

**Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта
махсус таълим вазирлиги**

Т. М. Бобоев., Х. Р. Раҳимов.

Физикавий ва коллоид кимё

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирли-
ги олий ўқув юртларининг биология-тупроқшунослик факултет-
лари талабалари учун дарслик сифатида тавсия этган

Фафур Фулом номидаги нашриёт-матбаа ижодий уйи

Тошкент-2004

Т. М. Бобоев, Ҳ. Р. Раҳимов. Физикавий ва коллоид кимё. Т., «ЎАЖБНТ» Маркази, 2004. 504 б.

Ушбу дарслик олий ўқув юртлирининг кимёдан ихтисос бермайдиган факултетлари бакалавр-талабалари учун ёзилган бўлиб, унда физикавий, коллоид ва юқоримолекуляр бирикмалар кимёсининг принципал масалалари; моддаларнинг агрегат ҳолати, термодинамика асослари, эритмалар, электрокимё, коллоид-дисперс ва дағал-дисперс системаларнинг физик-кимёвий хоссалари, юқоримолекуляр бирикмаларнинг асослари тирик организм ва биологик объектлардаги жараёнлардан мисоллар келтириб баён қилинган. Дарсликка биологик объектларда муҳим ўрин тутган юқоримолекуляр бирикмалар кимёси алоҳида қисм сифатида киритилган. Дарслик, асосан университетларнинг биология-тупроқшунослик факултетлари талабалари учун мўлжалланган бўлса-да, ундан педагогика олий ўқув юртлири, аграр университет, қишлоқ хўжалик институтлари талабалари ҳам фойдаланишлари мумкин.

Кимё фанлари доктори, профессор **Ў. Н. Мусаев** таҳрири остида

Тақризчилар: **М. Асқаров** — кимё фанлари доктори, профессор, академик,
Ғ. Раҳмонбердиев — кимё фанлари доктори, профессор

Б $\frac{1707000000 - 60}{M352(04) - 2004}$ қатъий буюртма, 2004

ISBN 5-635-02262-6

© Фафур Фулом номидаги
нашриёт-матбаа ижодий уйи,
«ЎАЖБНТ» Маркази, 2004.

СЎЗ БОШИ

«Физикавий ва коллоид кимё» дарслиги Ўзбекистон Республикаси олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги томонидан тасдиқланган дастурга асосан ёзилди. Ушбу дарслик университетларнинг биология-тупроқшунослик факултетлари талабалари учун мўлжалланган.

Муаллифлар баъзи бир мавзуларни баён қилишда иложи борича математик аппаратларни содда-лаштиришга, назарий қонуният ва ҳодисаларни тушунтиришда биология ва тиббиёт соҳаларидан мисоллар келтиришга катта аҳамият бердилар. Барча ҳолларда таҳлил қилинаётган назарий ҳолатларнинг физикавий маъносини очишга, биологик ва физиологик жараёнларнинг турли соҳаларида уларнинг амалий аҳамияти ва қўлланилишини кўрсатишга ҳаракат қилинди. Булардан ташқари мазкур дарсликда юқоримолекуляр бирикмалар кимёсига катта аҳамият берилди, чунки ҳар қандай биологик жараённи юқоримолекуляр бирикмалар кимёсисиз таҳлил қилиб бўлмайди.

Дарсликда физикавий кимё, коллоид кимё ва юқоримолекуляр бирикмалар кимёсининг ҳамма асосий бўлимлари баён этилди. Бу билимларни билиш эса талабаларнинг биокимё, тупроқшунослик, агрокимё, ўсимликлар физиологияси ва бошқа қатор махсус фанларни чуқур ўзлаштиришида асосий омил бўлиб ҳизмат қилади. «Атом ва молекулалар тузилиши» бўлими умумий кимё курсида тўлиқ баён қилинган учун ушбу дарсликка киритилмади.

Ҳар бир бобдаги назарий билимларни мустаҳкамлаш учун шу бобга тегишли мисол ва масалалар берилди. Ҳар қайси боб сўнгида эса талабаларнинг ол-

ган билимлари мустаҳкамлигини ўзлари назорат қилишлари учун қатор савол ва машқлар келтирилди.

Дарслик биология-тупроқшунослик, тиббиёт олий ўқув юртлари билан бир қаторда қишлоқ хўжалик институтлари ва Аграр университетларда тахсил олаётган талабаларнинг ҳам физикавий ва коллоид кимёни ўрганишдаги талабларини тўлиқ қондира олади деб умид қиламиз.

Бобоев Т.М.

БИРИНЧИ ҚИСМ

ФИЗИКАВИЙ КИМЁ

Кириш

Кимёвий реакциялар турли хил физикавий ҳодисалар (иссиқлик, ёруғлик ютилиши ёки чиқиши, ҳажм ўзгариши, электр оқимининг вужудга келиши ва шунга ўхшаш жараёнлар) билан биргаликда содир бўлади. Шу билан бирга кимёвий реакцияларга ҳарорат, босим, ёруғлик ва бошқа физикавий омиллар ҳам катта таъсир кўрсатади. Бинобарин, физикавий ва кимёвий ҳодисалар орасида узвий боғланиш борлиги муқаррардир.

Физикавий кимё икки фан (физика ва кимё)нинг назарий ва амалий усулларида фойдаланиб, хилма-хил кимёвий реакцияларни ва улар билан биргаликда содир бўладиган физикавий жараёнларни тадқиқ қилади. Физикавий кимё муҳим диққат-эътиборни кимёвий жараёнларнинг вақт ичида содир бўлиши (тезликлари) ҳамда кимёвий мувозанат қонунларини тадқиқ этишга қаратади. Кимёвий реакцияларнинг амалга ошиш шартларини билиш натижасида биз кимёвий жараённи бошқариш, яъни техника манфаатдор реакцияларни корхоналар масштабида энг мақбул шароитда тез ва тўлиқ ўтказишни таъминлаш имкониятига эга бўламиз.

Физикавий кимёнинг аҳамияти кун сайин ортиб бормоқда; бунинг сабаби шундаки, физик-кимёвий тадқиқотлар металлургия, нефт саноати, қурилиш материаллари ишлаб чиқариш ва қишлоқ хўжалигини ривожлантиришдаги масалаларни ечишда катта ёрдам кўрсатмоқда.

Агрокимё, тупроқшунослик, ўсимликлар физиологияси, микробиология, биокимё, ўсимликларни ҳимоя қилиш, қолаверса, экология ва бошқа жуда кўп фанлар физикавий, коллоид ва юқори молекуляр бирикмалар кимёсининг методлари ва асосий назарий ҳолатларидан кенг фойдаланадилар.

Биологлар учун физик-кимёвий таҳлил усулларининг моҳияти шундаки, бу усуллар системани бузмасдан туриб, бир вақтнинг ўзида биологик объектларда содир бўладиган қатор физик-кимёвий хоссаларни ўрганиш имкониятини беради.

Амалиётда оқсил моддаларни электрофоретик тарзда ажратиш, биологик суяқликлар ҳар хил компонентларнинг хроматография усуллари, водород ионлари концентрациясини аниқлаш ва ҳоказолар кенг қўлланилмоқда.

Физикавий кимёдан алоҳида фан сифатида ажралиб чиққан коллоид кимё бир модда иккинчи моддада алоҳида заррачалар кўринишида тарқалган системаларнинг физик кимёвий хоссаларини ўрганади. Бундай системалардаги заррачалар умумий катта сатҳга эга бўлиб коллоид системаларнинг ўзига хос хоссаларини белгилайди. Оқсил, целлюлоза, крахмал каби табиий полимерлар ва полиэтилен, поливинилхлорид ва бошқа синтетик полимерлар молекулалари ўз ўлчамига кўра коллоид заррачаларга яқин туради.

Физикавий ва коллоид кимё қонунлари атроф муҳитни муҳофаза қилиш жараёнларининг асосини ташкил қилади. Маълумки, кўплаб саноат оқова сувлари коллоид система кўринишида бўлган катта миқдордаги муаллақ заррачалар тутади. Саноат корхоналари қувурларидан атмосферага чиқариб ташланадиган тутун ҳам коллоид системадир. Атроф муҳитга зарарли бўлган шунга ўхшаш коллоид системаларни бузиш усуллари, сув ва ҳавони улардан тозалаш физикавий ва коллоид кимё қонунларига асосланган.

Физик-кимёвий тадқиқотлар саноатнинг жуда кўп соҳаларида муҳим рол ўйнайди. Физикавий кимё айни олий ўқув юртида мазкур мутахассислик учун зарурий фанларни ўрганишда ҳам муҳим аҳамиятга эга.

«Физикавий кимё» номи ва унинг таърифини М.В. Ломоносов 1755-1757 йилларда биринчи бўлиб: «Физикавий кимё аралаш жисмларда кимёвий реакциялар вақтида содир бўладиган ҳодисаларни физика қонун-қоидалари ва тажрибалари асосида изохлаб берувчи фандир» деб таърифлаган. XIX аср мобайнида физикавий кимё номи ишлатилмади ҳам, аммо жуда кўп физик ва кимёгар олимлар физикавий ва коллоид кимёга оид тадқиқотлар олиб боришди. Булар жумласига -газлар адсорбиланиши кашф этилиши (Шееле-Швецияда, 1773 йил, Фонтана-Францияда, 1777

йил), эритмалардан модданинг адсорбиланиши (Т.Е.Ловиц, С.-Петербургда, 1785 йил), XIX асрнинг бошларида каталигик реакцияларнинг кашф этилиши ва бошқаларни киритиш мумкин.

XIX аср ўргаларида термодинамикада иккита қонуннинг (Карно, Мейер, Гельмгольц, Жоул, Клаузиус, Томсонлар томонидан) кашф этилиши физикавий кимёнинг ривожланишида катта аҳамиятга эга бўлди.

Физикавий кимёнинг мустақил фан сифатида шаклланишида Н.Бекетов ҳамда В.Оствальднинг илмий амалиётлари катта аҳамият касб эгди. Физикавий кимёнинг мустақил фан ва ўқитиладиган дарс деб танилиши -1887 йилда Лейпциг университетиде физикавий кимё кафедраси таъсис этилиши билан нишонланди. XIX асрнинг охирига келиб физикавий кимё кимёвий термодинамика, кимёвий кинетика ва электркимё мажмуаси сифатида шаклланди.

XIX асрда асосан моддаларнинг хоссалари ўрганилди, аммо молекулаларнинг тузилиши ўрганилмади; XX асрда молекулалар ва кристаллар тузилишини янги назарий (статистик ва квантлар механикаси) ҳамда тажриба (спектроскопик, масс-спектроскопик, рентген таҳлил, магнит хоссаларини ўлчаш ва бошқа) усулларни қўллаш билан текшириш кун тартибининг биринчи режаси бўлиб қолди. Бу аср мобайнида физикавий кимёнинг янги бўлимлари (газлар ҳосил қилинадиган электрокимё, магнетокимё, радиацион кимё, юқори молекуляр моддаларнинг физикавий кимёси ва бошқа бўлимлар) шаклланаборди.

Энди физикавий кимёнинг характерли бўлимлари ва унинг таркиб қисмлари нималардан иборат эканлигини қараб чиқамиз. Булар жумласига модда тузилиши, кимёвий термодинамика, эритмалар ҳақидаги таълимот, сирт ҳодисалар ҳақидаги таълимот, электрокимё, кимёвий кинетика ва катализ, фотокимё каби қисмлар киради.

Физикавий кимё тажриба натижаларини қайта ишлашда квант механикаси, кинетик назария ва термодинамик методлардан кенг фойдаланади. Буларнинг барчаси биргалликда қўлланилиб физикавий кимёнинг асосий мақсади-кимёвий реакцияларнинг йўналишига, уларнинг тезлигига, бир модданинг бошқа моддага айланиш даражасига ташқи муҳит ҳамда молекулаларнинг тузилиши қандай таъсир

кўрсатишини аниқлашга йўл беради. Ушбу қисмда физик кимёнинг модда тузилишидан ташқари барча бўлимлари баён этилади.

Физикавий кимё катта амалий аҳамиятга эга. Турли хил кимёвий маҳсулотлар синтезининг технологик жараёнлари, ишлаб чиқаришда каталитик жараёнлардан фойдаланиш ва бошқалар физикавий кимё қонунларига асосланган.

Физикавий кимёни билиш нафақат кенг қамровли биолог ва биокимёгар учун, балки барча мутахассис тиббиёт ходимлари ва агрокимёгар, тупроқшунослар учун ҳам зарур.

Амалиётда оқсил моддаларни электрофоретик тарзда ажратиш усуллари, биологик суюқликлар турли хил компонентларининг хроматография усуллари, водород ионлари концентрациясини аниқлаш ва бошқалар кенг миқёсда қўлланилади.

Физик кимёвий текшириш усуллари системаларнинг умумий яхлитлигини оузмай туриб, бир вақтнинг ўзида биологик объектларда содир бўладиган қатор физик-кимёвий ҳодисаларни ўрганишга ёрдам беради. Қон, плазма, зардоб, ошқозон шираси, сийдик, сут ва бошқаларни текширишнинг кимёвий усуллари эса кўрсатилган биологик суюқликлар таркибига кирувчи моддалар ўртасидаги ўзаро муътадил боғланишни бузади. Ҳозирги вақтда кимёвий ва физик-кимёвий текширишларнинг биргаликда ишлатилиши амалиётда муваффақият билан қўлланилмоқда.

Ўзбекистонда физикавий кимё фанини ўрганишга 1927 йилда ҳозирги Ўзбекистон миллий университетида физикавий кимё кафедраси ташкил этилиши билан пойдевор қўйилди. Худди шундай кафедра 1932 йилда Самарқанд университетида ташкил этилди.

Ўзбекистон миллий университетида проф. Н.А.Колосовский, проф. М.И.Усанович, проф. А.М.Муртазоев, проф. В.В.Удовенко, проф. Е.И.Познер раҳбарлигида эритмалар термодинамикаси, электрокимё, физик-кимёвий таҳлил, ҳамда проф. Б.Г.Запрометов, проф. Х.У.Усмонов, проф. Х.Р.Рустамов ва бошқалар физикавий кимёнинг қатор муаммоларини ҳал қилишда самарали илмий тадқиқотлар олиб бордилар ва бу фанга муносиб хисса қўшдилар. Ўзбекистон Республикасида кимё санотининг ривожланиши мамлакатимиз минерал бойликларини, ўғитларни физик-кимёвий таҳлил усуллари билан текшириш ишларини жадаллаштиришни тақозо этди.

Мамлакатимизда табиий газ, нефт, рангли ва нодир металлар захираларининг ниҳоятда кўплиги ўзбек кимёгарларини катализ ва физик-кимёвий таҳлил, рангли ва нодир металларнинг физикавий кимё соҳасида кенг миқёсда илмий тадқиқотлар олиб боришни тақозо қилади.

I боб. Моддаларнинг агрегат ҳолатлари

Кириш

Ташқи шароитга боғлиқ равишда моддаларда тўрт агрегат ҳолат бўлиши мумкин: булардан бири модданинг газсимон ҳолати, иккинчиси-суюқ, учинчиси қаттиқ ва тўртинчиси плазма ҳолатидир. Модданинг газсимон ҳолатдан суюқ ва қаттиқ ҳолатга ўтиши *конденсатланиш* дейилади. Шунинг учун *модданинг суюқ ва қаттиқ ҳолатлари модданинг конденсатланган ҳолатлари* деб аталади.

Моддаларнинг бир агрегат ҳолатдан бошқа ҳолатга ўтиши иссиқлик ютилиши ёки иссиқлик чиқиши билан боради. Тўрттала агрегат ҳолатдаги модданинг хоссалари икки катталикка боғлиқ: улардан бири-молекулалараро тортилиш кучлари бўлиб, иккинчиси -иссиқлик ҳаракати (Броун ҳаракати) кинетик энергиясидир. Шу омилларга қараб молекулалараро масофа катта ёки кичик бўлиши мумкин.

A. Газ ҳолати

Газ ҳолатида модда заррачалари бир-бирдан суюқлик ва қаттиқ жисмлардагига қараганда талайгина узоқ масофаларда ҳаракатланади; бинобарин, газ ҳолатидаги модданинг заррачалари ўзаро кучсиз (бўш) боғланган бўлади. Газ ҳолатни батафсил ифодалаш учун бир қатор «масалани енгиллатувчи» модел (андоза) яратишга тўғри келади. Айни ҳол учун «идеал газ модели» яратилди. Идеал газ табиатда мавжуд бўлмасда, бундай тушунчанинг яратилиши фундаментал тенгламалар ҳосил қилишга имконият беради; бундай тенгламаларга бир қадар «тузатмалар» киритиш йўли билан улардан табиатда мавжуд моддалар учун фойдаланиш мумкин.

«Идеал газ» моделини яратишда унинг қўйидаги шартларга бўйсунishi назарда тутилган:

1. Идеал газ кўп сондаги молекула ёки атомлардан ташкил топган бўлиб, унинг заррачалари орасидаги масофа-

лар уларнинг ўлчамларига (диаметрларига) қараганда та-
лайгина каттадир;

2. Идеал газ молекулалари тўхтовсиз ва тартибсиз ҳара-
катда бўлади;

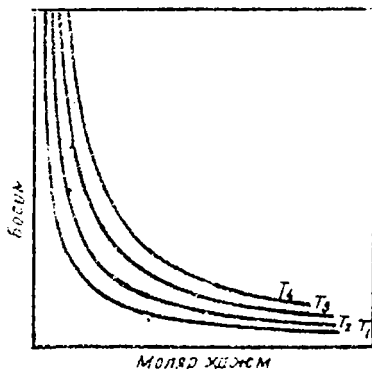
3. Идеал газ молекулаларнинг ўзаро тўқнашуви ва
индиш деворларига келиб урилишида молекулаларнинг ки-
нетик энергиялари бир молекуладан бошқа молекулага ёки
индиш деворига ўтиши мумкин, лекин бу энергия бошқа
турга (масалан, иссиқликка) айланмайди;

4. Идеал газ молекулалари орасида ўзаро таъсир (ма-
салан, бир-бирига тортилиш) мавжуд эмас.

Массаси m бўлган идеал газ ўзига яраша ҳажми V , ҳаро-
рат T ва босим P билан ифодаланади. P , V , T -ўзгарувчан
катталиклар бўлиб, улар газ ҳолатининг параметрлари деб
аталади. Бу параметрлар орасидаги муносабатлар бирин-
кетин XVII, XVIII ва XIX асрларда аниқланган.

1. Бойл-Мариотт қонунига мувофиқ, ўзгармас ҳарорат-
да маълум газ массасининг ҳажми унинг босимига номута-
носиб бўлади (1662 йилда Роберт Бойл таърифлаган). Ма-
салан, газнинг дастлабки ҳажми V_0 босими P_0 ва охириги
ҳажми V_1 босими P_1 бўлса, Бойл-Мариотт қонуни куйида-
гича формула билан ифодаланади:

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{P_0}{P_1} \quad \text{ёки} \quad P_0 V_0 = P_1 V_1 \quad \text{ёки} \quad P \cdot V = \text{Const} \quad (1.1)$$



1-расм. Идеал газнинг
изотермаси.

Идеал газ учун $P \cdot V$ қий-
мати ўзгармас ҳароратда
ўзгармас катталиқдир.

Бойл-Мариотт қонунига
барча босим ва ҳароратларда
фақат идеал газ бўйсунади.
Барча реал (ҳақиқий) газлар
учун $P \cdot V$ қиймати босим ўзга-
риши билан ўзгаради (1-расм).

II. Шарл қонунига муво-
фиқ, ўзгармас босимда олин-
ган маълум миқдордаги газ 1°C
қиздирилса, унинг ҳажми 0°
даги ҳажмнинг $\frac{1}{273.15}$ қисми-
гача ортади:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} \cdot t\right). \quad (1.2)$$

Агар $T=273,15+t$ ни (1.2) тенгламага қўйсак:

$$V = \frac{V_0}{273,15} (273,15 + t) \text{ ёки } V = \frac{V_0 \cdot T}{273,15} \text{ ёхуд } \frac{V}{V_0} = \frac{T}{273,15} \quad (1.3)$$

келиб чиқади.

Умумий ҳолатда ёзсак:

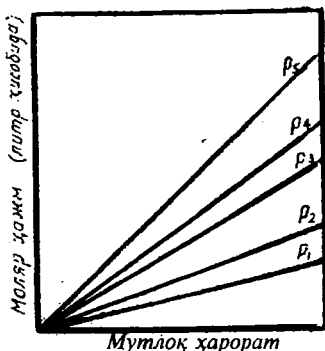
$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1} = \text{Const} \text{ ёки } V = \text{Const} \cdot T \quad (1.4) \text{ га эга бўламиз.}$$

III. Гей-Люссак қонунига мувофиқ (1802 йил), ўзгармас ҳажмда ўзгармас газ массасининг босими газнинг мутлоқ ҳароратига мутаносиб бўлади:

$$P = \text{Const} \cdot T \text{ ёки } \frac{P_2}{T_2} = \frac{P_1}{T_1} = \text{Const}$$

Абсциссалар ўқига ҳарорат, ординаталар ўқига ҳажм қўйилса, идеал газ учун 2-расмда кўрсатилган тўғри чизиқлар (изобаралар) ҳосил бўлади. Бунга биноан $-273,15^\circ \text{C}$ да газнинг ҳажми нулга тенг бўлиши керак. Бу ҳарорат *мутлоқ нул* дейилади. Мутлоқ нулдан ҳисобланган ҳарорат мутлоқ ҳарорат деб аталади: $T=273,15+t$.

IV. Авагадро қонуни. Кимёнинг асосий қонунларидан яна бири-Авагадро қонуни (1811 йил)га мувофиқ: ўзгармас босим ва ўзгармас ҳароратда ҳамма газларнинг баравар ҳажмида баравар миқдорда молекулалар (ёки газнинг мол миқдорлари) бўлади. Бинобарин, қандай газни олмайлик, унинг ҳажми мол сонлари (n)га мутаносибдир. $\frac{n}{V} = \text{Const}$ (бу ерда n -газнинг мол сони, V -газнинг ҳажми);



2-расм. Идеал газнинг изотермаси

Агар $V_1=V_2$, $T_1=T_2$, $P_1=P_2$ бўлса, $N_1=N_2$ бўлади. Авагадро сони N_A ҳар қандай модданинг

бир мол миқдорида бўлган молекулалар сонини кўрсатади. Нормал шароитда $N_A = 6,024 \cdot 10^{23}$ мол⁻¹.

1-§. Клапейрон-Менделеев тенгламаси

0°С да газнинг босими P_0 ва ҳажми V_0 бўлсин. Босимни ўзгартирмай, ҳароратни t^0 гача оширсак, газнинг ҳажми Шарл қонунига биноан:

$$V = V_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{273,15} \cdot t \right) \quad (1.5)$$

бўлади. Энди, газнинг ҳароратини ўзгартирмай, босимини P_0 дан P га қадар ўзгантирамиз; бунда газ ҳажми V бўлсин, ҳарорат ўзгармаганлиги учун Бойл-Мариотт қонунига биноан

$$P \cdot V = P_0 \cdot V_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t \right) \quad \text{ёки} \quad \frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{273,15} \quad (1.6)$$

бўлади; бу тенглама Клапейрон тенгламаси деб аталади.

Д.И. Менделеев турли газларнинг 1 моли учун $\frac{P_0 \cdot V_0}{273,15}$ ни ҳисоблаб топганида ҳамма газлар учун бир хил қиймат келиб чиқади. Одатда, 1 мол газ учун ёзилган $\frac{P_0 \cdot V_0}{273,15}$ қийматни R ҳарфи билан белгиланади. Бу ҳолда юқоридаги тенглама: $P \cdot V = R \cdot T$ шаклида ёзилади. Бу тенглама Клапейрон-Менделеев тенгламаси ёки идеал газ ҳолати тенгламаси деб аталади. Бу тенгламадаги R газнинг универсал доимийси номи билан юритилади. Унинг физикавий маъноси ўзгармас босимда 1 мол идеал газнинг 1°С қиздирилгандаги кенгайишида бажарган ишидир. Шунинг учун R турли энергия ўлчов бирликларида турлича қийматга эга бўлади:

1. Агар ҳажм литр билан ва босим атмосфера билан берилса: $R = \frac{P_0 \cdot V_0}{273,15} = \frac{1 \cdot 22,414}{273,15} = 0,08205 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{(\text{мол} \cdot \text{К})}$

бўлади (бу ерда K -ҳароратнинг Кельвин бўйича даражаси).

2. Агар ҳажм см³ билан ва босим мм симоб устуни билан берилса: $R = \frac{P_0 \cdot V_0}{273,15} = \frac{22,414 \cdot 760}{273,15} = 62360 \frac{\text{мм} \cdot \text{см}^3}{(\text{мол} \cdot \text{К})}$

бўлади.

3. R нинг қийматини СИ бирлигида ҳисоблаш учун:

$$p_{атм} = (0,76 \text{ мПа} \cdot (13,595 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}) \cdot 9,8067 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}) = 101325 \frac{\text{кг}}{\text{мс}^2} =$$

$$= 101325 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = 101,3 \text{ кПа}; 1 \text{ Н} = \text{Кг} \cdot \text{М} \cdot \text{С}^{-2}$$

эканлигини назарда тутамиз. У ҳолда:

$$R = \frac{P_0 \cdot V_0}{273,15} = \frac{101325 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \cdot 22,414 \cdot 10^{-3} \cdot \text{м}^3}{1 \text{ мол} \cdot 273,15 \text{ К}} =$$

$$= 8,314 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{(\text{мол} \cdot \text{К})} = 8,314 \frac{\text{Ж}}{(\text{мол} \cdot \text{К})}$$

4. I калория 4,184 жоулга тенг бўлгани учун:

$$R = \frac{8,313}{4,184} = 1,987 \frac{\text{Кал}}{(\text{мол} \cdot \text{К})} \quad \text{бўлади.}$$

n мол газ учун Клапейрон-Менделеев тенгламаси $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ шаклини олади; бу ерда n -газнинг мол сони, $n = \frac{g}{M}$. У вақтда, Клапейрон-Менделеев тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$P \cdot V = \frac{g}{M} \cdot R \cdot T \quad (1.7)$$

бунда g -газ массаси, M -унинг моляр массаси.

Агар тажрибадан g , T , P , V ларни топсак, $M = \frac{g \cdot R \cdot T}{P \cdot V}$ тенгламадан фойдаланиб молекуляр массани ҳисоблай оламиз.

Клапейрон-Менделеев тенгламаси газларнинг ҳажми, босими, массаси ва моляр массасини ҳисоблашда кенг қўлланилади.

Модданинг плазма ҳолати. Модда асосан газсимон, суюқ ва қаттиқ ҳолатларда мавжуд. Бу учта асосий ҳолатдан ташқари яна икки ҳолат учрайди: биринчиси суюқ-кристалл ҳолат, иккинчиси плазма ҳолатдир.

Плазма жуда юқори (10^5 - 10^8 К) ҳароратларда кучли электр разряд ёки электр-магнит кучланиш таъсирида ҳосил бўлади. Бунда модданинг атом ва молекулалари парчаланиб жуда катта тезлик билан ҳаракатланувчи мусбат зарядланган ядро ва эркин электронлардан иборат аралашма ҳосил қилади. Шунинг учун плазма кўпинча электрон-ядроли газ деб ҳам аталади. Биринчи хусусияти: умуман электр нейтрал. Плазмани кўпинча зарядларнинг ички тақсимланиши жиҳатидан бир жинсли нейтрал система деб бўлмайди. Шунинг учун зарядларнинг тебранма ҳаракати плазмада электр-магнит тебранишлар манбаини ҳосил қилади. Плазманинг иккинчи хусусияти: у юқори электр-ўтказувчанликка эга. Ҳарорат қанча юқори бўлса, унинг ўтказувчанлиги ҳам шунча юқори бўлади. Сферик ва шарсимон яшин каби материя кўринишлари плазмадан ташкил топган.

2-§. Газларнинг молекуляр кинетик назарияси.

Таҷриба асосида топилган газ қонунларини назарий жиҳатдан изоҳлаш учун газларнинг молекуляр-кинетик назарияси яратилган. Бу назария қуйидаги фаразлардан иборат:

1) газ жуда кўп миқдордаги майда молекулалардан иборат бўлиб, бу заррачаларнинг катталиги икки молекула орасидаги масофадан анча кичик; улар ҳамма вақт тез ва тартибсиз ҳаракатда бўлади;

2) газ молекулалари бир-бирига таъсир кўрсатмайди. Газ молекулаларини мутлақо эластик (яъни тўқнашганда ўз тезлигини ўзгартмайдиган) шарлар деб қараш мумкин;

3) бу заррачалар бир-бири билан тўқнашмагунча тўғри чизиқ бўйлаб ҳаракат қилади;

4) молекулаларнинг ҳажми идиш ҳажмига қараганда жуда кичик бўлади. Шунинг учун молекулаларнинг хусусий ҳажми ҳисобга олинмайди.

Газ молекулалари ҳар бир ҳарорат учун ўртача арифметик тезликка эга бўлади:

$$\bar{U} = \frac{U_1 + U_2 + U_3 + \dots + U_n}{n} \quad (1.8)$$

\bar{U} - ўртача арифметик тезлик, $U_1, U_2, U_3, \dots, U_n$ - ҳар қайси молекуланинг тезлиги, n молекулалар сони.

Одатда, ўртача квадратик тезликдан фойдаланилади:

$$U = \sqrt{\frac{U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + \dots + U_n^2}{n}} \quad (1.9)$$

бу ерда U - ўртача квадратик тезлик.

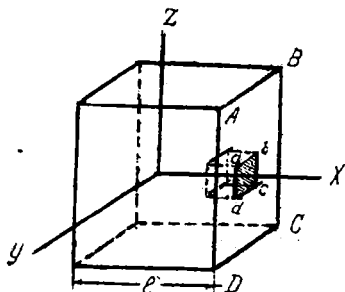
Дальтоннинг парциал босимлар қонуни. Газлар аралашмасининг босими ҳақида Дальтоннинг парциал босимлар қонуни мавжуд. Бу қонун қуйидагича таърифланади: бир-бирига кимёвий таъсир кўрсатмайдиган газлар аралашмасининг босими аралашмадаги айрим газларнинг парциал босимлари йиғиндисига тенг:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (1.10)$$

Бу ерда P - умумий босим, P_1, P_2, P_3 ва ҳоказолар аралашмадаги айрим газларнинг парциал босимлари.

3-§. Газлар молекуляр-кинетик назариясининг асосий тенгламаси

Кинетик назариясининг асосий тенгламасини чиқариш учун қирралари l см дан бўлган бир куб оламиз (3-расм).



3-расм. Кинетик назария тенгламасини чиқариш схемаси.

Кубдаги газ молекулаларининг сонини n билан белгилаймиз. Идишнинг 6 та девори бўлгани учун, ҳар қайси деворига n донна молекула келиб урилиши мумкин. Аввало битта молекула ҳаракатини кўриб чиқайлик. Агар молекула массаси m , тезлиги U бўлса, унинг ҳаракат миқдори mU бўлади. Молекула деворга келиб урилгандан кейин унинг ҳаракат

миқдори- mu га барабар бўлиб қолади. Ҳаракат миқдорининг ўзгариши $mu - (-mu) = 2mu$ га тенг.

Ҳар қайси молекула 1 секундда ℓ см йўл босиб ўтганда эди, ҳар деворга 6 секундда бир марта келиб уриларди. Молекуланинг тезлиги u га барабар бўлгани учун бир секундда ҳар қайси молекула ҳар бир деворга $\frac{u}{6\ell}$ марта, барча молекулалар эса $n \frac{u}{6\ell}$ марта урилади. Девор сиртига келиб урилаган ҳамма молекулаларнинг ҳаракат миқдорини топиш учун $2 \cdot n \frac{u}{6\ell}$ ни $n \frac{u}{6\ell}$ га кўпайтирамиз. Ҳаракат миқдорининг ўзгариши куч импульсига тенг, ҳаракат миқдорининг бир секунддаги ўзгаришида таъсир қилувчи куч ва, демак, босим қуйидаги ифодалар шаклини олади:

$$F = 2nu \cdot \frac{nu}{6\ell} \quad \text{ёки босим:}$$

$P = \frac{F}{f^2} = \frac{2}{\ell^2} \frac{nu}{6\ell} nu$ ёки $P = \frac{1}{3} \cdot \frac{n \cdot m \cdot u^2}{\ell^3}$ кубнинг ҳажми ℓ^3 га тенг, шунинг учун:

$$P = \frac{nm u^2}{3 V} \quad \text{ёки} \quad P \cdot V = \frac{1}{3} \cdot nm u^2 \quad (1.11)$$

Бу тенглама газлар *молекуляр-кинетик назариясининг асосий тенгламаси* деб аталади.

Молекуляр-кинетик назариянинг асосий тенгламасидан қуйидаги хулосалар келиб чиқади:

1. Агар бир мол газ олинса, $P \cdot V = \frac{1}{3} nm u^2$ тенгламасидаги n ўрнига Авагадро сони N қўйилади. $mN = M$ молекуляр масса бўлгани учун:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} M \cdot U^2 \quad (1.12)$$

бўлади.

Клапейрон-Менделеев тенгламасига мувофиқ $PV = R \cdot T$, демак

$$R \cdot T = \frac{1}{3} M \cdot U^2 \quad (1.13)$$

Бундан:

$$U = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} \quad (1.14)$$

U - ўртача квадратик тезлик, R - газ доимийси, T - мутлоқ ҳарорат, M - газнинг молекуляр массаси.

Демак, газ молекулаларининг ўртача квадратик тезлиги мутлоқ ҳароратнинг квадрат илдизига тўғри, газ молекуляр массасининг квадрат илдизига номутаносибдир. Масалан: O_2 молекулаларининг 0^0 даги тезлигини қуйидагича ҳисоблаймиз:

$$U = \sqrt{\frac{3R \cdot T}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 273}{32}} = 46100 \text{ см/сек} = 461 \text{ м/сек}$$

бўлади; бу ерда $8,31 \cdot 10^7$ эрг/ (мол·К) газ доимийси R нинг қийматини кўрсатади.

2. Газларнинг молекуляр-кинетик назарияси ёрдамида газнинг кинетик энергияси (E) билан мутлоқ ҳарорат (T) орасидаги муносабатни аниқлаш мумкин. Маълумки, бир молекуланинг кинетик энергияси $\frac{mu^2}{2}$ га, барча молекулаларники эса $\frac{N \cdot m \cdot u^2}{2}$ га тенг бўлади. Кинетик назария асосий тенгламасининг чап ва ўнг томонларини иккига бўлсак,

$$\frac{P \cdot V}{2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} Nmu^2 \text{ ёки } \frac{R \cdot T}{2} = \frac{1}{3} \cdot E \quad (1.15)$$

келиб чиқади.

Бундан $T = \frac{2 \cdot E}{3 \cdot R}$ бўлади, ёки $E = \frac{3}{2} R \cdot T$ тенглама келиб чиқади. Бу тенглама газнинг кинетик энергияси мутлоқ ҳароратга мутаносиб эканлигини кўрсатади. Уни битта молекула учун ёзсак,

$$E_0 = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N} \cdot T \text{ ёки } E_0 = \frac{3}{2} K \cdot T \quad (1.17)$$

тенгламасини оламыз. Бу ерда E_0 -бир молекуланинг илгарилама ҳаракатининг кинетик энергияси, $K = \frac{R}{N}$ — Болцман доимийси. Болцман доимийсининг сон қиймати:

$$K = \frac{R}{N} = \frac{8,31 \cdot 10^7}{6,024 \cdot 10^{23}} \frac{\text{эрг}}{\text{град}} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}$$

ёки $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{Ж}{К}$ бўлади. Газ молекулаларининг кинетик энергияси билан мутлоқ ҳарорат орасидаги муносабатни ифодаловчи

$$E = \frac{2}{3} R \cdot T \quad \text{ёки} \quad E_0 = \frac{3}{2} K \cdot T$$

формулага мувофиқ ҳарорат кўтарилганида молекулаларнинг ҳаракати тезлашади ва кинетик энергияси ортади. Ҳарорат пасайганда эса, аксинча, молекулаларнинг кинетик энергияси камаяди, мутлоқ нолда молекулаларнинг илгарилама ҳаракати тамомила тўхтайдди, аммо молекула ва атомлар ичида айланма ва тебранма ҳаракатлар давом этаверади; шундай қилиб, мутлоқ нолда ҳам материянинг ички ҳаракати тўхтамайди.

Кинетик назария тенгламасидан фойдаланиб газнинг ҳаракат тезлигини топиш мумкин.

$$pV = \frac{1}{3} nmv^2 \quad \text{даги} \quad nm = M; \quad \text{шунингдек} \quad p \cdot V = RT \quad \text{лардан} \quad vt = \frac{1}{3} Mv^2$$

ёки $v = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ келиб чиқади: бу ерда $v = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_n^2}{n}}$; яъни—

ўртача квадратик тезлик. $pV = \frac{1}{3} Mv^2$ ва $d = \frac{nm}{V}$ ёки $d = \frac{M}{V}$ дан $v = \sqrt{\frac{3p}{d}}$

ни топамиз.

Демак, ўзгармас ҳароратда ва босимда газ молекулаларининг ўртача квадратик тезлиги газ зичлигининг квадрат илдизига номутаносибдир. Бу эса Грэм қонунидир.

Грэм қонуни, амалда, газларнинг капилляр тешиклардан чиқиш тезлигини аниқлаш орқали газларнинг молекуляр массасини топишда қўлланилиб келади. Агар икки газнинг зичликларини d_1 ва d_2 , молекуляр массаларини M_1 ва M_2 , молекулаларининг тезликларини U_1 ва U_2 билан белгиласак, ҳарорат ҳам, босим ҳам ўзгармас бўлса, қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$\frac{U_1}{U_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (1.18)$$

Агар иккала газни кичик тешикдан чиқиб кетишга мажбур қилсак, уларнинг бир хил босим остида (баравар ҳажмда) тешикдан чиқиб кетиш вақти газ молекулаларининг тезлигига номутаносиб бўлади:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{U_2}{U_1} \text{ ёки } \frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad (1.19)$$

Бу тенгламадан фойдаланиб газларнинг молекуляр массасини аниқлаш усули топилган (эффузиометрия). Бунинг учун молекуляр массаси маълум бўлган газ билан молекуляр массаси номаълум бўлган газ баробар ҳажмда олиниб, уларнинг ҳар қайсиси капилляр тешикдан чиқариб юборилади. Уларнинг чиқиб кетиш вақти ўлчаниб, юқоридаги формула бўйича, номаълум газнинг молекуляр массаси топилади. Масалан, 1910 йилда Дебьерн ўз ихтиёридаги 1 мм³ радоннинг молекуляр массасини эффузиометрия усулида топа олди.

4-§. Реал газлар

Ҳарорат пасайган сари «идеал» газнинг босими камаяди, -273, 15⁰ С да нулга баробар бўлиб қолиши керак. Юқорида айтиб ўтилганидек, табиатда «идеал» газ мавжуд эмас. Биз биладиган барча газлар (масалан, водород, азот, хлор ва бошқалар) реал газлардир.

Реньо реал газ (масалан, ҳаво) хоссаларининг Бойл-Мариотт қонунидан четга чиқишга доир тажрибалар олиб борди. Унинг тажрибалари асосида олимлар куйидаги хулосага келишди:

- Реал газлар фақат юқори ҳароратда ва кичик босимдаги идеал газ қонунларига бўйсинади

Реал газ учун юқори босим ва паст ҳароратларда идеал газ қонунларидан фойдаланиш мумкин. Идеал газ учун $P \cdot V$ кўпайтма ҳар қандай босимда ҳам ўзгармай қолиши керак; реал газларда $P \cdot V$ кўпайтма босим ортиши билан ўзгаради. Босим кичик бўлганда идиш ҳажмига қараганда молекулаларнинг хусусий ҳажмини «йўқ» деб фараз қилиш мумкин бўлса, катта босимда молекулаларнинг хусусий ҳажмини «йўқ» деб бўлмайди ва, шунинг учун, идишнинг молекулалар банд қилмаган ҳажминигина *эркин ҳажм* деб айтиш мумкин.

Ван-дер-Ваалс газнинг ҳолат тенгламасини ёзишда икки сабабни: реал газ молекулаларининг хусусий ҳажмини ва молекулалар орасидаги таъсирни эътиборга олиш кераклигини кўрсатди. Агар идиш ҳажми V бўлса, эркин ҳажм ($V-b$) га тенг

бўлади. Бу ерда b молекулалар ҳажмига боғлиқ, лекин унга тенг эмас. Ван-дер-Ваалс b миқдори газ молекулаларининг хусусий ҳажмларидан тўрт марта катта эканлигини кўрсатди.

Ван-дер-Ваалс газ ҳажмига тузатма киритиш билан бирга, молекулалар орасидаги ўзаро таъсирни ҳисобга олиш мақсадида, газ босимига газнинг ички босими ($\frac{a}{V^2}$) ни қўшиш кераклигини кўрсатди, чунки реал газ молекулалари орасида ўзаро тортишув кучлари мавжуд.

Шундай қилиб, Ван-дер-Ваалс тенгламаси 1 моль газ учун қуйидаги шаклда ёзилади:

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad (1.20)$$

Бу тенгламадаги a ва b қийматлари газ (ва суюқлик) хилига боғлиқ. Юқори босим ва паст ҳароратда Ван-дер-Ваальс тенгламасига кирган тузатмалар катта аҳамиятга эга. Лекин кичик босим ва юқори ҳароратда 1 мол учун b ни ва $\frac{a}{V^2}$ ни (улар кичик қийматга эга бўлганлигидан) ҳисобга олмаса ҳам бўлади. У ҳолда Ван-дер-Ваалс тенгламаси Клапейрон-Менделеев, яъни идеал газ тенгламасига айланади.

5-§. Жоул-Томсон эффекти

Реал газ молекулалари орасида ўзаро тортишув кучлари ҳақиқатан ҳам борлиги Жоул ва Томсон эффектда кўринади. Бу ҳодиса қуйидагидан иборат. Агар кучли даражада сиқилган газ бўш (ёки ҳавоси сийракланган) идишга киритилса, яъни газ кенгайтирилса, у қаттиқ совийди, чунки газ кенгайган вақтда молекулалар орасидаги ўзаро тортишув кучларини енгиш учун энергия сарф бўлади. Лекин идеал ҳолатга яқин газ бўшлиққа киритилганда унинг энергияси ўзгармай қолади, яъни газ совимайди ҳам, исимайди ҳам.

Жоул ва Томсон сиқилган реал газ кенгайганда ҳароратнинг пасайиши учун қуйидаги эмпирик формулани топдилар:

$$\Delta T = K (P_1 - P_2) \left(\frac{273,2}{T}\right)^2 \quad (1.21)$$

бу ерда Т-газ кенгайганда ҳароратнинг пасайиши, Т-газнинг кенгайишидан олдинги ҳарорати, К-ҳар қайси газ учун ўзига хос катталиқ. Унинг қиймати газ табиатига, босим ва ҳароратга боғлиқ. Масалан, ҳаво учун 0°C да $K=0,3$ бўлади. Демак, 0°C да ҳавонинг босими 1 атм пасайса, ҳавонинг ҳарорати қарийб $0,3^{\circ}\text{C}$ ўзгаради. H_2 учун $K=-0,0312-0,000169\cdot t$; H_2 гази Жоул-Томсон эффектида исийди. H_2 учун К нинг қиймати - 119°C да ўз ишорасини ўзгартиради. Бу ҳароратдан пастда H_2 кенгайган вақтда совийди. Бу ҳарорат «инверсия» нуқтаси дейилади. Умуман реал газлар юқори ҳароратларда кенгайганида исийди, инверсиядан пастда аксинча совийди.

Жоул-Томсон эффекти паст ҳароратлар ҳосил қилиш ва газларни суюлтириш техникасида катта аҳамиятга эга.

Саволлар ва машқлар

1. Қандай шароитларда реал газ хоссалари идеал газ хоссаларига яқин бўлади?
2. Реал газни чексиз сиқиш мумкинми?
3. Реал газ ҳолат тенгламасидаги доимий қийматларнинг физик маъноси қандай?
4. Газнинг босими ва ҳарорати маълум бўлса, ҳажм бирлигидаги молекулалар сонини аниқлаш мумкинми?
5. Босими $1,2\cdot 10^5$ Па бўлган газ 4,5 л ҳажмни эгаллайди. Агар ҳароратни ўзгартирмасдан ҳажмни $0,0055$ м³ гача орттирсак газнинг босими қанча бўлади?
6. 37°C да газнинг ҳажми $0,5$ м³ га тенг. Агар босим ўзгармаса газ 100°C да қандай ҳажмни эгаллайди?

Б. Суюқликлар

6-§. Суюқликларнинг умумий тавсифи

Суюқликларни рентген нурлари ёрдамида текшириш қисман кристаллик тузилишга эга эканлигини кўрсатди. Қаттиқ jismlar суюқ ҳолатга ўтганида «узоқ тартиб» «яқин тартиб» га алмашади. «Яқин» ва «узоқ» тартиб атамаларининг маъноси қуйидагича: жуда кичик ҳажмдаги суюқликда заррачалар худди кристаллдаги каби мунтазам тартибда жойлашади; лекин бу мунтазам тартибдаги жойлашиш фақат бир-икки кри-

сталлик панжара узоқлиги қадар давом этади. Шунга кўра, суюқликларда «яқин тартиб» мавжуд дейилади.

Демак, суюқ ҳолатдаги модданинг айрим-айрим кичик ҳажмларида заррачалар батартиб жойланишга эга бўлсада, лекин суюқликнинг бутун ҳажмида тартибсизлик ҳукм суради. Кўпчилик суюқликлар қутбли молекулалардан тузилган бўлиб, бундай молекуланинг бир томони мусбат ва иккинчи томони манфий қутбга эга. Бир молекуланинг мусбат қутбли томони ўша модданинг бошқа молекуласидаги манфий қутбли томони билан бирлашиб икки, уч ва ҳоказо молекулалардан *ассоциланган (бирлашган) заррачалар* ҳосил қилади. Масалан: сув, ацетон, спирт, органик кислоталар ассоциланган суюқликлар жумласига киради. Ҳарорат ошганида молекулаларнинг иссиқлик ҳаракати кучайиб, ассоциатлар парчаланadi. Ассоциланган суюқликларнинг диэлектрик константаси ассоциланмаган суюқликларникига қараганда юқори бўлади.

Молекуляр-кинетик таълимот нуқтаи-назаридан олганда, суюқлик молекулалари газ молекулаларига қараганда бирига яқин туради. Суюқлик молекулалари орасида ўзаро тортишув кучи итарилиш кучига қараганда ортиқ бўлади. Суюқликни бугга айлантириш учун ҳамма вақт энергия сарф қилиш керак. Масалан, 100°C да 18 см^3 сувни 30600 см^3 бугга айлантириш учун $2,56 \cdot 18 = 46,08\text{ кЖ}$ иссиқлик сарфлаш лозим. Бу энергия молекулалар орасидаги тортишув кучини енгиш учун кетади.

