда тиксотропия ҳодисаси кўпроқ намоён бўлади. Тиксотроп гелларнинг қовушоқлиги катта бўлгани учун броун ҳаракати суст боради ва дисперс фаза заррачаларининг учрашиш сони ҳамда улар орасидаги боғлашиш кучи кам бўлади. Бунинг натижасида аралаштирилганда ва силкитилганда тез бузиладиган структуралар ҳосил бўлади.

Тиксотропияни миқдоран характерлаш учун ивиқ, гелнинг ҳосил бўлиш тезлиги ва уларнинг мустаҳкамлиги аниқланади. Тиксотропияга температура, электролит қўшиш, эритманинг рН и таъсир қилади.

Тиксотропия ҳодисасидан техникада фойдаланилади. Нефть ва газ конларини бурғиладиган тиксотроп хоссасига эга бўлган лой эритмаси ишлатилади. Бундай эритма, биринчидан, бурғқудуқ деворларига ўтириб, уни мустаҳкамлайди ва деворларни емиришдан сақлайди. Иккинчидан, бурғиладиган натижасида ажраладиган тоғ жинслари эритмага аралашган ҳолда бўлиб, уларни қудуқ тубига чуқуртирмайди ва шу эритма билан юқорига чиқарилади.

Синерезис

Тиндирилган гел ва ивиқларда вақт ўтиши билан заррачалар агрегацияланади, қаттиқлиги ва эластиклиги ортади, гидратация ва ҳоказо билан боғлиқ бўлган ўзгаришлар содир бўлади. Геллар ва ивиқлар хоссаларининг бундай ўзгариш процесси қисман ёки бутунлай қайтмас ҳолда юз беради. Эскириш процессида геллар сиртида суюқлик томчилари ажрала боради ва бу томчилар қўшилиб, мунтазам суюқ фазани ҳосил қилади. Ивиқлар ва геллар икки фазага — дисперсион ва дисперс фазаларга ажралади. Системаларнинг ўз-ўзидан бундай ажралиши синерезис дейилади.

Синерезис натижасида ҳосил бўладиган суюқ фаза тоза эритувчи эмас, балки ўта суюлтирилган эритмадир. Ажралиб чиқадиган дисперс фаза эса кўп миқдорда эритувчига эга бўлган ивиқдир.

Синерезис ҳодисасини XIX аснинг 60 йилларида биринчи бўлиб Грэм кузатган. Кейинги 30 йилда бу ҳодиса С. М. Липатов бошчилигида совет олимлари томонидан ҳар томонлама ўрганилди. Бу олимларнинг кузатишларича, синерезис типик коллоидларда ва юқори молекуляр бирикмаларнинг ивиқларида, масалан, крахмал, желатина, қатиқ, каучук, вискоза ва турли бўёқларда юз беради.

Синерезис ўз-ўзича ва дисперс фазанинг эрувчанлигини камайтирувчи моддалар, масалан, электролитлар таъсирида содир бўлиши мумкин.

Геллар ва ивиқлар синерезис натижасида имобилизацияланган суюқликнинг бир қисмини сиқиб чиқаради ва ҳажми кичрая-

ди. Шу билан бирга гель қандай идишда бўлса, шу идиш шаклини эгаллайди. Бунда системанинг умумий ҳажми ўзгармайди. Юқори молекуляр бирикмаларнинг ивиқларида содир бўладиган синерезис процесси қайтардир. Синерезисга учраган системани иситиш билан система дастлабки ивиқ ҳолига қайтади. Бу моддаларнинг ана шу хоссасидан масалан, каша, пюре, нонларни юмшатишда фойдаланилади. Баъзида коллоидларнинг эскириши билан уларда турли химиявий процессларнинг бориши натижасида синерезис қайтмас ҳолда юз беради. Коллоидларда синерезис тезлиги турличадир. Бу тезлик температура кўтарилганда ва концентрация ортганда ортади. Баъзан гелнинг концентрацияси ортиши билан синерезис сусаяди, масалан, крахмал, агар-агар, ацетилцеллюлоза ва вискоза эритмалари.