Суюқликнинг моляр ҳажми, яъни бир мол суюқлик эгаллайдиган ҳажм, барча суюқликлар учун, газлардаги каби ўзгармас қийматга тенг эмас. Уни топиш учун суюқликнинг молекуляр массасини зичлигига бўлиш керак:

$$V = \frac{M}{\rho} \quad (1.22)$$

Бу ерда V -суюқликнинг моляр ҳажми, M -суюқликнинг молекуляр массаси, ρ -зичлиги.

Суюқлик хоссаларини ифодаловчи бошқа бир аддитив катталиқ-моляр рефракция қуйидаги тенглама орқали аниқланади:

$$M_2 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (1.23)$$

Бу ерда n -суюқликнинг ёруғлик нуруни синдириш кўрсаткичи, M -молекуляр массаси, ρ -зичлиги, M/ρ -моляр ҳажми.

Клаузиус ва Мосотти хусусий қутбланишга эга бўлмаган суюқликларнинг диэлектрик хоссалари уларнинг зичликларига боғлиқ эканлигини кўрсатдилар:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \cdot \alpha \quad (1.24)$$

Бу ерда ρ -модда зичлиги, N_A -Авагадро сони, P_M -моляр қутбланиш, $\varepsilon = C_{\text{мухит}}/C_{\text{вакуум}}$ — диэлектрик константа, C -конденсатор сигими, M -моляр массаси, α -қутбланиш (унинг сон қиймати $10^{-24} \cdot \text{см}^3$ атрофида). Лорентц ва Лоренц спектрнинг кўзга кўринадиган соҳасида ε нинг ўрнига n^2 ни қўйиш мумкинлигини кўрсатдилар (бу ерда n -модданинг ёруғликни синдириш коэффициентини). У ҳолда:

Моляр рефракция:

$$M_R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha \quad (1.25)$$

бўлади.

Қутбли молекулалар учун Клаузиус-Мосотти тенгламасини ўрнига Дебай ва Ланжевен қуйидаги тенгламани таклиф қилдилар:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha + \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3kT} \quad (1.26)$$

чунки умумий қутбланиш деформацион ва ориентацион қутбланишлар йиғиндисига тенг. Бу формуладан фойдаланиб молекулаларнинг дипол моменти μ ва α ни аниқлаш мумкин ($\mu = \alpha \cdot E$, бунда E -электр майдон кучланиши).

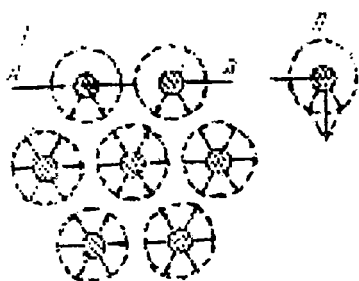
7-§. Суюқликларнинг сирт таранглиги

Суюқлик ҳажмидаги молекулани бошқа молекулалар ҳар томондан бир хилда тортиб туради ва барча кучлар бир-бири-

ни мувозанатлайди, молекула ҳамма томондан баравар тортилади. Лекин суюқлик сиртида турган молекулани суюқлик ичидаги молекулалар кучлироқ тортади, аммо газ фазадаги молекулалар у молекулани жуда оз куч билан тортади (4-расм).

Шу сабабли, суюқлик сиртидаги молекулалар суюқлик ичига мумкин қадар кириб олиш учун интилади. Бошқача қилиб айтганда, суюқлик ўз сиртини мумкин қадар камайтиришга интилади. Шунинг учун ҳам симоб, сув томчилари шар шаклини олади, чунки айни ҳажмда шар энг кичик сиртга эга.

Агар ёғ томчиларини солиштирма оғирлиги ёғнинг солиштирма оғирлигига баравар бўлган суюқликка солсак, ёғ томчилари ҳам шар шаклини қабул қилади (Плато тажрибаси). Шу сабабдан, суюқлик сиртини катталаштириш учун иш



4-расм. Сирт таранглиги ҳосил бўлиш схемаси (А-В суюқлик сирти).

сарф қилиш керак. Аксинча, суюқлик сирти камайган вақтда энергия ажралиб чиқади. Демак, суюқликнинг сирт қавати маълум энергияга, куч майдонига эга бўлар экан. Бу энергия *суюқликнинг сирт энергияси дейилади*.

Суюқлик сиртини 1 см² катталаштириш учун сарф қилиш зарур бўлган иш шу суюқликнинг *сирт таранглик коэффиценти* ёки, тўғридан тўғри, *сирт таранглик* дейилади.

Суюқликнинг сирт таранглиги σ ҳарфи билан белгиланади. Уни эрг / см² ёки дин / см билан ифодалаш мумкин.

Сирт таранглик коэффиценти ϵ (сигма) СИ бирлигида Н/м ёхуд Ж/м² лар билан ифодаланади (бу ерда Н-ньютон, м-метр, Ж-жоул), 1Ж=1Н·м бўлгани учун Н/м қиймати Ж/м² қиймагга тенгдир. 1 Н/м =1000 дин/см.

1 жадвалда баъзи суюқликларнинг турли ҳарорат ва газ атмосферасидаги сирт тарангликлари келтирилган.

Суюқликнинг сирт таранглигини аниқлашда бир неча усулдан фойдаланиш мумкин.

1 усул-суюқликнинг капилляр найда кўтарилишига асосланади. Агар шишани хўллайдиган суюқликка капилляр най туширилса, суюқлик най ичида кўтарила бошлайди. Капиллярда суюқликнинг кўтарилиш баландлиги унинг сирт

таранглик кучига боғлиқ бўлади. Най ичидаги суюқлик оғирлиги билан сирт таранглик кучи мувозанатга келгандан кейин суюқлик кўтарилишдан тўхтайдди. Агар най радиуси r , суюқлик зичлиги ρ , кўтарилиш баландлиги h бўлса, мувозанат вақтида қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$2\pi \cdot r \cdot \sigma = \pi r^2 h \cdot \rho \cdot g \quad (1.27)$$

бундан: $\sigma = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2}$ бу ерда $2\pi \cdot r \cdot \sigma$ -сирт таранглик кучи, $g = 981 \text{ см/сек}^2$.

1-жадвал

Баъзи суюқликларнинг сирт таранглиги

Суюқлик	T, (K)	Газ, атмосфера	σ (Н/м 10^{-3})
Этил эфири	293	Ҳаво	17,0
Этил спирти	293	Ҳаво	22,3
Метил спирти	293	Ҳаво	23,0
Хлороформ	293	Ҳаво	27,1
Бензол	293	Ҳаво	28,9
Толуол	293	Ҳаво	27,4
Ацетон	293	Ҳаво	23,7
Сирка кислота	293	Ҳаво	27,6
Глицерин	293	Ҳаво	63,0
Сув	293	Ҳаво+сув буғи	72,75
Симоб	293	Вакуум	471,6
Рух	700	Вакуум	772,2
Бром	286	Ҳаво	44,1
Олтингугурт	411	Ҳаво	58,2
Фенол	328	Ўз буғи	43,3

Бу формуладан фойдаланиб, r , ρ ва h маълум бўлса, σ ни ҳисоблаб топиш мумкин (σ -узунлик бирлигига тўғри келадиган сирт таранглик кучи, яъни сирт таранглик коэффиценти). Бу формуладаги $r \cdot h$ кўпайтмаси Пуассон константаси деб аталади. Одатда, бу кўпайтма a^2 шаклида ёзилади. У ҳолда, формула қуйидаги шаклни олади:

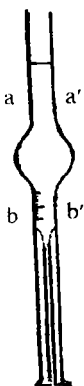
$$\sigma = \frac{a^2 \cdot \rho \cdot g}{2} \quad (1.28)$$

2-усул томчиларни тортиш (сталагмометр) усулидан иборат.

Сталагмометр 5-расмда кўрсатилган. У остки томони жуда текис қилиб силлиқланган пипеткадан иборат. Сталагмомет-

рдан чиқаётган ҳар қайси томчининг оғирлиги асбобнинг остки томонидаги капилляр радиусига боғлиқ бўлади. Битта томчини тортиб кўриш қийин, лекин сталагмометрнинг аа

хам bb' белгилари билан кўрсатилган ҳажмдаги суюқлик неча томчидан иборатлигини билиш қийин эмас; бунинг учун томчилар санаб чиқилади. Барча суюқлик оғирлигини томчилар сонига бўлиш йўли билан битта томчининг оғирлиги топилади. Масалан, бу оғирлик W га тенг бўлсин. Томчи узилиш вақтида унинг оғирлиги сирт таранглик кучига тенг бўлади:



5-расм. Сталагмометр.

$$W = 2\pi r \quad (1.29)$$

ундан
$$\sigma = \frac{W}{2\pi \cdot r} \quad (1.30)$$

бўлади; бу ерда r -сталагмометр капиллярининг радиуси. Сталагмометрга солинган суюқлик оғирлигини топиш учун унинг ҳажми (V) ни зичлиги (ρ) га кўпайтириш керак. Бу ҳолда

$$\sigma = \frac{W}{2\pi \cdot r} \quad (1.31)$$

формуласи ($P=W \cdot n$ бўлгани учун P-сталагмометрга олинган суюқлик оғирлиги):

$$\sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{2\pi \cdot r \cdot n} \quad (1.32)$$

шаклида ёзилади; бу ерда n томчилар сони, $g=981\text{см/сек}^2$. Аввал тажрибани сув билан ўтказиб, сув учун:

$$\sigma_0 = \frac{V \cdot \rho_0 \cdot g}{2\pi \cdot r \cdot n_0} \quad (1.33)$$

формуласини оламиз; бу ерда σ_0 -сувнинг сирт таранглиги, ρ_0 -сувнинг зичлиги, n_0 эса V ҳажмдаги сув томчиларининг сони.

Сўнгра тажрибани синаладиган суюқлик билан ўтказамиз, унинг сирт таранглиги:

$$\sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{2 \pi \cdot r \cdot n} \quad (1.34)$$

бўлади. Бу икки тенгламани бир-бирига бўламиз:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n} \quad (1.35)$$

бундан

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot \rho \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n} \quad (1.36)$$

формуласи келиб чиқади; сувнинг сирт таранглиги σ_0 ни 2-жадвалдан олиб, σ ни топиш мумкин.

2-жадвал

Баъзи суюқликларнинг сирт таранглиги

Суюқлик	σ (дин/см)	Суюқлик	σ (дин.см)
Этил эфири	17,0	Сирка кислота	28,0
Этил спирти	22,0	Бензол	29,0
Изоамил спирти	22,3	Глицерин	63,0
Метил спирти	23,0	Сув	72,5
Хлороформ	26,0	Симоб	471,0

3-усул пуфакчаларнинг энг катта босимини аниқлаш усули. Бу усул 1927 йилда П.А.Ребиндер томонидан таклиф қилинган. Агар суюқлик сиртига ботирилган капилляр ичида (суюқлик сиртидаги ҳавони тортиб олиш орқали) ортиқча ҳаво босими ҳосил қилинса, босим маълум даражага етгандан кейин, капиллярдан суюқликка ҳаво пуфакчаси ўтади (6-расм). Бу босим P бўлсин. Унинг катталиги суюқликнинг сирт таранглигига боғлиқ бўлади:

$$P = k \cdot \sigma \quad \text{ёки} \quad \sigma = \frac{1}{k} \cdot P = A \cdot P \quad (1.37)$$

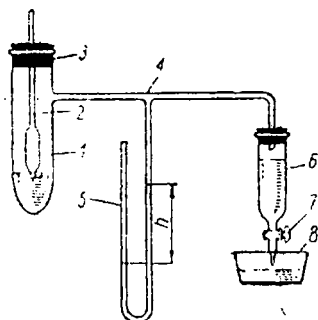
бу ерда А-капилляр доимийси бўлиб, уни аниқлаш учун сирт таранглиги маълум бўлган суюқликдан фойдаланилади. Бу ҳолда:

$$\sigma_0 = A \cdot P_0 \quad (1.38)$$

ундан

$$A = \frac{\sigma_0}{P_0} \quad (1.39)$$

Бундай суюқлик сифатида сув олинади.



6-расм. Сирт тарангликни аниқлаш асбоби.

- 1-текшириладиган суюқлик;
- 2-паст томони капилляр билан тугайдиган найча; 3-ёпқич;
- 4-ён найча; 5-манометр;
- 6-аспиратор; 7-кран; 8-косача.

$$\left(20^\circ \text{C да } \sigma = 72,5 \frac{\text{дин}}{\text{см}} \right)$$

Унинг учун P_0 тажрибада манометр ёрдамида аниқланиб синаладиган суюқлик учун максимал босим P топилади ва σ ҳисоблаб чиқарилади.

6-расмда Ребиндер яратган асбобнинг тўлиқ кўриниши берилган. Пробирка ичидаги ҳаво аспиратор ёрдамида сийраклантирилади. Бунинг натижасида атмосфера босими билан най ичидаги ҳаво босими ўртасида айирма

ҳосил бўлади. Айирма P қийматига барабарлашганида ҳаво пуфакчалари чиқабoshлайди.

Ребиндер асбоби ёрдами билан икки суюқлик чегарасидаги сирт тарангликни ҳам аниқлаш мумкин. Ҳарорат ортиши билан суюқликларнинг сирт таранглиги камайишига асосланиб, 1860 йилда Д.И.Менделеев ҳар бир суюқликнинг сирт таранглиги маълум бир ҳароратда нулга тенг бўлади, деган хулосани чиқарди. Дарҳақиқат, юқорида кўриб ўтилганидек, 1869 йилда Эндрюс суюқликларнинг критик ҳарорати борлигини исбот қилди. Критик ҳароратда, яъни Д.И.Менделеев айтган «мутлоқ қайнаш ҳароратида» шу суюқликнинг сирт таранглиги нулга тенг бўлади ва суюқлик билан буғ орасидаги фарқ йўқолади.

1886 йилда Р.Этвёш суюқлик сирт таранглиги билан ҳарорат орасидаги боғланиш қуйидаги эмпирик тенглама шаклида эканлигини топди:

$$\sigma \cdot V^{2/3} = K(T_K - T) \quad (1.40)$$

бу ерда: V -суюқликнинг моляр ҳажми; $\sigma \cdot V^{2/3}$ — суюқликнинг моляр сирт таранглиги; T_K -суюқликнинг критик ҳарорати; T -суюқлик ҳарорати; K -коэффициент (кўпчилик суюқликлар учун $K=2,12$ га тенг).

Суюқликнинг сирт таранглигини ўлчаб, унинг ички тузилиши ҳақида фикр юритиш мумкин.

8-§ Суюқликларнинг қовушқоқлиги (ички ишқаланиш)

Суюқлик бир қисмининг ҳаракатига унинг иккинчи қисми кўрсатадиган қаршилиқ-суюқликнинг қовушқоқлиги ёки ички ишқаланиш деб аталади. Масалан, глицерин, қиём каби суюқликлар қовушқоқ суюқликлардир. Эфир, сув каби суюқликларнинг қовушқоқлиги жуда кичик бўлади. Қовушқоқликни аниқлаш учун ламинар (яъни қаватлари бир-бирига параллел) оқаётган суюқликни кўз олдимизга келтирамиз. Суюқлик ичида ҳар қайсисининг сирти S га тенг бўлган икки қаватни тасаввур қилайлик; бу қаватлар орасидаги масофа dx , қаватларнинг тезликлари эса du бўлсин. Қават идиш деворига қанчалик яқин бўлса, унинг ҳаракат тезлиги шунчалик кичик бўлади. У вақтда du/dx тезликнинг пасайиши дейилади.

Суюқлик қаватлари турлича тезликда ҳаракат қилгани учун иккала қават орасида қаршилиқ кучи вужудга келади. Бу куч тезликнинг пасайишига ва сиртлар катталигига боғлиқ:

$$F = \eta \cdot \frac{du}{dx} \cdot S \quad (1.41)$$

бу ерда η -суюқликнинг қовушқоқлик коэффициенти.

Агар $S=1\text{м}$, $du/dx=1\text{м/с}$ бўлса, $F=\eta$ бўлади; демак, суюқликнинг қовушқоқлик коэффициенти идиш деворидан 1 м узоқдаги 1 м^2 сиртга эга бўлган суюқлик қаватига 1м/с

тезлик бера оладиган кучга (яъни I ньютонга) тенгдир. $F=I \cdot N$, у ҳолда қовушқоқлик коэффициентининг ўлчами юқоридаги тенгламадан топилади.

$$[\eta] = \frac{N \cdot m \cdot c}{m^2 \cdot m} = \frac{N}{m^2} \cdot c = Pa \cdot c \quad (\text{Паскал-секунд})$$

3-жадвалда баъзи суюқликларнинг қовушқоқлик коэффициентлари келтирилган.

Қовушқоқлик коэффициентига тескари қиймат, яъни $1/\eta$ суюқликнинг оқувчанлиги дейилади.

3-жадвал

Суюқликларнинг қовушқоқлик коэффициентлари

Модда	Ҳарорат, К	η , Па·с	Модда	Ҳарорат, К	η , Па·с
Сув	273	1,792	Глицерин	293	1,490
	283	1,308	Углерод (IV) хлорид	293	0,969
	293	1,005			
	303	0,801	Углерод (IV) сульфид	293	0,365
Бензол	293	0,649			
Этанол	293	1,200	Симоб	293	1,554
Хлороформ	293	0,570			

Суюқлик қовушқоқлигини топиш учун маълум ҳажмдаги суюқликнинг капилляр найдан оқиб ўтиш вақти ўлчанади. Агар капилляр радиуси r , унинг узунлиги ℓ , босим P бўлса, Пуазел қонунига мувофиқ, капиллярдан t секунд ичида оқиб чиққан суюқлик ҳажми (V) куйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$V = \frac{\pi \cdot \rho \cdot r^4 t}{8 \eta \ell}, \quad \text{бундан} \quad \eta = \frac{\pi \cdot \rho \cdot r^4 t}{8 V \cdot \ell} \quad (1.42)$$

Мутлоқ қовушқоқликни ўлчаш бир қатор қийинчиликлар туғдиради; шу сабабли суюқликларни бошқа бир суюқликка нисбатан, масалан, сувга нисбатан қовушқоқлиги ўлчанади. Бунинг учун маълум ҳажмда сув олиниб унинг

капиллярдан оқиб ўтиш вақти, сўнгра, ўшанча ҳажмдаги суюқликнинг оқиб ўтиш вақти ўлчанади. Пуазел қонуни иккала суюқлик учун қўйидагича ёзилиши мумкин:

$$\text{Сув учун } \eta_0 = \frac{\pi \cdot \rho_0 \cdot r^4 \cdot t_0}{8 \cdot V \cdot \ell}; \text{ суюқлик учун } \eta = \frac{\pi \cdot \rho \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot \ell}$$

Бу икки тенгламани бир-бирига бўлиб $\eta/\eta_0 = \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0}$ тенгламасини ҳосил қиламиз: ρ/ρ_0 ни ρ/ρ_0 шаклида ёзиш мумкин (ρ –суюқликнинг зичлиги, ρ_0 –сувнинг зичлиги); у ҳолда:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \text{ бўлади; бундан } \eta = \frac{\eta_0 \cdot \rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \text{ келиб чиқади.}$$

Қовушқоқликни ўлчаш учун ишлатиладиган асбоб вискозиметр дейилади (7-расм). Вискозиметрнинг а белгисидан в белгисигача суюқликнинг оқиб тушиш вақти ўлчанади. Ўша ҳароратда суюқлик зичлиги пикнометр ёрдами билан аниқлангандан кейин, у

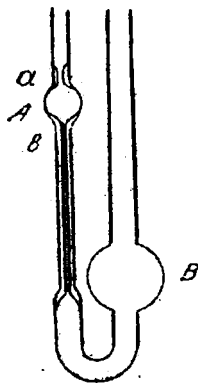
$$\eta = \eta_0 \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \quad (1.43)$$

формулага қўйилиб, η ҳисоблаб топилади.

Қовушқоқликни аниқлашнинг бошқа усули ҳам бор. Бу усул суюқликка ташланган металл шарнинг ҳаракат тезлигини аниқлашга асосланади. Суюқликка ташланган шарнинг оғирлик кучи таъсири остида тушиш тезлиги Стокс қонуни асосида топилади. Бу қонунга мувофиқ, суюқликнинг шар ҳаракатига кўрсатган қаршилик кучи (F) шарнинг ҳаракат тезлигига, шарнинг радиусига ва суюқликнинг қовушқоқлигига мутаносибдир.

$$F = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot u \quad (1.44)$$

бу ерда u –шарнинг суюқлик ичида ҳаракатланиш тезлиги.



7-расм. Вискозиметр.

Агар шарнинг зичлиги D , суюқлик зичлиги ρ бўлса, шарнинг суюқликдаги оғирлиги Архимед қонунига биноан

$$P = \frac{4}{3} \pi (D - \rho) r^3 \cdot g \quad (1.45)$$

бўлади ($g = 981 \frac{\text{см}}{\text{сек}^2}$) (1.46)

Суюқлик ичида шарнинг оғирлиги суюқликнинг қаршилиқ кучига баравар десак,

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (D - \rho) g = 6\pi \eta r u \quad (1.47)$$

бўлади. Бундан:

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{(D - \rho) g \cdot r^2}{u} \quad (1.48)$$

ифодаси келиб чиқади. Тажрибада шарнинг ҳаракат тезлигини ўлчаш орқали суюқликнинг қовушқоқлигини юқоридаги формула ёрдамида ҳисоблаб топиш мумкин.

Стокс формуласидан фойдаланиб, суюқликларнинг нисбий қовушқоқлигини ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун шарнинг ҳаракат тезлиги аввал стандарт суюқликда, сўнгра синаладиган суюқликда ўлчанади. Бу икки ҳол учун шарнинг ҳаракат тезликлари орасидаги нисбат қуйидагича ёзилади:

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\eta_2 \cdot (D - \rho_1)}{\eta_1 \cdot (D - \rho_2)} \quad (1.49)$$

бу ерда u_1 - шарнинг стандарт суюқликдаги ҳаракат тезлиги, u_2 шарнинг синаладиган суюқликдаги ҳаракат тезлиги, η_1 - стандарт суюқлик қовушқоқлиги, η_2 - синаладиган суюқлик қовушқоқлиги, ρ_1 ва ρ_2 - стандарт ва синаладиган суюқликларнинг зичликлари, D - шарнинг зичлиги. Бу формула-

даги η_1 , ρ_1 , ρ_2 , D-катталиклар маълум бўлгандан кейин, u_1 ва u_2 ларни ўлчаш йўли билан η_2 ни топиш мумкин.

Суюқликларнинг қовушқоқлиги ҳароратнинг пасайиши билан ортади: баъзан суюқлик ўзининг оқувчанлигини йўқотадиган даражага етади, бу вақтда суюқлик ҳатто қаттиқ жисм (масалан, шиша, смола ва х.к.) хоссаларига эга бўлиб қолади.

Суюқликларнинг қовушқоқлиги босимнинг ортиши билан ортади. Суюқликларнинг қовушқоқлигини ўрганиш жуда кўп назарий ва амалий муаммоларни ҳал қилишда катта аҳамиятга эга. Масалан, қовушқоқлик ва бошқа шу каби физик-кимёвий хоссалардан фойдаланиб, эритмада кимёвий жараён бор-йўқлигини билиш мумкин.

В.Моддаларнинг қаттиқ ҳолати

9-§ Моддаларнинг кристалл ҳолати. Кристаллар структураси ва пухталиги. Полиморфизм.

Моддаларнинг газсимон, суюқ, қаттиқ ва плазма ҳолатлари модда таркибидаги микроразрачалар (молекула, атом, ион ва электронлар) ҳаракатининг айна ташқи шароитдаги сифат кўринишларидан иборат.

Моддаларнинг қаттиқ ва суюқ ҳолатлари умумий ном билан-конденсатланган модда ҳолатлари деб аталишини юқорида айтиб ўтдик. Қаттиқ жисмда заррачаларо тортишув кучлари катта қийматларга эга, заррачаларо масофалар кичик. Қаттиқ жисм ўзининг ҳажми ва шаклини сақлаш қобилиятига эга. Бу хосса билан у газ ва суюқликлардан фарқ қилади.

Барча қаттиқ жисмларни кристалл ва аморф моддалар деб икки гуруҳга бўлиш мумкин. Кристалл жисмлар таркибидаги микроразрачалар геометрик жиҳатдан батартиб жойлашган бўлади. Кристалл модда заррачалари орасида тортишув кучли бўлганлиги сабабли кристалл модда бир ҳажмдан бошқа ҳажмга кўчирилганида унинг шакли ўзгармайди. Кристалл қаттиқ жисм таркибидаги атом, молекула ва ионлар фақат ўзини қуршаб олган қўшни заррачалар билан тортишибгина қолмай, балки жисм ҳажмининг ҳамма-

сидаги заррачалар билан ҳам тортишади. Бошқача айтганда, кристалл қаттиқ модда ҳам «яқин» ҳам «узоқ» тартибга эга. Аморф жисмларда заррачаларнинг батартиб жойланиши фақат «яқин» тартиб билангина чекланади. Аморф модда юқори даражада қовушқоқлик намоён қилади.

Модданинг аморф ҳолати ўзининг физикавий хоссалари (механик пишиқлиги, иссиқ ўтказувчанлиги, ёруғлик нурини синдириш коэффициентини, электр хоссаларининг анизотроплиги (яъни йўналишга боғлиқ бўлганлиги), ва суюқланиш ҳарорати қатъий муайян бўлмадлиги, ҳамда фақат «яқин» тартибга эга эканлиги билан кристалл ҳолатдан фарқ қилади. Аморф моддани ўта совутилган суюқликка ўхшатилади. Кўп ҳолларда бир модданинг ўзи ҳам кристалл, ҳам аморф шаклларда бўлиши мумкин. Масалан, кремний оксид (SiO_2) табиатда кварц (кристалл шакл) ва чақмоқтош (аморф шакл) ҳолида учрайди. Углерод ҳам олмос (кристалл ҳолат) ва кўмир (аморф шакл) ҳолатларида учрайди.

Модданинг кристалл ҳолати доимо унинг аморф ҳолатига қараганда барқарор бўлади. Шу сабабдан аморф модда аста-секин кристалл ҳолатга ўтиб боради. Лекин одатдаги шароитда бу жараён сустлик билан содир бўлади, модда қиздирилганда бу жараён тезланиши мумкин.

Моддалар газ ва суюқ ҳолатда бўлса, улар таркибидаги микрзаррачалар илгарилама ҳаракат қилади; кристалл ҳолатда эса модда заррачалари фақат маълум мувозанат марказлар атрофида тебранади.

Металларнинг кристалл панжара тугунларига металлнинг мусбат зарядли ионлари жойлашган бўлиб, улар орасидаги фазони эркин электронлар банд этади. Эркин электронлар бир мусбат иондан бошқа мусбат ионга бемалол ўтиб туради, электронларнинг ана шундай ҳаракатлари туфайли металлларнинг кристалл панжарасида етарли даражада пишиқ боғланишлар келиб чиқади. Металларнинг электр ўтказувчанлиги, болғаланувчанлиги, иссиқ ўтказувчанлиги ана шу электронлар ҳаракати туфайли амалга ошади. Металлар асосан уч хил панжарада кристалланади: а) Be, Mg, Zn, Cd, Ti, Cr, Co ва бошқалар зич гексагонал панжарада; б) Cu, Ag, Au, Al, γ -Fe, α -Co, Ni марказлашган куб шаклли панжарада; в) Li, Na, α -Cr, α -Fe, Mo, W ҳажмий марказлашган шаклдаги кристалл панжараларда кристалланади.

Тузларнинг кристалл-гидратларида тузнинг катиони анионни билан ўзаро боғланиш ҳосил қилади, анионни ташкил этувчи атомлар орасида ковалент боғланиш амалга ошади, кристалл-гидрат таркибидаги қутбли сув молекулалари билан ионлар орасида ковалент боғланиш содир бўлади.

Агар кристалл панжаранинг структуравий элементлари ўзаро ковалент боғланган атомлардан иборат бўлса, бундай кристалл панжара атомли кристалл панжара деб аталади. Атомларaro ковалент боғланишлар кучли бўлгани учун атомли панжара тузилишига эга бўлган моддалар қаттиқ, эритувчиларда оз эрувчан, юқори ҳароратда суюқланувчан бўлади. Атомли панжарада кристалланадиган моддалар жумласига олмос, кремний ва бор элементларини киритиш мумкин. Агар кристалл ячеяка тугунларида (учларида) мусбат ва манфий ионлар оралаб жойлашган бўлса, бундай ҳолда ионли панжаралар ҳосил бўлади. Кўпчилик аорганик моддалар ионли панжараларда кристалланади. Қарама-қарши ишорали ўзаро деярли катта кучлар билан тортилиб туришлари сабабли ионли панжарада кристалланадиган моддалар юқори даражада пишиқ ҳамда юқори ҳароратларда суюқланувчан бўлади. Ионли панжараларда панжаранинг координатсион сони катион радиусининг анион радиуси нисбатига боғлиқ, у 3, 4, 6, 8 ва 12 бўлиши мумкин.

Ҳар қандай қаттиқ модданинг икки ва ундан ортиқ кристалл панжарага эга бўлиши *полиморфизм* дейилади. Қаттиқ модданинг ҳар хил кристалл панжаралари полиморф шакллар ёки модификациялар деб, бир модификациядан иккинчи модификацияга ўтиши эса полиморф ўзи аришлар деб аталади. Айни модданинг ҳар хил модификациялари унинг номи ёки кимёвий белгиси олдига қўйиладиган юнон ҳарфи билан белгиланади. α хона ҳароратида ёки ундан паст ҳароратда барқарор бўлган модификацияни, β -ўша модданинг юқорироқ ҳароратда барқарор бўлган иккинчи полиморф шаклини, γ ва δ эса ундан ҳам юқори ҳароратда барқарор бўлган модификацияни кўрсатади. Масалан, олмослагидек куб панжарага эга бўлган α -Sn (кулранг қалай) 13,2° дан пастда барқарор, аммо бундан юқори ҳароратда тетрагонал панжарали β -Sn (оқ қалай) га ўз-ўзидан ўтиб олади. β -Sn суюқланиш ҳароратига қадар барқарор-бу одатда ишлатиладиган қалай шаклидир. β -Sn нинг α -Sn га ўтишида

ҳажмининг 25,6% га ва мўртлигининг кескин ортиб кетиши билан содир бўлади. Бу қалай панжарасининг бузилишига олиб келади ва «қалай ўлати» деб аталади.

Модданинг бир модификациядан бошқа модификацияга ўтишида (паст ҳароратли шаклдан юқори ҳароратли шаклга ўтса) иссиқлик ютилади, акс ҳолда иссиқлик чиқади. Модданинг масса бирлигига нисбатан ажралган (ёки ютилган) иссиқлик миқдори полиморф ўзгариш иссиқлиги дейилади. Моддаларнинг қаттиқ кристалл ҳолати учун полиморфизм жуда кенг тарқалган ва бевосита қонуний ҳодисадир. Молекуляр, ион, ковалент ва металл кристаллар орасида полиморфизм ҳодисаси жуда кўп учрайди. Ҳамма қаттиқ jismlарда полиморф ўзгаришлар панжара даври, солиштирма ҳажм ҳамда электрўтказувчанлик, иссиқлик сифими, қаттиқлик, пухталлик ва пластиклик каби физик ва механик хусусиятларнинг ўзгариши билан боради. Бу ўзгаришлар металл ва қотишмалар учун жуда муҳим. чунки у саноатда металл ишлаб чиқариш ва уни ишлатиш жараёнларида ҳал қилувчи омил ҳисобланади.

Ҳар қандай кристалл модда ўзига хос кристалл панжара энергияси билан тавсифланади. Кристалл панжара энергияси деганда 1 мол кристаллни таркиб қисмларига батамом парчалаб, ҳосил бўлган таркиб қисмларни бир-биридан чексиз узоқ масофага тарқатиб юбориш учун зарур бўлган энергия миқдорини тушунмоқ керак; бу катталиқ А.Ф.Капустинский формуласи:

$$U = 1071,33 \frac{n \cdot Z_1 \cdot Z_2}{R_a + R_k} \frac{\text{кЖ}}{\text{мол}} \quad (1.50)$$

билан ҳисобланиши мумкин, бунда n-модданинг кимёвий формуласидаги ионлар сони, Z_1 ва Z_2 анион ва катион валентликлари, R_a , R_k -анион ва катион радиуслари, U-панжара энергияси.

4-жадвалда баъзи моддалар учун U_{298}^0 нинг қийматлари келтирилган.

Баъзи моддаларнинг кристалл панжара энергияси

$$U_{\text{крист}}^0 \left(\frac{\text{кЖ}}{\text{мол}} \text{ хисобида} \right)$$

Анион \ Катион	F	Cl	Br	I	OH
	лар билан ҳосил бўлган моддаларнинг қийматлари $U_{\text{крист}}^0$				
Li+	1024	842	802	748	854
Na+	909	774	741	694	884
K+	805	703	677	637	790
Rb+	774	678	654	618	766
Cs+	732	646	625	592	720

10-§ Тупроқ маъданлари, уларнинг тузилиши, хоссалари ва тупроқшуносликдаги аҳамияти

Тупроқ таркибининг 90% дан ортиги маъдан компонентлардан иборат бўлиб, ўсимликлар учун асосий озуқа заҳираларини тутadi. Тупроқ полидисперс система бўлиб, мураккаб механик, маъданли ва кимёвий таркибга эга. 5-жадвалда тупроқ қаттиқ фазасининг ўртача кимёвий таркиби келтирилган.

Тупроқ қаттиқ фазасининг деярли ярми кислороддан, учдан бири-кремнийдан, 10% дан ортиқ алюминий ва темирдан ва фақат 7% эса бошқа элементлардан иборат. Жадвалда келтирилган элементлардан фақат азот (қисман кислород, углерод, фосфор ва олтингугурт) тупроқнинг органик қисми таркибига киради. Қолган элементлар эса тупроқнинг маъдан қисмини ташкил қилади. Тупроқдаги ҳамма маъданлар келиб чиқишига кўра бирламчи ва иккиламчи маъданларга бўлинади. Бирламчи маъданлар тупроқда кварц (кремний (IV) оксид), дала шпати, слюда ва кремнийнинг бошқа кислородли бирикмалари ҳолида тарқалган. Бу маъданлар магматик ва тупроқ ҳосил қилувчи таркибий қисмларнинг асосий массасини ташкил қилади.

Тупроқ қаттиқ фазасининг ўртача кимёвий таркиби

Элемент-нинг номи	Таркиби %	Элемент-нинг номи	Таркиби %	Элемент-нинг номи	Таркиби %
Кислород	49,0	Барий	0,05	Галлий	(10^{-3})
Кремний	33,0	Стронций	0,03	Қалай	(10^{-3})
Алюминий	7,1	Цирконий	0,03	Кобальт	$8 \cdot 10^{-4}$
Темир	3,7	Фтор	0,02	Торий	$6 \cdot 10^{-4}$
Углерод	2,0	Хром	0,02	Мишьяк	$5 \cdot 10^{-4}$
Калций	1,3	Хлор	0,01	Иод	$5 \cdot 10^{-4}$
Калий	1,3	Ванадий	0,01	Цезий	$5 \cdot 10^{-4}$
Натрий	0,6	Рубидий	$6 \cdot 10^{-3}$	Молибден	$3 \cdot 10^{-4}$
Магний	0,6	Рух	$5 \cdot 10^{-3}$	Уран	$1 \cdot 10^{-4}$
Водород	0,5		$5 \cdot 10^{-3}$	Бериллий	$1 \cdot 10^{-4}$
Титан	0,46	Никел	$4 \cdot 10^{-3}$	Германий	$1 \cdot 10^{-4}$
Азот	0,1	Литий	$3 \cdot 10^{-3}$	Кадмий	$5 \cdot 10^{-4}$
Фосфор	0,08	Мис	$2 \cdot 10^{-3}$	Селин	$1 \cdot 10^{-6}$
Олтингурут	0,08	Бор	$1 \cdot 10^{-3}$	Строб	$1 \cdot 10^{-6}$
Марганец	0,08	Кургошин	$1 \cdot 10^{-3}$	Радий	$8 \cdot 10^{-11}$

Бирламчи маъданлар ер сатхи шароитларида беқарор бўлиб шамол ва ҳар хил кучлар таъсирида нисбатан барқарор- иккиламчи маъданларга айланади. Булар оддий таркибга эга бўлган темир (II) ва (III) гидроксидлари, алюминий ва кремний гидроксидлари ҳамда бошқа бирикмалардир. Булардан ташқари юқоридаги кучлар таъсирида мураккаб тузилишга эга бўлган иккиламчи (алюмо-ва ферросиликат) лар ҳам ҳосил бўлади. Булар бирламчи маъданларга нисбатан юқоридисперс бўлгани учун тупроқнинг асосий ҳосил- ҳосилдорлигини оширишда муҳим аҳамиятга эга.

Мураккаб таркибли ҳамда иккиламчи маъданлар ясси қурилишга эга бўлиб кимёвий боғланган сувга эга. Бундай маъданлар ҳар хил таркибли лойларнинг асосий қисмини ташкил қилгани учун *лойилар* ёки *лой маъданлар* деб ҳам аталади. Лой маъданлар сони жуда кўп, лекин тупроқда энг кўп тарқалган ва ҳосилдорликда муҳим аҳамиятга эга бўлганлари уч гуруҳга бўлинади: каолинитлар $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ ва галлуазит

$[Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O]$; монтмориллонитлар гуруҳи-монтмориллонит $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O]$, бейделлит $[Al_2Si_3O_9(OH)_3 \cdot nH_2O]$, нонтронит $[Fe_2Si_4O_{10}(OH)_3 \cdot nH_2O]$ ва учинчиси — гидроксильдалар гуруҳи — гидромусковит (иллит) $\{KAl_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O\}$, гидробиотит $\{K(Mg,Fe)_3[(AlSi)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O\}$ ва вермикулит $\{(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+})_2[(AlSi)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O\}$ лардир. Турли лой маъданларининг кристалл панжараси кремний ва кислород атомларидан, шунингдек алюминий, кислород ҳамда водород атомларидан иборат бир хил элементлар структуравий бирликлардан тузилган.

Тупроқнинг муҳим физик-кимёвий хоссалари-суютиш ҳажмининг ўзгариши, гидрофиллиги, ёпишқоқлиги, муҳит реакцияси ва бошқа қатор хусусиятлари тупроқнинг маъдан таркибига бевосита боғлиқ. Бундан кўришиб турибдики ўсимликларнинг тупроқдаги озуқа элементларини ўзлаштириши тупроқ таркибидаги маъданларнинг хилига ва уларнинг дисперслик даражасига боғлиқ. Тупроқдаги фосфатлар, калий ва микроэлементларнинг ўсимликлар томонидан ўзлаштирилишида ҳам лой маъданларининг хили ва таркиби муҳим аҳамиятга эга. Демак, иккиламчи маъданларнинг сифат ва миқдорий таркиби тупроқнинг асосий хоссаси-ҳосилдорлигини оширишда биринчи даражали омиллардан бирини ташкил этади.

Саволлар ва машқлар

1. Суюқликлар газлардан нимаси билан фарқланади?
2. Суюқликларнинг кам сиқилиши нимага асосланган?
3. Ҳарорат ортиши билан суюқликнинг сирт таранглиги ва қовушқоқлиги нима учун камаяди?
4. Сирт таранглик қандай усуллар билан аниқланади?
5. Қовушқоқликни аниқлаш усуллари қандай принципларга асосланган?
6. Кристалл жисмни аморф жисмдан қандай белгиларга қараб фарқлаш мумкин?
7. Кристалл ва аморф жисмлар тузилиши нима билан фарқланади?
8. Нима учун суюқлик тез совитилса, кристалл ҳолга ўтмай, аморф ҳолатга ўтади?

II боб. Кимёвий термодинамика асослари

Кириш

Термодинамика номи юнонча *therme* (иссиқлик) ва *dinamis* (куч) сўзларидан олинган бўлиб, у иссиқлик билан алоқадор бўлган қувватлар (энергия турларининг) бири-бирига айланиши тўғрисидаги таълимотдир. Термодинамика физиканинг энг муҳим қонунларига асосланади. Булар асосан учта қонундан иборат бўлиб термодинамиканинг асосий қонунлари дейилади. Термодинамиканинг I қонуни энергиянинг сақланишини ифодалаб, энергия хиллари орасида эквивалент муносабатлар борлигини кўрсатади* .

Термодинамиканинг II қонуни жараёнларнинг йўналиши ҳақидаги қонундир. Бу қонун ёрдамида маълум бир шароитда бирор жараён вужудга келиш-келмаслигини, вужудга келган вақтда қайси йўналишда содир бўлишини олдиндан айтиш мумкин.

Термодинамиканинг III қонуни энтропиянинг мутлоқ қиймати ҳақидаги қонундир. Бу қонун кимёвий мувозанат шароитини, ҳатто тажриба қилмай туриб ҳисоблаб аниқлашга имкон беради. Термодинамиканинг ҳар қайси қонуни инсониятнинг кўп йиллик кузатиш тажрибаларига асосланган. Уларнинг бири бошқасидан келиб чиқмайди.

Кимёвий жараёнларни термодинамика нуқтаи-назаридан текшириш масаласи кимёвий термодинамиканинг мазмунини ташкил этади.

Термодинамикани баён қилишга киришар эканмиз, бу соҳада қўлланиладиган бир неча тушунча ва атамалар билан танишмоғимиз лозим.

* Термодинамиканинг «нолинчи» қонуни ҳам бор. «Иссиқлик мувозанат ҳолатида турган системанинг ҳамма қисми бир хил ҳароратга эга».

1-§. Термодинамикадаги асосий тушунчалар

Ташқи муҳитдан ажралган деб фараз қилинадиган жисм ёки ҳақиқий жисмлар гуруҳи термодинамикада *система* деб аталади. Оламнинг айна системага қарашли бўлмаган қисми - ташқи муҳит номи билан юритилади. Агар системанинг таркибий қисмлари чегара сиртлар билан ажралмаса, бундай система *гомоген* система дейилади. Агар системанинг таркибий қисмлари бир-биридан чегара сиртлари билан ажралса, бундай система *гетероген* система деб аталади. Гетероген системанинг бир-биридан чегара сиртлар билан ажралган қисмлари йиғиндиси *фаза* деб аталади. Масалан, ичида муз парчалари бор бўлган сув-икки фазали гетероген системадир. *Очиқ системада* система билан ташқи муҳит орасида энергия ҳам, модда ҳам алмашиши мумкин. Агар система билан ташқи муҳит орасида модда ва энергия алмашинуви содир бўлмаса бундай система изолирланган (ажралган, яккаланган, холисланган) система дейилади. *Берк системалар* эса ташқи муҳит билан фақат энергия (иссиқлик, яъни иш кўринишида) алмашуви содир бўладиган системаларга айтилади. Изолирланган система ташқи муҳит билан ўзаро таъсир этмайди.

Термодинамикада ўз-ўзича борадиган жараёнлардан ташқари яна мажбурий жараёнлар тушунчаси ҳам мавжуд. Масалан, сиқилган пружинанинг тўғриланиши, аккумуляторнинг зарядланиши, кислотанинг ишқор билан нейтралланиши, портлаш, темирнинг занглаши, иссиқликнинг иссиқ жисмдан совуқ жисмга ўтиш жараёнларини кўздан кечирсак, булардан фақат аккумуляторнинг зарядланишидан бошқа барча ишлар ўз-ўзича борадиган жараёнлар жумласига киради; аккумуляторни зарядлаш эса *мажбурий жараён* дир; чунки унга ташқаридан электр энергия берилади.

Термодинамик системанинг ҳолати масса, ҳажм, босим, таркиб, иссиқлик сиғими каби катталиклар билан характерланади. Система ҳолатини аниқловчи катталиклар система *ҳолатининг параметрлари* деб аталади. Масалан, энг оддий ҳолат-газ ҳолатининг параметрлари-босим, ҳарорат ва ҳажмдан иборат. Системанинг *ҳолат функциялари* номли тушунчалар ҳам худди ана шу хоссаларга эга. Айланма жараёнда системанинг дастлабки ҳолати унинг охириги ҳола-

тининг айнан ўзидир. Шу сабабли ҳар қандай айланма ҳаракатда система ҳолатларининг ўзгариш параметрлари албатта нулга тенг бўлади. Системанинг ўз-ўзича ўзгара оладиган параметрлари мустақил ўзгарувчи параметрлар дейилади. Агар системанинг ҳолати (яъни мустақил ўзгарувчилар сони) вақт ўтиши билан ўзгармаса, бундай системани *термодинамик мувозанат система* деб аталади. Бундай системадаги параметрлар бир-бири билан алоҳида математик тенгламалар орқали боғланади. Бу боғланишлар система ҳолатининг тенгламалари деб юритилади. Масалан, идеал газ ҳолатининг тенгламаси ($PV=nRT$), реал газнинг ҳолат тенгламаси $(P+a/v^2) \cdot (V-b)=nRT$ билан ифодаланади, бу ерда n -модданинг мол сонлари.

Системанинг параметрлари ўзгарганда унинг ҳолати ҳам ўзгаради; бинобарин, системада термодинамик жараён содир бўлади. Ўзгармас ҳароратда содир бўладиган жараён-*изотермик жараён* деб аталади; ўзгармас босимдагиси эса *изобарик*, ўзгармас ҳажмдаги жараён-*изохорик жараён* деб юритилади. Адиабатик жараёнда система билан ташқи муҳит орасида иссиқлик алмашилиши ҳодисаси содир бўлмайди ($q=0$). Бу шароитда система ўзининг ички энергияси ҳисобига иш бажаради. Икки жисм ҳароратлари орасида фарқ бўлган шароитда бир жисмдан иккинчи жисмга ўтадиган энергия иссиқлик деб аталади. Энергиянинг бундай шаклда узатилиши ўзаро бир-бирига тегиб турган жисмлардаги заррачаларнинг тартибсиз ҳаракати туфайли амалга ошади: иссиқроқ жисм заррачалари совуқроқ жисм заррачаларига энергияни узатади. Бу жараёнда модда узатилиши содир бўлмайди. Бир жисмдан бошқа жисмга қандай бўлса-да бирор куч таъсирида модда массасининг узатилиши ҳисобига содир бўладиган энергия узатилиши иш деб юритилади. Термодинамикада системага берилган иссиқликни *мусбат*, системадан чиқиб кетган иссиқликни *манфий* ишора билан кўрсатилади. Термодинамикада система бажарган иш *мусбат ишора* билан олиниб, система учун бажарилган иш эса *манфий ишорага* эга бўлади. Иш ва иссиқлик фақат системанинг бир ҳолатдан бошқа ҳолатга ўтиш жараёнида аҳамиятга эга. Жараён вақтида ютилган (ёки ажралиб чиққан) иссиқлик ва бажарилган ишнинг миқдорлари-жараён қандай усулда бажарилганига боғлиқ; иссиқлик ва иш -жараён бажарилган йўлнинг функциялари деб қаралади.)