Оқсилларнинг ивиқларида синерезис рН га ҳам боғлиқ. Желатина эритмасида синерезис изоэлектрик нуқтасида тезроқ юз беради.

Синерезисга ёт қўшилмалар ҳам таъсир қилади. Бу аралашмалар коллоид заррачаларнинг гидратланиш даражасини ўзгариши натижасида синерезисни тезлатади.

Синерезис амалда катта аҳамиятга эга. Кўпинча турмушда ва саноатда синерезис номақбулдир. Масалан, ноннинг қотиши, қандолатчилик маҳсулотлари — мармелад, желе, мева джемлари, карамелларнинг сувни йўқотиши. Синерезис лак, бўёқлар, целлулоид ишлаб чиқаришда, ацетат толалар ҳамда совун тайёрлашда кузатилади.

Тирик организмда ҳам синерезис рўй беради. Қариган сари организмда синерезис ва дегидратация содир бўлиши натижасида тўқималар қаттиқлаша боради.

ФЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТ

- В. А. Киреев. Краткий курс физической химии. М., «Химия», 1970.
- В. А. Киреев. Курс физической химии. М., «Химия», 1974.
- С. А. Балезин, Б. В. Ерофеев, Н. И. Подобаев. Основы физической и коллоидной химии. М., «Просвещение», 1975.
- Кульман А. Г. Физическая и коллоидная химия. М., Пищепромиздат, 1957.
- А. И. Болдирев. Физическая и коллоидная химия. М., «Высшая школа» 1974.
- П. И. Медведев. Физическая и коллоидная химия. М., Сельхозгиз, 1957.
- Л. А. Николаев, В. А. Тулупов. Физическая химия. М., «Высшая школа», 1967.
- И. Ф. Федулов, В. А. Киреев. Учебник физической химии. М., Госхимиздат, 1954.
- И. Р. Кричевский. Понятия и основы термодинамики. М., «Химия», 1970.
- С. С. Воюцкий. Коллоидная химия. М., «Химия», 1964.
- Ҳ. Р. Раҳимов. Физикавий ва коллоид химия. Тошкент, «Ўқитувчи», 1978.
- А. П. Писаренко, К. А. Поспелова, А. Г. Яковлев. Курс коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1969.
- А. Г. Пасинский. Коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1968.

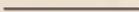
МУНДАРИЖА

Суз боши	3
Кириш	4
Физик химиянинг вужудга келиши ва ривожланиши	4
I б о б. Модданинг тузилиши	8
Модданинг агрегат ҳолати	8
Газ ҳолати	9
Модданинг қаттиқ ҳолати	13
Модданинг суюқ ҳолати	16
Сирт таранглик ва уни аниқлаш усуллари	17
Суюқликларнинг буғланиши ва қайнаши	19
Сув молекулаларининг тузилиши	21
Турли агрегат ҳолатдаги моддаларда химиявий буғланиш турлари	22
II б о б. Химиявий термодинамика ва термохимия асослари	24
Энергия ва унинг мавжуд бўлиш формалари. Термодинамика фани	24
Ўчки энергия ва энтальпия, уларнинг ўзгариши химиявий энергиянинг манбаидир	26
Термодинамиканинг биринчи қонуни	27
Термохимия	28
Термодинамиканинг иккинчи қонуни. Энтропия ва унинг ўзгариши	31
Термодинамик потенциаллар	33
Эркин ва боғланган энергия	35
Термодинамиканинг учинчи қонуни	35
Термодинамиканинг биологияда ва агрономияда қўлланилиши	36
III б о б. Эритмалар	37
Эриш процесси. Д. И. Менделеевнинг гидратлар назарияси	37
Суюлтирилган эритмалар. Осмотик босим ва Вант-Гофф қонуни	40
Эритувчи ва эритма устидаги босимнинг температурага қараб ўзгариши. Рауль қонуни	42
Электродитларнинг эритмалари	46
Электродитлар эритмаларида Вант-Гофф ва Рауль қонунларидан четланиш. Изотоник коэффициент	46
Электродитик диссоциланиш назарияси	47
IV б о б. Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги	47
Электролиз. Фарадей қонунлари	48
Ионларнинг ҳаракатланиш тезлиги ва уни аниқлаш усуллари	49
Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги	50