Моддаларнинг иссиқлик сифимлари тушунчалари билан та-нишиб ўтамыз. Модда I даража (IK)га қадар иситилганда юти-ладиган иссиқлик миқдори, яъни модданинг иссиқлик сифи-ми-жоуллар бирлигида ифодаланadi. Моддаларнинг иссиқ-лик сифимлари: I) масса ва мол сонлари билан ифодаланган миқдорларига қараб икки турга бўлинади. Биринчиси-бир кг моддани I даража иситиш учун зарурий иссиқлик миқдори билан ўлчанади (Kжоул/кг·K). Иккинчиси-I киломол модда-ни IK га қадар иситиш учун зарурий иссиқлик миқдори би-лан ўлчанади (кЖоул/киломо-л·K). Моляр иссиқлик сифим C билан массавий иссиқлик сифим с орасида $C = c \cdot M$ боғланиш мавжуд; бу ерда M-модданинг молекуляр массаси.

I м³ газни I даража (IK)га қадар иситиш учун зарур бўлган иссиқлик миқдори *ҳажмий иссиқлик сифим* дейила-ди. Уни (кЖоул/м³·K) шаклида ёзилади.

Газлар учун яна ўзгармас ҳажмдаги ва ўзгармас босим-даги иссиқлик сифимлар тушунчалари ҳам киритилган; улар ўзаро қуйидаги тенглама билан боғланган бўлади:

$$C_p = C_v + R \quad (1.51)$$

Бу ерда C_p -бир мол газнинг ўзгармас босимдаги ис-сиқлик сифими, C_v -бир мол газнинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сифими; R-универсал газ доимийси $R = 8,314 \frac{\text{Жоул}}{\text{мол} \cdot \text{K}}$ ёки СИ системасида $R = 8,314 \cdot 10^3 \frac{\text{Жоул}}{[\text{К} \cdot \text{мол}]}$.

Моддаларнинг иссиқлик сифими ҳарорат ўзгариши билан ўзгаради. Бу ўзгариш даражали қаторлар шаклида ифодаланadi:

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots \quad \text{ёки} \quad C = a'_0 + a'_1 T + a'_2 T^2 + \dots \quad (1.52)$$

Кимёвий термодинамикага системанинг ички энергия-си деган тушунча киритилган; унинг умумий энергия захи-раси-(системанинг ҳолатига хос потенциал ва ҳаракатига хос кинетик энергиясидан ташқари) энергия миқдори би-лан ўлчанади; яъни унга модданинг потенциал ва кинетик энергиялари кирмайди, улар ҳисобга олинмайди. Демак,

системанинг ички энергияси жисмдаги молекулаларнинг илгарилама ҳаракат энергиясидир.

Термодинамиканинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш қонунини иссиқлик ҳодисаларига татбиқ этишдан иборат. Энди биз бу қонундан келиб чиқадиган оқибатлар ҳақида баҳс юритайлик. Фараз қилайлик, поршенли цилиндр ичидаги газ ташқи мухитдаги иситгичдан маълум миқдор иссиқлик Q ни олган бўлсин. Бунинг оқибаотида газнинг ҳажми ортади, натижада иссиқлик Q нинг бир қисми цилиндр устидаги ташқи босимга қарши иш бажаради; бу ишнинг миқдорини A билан ифодалайлик. Қолган иссиқлик миқдори системанинг ички энергияси ортишига сарфланади (масалан, шу вақтда ҳарорат кўтарилишига сарфланган бўлсин). Бу вақтда системадаги ҳамда ташқи мухитдаги энергияларнинг умумий йиғиндиси ўзгармас катталиқка эга бўлади. Шу сабабдан система томонидан бажарилган иш билан система ички энергиясининг ортиши ташқаридан берилган иссиқлик миқдорига тенг бўлади:

$$Q=A+\Delta U$$

2-§. Термодинамиканинг биринчи қонуни

Термодинамиканинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш қонуни эканлиги юқорида айтиб ўтилди. Бу қонунга мувофиқ, алоҳида олинган системада энергиянинг умумий миқдори ўзгармайди, энергия йўқолиб кетмайди ва йўқдан бор бўлмайди. Бу асосий қонунни биринчи марта 1748 йилда М.В.Ломоносов баён этган эди. Сўнгра 1842 йилда Ю.Р.Мейер* аниқ таърифлади. XIX асрнинг ўрталарида механик ишнинг иссиқликка ва иссиқликнинг механик ишга айланиши устида Ж.П.Жоул** томонидан олиб борилган жуда аниқ тажрибалар ва уларнинг натижалари ҳамда ундан кейинги текширишлар механик энер-

*Юлиус Роберт Мейер (1814-1878), немис табиатшунос олими, шифокор.

**Жеймс Прескотт Жоул (1818-1889)-инглиз физиги.

гиянинг иссиқликка тамомила айланиши мумкинлигини кўрсатди; 1 ккал иссиқлик олиш учун 427 кгм ёки 4,814 Кжоул иш иссиқликка ўтиши керак ёки 4,814 Жоул механик энергия 1 ккал иссиқликка эквивалентдир. Бу қиймат *иссиқликнинг механик эквиваленти* деб юритилади. Иссиқлик билан механик иш орасидаги боғланишни қуйидаги тенглама шаклида ёзиш мумкин:

$$Q=A/j \quad (1.53)$$

бу ерда Q-иссиқлик; A-иш; j-иссиқликнинг механик эквиваленти.

Гельмгольц* 1847 йилда «Энергиянинг сақланиш қонуни»ни умумий тарзда таърифлади. Изолирланган системанинг тўлиқ энергияси доимо ўзгармас қийматга эга бўлади. У йўқдан бор бўлмайди ва йўқолиб ҳам кетмайди.

Термодинамиканинг биринчи қонунига мувофиқ, йўқдан энергия олиб абадий ишлайдиган машина (биринчи хил абадий двигател) қуриб бўлмайди.

Шу вақтга қадар термодинамиканинг биринчи қонунига зид келадиган бирорта ҳодиса топилган эмас. Атом ядросида бўладиган жараёнлар ҳам термодинамиканинг биринчи қонунига зид келмайди. Ҳозирги замон нисбийлик тамойилига асосан, энергия материянинг мавжудлик шакли. Атом ядролари орасида бўладиган реакцияларда жуда кўп энергия чиқилишининг сабаби шундаки, бу жараёнларда масса камаяди. Биринчи қонуннинг таърифларини яна қайтарамиз:

Биринчи таъриф: Берк системада бўлган барча тур энергиялар йиғиндиси ўзгармас қийматга эга. Улар бир-бирига айланганида энергия йўқдан бор бўлмайди ва йўқолиб ҳам кетмайди. Бу таърифни Р.Клаузиус термодинамиканинг «биринчи қонуни» деб атаган.

Иккинчи таъриф: Энергиянинг сақланиш қонуни шуни кўрсатадики, ташқаридан энергия олмасдан иш бажарилган абадий ишлайдиган машина (перпетуум мобиле) қуриш ёки биринчи тур абадий ишлайдиган машина (перпетуум мобиле)нинг амалга ошиши мумкин эмас.

*Герман Людвиг Гельмгольц (1821-1894)-немис физиги ва математиги.

Учинчи таъриф. Агар бирор жараёнда энергиянинг бирор тури йўқолиб кетса, албатта эквивалент миқдорда энергиянинг бошқа тури ҳосил бўлади.

3-§. Термодинамика биринчи қонунининг математик ифодаси

Ҳар қандай жисмда маълум энергия захираси бўлади. Жисмда бўлган барча энергия миқдори *жисмнинг умумий энергияси* дейилади.

Кимёвий термодинамикада системанинг ички энергияси деган тушунча киритилади. Системанинг ички энергияси унинг умумий энергияси захираси билан ўлчанади; системанинг кинетик ва потенциал энергиясигина ҳисобга олинмайди; демак, системанинг ички энергияси ундаги молекулаларнинг ўзаро тортилиш ва итарилиш энергияси, илгарилама ҳаракат энергияси, айланма ҳаракат энергияси, молекула ичида атом ва атомлар гуруҳининг тебраниш энергияси, атомларда электронларнинг айланиш энергияси, атом ядросида бўлган энергия ва ҳоказо энергиялар йиғиндисидан иборат. Ички энергия системанинг ҳолатини гавсифлайди. Системанинг ички энергияси моддаларнинг хилига, уларнинг миқдорига, босим, ҳарорат ва ҳажмга боғлиқ. Ички энергия U ҳарфи билан белгиланади. Жисмдаги ички энергиянинг мутлоқ миқдорини ўлчаб бўлмайди; масалан, кислород ёки водород молекуласи ички энергияларининг умумий миқдорини била олмаймиз, чунки модда ҳар қанча ўзгармасин, у энергиясиз бўла олмайди. Шунинг учун амалда жисмнинг ҳолати ўзгарган вақтда ички энергиянинг камайиши ёки кўпайишигина аниқланади. Масалан, 2 ҳажм водород билан 1 ҳажм кислород аралашмасининг ички энергиясини U_1 билан ифодалайлик. Аралашмани электр учқуни ёрдамида портлатиб, сув буғи ҳосил қилайлик. Унинг ички энергиясини U_2 билан ифодалайлик. Системада ички энергия U_1 дан U_2 га ўзгарди;

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.54)$$

ΔU -ички энергиянинг ўзгариши; унинг қиймати фақат U_1 ва U_2 га, яъни системанинг дастлабки ва охири ҳолатига боғлиқ, аммо система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга қай усулда ўтганига боғлиқ эмас.

Масалан, бирор маълум системани қиздирайлик ва унга берилган иссиқликни Δq билан белгилайлик. Термодинамиканинг биринчи қонунига асосан система иссиқлик ютиб, ўзининг ички энергиясини кўпайтиради ва ташқи кучларга қарши иш бажаради. Агар бу ишни ΔA билан ифодаласак, у ҳолда термодинамиканинг биринчи қонуни учун қуйидаги математик ифода ҳосил бўлади:

$$\Delta q = \Delta U + \Delta A \quad (1.55)$$

Демак, системага берилган иссиқлик унинг ички энергиясининг ўзгаришига ва ташқи кучларга қарши иш бажаришга сарф бўлади.

Ички энергия тушунчаси системага оид, иссиқлик ва иш тушунчалари эса фақат жараёнларга оид тушунчалардир. Иссиқлик ва иш фақат жараён оқимида намоён бўлади. Иш ва иссиқлик энергиянинг берилиши шакллари дир. Шунинг учун ҳам жараёндаги иш A ва иссиқлик q жараён қай тарзда беришига албатта боғлиқ бўлади. Ички энергиянинг ўзгариши жараённинг қай тарзда боришига боғлиқ эмас, у фақат системанинг дастлабки ва охири ҳолатларига боғлиқ. Лекин ички энергиянинг иш билан иссиқлик ўртасида тақсимланиши жараён қай тарзда боришига боғлиқ. Бу тақсимо турли жараёнлар учун турлича бўлади. Агар система жараён вақтида иш бажармаса (ҳажм ўзгармаса),

$$\Delta U = \Delta q \quad (1.55)$$

бўлади.

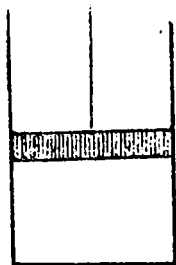
Демак, агар реакция ўзгармас ҳажмда олиб борилса, реакция вақтида ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик миқдори моддалар системасининг ички энергияси ўзгаришига тенг бўлади; унинг математик ифодаси қуйидагича ёзилади:

$$\Delta U = \Delta q = C_v \cdot n \cdot \Delta T \quad (1.57)$$

бу ерда, C_v -молданинг ўзгармас ҳажмдаги моляр иссиқлик сифими, n -мол сони, ΔT -ҳарорат ўзгириши.

4-§. Термодинамик жараёнлар

Жисмга берилган иссиқлик жисм ички энергиясининг ортишига ва ташқи иш бажарилишига сарф бўлади. Бу ишнинг ифодаси система қандай термодинамик жараёнда эканлигига боғлиқ. Барча термодинамик жараёнлар 4 хил: 1) изобарик жараён; 2) изотермик жараён; 3) адиабатик жараён; 4) изохорик жараён бўлади.



8-расм. Газнинг изобарик кенгайиши.

1. Изобарик жараён. Ўзгармас босимда содир бўладиган жараён изобарик жараён дейилади ($P=Const$).

Маълум миқдордаги газ эркин ҳаракат қиладиган поршенли цилиндрга жойланган бўлсин.

Агар газ қиздирилса, кенгайиб поршенни кўтара бошлайди. Бунда газ атмосфера босимини енгиш учун иш бажаради. Демак, газга берилган иссиқликнинг бир қисми газ ҳароратининг кўтарилишига, қолган қисми ташқи иш бажаришга сарф бўлади. Масалан, ташқи босим P , поршеннинг кўтарилиш баландлиги h ва цилиндр асосининг юзи S бўлсин. Маълумки, ишнинг қийматини топиш учун кучни йўлга кўпайтириш керак:

$$\Delta A = f \cdot h = Psh \quad (1.58)$$

Агар sh ҳажмнинг ўзгириши ΔV эканлигини ҳисобга олсак;

$$\Delta A = P\Delta V \quad (1.59)$$

ифода келиб чиқади. Бу ҳолда термодинамиканинг биринчи қонуни қуйидаги шаклни олади;

$$\Delta q = \Delta U + P\Delta V \quad (1.60)$$

ёки $\Delta q = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$ бўлади.

Бу тенгламани $\Delta q = (U_2 - PV_2) - (U_1 + PV_1)$ шаклида ёзайлик. $U + PV$ ни H билан белгилайлик, у ҳолда

$$\Delta q = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.61) \text{ бўлади.}$$

H катталиги энталпия (юнонча энталпиен-қиздираман сўздан келиб чиққан) номини олган.

Бу катталикнинг қиймати жараён қандай олиб борилганига боғлиқ эмас, фақат системанинг дастлабки ва охириги ҳолатларига боғлиқ, n мол газнинг энталпия ўзгариши билан унинг ўзгармас ҳароратдаги иссиқлик сифими орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \quad (1.62)$$

Энталпия ўзгариши ΔH сон жиҳатдан ўзгармас босимда олиб борилаётган жараённинг тескари ишора билан олинган иссиқлик эффектига тенг эканлигини инобатга олиш керак (яъни $\Delta H = -Q_p$).

II. Изотермик жараён. Ўзгармас ҳароратда содир бўладиган жараён изотермик жараён дейилади ($T = \text{Const}$)

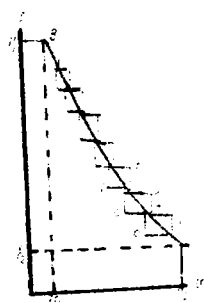
Изотермик жараён вақтида системанинг ҳарорати (ички энергияси) ўзгармайди; системага берилган иссиқликнинг ҳаммаси иш бажариш учун сарф бўлади:

$$\Delta q = \Delta A \quad (1.63)$$

Агар ўзгармас ҳароратда газнинг ҳажми билан босими орасидаги боғланишни график равишда тасвирласак, газнинг *изотерма* деб аталадиган диаграммаси ҳосил бўлади.

Газнинг кенгайишида бажарган иши бу диаграммада ABV_1V_2 сатҳ билан ифодаланади.

1 мол газнинг изотермик бажарган ишини ҳисоблаш учун $dA = PdV$ ва $P \cdot V = RT$ тенгламалардан фойдаланамиз:



9-расм. Идеал газнинг изотермик кенгайиш ва сиқилиш графиги.

$$\int_1^2 \delta A = \int_1^2 P dV - \int_1^2 RT \frac{dV}{V} \quad (1.65)$$

бундан:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{ёки} \quad A = 2,303 \cdot RT \lg \frac{V_2}{V_1} \quad (1.66)$$

Агар $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ эканлигини назарда тутсак,

$$A = 2,303 \cdot RT \lg \frac{P_1}{P_2} \quad (1.67)$$

ифодага эга бўламиз.

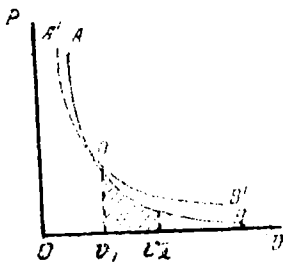
III. Адиабатик жараён. Жараён вақтида системага ташқи мухитдан иссиқлик берилмаса ва системадан иссиқлик олинмаса, бундай жараён адиабатик жараён дейилади. Адиабатик жараён вақтида система ўзининг ички энергияси ҳисобига иш бажаради.

Адиабатик жараён учун термодинамиканинг биринчи қонунини ёзишда Δq ни нолга тенг деб оламиз:

$$0 = du + \Delta A \quad \text{ёки} \quad \Delta A = -du$$

Демак, газ адиабатик кенгайганда совийди, адиабатик сиқилганда эса, аксинча исийди. Адиабатик жараён вақтида газнинг ҳажми, босими ва ҳарорати ўзгаради.

Газнинг адиабатик жараёнини адиабата деб аталадиган диаграмма шаклида тасвирлаш мумкин (10-расм). Адиабата



10-расм. Газнинг адиабатаси ва изотермаси.

диаграммасида ҳар қайси нуқта изотермадаги нуқтадан ё пастда, ёки юқорида ётади, чунки изотермик жараёнда босим фақат ҳажм кўпайганлиги учунгина камаяди, лекин адиабатик жараёнда босим икки сабабдан: газнинг кенгайишидан ва ҳароратнинг пасайишидан камаяди. Шунинг учун адиабата чизиги тикроқ бўлади (10-расмда АВ-адиабата, А'В'-изотерма).

IV.Изохорик жараён. Изохорик жараёнда системанинг хажми ўзгармайди: $V=Const$, $dV=0$ демак $A = \int_1^2 P dV = 0$ ёки

$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$. Шунинг учун иш ҳам нулга тенг бўлади. Диаграммада бу жараён ординаталар (P) ўқига параллел чизиқ билан ифодаланади.

Масалан, иссиқликдан кенгаймайдиган цилиндрга газ тўлдириб, поршен бемалол ҳаракат қилаолмайдиган ҳолатга келтирилган бўлса, газ қиздирилганда иш бажарилмайди, балки босим ошиб боради, холос. Шунингдек, ўзгармас хажмга эга бўлган калориметрик бомбада ҳам изохорик жараён содир бўлади. Бундай асбоб ёрдамида моддаларнинг ёниш иссиқликлари аниқланади. Бунинг учун маълум миқдор синаладиган модда идиш ичига солиниб, идишни кислород билан 35 атм. босимда тўлдирилади. Электр разряд ёрдамида модда ёндирилиб, калориметр жойлашган сув ҳарорати ўзгаришини ўлчаб, модданинг ёниш иссиқлиги ҳисоблаб топилади.

Ёниш жараёни оқибатида ички энергиянинг ўзгариши: $\Delta U = Q_V + A = Q_V - P\Delta V$ ёки $-P\Delta V = 0$ бўлганлиги учун $\Delta U = Q_V$ келиб чиқади ($P\Delta V$ олдига минус қўйишнинг сабаби—ташқи муҳит бажарган ишнинг ишораси минуслик эканлигидир).

Термодинамик жараёнлар билан танишганда фақат «идеал» ҳоллар устида тўхтадик, яъни цилиндр поршенининг огирлиги, ишқаланиш, ташқи муҳит билан энергия алмашилиши ва бошқалар ҳисобга олинмади.

Соф адиабатик жараён амалда кам учрайди; газнинг кенгайиш ёки сиқилиш жараёнларида система билан ташқи муҳит ўртасида энсргия алмашиниши рўй беради. Бундай жараён политропик жараён дейилади.

Шуни назарда тутиш керакки, термодинамикада система бажарган иш мусбат ишора билан, система учун бажарилган иш эса манфий ишора билан олинади. Термодинамикада системага берилган иссиқлик мусбат деб қабул қилинади, системадан ташқарига берилган иссиқлик эса манфий ҳисобланади.

5-§. Моддаларнинг иссиқлик сифими

Ҳар қандай моддани 1°C иситиш учун сарфланган иссиқлик миқдори модданинг иссиқлик сифими дейилади. 1г мод-

дани 1°C иситиш учун сарфланган иссиқлик миқдори айна модданинг солиштирма иссиқлик сифими дейилади. 1 грамм-молекула моддани 1°C иситиш учун зарур бўлган иссиқлик миқдори шу модданинг моляр иссиқлик сифим деб, 1 грамм-атом моддани 1°C иситиш учун зарур бўлган иссиқлик миқдори эса шу модданинг атом иссиқлик сифими деб аталади.

Моддаларнинг иссиқлик сифими (худди солиштирма оғирлиги, қайнаш ҳарорати ва ҳ.к. каби) жуда муҳим физикавий хоссаларидан биридир.

Моддаларнинг иссиқлик сифимига оид иккита-Дюлонг-Пти ва Копп-Нейман эмпирик қоидалари бор.

Дюлонг-Пти қоидасига кўра, қаттиқ ҳолатда олинган элементларнинг атом иссиқлик сифими тахминан 6,4 калга тенг. Бу қоида ҳарорат ўзгариши билан иссиқлик сифими ўзгаришини ҳисобга олмайди; шунинг учун ҳар қайси элемент маълум ҳароратлар чегарасидагина Дюлонг-Пти қоидасига бўйсинади.

Копп-Нейман қоидасига мувофиқ, қаттиқ ҳолатдаги мураккаб моддаларнинг моляр иссиқлик сифими уларнинг молекулалари таркибидаги элементларнинг атом иссиқлик сифимлари йиғиндисига тенг.

Моддаларнинг иссиқлик сифими ҳарорат ўзгариши билан ўзгаради. Паст ҳароратларда моддаларнинг иссиқлик сифими жуда тез камаяди, мутлоқ нолга яқин ҳароратларда эса нолга яқинлашади.

6-§. Газларнинг иссиқлик сифимлари

Газларнинг иссиқлик сифими, улар қандай шароитда қиздирилишига қараб, турлича бўлади. 1 мол газни маълум ва ўзгармас хажмда 1°C қиздирсак, сарф бўлган иссиқлик C_v билан ифодаланади. C_v газнинг ўзгармас хажмдаги моляр иссиқлик сифими дейилади.

1 мол газни ўзгармас босимда 1° қиздирайлик. Бу вақтда газ кенгайди; бунга сарф бўлган иссиқлик миқдори C_p бўлсин, у қиймат жиҳатидан C_v га қараганда ортиқ. C_p газнинг ўзгармас босимдаги моляр иссиқлик сифими деб юритилади.

Иккала ҳолда ҳам газни 1° иситдик. Иккинчи сафар газни 1° иситиш билан бирга у атмосфера босимида қарши иш бажариши учун ҳам қўшимча иссиқлик бердик:

$$C_p = C_v + A \quad (1.68)$$

Босим ўзгармаганда газ кенгайишида бажарган иши:

$$A = P(V_2 - V_1) \quad (1.69)$$

бўлади; бу ерда: V_1 -газнинг T -ҳароратдаги ҳажми; V_2 -газнинг $(T+1)^\circ$ даги ҳажми.

Клапейрон-Менделеев тенгласидан биринчи сафар V_1 ни, иккинчи сафар V_2 ни топамиз:

$$P \cdot V_1 = RT$$

$$P \cdot V_2 = R \cdot (T + 1)$$

$$V_1 = \frac{RT}{P}$$

$$V_2 = \frac{R(T + 1)}{P}$$

V_2 ва V_1 қийматларини иш формуласига қўйиб:

$$A = P(V_2 - V_1) = R(T + 1 - T) = R \quad (1.70)$$

ни ҳосил қиламиз. Бундан фойдаланиб, C_p билан C_v орасидаги муносабатни ифодаловчи муҳим формулани чиқарамиз:

$$C_p = C_v + R \text{ ёки } C_p - C_v = R \quad (1.71)$$

Бу тенглама Мейер тенгласи деб аталади.

Демак, 1 грамм-молекула идеал газнинг ўзгармас босимда ўлчанган иссиқлик сифими билан ўзгармас ҳажмда ўлчанган иссиқлик сифими орасидаги айирма газ константаси (R)га тенг.

Шундай қилиб, иссиқликнинг механикавий эквивалентини топиш учун C_p ва C_v ни (идеал газ учун) аниқлаш керак. Агар C_p ва C_v ларнинг қийматлари кал/град ҳисобида маълум бўлса, улар орасидаги айирмани $8,313 \cdot 10^7$ эрг билан тенглаштириб, R нинг қийматини калория ҳисобида оламиз. Бундан 1 калория неча эрг га тўғри келишини топамиз.

Текширишларнинг кўрсатишича $C_p - C_v$ айирмаси 1,987 кал/град-мол га тенг. Демак, $R = 1,987$ кал/град-мол. Иккинчи томондан, $R = 8,313 \cdot 10^7$ эрг/град-мол. Бу икки қийматни тенглаштириб, иссиқликнинг механикавий эквивалентини топамиз:

$$1,987 \text{ кал} = 8,313 \cdot 10^7 \text{ эрг};$$

$$1 \text{ кал} = 4,184 \cdot 10^7 \text{ эрг};$$

$$1 \text{ Ккал} = 1000 \cdot 4,184 \cdot 10^7 \text{ эрг} = 4184 \text{ жоул}.$$

Демак, 1 кал иссиқлик олиш учун 4,184 Жоул иш бажариш лозим.

Газларнинг молекуляр-кинетик назарияси билан танишганда газ молекулаларининг кинетик энергияси билан муғлоқ ҳарорат орасида қуйидаги боғланиш борлиги айтилган эди.

$$E = \frac{3}{2} RT$$

1 грамм-мол газ бўлиб унинг кинетик энергияси E_1 , ҳарорати T_1 бўлсин. Шу газ ўзгармас ҳажмда 1^0 иситилса, кинетик энергияси ўзгариб, E_2 бўлади. 1 г-м газни 1^0 иситиш учун C_v иссиқлик сарфланти:

$$E_2 - E_1 = C_v$$

$$\text{Иккинчидан: } E_1 = \frac{3}{2} RT_1 \text{ ва } E_2 = \frac{3}{2} R(T_2 - T_1)$$

$$\text{Демак: } C_v = E_2 - E_1 = \frac{3}{2} RT_1 + \frac{3}{2} R - \frac{3}{2} RT_1$$

$$C_v = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \cdot 1,987 = 2,98 \text{ кал}$$

Бинобарин, ўзгармас ҳажмдаги 1г-м газни 1^0 иситиш учун 2,98 кал иссиқлик сарфланади.

Газларнинг молекуляр-кинетик назариясини ўтганимизда, молекулалар шар шаклида деб фараз қилган эдик. Агар газ молекуласи фақат бир атомдан иборат бўлса, бундай газни биз *бир_атомли газ* деб юритамиз. Инерт газлар, симоб буғи, металлларнинг буғи бир атомли газларга мисол бўла олади. Бир атомли газ қиздирилганида газга берилган энергия шар шаклидаги молекулаларнинг илгариланган ҳаракат тезлигини ошириш учун сарф бўлади, лекин газ заррачаларининг айланма ҳаракати учун ҳеч қанча энергия сарф бўлмайди. Газ молекулаларининг ҳаракат тезлигини фазода x, y ва z ўқлари бўйича уч таркибий қисмга ажратиш мумкин. Бундан, бир атомли газ молекуласининг ҳаракатланиши учун эркинлик даражаси 3 га тенг деган хулосани чиқариш мумкин. Бир мол газ 1^0 га қиздирилганда газ молекулаларининг ҳаракат тезлигини уччала эркинлик даражаси бўйича ошириш учун 12,47 Ж иссиқлик сарф қилиш керак бўлса, ҳар қайси эркинлик даражаси учун $12,47:3=4,157$ Ж иссиқлик сарф қилинади.

Бир атомли газларнинг молекуляр-кинетик назария асосида топилган иссиқлик сиғимларини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$C_v = \frac{3}{2} R = 12,47 \text{ Ж}/(\text{мол} \cdot \text{К}) = 12,5 \text{ Ж}/(\text{мол} \cdot \text{К})$$

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R = 20,785 \text{ Ж}/(\text{мол} \cdot \text{К}) = 21 \text{ Ж}/(\text{мол} \cdot \text{К})$$

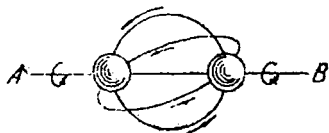
$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{21}{12,5} = 1,67$$

Бир атомли газлардан гелийнинг тажрибада топилган иссиқлик сиғими 12,47 Ж/(мол·К)га, аргонники ҳам 12,47Ж/(мол·К)га тенг. Бунга асосланиб, бир атомли газларнинг молекуляр-кинетик назария асосида ҳисоблаб чиқарилган иссиқлик сиғими уларнинг тажрибада ўлчаб топилган иссиқлик сиғимига тенг, деган хулосага келиш мумкин.

Энди икки атомли газларнинг иссиқлик сиғимини кўриб чиқайлик. Икки атомли газга водород, кислород, углерод (II)-оксид, азот ва бошқалар мисол бўла олади. Икки атомли газ молекуласи моделини бир-бири билан жуда маҳкам боғланган икки шар деб қабул қиламиз.

Бундай газни қиздиришда берилган энергия газ молекулаларининг илгарилама ва айланма ҳаракатлари учун сарф бўлади. Бу ҳолда ҳам молекуланинг илгарилама ҳаракат тезлигини фазода x , y ва z ўқлари бўйича уч таркибий қисмга ажратиш мумкин.

Икки атомли молекуланинг А ҳам В атомлари марказларини бирлаштирувчи ўқ атрофида айланиши учун ҳеч қандай энергия сарф бўлмайди, энергия фақат АВ ўқиға перпендикуляр бўлган икки ўқ атрофида айланиши учунгина сарф бўлади. Шу сабабдан икки атомли молекуланинг айланма ҳаракати эркинлик даражаси иккига тенгдир. Шун-



II-расм. Икки атомли газ молекуласининг модели.

дай қилиб, икки атомли молекуланинг илгарилама ва айланма ҳаракат эркинлик даражаси $2+3=5$ га тенг. Икки атомли газнинг назарий топиладиган иссиқлик сифими қуйидагича бўлади:

$$C_v = \frac{5}{2} R = 20,785 \text{ Ж} / (\text{мол} \cdot \text{К}) = 21 \text{ Ж} / (\text{мол} \cdot \text{К})$$

$$C_p = \frac{7}{2} R = 29,096 \text{ Ж} / (\text{мол} \cdot \text{К}) = 29,1 \text{ Ж} / (\text{мол} \cdot \text{К})$$

$$K = \frac{C_p}{C_v} = \frac{29,1}{21} = 1,4$$

Масалан, водороднинг тажрибада топилган иссиқлик сифими $C_v=20,38$; азотники $C_v=20,75$; кислородники $C_v=20,88$; углерод (II)-оксидники $C_v=20,96 \text{ Ж} / (\text{мол} \cdot \text{К})$ дир.

Уч атомли (ва кўп атомли) газ айланма ҳаракатининг эркинлик даражаси 3 га тенг; унинг илгарилама ҳаракат эркинлик даражаси ҳам 3 га тенг; жами бўлиб, эркинлик даражалари сони 6 га тенгдир. Демак, уч атомли газнинг иссиқлик сифимини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$C_v = \frac{6}{2} R = 24,94 \text{ Ж} / (\text{мол} \cdot \text{К}) = 25 \text{ Ж} / (\text{мол} \cdot \text{К})$$

$$C_p = \frac{8}{2} R = 33,28 \text{ Ж} / (\text{мол} \cdot \text{К}) = 33,3 \text{ Ж} / (\text{мол} \cdot \text{К})$$

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{33,3}{25} = 1,33$$

Қаттиқ заррача шаклида деб фараз қилинган молекула айланма ҳаракатининг эркинлик даражаси учдан ортиқ бўла олмайди. Агар газнинг иссиқлик сифими (C_v) олтидан катта бўлса, буни тушиниш учун молекулаларнинг илгарилама, айланма ҳаракатларидан ташқари, яна тебранма ҳаракати мавжуд эканлигини назарда тутиш лозим.

Бир атомли газ молекулалари фақат илгарилама ҳаракат қила олиши сабабли, газ ҳар қанча қиздирилса ҳам унинг эркинлик даражаси ва, демак, иссиқлик сифими ўзгармаслиги лозим. Дарҳақиқат, бу хулоса тажрибада ҳам тасдиқ-

ланади. Кўп атомли газларнинг иссиқлик сифими эса ҳарорат кўтарилиши билан ортади, чунки бундай газ қиздирилганида молекуласидаги атомларнинг тебранма ҳаракати зўраяди, атомлар орасидаги боғланиш заифлашади, бунинг натижасида янги эркинлик даражалар вужудга келади. Масалан, икки атомли газларнинг иссиқлик сифими ҳарорат кўтарилиши билан ортади; юқори ҳароратда икки атомли газ учун C_v қиймати $\frac{7}{2}$ га яқин.

7-§. Термокимё асослари

Газ ҳолатидаги модда учун ўзгармас босимда энталпия ўзгариши:

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (1.72)$$

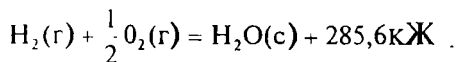
тенглама билан ифодаланади. Бу ерда $\Delta H = -Q_v$ тенгликни ёзиш мумкин. ΔU -ички энергиянинг ўзгариши, Q_v -реакциянинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик эффекти. Реакция натижасида чиқадиган иссиқлик КЖОуллар ҳисобида мусбат (+) ишора билан ифодаланади. Агар кимёвий реакция вақтида иссиқлик ютилса, бу реакциянинг иссиқлик эффекти манфий ишора билан олинади. Бу ҳолда, ютилган иссиқлик миқдори реакция тенгласида манфий (-) ишора билан ёзилади. Азот ва кислороддан азот (II)-оксиднинг ҳосил бўлиш реакцияси термоди-

намик қоидага кўра $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO \quad \Delta H = 90,25 \text{ кЖ/мол}$ шакли-

да, термокимёвий қоидага кўра $\frac{1}{2}N_2(r) + \frac{1}{2}O_2(r) = NO(r) - 90,25 \text{ кЖ}$ шаклида ёзилади. Бу реакция эндотермик реакцияга мисол бўла олади. Ёзилган тенглама айна реакциянинг термокимёвий тенгласи номи билан юритилади.

Ҳар қандай экзотермик жараёнда реакция учун олинган дастлабки моддалардаги энергия миқдори реакция маҳсулотларининг энергия миқдоридан ортиқ бўлади; эндотермик жараёнда, аксинча, маҳсулотларнинг энергия миқдори кўпроқ бўлади, шунинг учун реакция вақтида ташқи муҳитдан энергия ютилади, оддий моддалардан стандарт шароитда (1атм босим ва 298 Кда) бир мол бирикма ҳосил бўлганида ажра-

либ чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори шу бирикманинг ҳосил бўлиш иссиқлиги дейилади (ишораси $\Delta H_{x,6}$). Термохимёвий тенгламаларни тузишда дастлабки моддалар ҳамда реакция маҳсулотларининг агрегат ҳолатларини ҳам кўрсатишга эътибор берилади, чунончи газ ҳолати (г), суюқ ҳолат (с), кристалл ҳолат (к) билан ишораланади. Масалан:



Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, оддий моддаларнинг иссиқлик чиқариш билан бирикиши (экзотермик реакция) натижасида ҳосил бўлган бирикмалар (масалан, CO_2 , H_2O) беқарорроқ, лекин эндотермик реакция натижасида ҳосил бўлган бирикмалар (масалан, CS_2 , C_2H_2) экзотермик бирикмаларга қараганда барқарорроқ бўлади. Агар реакция вақтида иссиқликдан ташқари бошқа хил энергия ютилмаса ёки ажралиб чиқмаса, реакциянинг иссиқлик эффекти, энергиянинг сақланиш қонунига мувофиқ, реакция учун олинган моддаларнинг энергия миқдори билан реакция маҳсулотларининг энергия миқдори орасидаги айирмага тенг бўлади.

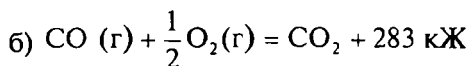
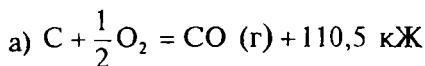
8-§. Гесс қонуни

Рус олими Г.И.Гесс 1836 йилда тажриба асосида қуйидаги қонунни таърифлади*: реакциянинг иссиқлик эффекти жараённинг қандай усулда олиб борилишига боғлиқ эмас, балки фақат реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг дастлабки ва охириги ҳолатига боғлиқдир.

Гесс қонуни фақат ўзгармас ҳажмда (у ҳолда $Q_v = -\Delta U$) ёки ўзгармас босимда (у ҳолда $Q_p = -\Delta H$ содир бўладиган жараёнлар учун мутлақо тўғри натижалар беради. Бу қонун ана шу шароитлардагина ўз кучини батамом сақлаб қолади. Гесс қонуни мазмунини тушуниш учун мисол тариқасида карбонат ангидридни икки усулда ҳосил бўлиш реакциясини олайлик.

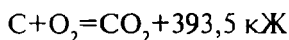
Биринчи усул қуйидаги икки босқичдан иборат бўлсин:

* Герман Иванович Гесс (1802-1850)-С.Петербург тоғ институтида профессор вазифасида ишлаган, академик.

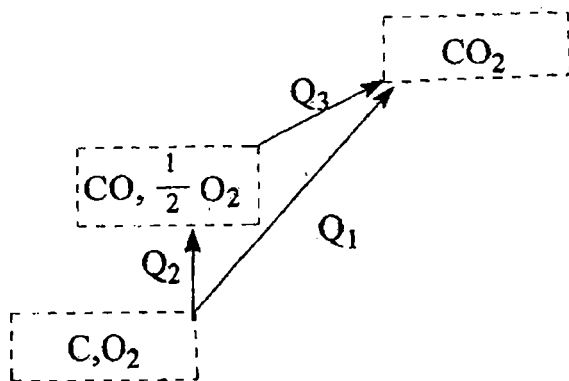


Жами 393,5 кЖ

Иккинчи усулда реакция бир босқичда ўтказилсин:



Бу тенгламалардан кўришиб турибдики, 12г кўмир билан 16г кислород бирикишидан ҳосил бўлган 28г CO 16г кислородда ёндириладими ёки 12г кўмир 32г кислород билан тўғридан-тўғри бириктириладими, барибир, иккала усулда ҳам карбонат ангидриднинг ҳосил бўлиш иссиқлиги бир хил қийматга тенгдир. Гесс қонуни-реакция иссиқликлари йиғиндиси қонуни деб ҳам аталади. Агар СОНинг 12г кўмир ва 1 мол кислороддан ҳосил бўлиш иссиқлигини ΔH_1 билан, 12г кўмир ҳамда 0,5 мол кислороддан СОНинг ҳосил бўлиш иссиқлигини ΔH_2 билан, СОНинг 0,5 мол кислородда ёниш иссиқлигини эса ΔH_3 билан ифодаласак, Гесс қонунига мувофиқ: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ бўлади. Демак, айрим босқичларнинг иссиқлик эффектлари йиғиндиси умумий жараённинг иссиқлик эффектига тенг бўлиб чиқади.



12-расм. CO₂ нинг ҳосил бўлишига доир термохимёвий схемаси.

Лавуазье-Лаплас қонуни. Бу қонунга мувофиқ, маълум бир модданинг оддий моддаларга ажралиш иссиқлиги қиймат жиҳатидан ўша модданинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлигига тенг бўлиб, ишора жиҳатидан қарама-қаршидир. Бу қонун Гесс қонунидан келиб чиқадиган I-хулосанинг айнан ўзи бўлиб, Гесс қонунидан бир неча йил илгари (1780 йилда) таърифланган.

12-расмда бу реакциялар схематик равишда тасвирланган.

Масалан, 2г газсимон водород 160г суюқ бром билан бирикиб, 2 мол НВг ҳосил қилганда 70,71 кЖ иссиқлик чиқади; 2 мол НВгни газсимон водород ва суюқ бромга ажратиш учун 70,71 кЖ иссиқлик сарф қилиш лозим. Гесс ва Лавуазье-Лаплас қонунлари энергия сақланиш қонунининг хусусий кўринишидир.

Моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги паст ҳароратларда кимёвий бирикманинг барқарорлигини характерловчи катталик бўла олади. Кўпроқ иссиқлик чиқариш билан ҳосил бўлган моддалар барқарорроқ бўлади. Масалан, Al_2O_3 нинг Al ва кислороддан ҳосил бўлиш иссиқлиги 1548,1 кЖ-молга тенг бўлгани учун модда жуда барқарор моддадир.

Гесс қонуни кимёвий реакцияни тажриба қилиб кўрмасдан ҳам айна реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб чиқаришга имкон беради.

9-§. Стандарт иссиқлик эффектлар (стандарт энталпиялар)

Турли реакцияларнинг иссиқлик эффектларини бир-бири билан таққослаб кўриш мумкин бўлсин учун стандарт иссиқлик эффектлари ёки стандарт энталпиялар тушунчаси киритилган. Стандарт иссиқлик эффект деганда айна реакциянинг I атм босим ва 25^0 (298K) ҳароратга мувофиқ келадиган иссиқлик эффектини тушунмоқ керак (7-жадвал). Оддий модда қандай ҳолатда энг барқарор бўлса, ана шу ҳолат унинг *стандарт ҳолати* деб қабул қилинади, унинг шу ҳолатига мувофиқ келадиган иссиқлик эффектини *стандарт иссиқлик эффекти* деб олинади; стандарт ҳолатда бу қиймат оддий моддалар учун нолга тенг (масалан, углевод учун стандарт ҳолат сифатида графит ҳолати, олтингургурт учун ромбик олтингургурт ҳолати қабул қилинган, чунки 25^0C да гра-

фит ва ромбик олтингугурт шу оддий моддалар (углерод ва олтингугурт) учун энг барқарор ҳолатлардир).

Стандарт иссиқлик эффектлар жадвалидан фойдаланиб ҳар қандай реакциянинг стандарт шароитдаги иссиқлигини ҳисоблаб топиш мумкин. Бунинг учун реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисини айириб ташлаш керак. Масалан, $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$ реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаш учун CaC_2 ва CO ларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан CaO ва 3C нинг ҳосил бўлиш стандарт иссиқликлари йиғиндисини айириб ташлаш керак:

$$\Delta H_{298}^0 = -62.8 + (-110,32) - (635,5) = 462,18 \text{ Кж}$$

Ҳозирги кунда уч минг хил модданинг ҳосил бўлиш энталпиялари аниқланган.

10-§. Реакция иссиқлик эффектининг ҳароратга боғлиқлиги

Кирхгоф қонуни. Ҳар қандай реакциянинг энталпияси $\Delta H_{\text{реак}}$ — реакция маҳсулотлари ва дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш энталпиялари йиғиндилари орасидаги айирмага тенг бўлади:

$$\Delta H_{\text{реак}} = \Delta H_{\text{макс}} - \Delta H_{\text{даст. моддалар}} \quad (1.73)$$

Агар бу тенгламани ўзгармас босимда ҳарорат бўйича дифференциласак қуйидаги ифодани оламиз:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{реак}}}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{макс}}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{даст. моддалар}}}{\partial T} \right)_P - \sum \nu_{P(\text{макс})} C_p - \sum \nu_{P(\text{даст. моддалар})} C_p = \Delta C_p (\text{реакция}) \quad (1.74)$$

Бу тенглама Кирхгоф қонунининг ифодасидир. Юқоридаги тенгламани интеграллаш натижасида қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1) \quad (1.75)$$

Бу ерда ΔH_1 ва ΔH_2 реакция энталпиясининг T_1 ва T_2 даги қийматлари. Агар дастлабки ҳолат стандарт ҳолатдан бошланадиган бўлса ва C_p лар ҳарорат ўзгариши билан ўзгармаса, у ҳолда Кирхгоф формуласи қуйидаги кўринишни олади:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T - 298) \quad (1.76)$$

Кўпчилик моддаларнинг иссиқлик сифимлари ҳарорат билан ўзгаради. Бундай ҳолларда C_p учун қуйидаги эмпирик формулалардан фойдаланиш мумкин:

$$C_p = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + \dots$$

ёки $C_p = a_0' + a_1' \cdot T + Q_2' \cdot T^2 + \dots$ (1.77)

бу ерда a_0 , a_1 , a_2 - коэффициентлар. Масалан, α -кварц учун бу формула $C = 10.8 + 0.0087 T$ кўринишга эга.

Паст ҳароратларда моддаларнинг иссиқлик сифими жуда пасаяди; мутлоқ нулга яқинлашган ҳароратларда нулга яқинлашади.

Мисол: 500°C да аммиакнинг ҳосил бўлиш энталпияси ҳисоблаб топилсин. Масалани ечишда иссиқлик сифимларининг ҳарорат ўзгариши билан ўзгаришини эътиборга олинмасин. Масалани ечишда қуйидаги қийматлардан фойдаланилсин:

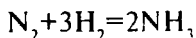
$$C_p(\text{N}_2) = 29.13 \text{ Жоул}/(\text{мол} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{H}_2) = 28.88 \text{ Жоул}/(\text{мол} \cdot \text{К});$$

$$C_p(\text{NH}_3) = 35.58 \text{ Жоул}/(\text{мол} \cdot \text{К})$$

$$H_{\text{сн}}^0(\text{NH}_3) = -46.19 \text{ кЖ}/\text{мол}$$

Ечиш: Реакция тенгламаси:



асосида 2 мол NH_3 нинг ҳосил бўлиш стандарт энталпия-сини реакция учун $\text{H}_{298}^0 = -92,38 \text{ Кж/2 мол га тенг}$ (чунки эркин водород ва эркин азотнинг стандарт энталпиялари нолга тенгдир).

Реакция учун

$$\Delta C_p = (2 \cdot 35,58 - 3 \cdot 28,88 - 1 \cdot 29,13) = -44,62 \text{ Ж/мол} \cdot \text{К}$$

Топилган қийматларни Кирхгоф* қонунининг тенгла-маси

$$\Delta \text{H}_r^0 = \Delta \text{H}_{298}^0 + \Delta C_p \cdot (T - 298)$$

га қўйсақ, қуйидаги қиймат келиб чиқади:

$$\Delta \text{H}_m(\text{NH}_3) = - (92,38 - \frac{44,62}{1000} \cdot (773 - 298)) = -113,58 \frac{\text{кЖ}}{\text{мол}}$$

Демак, бу реакциянинг 500°C даги энталпияси 25°C даги энталпиясидан $21,20 \text{ кЖ}$ кичикдир.

11-§. Эриш иссиқлиги

Газ, суюқ ва қаттиқ жисм бирор суюқликда эритилган-да иссиқлик ютилиши ёки ажралиб чиқиши мумкин. Бу иссиқлик тажрибада компонентларни калориметрда бево-сита аралаштириш йўли билан аниқланади; уни яна бошқа термодинамик катталиклардан ҳисоблаб топиш ҳам мум-кин. Одатда эриш иссиқлиги 1 мол модда учун кўрсатилади. Лекин суюқ ҳолатдаги компонентлар учун 1 мол эритмага нисбатан ҳисобланади.

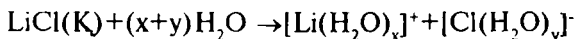
Тоза моддаларнинг бир-бири билан аралашганида аж-ралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик миқдори *интеграл эриш*

* Константин Сигизмундович Кирхгоф (1764-1833)-Россия олими, академик. У 1811 йилда крахмалнинг каталитик реакция натижасида қанд-га айланишини кашф қилган. Ундан ташқари, Кирхгоф оптика ва электр соҳаларида ҳам муҳим қоидалар яратган.

иссиқлиги деб аталади. Бир мол модданинг интеграл эриш иссиқлиги Q_n билан шу модда, неча мол (n) эритувчида эриши орасида маълум боғланишлар мавжуд; одатда бу боғланишлар эмпирик формулалар билан ифодаланади; бундай формулалар турли моддалар бир-бири билан аралаштирилганда турлича кўринишга эга.

Кўпчилик ҳолларда, аниқ концентрацияга эга бўлган эритма тайёрлашда бир мол модда эриши учун зарур бўлган эритувчи миқдори кўшилганда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори айти модданинг эриш иссиқлиги деб қабул қилинади. Масалан, 1 мол KCl 200 мол сувда эриганида ютиладиган иссиқлик миқдори $Q = -17,77$ кЖ/молга тенг; бинобарин, айти мисолда KCl нинг эриш энталпияси $\Delta H = 17,77$ кЖ/молдир.

Ҳозирги замон тасавурларига кўра туз сувда эриганида унинг кристал (ион) панжараси эритувчи таъсирдан емирилади. Натижада эритувчининг қутбли молекулалари катион ва анионларни қуршаб олади. Ниҳоят эритувчи молекулалари ионнинг ҳамма томонидан келиб ион билан бирикади. Дипол молекулалар ионга бирикиши натижасида комплекслар ҳосил бўлиш реакциялари содир бўлади. Бунда битта ион билан бириккан эритувчи молекулаларининг сони (яъни солватланиш сони) турли омилларга боғлиқ бўлади. Масалан, $LiCl$ нинг сувда эриш жараёни:



тенглама билан ифодалаш мумкин. Қаттиқ модда сувда эриш вақтида унинг кристалл панжараси бузилиб, модда заррачалари эритма ҳажмига текис тарқалади. Бу жараён вақтида иссиқлик ютилади, модда эриган вақтда унинг заррачалари эритмада солватланади (яъни эритувчи молекулалари билан кимёвий таъсирлашади). Бу ҳодисада иссиқлик чиқади.

Демак, эриш иссиқлиги икки қисмдан иборат бўлиб, булардан бири солватланиш иссиқлиги, иккинчиси эса модданинг қаттиқ, суюқ ва газсимон ҳолатдан эритма ҳолатига ўтиш иссиқлигидир.

Моддаларнинг эриш иссиқлиги эритувчининг миқдorigа ҳам боғлиқ бўлади. Агар эритувчидан жуда кўп миқдорда олинса, модданинг эриш иссиқлиги ўзгармас қийматга эга бўлади.

Қаттиқ модданинг эриш энталпиясини топиш учун унинг суюқланиш энталпиясига ёки панжара емирилиш энергиясига солватланиш энталпиясини қўшиш керак.

$$\Delta H_{\text{эриш}} = \Delta H_{\text{панж}} + \Delta H_{\text{солв}}. \quad (1.78)$$

Агар модда солватланмаса (ёки кам даражада солватланса), унинг эриш иссиқлиги манфий қийматга эга бўлади (яъни эритма совийди). Агар солватланиш кучли бўлса, эритма исиб кетиши мумкин. 6-жадвалда баъзи моддаларнинг эриш энталпиялари кўрсатилган ($\Delta H_{298}^0 = -Q_{\text{эриш}}$).

Юқоридаги тенгламадан:

$$\Delta H(\text{гидратланиш}) = \Delta H(\text{эриш}) - \Delta H(\text{панж}) \quad (1.79)$$

тенглама келиб чиқади.

Агар модда солватланмаса (ёки кучсиз солватланса), унинг эриш иссиқлиги манфий қийматга эга бўлади (яъни эритма совийди). Агар солватланиш кучли бўлса, эритма эриб кетади. 6-жадвалда баъзи моддаларнинг эриш иссиқлиги кўрсатилган. Бу жадвалдан кўриниб турибдики КОН, Na_2CO_3 каби кучли солватланувчи моддаларнинг эриш иссиқлиги катта. Na_2CO_3 ва $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нинг эриш иссиқлигини (Гесс қонуни асосида) солиштириб кўриб, Na_2CO_3 нинг гидратланиш иссиқлиги $25,10 - (-66,94) = 92,04$ кЖ/мол эканлигини ҳисоблаб чиқарса бўлади.

Тузларнинг гидратланиш энергиясини ҳисоблашда туз эритилганда икки жараён (кристалл панжаранинг емирилиши ва ҳосил бўлган анион ва катионларнинг сув молекулалари билан бирикиши) содир бўлганлиги учун Гесс қонунини қўлаб қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{эриш}} - U_0 \quad (1.80)$$

Бунда $\Delta H_{\text{гидр}}$ -сувсиз тузнинг эриш энталпияси; U_0 -кристалл панжаранинг емирилиш энергияси. $\Delta H_{\text{эриш}}$ -тузнинг ка-

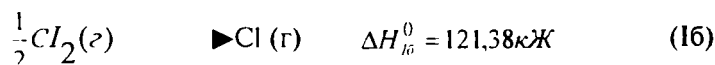
тион ва анионлари гидратланиш энталпияси. Кристалл панжаранинг емирилиш энергиясини ҳисоблаш учун Борн-Хабер циклидан фойдаланиш мумкин. 1 мол кристалл модда емирилиб бир атомли газсимон ионлар ҳосил қилганида ютиладиган энергия миқдори ўша модданинг кристалл панжара энергияси деб аталади. Кристалл панжара энергиясини ҳисоблаб топиш учун Борн-Хабер циклини фикран амалга ошириб қуйида келтирилган жараёнларни (NaCl мисолида) кетма-кет бажарамиз.

6-жадвал

Баъзи моддаларнинг эриш энталпиялари

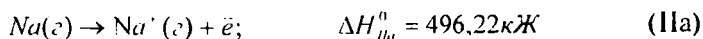
Модданинг формуласи	Эриш энталпияси ΔH_{298}^0 кЖ/мол ҳисобида
KNO_3	35,65
$NaNO_3$	26,44
Na_2SO_4	-2,30
H_2SO_4	-74,67
KOH	-55,61
Na_2CO_3	25,10
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	-66,94
NH_4Cl	-16,30

I. Натрийни буғлатиш (сублиматлаш), Cl_2 ни атомларга парчалаш:



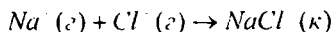
$$\Delta H_1^0 = \Delta H_{\text{fo}}^0 + \Delta H_{\text{fo}}^0 = 230,1 \text{ кЖ}$$

II. Натрий ва хлор атомларининг ионланиши:



$$\Delta H_{\text{ii}}^0 = +\Delta H_{\text{ion}}^0 + \Delta H_{\text{ion}}^0 = 130,96 \text{ кЖ}$$

III. Газсимон натрий ва хлор ионлари ўзаро бирикиб кристалл натрий хлорид ҳосил қилади:

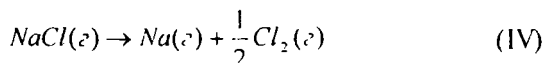


$$H_{III} = ? \quad (III)$$

Тескари реакция иссиқлиги кристал панжара энергияси U_0 га тенг:

$$U_0 = -\Delta H_{III}^0$$

IV. Бир мол кристал NaCl нинг дастлабки кристал натрий ва молекуляр хлорга парчаланиши. Бу жараённинг иссиқлиги кристал NaCl нинг ҳосил бўлиш стандарт иссиқлигининг тескари ишора билан олинган қийматига ($-Q_p$) тенг.



$$\Delta H_{II}^0 = -Q_p = 411,0 \text{ кЖ}$$

цикл берк бўлганлиги учун энталпиялар ўзгаришларининг йиғиндиси нулга тенг бўлади, яъни:

$$\sum \Delta H = 230,1 + 130,26 - U_0 + 411 = 0$$

Бундан кристал панжара энергияси келиб чиқади:

$$U_0 = \frac{772 \text{ кЖ}}{\text{мол}}$$

Мисол: Сувсиз натрий карбонатнинг сувда эриш энталпияси $\Delta H(\text{эриш}) = -25,1 \text{ кЖ} / \text{мол}$. Унинг кристал-гидрати $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ нинг эриш энталпияси $-66,94 \text{ кЖ} / \text{мол}$ га тенг. Na_2CO_3 нинг гидратланиш иссиқлиги топилсин.

Ечиш: $\Delta H(\text{гидратланиш}) = \Delta H(\text{эриш}) - \Delta H_{\text{мол}}^0$ асосида топамиз: $\Delta H(\text{гидрат}) = -25,1 - 66,94 = -92,04 \text{ кЖ} / \text{мол}$.

12-§. Моддаларнинг ёниш иссиқликлари

Модданинг бир мол миқдори тўлиқ ёнганида ажралиб чиқадиган иссиқлик унинг ёниш иссиқлиги деб аталади. Бунда модда таркибидаги углеводород карбонат ангидридга, водород сувга, олтингургурт сульфат ангидридга ўтиши, бошқа элементлар (азот, галогенлар, кумуш, ва ҳ.к.) эса эркин ҳолатга айланиши шарт.

Моддаларнинг ёниш иссиқликлари маълум миқдор моддани калориметрик бомбада ёндириш орқали топилади. Ёниш жараёни етарли даражада шиддатли бориши учун калориметрик бомбага босим остида тоза кислород киритилади.

Органик моддаларнинг ёниш иссиқликларини текшириш натижасида бир неча қонуният топилган. 1) Органик моддаларнинг гомологик қаторида таркиб бир метил гуруҳга ўзгариши натижасида модданинг ёниш иссиқлиги қандай қаторда бўлишидан қатъий назар 657 кЖ га ортади. Масалан, этаннинг ёниш иссиқлиги 1560 кЖ, пропаннинг ёниш иссиқлиги эса 2220 кЖ дир; 2) Органик модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги Гесс қонуни асосида ҳисоблаб топилади: органик модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги унинг таркибидаги элементларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндисидан ўша модда ёниш иссиқлигини айтириб ташланган қийматга тенг:

$$Q_{\text{с.а}} = \sum Q_{\text{и.к}} - Q_c \quad (1.81)$$

Бу ерда: $Q_{\text{с.а}}$ -айни органик модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги; Q_c -унинг ёниш иссиқлиги, $\sum Q_{\text{и.к}}$ -унинг таркибига кирган элементларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндиси.

7-жадвал

Баъзи органик моддаларнинг стандарт ёниш иссиқликлари

Бирикма номи	Формулasi (ҳолати)	ΔH_{298}^0 кЖ/мол
Метан	CH_4 (г)	-890,31
Ацетилен	C_2H_2 (г)	-1299,63
Этилен	C_2H_4 (г)	-1410,97
Этан	C_2H_6 (г)	-1559,88
Бензол	C_6H_6 (с)	-3267,70
Толуол	C_7H_8 (с)	-3910,28
Метил спирти	CH_3OH (с)	-726,64
Этил спирти	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (с)	-1366,91
Этиленгликоль	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (с)	-1192,86
Глицерин	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_3$ (с)	-1664,40
Этилацетат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (с)	-2254,21
Диэтил эфир	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (с)	-2730,90
Сирка кислота	CH_3COOH (с)	-879,79
Бензой кислота	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (к)	-3227,54
Глюкоза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (к)	-2815,8
Сахароза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (к)	-5648,0

(Бунда г-газ, с-суюқлик, к-кристал)

3) Органик модда (масалан, ёқилғи) ёнганида содир бўладиган реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб топиш учун дастлабки моддаларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндисидан маҳсулотларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндисини айириб ташлаш керак:

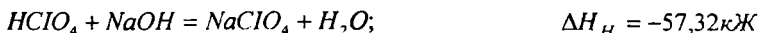
$$Q = \sum Q_{\text{дуст. модда } \bar{e}} - \sum Q_{\text{мах } \bar{e}} \quad (1.82)$$

7-жадвалда баъзи органик моддаларнинг стандарт шариотдаги ёниш энталпиялари келтирилган.

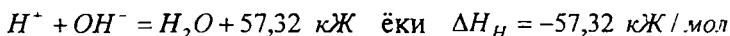
13-§. Нейтралланиш иссиқлиги

Бир мол-эквивалент кислота бир мол-эквивалент ишқор билан ўзаро таъсир этганида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори *нейтралланиш иссиқлиги* деб аталади.

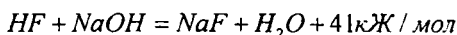
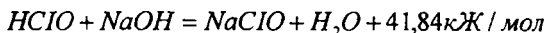
Кучли кислотанинг кучли асос билан нейтралланиш иссиқлиги моддаларнинг хилига боғлиқ эмас, масалан:



Бу реакцияларнинг ҳаммасида ҳам гидроксил ионлари водород ионлари билан бирикиб H_2O ҳосил қилади:



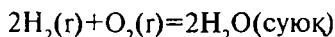
Кислота ёки асос кучсиз бўлса, бир мол сув учун олинган нейтралланиш иссиқлиги 57,32 кЖ/молдан кам ёки кўп бўлади, чунки иссиқликнинг бир қисми кучсиз кислота ёки кучли асос молекуласининг ионларга ажралиши учун сарфланади (диссоциланиш иссиқлиги мусбат ёки манфий бўлиши мумкин). Масалан, кучсиз кислота HClO нинг кучли асос NaOH билан нейтралланиш иссиқлиги 41,84 кЖ/молга тенг.



I-мисол. Калориметрик бомбада ўзгармас ҳажмда водород ёндирилиб, суюқ ҳолатдаги сув олинган. Бу реакциянинг иссиқлик эффекти $Q_v=564,67$ кЖ га тенг эканлиги маълум. Ўша реакция учун ўзгармас босимда ва 291 К да топилган иссиқлик эффекти $Q_p=571,70$ кЖ га тенг. Бу амалий Q_p ни

$$Q_p - Q_v = -\Delta n \cdot RT$$

формуласи асосида топилган Q_p билан солиштириб кўринг. Ечиш. Реакцияни



шаклида ёзамиз. Бу реакция учун Δn ни топамиз:

$$\Delta n = -3$$

чунки бу реакцияда 3 мол газдан икки мол сув буғи ҳосил бўлади, лекин сув суюқ ҳолатга ўтганидан ҳажми ғоят кичик бўлганлиги учун уни нол деб қабул қилиш мумкин; бунда:

$$Q_p = Q_v - \Delta n \cdot RT = 564,7 + \frac{3 \cdot 8,314 \cdot 291}{1000} = 571,96 \text{ кЖ}$$

бўлади. Демак, назария билан тажриба орасида катта фарқ йўқ экан (айирма 0,26 кЖ га тенг).

2-мисол.. 10г NaOH 250 г сувда эриганида сувнинг ҳарорати $9,5^\circ$ кўтарилди. Эритманинг солиштирама иссиқлик сифимини 4,184 га тенг деб олиб, NaOH нинг сувда эриш иссиқлигини топинг.

Ечиш. Эритманинг иссиқлик сифимини 4,184 га тенг деб, эриш вақтида ажралиб чиққан иссиқликни топамиз:

$$Q = \frac{4,184 \cdot 260 \cdot 9,5}{1000} = 10,33 \text{ кЖ}$$

1мол NaOH 40 г бўлгани учун NaOH нинг эриш иссиқлиги (Q) ни қуйидаги пропорциядан топамиз:

10 г NaOH эриганда 10,33 кЖ иссиқлик чиқса

40 г _____ II _____ x _____ II _____

Бундан:

$$x = \frac{40 \cdot 10,33}{10} = 41,32 \text{ кЖ}$$

Бу ерда $x\text{-NaOH}$ нинг моляр эриш иссиқлиги.

Саволлар ва машқлар

1. Термодинамикада иссиқлик ва иш қандай ишора билан олинади? Термохимияда қандай ишора қўлланилади?
2. Кимёвий бирикманинг ҳосил бўлиш энталпиясини қандай аниқлаш мумкин?
3. Қандай ҳолда органик моддаларнинг ҳосил бўлиш энталпиялари манфий қийматга эга бўлади?
4. Қандай шароитда реакцияда ички энергия ўзгариши реакция энталпиясига тенг бўлади?
5. Гесс қонуни қандай таърифланади ва ундан қандай хулосалар келиб чиқади?
6. Модданинг эриш иссиқлиги нима?
7. Эриш иссиқлиги билан солватланиш иссиқлиги ўртасида қандай боғланиш бор?

III боб. Термодинамиканинг иккинчи ва учинчи қонунлари

1-§. Термодинамиканинг иккинчи қонуни

Табиатда содир бўладиган ҳодисаларни кузатиш натижасида бу ҳодисалар маълум йўналишга эга деган хулоса чиқариш мумкин. Масалан, иссиқлик ҳамма вақт иссиқроқ жисмдан совуқроқ жисмга ўтади; сув баланд жойдан паст жойга оқади; бир газга бошқа газ қўшилса, бу газлар ўзаро аралашиб кетади; электр юқори потенциалдан паст потенциалга кўчади. Иш иссиқликка бевосита айланади (масалан, ишқаланиш), лекин иссиқликни ишга айлантириш учун қўшимча механизм керак, шунда ҳам, иссиқликнинг бир қисми ишга айланмай қолади ва ҳоказо. Бу ҳодисаларнинг ҳаммаси ҳам ўз-ўзича содир бўлади, лекин улар тескари томонга бормайди. Бу ҳодисаларнинг ҳаммаси *қайтмас ҳодисалардир*. Масалан, сув пастдан баландга оқмайди, иссиқлик совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтмайди; ваҳоланки иссиқликнинг совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтиши термодинамиканинг биринчи қонунига хилоф эмас, чунки бу ҳодиса энергиянинг сақланиш қонунига зид келмайди. Демак, термодинамиканинг биринчи қонунига асосланиб, ҳодисаларнинг йўналиши ҳақида фикр юритиб бўлмайди. Бу масалани термодинамиканинг иккинчи қонунигина ҳал қилаолади.

Бу қонунни баён қилишда энергиянинг ҳамма хиллари ҳам икки кўпайтирувчидан иборат кўпайтма орқали ифодалана олишини назарда тутишимиз керак. Бу кўпайтирувчилардан бири *интенсивлик омили* ва иккинчиси *сиғим (миқдор)* омилidir. Масалан, механик энергия $A = F \cdot S$ билан ифодаланиши мумкин. Бу ерда интенсивлик омили куч $-F$ ва миқдор омили масофа $-S$ дир. Электр энергиясининг интенсивлик омили кучланиш, яъни потенциаллар айирмаси, иссиқлик энергиясининг интенсивлик омили эса ҳароратдир. Иссиқлик ҳамма вақт юқори ҳароратли жисм-

дан паст ҳароратли жисмга ўтади ва бу жараён иккала жисмининг ҳарорати бараварлашгунча давом этади. Энергиянинг бошқа турларида ҳам шу ҳодисанинг худди ўзини кўриш мумкин. Бу ҳолларда жисмлардаги энергияларнинг интенсивлик омиллари бир-бирига тенглашади. Шундан сўнг система термодинамик мувозанатга келади. Демак, изолирланган ҳар қандай система ўз-ўзича мувозанат ҳолатга ўтиш учун интилади. Бу хулоса термодинамиканинг иккинчи қонуни учун умумий таъриф бўла олади.

Мувозанатга келган система ўз-ўзича ҳаракат қила олмайди; шу сабабли ундан иш олиш учун (бошқа энергия сарф қилмай туриб) фойдаланиб бўлмайди. Термодинамиканинг биринчи қонунига мувофиқ ўз-ўзича ишлайдиган абадий машина (биринчи хил абадий двигател) қуриш мумкин бўлмаганидек, иккинчи қонунига мувофиқ, бир хил ҳароратга эга бўлган мухит иссиқлиги ҳисобига узлуксиз ишлайдиган машина (иккинчи хил абадий двигател) қуриш ҳам мумкин эмас.

2-§. Термодинамиканинг иккинчи қонуни учун турли таърифлар

Иккинчи қонуннинг иккита классик яна 3 та замонавий таърифи маълум. 1) Р.Клаузиус таърифига кўра бажарадиган иши фақат иссиқликни совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтказишдан иборат бўлган машинани айланма жараён ёрдами билан яратиш мумкин эмас. 2) Кельвин (Уильям Томсон) таърифига кўра, иссиқликни бирор резервуардан (иссиқлик манбаидан) олиб уни совутгичсиз, эквивалент миқдор ишга айлантирадиган машинани айланма жараён ёрдамида тузиш мумкин эмас. 3) Иккинчи қонун «энергиянинг минимумга интилиш принципи» тарзида таърифланади: айти шароитда системанинг энергияси минимал қийматга эга бўлганидагина система барқарор мувозанат ҳолатни эгаллайди. 4) Льюис таърифига мувофиқ, ўз ҳолатига ташлаб қўйилган ҳар қандай система ўз ҳолатини максимал энтимолликка эга бўлган йўналиш томон ўзгартиради. 5) Иккинчи қонун энтропия тушунчаси асосида қуйидагича таърифланади: изолирланган системада фақат энтропия ошиб борадиган жараёнларгина ўз-ўзича содир бўла олади

ва жараён энтропия айна шароит учун максимал қийматга эришгунча давом этади. Учинчи, тўртинчи ва бешинчи таърифлар замонавий таърифлар жумласига киради.

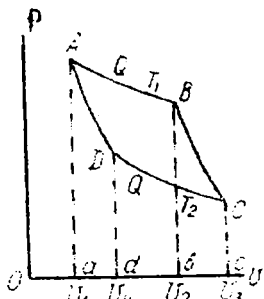
3-§. Қайтар ва қайтмас жараёнлар. Карно цикли

Термодинамиканинг иккинчи қонунига математик таъриф бериш учун аввал қайтар жараён ва термодинамик цикл тушунчаларини қараб чиқамиз.

1. Агар айна жараён босиб ўтаётган кетма-кет оралиқ ҳолатларнинг ҳар бири мувозанат ҳолатдан иборат (ёки бу ҳолатга чексиз яқин) бўлса, бундай жараён *қайтар жараён* деб аталади. Қайтар жараён тескари йўналишга (орқага) қайтганида аввал босиб ўтган барча ҳолатларнинг айнан ўзини босиб ўтади (9-расм). Буни идеал газнинг изобарик кенгайиши ва сиқилиши жараёни мисолида кўриб чиқамиз. Газ босими P_1 дан P_2 гача камайтирилганда унинг ҳажми V_1 дан V_2 гача кенгаяди деб фараз қилайлик. Газ поршенли цилиндрда бўлиб, поршен устида юк бор дейлик. Бу юкни маълум бўлақлар ҳолида кетма-кет олиш билан газни кенгайтириб борайлик. Бунда газ маълум тезлик билан кенгаяди ва янги мувозанат ҳажми эгаллайди. Бу жараён 9-расмда кўрсатилган босқичли график билан тасвирланади. Энди юкни оз-оздан поршенга қўйиб бориш билан газ сиқилади. Ҳар сафар поршенга оз-оздан юк қўйиб, газни дастлабки ҳолатга қайтарганимизда, у кенгаяётганда босиб ўтган барча кетма-кет оралиқ ҳолатларни босиб ўтмайди. Газнинг кенгайиш жараёнида босиб ўтган барча оралиқ ҳолатларини сиқилиш жараёнида қайтадан босиб ўтиш учун поршен устидаги юкни кетма-кет чексиз кичик бўлақларда юк қўйиб борилади. Натижада жараён қайтар тарзда содир бўлади. Газ қайтмас тарзда кенгайганида унинг бажарадиган иши босқичли график остидаги юзанинг катталиги билан ўлчанади, қайтар тарзда кенгайганида бажарадиган иши АВ чизиғи остидаги юзанинг катталигига тенг. Демак, газнинг қайтар жараёндаги кенгайиш иши унинг қайтмас жараёндаги кенгайиш ишидан каттадир. Газ сиқилганида эса қайтмас жараён учун сарфланган иш қайтар жараён учун сарфланган ишдан ортиқ бўлади.

II. Система ўзининг дастлабки ҳолатига қайтиб келадиган ҳар қандай айланма жараён цикл дейилади. Агар система бир неча кетма-кет қайтар жараёнларни босиб ўтиб, ўзининг дастлабки ҳолатига қайтса, бундай жараён қайтар цикл деб юритилади.

Энди Карно* циклини кўриб чиқамиз. Бир мол идеал газни поршенли цилиндрга жойлаб у билан қуйида тавсифланган тўртта муолажа ўтказайлик (13-расм).



13-расм. Карно цикли.

Бошланғич ҳолатда (A нуқтада) газнинг ҳарорати T_1 , босими P ва ҳажми V_1 бўлсин.

1. Ҳарорати T_1 бўлган иситгичдан олинаётган иссиқлик ҳисобига газ V_1 дан V_2 гача изотермик кенгайсин. Кенгайиш изотермик бўлганлиги учун газнинг ички энергияси ўзгармайди, кенгайиш иши (A_1) эса иситгичдан олинаётган иссиқлик (Q_1) ҳисобига бажарилади ва у:

$$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.84)$$

бўлади. Расмда бу иш ABV_2V_1 юзага тенг. Жараён AB изотерма билан кўрсатилган.

2. Биринчи жараён натижасида B нуқтага келган газни иситгичдан ажратиб, адиабатик кенгайтирилади. Бунда газ ташқи муҳитдан ажратилган бўлгани учун иссиқлик ололмайди ва барча иш газ ички энергиясининг камайиши ҳисобига бажарилади. Ички энергиянинг камайиши оқибатида газнинг ҳарорати T_2 га тушади, ҳажми эса V_3 бўлиб қолади. Ҳарорат камайиши унча катта бўлмагани учун бу ораликда иссиқлик сифими C_v ни ўзгармас деб олиш мумкин. Бунда ички энергиянинг ўзгариши:

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1) \quad (1.85)$$

* Сади Карно (1837-1894) француз олими.

ва бажарилган иши:

$$A_2 = -\Delta U = C_v(T_1 - T_2) \quad (1.86)$$

бўлади. 13-расмда бу иш BCV_3V_2 юзага тенг ва жараён BC адиабата билан ифодаланган.

3. Газни CD бўйича T_2 ҳароратда изотермик сиқилади. Сиқиш газ ҳажми V_4 га қадар камайгунча, яъни D нуқтага-ча давом эттирилади. Бунда газ изотермик сиқилганлиги туфайли унинг ички энергияси ўзгармай қолади ва сиқиш-га сарф қилинган A_3 иш бутунлай иссиқликка айланади ва совутгичга ютилади. Унинг миқдори эса:

$$-Q_2 = AT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = A_3 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (1.87)$$

бўлади, 13-расмда бу ишнинг миқдори CDV_4V_3 юзага тенг, CD изотерма эса ушбу жараённи ифодалайди.

4. D нуқтада совутгич системадан ажратилади ва газ V_4 дан V_1 га қадар адиабатик сиқилади. Бунда газ ўзининг да-стлабки ҳолатига қайтади (бунда газ T_1 гача исийди). Бу жараёнда сарфланган иш (A_4) газнинг ички энергиясини оширишга кетди:

$$A_4 = \Delta U = C_v(T_1 - T_2) \quad (1.88)$$

Бу иш 13-расмда DAV_1V_4 юзага тенг.

Тўрттала жараён тўлиқ айланма жараённи ташкил этган-ни учун газнинг ички энергияси ўзгармайди. Цикл натижа-сида газ иситгичдан Q_1 миқдорда иссиқлик олиб Q_2 миқдор иссиқликни совутгичга беради. Умумий иш:

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad (1.89)$$

билан ифодаланади. Бу иш иситгичдан совутгичга ўтган иссиқликнинг бир қисми, яъни $Q_1 - Q_2$ ҳисобига бажарила-ди. Мазкур жараёнларда бажарилган ишларнинг алгебраик йигиндисини олишда A_2 ва A_4 ўзаро тенг бўлгани учун қисқа-риб кетади. Демак:

$$Q_1 - Q_2 = A = A_1 - A_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (1.90)$$

13-расмда максимал ишнинг қиймати ABV_2V_1 ва CDV_4V_3 юзларнинг айирмасига тенг бўлиб, ABCD юза билан ифодаланadi.

Системанинг фойдали иш коэффициентини (η) ишга айланган иссиқлик ($Q_1 - Q_2 = A$)нинг иситгичдан олинган иссиқлик (Q_1) нисбатиган тенг:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.91)$$

Адиабатик жараёнлар натижасида ҳосил қилинган ва сарфланган ишлар қиймат жиҳатидан бир-бирига тенг, аммо ишора жиҳатидан бир-бирига қарама-қарши бўлганлиги учун, адиабатик жараёнда бажарилган бу ишлар қисқариб кетади ($A_2 = C_V(T_1 - T_2)$ ва $A_4 = -C_V(T_1 - T_2)$ бўлганлиги учун A_2 билан A_4 қисқаради).

Адиабаталарнинг бошланиши ($V_2 - V_3$) ва тугаши ($V_1 - V_4$) га Пуассон тенгламасини оралаб қўллаш натижасида:

$$T_1 \cdot V_2^{k-1} = T_2 \cdot V_3^{k-1} \quad (1.92) \quad \text{ҳамда} \quad T_1 \cdot V_1^{k-1} = T_2 \cdot V_4^{k-1} \dots \quad (1.93)$$

ни ҳосил қиламиз. Тенглама (1.92) ни тенглама (3.93) га бўлиб $k-1$ даражали илдишдан чиқарсак:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (1.94)$$

ни ҳосил қиламиз; бундан ҳажмда (1.91) тенгламадан

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.95) \quad \text{келиб чиқади. (1.95) тенглама термодина-$$

мика иккинчи қонунининг математик ифодасидир. Бундан келиб чиқадиган энг муҳим хулоса шуни, иссиқликнинг ишга айланишида 100% ли фойдали иш коэффициентига эришиш мумкин эмас, аммо совутгич билан иситгич ҳароратлари орасидаги фарқ катта бўлгани сари иссиқлик манбаидан фойдаланиш тўлароқ бўлади. Иссиқлик манбаидан фойдаланиш

ва уни ишга айлантириш фақат совутгич бўлган тақдирдагина амалга ошади. Демак, биринчи тур абадий двигател қуриш мумкин бўлмаганидек, ўзининг ҳароратидан паст ҳароратга эга бўлган манбаъ ҳисобига ишлайдиган иккинчи хил абадий двигател ҳам қуриш мумкин эмас экан.

Мисол. Иссиқлик машинанинг ичида ёқилғининг максимал ёниш ҳарорати 1800° Сга тенг. Машина цилиндридан чиқадиган газларнинг минимал ҳарорати 300° С. Агар машина Карно цикли бўйича ишлайди деб фараз қилсак, унинг максимал фойдали иш коэффициенти топилсин.

Ечиш: Масалани ечиш учун $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ формуладан фойдаланамиз:

$T_1 = 1800 + 273 = 2073\text{K}$; $T_2 = 300 + 273 = 573\text{K}$. Бундан:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{2073 - 573}{2073} = \frac{1500}{2073} \cdot 100\% = 72.36\%.$$

4-§. Энтропия

Иссиқлик машиналарида иссиқликнинг анча қисми бекорга сарфланади. Бошқа турдаги энергиялардан фойдаланилганда ҳам энергиянинг маълум қисми иссиқликка айланиб, бир қисми бекорга исроф бўлади. Масалан, электромагнит, трансформатор ва бошқа машиналар ишлаётганда электр энергиясининг бир қисми иссиқликка айланади. Шунингдек, электр лампасида электр энергиясининг фақат озгина қисми ёруғликка, қолган қисми эса иссиқликка айланади. Иссиқликка айланган энергия атрофдаги муҳитга тарқалиб кетади ва уни фойдали ишга айлантириб бўлмайди; бошқача қилиб айтганда энергиянинг миқдори ўзгармаса ҳам, аммо унинг сифати ўзгаради, яъни энергия ўз қийматини йўқотади. Табиий ҳодисаларда энергиянинг шу каби тарқалиши энергиянинг «деградацияси» дейилади. Қийматини йўқотган бундай энергия миқдорини тавсифлаш учун термодинамикага «энтропия» деган тушунча киритилган. Энтропия юнонча сўз бўлиб ўзгариш ёки ўзгариш деган маънони англатади. Бу атамани фанга 1865 йилда Клаузиус таклиф этган. Энтропия математик жиҳат-

дан жараёнларнинг қайтмаслик мезони бўлиб, жисмнинг ёки системанинг энергиясини тарқалиш даражасини кўрсатадиган S катталиқдир.

Изотермик жараёнда жисмга ютилган иссиқликлар йиғиндисининг жисм мутлоқ ҳароратига нисбати шу жисмнинг энтропияси деб аталади:

$$S = \sum \frac{Q}{T} \quad (1.96)$$

Агар система A ҳолатдан B ҳолатга ўтса, энтропиянинг ўзгариши.

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (1.97)$$

ёки

$$S_B - S_A = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} \quad (1.98)$$

бўлади, чунки $dQ = nC_p dT$.

Агар жараён ўзгармас ҳароратда олиб борилса, бундай изотермик жараёнда модда энтропиясининг ўзгариши шу жараён иссиқлик эффектининг модда мутлоқ ҳароратига бўлган нисбатига тенг:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (1.99)$$

бунда: ΔS -изотермик жараёнда модда энтропиясинини ўзгариши; Q -ўша жараённинг иссиқлик эффекти; T -модданинг мутлоқ ҳарорати.

Энтропия жисмда қанча фойдасиз (қийматини йўқотган) энергия борлигини кўрсатадиган катталиқ бўлиб, жисмнинг ҳолатига боғлиқ узлуксиз функциядир. Системанинг умумий энергияси икки умумий қисмдан ташкил топган бўлади: биринчиси ишга айланиши мумкин бўлган қисми бўлиб, уни эркин энергия F ёки изохор-изотермик потенциал деб аталади; иккинчи қисм эса боғланган, яъни қийматини йўқотган, ишга айлантириб бўлмайдиган, жараён даврида фақат иссиқлик кўринишида ажралиб чиқадиган энергия бўлиб, уни

$Q=TS$ ифодаси билан белгиланади. Энтропия ана шу боғланган энергиянинг ўлчов бирлигидир. Содда қилиб айтганда 1°C га тўғри келган боғланган энергиянинг ўлчов бирлигидир. Шунинг учун энтропия кал/мол·град ёки жоул/мол·град. ўлчов бирлигида ҳисобланади.

Идеал қайтар жараёнда (Карно цикли каби) иштирок этган модданинг энтропияси ўзгармай қолади, чунки бу жараёнда модданинг иситгичдан олган иссиқлигининг иситгич мутлоқ ҳароратига бўлган нисбати ўша модданинг совутгичга берган иссиқлигининг совутгич мутлоқ ҳароратига бўлган нисбатига тенгдир:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (1.100)$$

Демак, қайтар жараёнда модда энтропиясининг ўзгариши $\Delta S=0$ бўлади. Қайтмас жараёнларда модданинг энтропияси ортади; яъни $\Delta S>0$ бўлади.

Табиатда содир бўладиган кўпчилик жараёнлар қайтмас турда бўлгани учун бу жараёнларда иштирок қилган моддаларнинг энтропияси (агар табиат изолирланган система деб қаралса) энтропия борган сари ортиши керак.

Клаузиус бунга асосланиб, термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларини қуйидагича таърифлади:

1. Биринчи қонун—«Оламнинг энергияси ўзгармасдир».
2. Иккинчи қонун—«Оламнинг энтропияси доимо ортишга интилади».

Клаузиус иккинчи қонунни таърифлашда масаланинг фақат бир томонинигина назарда тутган. У оламни изолирланган система деб қаради. Унинг фикрича, оламнинг энтропияси ортиб бориб, жуда узоқ вақт ўтгандан кейин, оламдаги барча жисмларнинг ҳароратлари бир-бириникига тенглашиб қолади; шу пайтдан бошлаб оламда иссиқликнинг ишга айланиш жараёни содир бўлмайди ва олам «иссиқлик ҳалокати»га учрайди; шундан кейин, табиатда барча ҳаёт тўхтаб қолади, деган қарорга келган.

Клаузиуснинг оламда «иссиқлик ҳалокати» бўлади деган хулосасини жуда кўп олимлар илмий жиҳатдан рад қилдилар. Бу ерда шу ҳолни назарда тутиш керакки, «иссиқлик ҳалокати» бўлиши керак, деган фикр термодинамика-

нинг иккинчи қонуни нотўғри татбиқ этишдан келиб чиқади. Термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан, қайтмас жараёнларда энтропиянинг ортиш тамойили фақат изолирланган системаларгагина оид бўлиб, изолирланмаган системалар учун татбиқ этилмайди, чунки олам изолирланган система эмас, у чексиз ва бепаёндир. Ундан ташқари, термодинамиканинг иккинчи қонуни статистик тавсифга эга бўлиб, у айти жараённинг содир бўлиш ёки содир бўлмастик эҳтимоллигини кўрсатади.

Ҳозирги замон статистик термодинамиканинг маълумотларига кўра, энтропиянинг ортиш жараёнлари эҳтимоллиги энг кўп бўлган йўллари кўрсатади. Демак, энтропияси ошиб боровчи ҳодисаларга қарама-қарши ҳодисаларнинг содир бўлиши ҳам эҳтимолдан ҳоли эмас.

Модда ҳолатининг содир бўлиши билан унинг энтропияси орасидаги боғланишни дастлаб Л.Больцман* ўзининг иссиқлик флуктуацияси назариясида кўрсата олди.

Л.Больцман кўрсатишича, энтропия модда ҳолатлари эҳтимолликларининг логарифмига мутаносиб функциядир:

$$S = \kappa \ln W \text{ ёки } S = R \ln W \quad (1.101) \quad (1 \text{ мол модда учун})$$

Бунда $k = \frac{R}{N} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} / \kappa$

W-ҳолатнинг термодинамик эҳтимоллиги, W ни айти системанинг *микроҳолатлар сони* деб ҳам аталади. У айти система макроҳолатини яратиш учун қанча имконият (микроҳолатлар) борлигини кўрсатади. Система эҳтимоллиги кичик ҳолатдан эҳтимоллиги каттароқ ҳолатга ўтганида унинг энтропияси ҳам ортади: $\Delta S > 0$. Энтропия ҳарорат ортиб бориши билан катталлашиб боради, чунки ҳарорат ортганида модда заррачаларининг ҳаракати кучаяди, энтропия ҳам ортади.

Мутлоқ нулга яқинлашганда модданинг энтропияси нулга интилади. Бунинг асосида термодинамиканинг учинчи қонуни таърифланган.

* Людвиг Больцман (1844-1906) Австриялик физик.

Модданинг стандарт энтропияси (S_{298}^0) деганда 1 мол айни модданинг стандарт ҳолат ($t = 298^0\text{C}$ ва $P = 101,328\text{ kPa}$) даги энтропиясини тушунмоқ керак. Масалан, сувнинг стандарт энтропияси $S_{298}^0 = 70,8\text{ Ж/мол} \cdot \text{K}$. Сув бугининг стандарт энтропияси $S_{298}^0 = 188,72\text{ Ж/мол} \cdot \text{K}$. Энтропиянинг қийматлари қаттиқ жисмлар учун 40-60Ж/(мол·К), суюқлик ва газлар учун 60-380 Ж/(мол·К) атрофида бўлади. Масалан, олмоснинг мутлоқ энтропияси 2,4 Ж/(мол·К)га тенг. Бу қиймат олмос жуда қаттиқ ва жуда батартиб тузилишга эга бўлган жисм эканлигини кўрсатади.

Модданинг таркиби ва агрегат ҳолати ўзгаришига қараб кимёвий реакциянинг энтропияси ортиши, камайиши ва ўзгармай қолиши мумкин. Энтропия ҳеч қачон манфий қийматга эга бўлмайди.

5-§. Термодинамиканинг иккинчи қонуни ва тирик организмлар.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни тажрибалар натижаларини умумлаштириш натижасида келиб чиққан ва энтропия деб аталувчи функциянинг тахлил қилишини талаб қилади. Ёпиқ системада (ҳарорат ҳамма нуқтада бирхил) бундай S-ҳолат функцияни аниқлаш мумкин. У барча қайтар жараёнлар учун $ds = dQ/T$ қайтмас жараёнлар учун эса

$$ds > dQ/T \quad (1.102)$$

бўлади. (1.102) тенгсизликнинг чап ва ўнг томонлари фарқини иссиқликнинг ҳароратга нисбати деб қараш мумкин, яъни

$$ds - \frac{dQ}{T} = \frac{dQ^1}{T} \quad (1.103)$$

бу ерда dQ^1 -компенсацияланмаган иссиқлик. Агар $dQ^1 = 0$ бўлса, жараён қайтар бўлиши лозим; акс ҳолда эса жараён қайтмас бўлади. Қайтар жараённи тўғри ва тескари йўналишларда олиб бориш мумкин, бунда тескари жараёндаги барча ўзгарувчилар тўғри жараёндаги кетма-кетликларнинг

барчасини тескари йўналишда қайтара борати. Бу вақтда тескари йўналишда ўраб турган дунё (муҳит) билан модда, иссиқлик ва иш алмашинуви содир бўлади. Бу жараён кинотасмани навбатма-навбат одатдаги ва тескари тартибда айлантиргандаги манзарани эслатади. Реал шароитлардаги жараёнлар ҳамавақт у ёки бу даражада қайтар бўлади ва dQ' нулга интилганда юқоридаги қайтар жараён ҳақиқий жараёнларнинг фақатгина ниҳоясидан иборат бўлади.

И.Пригожин «компенсацияланмаган иссиқлик»ни нотўғри атама деб ҳисоблаб шундай таъкидлайди: компенсацияланмаган иссиқлик dQ' айни системанинг ичида кетадиган қайтмас жараёнлар туфайли вужудга келади, аслида dQ ташқи муҳит билан энергия алмашишга тааллуқли. Системанинг энтропияси айни системани ташқи дунё билан ажратиб турувчи чегара орқали ўтиши ва ички қайтмас жараёнлар ҳисобига ўзгариши мумкин десак,

$$dS = d_e S + d_i S \quad (1.104)$$

деб ёзиш мумкин, бунда ℓ индекси кўчирилган энтропияга, i эса системанинг ўзида вужудга келган энтропияга тегишли. Компенсацияланмаган иссиқликнинг T га нисбати системада энтропия вужудга келиш қийматини беради. Изолирланган система учун $d_e S$ нулга айланади, демак бундай системада энтропия фақат ортади.

Энди биологик объектларга ўтсак. Бунда маълум бир қийинчиликларга дуч келинади. Биологик системаларни тадқиқ қилишда системанинг чегарасини, яъни унинг «изолирланганлик» мезонини аниқлаш жуда жиддий масала ҳисобланади. Термодинамиканинг иккинчи қонунини изолирланган системалар учун қайтмас жараёнлар натижасида ортиб борувчи ҳолат функцияси-энтропия мавжудлигини кўрсатиб беради, аммо очиқ системалар учун бундай функциянинг мавжудлиги, демак, унинг қайтмас ўзгаришда ортиши қўшимча далиллар талаб қилади. И.Пригожин катта система (II) ичида жойлашган қандайдир система (I) ни ва I ҳамда II қисмлардан иборат умумий системани кўриб чиқиб қуйидаги тенгсизликни тақлиф қилади: $d_e S_i \geq 0$ ва $d_e S_{ii} \geq 0$, яъни I ва II қисмлар ичида ўзаро содир бўладиган қайтмас жараёнлар натижасида унинг энтропияси ортади деб тахмин қилади. Биологик системаларни изолирланган деб қараш мумкин эмас. Биологик объектларда содир бўла-

диган жараёнлар очик системалар деб аталувчи системалар қаторига киради. Бундай системаларда ташқи муҳит билан модда ҳамда энергия алмашинуви содир бўлиб туради.

Ҳаёт жараёнларининг асосий мезони биологик ва кимёвий очик системалар ўртасидаги ўзига хос фарқлардир. Биологик системаларда ўзини тиклай олиш, атроф муҳит билан алмашинуви ва ўзаро мувофиқлашиш бўлади.

Тирик организмларда биоэнергетик жиҳатдан фақат эркин энергия аҳамиятга эга бўлиб, биокимёвий жараёнларда дастлабки моддаларда бўладиган эркин энергиядан тўлиқ фойдаланилмайди, чунки унинг бир қисми янгидан ҳосил бўладиган бирикмаларда қолади.

Уқорида таъкидланганидек биологик системаларни изолирланган эмас, балки очик системалар сифатида таҳлил қилиш лозим. Ҳаёт шакллари очик система сифатида таҳлил қилиш эса организм ва муҳит нисбатига алоҳида эътибор беришни тақозо қилади. Кейинги йилларда, яқингинада ҳаёлга ҳам келтириш мумкин бўлмаган, тирик организм ва ўлик материя орасидаги боғлиқлик ҳақида янгидан-янги далиллар очилмоқда.

Гравитацион майдон организмда кальцийли алмашув динамикасини белгилайди, магнит майдони эса шунчалик таъсир қиладики, инсонни Ернинг магнит майдонидан ажратиш (изолирлаш) қатор хасталиклар пайдо бўлишига сабаб бўлади. Қуёшнинг муътадил (нормал) фаолиятининг бузилиши тиббиёт статистикасининг гувоҳлик беришича, юрак-томир хасталиклари ва қон ивиш системаси бошқарилишининг бузилиши ортиб кетишига ва ҳ.к.ларга сабаб бўлади.