Кириш	52
Электр ўтказувчанлик, ионлар концентрацияси ва ионларнинг ҳаракатчанлиги орасидаги боғланиш. Кольрауш қонуни	52
Кучсиз электролитлар эритмаларининг диссоцилланиш даражасини ва кучли электролитлар эритмаларининг электр ўтказувчанлик коэффициентини электр ўтказувчанлик методи билан аниқлаш	54
Сувнинг электролитик диссоцилланиши	55
Кислота ва ишқорларни кондуктометрик титрлаш	57
Электр ўтказувчанлик методларининг агрономияда қўлланилиши	59
V б о б. Химиявий кинетика ва катализ	61
Гомоген ва гетероген реакциялар. Реакция тезлиги	62
Гетероген реакциялар кинетикаси	63
Химиявий реакцияларнинг кинетик классификацияси	65
Занжир реакциялар	67
Химиявий реакция тезлиги константасининг температурага боғлиқлиги	69
Активланиш энергияси	70
Катализ	72
Ферментлар катализаторлар сифатида	75
VI б о б. Химиявий мувозанат	77
Химиявий мувозанат ва массалар таъсири қонуни	77
Химиявий мувозанатнинг силжиши	81
Гетероген системалар учун массалар таъсири қонунининг татбиқи	82
Массалар таъсири қонунининг кучсиз электролитлар эритмаларига татбиқи	83
Кучли электролитлар назарияси	85
Кислота ва асосларнинг протолитик назарияси	87
Водород кўрсаткичи	88
Буфер эритмалар	90
Индикаторлар ва уларнинг хоссалари	92
Эритмаларнинг рН ини колориметрик усулда аниқлаш	93
Тузларнинг гидролизи	94
VI б о б. Электрохимия	97
Электр юритувчи кучлар	98
Гальваник элементлар ва уларнинг электр юритувчи кучи	100
Электр юритувчи кучни ўлчаш	102
Диффузион потенциал	104
Мембрана потенциали	105
Концентрацион элементлар	106
Оксидланиш-қайтарилиш (редокс) потенциаллари	107
Солиштириш учун ишлатиладиган электродлар	109
Индикатор электродлар	111
рН ни электрометрик (потенциометрик) усулда аниқлаш	113
Потенциометрик титрлаш	115
VII б о б. Фотохимиявий реакциялар	116
Фотосинтез	118
Агрохимия ва тупроқшувосликдан амалий машғулотларда ҳозирги замон физика-химия методларининг қўлланилиши	119
Ультрабинафша спектроскопия усули	119
Инфракизил спектроскопия усули	121
Ядро-магнит резонанс (ЯМР) усули	123
Масс-спектрометрик анализ	124
Термографик анализ	125
Фотограммик анализ	125
Амперометрик титрлаш	127