Тирик организмлар табиатнинг барча асосий қонунларига бўйсинади. Уларга энергия бир турдан иккинчи турга ўтиш ва сақланиш қонуни ҳамда термодинамиканинг иккинчи қонунини татбиқ қилиш мумкин. Ҳар қандай организм, хоҳ ўсимлик, хоҳ ҳайвонот дунёси бўлсин, ҳаёт фаолияти жараёнида доимо атроф муҳит билан модда алмашиб туради. У озуқа кўринишида ҳар хил моддаларни истеъмол қилади, уларни ўзлаштиради ва организми таркибига киритади, сўнгра диссимиляция жараёнида парчаланиб чиқинди маҳсулотлар сифатида ташқи муҳитга чиқариб ташлайди. Кўплаб тажрибалар бу жараёнларнинг материянинг сақла-

ниш қонунига бўйсинишини тасдиқлайди. Лекин баъзи олимлар, тирик организмлар ўлик системалардан фарқланиб, энергия йиғадилар ва уларда термодинамиканинг иккинчи қонунига қарама-қарши бўлган жараёнлар боради, бошқача қилиб айтганда, тирик организм энтропик система эмас, балки эктропик (эркин энергияни тўпловчи)дир деб ҳисоблайдилар. Бунда тирик организм ўзи яшаб турган муҳит билан алоқадор эмас деб қарайдилар. Аслида эса, организм атроф муҳит билан чамбарчас боғлиқ.

Ҳақиқатан ҳам, ҳаёт жараёни учун зарур бўлган энергияни тирик организм юқори потенциалга эга кимёвий энергия манбаи бўлган озиқ-овқат маҳсулотларидан олади. Бу моддалар организмда парчаланганда энергия ажралиб чиқади ва организм томонидан иссиқлик, механик иш ва ҳар хил синтезлар реакциясида сарф бўлади. Тирик организмнинг парчаланиш маҳсулотлари бир қадар кам кимёвий энергия тутади, шу нуқтаи назардан ҳам органик дунёга термодинамиканинг иккинчи қонунини татбиқ қилиш ҳеч қандай шубҳа туғдирмайди. Лекин бошқа тарафдан, тирик организмлар очиқ системалар ҳисоблангани учун энергия алмашишдан фойдаланиб уларнинг ўзи жуда юқори потенциалга эга бўлиб қолиши мумкинлиги нуқтаи назардан термодинамиканинг иккинчи қонунига тесқари бўлган жараён бўлиб кўриниши мумкин. Масалан, яшил ўсимликлар энергетик потенциалини ошириш учун қуёш энергиясидан, тирик организм эса озиқ-овқатдан ҳосил бўладиган энергиядан фойдаланади. Шундай қилиб, организм энергияси ҳар қандай йўналишда ўзгарса ҳам, атроф муҳитдан тўхтовсиз эркин энергия ютиши ҳисобига камайиши мумкин, тўлиғича олинган организм муҳит системасининг энтропияси, албатта, ортади. Бу эса қуйидаги умумий ҳулосага асос бўлаолади: тирик организмлар учун, ўлик табиат жисмлари учун бўлгани каби, термодинамика қонунлари тўлиқ бажарилади.

6-§. Термодинамика иккинчи қонунининг татбиқи

Фараз қилайликки, системада содир бўлаётган жараён бир фазанинг иккинчи фазага айланишидан, масалан, суюқликнинг буғланиши ёки қаттиқ модданинг суюқланиши-

дан иборат бўлсин. Бундай жараён вақтида система иссиқлик ютади ва энергияси ҳамда энтропиясини ўзгартиради.

Термодинамиканинг биринчи қонунига мувофиқ:

$$dU = dQ - p dv$$

$$dQ = \ell dv + C_v dT \quad (1.105)$$

$$dU = (\ell - p) dv + C_v dT \quad (1.106)$$

(1.105) тенгламани Тга бўлсак:

$$dS = \frac{\ell}{T} dv + \frac{C_v}{T} dT \quad (1.107)$$

келиб чиқади. dU ва dS тўла дифференциаллар бўлгани сабабли уларга нисбатан тўла дифференциаллар тўғрисидаги ушбу теоремани татбиқ этамиз:

Агар $dz = M dx + N dy$ ифодасида $z = \int (x, y)$ бўлиб, dz тўла дифференциал бўлса:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

бўлар эди. Бу тенгликни (1.106) билан (1.107) ифодага татбиқ қиламиз:

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ell - p) = \left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T \quad \text{ва} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\ell}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{C_v}{T} \right)$$

$$\text{ёки} \quad \frac{\partial \ell}{\partial T} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T \quad \text{ва} \quad \frac{\partial \ell}{\partial T} - \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T$$

Булар ўзаро тенг бўлгани учун:

$$\ell = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (1.108)$$

бўлади. Бунда ℓ - ўзгармас ҳароратда системанинг ички ҳажмини бир бирлик ошириш учун керак бўлган иссиқлик миқдори. ℓ бир фазанинг иккинчи фазага айланиш вақтидаги яширин ўтиш иссиқлигини ифодалайди. Одатда, у 1 г ёки 1 мол модда учун аниқланади ва λ билан белгиланади. Маълум оғирлик бирлигидаги модданинг ўтиш пайтидаги

ҳажмининг ўзгариши $V_2 - V_1$ бўлса (V_1 билан V_2 фазаларнинг солиштирма ҳажми):

$$\ell = \frac{\lambda}{v_2 - v_1} \quad (1.109)$$

бўлади. (1.108) ифодадаги ℓ ўрнига (1.109) ни қўйсақ, қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$\lambda = T(V_2 - V_1) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_1. \quad (1.110)$$

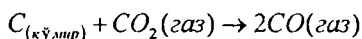
(1.110) ифода Клаузиус-Клапейрон тенграмаси дейилади.

7-§. Энтропиянинг турли жараёнларда ўзгариши

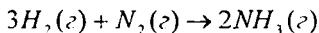
Кўпчилик жараёнларда бир вақтнинг ўзида қуйидаги икки ҳодиса содир бўлади: бири-энергиянинг бир жисмдан иккинчи жисмга ўтиши, иккинчиси-модда заррачалари жойланишидаги тартибнинг ўзгаришидир. Атом, ион ва молекулалар бетартиб жойлашишга интилади, улар ўз-ўзича тарқалади, бир-биридан узоқлашади; демак, система тартиблироқ шаклдан (биринчи ҳолатдан) тартибсизроқ шаклга (иккинчи ҳолатга) ўтиш учун интилади. Бу вақтда системанинг энтропияси катталашади.

Агар кичик ҳажмга жойлашган модда қатта ҳажми эгалласа, унинг тартибсизлик даражаси, бинобарин, энтропияси ҳам ортади. Агар система тартибсизлиги кўп ҳолатдан тартибсизлиги кам ҳолатга ўтса, унинг энтропияси камаяди. Бундай жараённинг ўз-ўзича бориш эҳтимоллиги кичик бўлади.

Суюқлик буг ҳолатга ўтганда, кристал модда сувда эриганда ва шу каби бошқа жараёнларда системанинг энтропияси ортади. Агар буг конденсатланиб, суюқ ёки кристал ҳолатга ўтса, модданинг энтропияси камаяди. Шунингдек, кимёвий жараёнларда ҳам энтропия ортиши ёки камайиши мумкин. Масалан:



реакцияда системанинг энтропияси ортади, лекин



реакция натижасида энтропия камайди. Агар реакцияда фақат қаттиқ жисмлар иштирок этса, энтропия ниҳоятда кам ўзгаради.

Системада кимёвий жараён содир бўлганида система энтропияси ўзгаришини ҳисоблаш учун

$$\Delta S_{реакц} = \sum S_{298}^0(\text{маҳсулотлар}) - \sum S_{298}^0(\text{ташқир моддалар})$$

формуладан фойдаланиш мумкин.

Мисол. Этиленнинг ёниш реакцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $C_2H_4(z) + 3O_2(z) = 2CO_2(z) + 2H_2O(c)$. Бу реакцияда энтропия ўзгариши топилсин.

Ечиш. Термодинамик катталиклар жадвалидан этилен, кислород, карбонат ангидрид ва сувнинг стандарт энтропияларини ёзиб оламиз. Сўнгра у қийматларни формулага қўямиз:

$$\Delta S_{реакция}^0 = (2 \cdot 213,65 + 2 \cdot 70,08) - (219,45 + 3 \cdot 206,04) = -270,11 \text{ Ж/(мол} \cdot \text{К)}$$

Кўриниб турибдики, реакцияда системанинг энтропияси камайди. Бинобарин, реакция маҳсулотларининг стандарт энтропиялари йиғиндиси дастлабки моддаларнинг стандарт энтропиялари йиғиндисидан кичикдир. Дастлабки моддалар (этилен ва кислород) газ ҳолатда эди; маҳсулотда эса газ (CO_2) ҳамда суюқ модда (H_2O) ҳосил бўлди, система тартиблироқ ҳолатга ўтди.

Мисол. Қаттиқ ҳолатдаги СО молекулалари тузилиш жиҳатидан иккита имкониятга эга: $COOC$ $COOC$ ва $COCO$ $COCO$. Шунга асосланиб қаттиқ СО нинг мураккаб энтропияси ҳисоблаб топилсин.

Ечиш. $S = R \ln W$ дан фойдаланамиз: $R = 8,314 \text{ Ж/(мол} \cdot \text{К)}$, $W = 2$ (чунки иккита имконият мавжуд).
Бинобарин: $S = 8,314 \cdot 2,303 \cdot \lg 2 = 8,314 \cdot 2,303 \cdot 0,301 = 5,8 \text{ Ж/(мол} \cdot \text{К)}$.

8-§. Эркин ва боғланган энергия

Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ, жисмдаги энергиянинг бир қисми ишга айланмайди, жисм ички энергиясининг фақат маълум қисмигина ишга айланиши мумкин. Жисм энергиясининг ишга айланиши мумкин

бўлган қисми унинг *эркин энергияси*, ишга айлана олмайди-ган қисми эса *боғланган энергияси* деб аталади.

$$U = F + Q \quad (1.111)$$

бу ерда, U —жисмнинг ички энергияси, F —эркин энергия, Q —боғланган энергия. Бу энергияларнинг мутлоқ қийматини ҳисоблаб бўлмайди, аммо жараён вақтида бажарилган иш ва ажраб чиққан иссиқлик асосида жисмдаги энергиянинг ўзгаришини аниқлаш мумкин.

Эркин энергия жисмда потенциал энергия ҳолида бўлади ва жисм иш бажарганида унинг эркин энергияси камаяди.

Амалда эркин энергиянинг ҳаммаси ҳам фойдали иш бажариш учун сарфланавермайди, балки унинг маълум қисми нур, иссиқлик ва бошқа шаклларда бекорга сарф бўлади. Қайтар жараёнда эса фақат фойдали иш учун сарфланади.

9-§. Термодинамик потенциаллар

Система қайтар жараёнда бажарадиган ишини кўрсатувчи функциялар-*термодинамик функциялар* деб аталади ва улар тўрт вариантда танлаб олинади.

1. V ҳам S ўзгармас параметрлар бўлса, у ҳолда $\delta A' = -du$ бўлади (бу ерда A -фойдали иш).

Бу ҳолда фойдали иш ички энергиянинг тўлиқ дифференциали бўлади. Айни ҳолда *ички энергияни термодинамик потенциал* деб қабул қилиш мумкин.

2. Агар P ва S ўзгармас параметрлар хизматини бажарса, унда

$$\delta A' = -d(u + PV) = -dH \quad (1.112)$$

Бу шароитда термодинамик потенциал сифатида энталпияни қабул қилиш мумкин.

3. V ҳамда T ўзгармас параметрлар бўлса, бу ҳолда

$$\delta A' = -d(U - TS) = -dF \quad (1.113)$$

Бу вариантда термодинамик потенциал сифатида (изохор-изотермик) потенциал (ёки Гельмгольцнинг эркин энергияси)ни қабул қилиш мумкин:

$$F = U - T \cdot S \quad (1.114)$$

4. P ҳам T ўзгармас параметрлар бўлганида

$$\delta A' = -d(U - T \cdot S + PV) = -dG \quad (1.115)$$

Бу ҳолда термодинамик потенциал сифатида изобар-изотермик потенциал (ёки Гиббснинг эркин энергияси)

$$G = U - TS + PV \quad (1.116)$$

қабул қилинади.

Келтирилган термодинамик потенциалларнинг кейинги иккитаси жуда кўп ишлатилади.

Фойдали ишни ҳисоблаш йўлини танлаш натижалари турли системаларнинг мувозанат шартларини таърифлашга бево-сита имконият яратади. Барча термодинамик потенциалларнинг умумий хиссаси-потенциалнинг ўзгариши (камайиши) система қайтар жараёнда бажарадиган ишга тенг эканлиги сабабли бу жараёнлар ниҳоясига етганида, иш A нулга айланганида ва айни термодинамик потенциалнинг ўзгариши ҳам нулга тенг бўлиб қолганидан кейин қайтар жараён учун

$$A' = -\Delta F \quad \text{ёки} \quad A' = -\Delta G \quad (P = \text{const}, T = \text{const}) \quad (1.117)$$

бўлади, агар $A' = 0$ бўлса (қайтар жараён учун) ΔF ва ΔG ҳам нулга тенг бўлади.

Системада қайтмас жараёнлар ҳам содир бўлиши мумкин. Бу жараёнларда система бажарадиган ишнинг қиймати қайтар жараёндагига қараганда камроқ бўлади; у ҳолда потенциал энергиянинг камайиши ҳосил қилинган фойдали ишга тенг бўлмайди.

Ҳақиқий бажарилган иш ҳам нулга айланганидан кейин ΔF ёки ΔG нулдан бошқа қийматга эга бўлиб қолади.

Термодинамик потенциалнинг камайиши деганда биз манфий ишора билан олинган $\Delta F = F_2 - F_1$ ёки $\Delta G = G_2 - G_1$ айирмани тушунамиз. Бинобарин, формула $\Delta F < 0$ ва $\Delta G < 0$ даги тенгсизлик, потенциал (ΔF ёки ΔG) дастлабки (T) ҳолатда охириги ҳолатдагига қараганда катта (юқори) қийматга эга бўлганлигини кўрсатади. Демак, қайтмас, ўз-ўзича боровчи жараён потенциал камайдиган йўналишда содир бўлишини ва, ниҳоят, мувозанат ҳолатига ўтганда потенциал минимал қийматга эришишини билдиради.

Шундай қилиб, барча жараёнларда потенциалнинг мумкин бўлган ўзгаришларини $dF \leq 0$ ёки $dG \leq 0$ ифода қамраб олади. Мувозанат қарор топиши учун:

$S, V = \text{const}$ бўлганида U минимал қийматга эришади (чунки $dU = TdS - PdV$).

$(S,P)=\text{const}$ бўлганида ΔH минимал қийматга эришади (чунки $dH=Tds+Vdp$). $(V,T)=\text{const}$ бўлганида ΔF минимал қийматга эришади, чунки $dF=-SdT-PdV$ $(P,T)=\text{const}$ бўлганида ΔG минимал қийматга эришади, чунки $dG=-SdT+Vdp$.

Биринчи ҳолда $du=0$, иккинчи ҳолда $dH=0$, учинчи ҳолда $dF=0$ ва тўртинчи ҳолда $dG=0$ бўлса, мувозанат қарор топади.

10-§. Кимёвий потенциал

Жуда кўп системаларда масса ўзгаришлар ҳам содир бўлиши мумкин. Кимёгарлар учун бу ҳолат алоҳида касб этади. Ўз-ўзидан равшанки, системага маълум миқдор модданинг келиши ёки системадан кетиши системадаги умумий энергия захирасига маълум таъсир кўрсатади. Шунинг учун энергия дифференциалининг умумий ифодасида системани ташкил этувчи моддалар массаси ўзгаришини эътиборга олувчи ҳадлар бўлиши керак.

Фараз қилайлик, ихтиёримиздаги системанинг массаси dm қадар ўзгарган бўлсин. У ҳолда система ички энергиясининг захира миқдори ҳам ўзгаради. Агар бир масса бирлиги ички энергияни μ қадар ўзгартирса, масса dm қадар ўзгарганида ички энергия U нинг ўзгариши $\mu \cdot dm$ га тенг бўлади.

Умумий ҳолда қуйидаги ифодани ёзиш мумкин:

$$dU = TdS - PdV + \mu dm \quad (1.118)$$

Агар $V=\text{const}$ ва $T=\text{const}$ деб фараз қилсак, у ҳолда $-(TdS - dU) = \mu dm$ ёки $-TdS - dU = dF$ бўлгани учун: $dF = \mu dm$ ёки

$\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{V,T} = \mu$ га эга бўламиз. Демак, μ -ўзгармас ҳажм ва ўзгармас

харорат шароитида система массасининг I бирлик қадар ўзгаришига мувофиқ келадиган изохор потенциалининг ўзгаришидир. Агар P ва T ни ўзгармас параметрлар деб олсак, у ҳолда

$$-(TdS - dU + PdV) = \mu dm \text{ ёки } dG = \mu dm \text{ ёхуд } \left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{P,T} = \mu \quad (1.119)$$

Демак, ўзгармас P ва T шароитида μ -система массасининг I бирлик қадар ўзгаришига мувофиқ келадиган изобар потенциал ўзгаришидир. μ катталик *кимёвий потенциал* деб аталади.

Идеал газлар қонунига бўйсинадиган системалар учун кимёвий потенциал билан модда концентрацияси орасидаги боғланишни топиш мумкин. Бундай боғланиш кимёвий мувозанатга оид ва амалий жиҳатдан муҳим бир қатор хулосалар чиқаришга имконият беради.

11-§. Системанинг эркин энергияси билан унинг мувозанат ҳолати орасидаги боғланиш

Термодинамиканинг иккинчи қонунига кўра, ўз ихтиёрига ташлаб қўйилган изолирланган системада эркин энергияси камаядиган жараёнларгина содир бўлиши мумкин. Ана шундай жараёнлар натижасида системанинг эркин энергияси айни шароитда мумкин бўлган кичик қийматгача камайганидан кейин, система термодинамик мувозанат ҳолатига ўтади. Термодинамик мувозанат вақтида системанинг эркин энергияси ўзгармайди:

$$\Delta F=0 \text{ ёки } \Delta G=0$$

Агар сисеманинг шароити (ҳарорат, босим ва ҳ.к.) ўзгарса, система мувозанат ҳолатидан чиқади. Энди, системада эркин энергияни ўзгартирадиган жараён содир бўлади ва бу жараён система янги шароитда бошқа мувозанат ҳолатига ўтгунча, яъни системанинг эркин энергияси айни шароитда, минимум қийматни олгунча давом этади. Демак, изолирланган системада эркин энергияни камайтирувчи жараёнларгина ўз-ўзича содир бўла олади. Бу принцип эркин энергиянинг минимум принципи номи билан юритилади. Бу принципга кўра, айни шароитда система барқарор мувозанат ҳолатида бўлиши учун, унинг эркин энергияси мумкин қадар кичик (минимум қийматга эга) бўлиши лозим.

12-§. Термодинамиканинг учинчи қонуни

Жисмдаги энтропиянинг мутлоқ қийматини термодинамиканинг II қонуни асосида аниқлаб бўлмайди., у фақат энтропиянинг жараён вақтида ўзгаришинигина аниқлаши мумкин. Энтропия ва бошқа термодинамик функциялар-

нинг мутлоқ қийматини аниқлаш учун, термодинамиканинг учинчи қонундан фойдаланилади.

Нернст жисмларнинг иссиқлик сифимини паст ҳароратларда текшириш натижасида (1906 йилда) термодинамиканинг учинчи қонунини таърифлади: *ҳарорат мутлоқ нулгача пасайтирилганда кимёвий жиҳатдан бир жинсли ҳар қандай модданинг энтропияси нулга яқинлашади.*

Буни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0 \quad (1.120)$$

Учинчи қонундан келиб чиқадиган натижаларнинг бири шундаки, жисмда бўлган ҳамма иссиқликни тортиб олишга қодир, яъни жисмни мутлоқ нулгача совута оладиган машина қуриш мумкин эмас.

Термодинамиканинг учинчи қонуни кимёвий мувозанатларни ҳисоблашда жуда катта аҳамиятга эга.

Нернст термодинамик функцияларнинг мутлоқ қийматини аниқлаш ва шунга асосланиб, кимёвий мувозанатларни ҳисоблаш масаласини ҳал қилиш мақсадида жисмларнинг хоссаларини мутлоқ нулга яқин ҳароратларда жисмларнинг иссиқлик сифими ҳароратнинг пасайиши билан камайиб кетишини кўрсатди. Мутлоқ нулга яқин ҳарорат жисмнинг иссиқлик сифими мутлоқ ҳароратнинг учинчи даражасига мутаносиб равишда камаяди:

$$C_v = aT^3 \quad (1.121)$$

бу ерда C_v -модданинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сифими, T -мутлоқ ҳарорат, a -мутаносиблик коэффициентини. Агар мутлоқ ҳарорат нул ($T=0$) бўлса, жисмнинг иссиқлик сифими ҳам нулга тенг бўлади. Шунингдек, жисмларнинг иссиқдан кенгайиш коэффициентини ҳам паст ҳароратларда ғоят пасайиб кетади. Бу ҳол мутлоқ нулга яқин ҳароратларда модданинг кўп хоссалари ҳароратга боғлиқ бўлмай қолишини кўрсатади. Сўнгра, паст ҳароратларда моддаларнинг кимёвий мойиллиги ҳароратга қараб ўзгариши текширилди. Натижада, *иссиқлик теоремаси* деб аталадиган қуйидаги хулосага келинди.

Мутлоқ нулга яқин ҳароратларда кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффекти амалда кимёвий жараённинг максимал ишига тенг бўлади. Демак, $T=0$ яқинида $\Delta G = \Delta H$ ёки Нернст теоремасига қўра

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (1.122)$$

Конденсатланган системаларда содир бўладиган реакцияларнинг мутлоқ нулга яқин ҳароратлардаги изобарик потенциалнинг ҳарорат билан ўзгариш ҳосиласи ўша шароитда реакция энталпиясининг ҳарорат билан ўзгариш ҳосиласига тенгдир.

Демак, паст ҳарорат шароитида (Нернст теоремасига мувофиқ) кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти кимёвий мойилликнинг ўлчови бўлиши мумкин:

$$Q=A$$

Кўриниб туриптики, бу шароитда Бергло принципи тўғри бўлиб чиқади. Дарҳақиқат, паст ҳарорат шароитида моддалар орасида бориши мумкин бўлган жараёнлардан энг кўп иссиқлик эффектига эга бўлган реакцияларгина содир бўлади.

Планк постулати: Мунтазам ташкил топган тоза кристал модданинг мутлоқ нулга тенг ҳароратдаги энтропияси нулга тенгдир.

Бу постулат фақат барча бурчакларида айни модданинг атомлари (ёки молекулалари) жойлашган тоза кристал модда учун ўз кучини сақлаб қолади. Агар кристалда бирон нуқсон, қўшимчалар бор бўлса, Планк постулати ўз кучини йўқотади. Планк постулати статистик термодинамикада ўз асосига эга. Индивидуал модданинг мунтазам кристаллини ҳосил қилган заррачалар кристалда фақат ягона усулда жойлашган бўлади. Бинобарин, бу ҳолатнинг эҳтимоллиги (Больцман тенгламасига кўра) билан энтропия орасидаги боғланишдан ($S = k \ln W$ дан) фойдаланиб S ни ҳисобласак $T=0$ да $W=1$ га тенг:

$$S = k \ln 1 = 0 \quad (1.123)$$

Шунингдек $T=0$ га яқин ҳароратда мунтазам кристал моддалар иссиқлик сиғими ҳам нулга яқиндир, чунки

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = 0 \text{ дир.} \quad (1.124)$$

Нернст ва бошқа олимлар термодинамиканинг учинчи қонунига асосланиб, реакциянинг иссиқлик эффектидан реакциянинг эркин энергиясини ҳисоблаб чиқариш учун

формулар топишга муваффақ бўлдилар. Бу формулар ёрдами билан кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти ва кимёвий мувозанатда иштирок этган моддаларнинг иссиқлик сифимлари маълум бўлган тақдирда, кимёвий мувозанат доимийсини ҳисоблаб топиш мумкин (таъкидлаш лозимки, мутлоқ нулдан бошқа ҳароратларда кимёвий мойилликнинг ўлчами ΔF ёки ΔG дир).

Бертло 1875 йилда моддаларнинг кимёвий мойиллигини ўлчаш учун реакциянинг иссиқлик эффектидан фойдаланишни таклиф қилди. У қуйидаги «принцип»ни таърифлади: Ташқаридан энергия берилмайдиган системадаги моддалар орасида бориши мумкин бўлган реакциялардан қайси бирида энг кўп иссиқлик ажралиб чиқса, ўша реакция ўз-ўзича содир бўлади.

Бертло принципига мувофиқ, моддалар орасида содир бўладиган реакциянинг иссиқлик эффекти қанча катта бўлса, ўша моддаларнинг кимёвий мойиллиги ҳам шунча кучли, реакция натижасида ҳосил бўлган модда ҳам шунча барқарор бўлиши керак.

Бертло принципи фақат экзотермик қайтмас реакциялар учунгина татбиқ қилиниши мумкин, лекин эндотермик реакциялар учун уни сира ҳам татбиқ этиб бўлмайди. Агар Бертло принципи тўғри бўлса эди, эндотермик реакциялар сира бўлмаслиги лозим эди, чунки эндотермик реакцияда иссиқлик ютилади, яъни реакциянинг иссиқлик эффекти манфий ишорага эга. Эндотермик реакцияларнинг мавжудлиги Бертло принципи умумий эмаслигини кўрсатади.

13-§. Мутлоқ энтропияни ҳисоблаш

Нернстнинг иссиқлик теоремасидан фойдаланиб энтропиянинг мутлоқ қийматини ҳисоблай оламиз, бу миқдорлар кимёвий мувозанат доимийсини ҳисоблаганда катта аҳамиятга эга.

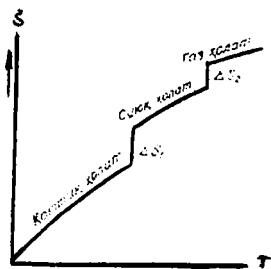
Бунинг учун $\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$ тенгламани мутлоқ нулдан бошлаб интеграллаш керак:

$$S = n \int_0^{T_2} C_p \frac{dT}{T} \quad (1.125)$$

Энтропияни ҳисоблаб чиқариш учун моляр иссиқлик сифими ҳарорат ўзгариши билан қандай ўзгаришини билиш зарур. Бундан ташқари, модданинг ҳолати ўзгарганида (суюқланиш, қайнаш ва ҳ.к.ларда) сарф бўладиган иссиқлик миқдорлари (масалан, суюқланиш солиштирма иссиқлиги, буғга айланиш солиштирма иссиқлиги) аниқ бўлиши лозим.

Агар модданинг суюқланиш иссиқлиги L ҳарфи билан, буғга айланиш иссиқлиги λ билан ифодаланса, I мол газнинг T даги (Ж/мол·К ҳисобидаги) умумий мутлоқ энтропиясини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз:

$$S = \int_0^{T_c} \frac{C_{\text{қаттиқ}}}{T} \cdot dT + \frac{L}{T_c} + \int_{T_c}^{T_{\text{қайн}}} \frac{C_{\text{суюқ}}}{T} \cdot dT + \frac{\lambda}{T_k} + \int_{T_{\text{қайн}}}^T \frac{C_{\text{газ}}}{T} \cdot dT \quad (1.126)$$



14-расм. Энтропиянинг ҳароратга боғлиқлиги.

бу ерда: T_c - қаттиқ жисмнинг суюқланиш ҳарорати (мутлоқ шкала ҳисобида); $C_{\text{р(газ)}}$ - модданинг газ ҳолатидаги иссиқлик сифими; T_k - модданинг қайнаш ҳарорати. Бу тенглама 14-расмда график тарзда келтирилган.

Расмдан кўриниб турибдики, ҳарорат ортганда, энтропия батамом узлуксиз ўзгармайди. Модда ҳолати ўзгарадиган нуқталарда модданинг тартибсизланиш даражаси ўзгармас ҳароратда анча кескин ўзгариши сабабли унинг энтропияси ҳам шу нуқталарда кескин ўзгаради (буни расмдан аниқ кўриш мумкин).

14-§. Кимёвий реакцияларнинг йўналиши

В.Гиббс 1878 йилда қуйидаги хулосага келди: ҳар қандай жараённинг йўналиши икки омилга боғлиқ. Буларнинг биринчиси-системанинг энталпияси, иккинчиси унинг энтропиясидир. Ўзгармас босимдаги кимёвий система ўз энталпиясини камайдиган ва энтропияси ошадиган йўналишда ўз ҳолатини ўзгартиришга интилади. Паст ҳароратларда, яъни энтропия кичик қийматга эга бўлган шароитда жараённи ҳаракатга келтирадиган асосий куч-система

энталпиясининг ўзгаришидан иборат ва бундай шароитда экзотермик жараёнлар содир бўлади. Моддалар газ ҳолатида ўзаро таъсир қиладиган юқори ҳароратларда жараённи ҳаракатга келтирувчи куч-энтропия ўзгаришидан иборатдир. Лекин ўртача ҳароратларда жараённи ҳаракатга келтирувчи куч сифатида ҳам энталпия ўзгариши, ҳам энтропия ўзгариши бўлиши мумкин. Энталпиянинг камайиши системадаги моддаларнинг реакцияга киришишини жадаллаштиради, энтропиянинг катталашуви эса реакцияни тўхтатишга интилади. Агар иккала омилнинг бир-бирига қарама-қарши таъсир этишини назарга олсак, Гиббс энергияси учун қуйидаги ифодага эга бўламиз:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.127)$$

Системанинг энталпияси системадаги умумий энергия миқдорини кўрсатади; у икки қисмдан иборат: бири системадаги эркин (ўзгармас ҳароратда ишга айлана оладиган) энергия (Гиббс энергияси), иккинчиси эса системада маълум даражадаги тартибсизликни сақлаб қолиш учун зарур бўлган энергия ($T\Delta S$) дир:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.128)$$

Системада энталпиянинг камайиши Гиббс энергияси қийматини камайтиради. Энтропия ошганида ҳам Гиббс энергияси камаяди. Бинобарин, кимёвий жараённинг йўналишини аниқлашда Гиббс энергиясини ягона омил деб қараш мумкин. Кимёвий реакциялар Гиббс энергияси камайдиган йўналишда ўз-ўзича содир бўла олади. ΔG ҳам кЖ/моллар билан ифодаланadi. Ҳар бир модда ўзига хос Гиббс энергиясига эга; у айна модданинг ҳосил бўлиш изобар-изотермик стандарт потенциали ΔG_{298}^0 билан ишораланadi.

Саволлар ва машқлар

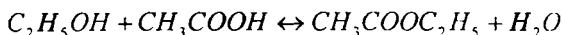
1. Термодинамикада иккинчи қонуннинг қандай таърифлари сизга маълум?
2. Характеристик функциялар нимадан иборат?
3. Қайтар ва қайтмас жараёнларда энтропия, изобар ва изохор потенциаллар қандай ҳисобланади?

4. Карно цикли нимадан иборат, энтропия ҳақида хулоса чиқариш учун Карно циклининг қандай аҳамияти бор?
5. Жараён шароитлари (P ва $V=\text{Const}$; P ва $T=\text{Const}$) ўзгарганида энтропия қандай ўзгаради?
6. Мутлоқ нулда идеал кристалга айланадиган тоза қаттиқ моддаларнинг энтропияси қандай қийматга тенг?
7. Агар жараён V ҳажмда T ёки P ҳамда T ўзгармас ва изолирланмаган шароитда содир бўлса, жараён йўналишини қайси функциялар аниқлаб беради?
8. Қандай амалий маълумотлар асосида ΔF ва ΔG нинг жараён вақтида ўзгаришларини ҳисоблаб чиқариш мумкин?
9. Фазалар ўзгаришида (буғланиш, суюқланиш, сублиматланиш) жараён энтропиясини қандай ҳисоблаш мумкин?
10. Кимёвий потенциалнинг қандай тенгламалари сизга маълум?
11. Ҳарорат, босим ва ҳажм ўзгарганида системанинг термодинамик потенциаллари қандай ўзгаради?

IV боб. Кимёвий мувозанат

1-§. Гомоген системаларда бўладиган мувозанат

Умумий кимё курсидан маълумки, қайтар реакциялар охиригача бормай, бирор мувозанат ҳолатига ўтади. Бундай мувозанатлар реакция борадиган муҳитнинг бир жинсли ёки кўп жинсли бўлишига қараб, гомоген ёки гетероген мувозанат дейилади. Гомоген (бир жинсли) муҳитда борадиган қайтар реакцияни кўриб чиқайлик. Буни спирт ва кислотадан мураккаб эфир ҳосил бўлиш реакцияси мисолида кўрайлик:



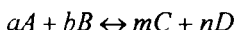
Агар этил спирти билан сирка кислотани эквимолекуляр миқдорда олсак, реакция натижасида мураккаб эфир ва сув ҳосил бўлади. Олинган моддаларнинг 2/3 қисми реакцияга киришганидан сўнг мувозанат қарор топади, яъни реакция қарама-қарши икки томонга боради, шу сабабли у қайтар реакциядир. Ўнгга ва чапга борувчи бу икки реакция тезликлари бараварлашиши билан мувозанат қарор топади. Агар кислотадан 1 мол, спиртдан 50 мол олинса, ҳамма кислотани мураккаб эфирга айлантириш мумкин. Демак, кимёвий реакциянинг амалга ошишида моддаларнинг концентрацияси катта аҳамиятга эга.

Кимёвий реакцияларнинг боришига оид асосий қонун массалар таъсири қонуни қуйидагича таърифланади: реакция тезлиги реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига мутаносибдир. Мазкур қонун 1865 йилда Бекетов Н.Н. томонидан кашф этилган бўлиб, 1867 йилда Гульдберг ҳамда Вааге таърифлаганлар. Реакциянинг дастлабки пайтида мураккаб эфир (этерификация реакцияси) жуда тез ҳосил бўлади, чунки бошланғич пайтда спирт ва кислотанинг миқдори кўп, аммо бу вақтда тескари реакциянинг тезлиги нолга тенг бўлади. Реакция чапдан ўнгга

бориши билан эфир ва сувнинг миқдори ортади ва тескари реакциянинг тезлиги ошади. Спирт билан кислотанинг миқдори камайган сари этерификация реакциясининг тезлиги пасайиб боради. Ниҳоят, маълум вақтдан кейин иккала реакция тезликлари тенглашади. Шу пайтдан бошлаб 4 та компонентга эга бўлган реакция аралашманинг таркиби ўзгармай қолади. Ушбу ҳолат кимёвий мувозанат ҳолати дейилади.

Демак, кимёвий мувозанатда ҳаракат тўхтамайди, чунки у ҳолат бир-бирига қарама-қарши бораётган икки жараён тезликларининг бараварлашиш ҳолатидир. Шу сабабли бу мувозанат динамик ёки ҳаракатчан мувозанат деб аталади.

Қайтар реакцияларни умумий ҳолда:



шаклида ёзиш мумкин.

Массалар таъсири қонунига биноан, тўғри (чапдан ўнга бораётган) реакциянинг тезлиги А ҳамда В моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига мутаносибдир (одатда, моляр концентрациядан фойдаланилади); тўғри реакциянинг тезлиги:

$$V_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^b \quad (1.129)$$

бўлади. Бунда k_1 -реакциянинг тезлик константаси, C_A ва C_B - А ҳамда В моддаларнинг моляр концентрацияси. Тескари реакция учун ҳам шунга ўхшаш:

$$V_2 = k_2 C_C^m \cdot C_D^n \quad (1.130)$$

ифодани ёзамиз.

Кимёвий мувозанат вақтида $V_1 = V_2$ ёки $k_1 C_A^a \cdot C_B^b = k_2 C_C^m \cdot C_D^n$ бўлиши керак. Бундан:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_D^m \cdot C_C^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (1.131)$$

келиб чиқади. Маълум бир ҳароратда k_1 ва k_2 ўзгармас катталиклар бўлгани учун уларнинг нисбати ҳам ўзгармас катталикдир.

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c \quad \text{ёки} \quad K_c = \frac{C_C^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (1.132)$$

бунда K_c -мувозанат константаси; K_c ҳар қайси реакция учун маълум қийматга эга бўлиб, фақат ҳаракат ўзгариши билан ўзгаради, аммо аралашмадаги моддалар концентрациялари ўзгариши билан ва катализатор бор йўқлиги билан ўзгармайди.

2-§. Ле-Шателье принципи

Кимёвий мувозанатга концентрация, босим ва ҳароратнинг таъсири 1884 йилда таърифланган Ле-Шателье принципи деб аталувчи умумий қоидага бўйсинади. Ле-Шателье принципи қуйидагича таърифланади: Кимёвий мувозанат ҳолатидаги системага ташқаридан таъсир этилиб, унинг бирор шароити ўзгартирилса, системада ўша ташқи таъсирни камайтиришга интиладиган жараён кучаяди.

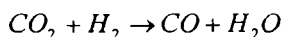
Кимёвий мувозанатга концентрация, ҳарорат ва босим таъсирини Ле-Шателье принципи бўйича кўрайлик.

1. Кимёвий мувозанат ҳолатидаги системада моддалардан бирининг концентрацияси оширилса, системада мумкин бўлган шундай реакция кучаядики, натижада концентрацияси оширилган модда сарф бўлади.

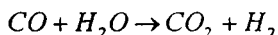
Масалан:



тенглама билан ифодаланадиган мувозанат системага қўшимча CO_2 берилса, система CO_2 нинг миқдорини камайтиришга интилади, яъни кимёвий мувозанат:



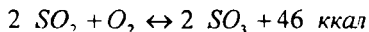
реакция томонга силжийди. Аксинча, CO_2 нинг миқдори камайтирилса, система уни кўпайтиришга интилади, яъни кимёвий мувозанат:



реакция томонга силжийди.

2. Кимёвий мувозанатдаги системанинг ҳарорати оширилса, мувозанат ҳарорат пасаядиган, яъни иссиқлик ютилиши билан борадиган реакция томонга силжиши керак ва аксинча. Демак, ҳароратнинг кўтарилиши эндотермик реакциянинг, пасайиши эса экзотермик реакциянинг боришига ёрдам беради.

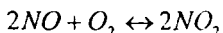
Масалан:



реакцияда SO_3 нинг ҳосил бўлиши экзотермик жараён бўлгани сабабли Ле-Шателье принципига биноан, ҳарорат кўтарилганда SO_2 ажралади, яъни реакция ўнгдан чапга қараб силжийди; аксинча, ҳарорат пасайтирилганда SO_2 билан O_2 бирикиб SO_3 ҳосил қилади, яъни мувозанат $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$ реакция томонга силжийди.

3. Фақат газ моддалардан иборат мувозанат ҳолатидаги системанинг босими оширилса, кимёвий мувозанат босимни пасайтирадиган реакция тарафга силжийди ва аксинча.

Масалан:



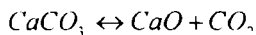
Агар маълум ҳароратда NO , NO_2 ва O_2 дан иборат мувозанат системани сиқиб босим оширилса, кимёвий мувозанат босим пасаядиган реакция томонга, яъни $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ жараён томонга сурилади. Аксинча, босим пасайтирилса, кимёвий мувозанат босим ортадиган реакция томонга, яъни $\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ жараён томонга сурилади. Бундан қуйидаги хулоса келиб чиқади; босим оширилганда кимёвий мувозанат газнинг оз сондаги молекулалари ҳосил бўладиган реакция томонга, босим пасайтирилганда эса кўп сондаги молекулалар ҳосил бўладиган реакция томонга силжийди.

3-§. Гетероген системаларда бўладиган мувозанат

Бир-биридан чегара сиртлар билан ажралган гетероген (кўп жинсли) моддалар системасида бўладиган мувозанат гетероген мувозанат дейилади. Гетероген системалардаги кимёвий мувозанатлар учун массалар таъсири қонунини татбиқ этишда бир қўшимча киритишга тўғри келади. Бу қонун бир жинсли моддалар орасида бўладиган мувозанатлар учун татбиқ қилинади. Кўп жинсли моддалар орасидаги мувозанат массалар таъсири қонунига бўйсинмайди. Мазкур қонунни бундай мувозанатларга татбиқ этиш учун қаттиқ модда (суyoқ модда) ва газлардан иборат системаларда қаттиқ моддалар буғининг концентрациясини маълум бир ҳароратда ўзгармас катталиқ деб қабул қилиш лозим, чун-

ки мувозанатдаги системада бўлган ва ўзаро ҳамда бошқа компонентлари билан эритма ҳосил қилмайдиган қаттиқ ва суяқ моддаларнинг мувозанат ҳолатдаги буг босими уларнинг шу ҳароратда тўйинган буги босимига тенг. Уларнинг қийматлари мувозанат константаси қийматиға киритилади, аммо массалар таъсири қонуни тенгламасига ёзилмайди; у тенгламага системадаги гомоген қисмнинг парциал босимигина ёзилади. Шу билан гетероген мувозанатлар учун массалар таъсири қонунини татбиқ қилиш масаласи осонлашади.

Мисол. CaCO_3 (оҳактош) берк идишда қиздирилса, охиригача парчаланмай мувозанат қарор топади:



Ушбу система гетероген бўлиб, унда қаттиқ моддалар (CaO ва CaCO_3) ва газ (CO_2) бор. Бир қарашда CaO ва CaCO_3 системанинг газ қисмида жуда оз миқдорда бўлади дейиш мумкин. Бунда мувозанат константаси куйидагича ифодаланади:

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}} \quad (1.133)$$

Лекин гетероген системада CaO ва CaCO_3 буғларининг босими (P_{CaO} ва P_{CaCO_3}) айни ҳароратда ўзгармас катталиклар бўлгани учун уларнинг нисбатини ўзгармас қиймат билан алмаштириш мумкин:

$$\frac{P_{\text{CaO}}}{P_{\text{CaCO}_3}} = K_1 \quad (1.134)$$

у вақтда

$$K_p = K_1 \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (1.135)$$

бундан

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{K_p}{K_1} = \text{Const} \quad (1.136)$$

Демак, калций карбонат парчаланганда ҳосил бўлган карбонат ангидриднинг босими исталган ҳароратда ўзгармас катталиқдир. Бу босим калций карбонатнинг диссоци-

ация босими ёки буғ босими дейилади. Унинг қиймати фақат ҳароратга боғлиқ, ammo системадаги калций карбонат билан калций оксиди миқдorigа боғлиқ эмас.

4-§. Фазавий ўзгаришлар

Барча гомоген мувозанатлар массалар таъсири қонунига бўйсунди. Ammo кўп фазали гетероген мувозанатларни тавсифлаш учун 1873-1878 йилларда В.Гиббс* термодинамиканинг I ва II қонунларига асосланиб фазалар қoидасини таклиф қилди.

Фазалар қoидасини таърифлашдан илгари «фаза», «компонент», «компонентлар сони» ва «системанинг эркинлик даражаси» деган тушунчалар устида тўхтаб ўтамиз.

Системанинг бошқа қисмларидан чегара сиртлар билан ажралган ва физик-кимёвий хоссалари билан системанинг бошқа қисмларида фарқ қиладиган бир жинсли қисми фаза деб аталади; яъни фаза гетероген системанинг бир ёки бир неча моддалар аралашмасидан иборат гомоген қисмидир. Масалан, одатдаги шарoитда газлар аралашмаси биргина фазани ташкил қилади, чунки одатдаги шарoитда газлар бир-биридан чегара сиртлар билан ажралмайди. Тоza суюқлик ва чин эритмалар ҳам фақат битта фазани ташкил қилади. Тўйинган эритманинг ўзи ҳам биргина фазадан иборат, лекин унинг устидаги тўйинган буғ ҳам назарга олинса, эритма ва унинг устидаги буғ, албатта, иккита фазани ташкил этади. Агар тўйинган эритма тагида қаттиқ туз ҳам бўлса, бу система уч фазали бўлади. Тоza қаттиқ жисм, қанчалик майдаланган бўлишига қарамай, барибир, бир фаза деб ҳисобланади, чунки шу қаттиқ жисм кристаллари бир-биридан ажралган бўлса ҳам, ўз хоссалари жиҳатидан бир-биридан фарқ қилмайди.

Агар бир қаттиқ жисм иккинчи қаттиқ жисмда эритилиб, бир жинсли аралашма ҳосил қилса, бу ҳам бир фазали бўлади. Агар бир қаттиқ жисм қайтар тарзда ажралиб,

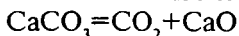
* Гиббс Жозайя Уиллард (1839-1903), америкалик физик, кимёвий термодинамика бўйича мумтоз тадқиқотлар муаллифи.

битта қаттиқ ва битта газсимон модда ҳосил қилса, система кимёвий мувозанат ҳолатида уч фазали бўлади.

Агар система бир неча моддадан иборат бўлса, бу моддалар системанинг таркибий қисмлари деб аталади. Системанинг таркибий қисмлари кимёвий жиҳатдан бир жинсли моддалар бўлиб, узоқ вақт давомида алоҳида мавжуд бўла олади. Масалан, калций хлорид эритмасидаги Ca^{2+} ва Cl^- ионларини системанинг таркибий қисмлари деб бўлмайди, чунки улар системадан ажралган ҳолда мавжуд бўла олмайди, лекин улар калций хлорид ҳолида мавжуд бўла олади. Шунинг учун калций хлоридни системанинг таркибий қисми деб қабул қилинади.

Системанинг мустақил таркибий қисмлари компонентлар деб аталади. Компонентлар оддий ёки мураккаб моддалар бўлиши мумкин. Масалан, тузнинг сувдаги эритмасини тайёрлаш учун иккита таркибий қисм (сув ва туз) бўлиши керак. Бу ҳолда биз икки компонентли системага эга бўламиз. Системадаги ҳар қайси фазанинг кимёвий таркибини ифодалаш учун зарур бўлган модда хилларининг энг кичик сони «системанинг компонентлари сони» деб аталади.

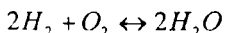
Кимёвий реакция бораётган системаларда компонентлар сонини аниқлаш қийин. Масалан, калций карбонат CaCO_3 нинг парчаланishiда, мувозанат вақтида, системада учта таркибий қисм (CaO , CaCO_3 , CO_2) бўлишига қарамай, компонентлар сони иккига тенг, чунки икки модданинг миқдори билсак, учинчисини улар орасидаги боғланишдан ҳисоблаб топиш мумкин. Шунинг учун, учинчи таркибий қисм мустақил эмас. CaCO_3 парчаланган учта модда орасида бўладиган реакцияни битта тенглама билан ифодалаш мумкин:



Демак, кимёвий системадаги компонентлар сонини топиш учун, системадаги таркибий қисмлар сонидан шу шароитда бора оладиган кимёвий реакциялар сонини айриб ташлаш керак. Бу қоида шуни кўрсатадики, кимёвий реакция бораётган мувозанат системаларда компонентларнинг сони ҳамма вақт системадаги таркибий қисмларнинг умумий сонидан кичик бўлади; кимёвий жараёнлар бормаётган физикавий системаларда эса компонентлар сони ҳамма вақт системанинг таркибий қисмлари сонига тенг бўлади. Демак, физик системани ташкил қилган моддалар хилини системанинг компонентлари деса бўлади. Масалан,

қанд ва сувдан иборат системадаги иккита таркибий қисм (сув ва қанд) борлиги сабабли уни икки компонентли система дейиш мумкин.

Айни системадаги компонентлар сони системадаги шароит ўзгариши билан ўзгариши мумкин. Масалан, 100-200⁰ да ва катализатор бўлмаганда H_2O ва H_2 ҳамда O_2 дан иборат системани физик система деб қараш мумкин, чунки бу шароитда уч модда орасида ҳеч қандай кимёвий реакция бормайди. Шунинг учун бу шароитда айни система уч компонентлидир. Лекин 700⁰ дан юқорида H_2O , H_2 ва O_2 дан иборат система кимёвий системага айланади, чунки у моддалар орасида:



реакцияси боради. Шунинг учун айни шароитда бу система икки компонентли бўлади, чунки системада кимёвий реакция вужудга келиши натижасида уч моддадан бири (масалан, H_2) ўзининг мустақиллигини йўқотади: унинг концентрацияси бошқа икки модда (масалан, H_2O ва O_2) концентрациялари орқали аниқланиши мумкин. Бу системада икки модда (масалан, H_2O ва O_2) мустақил ўзгарувчи моддалар деб, бир модда (масалан, H_2) эса боғлиқ равишда ўзгарувчи модда деб аталади. Маълум бир системани тўла тавсифлаш учун етарли бўлган мустақил ўзгарувчилар сони системанинг эркинлик даражаси дейилади.

Масалан, системани босим, ҳарорат ва компонентлар концентрациялари орқали тавсифлаш мумкин. Шулар ичида мустақил ўзгара оладиган катталиклар системанинг эркинлик даражасини ташкил қилади. Маълумки, тўйинмаган эритма икки параметр (концентрация ва ҳарорат) билан тавсифланади, шунинг учун тўйинмаган эритманинг эркинлик даражаси иккига тенг. Тўйинган эритманинг эркинлик даражаси эса бирга тенг (у ҳам бўлса, ҳарорат).

5-§. Фазалар қондаси

Гетероген системаларда содир бўладиган мувозанатлар босим, ҳарорат ва концентрацияларга боғлиқ бўлади. Баъзан бу параметрлар ўзгарганида мувозанат ҳолати ўзгармай қолиши мумкин. Масалан, ўзгармас ҳароратда суyoқлик устидаги

буфта босим берилса ҳам маълум шароитда бу система икки фазалигича қолаверади. Бунда компонентлар сони 1 та, фазалар сони 2 талигича қолади. Булардан фойдаланиб системанинг эркинлик даражасини топиш мумкин. Гетероген системаларда содир бўладиган мувозанат ҳолатида эркинлик даражаси, фаза ва компонентлар сони орасида мавжуд бўлган боғланиш 1876 йилда Гиббс томонидан таърифланди:

(К) компонентдан иборат гетероген системадаги фазалар сони (Ф) билан системанинг эркинлик даражаси (F) йиғиндиси системанинг компонентлари сони (K) га 2 қўшилганига тенг:

$$\Phi + F = K + 2 \quad (1.137)$$

Бу тенгламадаги 2 рақами босим ва ҳароратни кўрсатади. Бундан:

$$F = K - \Phi + 2 \quad (1.138)$$

келиб чиқади.

Демак, мураккаб системаларда эркинлик даражасини топиш учун компонентлар сонидан фазалар сонини айириб, қолдиққа 2 қўшиш керак.

Эркинлик даражаси 1 га тенг бўлган системалар моновариантли, эркинлик даражаси 2 га тенг бўлса, бивариантли (ёки дивариантли), эркинлик даражаси 3 га тенг бўлса, тривариантли ва нулга тенг бўлса инвариантли (ёки нонвариантли) система деб аталади.

Мувозанатда турган системалар, бундан ташқари, компонентлар сонига қараб ҳам синфларга бўлинади, масалан, бир компонентли, икки компонентли ва ҳоказо компонентли системалар мавжуд. Бир неча фазадан иборат мувозанат система иккита тавсиф белгига эга бўлади. Биринчиси моддаларнинг барча фазалардаги кимёвий потенциаллари бир-бириникига тенг бўлади; иккинчиси фазаларнинг ҳароратлари ҳам бирдек бўлади. Бошқа катталиклар кескин ўзгариши мумкин. Агар фаза ўзгаришларда G функциянинг биринчи ҳосиласи кескин ўзгарса, бундай фазавий ўзгаришларни 1 тур фаза ўзгаришлар дейилади. Булар жумласига ҳажм ва энтропия кирилади:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \text{ёки} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (1.139)$$

Бундай фаза ўзгаришларда иссиқлик ютилади ёки ажралиб чиқади.

Иккинчи тур фаза ўзгаришларда G функциянинг иккинчи ҳосилалари ўзгаради, масалан:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{C_p}{T} \quad (1.140)$$

Лекин бу ўзгаришлар иссиқлик ютилиши ёки ажралиб чиқишига боғлиқ эмас. Биз фақат биринчи тур фаза ўзгаришларнигина қараб чиқамиз.

Мисол тариқасида сув, муз ва бугдан иборат мувозанат системани кўриб чиқамиз. Бу системада фақат битта компонент-сув моддаси бор. Бу система уч фазалидир: муз, сув, буг. Лекин фазаларнинг сони босим ва ҳароратга боғлиқ. Масалан, ҳароратни кўтариш билан музнинг ҳаммасини сувга айлантириб юбориш мумкин бўлганидек, босимни ошириб бугни ҳам сувга айлантира оламиз.

Бир компонентли системалар учун фазалар қондаси қуйидагича ёзилади:

$$F=I-\Phi+2 \quad \text{ёки} \quad \Phi+F=3 \quad (1.141)$$

Агар фазалар сони учга тенг бўлса, $F=0$ бўлади, 2 га тенг бўлса, $F=1$ ва 1 га тенг бўлса, $F=2$ бўлади. Демак, бир компонентли системаларда эркинлик даражаси иккидан ортиқ бўлолмайди, фазалар сони эса учдан ортиқ бўлмайди. Шунинг учун бир компонентли системаларни тасвирлашда координата (абсцисса ва ордината) ўқларидан фойдаланиш мумкин. Мувозанатдаги системаларни график усулда тасвирлаш орқали системанинг ҳолат диаграммаси ҳосил қилинади. График тузиш учун, аввало, системанинг хоссалари яхши текширилади ва текшириш натижалари асос қилиб олинади. Масалан, сув устида қилинган кузатишлар қуйидаги натижаларга олиб келди.

1. Сув буғининг босими ҳарорат кўтарилиши билан ортади ва бу ортиш сувнинг критик ҳарорати 374°C гача давом этади. Бу 8-жадвалда кўрсатилган.

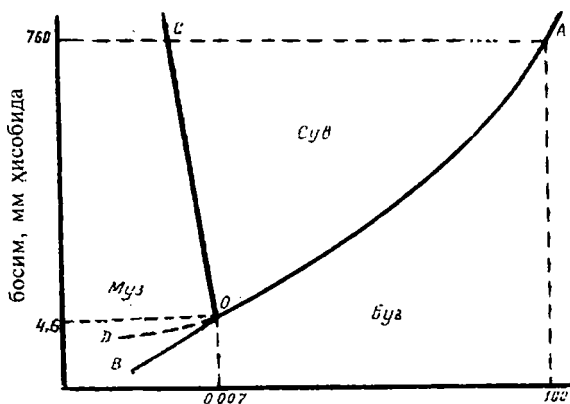
8-жадвал

Ҳарорат, $^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	374
Сув буғи босими	4,6 мм	17,4 мм	55,0мм	149,2 мм	355,5 мм	760мм	218,5 атм

2. Муз ҳам, гарчи оз даражада бўлса-да, доимо буғланиб туради ва ҳар қайси ҳароратда маълум буғ босимига эга бўлади (9-жадвал).

3. Музнинг суюқланиш ҳарорати босим ортган сари (2000 атм гача) пасаяди. Босим 132 атмосферага ортганда музнинг суюқланиш ҳарорати тахминан 1° пасаяди. Масалан, 615 атмосфера босимда муз -5°C суюқланади. Босим 2000 атмосферадан ошгач сувнинг музлаш ҳарорати орта бошлайди. Масалан, 20760 атмосфера $+76^{\circ}\text{C}$ да суюқландиган муз борлиги маълум, лекин бу муз ўз структураси билан одатдаги муздан (яъни I муздан) фарқ қилади ва VI муз деб аталади.

Бу натижалардан фойдаланиб график тузиш мумкин. Абсциссалар ўқига ҳарорат, ординаталар ўқига эса сув буғи босими қўйилиб, 15-расмда кўрсатилган диаграмма ҳосил қилинади. Бу диаграммадаги ОА чизиғи сув буғи босимининг ҳарорат ўзгариши билан ўзгаришини кўрсатади. ОА чизиғига тўғри келадиган ҳарорат ва босимларда икки фаза: сув ҳамда буғ мувозанатда туради. Бу чизиқдан юқорида ётувчи босим ва ҳароратларда сув суюқ ҳолатда бўлади. ОА чизиғидан паст нуқталарга тўғри келадиган босим ва ҳароратларда сув фақат буғ ҳолатидагина мавжуд бўла олади. Бундан кўришиб турибдики, босим ОА чизиғидан пастроқ камайтирилса, ҳамма сув буғга айланиб кетади; агар босим ОА чизиғи-



15-расм. Сувнинг ҳолат диаграммаси.

дан баландроқ кўтарилса буғнинг ҳаммаси сувга айланади. ОВ чизиғи муз буғи босимининг ҳарорат ўзгаришини кўрсатади. ОВ ни чизиш учун турли ҳароратларда муз буғининг босимини кўрсатадиган 9-жадвалдан фойдаланилган.

9-жадвал

Ҳарорат, °С	-50	-30	-20	-10	-9	-6	-4	-2	0
Муз буғининг босими (мм ҳисобида)	0,03	0,3	0,8	1,9	2,3	2,8	3,3	3,9	4,6

15-расмдаги ОВ чизиғининг устидаги нуқталарга тўғри келадиган босим ва ҳароратларда муз, бу чизиқнинг тағидаги нуқталарга тўғри келадиган босим ва ҳароратларда эса буғ бўлади. ОВ чизиғигагина тўғри келадиган босим ва ҳароратларда муз билан буғ мувозанатда туради. Бу ҳолатда фазалар сони 2 га, эркинлик даражаси эса 1 га тенг, чунки

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

0 нуқтада ОВ чизиғи ва ОА чизиғи бир-бири билан кесишади. Бу ерда 3 фаза ўзаро мувозанатда туради. Шунинг учун 0 нуқта учламчи нуқта дейилади. Фазалар қоидасига мувофиқ 0 нуқтада эркинлик даражаси нулга барабар, бошқача айтганда, система бу нуқтада инвариантлидир, чунки:

$$F=1-3+2=0$$

Бу ҳолда система (буғ-сув-муз) биргина босимда (466 мм. да) ва фақат битта ҳарорат (0,0075° да) бир-бири билан бирга мавжуд бўлаолади (мувозанат ҳолатида тура олади). Агар ҳарорат оширилса, муз суюқланиб кетади; ҳарорат пасайтирилса, сув музлаб қолади. Агар босим оширилса буғ конденсатланади ва ҳ.к. Хуллас, фақат биргина босим ва биргина ҳароратда сув-муз-буғ бирга мавжуд бўлаолади.

ОС чизиғи музнинг эриш ҳароратининг босим ўзгариши билан ўзгаришини кўрсатади. Бу чизиқда босим СОА чизиғидаги босимларга қараганда ортиқ бўлгани учун унга тўғри келадиган шароитда буғнинг бўлиши мумкин эмас. Босим ортиши билан музнинг суюқланиш ҳарорати пасаяди. Бу Ле-Шателье принцигига мувофиқ келади, чунки сувнинг ҳажми музнинг ҳажмига қараганда кичикдир. Шу-

нинг учун босим кўпайганда муз суюқлана бошлади. ОС чизиғига мос келадиган шароитда 2 фаза: сув ҳам муз бор, эркинлик даражаси 1 га тенг.

Пунктир билан чизилган ОД чизиғи ОА чизиғининг давоми бўлиб, ўта совутилган сувнинг буғ босимини кўрсатади. ОВ чизиғининг пастки чегараси, назарий жиҳатдан қараганда, мутлоқ нулгача давом этиши керак, ОА чизиғи эса 374⁰ гача давом этади. Бу ҳароратда сув буғининг босими 218,5 атмосферага етади; ОС чизиғининг охири нуқта-сини топиш мақсадида Тамман ва Бриджмен томонидан олиб борилган текширишлар яна 5 хил муз борлигини кўрсатди. Улар II, III, IV, V ва VI музлар деб номланди. Бу музларнинг солиштирма оғирлиги 1 дан ортиқ бўлади.

6-§. Клаузиус-Клапейрон тенгламаси

Биз сув мисолида бир компонентли системада фазалар бир-бирига айланиши мумкин эканлигини кўрдик. Масалан, сув буғланади, муз суюқланади ва ҳ.к. Фазаларнинг бир-бирига бу каби айланишида ҳарорат билан босим орасидаги боғланиш Клаузиус-Клапейрон тенгламаси билан ифодаланади:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)} \quad \text{ёки} \quad \frac{dT}{dP} = \frac{T(V_2 - V_1)}{Q} \quad (1.142)$$

бу ерда: Q—бир фазанинг иккинчи фазага айланиш иссиқлиги; V_2 —юқорироқ ҳароратда барқарор бўлган фазанинг ҳажми; V_1 —пастроқ ҳароратда барқарор бўлган фазанинг ҳажми; T—икки фазанинг мувозанат ҳарорати.

Агар $V_2 - V_1$ ва Q маълум бўлса, ҳарорат бироз ўзгарганда босим қайси томонга ўзгаришини билиш мумкин. Масалан, сув буғга айланганда Клаузиус-Клапейрон тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)} \quad (1.143)$$

Бу ерда: λ —сувнинг буғга айланиш иссиқлиги; T—сувнинг буғга айланиш ҳарорати; V_2 —буғнинг ҳажми; V_1 —сувнинг ҳажми. Клаузиус-Клапейрон тенгламасидан фойдаланишда суюқликнинг ҳажми буғнинг ҳажмига қараганда

кичик бўлгани учун V_1 ни нул деб қабул қиламиз; у вақтда Клаузиус-Клапейрон тенгламаси қуйидаги шаклни олади:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot V_2} \quad (1.144)$$

Буг учун $PV_2 = RT$ формуласини татбиқ этиб, ундан V_2 ни топамиз:

$$V_2 = \frac{RT}{P} \quad (1.145)$$

Энди Клаузиус-Клапейрон тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda P}{RT^2} \quad (1.146)$$

лекин $\frac{dP}{P} = d \ln P$ бўлгани учун:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \quad (1.147)$$

бўлади. Бу тенгламадаги T ўзгариши билан λ ўзгармайди деб фараз қилиб интеграллагандан кейин:

$$\ln P = -\frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (1.148)$$

формула ҳосил бўлади. Натурал логарифмдан ўнлик логарифмга ўтилса:

$$\lg P = -\frac{\lambda}{2,303 \cdot RT} + C \quad (1.149)$$

келиб чиқади.

Мисол. Қандай босимда сув 197° да қайнайди? Маълумки, 100° да ва 1 ат босимда 1 г сувни бугга айлантириш учун 2255 Ж иссиқлик керак бўлади.

Ечиш. Клаузиус-Клапейрон тенгламасини $d \ln P = \frac{1}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$ шаклини ёзиб, P_1 дан P_2 гача ва T_1 дан T_2 гача интегралланади:

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{\lambda}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (1.150)$$

Натижада

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\lambda}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.151)$$

ифодаси келиб чиқади. Бу ерда $\lambda=2255 \cdot 18 \text{ Ж/г}$, $P_1=1 \text{ ат}$, $R=8,314 \text{ Ж/(мол} \cdot \text{К)}$, $T_1=373,2$ $T_2=470,2$ P_2 ни топиш керак.

$$\lg P_2 = \frac{2255 \cdot 18}{2,303 \cdot 8,314} \left(\frac{1}{373,2} - \frac{1}{470,2} \right) = 1,18725$$

дан P_2 ни топамиз. $P_2=15,3$ ат келиб чиқади Демак, 15,3 ат босимда сув 197° да қайнайди.

Қаттиқ жисмнинг суюқланиш жараёни учун ҳам Клаузиус-Клапейрон тенгламасини қўллаш мумкин. У ҳолда тенгламани қуйидагича ёзишга тўғри келади.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{(V_f - V_s)T}{W} \quad (1.152)$$

бунда V_f —суюқликнинг моляр ҳажми, V_s —қаттиқ жисмнинг моляр ҳажми; W —қаттиқ жисмнинг моляр суюқланиш иссиқлиги. W —ҳар доим мусбат ишорага эга. Шу сабабдан $\frac{dT}{dP}$ нинг ишораси фақат $(V_f - V_s)$ айирманинг ишорасига боғлиқ бўлади. Агар $V_f > V_s$ бўлса ва қаттиқ жисм суюқланганида кенгайса, $\frac{dT}{dP} > 0$ бўлади. Демак, бундай модданинг суюқланиш ҳарорати босим ортганида кўтарилади. Агар $V_f < V_s$ бўлса, қаттиқ жисмнинг суюқланиш ҳарорати босим ортган сари пасаяди.

Саволлар ва машқлар

1. Гомоген ва гетероген системаларга изоҳ беринг.
2. Массалар таъсири қонунини таърифланг.
3. Кимёвий мувозанат қандай омилларга боғлиқ?
4. Ле-Шателье принципи нимани ифодалайди?
5. Гетероген системалардаги мувозанатнинг моҳияти нимадан иборат?

6. Системанинг эркинлик даражаси деб нимага ай-тилади?
7. Гиббснинг фазалар қоидасини тўйинган эритма учун қўллаб кўринг.
8. Фазалар қоидасини таърифланг.
9. Сувнинг ҳолат диаграммасини таҳлил қилиб кўринг.
10. Клаузиус-Клапейрон тенгламасининг мазмунини тах-лил қилинг.

V боб. Эритмалар

1-§. Эритмаларнинг умумий тавсифи

Икки ёки бир неча моддаларнинг молекулалари (хусусий ҳолларда атом, ионларининг) аралашмасидан иборат бир жинсли (гомоген) система эритма дейилади. Оддий аралашмадан эритма ўзининг бир жинсли эканлиги билан фарқ қилади. Эритмалар бир жинсли эканлиги билан кимёвий бирикмаларга ўхшайди. Шунингдек, баъзи моддалар сувда ва бошқа эритувчиларда эриганда иссиқлик чиқиши ҳам эриш билан кимёвий бирикиш орасида қандайдир ўхшашлик борлигини кўрсатади. Масалан, H_2SO_4 сувда эриганда иссиқлик чиқади.

Эритмаларнинг кимёвий бирикмалардан фарқи шундаки, бирикма доимий таркибга эга бўлгани ҳолда, эритмани ташкил қилган моддаларнинг миқдорлари орасидаги нисбат кенг чегарада ўзгариши мумкин. Бундан ташқари, эритма хоссаларида уни ташкил қилган айрим компонентларнинг хоссаларини ҳам кўриш мумкин, аммо кимёвий бирикма хоссалари унинг таркибидаги элементларнинг хоссаларидан кескин фарқланади. Эритмаларнинг хоссалари уни ташкил этган компонентлар орасидаги ўзаро таъсир характериға боғлиқ. Бу ўзаро таъсир фақат заррачаларо таъсир туриға, уларнинг кучиғагина эмас, балки заррачаларнинг шакл ва катта-кичикликларига ҳам боғлиқ. Эритмаларнинг умумий хусусияти компонентларнинг аралашшиға интилишларидан иборат, чунки бунинг оқибатида системанинг энтропияси ортади.

Эритмаларда компонентлар орасида бўлган барча ўзаро таъсирларни ҳисобға олиш қийин масала бўлганлигидан, эритмадаги айрим белгиларға қараб, айни эритма ҳақида маълум нуқтаи-назар яратилади.

Масалан, Вант-Гофф эритмадаги заррачалар ўзларининг ҳатти-ҳаракатлари жиҳатидан худди газ молекулаларига

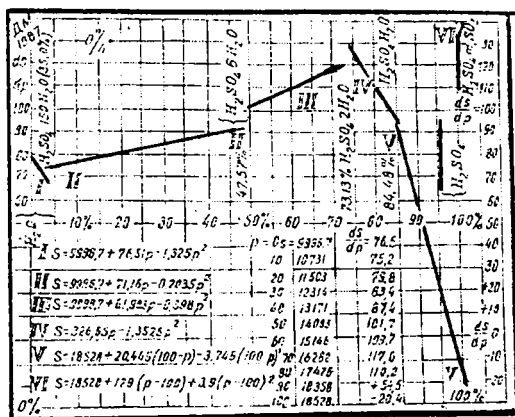
ўхшаш бўлади, деган нуқтаи назарни қабул қилиб, эритмаларга газ ҳолат қонунларини татбиқ этди, бунда эритма компонентлари орасидаги ўзаро таъсирларни эътиборга олмади. Вант-Гофф ғоялари эритмаларнинг физикавий ҳоссаларини талқин қилишда катта аҳамиятга эга бўлди.

Д.И. Менделеев эса, эритмалар ҳақида солватлар (гидратлар) назариясини яратди. Бу назариянинг асосий ғоясига кўра, эритмаларда кимёвий ўзаро таъсир мавжуд бўлиб, бунинг оқибатида эрувчи ва эритувчи моддалар орасида беқарор ва қисман диссоциланадиган бирикмалар ҳосил бўлади.

Д.И. Менделеев ғоялари эритмалар ҳақидаги назарияларнинг ривожланишига катта таъсир кўрсатди. Эритмалар ҳақидаги назарияни яратишда Д.М. Менделеев уларнинг кимёвий табиатини ўрганишга кўпроқ эътибор берган бўлса, Вант-Гофф эритмаларнинг физикавий табиатини ўрганишни биринчи ўринга қўйди ва эритмалар ҳақида физикавий назария яратди. Бу назарияга мувофиқ эритма турли моддалар молекулаларининг биржинсли аралашмаси бўлиб, эрувчи модда бу аралашмада худди газ ҳолатига ўхшаш ҳолатда бўлади.

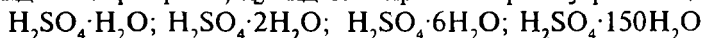
Бу икки назария бир-бирига қарама-қарши эмас, балки улар бир-бирини тўлдириб эриш жараёнининг кўп қиррали ҳодиса эканлигини эътироф этади.

Д.И. Менделеев сулфат кислота эритмаларини текшириб, 16-расмда кўрсатилган диаграммани ҳосил қилди. Бу



16-расм. $H_2SO_4-H_2O$ системасида P ва ds/dp орасидаги боғланиш.

диаграммадаги эгри чизиқнинг узук-узук жойлари, Д., И. Менделеев фикрича, қуйидаги бирикмаларга тўғри келади:



Д.И. Менделеев бошқа моддаларнинг эритмаларини текшириш билан ҳам шу каби ҳулосаларга келди.

Шундай қилиб, Д.И. Менделеев назариясига мувофиқ, эритмалар аниқ таркибли беқарор бирикмалар бўлиб, улар қисман диссоциланган ҳолатда бўлади, бошқача айтганда, эритма эрувчи модда, эритувчи ва уларнинг ўзаро таъсири маҳсулотларидан иборат бир жинсли системадир. Унинг ғоялари кўпгина илмий изланишлар натижасида тасдиқланди, бу изланишларнинг муаллифлари турли моддалар эритмаларидан эритувчи билан эрувчи модда орасида ҳосил бўлган барқарор бирикмаларни (солватларни) ажратиб олишга муваффақ бўлдилар* .

Агар эритувчи сифатида сув олинган бўлса, эритмада ҳосил бўлган бирикмалар гидратлар деб, эритмани музлатиш ёки буғлатиш натижасида бундай гидратларни (масалан, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ва бошқаларни) ажратиб олиш мумкин.

2-§. Эриш жараёни

Эрувчи модда эритувчи модда билан аралашганда, яъни улар эритма ҳолатига ўтганида моддаларнинг хоссалари ўзгаради. Буни эриш иссиқлик эффекти (ΔH)да кузатиш ва умумий ҳажм ўзгариши мумкинлигидан кўриш мумкин.

*Кейинги текширишлардан маълум бўлишича $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ва $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ системаларини текшириш натижасида системада ҳосил бўладиган гидратлар таркиби ҳақида Д. И. Менделеев томонидан аниқланган ҳулосаларнинг баъзилари тасдиқланмади. Чунончи, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 150\text{H}_2\text{O}$ таркибли гидрат мавжуд эмаслиги, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гидратлардан ташқари, яна $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ таркибли гидратлар ҳосил бўлиши ҳамда этил спирт билан сув маълум таркибли ҳеч қандай бирикма ҳосил қилмаслиги аниқланди. Бунинг сабаби шундаки, Д.И. Менделеев ўз ишларида системанинг фақат битта хоссасини (солиштирма оғирлигини) текшириш билан чекланган эди. Лекин бу Д.И. Менделеев назариясининг аҳамиятини ҳеч қанча камайтира олмайди.

Масалан, 25°C да 1л этил спирти 1л сув билан аралашганда ҳосил бўлган эритманинг умумий ҳажми 2л бўлмасдан 1,93л бўлади. Бунда системанинг ҳажми 3,5% камаяди, чунки этил спиртининг гидроксил гуруҳи сув молекулалари билан водород боғланиш орқали бирикиб сув ўзининг муз каби структурасини ўзгартиради. Агар модда эриган вақтида иссиқлик ажралса, энталпия камаяди ($\Delta H < 0$); агар модда эриганида иссиқлик ютилса, энталпия кўпаяди ($\Delta H > 0$). Баъзи моддалар сувда эриганида иссиқлик ажралади, баъзиларида, аксинча, иссиқлик ютилади. Агар модда эриганида иссиқлик ажралса, бу жараёнда эркин энергия ΔG камаяди, чунки $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенгламадан кўриниб турибдики, ΔH нинг камайиши ΔG ни ҳам камайтиради, бу ҳолда $\Delta G < 0$ бўлади ва жараён ўз-ўзича бора олади.

Эриш вақтида иссиқлик ютилса ($\Delta H > 0$ бўлса) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенгламага мувофиқ системанинг энтропияси ортиб боради (яъни $\Delta S > 0$ бўлади), чунки модда ўз-ўзича эриганида $\Delta G < 0$ бўлганлиги учун $\Delta H < 0$ бўлганда $T\Delta S$ ортиб боради. Агар эриш вақтида иссиқлик ажралса, системанинг энтропияси кўпайиши ($\Delta S > 0$) ҳам камайиши ($\Delta S < 0$ бўлиши) ҳам мумкин. Биринчи ҳол кўпроқ учрайди. Модданинг эриш иссиқлиги икки қисмдан иборат бўлиб, булардан бири солватланиш иссиқлиги, иккинчиси модданинг қаттиқ, суюқ ва газ ҳолатдан эритма ҳолатига ўтиш иссиқлигидир. Моддаларнинг эриш иссиқлиги эритувчининг миқдорига ҳам боғлиқ. Агар эритувчи кўп миқдорда олинса, модданинг эриш иссиқлиги ўзгармас қийматга эга бўлади.

I мол модда жуда кўп миқдордаги (300-400 мол) эритувчида эриган вақтда ажраладиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори шу модданинг эриш иссиқлиги деб аталади. Қаттиқ модданинг эриш иссиқлигини топиш учун унинг манфий ишора билан олинган суюқланиш иссиқлигига мусбат ишора билан олинган солватланиш иссиқлигини кўшиш керак:

$$Q = Q_2 + (-Q_1)$$

бу ерда, Q_1 —суюқланиш иссиқлиги; Q_2 —солватланиш иссиқлиги; Q —эриш иссиқлиги. Агар модда солватланмаса, унинг эриш иссиқлиги манфий қийматга эга бўлади. Солватланиш кучли бўлганда эриш иссиқлиги мусбат қиймат-

га эга ($\Delta H < 0$) бўлади. Na_2CO_3 ва $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нинг эриш иссиқликлари (Гесс қонуни асосида солиштириб кўриб) Na_2CO_3 нинг сольватланиш (гидратланиш) иссиқлиги $Q_2 = 25,1 - (-66,94) = 92,04$ кЖ/моль эканлигини топиш мумкин.

Бир модда (ўзгармас босим ва ҳароратда) иккинчи моддада ўз-ўзича эриши учун эриш жараёнида изобар потенциалнинг ўзгариши ΔG манфий ишорали бўлиши керак. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенгламага асосланиб ΔG қуйидаги икки ҳолда манфий ишорага эга бўлади дейиш мумкин:

а) $\Delta H < 0$ бўлса, эриш вақтида иссиқлик чиқади ва $\Delta H = -Q$ бўлади (бу ерда Q -эришда кузатиладиган иссиқлик).

б) $\Delta S > 0$ бўлганида ҳам изобар потенциал камаяди. Бу ҳол эриш вақтида ҳар доим юз беради, чунки бир модда иккинчи модда билан аралашганда системанинг энтропияси (бинобарин, тартибсизлик даражаси) албатта ортади, шу сабабли бу ҳолда $T\Delta S$ нинг қиймати ΔH қийматидан ортиқ бўлиши, эриш вақтида иссиқлик ютилиши ҳам мумкин. Тўйинган эритма ҳосил бўлганида $T\Delta S$ нинг қиймати га тенг, яъни $T\Delta S = \Delta H$ ва $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ бўлади. Демак, тўйинган эритма учун $\Delta G = 0$ га тенг. Агар эрувчи ва эритувчи моддалар ўзаро ўхшаш тузилишга эга бўлса, улар бири-бирида чексиз эрий олади, бу ҳолда ΔH ва ΔG анча катта манфий қийматга эга бўлади.

3-§. Солиштира эриш иссиқлигини тажрибада аниқлаш

1г қаттиқ модда суюқликда эриганида кузатиладиган иссиқлик эффекти ўша модданинг солиштира эриш иссиқлиги дейилади. 1 мол модда учун ҳисобланган иссиқлик эффекти эса моляр эриш иссиқлиги дейилади. Солиштира эриш иссиқлиги q қуйидаги тенгламага мувофиқ ҳисобланади:

$$q = [(W + m)C + K] \frac{\Delta t}{m} \quad (1.153)$$

бу ерда W —сув массаси, m —эритилган модда массаси, C —эритманинг солиштира иссиқлик сифими, K —калориметр константаси, Δt —эриш вақтида ҳароратнинг ўзгариши (гра-

фик усулда топилади). Калориметр константасини аниқлаш учун КСІ ни сувда эритиб эриш вақтида ҳароратнинг пасайиши ўлчанади. КСІ нинг эриш иссиқлигини жадвалдан олиб қуйидаги тенгламадан К топилади:

$$q = [(W + m)C + K] \cdot \frac{\Delta t \cdot M}{m} \quad (1.154)$$

бу ерда М—калий хлориднинг молекуляр массаси.

4-§. Эритмаларнинг концентрацияси

Маълум оғирликда ёки маълум ҳажмда олинган эритмадаги эриган модда миқдори эритма концентрацияси деб аталади. Эритмаларнинг концентрациясини ифодалаш учун бир қанча усуллардан фойдаланиш мумкин. Ҳар қайси усул ўз жойида аҳамиятга эга. Масалан, аналитик кимёда ишлатиладиган эритмалар учун ҳажмий концентрация қабул қилинади. Техникада эритма концентрацияси фоизлар (ёки масса улушлар) билан ифодаланади. Бунинг учун 100г эритмада бўлган эрувчи модданинг миқдори ҳисобланади.

$$C = \frac{a \cdot 100\%}{a + b} \quad \text{ёки масса улуши} \quad C_v = \frac{a}{a + b}$$

а—эрувчи массаси, в—эритувчи массаси.

Масалан, 10% ли эритмадан 100г тайёрлаш учун 10г эрувчи ва 90г эритувчи олинади. Бу эритмада эрувчи модданинг масса улуши 0,1 ни ташкил этади.

Эритма концентрациясини 1л эритмада бўлган эрувчи модданинг мол сонлари билан ҳам ифодалаш мумкин:

$$C = \frac{a}{M \cdot V}$$

бу ерда V—эритма ҳажми, а—эрувчи массаси, М—эрувчининг мол массаси.

Агар 1л эритмада 1 мол эрувчи модда бўлса, бундай эритма бир моляр эритма дейилади. Моляр концентрация мол/л (ёки кмол/м³) билан ифодаланади.

Агар эритманинг бир литрида 1 мол-эквивалент эрувчи модда бўлса, бундай эритма 1 нормал (ёки 1 моляр-экви-

валент) эритма дейилади. Моляр-эквивалент концентрацияни ҳисоблаш формуласи

$$C_{M-экв} = \frac{a \cdot 1000}{\mathcal{E} \cdot V}$$

дан иборат; бунда a —эрувчи модда массаси, \mathcal{E} —эрувчининг эквивалент массаси, V —эритма ҳажми.

Масалан, кислота ва ишқорнинг нормалликлари бири-бирига тенг бўлган эритмалари ўзаро кимёвий реакцияга қолдиқсиз киришади, шунинг учун аналитик кимёда нормал концентрацияли эритмалар кенг қўлланилади. Ҳажмий анализда, агар ишқор эритмаси кислота билан титрланса, $n_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot V_2$ тенгламадан фойдаланилади; n_1 -кислота эритмасининг нормаллиги, n_2 -асос эритмаси нормаллиги, V_1 -кислота эритмасининг ҳажми, V_2 -асос эритмасининг ҳажми. Эквивалент нуқтада $n_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot V_2$ тенгламадан фойдаланиб кислота эритмасининг нормаллиги аниқ бўлса, асос эритмасининг нормаллигини топиш мумкин.

Физик кимёда эритмаларнинг концентрацияларини ифодалашда ҳажмий концентрациялардан кам фойдаланилади, чунки ҳажмий концентрация ҳароратнинг ўзгариши билан ўзгаради. Физик кимёда моляр концентрация ва моляр қисмлар билан ифодаланадиган концентрациядан фойдаланилади. Агар 1000г (1кг) эритувчида 1 мол модда эриган бўлса, бундай эритма бир моляр эритма дейилади:

$$C_{\text{моляр}} = \frac{a}{b \cdot M} \left(\frac{\text{мол}}{\text{кг}} \right)$$

a —эрувчи массаси, b —эритувчи массаси, M —эрувчининг нисбий молекуляр массаси.

Эриган модда мол сонларининг эритмадаги умумий мол сонларига нисбати эриган модданинг моляр қисми деб аталади:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Бу ерда N_1 —эритмадаги биринчи компонентнинг моляр қисми, n_1 —биринчи компонентнинг моллар сони; N_2 —

иккинчи компонентнинг моляр қисми, n_2 — иккинчи компонентнинг моллар сони. Ўз-ўзидан кўришиб турибдики, эритмадаги моляр қисмларнинг йиғиндиси бирга тенг. Масалан $N_1 + N_2 = 1$ умуман $\sum N_i = 1$.

Эритманинг 1 миллилитрида (1 см³ ҳажмида) бўлган эрувчи модданинг масса миқдори титр деб аталади. Эритманинг титри билан унинг нормаллиги орасида тенглама мавжуд:

$$T = \frac{\mathcal{E} \cdot n}{1000}$$

бунда n — эритманинг нормаллиги, \mathcal{E} — эриган модданинг грамм эквиваленти, T — титр.

5-§. Газларнинг суюқликларда эриши. Генри қонуни

Берк идишга суюқлик солиниб, унинг устига газ юборилса, газ суюқликда эрий бошлайди ва ниҳоят, суюқлик газга тўйинади. Газларнинг суюқликларда эрувчанлиги ўша газ ва суюқлик табиатига, босим ва ҳароратга боғлиқ. Ҳарорат кўтарилган сари газнинг эрувчанлиги камаяборади. Айни ҳароратда газ эрувчанлигининг босим ўзгариши билан ўзгариши Генри қонунига бўйсинади. Бу қонун қуйидагича таърифланади: маълум бир суюқликда эриган газнинг оғирлик миқдори газ босимига мутаносиб бўлади:

$$\frac{C}{P} = K \quad (1.155)$$

бу ерда C — суюқликда эриган газнинг оғирлиги, P — газ босими, K — ўзгармас катталиқ.

Масалан, 1 ат босимда 0° да 1 л сувда 0,0654 г кислород эриса, ўша ҳароратда 2 ат босимда 0,1308 г кислород эрийдди. Босим ортган сари газ зичлиги ортиши сабабли 0,1308 г кислороднинг 2 ат даги ҳажми 0,0654 г кислороднинг 1 ат даги ҳажмига барабар бўлади. Демак, Генри қонунига мувофиқ маълум ҳажмдаги суюқликда эриган газнинг ҳажми босимга боғлиқ эмас.

Газлар аралашмаси эритилганда ҳар қайси газ мустақил равишда эрийди, яъни бир газнинг эришига ара-

лашмадаги бошқа газлар ҳеч қандай ҳалал бермайди. эриш газнинг парциал босимигагина мутаносиб бўлади (Генри-Дальтон қонуни).

Генри ва Генри-Дальтон қонунларига суюқлик билан кимёвий реакцияга киришмайдиган газларгина пастроқ босимларда бўйсинади.

1 л эритувчида t^0 да ва Р босимда эрийоладиган газ ҳажми газнинг эрувчанлик коэффиценти ёки газнинг абсорбция коэффиценти дейилади. 10-жадвалда H_2 , O_2 ва CO_2 нинг сувда ва этил спиртида 0 ва 15^0 даги эрувчанликлари кўрсатилган. 0^0C да 1 л сувда 0,0489 л O_2 эриши жадвалдан кўришиб турибди; босим 4 ат га кўтарилганда ҳам 1 л сувда 0,0489 л O_2 эрийверади, лекин газнинг оғирлик миқдори энди, 4 марта ортиқ бўлади.

Газ эритилган сувга электролитлар қўшилса газнинг эрувчанлиги камайди. Электролит қўшилганда газ эрувчанлигининг камайиши «тузланиш» (туз воситаси билан сиқиб чиқарилиш) деб аталади. Масалан, 20^0 да 1 ат босимда 1 г сувда $2,3 \text{ см}^3$ хлор эрийди. Худди ўша шароитда 26% ли 1 г NaCl эритмасида $0,3 \text{ см}^3$ хлор эрийди.

«Тузланиш» ҳодисасининг сабаби тузнинг гидратланишидир, деб тушуниш мумкин. Бу вақтда сувнинг бир қисми туз билан бирикиб кетадида, эритувчи ролени бажара олмай қолади ва шунинг учун электролит қўшилганда газнинг бир қисми эритмадан ажралиб чиқади.

10-жадвал

Газларнинг эрувчанлиги (л ҳисобида)

Газ	Сувда		Этил спиртида	
	0^0	15^0	0^0	15^0
H_2	0,0215	0,0190	0,0693	0,0673
O_2	0,0489	0,0342	0,2337	0,2232
CO_2	1,7130	1,0020	4,440	3,2800

Машхур рус физиологи И.М. Сеченев (1829-1905) қонда газларнинг эришига қандай шароит таъсир этишига қизиқиб карбонат ангидриднинг турли тузлар эритмаларида эрувчанлигини текширди (1873-1892 йиллар) ва қуйидаги формулани таклиф қилди:

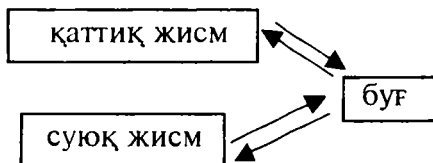
$$S = S_0 \cdot e^{-kx} \quad (1.156)$$

Бу ерда: S_0 —газнинг сувда эрувчанлиги, S —газнинг электролит эритмасида эрувчанлиги, c —электролит эритмасининг концентрацияси, k —коэффициент.

Газларнинг электролитлар эритмасида эрувчанлиги сувда эрувчанлигига қараганда кам эканлиги формуладан кўришиб турибди.

6-§. Ноэлектролитлар эритмаларининг хоссалари

Ҳар бир суюқ ва қаттиқ жисм бирор ҳароратда ўзига хос қийматдаги буғ босимига эга бўлади. Бу босимни қаттиқ ва суюқ модда сиртидан чиқаётган молекулалар вужудга келтиради. Модданинг сиртида бунга қарши конденсатланиш жараёни содир бўлади:



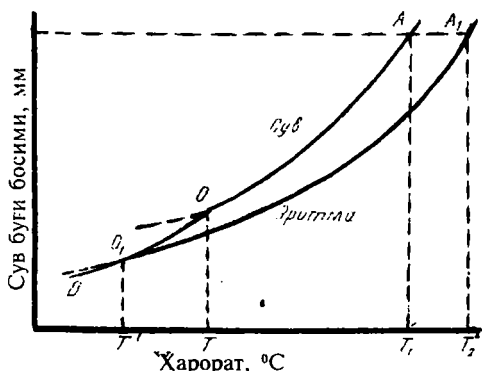
Моддadan ажралиб чиққан буғ янада қаттиқ ёки суюқ жисмга айланиши мумкин. Ҳарорат кўтарилиши билан буғнинг босими ортаборади ва суюқликнинг қайнаш ҳароратида унинг тўйинган буғи босими атмосфера босимига тенг бўлиб қолади. Иккинчидан, айна модданинг суюқлик ва қаттиқ ҳолатдаги тўйинган буғи босимлари бир-бирига баравар бўлганда суюқлик қотабошлайди. Масалан, 0° да муз буғининг босими сувниқидан катта бўлганда эди, у вақтда молекулалари муз сиртидан сув сиртига ўтиб, сувга айланиши ва музнинг ҳаммаси суюқланиб кетиши керак эди. Ҳақиқатда эса бу ҳодиса кузатилмайди. Демак, қилинган тахмин (яъни муз буғининг босими 0° да сувниқидан катта дейилган тахмин) тўғри эмас. Энди, 0° да сув буғининг босими музниқидан катта деб фараз қилайлик. Бу ҳолда буғ молекулалари сув сиртидан музга кўчиб барча сув музга айланиб қолиши керак эди. Бу ҳодисанинг рўй бермаслиги иккинчи тахминимиз ҳам нотўғри эканлигини кўрсатади. Шунинг учун сувнинг музлаш ҳароратида муз ва сув буғларининг босими бир-бирига тенг деб қабул қилишимиз лозим.

Эритмалар буғи босимини кўриб чиқишда, аввал, учувчан бўлмаган, яъни одатдаги ҳароратда буғ ҳосил қилмайдиган моддаларнинг (масалан, қанд, туз ва шу кабиларнинг) эритмалари билан танишамиз. Бундай эритмаларнинг тўйинган буғи босими ҳамма вақт тоза эритувчининг тўйинган буғи босимидан кам бўлади. Бунинг сабаби шундаки, суюқликда бирор модда эритилса, эрувчи ва эритувчи модда молекулалари бир-бирига таъсир этиши туфайли суюқликнинг буғланиши қийинлашади. Шунинг учун эритма сиртидан ажралиб чиқадиган сув молекулаларининг сони тоза сув сиртидан чиқадиган молекулалар сонига қараганда оз бўлади. Алоҳида-алоҳида олинган сув ва эритма бир хил ҳароратгача қиздирилса иккала модданинг (сув ва эритманинг) буғ босими тахминан бир хил мутлоқ қийматга ортади, шунинг учун, ҳар қандай ҳароратда ҳам эритма буғининг босими тоза сувникидан паст бўлади. 100° да сув буғининг босими атмосфера босимига тенглашади, шу сабабли сув 100° да қайнайди. Аммо эритма буғининг босими 100° да атмосфера босимига барабарлашмайди, шунинг учун эритма 100° да қайнамайди. Эритма қайнаши учун унинг буғи босими атмосфера босимига барабар бўлиши керак, бунинг учун уни 100° дан ортиқроқ ҳароратгача қиздириш лозим.

Эритма музлаши учун буғи босими муз буғининг босимига тенглашиши керак. Агар 0° да эритма устига муз қўйилса, муз суюқланиб кетади, чунки муз буғининг босими эритманикига қараганда каттадир. Демак, эритманинг музлаш ҳарорати 0° дан паст бўлади.

17-расмда муз, сув ва эритма буғлари босимининг ҳарорат ўзгариши билан ўзгариши кўрсатилган. 100° С да сув буғининг босими 760 мм га тенг бўлгани ҳолда, эритманинг 760 мм дан кам ва уни 760 мм га етиши учун эритмани яна (Δt даража) қиздириш керак. Ҳарорат пасайганда муз буғининг босими сувникига ва эритманикига қараганда тезроқ пасаяди. Шунинг учун 0° дан паст ҳароратда эритма ва муз буғларининг босими диаграммалари бир нуқтада кесишади, яъни муз буғининг босими эритманики билан барабарлашади, демак, эритма 0° дан паст ҳароратда музлайди.

Юқорида айтилган ҳамма фикрларга қўра, эритмаларнинг музлаш ва эриш ҳароратлари буғ босими қийматига боғлиқдир. Агар концентрациялари бошқа-бошқа бўлган икки эритма икки идишда берк фазога киритилиб қўйилса, эритмаларда суюлишга интилиш борлиги сабабли, бориб-бориб уларнинг буғ босимлари ўзаро тенглашади. Бу жараён эритувчининг буғланиши ва конденсатланиши туфайлигина рўёбга чиқаолади.



17-расм. Муз, сув ва эритма буғлари босимининг ҳарорат билан ўзгариши.

7-§. Рауль қонуни

Эритма буғ босимининг тоза эритувчи буғи босимига қараганда паст бўлишидан фойдаланиб бир неча муҳим қонунлар топилган. Эритма буғи босимининг пасайиши сабабли эритманинг музлаш ҳарорати соф эритувчининг музлаш ҳароратидан паст бўлади, унинг қайнаш ҳарорати эса эритувчиникидан юқори бўлади. Эритмаларда бўладиган осмос ҳодисаси ҳам буғ босимининг пасайишига алоқадор эканлиги маълум. Эритмаларда қаттиқ ҳолдаги моддалар эриганда эритувчининг баъзибир хоссалари ўзгаради. Бу ўзгаришлар қўшилган қаттиқ модданинг заррачалари сонига боғлиқ бўлиб унинг табиатига эса боғлиқ эмас. Кимёвий тузилишга боғлиқ бўлмай эриган модда миқдорига боғлиқ бўлган эритувчи билан эриган модда орасида таъсир (диссоциланиш, ассоциланиш ва ҳ.к.) бўлмаган ҳолда содир бўлган

хоссалар эритмаларнинг коллигатив хоссалари дейилади. «Коллигатив» бир-бири билан боғланган деган маънони англатади. Бу хусусиятларни ўрганиш жуда катта аҳамиятга эга, буларни тажрибада аниқлаш орқали эриган модданинг молекуляр массасини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Эритма буғининг босимини текшириш натижасида Рауль эритма буғи босимига оид муҳим қонунларни таърифлаган.