Кулонометрик анализ	127
Оптик анализ усуллари	128
Коллоид химия	131
IX б о б. Коллоид химиянинг вужудга келиши ва ризожлачиши	131
Дисперс системалар ва уларнинг классификацияси	133
X б о б. Коллоид эритмаларнинг олинши усуллари	134
Дисперсион усул	135
Механик усулла	135
Ультратовуш усули	136
Пептизация усули	136
Конденсацион усуллар	137
Гидролиз усули	138
Полимерланиш ва поликонденсатланиш усуллари	139
Коллоид эритмаларни тозалаш усуллари	140
Электродиализ	140
Дисперс системаларнинг классификацияси	141
XI б о б. Коллоид системаларнинг оптик, кинетик ва электр хоссалари	141
Коллоид системаларнинг оптик хоссалари	142
Нефелометр	142
Электрон микроскоп	146
Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари	146
Броун ҳаракати	147
Коллоид эритмаларнинг осмотик босими	148
Доннанинг мембрана мувозанати	148
XII б о б. Коллоид эритмаларнинг барқарорлиги назарияси	149
Лиофоб коллоидлар	150
Коллоид системаларда электрокинетик ҳолисалар	150
Қуш электр қават	151
Коллоид заррачаларнинг тузилиши ҳақидаги мицелляр назария	154
Лиофиль коллоидлар	157
Оқсиллар ва уларнинг хоссалари	159
Юқори молекуляр бирикмаларнинг қовушоқлиги	161
Коллоид эритмаларда эркин ва боғланган сув	162
Юқори молекуляр бирикмаларнинг бўкиши ва эрипи	163
XIII б о б. Фазалар чегарасида сирт ҳолисалари	166
Адсорбция	166
Суюқликлар сиртидаги адсорбция	167
Икки суюқлик чегарасидаги адсорбция	170
Қаттиқ jismlar сиртидаги адсорбция	171
Фрейндлих формуласи	174
Лэнгмюр формуласи	175
Ион алмашиниш адсорбцияси	177
Адсорбцион хроматография	173
Қоғоз хроматографияси	180
Юпқа қатламда хроматография	182
Газ-суюқлик хроматография	183
XIV б о б. Коллоид системалар ҳолатининг ўзгариши	183
Гидрофоб золларнинг электролитлар таъсиридан коагуляцияси	185
Коллоидларнинг ўзаро коагуляцияси	187

Қоагуляция механизми
Қоагуляция кинетикаси
Пептизация
Липофиль коллоидлар (юқори молекуляр бирикмалар)нинг коагуляцияси
Қоацервация
Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг химиявий таъсири
Геллар ва уларнинг хоссалари
Тупроқ коллоидлари
Тиксотропия
Синерезис
Фойдаланилган адабиёт



189
190
192
193
194
196
198
199
200
202

На узбекском языке

АБДУЛАТИФ АБДУСАМАТОВИЧ АБДУСАМАТОВ
АБДУВАХИД АБДУРАЗЗАКОВИЧ РАХИМОВ
САБИТ КАДИРОВИЧ МУСАЕВ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие
для студентов сельскохозяйственных
институтов

Ташкент «Ўқитувчи» 1982

Редактор К. Турдиева
Бадний редактор И. Е. Митерев
Техредактор Т. Г. Золотилова
Корректор М. Абдунабиева

ИБ 2261

Теришга берилди 24.03. 82 й. Босишга рухсат этилди 26.11. 82 й. Формати 60x90^{1/16}. Тип қоғози №1. Гарнитура литературная. Кегли 10 шпонсиз. Юқори босма усулида босилди. Шартли б. л. 13,0. Намр. л. 13,56. Тиражи 4000. Зак № 2 Баҳоси 80 т.

«Ўқитувчи» нашриёти, Тошкент. Навоий кўчаси, 30. Шартнома 8—276—81.

Ўзбекистон ССР нашриётлар, полиграфия ва китоб савдоси ишлари Давлат комитети Тошкент «Матбуот» полиграфия ишлаб чиқариш бирлашмасининг полиграфия комбинатида териш, 2-босмахонасида босилди. Янгий ўл, Самарқанд кўчаси, 44. 1982 й.

Набрано на полиграфкомбинате, отпечатано в типографии №2 Ташкентского полиграфического производственного объединения «Матбуот» Государственного комитета УзССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Янгиуль, ул. Самаркандская, 44.