Рауль* 1887 йилда учмайдиган моддаларнинг суюлтирилган эритмаларининг физикавий хоссаларини амалда ўлчаб ноэлектролит моддаларнинг суюлтирилган эритмаларида эритманинг буғ босими ўзгармас ҳароратда эритувчининг концентрациясига боғлиқлигини аниқлади ва эриган модда хилига (табиатига) боғлиқ эмаслигини кўрсатди. Бу Раулнинг тонометрик қонуни бўлиб, унинг математик ифодаси қуйидаги тенгламадан иборат:

$$P = K \cdot N_1 \quad (1.157)$$

бунда P —эритманинг буғ босими; K —мутаносиблик коэффициенти; N_1 —эритувчининг моляр қисми.

Агар эриган модданинг миқдори нол бўлса,

$$P = P_0 \cdot N_1 \quad (1.158)$$

$N_1 + N_2 = 1$ дан $N_1 = 1 - N_2$ га қўйилса $P = P_0(1 - N_2)$ ҳосил бўлади. Бундан

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2 \quad (1.159)$$

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{ёки} \quad \Delta P = P_0 \cdot N_2 \quad (1.160)$$

бунда P_0 —тоза эритувчи буғининг босими; n_1 —эритувчининг моллар сони; n_2 —эриган модданинг моллар сони; N_2 —эриган модданинг моляр қисми. Суюлтирилган эритмада n_1 га нисбатан n_2 кичик бўлгани учун Рауль қонунини

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{ёки} \quad P = P_0 \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (1.161)$$

шаклида ҳам ёзилади. Бу ерда $P_0 - P$ эритмада эритувчи буғ босимининг пасайиши; $\frac{P_0 - P}{P_0}$ — эритмада эритувчи буғ бо-

* Рауль, Франсуа Мари (1830-1901) Франциялик олим. Париж ва Петербург фанлар академияларининг мухбир аъзоси.

симининг нисбий пасайиши. Бундан фойдаланиб Рауль қонуни қуйидагича ёзилади:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2 \quad (1.162)$$

Демак, эритувчи буғи босимининг нисбий пасайиши эриган модданинг моляр қисмига тенг. Берилган эритма учун буғ босимининг пасайиши эриган модда табиатига боғлиқ бўлмай, фақат эритманинг концентрациясига боғлиқ. Раулнинг биринчи (ёки тонометрик) қонунига фақат идеал эритмалар бўйсунади. Рауль қонунидан фойдаланиб, турли эритмалар устидаги буғ босимини ва эриган модданинг молекуляр массасини ҳисоблаб топиш мумкин.

Мисол: 20° С да тоза ацетоннинг буғ босими $2,3944 \cdot 10^4$ н/м² га тенг. 200 г ацетонда 5 г камфора бўлган эритма устидаги буғ босими 20° С да $2,3718 \cdot 10^4$ н/м² га тенг. Камфоранинг молекуляр массасини ҳисобланг.

Ечиш: эритувчи-ацетон (СН₃)₂ СО нинг молекуляр массаси 58, эритувчининг мол сони n_1 ни топамиз:

$$n_1 = \frac{200}{58} = 3,45$$

Рауль қонунини $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1}$ шаклида ёзиб, ундан n_2 ни топамиз:

$$n_2 = \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{3,45(2,3944 - 2,3718) \cdot 10^4}{2,3944 \cdot 10^4} = 0,0326$$

сўнгра $n_2 = \frac{m_2}{M_2}$ дан M_2 ни топамиз. $m_2 = 5$ г бўлгани учун

$$M_2 = \frac{m_2}{n_2} = \frac{5}{0,0326} = 153,2 \text{ г/мол}$$

Демак, камфоранинг молекуляр массаси 153,2 г/молга тенг-лигини ҳисоблаб топдик. Бу қиймат С₁₀Н₁₈О нинг молекуляр массаси 154 га жуда яқин. Рауль қонунига фақат идеал эритмаларгина бўйсунади. Реал эритмалар жуда кичик концентрациялардагина бу қонунга мувофиқ келадиган натижалар беради.

8-§. Идеал ва идеалмас эритмалар

Молекулалари бир-бирига тортишмайдиган ва ички энергияси ҳажмга боғлиқ бўлмаган газни идеал газ деб ай-тилган эди. Шунга ўхшаш, идеал эритма деганда, компо-нентлари орасида алоҳида тортишув кучи бўлмаган ва компо-нентлари аралаштирилганда уларнинг ички энергияси ўзгармайдиган эритмани тушунилади. Компонентлар иде-ал эритма ҳосил қилганда иссиқлик чиқмайди ёки ютил-майди, ҳажмда ҳам ўзгариш бўлмайди. Эритманинг ҳажми иккала компонент ҳажмлари йиғиндисига тенг бўлади. Идеал эритмалар жуда кам учрайди. Кимёвий хоссалари (шунинг-дек, дипол моментлари) бир-бирига яқин суоқликларги-на ўзаро идеал эритма ҳосил қилади, чунки бу хилдаги молекулаларнинг атрофидаги куч майдони бир-бирига тенг бўлади. Масалан, бензол ва толуол, бензол ва этилен хлорид ўзаро идеал эритма ҳосил қилади.

Идеал эритмаларда бир компонентнинг буғланишига иккинчи компонент ҳалал бермайди. Шунинг учун бир компо-нент буғининг парциал босими унинг эритмадаги моляр қисмига боғлиқ бўлади, яъни буғланиш Рауль қонунига мувофиқ равишда содир бўлади. Биринчи компонент буғи-нинг парциал босими $P_1 = P_1^0 \cdot N_1$ дир. Иккинчи компонент буғининг парциал босими:

$$P_2 = P_2^0 \cdot N_2 \quad (1.163)$$

бўлади. Бу ерда P_1^0 — биринчи тоза компонент буғининг айни ҳароратдаги босими; P_2^0 — иккинчи тоза компонент буғи-нинг босими.

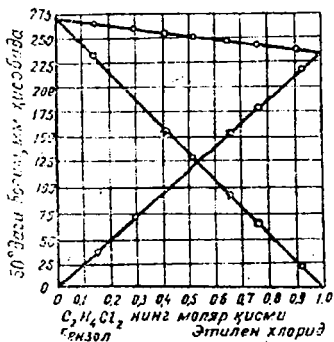
Идеал эритма устидаги буғларнинг умумий босими компо-нентлар буғлари парциал босимлари йиғиндисига тенг:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 \quad \text{ёки} \quad N_1 = 1 - N_2 \quad (1.164)$$

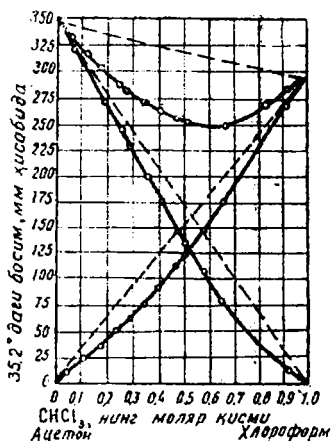
бўлгани учун $P = P_1^0 + N_2(P_2^0 - P_1^0)$ бўлади. Буғ босими билан эритма таркиби орасидаги боғланишни график тарзда кўрса-тиш учун абсцисса ўқига эритма таркиби (моляр қисм ҳиссо-бида), ордината ўқига эса буғ босими қўйилади. Я.З. Завид-

ский 1900 йилда бир неча суюқ системанинг буг босимини текшириб бензол ва этилен хлорид системасида бугларнинг умумий ва парциал босимлари билан таркиб орасидаги боғланиш тўғри чизиқлар шаклида ифодаланишини аниқлади. (18-расм).

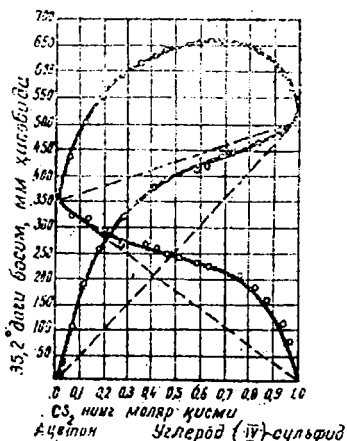
Бензол ва этилен хлорид эритмаси идеал эритмадир, чунки бу ҳолда бугларнинг тажриба асосида топилган парциал ва умумий босимлари назарий йўл билан ҳисоблаб чиқарилган парциал ва умумий босимларига тенгдир.



18-расм. Бензол ва этилен хлорид системаси бугларининг босими.



19-расм. Ацетон ва хлороформ системаси бугининг босими.



20-расм. Ацетон ва углерод (IV) сульфид системаси бугининг босими.

Ацетон ва хлороформ эритмаси (19-расм) идеал эритма эмас, чунки бугларнинг тажрибада топилган парциал ва умумий босимлари назарий йўл билан ҳисоблаб чиқарилган босимларга қараганда кичикдир (ҳисоблаб топилган қийматлар расмда пунктир чизиқлар билан кўрсатилган.). Хлороформ молекулалари ацетон молекулаларини ўзининг моле-

кулаларига қараганда қаттиқроқ ушлаб туради, шунингдек, ацетон молекулалари ҳам хлороформ молекулаларини қаттиқроқ ушлайди. Ацетон-хлороформ системаси (19-расм) Рауль қонунидан манфий равишда четга чиқади, бу система буғ босими диаграммасида минимумни кўрсатади.

Ацетон ва улерод (IV) сулфид эритмаси ҳам Рауль қонунига бўйсинмайди. Бу системада Рауль қонунидан мусбат равишда четга чиқишини 20-расмдан кўрса бўлади, бу система буғ босими диаграммасида максимумни кўрсатади.

9-§. Суюлтирилган эритмаларнинг қайнаш ва музлаш ҳароратлари

Юқорида эритма тоза эритувчининг қайнаш ҳарорати-га қараганда юқорироқ ҳароратда қайнайди, дейилган эди. Эритманинг қайнаш ҳарорати билан тоза эритувчининг қайнаш ҳарорати орасидаги фарқни эритма қайнаш ҳароратининг кўтарилиши деб аталади.

Эритманинг концентрацияси қанча катта бўлса, у шунча юқори ҳароратда қайнайди. Бу ҳодисани тушуниш учун 17-расмда кўрсатилган диаграммадан фойдаланамиз. Бу диаграммада ОА чизиғи тоза эритувчи буғи босимининг, ОА₁ чизиғи эритма буғи босимининг, ОВ чизиғи эса қаттиқ ҳолатдаги тоза эритувчи буғи босимининг ҳарорат ўзгариши билан ўзгаришини кўрсатади. (ОВ чизиғи ОА чизиғига қараганда тикроқ бўлади, чунки буғ тўғридан-тўғри қаттиқ ҳолатга ўтганда кўпроқ иссиқлик чиқади).

Маълумки, ҳар қайси суяқлик унинг тўйинган буғи босими атмосфера босимига баравар бўлгандагина қайнайди. Тоза эритувчининг тўйинган буғи босими T_1^0 да 760 мм га етади. Шунинг учун тоза эритувчи T_1^0 да қайнайди. Эритманинг тўйинган буғи босими ҳамма вақт тоза эритувчиникидан паст бўлгани сабабли унинг буғи босимини 760 мм га етказиш учун уни T_1^0 гача эмас, балки T_2^0 гача қиздириш керак. Демак, эритма T_2^0 да қайнайди.

О₁А₁ чизиғига Клаузиус-Клапейрон тенгламаси билан Рауль қонунини татбиқ этиб, эритма қайнаш ҳароратининг кўтарилишини аниқлаш учун ушбу формула топилган:

$$T_2 - T_1 = \frac{RT_1^2}{1000 \cdot \lambda} \cdot g \quad (1.165)$$

бу ерда, $T_2 - T_1$ —эритма қайнаш ҳароратининг кўтарилиши, R -газ константаси, T_1 —тоза эритувчининг қайнаш ҳарорати, λ —1г тоза эритувчининг қайнаш ҳароратидаги буғланиш иссиқлиги, g —эса 1000г эритувчида эриган модда миқдори. Агар

$$T_2 - T_1 = \Delta T \quad \text{ва} \quad \frac{R \cdot T_1^2}{1000 \cdot \lambda} = E \quad (1.166)$$

десак, у ҳолда $\Delta T = E \cdot g$ формулага эга бўламиз. Бу формулада E -эритувчининг эбулиоскопик константаси. E нинг физик маъноси шундан иборатки, у 1000 г эритувчида 1 мол модда эриганда ҳосил бўлган эритманинг неча даража ортиқ эканлигини кўрсатади. Унинг қиймати фақат эритувчига боғлиқ бўлиб, эриган моддага боғлиқ эмас. Ҳар қайси эритувчи ўзига хос эбулиоскопик константага эга. Масалан, сув учун E ни ҳисоблаб чиқарайлик. Маълумки, 1 г сув 100° да буғга айланганда 539 кал иссиқлик ютилади. Демак,

$$E = \frac{R \cdot T_1^2}{1000 \cdot \lambda} = \frac{1,987 \cdot 373^2}{1000 \cdot 539} = 0,516$$

бўлади.

Агар v г эритувчида a грамм модда эриган бўлса, қайнаш ҳароратини топиш учун қуйидаги пропорцияни ёзиш мумкин: модданинг молял концентрацияси $M/1000$ бўлганда, қайнаш ҳароратининг кўтарилиши E бўлса, концентрация $\frac{a}{v}$ бўлганда қайнаш ҳароратининг кўтарилиши ΔT бўлади:

$$\Delta T = \frac{E \cdot a \cdot 1000}{v \cdot M} \quad (1.167)$$

Бу ерда, M —эриган модданинг молекуляр массаси. Ил-жадвалда бир неча эритувчилар учун E нинг қийматлари келтирилган.

Суюқлик музлаганда унинг тўйинган буғи босими муз буғининг босимига барабар бўлади. Сув 0° да музлайди, чунки

0° да сувнинг тўйинган буғи босими 4,6 мм симоб устуни босимига тенг бўлгани ҳолда, музнинг тўйинган буғи босими ҳам 4,6 мм симоб устуни босимига тенгдир. 17-расмдаги диаграммада АО чизиғи билан ОВ чизиғи О нуқтада учрашгани учун тоза

11-жадвал

Баъзи эритувчиларнинг эбулиоскопик константалари

Эритувчи	Е	Эритувчи	Е
Сув H_2O	0,516	Хлороформ $CHCl_3$	3,88
Этил эфир $(C_2H_5)_2O$	2,12	Ацетон $(CH_3)_2CO$	1,50
Этил спирти C_2H_5OH	1,10	Бензол C_6H_6	2,57
Углерод сульфид CS_2	4,88	Анилин $C_6H_5NH_2$	3,69

эритувчи T_0^0 да музлайди. Аммо эритма буғининг босим чизиғи (O_1A_1) муз буғининг босим чизиғи (ОВ) билан O_1 нуқтада учрашади. Шунинг учун эритма T^0 да музлайди. Демак, эритманинг музлаш ҳарорати тоза эритувчиникига қараганда паст бўлади. $T_0^0 - T^0 = \Delta T$ эритма музлаш ҳароратининг пасайиши ёки депрессияси деб аталади. Бу ерда ҳам Рауль қонунидан ва Клаузиус-Клапейрон тенгламасидан фойдаланиб, қуйидаги формулани чиқариш мумкин:

$$\Delta T = \frac{R \cdot T_0^2}{1000 \cdot q} \cdot g \quad (1.168)$$

бу ерда, q —1г тоза эритувчи музлаганда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори; T_0^0 —тоза эритувчининг музлаш ҳарорати.

Агар

$$\frac{R \cdot T_0^2}{1000 \cdot q} = K \quad (1.169)$$

десак, $\Delta T = K \cdot g$

тенглама келиб чиқади. Бу ерда: K —эритувчининг криоскопик константаси. K музлаш ҳароратининг молекуляр пасайиши деб аталади, чунки у 1000 г эритувчида 1 мол мод-

да эриганда ҳосил бўлган эритма музлаш ҳароратининг пасайишини кўрсатади. Демак, музлаш ҳароратининг молекуляр пасайиши маълум бир эритувчи учун ўзгармас қиймат бўлиб, эрувчи модда табиатига боғлиқ эмас.

Сувнинг криоскопик константасини ҳисоблаб чиқарамиз ($q=80$ кал)

$$K = \frac{R \cdot T_0^2}{1000 \cdot q} = \frac{1,98 \cdot 273^2}{1000 \cdot 80} = 1,86$$

12-жадвалда бир неча эритувчи учун K нинг қийматлари кўрсатилган.

Агар в г эритувчида а г модда эриган бўлса, ΔT ни қуйидаги формула бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$\Delta T = \frac{K \cdot 1000 \cdot a}{v \cdot M} \quad (1.170)$$

бу ерда M -эриган модданинг молекуляр массаси.

12-жадвал

Баъзи эритувчиларнинг криоскопик константалари

Эритувчи	K
Сув H_2O	1,86
Бензол C_6H_6	5,1
Нафталин $C_{10}H_8$	6,9
Нитробензол $C_6H_5NO_2$	6,9
Сирка кислота CH_3COOH	3,9
Анилин $C_6H_5NH_2$	5,87
Симоб Hg	11,4

10-§. Эритмалардаги диффузия ҳодисаси

Эритмаларнинг асосий хоссаларй қаторига диффузия ҳам киради. Агар катта бир шиша цилиндр тагига қанднинг қуюқ эритмаси солиниб, устига эхтиётлик билан сув қўйил-

са, қанд молекулалари гарчи сув молекулаларига қараганда оғир бўлса ҳам юқорига кўтарилаверади. ўз-ўзича содир бўладиган бу аралашуш жараёни бутун ҳажмда қанд концентрацияси бир хил бўлгунча давом этади. Бир модда заррачаларининг иккинчи модда ичида ўз-ўзича тақсимланиш жараёни диффузия дейилади.

Диффузия ҳодисаси чин эритмаларга ҳам, коллоид эритмаларга ҳам, ҳатто газ ва қаттиқ моддаларга ҳам тааллуқлидир. Айтиш вақтда диффузия тезлиги газларда энг катта, қаттиқ моддаларда эса энг кичик тезликда содир бўлади. Эриш жараёни ҳам диффузия билан давом этади. Эритувчида эритилаётган моддадан ажралиб чиққан заррачалар (молекулар, ионлар) бутун ҳажмда диффузияланади. Эритманинг барча ҳажмида концентрация бараварлашиши билан заррачаларнинг маълум бир томонга ҳаракати (диффузияси) тўхтайди, тартибсиз иссиқлик ҳаракати сақланиб қолади, холос.

Диффузия миқдорини қуйидагича ифодалаш мумкин. Идиш тубидан x_1 масофадаги эритманинг концентрацияси c_1 , x_2 —масофадаги концентрацияси эса c_2 деб олайлик, бунда $c_1 > c_2$ бўлсин. Демак, масофа бирлигига тўғри келадиган c_1 ва c_2 ўртасида концентрациянинг ўзгариши

$$\frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1} = - \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (1.171)$$

($c_1 > c_2$ бўлгани учун белги (-) бўлади). Фик қонунига асосан c_1 ва c_2 концентрацияли эритмаларни ажратиб турган идишнинг кўндаланг кесими сирти S дан t вақтда ўтадиган эриган модда миқдори m қуйидаги тенглама воситасида аниқланади:

$$m = -D \cdot S \frac{\Delta c}{\Delta x} \cdot t \quad (1.172)$$

бу ерда: D —диффузия коэффициенти (концентрация 1 га тенг бўлганда 1 см² сиртдан вақт бирлигида диффузияландиган модда миқдорига тенг бўлган катталиқ).

Диффузия қуйидаги формуладан аниқланади:

$$D = \frac{R \cdot T}{N} - \frac{1}{6\pi\eta} \quad (1.173)$$

бунда R—газ доимийси; T—мутлоқ ҳарорат; N—Авагадро сони; r—диффузияланаётган заррача радиуси; η—мухит қовушқоқлиги.

Фик тенгламасидан диффузия тезлигини, яъни идиш кўндаланг кесимининг сирти S дан вақт бирлиги t да ўтадиган модда миқдори m ни ҳам топиш мумкин:

$$\frac{m}{t} = -D \cdot S \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (1.174)$$

Демак, ҳарорат ва концентрация ошганда диффузия тезлиги ортади ва мухит қовушқоқлиги ҳамда диффузияланувчи заррачалар ўлчами ошганда диффузия тезлиги камаяди. Молекуляр масса ортиши билан диффузия коэффициентини, демак, унинг тезлиги ҳам камаяди.

11-§. Диффузиянинг биологик жараёнлардаги аҳамияти

Эритмаларда бўладиган диффузия жараёни табиатда муҳим аҳамиятга эга. Масалан, у тўқима суюқликларидаги турли хил озуқа моддаларнинг ва алмашинув маҳсулотларининг кўчиб юриш жараёнларида жуда муҳим рол ўйнайди.

Сувнинг қовушқоқлиги нисбатан кичик ($0,01 \text{ г} \cdot \frac{\text{см}^{-1}}{\text{сек}^{-1}}$) бўлгани учун ундаги диффузия тезлиги бошқа суюқликлардагига қараганда катта бўлади.

Организмдаги аксарият физик-кимёвий жараёнларнинг тезлиги, аввало, реакцияга киришаётган моддаларнинг диффузия тезлигига, яъни озуқа моддалар етказиб бериш тезлигига боғлиқ эканлиги тажрибалар билан исботлаб берилган. Биологик жараёнларнинг умумий кинетикаси ферментлар иштирокида жуда катта тезлик билан борадиган биокимёвий реакциялар билан эмас, балки уларнинг нисбатан кичик босқичи-реагентлар диффузияси билан белгиланади.

Диффузия, ўз вақтида тирик организмларда тўқималарнинг функционал ҳолати билан тартибга солинади ва уларнинг физик-кимёвий тузилишига боғлиқ бўлади. Масалан,

эфир организм тўқималарига диффузияланганида ёғлар ва оқсил эритмалари билан учрашади, айни вақтда эфир ёғда бирмунча яхши эрийди. Натижада унинг концентрацияси оқсил эритмасидагига қараганда кўп бўлишига қарамай ёғга диффузияланади. Бу ҳодиса манфий диффузия деб юритилади.

Организмдаги ҳар бир тўқима турли моддалардан таркиб топган мураккаб система бўлиб, турли хил моддалар диффузиясининг йўналиши ва тезлигига сезиларли даражада таъсир қилади. Тирик организмларнинг умумий тартибга солувчи механизмлари билан мустақкам боғлиқ бўлган ҳужайра функционал ҳолатининг ўзгариши фазалар ҳолати, уларнинг ҳажми, улар ўртасидаги ажратувчи сиртлар миқдорининг ўзгариши билан бирга давом этади. Буларнинг ҳаммаси турли хил моддалар диффузиясида ўзгаришларга олиб келади. Алмашиш реакцияларининг тезлиги ҳам диффузияни тартибга солувчи омил сифатида роль ўйнайди. Алмашиш жараёнларининг тезлашиши диффузияланувчи реагентлардан фойдаланишни оширади ва реакция маҳсулотларининг тўпланишига олиб келади, бу эса, ўз навбатида, уларнинг концентрация градиентини ошириб, диффузияни кучайтиради. Алмашишиш жараёнлари тезлигининг сўниши тескари томонга таъсир қилади.

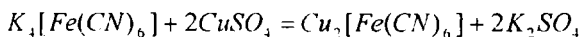
12-§. Осмос ҳодисаси ва осмотик босим

Эриган модда молекулаларининг суyoқлик ичида тақсимланиш ҳодисаси газнинг идиш ичида баравар тақсимланиш ҳодисасига ўхшайди. Ҳақиқатдан ҳам, иккала жараёнларнинг сабаби битта, у ҳам бўлса, заррачаларнинг тартибсиз ҳаракатидир. Бу ҳаракат натижасида заррачалар ҳар томонга ҳаракат қилади; заррачалар концентрация юқори бўлган жойдан паст бўлган жойларга кўчади. Агар эритувчи билан эритма ўртасига ярим ўтказгич парда қўйилса, бу парда орқали эритувчи эритмага ўтиб, уни суyoлтира бошлайди. Эритувчининг ярим ўтказгич парда орқали ўтиш жараёни осмос дейилади.

Осмос ҳодисаси натижасида осмотик босим вужудга келади. Бу босим осмос ҳодисасини тўхтатиш учун, яъни эритувчи молекулаларини пардадан ўтказмаслик учун эритмага бериш керак бўлган ташқи босимга тенгдир.

Ярим ўтказгич пардалар турлича бўлади: мол пуфаги, ичак деворлари, ўсимлик пардалари ва ҳ.к. Ярим ўтказгич пардани сунъий йўл билан ҳам тайёрласа бўлади, масалан, пергамент қоғоз, целлофан, коллодий пардалар ярим ўтказгич пардалардир. Сунъий ярим ўтказгич пардани, дастлаб, 1867 йилда физиолог Траубе тайёрлади. Бунга қадар ярим ўтказгич парда сифатида ўсимлик ва ҳайвон тўқималари-пуфак, ичак, юрак халтаси ва бошқалар ишлатилар эди.

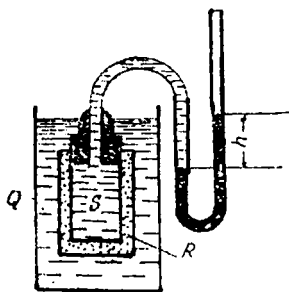
Траубе сунъий ярим ўтказгич парда тайёрлаш учун мис ферроцианид чўкмасининг ҳосил бўлиш реакциясидан фойдаланди. Агар мис сульфат эритмасига сариқ қон тузининг кристали ташланса, бу кристалл сирти мис ферроцианид пардаси билан қопланади. Ҳосил бўлган халтача ичида жуда қуюқ эритма вужудга келади. Сиртқи эритма суюқ бўлгани учун сув халтачага киришга интилади. Бу вақтда халтача ичида катта босим ҳосил бўлиб халтача йиртилади. Халтачадан чиққан қуюқ эритма яна худди шундай халтачалар ҳосил қилади. Шундай қилиб, тезда «кимёвий дарахтзор» вужудга келади. Бу ерда борадиган реакция қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



Траубе реакцияга киришувчи моддалардан бирининг эритмасини олиб, унга ингичка най туширди ва найга иккинчи модда эритмасини қуйди. Най ичида ярим ўтказгич парда $Cu_2[Fe(CN)_6]$ қавати ҳосил бўлди. Лекин Траубе тайёрлаган сунъий ярим ўтказгич пардалар гоят нозик бўлганидан осмотик босимни ўлчаш учун ноқулай эди.

1877 йилда Пфэффер осмотик босимни ўлчашга имкон берадиган ярим ўтказгич пардалар тайёрлади. Бунинг учун сирланмаган чинни (ёки сопол цилиндрни $CuSO_4$ эритмаси билан тўлдирди ва цилиндрни сариқ қон тузи эритмаси солинган идишга туширди. Цилиндр деворларидаги майда-майда тешикларда $Cu_2[Fe(CN)_6]$ тузи чўкиб, натижада, жуда яхши ярим ўтказгич парда ҳосил бўлди (бу 21-расмда R билан кўрсатилган). Бу цилиндр M-манометрга 21-расмда кўрсатилгандек қилиб бирлаштирилади ва ҳосил бўлган асбоб осмометр деб аталади.

Агар S цилиндрга қанднинг қуюқ эритмаси, Q стаканга тоза сув солинса, қуйидаги ҳодиса кузатилади. Қанд заррачалари ярим ўтказгич пардадан ўтаолмайди; сув зарра-



21-расм. Осмометрнинг
схемаси.

чалари эса S цилиндрга кириб, эритмани суюлтиради. Цилиндрда суюқлик ҳажми ортиб кетиб, манометрнинг бир қисмидаги симобни босади, манометрнинг иккинчи қисмидаги симоб кўтарила бошлайди. Бироз вақт ўтгандан кейин симоб кўтарилишдан тўхтайтиди, чунки цилиндрга сув кирган сари най ичидаги гидростатик босим ортиб бориб, ниҳоят осмотик босимга тенглашиб қолади. Шундай қилиб, манометр ичидаги симоб баландликларини

ўлчаб эритманинг осмотик босимини аниқлаш мумкин.

Эритмаларнинг осмотик босими жуда катта қийматга эга бўлиши мумкин. Агар S цилиндрга концентрацияси C_1 ва Q стаканга концентрацияси C_2 бўлган эритма солинса, у ҳолда, ярим ўтказгич пардага икки томондан осмотик босим таъсир қилади. Бу вақтда қуйидаги уч ҳол бўлиши мумкин:

1. Агар $C_1 > C_2$ бўлса, сув стакандан цилиндрга ўтади. Манометр босим борлигини кўрсатади. Бу ҳолда цилиндр ичидаги эритма (стакан ичидаги эритмага нисбатан) гипертоник эритма деб аталади.

2. Агар $C_1 = C_2$ бўлса, манометр ҳеч қандай босимни кўрсатмайди, чунки ярим ўтказгич пардага икки томондан таъсир қилаётган кучлар бир-бири билан бараварлашади, бундай эритмалар изотоник эритмалар дейилади.

3. Агар $C_1 < C_2$ бўлса, стакан ичидаги эритманинг осмотик босими цилиндрдаги эритманинг осмотик босимидан ортиқ бўлади. Сув цилиндрдан стаканга ўта бошлайди. Бу ҳолда цилиндрдаги эритма (стакандаги эритмага нисбатан) гипотоник эритма деб юритилади.

Мембраналарнинг ярим ўтказувчанлигини тушунтириш учун бир неча назариялар таклиф этилган. Булардан бири «ғалвир» назариясидир. Бу назарияга кўра мембрана эриган модда молекулаларидан кичик бўлган эритувчи молекулаларинигина ўтказадиган маълум ўлчамдаги тешиқларга эга. Яна бири «танлаб эрувчанлик» назариясидир, бошқача айтганда мембранадан фақат танланган моддаларнинг ўтишидир. Масалан, пиридиндаги қанд эритмасини ва пири-

динни ажратиб турадиган резина парда орқали фақат пиридин молекулалари эриб ўтаолади.

13-§. Осмотик босим қонунлари

Пфеффер қанд эритмаларининг осмотик босимларини ўлчаб, эритмаларнинг осмотик босими концентрация ва ҳароратга боғлиқ эканлигини топди. Ботаник Де-Фриз эса 1884 йилда ўсимлик ҳужайрасида бўладиган осмос ҳодисасини текширди. Ўсимлик ҳужайраси қаттиқ парда билан ўралган бўлиб, бу парда ярим ўтказгич вазифасини бажаради. Ҳужайра ичидаги протоплазма пардага ёпишиб туради. Унинг ичида ҳужайра эритмаси бўлади. Буни кўриш учун Де-Фриз ўсимликни тузнинг қуюқ эритмасига туширди. Бу вақтда сувнинг ҳужайрадан эритмага ўтиши сабабли ҳужайра қисқариб, ўсимлик пардаси буришиб қолди. Бу ҳодиса плазмолиз деб аталди. Ўсимлик ҳужайраси тоза сувга тушириб қўйилганда ҳужайра шишиб ўз ҳажмини катталаштиради. Эритма концентрацияси секин-аста камайтирилиб, плазмолиз ҳодисаси кузатилмайдиган эритма олиш мумкин бўлади. Бундай эритманинг осмотик босими ҳужайра ичидаги эритманинг осмотик босимига тенг бўлади. Демак, икки эритма ўзаро изотоник бўлади. Де-Фриз ана шундай изотоник эритмаларни тайёрлаш натижасида қуйидаги қонунни топди: бир хил ҳароратда турли моддаларнинг бир хил моляр концентрацияда олинган эритмалари бир хил осмотик босим кўрсатади. Бошқача айтганда, эквимолекуляр эритмалар ўзаро изотоник бўлади.

1886 йилда Вант-Гофф* Пфеффер томонидан олинган натижаларнинг Бойл-Мариотт ва Гей-Люссак қонунларига ўхшашлигини кўрсатди. Ана шу ўхшашликка асосланиб эритмаларнинг осмотик назариясини яратди. Бу назарияга асосан эриган модда эритма ичида худди газ ҳолатига ўхшаган ҳолатда бўлади. Пфеффернинг натижаларидан фойдаланиб Вант-Гофф эритмаларнинг осмотик босими учун Менделеев-Клапейрон тенгламасига ўхшаш қуйидаги тенгламани тақлиф қилди:

* Вант-Гофф Якоб Хендрик (1852-1911), Голландиялик кимёгар. 1901 йилда Нобель мукофотига сазовор бўлган. У Петербург фанлар академиясининг мухбир аъзоси бўлган.

$$P \cdot V = nR \cdot T \quad (1.175)$$

P —эритманинг осмотик босими; V —эритманинг ҳажми; n —эриган модданинг моллар сони; R —газ константаси; T —эритманинг мутлоқ ҳарорати.

Шу билан у Авагадро қонуни ҳам эритмалар учун татбиқ этилиши мумкинлигини кўрсатди. Масалан, 1л эритмада 1 мол эрувчи модда бўлса, бундай эритманинг осмотик босими 22,4 ат га тенг бўлиши керак, чунки

$$P = \frac{n}{V} \cdot RT = \frac{1}{1} \cdot 0,082 \cdot 273 = 22,4 \text{ ат}; \text{ бу тенгламада } \frac{n}{V} = C \text{ моляр}$$

концентрация эканлигини эътиборга олсак:

$$P = c \cdot RT \quad (1.176)$$

формула келиб чиқади.

Вант-Гофф назариясини қонун тарзида қуйидагича таърифлади: агар эриган модда эритма ҳароратида газ ҳолатида бўлиб, эритма ҳажмига баравар ҳажми эгалласа эди, бу газнинг босими эритманинг осмотик босимига баравар бўлар эди. Бу қонун эритмаларнинг осмотик босими концентрация ва мутлоқ ҳароратгагина боғлиқ бўлиб, эрувчи модда табиатига боғлиқ эмаслигини кўрсатади.

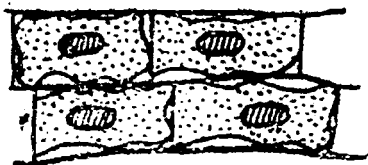
14-§. Осмотик жараёнларнинг биологик аҳамияти Тургор ҳодисаси

Осмоз ҳайвон ва ўсимликлар ҳаёт фаолияти жараёнида катта аҳамиятга эга. У ўсимлик пояси бўйлаб сувнинг кўтарилиши, ҳужайра ўсиши ва бошқа ҳодисаларнинг амалга ошишини таъминлайди. Осмотик босим ҳужайраларда ўзига хос эластиклик, ҳамда ўсимлик танаси ва баргларининг маълум шаклда сақланишини таъминлайди. Ҳар бир тирик ҳужайра ярим ўтказгичлик хусусиятига эга бўлган парда ёки протоплазманинг сиртқи қаватига эга. Агар ҳужайрани унинг ичидаги суюқлик концентрациясига тенг бўлган концентрацияли эритмага туширилса ҳужайранинг ҳолати ўзгармайди, чунки ҳужайрадаги ва эритмадаги осмотик босимлар бир хил.

Ўсимлик ёки ҳайвон ҳужайраларини дистилланган сувга солинса, сувнинг ҳужайра ичига ўтиши натижасида парда ёрилиб ҳужайра ичидаги суюқликнинг оқиб кетишига олиб келиши мумкин. Бундай тажрибада эритроцитлардан фойда-

ланилса, сув гемоглобин билан қизил рангга бўялади. Хужайра пардаларини (ёки протоплазманинг сиртқи қаватларини) ёриш йўли билан хужайранинг парчаланиши *лизис* деб аталади. Эритроцитлар парчаланган ҳолларда *гемолиз* дейилади.

Тузларнинг тўйинган эритмаларида (масалан, номакопда) аксинча, хужайранинг буришиши (плазмолиз) кузатилади. Бу хужайрадан ташқаридаги концентрланган эритмага сувнинг кўчиб ўтиши туфайли содир бўлади.



22-расм. Гипертоник эритмада ўсимлик хужайраларининг плазмолизи.

Одам ва ҳайвон қони, лимфаси ҳамда ҳар қандай тўқима суюқликлари органик ва маъданли жуда кўп моддаларнинг молекулалари ёки ионлари эритмасидан иборат. Бу эритмалар маълум осмотик босимга эга. Масалан, инсон танасидаги қон босими 0,8МПа га тенг. Худди шундай босимга қонга нисбатан изо-

тоник бўлган натрий хлориднинг 0,9% ли эритмаси ҳам эга.

Тиббиётда қонга физиологик эритмалар юборилганда улар қон эритмаси билан аниқ изотоник бўлишлари шарт. Физиологик эритмалар қон ўрнини босувчи восита сифатида жарроҳликда кенг қўлланилади.

Изотоник эритмалар ҳақидаги тушунчалар нима учун денгиз балиқлари дарёда, дарё балиқлари эса денгизда яшай олмаслигини тушунтириб беради. Шу билан бир қаторда чўл ва сахро ўсимликларининг нам ерда, дала ўсимликларининг эса шўрхок ерда ўсаолмаслик сабабларини изохлаб беради.

Одам организми танадаги қон босимини доимий даражада ушлаб туриш қобилиятига эга. Қон босими ўзгарган ҳолларда эса организм уни тиклашга ҳаракат қилади. Масалан, озиқ-овқат билан организмга кўп миқдорда эрувчан моддалар (туз, шакар ва бошқалар) киритилса, осмотик босим ўзгаради ва шу заҳотиёқ организм бунга жавоб беришга ҳаракат қилиб қон босимини иложи борича дастлабки муътадил ҳолатга қайтаради (сўлак, тер, сийдик таркиби ва миқдори ҳамда ажралиб чиқаётган буғ миқдори ўзгаради). Бу жараёнларнинг ҳаммаси организмда асаб системаси ва ички секреция безлари томонидан бошқариб турилади.

Организм тўқималаридаги патологик ҳодисаларда осмотик босим сезиларли даражада ўзгариши мумкин. Масалан, одам организмидаги яллиғланиш марказларида тўқима ширасининг осмотик босими одатдагидан икки-уч марта ортиб кетиши мумкин. Йирингли ярада «босим» сезилиши маълум (кучли лўқиллаган оғриқ бўлади); ёрилганда ёки кесилганда йиринг суюқлиги у ердан сезиларли босим остида отилиб чиқади.

Одам ва ҳайвонлар организмига фақат изотоник эритмаларни кўп миқдорда киритиш мумкин. Бундай эритмаларни беморга баъзан бир кеча-кундузда бир неча литрлаб юборилади. Масалан, оғир жарроҳлик муолажаларидан сўнг қон билан йўқотилган суюқлик ўрнини тўлдириш учун жарроҳлик муолажаларида қорин бўшлигини ёриб ичак ҳалқаларининг қуриб қолмаслигини олдини олиш мақсадида физиологик эритмага намланган дока қўйиб қўйилади.

Клиник амалиётда гипертоник эритмалар ҳам қўлланилади. Масалан кўз ичи босимининг юқори бўлиши билан боғлиқ бўлган глаукомада кўз олди бўшлиғидан ортиқча намликни «тортиб олиш» учун гипертоник эритма вена томирига юборилади.

Жарроҳликда тасма шаклида қирқилган докани NaCl нинг гипертоник эритмасида ҳўллаб йирингли ярани боғлайдиган гипертоник боғламлар кенг қўлланилади; осмос қонунларига биноан, яра суюқлиги дока бўйлаб ташқарига чиқади, бу эса ярадинг йиринг, микроорганизмлар, парчаланиш маҳсулотлари ва бошқалардан доимо тозаланиб туришида ёрдам беради.

Меъда-ичак трактида ёмон сўриладиган сурги дорилар сифатида фойдаланиладиган MgSO_4 ва бошқа тузлар ҳам гипертоник эритмалар ҳолида ишлатилади. Бунда сув шиллиқ пардадан кўп миқдорда ичакка ўтиб сурги сифатида таъсир қилади.

Озиқ-овқат маҳсулотларини консервалаш жараёнида қанд ёки тузнинг катта концентрацияли эритмаларининг ишлатилиши ҳаммага маълум. Бундай эритмаларда микро-организмлар плазмолизга учрайди ва жонсизланади.

Биологик суюқликларнинг турли хил организмлардаги осмотик босими ҳар хил, масалан, бақанинг қон босими одамнинг қон босимидан пастроқ, тузли сувда яшайдиган денгиз ҳайвонларида эса юқорироқ бўлади. Ўсимлик тўқималарида осмотик босим 5-20 ат. га, чўл ва шўрхок ерларда

ўсадиган баъзи ўсимликларда хатто 170 ат. га етади. Ўсимлик баргларида ва, айниқса, ёш шохларида энг юқори босим бўлиши кузатилган.

Осмос ўсимлик ва ҳайвон организмлари учун катта аҳамиятга эга. У ҳужайра ва ҳужайралараро структураларни старлича сув билан таъминлаб туришга ёрдам беради. Ўсимлик ҳужайраси тоза сувга тушириб қўйилганда, ҳужайра шишиб, ўз ҳажмини оширади, унинг ичида тургор деб аталувчи гидростатик босим содир бўлади. Натижада вужудга келадиган осмотик босим ҳужайраларнинг тургорлигига, яъни уларнинг ўзига хос таранглигига сабаб бўлади, шу билан бирга тўқималарнинг эластиклигини, органларнинг маълум шаклда бўлишини сақлаб туришга ва бошқаларга ёрдам беради ва ҳ.к. Тўқима ва ҳужайраларда сувнинг мўл бўлиши кўпгина хилма-хил физикавий ва кимёвий жараёнлар: моддалар гидратланиши ва диссоциланиши, гидролиз, оксидланиш реакцияларининг нормал ўтиши учун зарур ва ҳаказо.

Саволлар ва машқлар

1. Эритма ва эрувчанлик тушунчаларига изох беринг.
2. Д.И.Менделеевнинг эритмаларга оид гидратлар назарияси нимадан иборат?
3. Эритма концентрацияси қандай усуллар билан ифодаланади?
4. Кимё технологиясидан газларнинг суюқликларда эриши учун мисоллар келтиринг.
5. Нима учун газларнинг суюқликларда эрувчанлиги ҳарорат ортиши билан камаяди?
6. Қандай шароит мавжуд бўлганида Генри қонуни аниқ қўлланила олади?
7. Суюқликнинг қайнаш ҳарорати билан унинг буг босими ўртасида қандай боғланиш бор?
8. Суюқлик устидаги босимни пасайтиришнинг қандай аҳамияти бор?
9. Эритмаларда қайнаш ҳароратининг кўтарилиши нималарга боғлиқ?
10. CoCl_2 нинг 500г эритмасида 173г CoCl_2 борлиги аниқланган. Шу эритмада CoCl_2 нинг масса улуши ва эрувчанлиги топилсин. (жавоби: 34,6%; 57,2г).

11. Қандай эритмаларда буғ босимининг камайиши Рауль қонунига бўйсинади?
12. Эритмаларда диффузия билан осмос ўртасидаги айирма нимадан иборат?
13. Изотоник эритмалар нимадан иборат?

VI боб. Электрוליtlарнинг эритмалари

1-§. Электрוליtl эритмаларининг умумий хоссалари

Моддалар сувдаги эритмаларининг электр токини ўтказиш ёки ўтказмаслигига қараб икки синфга: электрוליtl ва электрוליtlмасларга бўлинади. Сувдаги эритмалари электр токини ўтказувчи моддалар электрוליtlлар дейилади. Кислота, асос ва тузлар электрוליtlлардир. Сувдаги эритмалари электр токини ўтказмайдиган моддалар электрוליtlмаслар дейилади. Қанд, глицерин, спирт ва мочевина шундай моддалар жумласига киради.

Вант-Гофф ва Рауль қонунларига қанд, глюкоза, карбамид (мочевина) каби моддаларнинг сувдаги паст концентрацияли эритмалари яхши бўйсинади, лекин туз, кислота ва асосларнинг эритмалари бу қонунлардан четга чиқади: чунончи, электрוליtl эритмалари музлаш ҳароратининг пасайиши Рауль қонуни бўйича ҳисобланган пасайишга қараганда ортиқроқ бўлади. Бундай эритмалар буғи босимининг пасайиши ҳам, осмотик босими ҳам, қайнаш ҳароратининг кўтарилиши ҳам назарий кутилгандан ортиқ бўлади. Лекин эриган модданинг эритма музлаш ҳароратининг пасайишини ўлчаш асосида топилган молекуляр массаси унинг ҳақиқий қийматидан кичик бўлади.

Масалан, 1000г сувда 1 мол ош тузи эриган бўлса, бу эритма $-3,36^{\circ}$ да музлайди. Рауль қонунига мувофиқ $-1,86^{\circ}$ да музлаши керак эди. Агар бу натижа асосида ош тузининг молекуляр массаси ҳисоблаб топилса, унинг ҳақиқий қийматидан кам қиймат чиқади:

$$M = \frac{K \cdot a \cdot 1000}{b \cdot \Delta T} = \frac{1,86 \cdot 58,5 \cdot 1000}{1000 \cdot 3,36} = 30,1$$

Вант-Гофф кўпчилик туз, кучли кислота ва асосларнинг осмотик босими қанд, карбамид, глюкозанинг худди ўшандай концентрациядаги эритмалари осмотик босимига қараганда катта эканлигини кўрсатди.

Электрولитмас моддаларнинг эритмалари учун Вант-Гофф тенгламаси $P=cRT$ ни электрولит эритмаларига татбиқ этиш учун тенгламага маълум коэффициент (i) киритиш керак:

$$P=icRT \quad (1.177)$$

бу ерда: i -Вант-Гофф киритган изотоник коэффициент тажрибада топилади. Масалан, i қуйидагича топилиши мумкин (бунда электрولит ва электрولит бўлмаган моддаларнинг эритмалари бир хил c га эга)

$$i = \frac{\text{электрولит эритмасининг осмотик босими}}{\text{электрولитмас эритмасининг осмотик босими}} = \frac{P}{P_0} \quad (1.178)$$

(иккала электрولит ва электрولитмас эритмаларининг мольяр концентрацияси бир-бирига тенг бўлиши керак) ёки

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кайн}}}{\Delta T_{0\text{кайн}}} = \frac{\text{электрولит эритмаси кайнаш хароратининг кутарилиши}}{\text{электрولитмас эритмаси кайнаш хароратининг кутарил}}$$

ёхуд

$$i = \frac{\text{электрولит эритмаси музлаш хароратининг пасайиши}}{\text{электрولитмас эритмаси музлаш хароратининг пасайиши}}$$

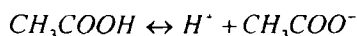
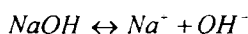
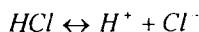
нисбатларидан топилади.

i нинг қиймати концентрациянинг камайиши билан кўпайиб боради. Масалан, тажрибалар кўрсатишидан олинган ҳисоботларга кўра i нинг қиймати NaCl каби тузлар эритмаларида 2 га, Na_2SO_4 эритмасида 3 га, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нинг эритмасида 4 га (яъни электрولитларнинг молекулаларидаги ионлар сонига) яқинлашади.

Бундан ташқари, туз, кислота ва ишқорларнинг эритмалари электр токини яхши ўтказади. Бу ҳодисаларни изохлаш учун швед олими Сванте Аррениус 1887 йилда электрولитик диссоциланиш назариясини яратди.

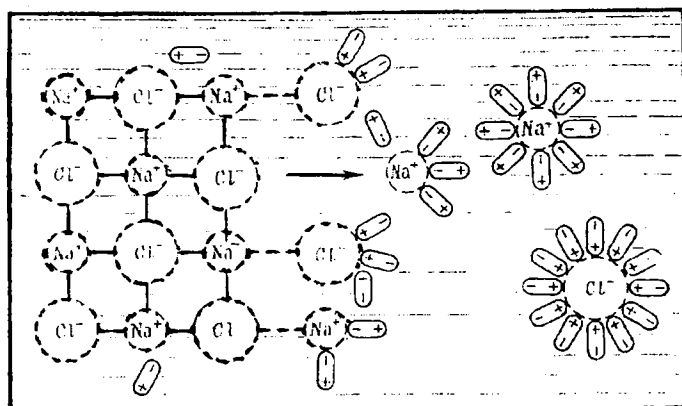
С.Аррениуснинг электрولитик диссоциланиш ҳақидаги назариясига мувофиқ кислота, асос ва тузлар сувда эриган вақтида қарама-қарши зарядли ионларга ажралади. Аррениусдан илгари Клаузиус, Гротгус, Ленц, Фарадей, Гитторф ва бошқа олимлар ҳам молекулалар ионларга ажралади, деган фикрда эдилар. Бу олимларнинг фикрича, фақат эритмадан электр токи ўтган вақтдагина ионлар ҳосил бўлади, электр ўтиш тўхтади дегунча ионлар яна бир-бири билан бирикади.

Аррениуснинг фикрича, молекулаларнинг ионларга ажралиши учун электр токининг ҳеч қандай аҳамияти йўқ; электролитлар сувда эригандаяқ уларнинг молекулалари ионларга ажралади. Бунинг натижасида эритмадаги заррачаларнинг сони ортади ва шунинг учун электролит эритмаларининг осмотик босими ўшандай концентрациядаги электролитмас модда эритмасининг осмотик босимидан 2, 3, 4 ва ҳоказо марта ортиқ (яъни изотоник коэффициент i га кўпайтирилган қийматга барабар) бўлади. Электролитларнинг ионларга ажралиши қайтар жараёндин, қуйидаги моддаларнинг (натрий гидроксид, водород хлорид ҳамла сирка кислота эритмалари) диссоциланиши бунга мисол бўлаолади:



Эритма, умуман олганда, электронейтрал бўлгани учун эритмада манфий зарядларнинг сони мусбат зарядлар сонига тенг бўлади. Аррениус назарияси В. Оствальд, И.А. Каблуков, В. Нернст ва бошқа олимларнинг тадқиқотлари натижасида ривожланиб электролитик диссоциланиш назариясига айланди.

Кейинги текширишлар натижасида ион боғланишга эга бўлган бирикмаларнинг кристалларида элементларнинг нейтрал атомлари жойланмай, балки уларнинг ионлари жой-



23-расм. Ион-гидратларнинг ҳосил бўлиш схемаси.

лашганлиги аниқланди. Масалан, NaCl нинг сувдаги эритмаларида ҳам, унинг кристалларида ҳам Na^+ ва Cl^- ионлари мавжуд. Ионларнинг эритмага ўтиш сабаби шундаки, ионлар эритувчи молекулалари билан ўзаро таъсирланиш натижасида улар билан бирикади (ионлар солватланади); агар эритувчи сифатида сув ҳизмат қилса ионлар гидратланади.

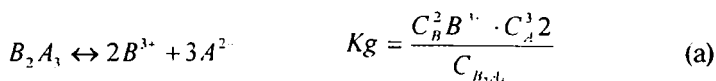
Электролит ионлари яратган электр майдонлар таъсирида эритувчининг қутбли молекулаларини (масалан, сув молекулаларини) ионлар ўзларига тортади, ионлар атрофида сув молекулалари батартиб жойланиб мусбат ва манфий ионлар орасидаги ўзаро тортишувни бўшаштиради.

Шу сингари йўл билан ионли кристаллдан ионлар узилиб кетади. Ионларнинг қайтадан қўшилиб молекулалар ҳосил қилишига ионларнинг гидратланиши қаршилик кўрсатади. Ионларнинг гидратланиш даражаси уларнинг катта-кичиклигига боғлиқ бўлади. Кристалл ҳолатдаги катионларнинг ион радиустари, масалан, Li^+ дан Cs^+ га ўтган сайин катталашиб боради, шунга кўра электр токини LiCl кристаллари яхши ўтказиши, CsCl эса нисбатан кам ўтказиши. Сувдаги эритмаларда бу манзаранинг тескараси кузатилади. Li^+ ион кичик радиусга эга бўлганлиги учун каттароқ даражада гидратланади, шу сабабдан LiCl эритмаси бошқа хлоридлар (NaCl , KCl , CsCl) эритмаларига қараганда электр токини кам ўтказиши.

Электролитлар диссоциланиш қобилиятлари жиҳатидан кучли ва кучсиз электролитларга бўлинади.

Кучли электролитлар жумласига кучли кислота, кучли асос ва кўпчилик тузлар киради. Кучсиз электролитларга эса кучсиз кислота, кучсиз асос ва баъзи тузлар (HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ва бошқалар) киради.

Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш жараёни қайтар жараён бўлиб, барча қайтар жараёнлардаги каби, бунда ҳам мувозанат ҳолати қарор топади ва бу ҳолат миқдор жиҳатидан мувозанат константаси билан характерланади (унинг диссоциланиш константаси K_g билан белгиланади.) Масалан, B_2A_3 типдаги электролитлар учун:



бу ерда C_B^{1+} , C_A^{2-} ва $C_{B_2A_1}$ электролит ионлари ва унинг диссоциланмай қолган молекулалари концентрацияларидир.

Тенглама (а) суюлтирилган эритмалар учун яхши қўлланилади. Концентранган эритмалар ва бошқа электролитлар учун бу тенгламадаги концентрациялар ўрнига фаолликларни қўйишга тўғри келади, у ҳолда:

$$K_{к.а} = \frac{a_B^2 \cdot A^3}{a_{B_2A_1}} \quad (б)$$

бўлади. Бу ерда a_B , a_A ва $a_{B_2A_1}$ — электролит ионлари ва диссоциланмай қолган молекулаларнинг фаолликларини ифодалайди.

Фаолликлар орқали аниқланадиган диссоциланиш константасини термодинамик диссоциланиш константаси деб аталади.

Кучсиз электролитлар диссоциланиш константасидан ташқари, яна диссоциланиш даражаси билан ҳам характерланади ва у қуйидаги нисбатга тенг:

$$\alpha = \frac{\text{диссоциланган молекулалар сони}}{\text{эритган молекулалар сони}}$$

Электролитнинг диссоциланиш константаси айни электролит учун хусусий катталиқ ҳисобланади. Ўзгармас ҳароратда ва айни эритувчида электролитнинг диссоциланиш константаси ўзгармас катталиқдир. Электролитнинг диссоциланиш даражаси эса электролитнинг фақат айни эритмадаги ҳолатини характерлайди, концентрация ўзгариши билан ўзгариб кетади. Концентрация ошганида диссоциланиш даражаси камаяди. Бунинг сабаби шундаки, концентрация ошганда ионлар орасидаги ўзаро таъсир кучайиб диссоциланмаган молекулаларнинг ҳосил бўлиши зўраяди.

Электролитнинг диссоциланиш даражасини аниқлаш учун шу эритмаларнинг музлаш ва қайнаш ҳароратини, осмотик босимини, буғи босимини ёки электр ўтказувчанлигини ўлчаш натижаларидан фойдаланиш мумкин. Аррениуснинг ўзи диссоциланиш даражасини аниқлаш учун эритмаларнинг музлаш ҳароратини ва электр ўтказувчанлигини ўлчаш натижаларидан фойдаланган эди. Бу икки усулда топилган натижаларнинг бир-бирига мос келганли-

ги электролитик диссоциланиш назариясининг тўғри эканлигини яна бир марта исботлаб берди.

Диссоциланиш даражасини биринчи усулда (яъни эритмаларнинг коллигатив хоссаларини ўлчаш усулида) аниқлаш формуласини чиқариш учун α билан i орасидаги боғланишни топамиз. Масалан, сувда N молекула электролит эриган бўлиб ҳар қайси молекула n дона ионга ажралсин. Бу ҳолда эритмада $N\alpha$ дона молекула ажралади ва улардан $N\alpha \cdot n$ дона ион ҳосил бўлади. Эритмада ажралмаган молекулалар сони $N - N\alpha = (1 - \alpha) N$ га тенг бўлади. Эритмадаги молекула ва ионларнинг умумий сони $N\alpha \cdot n + N(1 - \alpha)$ га баравар бўлади.

Дастлаб эритмадаги заррачалар сони N эди, энди $N\alpha \cdot n + N(1 - \alpha)$ бўлиб қолди. Вант-Гоффнинг изотоник коэффициентини топиш учун $N\alpha \cdot n + N(1 - \alpha)$ ни N га бўламиз:

$$i = \frac{N \cdot \alpha \cdot n + N (1 - \alpha)}{N} = \alpha \cdot n + (1 - \alpha) = \alpha(n - 1) + 1 \quad (1.179)$$

бундан
$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (1.180)$$

формула келиб чиқади. Демак, электролитнинг диссоциланиш даражасини аниқлаш учун, энг аввал, изотоник коэффициент (i)ни билиш керак. i эса қуйидаги нисбатлар билан аниқланади:

$$i = \frac{\Delta T_3}{\Delta T_0} = \frac{\Delta T'_3}{\Delta T'_0} = \frac{\Delta P_3}{\Delta P_0} \quad (1.181)$$

бу ерда ΔT_3 —электролит эритмаси музлаш ҳароратининг пасайиши, ΔT_0 —ўша концентрациядаги электролитмас эритмаси музлаш ҳароратининг пасайиши, $\Delta T'_3$ —электролит эритмаси қайнаш ҳароратининг кўтарилиши, $\Delta T'_0$ —ўша концентрациядаги электролитмас эритмаси қайнаш ҳароратининг кўтарилиши, ΔP_3 —электролит эритмаси буг босимининг пасайиши, ΔP_0 —ўша концентрациядаги электролитмас эритмаси буг босимининг пасайиши.

Бундан ташқари i ни электролитнинг ҳақиқий молекулляр массасини сувдаги эритмада тажриба орқали топилган молекуляр массага бўлиш йўли билан ҳам топиш мумкин:

$$i = \frac{M_0}{M_1} \quad (1.182)$$

бу ерда M_0 —электролитнинг ҳақиқий молекуляр массаси, M_1 —унинг тажрибада топилган молекуляр массаси.

Мисол. Мис купоросининг 0,1 н. эритмасида тажриба йўли билан топилган молекуляр массаси 116 га тенг. Унинг диссоциланиш даражаси топилсин.

Ечиш. $i=160:116=1,38$. Энди α топамиз: CuSO_4 нинг эритмада Cu^{2+} ва SO_4^{2-} ионларига парчаланиши учун:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1,38-1}{2-1} = 0,38 \quad \text{ёки } 38\%$$

Электролитларнинг диссоциланиш даражаси бир эритувчидан иккинчи эритувчига ўтиш билан ўзгаради. Нернст ва Томсон ўтказган текширишларга мувофиқ, эритувчининг диэлектрик константаси қанчалик катта бўлса, бу эритувчида электролит шунчалик юқори диссоциланиш даражасига эга бўлади, чунки, бу ҳолда, ионлар орасидаги тортишув кучи заифлашади (Кулон қонунига мувофиқ

$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2}$) шу сабабли диссоциланиш осонлашади. 13-жадвалда тетраэтиламмоний йодиднинг турли эритувчилардаги диссоциланиш даражаси кўрсатилган.

Аррениус назариясига мувофиқ, электролитлар эритмада қисман ионларга ажралган бўлиб, диссоциланиш даражаси эритманинг концентрациясига боғлиқдир. Агар эритувчининг миқдори камайиб, эритманинг концентрацияси ортса, эритмадаги ионлар

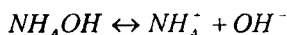
13-жадвал

Тетраэтиламмоний йодиднинг турли эритувчилардаги диссоциланиш даражаси ($C=0,01$ мол/л Вальден)

Эритувчи	ϵ	α , %
Формамид	84	93
Сув	81	91
Нитробензол	35	71
Ацетон	21	50
Салицил альдегид	14	34

ўзаро бирикиб молекулалар ҳосил қилади. Аксинча, эритма суюлтирилганда диссоциланиш даражаси ортади.

Эритмада анион, катион ва диссоциланмаган молекулалар орасида маълум мувозанат қарор топади. Демак, бунда ҳам массалар таъсири қонунидан фойдаланиш мумкин. Мисол тариқасида аммоний гидроксиднинг диссоциланишини кўриб чиқайлик. Маълумки, бу ҳолда диссоциланиш мувозанати қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



Мувозанат вақтида, массалар таъсир қонунига биноан, диссоциланиш константаси:

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \quad (1.183)$$

формула билан ифодаланади: бу ерда $[NH_4^+]$ —эритмадаги аммоний ионларининг концентрацияси, $[OH^-]$ —гидроксил ионларининг концентрацияси, $[NH_4OH]$ —ионларга ажралмай қолган аммоний гидроксид молекулаларининг концентрацияси, K —диссоциланиш константаси.

Агар v литрда a мол NH_4OH эриган бўлиб, улардан x моли диссоциланса, анион ва катионларнинг ҳамда диссоциланмаган молекулаларнинг мувозанат концентрацияси қуйидагича ёзилади:

$$[NH_4^+] = \frac{x}{v} \quad [OH^-] = \frac{x}{v} \quad [NH_4OH] = \frac{a-x}{v}$$

энди бу қийматларни (1.183) тенгламага қўйсақ,

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{a - \frac{x}{v}} \quad (1.184)$$

келиб чиқади, қисқартиргандан кейин эса:

$$K = \frac{x^2}{(a-x)v} \quad (1.185)$$

тенглама ҳосил бўлади. X нинг ўрнига диссоциланиш даражаси α ни, a ўрнига I мол ни қўйсак

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} \quad (1.186)$$

тенглама келиб чиқади ёки $C = \frac{1}{v}$ эканлигини назарга олсак

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C \quad (1.187)$$

тенглама ҳосил бўлади. Бу тенглама суюлтириш қонуни-нинг математик ифодасидир. Бу тенглама ёрдами билан (агар K маълум бўлса) турли концентрациялар учун диссоциланиш даражасини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Диссоциланиш константаси (кучсиз электролитлар учун) эритма концентрациясининг ўзгариши билан ўзгармайди, фақат ҳарорат ўзгаргандагина ўзгаради. Агар электролитнинг диссоциланиш даражаси кичик бўлса, суюлтириш қонуни тенгласининг махражидаги α ни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. У ҳолда юқоридаги формула қисқаради:

$$K = \alpha^2 \cdot C \quad \text{ёки} \quad \frac{\alpha^2}{v} = K \quad (1.188)$$

бундан: $\alpha = \sqrt{K \cdot v} \quad (1.189)$

келиб чиқади, яъни электролитнинг диссоциланиш даражаси суюлтиришнинг квадрат илдизига мутаносибдир.

Мисол: 66,6г CaCl_2 90°C да 20г сувда эритилган. Бу эритма устидаги сув буғи босими 56,69 кПа га тенг. Агар тоза сувнинг 90°C даги буғ босими 70,1 кПа бўлса, шу эритманинг изотоник коэффиценти ва CaCl_2 эритмасининг кўринма (захира) диссоциланиш даражаси топилсин.

Ечиш: Электролит эритма учун Раулнинг биринчи қонунини $\frac{P_0 - P}{P_0} = i \cdot \frac{n}{n + N}$ шаклида ёзамиз. Бунда i —изотоник коэффицент, n —эрувчи модданинг мол сони, N —эритувчининг мол сони, $P = 56,69 \text{ кПа}$, $P_0 = 70,101 \text{ кПа}$, $n = \frac{66,60}{III} = 0,6$; $N = \frac{90}{18} = 5$

$$i = \frac{(P_0 - P) (n + N)}{P_0 \cdot n} = \frac{(70,101 - 56,69)(0,6 + 5)}{70,101 \cdot 0,6} = \frac{13,421 \cdot 5,16}{0,6 \cdot 70,101} = 1,79$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n'-1} \quad n' = 3; \text{ чунки } \text{CaCl}_2 \text{ диссоциланганда учта ион ҳосил}$$

бўлади: $\text{CaCl}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$

$$\alpha = \frac{1,79 - 1}{3 - 1} = \frac{0,79}{2} = 0,395 \text{ ёки } 39,5\%$$

2-§. Кучли электролитлар назарияси

Электролитик диссоциланиш назариясининг кучли электролитлар учун қўлланилиши ҳақидаги масалани ўрганиш натижасида;

1. Кучли электролитлар фақат суюлтирилган эритмалардагина эмас, балки ҳар қандай юқори концентрацияли эритмаларда ҳам фақат ионлар ҳолатида мавжуд бўлади, чунки кучли электролитларга оид моддалар қаттиқ ҳолатда ҳам мусбат ва манфий ионлардан тузилган кристаллар шаклида мавжуддир, деган хулосага келинди.

2. Эритмаларда ионлар бир-бирига электростатик таъсир кўрсатади: мусбат ионлар ўзига манфий ионларни тортади, бошқа мусбат ионни ўзидан узоқлаштиришга интилади.

Электролитларнинг эритмаларида мусбат ва манфий ионлар бир-бири билан бирлашиб ион-жуфтлар (ва ион учликлар) ҳосил қилади. Сувнинг диэлектрик константаси катта қийматга эга бўлганлиги учун суюлтирилган сувли эритмаларда қарама-қарши зарядли ионлараро тортишув

кучлари заифлашади, чунки $F = \frac{e \cdot e}{\epsilon r^2 \cdot 4\pi\epsilon_0}$ формулага асо-

сан тортишув кучи (F) мухитнинг диэлектрик константаси (ϵ) га номутаносибдир. Агар сувга диоксан қўшилса, ион-жуфтларининг ҳосил бўлиши кучаяди, чунки бу эритувчининг диэлектрик константаси сувникидан кичик. Бу мавзуни таҳлил

қилишда ўқувчилар диққатини қуйидаги масалаларга қарата-
миз.

1. Ионлар фаоллиги ва фаоллик коэффициенти; 2. Ион кучи қويدаси; 3. Ион кучи;

4. Кучли электролит эритмаларининг электр ўтказувчан-
лиги; 5. Дебай-Хюккел назарияси.

1. Фаоллик ва фаоллик коэффициенти

Электр зарядга эга бўлмаган заррачалар ўртасидаги ўза-
ро таъсир кучлари, текширишлар кўрсатишича, $\frac{1}{r^7}$ га му-
таносиб бўлади (бу ерда r -заррачалараро масофа), лекин
зарядли заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари Кулон
қонунига мувофиқ масофанинг квадратига номутаносиб

(яъни $\frac{1}{r^2}$ га мутаносиб) бўлиб, ҳатто жуда суюлтирилган
(масалан, 0,01 молял) эритмаларда ҳам эритма хоссалари-
га таъсир кўрсатади. Шу сабабли электролитлар эритмала-
рини тавсифлашда ҳам «концентрация» тушунчаси ўрнида
«фаоллик» тушунчасидан фойдаланилади:

$$a = f \cdot c$$

бунда a —фаоллик, f —фаоллик коэффициенти, c —концен-
трация. Фаоллик шундай бир катталиқки, агар концентра-
ция ўрнига фаоллик киритилса, идеал системалар учун то-
пилган барча қонуниятлар (тенглама ва формулалар) реал
системалар учун ҳам катта аниқлик билан татбиқ этилиши
мумкин. Модданинг фаоллиги унинг концентрациясига,
ҳароратга ва ҳоказо хоссаларига боғлиқ функция бўлиб,
уни турли усуллар билан тажрибада аниқланади. Бу тушун-
ча фанга 1901 йилда Г.Н. Льюис томонидан киритилган.
Чексиз кичик концентрациядаги эритмаларда ионларнинг
фаоллик коэффициентлари бирга тенг ($f=1$). Юқори кон-
центрациядаги эритмалар учун f бирга тенг эмас, чунки
эритма концентрацияси ошганда ионлар орасидаги ўзаро
таъсир кучлари ортади ва f нинг қиймати камаяди. Эритма-
да катион ва анионларни бир-биридан ажратиш мумкин
эмас. Шунинг учун электролит фаоллигини анион ва кати-
оннинг фаолликлари асосида ифодалаш мумкин. Агар ка-
тион фаоллиги a_+^V бўлиб, анион фаоллиги a_-^V бўлса, элект-
ролитнинг ўртача фаоллиги a_{\pm} қуйидагича ифодаланади:

$a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}}$ ёки $a_{\pm} = \sqrt{\nu_{+} \cdot \nu_{-}} \cdot a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}}$ ва $f_{\pm} = \sqrt{\nu_{+} \cdot \nu_{-}} \cdot f_{+}^{\nu_{+}} \cdot f_{-}^{\nu_{-}}$ бу формулада $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$. Масалан, ош тузи NaCl учун $\nu_{+} = \nu_{-} = 1$.

Бинобарин, $\nu = 1 + 1 = 2$; $a_{\pm} = \sqrt{a_{+}^2 \cdot a_{-}^2}$ бўлади чунки NaCl куйидагича диссоциланади:



демак, бинар электролит учун ўртача фаоллик

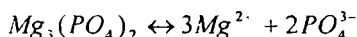
$$a_{\pm} = \sqrt{a_{+} \cdot a_{-}} \quad \text{ва} \quad f_{\pm} = \sqrt{f_{+} \cdot f_{-}}$$

яъни, ўртача геометрик қийматга эга.

$Mg_3(PO_4)_2$ эритмаси учун $\nu_{+} = 3$ ва $\nu_{-} = 2$. Бинобарин

$$\nu = 3 + 2 = 5 \quad a_{\pm} = \sqrt[5]{a_{+}^3 \cdot a_{-}^2}$$

чунки $Mg_3(PO_4)_2$ куйидагича диссоциланади:



Катион ва анион фаолликларини ҳисоблаш формуллари куйидагича:

$$a_{+} = \nu_{+} \cdot m_{+} \quad \text{ва} \quad a_{-} = \nu_{-} \cdot m_{-}$$

Бу ерда m_{+} ва m_{-} — катион ва анионнинг молял концентрацияси.

14-жадвалда бир неча электролит эритмаларининг 25° С даги ўртача фаоллик коэффициентлари келтирилган. Жадвалдан кўрамизки, электролитларнинг ўртача фаоллиги концентрация ортган сари камайиб боради.

14-жадвал

Баъзи электролитларнинг ўртача фаоллик коэффициентлари

Эритма моляллиги	Ўртача фаоллик				
	HCl	NaOH	NaCl	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,001	0,965	-	0,965	0,830	0,887
0,01	0,905	0,905	0,903	0,544	0,714
0,1	0,796	0,764	0,778	0,265	0,452
0,5	0,757	0,688	0,681	0,156	0,270
1,0	-	0,678	0,657	0,132	0,204

2. Ион кучи. «Фаоллик» тушунчаси киритилса-да, эритмалар хоссаларининг идеал ҳолатдан четланишини тавсифлаш фақат эмпирик асосда бажарилиб келди. Эритма концентрацияси ўрнига «фаоллик» олиниб, унинг қийматини тажрибада турли йўллар билан аниқланди, топилган қийматлар термодинамик формулаларга қўйилиб эритмаларнинг кимёвий потенциаллари, диссоциланиш константалари ва эритмаларнинг бошқа хоссаларига оид қийматлар ҳисоблаб чиқарилди. Лекин эритмаларда ионларнинг ҳатти-ҳаракатлари ҳақида то 1923 йилгача ҳеч қандай назарий тафаккурлар яратилмади. Кейинчалик эритмада ионларнинг куч майдони эритманинг турли хоссаларига қанчалик таъсир этишини тавсифлаш учун эритманинг ион кучи деган тушунча киритилди. Эритманинг ион кучи J ни ҳисоблаш учун ҳар қайси ионнинг молял концентрациясини ионнинг валентлиги квадратиغا кўпайтириб, бу кўпайтма йиғиндисини иккига бўлиш керак:

$$J = \frac{C_1 \cdot z_1^2 + C_2 \cdot z_2^2 + C_3 \cdot z_3^2}{2} \quad \text{ёки} \quad J = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot Z_i^2$$

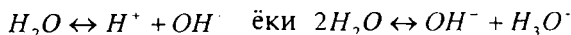
Бу ерда, C_1, C_2, C_3 —ионларнинг молял концентрациялари z_1, z_2, z_3 , ионларнинг валентликлари. Масалан, CaCl_2 нинг 0,01 молял эритмаси учун:

$$J = \frac{0,01 \cdot 2^2 + (2 \cdot 0,01) \cdot 1^2}{2} = 0,03$$

3. Г.Н.Льюис томонидан киритилган ион кучи қоидаси қуйидагича таърифланади: Маълум электролитнинг эритмадаги фаоллик коэффициентлари (f) фақат эритмадаги ионларнинг ион кучига (бошқача айтганда умумий концентрациясига) боғлиқ бўлиб, ионларнинг хилига боғлиқ эмас. Бу қоидага ион кучи 0,2 дан кичик бўладиган эритмаларгина бўйсынади. Ион кучи қоидасидан қуйидаги хулосани чиқариш мумкин: айрим ионларнинг фаоллик коэффициентлари (f_+ ва f_-) фақат эритманинг ион кучига боғлиқ бўлиб, ион кучлари бирхил бўлган эритмаларда (улардаги ионларнинг хилидан қатъий назар) бир хил қийматга эга бўлади.

3-§. Сувнинг электролитик диссоциланиши

Лабораторияда ишлатиладиган дистилланган сув ҳам етарли даражада тоза эмас. Унинг таркибида NH_4OH , H_2CO_3 ва бошқа моддалар бор. Унинг солиштирма электр ўтказувчанлиги $2 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ га тенг. Сув яхши тозаланганда унинг электр ўтказувчанлиги янада камаяди. Тоза сув олиш учун шиша идишлардан фойдаланиш мумкин эмас, чунки шиша таркибидаги силикат кислота тузлари сувда эриб, унинг электр ўтказувчанлигига таъсир кўрсатади. Энг тоза сув олишда платинадан ясалган қурилмалар ишлатилган ва сув сиртига ҳаво тегишига йўл қўйилмаган. Сувни қайта-қайта тозалаш натижасида электр ўтказувчанлиги 18°C да $3,84 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ бўлган тоза сув олинган (Кольрауш). Шу вақтга қадар электр ўтказувчанлиги бунга қараганда кичик бўлган сув олинган эмас. Демак, бу сувнинг электр ўтказувчан бўлишига сабаб унинг диссоциланишидир:



Сувни жуда кучсиз электролит деб қараб, унинг диссоциланиш константасини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (1.190)$$

Сувнинг электр ўтказувчанлигидан фойдаланиб, унинг диссоциланиш константасини ва диссоциланиш даражасини ҳисоблаб чиқарилади.

22°C да қилинган тажрибалар сувнинг диссоциланиш константаси

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

эканлигини кўрсатади.

Юқоридаги тенгламани $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}]$ шаклида кўчириб ёзайлик. Бу тенгламадаги сувнинг концентрацияси $[\text{H}_2\text{O}]$ қийматини, сувнинг диссоциланиш даражаси жуда кичик бўлгани учун ўзгармас қиймат деб қарасак бўлади: $[\text{H}_2\text{O}] = 1000\text{г}$ ёки $1000:18 = 55,56$ мол.

$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w$ кўпайтмани K_w билан белгилаймиз. У ҳолда, $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ёки $K_w = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$ бўлади.

K_w сувнинг ион кўпайтмаси деб аталади. K_w айна ҳароратда сувдаги H^+ ва OH^- ионларининг концентрацияси кўпайтмаси ўзгармас қиймат эканлигини кўрсатади. K_w нинг қиймати ҳарорат ўзгариши билан ўзгаради. K_w нинг қийматидан $22^\circ C$ да H^+ ва OH^- ионлари концентрацияларининг кўпайтмаси 10^{-14} га тенглигини кўрамыз. Демак, тоза сувда H^+ ионлари концентрацияси 10^{-7} га, OH^- ионларининг концентрацияси ҳам 10^{-7} мол/л га тенгдир. Нейтрал эритмаларда H^+ ва OH^- ионларининг концентрацияси 10^{-7} га тенг бўлади. Кислотали мухитда H^+ ионларининг концентрацияси 10^{-7} мол/л дан ортиқ, OH^- ионлариники эса 10^{-7} дан кам бўлади. Ишқорий мухитда, аксинча, OH^- ионларининг концентрацияси 10^{-7} дан ортиқ, H^+ ионлари концентрацияси эса 10^{-7} дан кам бўлади. Сувдаги ҳар қандай эритмада ҳам H^+ ва OH^- ионларининг кўпайтмаси 10^{-14} га тенг.

Сувнинг диссоциланиши эндотермик жараён бўлганлиги сабабли ҳарорат кўтарилганида унинг ионларга парчаланиши кучаяди, яъни K_w нинг қиймати ортади; масалан, $50^\circ C$ да $K_w = 5,66 \cdot 10^{-14}$, $100^\circ C$ да $K_w = 74 \cdot 10^{-14}$ га тенг.

4-§. Водород кўрсаткич (рН-шкала)

Барча ионлар ичида H^+ иони, тўғрироғи, гидроксоний иони (H_3O^+) катта аҳамиятга эга. Кўпчилик эритмаларда борадиган жараёнлар, хусусан, биологик жараёнлар учун водород ионларининг концентрацияси маълум қийматга эга бўлиши керак. Одатда бу қийматлар жуда кичик каср сонларга тенг бўлади. Шу сабабдан 1909 йилда Зёренсен, ҳисоблашларда қулайлик туғдириш мақсадида, водород ионлари концентрациясини ифодалаш учун янги бир катталик киритишни таклиф қилди. Бу катталик сифатида водород ионлари концентрациясининг манфий ўнлик логарифми олинди ва бу қиймат водород кўрсаткич ёки рН-шкала деб юритила бошлади:

$$pH = -\lg[H^+] \text{ ёки } [H^+] = 10^{-pH}$$

Демак, $H^+ = 10^{-2}$ бўлса, $pH = 2$ бўлади.

Агар эритмада кислота камайса, яъни водород ионларининг концентрацияси пасайса, рН қиймати ортади. Нейтрал мухитда $[H^+] = 10^{-7}$ мол-л бўлгани учун $pH = 7$ бўлади. Агар рН қиймати 7 дан кам бўлса, мухит кислотали, 7 дан ортиқ бўлса, мухит ишқорий бўлади.

Кучли кислотали, кучсиз кислотали, нейтрал, кучли ишқорий ва кучсиз ишқорий эритмалар учун қуйидаги рН-шкала мавжуд:

рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Кучли кислотали муҳит		Кучсиз кислотали муҳит			Нейт-рал муҳит	Кучсиз ишқорий муҳит		Кучли ишқорий муҳит					

Водород ионларининг концентрациясини аниқлашнинг жуда кўп усуллари бор. Бу усуллардан бири эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини аниқлашга асосланган. Эритманинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш натижасида, аввало, кислотанинг диссоциланиш константаси топилиб, сўнгра суюлтириш қонуни асосида водород ионларининг концентрацияси $[H^+]$ ҳисоблаб топилади.

Суюлтириш қонунига мувофиқ:

$$\alpha = \sqrt{k \cdot v} = \sqrt{\frac{k}{C}} \quad (1.191)$$

бу ерда C —кислотанинг умумий концентрацияси* Бу тенгламанинг иккала қисмини C га кўпайтирсак

$$\alpha \cdot C = C \sqrt{\frac{k}{C}} = \sqrt{k \cdot C} \quad (1.192)$$

*Ҳажм бирлигидаги эритмада бўлган кислота водородининг умумий миқдори кислотанинг умумий ёки аналитик, ёхуд титрланадиган концентрацияси деб аталади. лекин бундан ташқари, кислотанинг «фаол концентрацияси» ҳам бўлади ва уни кўпинча «фаол кислоталик» дейилади. Бу қиймат ҳажм бирлигидаги эритмада бўлган водород ионлари концентрацияси билан ўлчанади. Кислотанинг фаол концентрациясини топиш учун унинг аналитик концентрацияси C ни, диссоциланиш даражасига кўпайтириш керак. Фаол кислоталикни тажрибада аниқлаш учун одатдаги титрлаш усулидан фойдаланиб бўлмайди. шунинг учун бунни аниқлашда махсус усуллар $[H^+]$ қўлланилади. Улар қаторига водород ионлари концентрациясини колориметрик усулда аниқлаш, буфер аралашмалар ёрдами билан аниқлаш усуллари кириди.

ҳосил бўлади. α -С кўпайтмаси водород ионларининг концентрациясига тенг бўлгани учун:

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C} \quad (1.193)$$

ифодани оламиз. Бу мулоҳаза кучсиз кислоталарнинг суюлтирилган эритмаларигагина оиддир.

1-мисол. Сирка кислотанинг 0,1 н эритмаси учун $[H^+]$ ва рН ни тожайлик.

Маълумки, $K=1,86 \cdot 10^{-5}$ $C=0,1$ н, шунинг учун

$$[H^+] = \sqrt{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,36 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg[1,36 \cdot 10^{-3}] = 2,9$$

бўлади. Бу каби ҳисобларни бажаришда уч хонали логарифм жадвалидан фойдаланиш kifоя.

2-мисол. Эритмада $[H^+]=0,0036$ бўлса рН нечага тенг?

Ечиш. 0,0036 ни $3,6 \cdot 10^{-3}$ шаклида ёзиб, логарифмлаймиз:

$$pH = -\lg 3,6 \cdot 10^{-3} = -(\lg 3,6 - 3) = 2,4$$

бўлади. рН қийматидан $[H^+]$ ни ҳисоблаб топишда шуни эсда тутиш керакки, логарифм жадвалларида мусбат мантиссалар кўрсатилган. Шунинг учун аввало, ўнлик каср хонани мусбатга айлантириш керак.

3-мисол. Эритма учун рН=5,5 бўлса, $[H^+]$ нечага тенг? Ечиш.

$$pH = -\lg[H^+] \quad \text{ёки} \quad \lg[H^+] = -pH = -5,5$$

Бу соннинг бутун қисмини манфийлигича қолдириб каср хонасини мусбатга айлантирамиз. Бунинг учун бутун сонга -1 ва касрга +1 қўшамиз:

$$-5,5 = -5 + (-1) + (-0,5) + 1 = -6 + 0,5$$

Демак, -5,5 ўрнига -6+0,5 ни олдик. -6 га $\lg \cdot 10^{-6}$ ва 0,5 га $\lg 3,2$ тўғри келади. Демак, $[H^+]=3,2 \cdot 10^{-6}$ мол/л бўлади, гидроксил ионларининг концентрацияси эса:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{3,2 \cdot 10^{-6}} = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ мол/л} \quad \text{ёки} \quad 17 \cdot 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ г/л} = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ г/л дир.}$$

5-§. Водород ионлари концентрациясининг биологик аҳамияти

Маълумки, ҳар бир ион турли биологик жараёнларда алоҳида аҳамиятга эга, аммо водород ионлари бошқа ионлар орасида алоҳида ўрин тутаяди. Водород ионлари концентрацияси организм ички муҳитининг муҳим кўрсаткичларидан биридир. Масалан, одам қонининг рН-и 7,36 тенг. Мана шу қийматнинг сал бўлса ҳам ўзгариши инсон ҳаёти фаолиятида жуда катта салбий оқибатларни вужудга келтиради.

Турли ферментларнинг фаоллиги, шунингдек тўқималарда содир бўладиган биокимёвий жараёнлар рН қийматининг ўзгаришига жуда ҳам боғлиқ. Масалан, ошқозон ширасидаги пепсин рН 1,5-2,0 оралиғида фаоллик кўрсатади; крахмалнинг қандга айланиш жараёнини тезлатувчи птиалин (сўлак таркибига кирувчи) рН 6,7 бўлганда, деярли нейтрал муҳитда, катта фаоллик кўрсатади. Муҳитнинг рН ига қараб ферментлар турли реакцияларда турлича каталитик рол ўйнаши мумкин. Масалан, тўқима катепсинлари муҳити нейтралга яқин бўлган реакцияларда оксил ҳосил бўлиш жараёнини, кислотали муҳитда эса унинг парчаланишини тезлатади. Оптимал рН қийматининг бироз бўлсада ўзгариши, тажрибаларнинг кўрсатишича, ферментлар фаоллигини жуда пасайтириб юборади, баъзи ҳолларда ҳатто тўхтаиб ҳам қўяди, натижада организм ҳалок бўлади.

Водород ионларининг концентрацияси микроорганизмлар ҳаёт фаолиятида ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, дуккакли ўсимликлар илдизида атмосферадаги азотнинг ўзлаштириш жараёни бактериялар орқали тупроқ рН нинг 7,2 га яқин қийматларида содир бўлади. Бўғма микроби рН нинг 7,3-7,6 атрофидаги қийматларида, ичак микроби рН=6-7 да ривожланади.

Ўсимликларнинг тупроқдаги ҳар хил озуқа элементларидан фойдаланиши ҳам муҳитнинг рН ига боғлиқ. Масалан, академик Д.Н. Прянишниковнинг таъкидлашича, нитрат азоти (NO_3^-) ни ўсимликлар кучсиз кислотали муҳитда ($\text{pH} \approx 5$) да, аммиак шаклидаги (NH_4^+) азотни эса нейтрал муҳит ($\text{pH} \approx 7$) да яхши ўзлаштиради. Юксак ўсимликларнинг ҳам тупроқ рН ига бўлган муносабати турлича. Ҳар бир ўсимлик учун энг қулай муҳит керак бўлади. 15-жад-

валда қишлоқ хўжалигининг ҳар хил ўсимликлари учун оптимал рН қийматлари берилган.

15-жадвал

Ўсимликлар ривожланиши учун рН нинг оптимал қийматлари

Ўсимлик	рН қиймати		Ўсимлик	рН қиймати	
	Оптимал	Бўлиши мумкин		Оптимал	Бўлиши мумкин
Люпин	4-5	4-6	Бугдой	6-7	5-8
Картошка	5	4-8	Нохот	6-7	5-8
Сули	5-6	4-8	Беда	6-6,5	5-8
Жавдар	5-6	4-7	Лавлаги	7	6-8
Каноп	5-6	4-7	Жўхори	7	6-8

Кўрииб турибтики, қишлоқ хўжалик ўсимликлари тупроқнинг ишқорлигига қараганда кислоталигидан камроқ зарар кўрар экан.

Агрокимё соҳасидаги кўплаб изланишлар ва тупроқ микрофлораси реакцияси муҳити учун тупроқда қулай шароитлар яратишга қаратилган. Масалан, ўсимликлар ва баъзи фойдали микроорганизмлар учун зарарли бўлган тупроқдаги ортиқча кислотани ерга оҳақ (CaCO_3) солиш йўли билан камайтиради. Ерга гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ва темир купороси ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) солиш тупроқ эритмасидаги ортиқча ишқорни йўқотишга олиб келади.

Реакция муҳити техник биокимё соҳасида ҳам муҳим аҳамиятга эга. Масалан, озиқ-овқат саноатининг жуда кўп соҳаларида, гўшт ва сут саноатида, хусусан нон ишлаб чиқариш, пишлоқ, пиво, сут маҳсулотлари, хўл мева, сабзавотларни қайта ишлаш, чарм ва тамаки тайёрлаш ва шунга ўхшаш бошқа соҳалардаги технологик жараёнларни ва тайёр маҳсулот сифатини рН қиймати бўйича назорат қилиш катта аҳамиятга эга. Крахмал ва вино ишлаб чиқариш каби гидролиз саноатидаги ферментатив жараёнларнинг амалга ошишида ҳам муҳитнинг рН и таъсир қилади.

Водород кўрсаткич кимё технологиясида ҳам муҳим аҳамиятга эга. Хусусан рН таъсирида эрувчанлик, филтрланиш, қовушқоқлик, сирт таранглик, осмотик босим, бўкиш

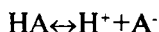
каби хоссалар ўзгариши мумкин. Шунинг учун ҳам рН ни ўлчаш нафақат биологиянинг ҳамма соҳаларида, балки кимё, агрокимё, тупроқшунослик, ўсимликлар ва ҳайвонлар физиологияси, микробиология, тиббиёт ва бошқа соҳаларда ҳам фанда, ҳам амалиётда ўз татбиғини топди.

6-§. Буфер эритмалар

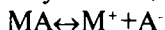
Кучли кислота ва ишқорларнинг маълум рН ли суюқ эритмаларини тайёрлаш, назарий жиҳатдан олганда, қийин эмас; лекин бундай эритмада рН жуда тез ўзгариб туради. Масалан, кислотанинг $pH=6$ бўлган эритмаси тайёрланган бўлса, бу эритмага идиш шишасидан ишқор эриб чиқиши сабабли, эритмада рН тезда 6 дан 8 га ўтади. Тоза сувда ҳам рН баъзи сабабларга кўра ўзгараверади (масалан, сув ҳаводаги CO_2 ни ютади).

Эритманинг ўз таркибидаги водород ионлари концентрациясини ўзгартмай туриш хусусияти эритманинг буферлиги дейилади. Буфер эритмаларни тадқиқ қилиш 1900 йилдан бошланиб, бу соҳада мукамал текширишлар олиб борилди.

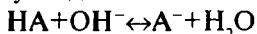
Кучсиз кислотанинг ёки кучсиз асоснинг эритмаси билан унинг тузи аралашмаси (масалан, лимон кислота эритмаси билан унинг натрийли тузи аралашмаси) жуда яхши буферлик хусусиятига эга эканлиги аниқланди. Бундай эритмаларни ҳосил қилиш учун кучсиз кислотага (ёки кучсиз асосга) шу модданинг тузларидан қўшиб аралашма тайёрланади. Масалан, сирка кислотага натрий ацетат ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$), борат кислотага бура ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) қўшиб ацетатли ва бурали буфер эритмалар тайёрланади. Буфер эритмани ташкил қилувчи компонентларнинг кучсизи ҳамма вақт юқори концентрацияда олинади. Амалда $CH_3COOH + CH_3COONa$ (ацетат буфер), $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ (фосфат буфер), $NH_4OH + NH_4Cl$ (аммиакли буфер), $H_2CO_3 + NaHCO_3$ (бикарбонатли буфер)лар кўп ишлатилади. Буферлик хусусиятининг моҳиятини тушуниш учун кучсиз кислота эритмаси билан унинг тузи аралашмасини кўриб чиқамиз. Кислотанинг диссоциланиши:



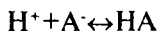
тенглама билан ифодаланади. Агар бу эритмага ўша кислотанинг тузи МА қўшилса, эритмада анионларнинг концентрацияси ортади, чунки туз яхши диссоциланади:



Натижада, кислотанинг диссоциланмаган молекулалари сони ортиб кетади. Бу билан эритманинг ишқорга қаршилик кўрсатиши кучаяди:



Анионлар концентрациясининг ортиши билан эритма водород ионларининг кўпайишига тобора кучли қаршилик кўрсатади:



Ихтиёримизда сирка кислота билан натрий ацетатдан иборат буфер эритма бор деб фараз қилайлик. Агар бу аралашмага бошқа кислота ёки ишқор қўшилса, буфер эритма дастлабки рН ини кам ўзгартиради. Энди, буфер эритмадаги водород ионлари концентрациясини ҳисоблаб чиқайлик. Сирка кислотанинг диссоциланиш константаси:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

бундан:

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH] \cdot K}{[CH_3COO^-]}$$

келиб чиқади. Эритмада диссоциланмаган молекулалар кўплигини эътиборга олиб $[CH_3COOH]$ ни кислотанинг умумий концентрациясига тенг деб қабул қиламиз:

$$[CH_3COOH] = C_0$$

CH_3COO^- —ионларининг концентрациясини туз концентрациясига бараварлаймиз. У ҳолда:

$$[H^+] = \frac{K \cdot [кислота]}{[туз] \cdot \alpha}$$

ёки $\alpha = 1$ бўлганда (бу ерда α -тузнинг диссоциланиш даражаси):

$$[H^+] = \frac{K \cdot [кислота]}{[туз]}$$

ёки

$$pH = -\lg K + \lg \frac{[туз]}{[кислота]}$$

келиб чиқади. Бу тенгламани ацетат-буфер эритма мисолида текшириб чиқайлик.

1. Эритмани суюлтириб кўрамиз. Маълумки, сирка кислота учун $K = 1,86 \cdot 10^{-5}$; аввал ацетат буфер эритма pH ини ҳисоблаймиз. Бунинг учун 0,1 нормал ацетат-буфер эритма оламиз. Бу эритмада $[CH_3COOH] = 0,1$ ва $[CH_3COONa] = 0,1$ бўлиб, диссоциланиш даражаси $\alpha = 0,79$. Бу эритма учун

$[H^+] = K \cdot \frac{[кислота]}{[туз] \cdot \alpha}$ формуладан фойдаланиб $[H^+]$ ни топамиз:

$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1 \cdot 0,79} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 4,6$$

Энди бу эритмани суюлтириб 0,01 н. эритмага айлантирамиз. Бу ҳолда $[CH_3COOH] = 0,01$; $[CH_3COONa] = 0,01$; $\alpha = 0,87$. Бу-

ларни $[H^+] = K \cdot \frac{[кислота]}{[туз] \cdot \alpha}$ формулага қўйиб, $[H^+]$ ни топамиз.

$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,01}{0,01 \cdot 0,87} = 2,14 \cdot 10^{-5}; \quad pH = 4,67$$

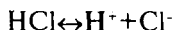
Эритмани яна суюлтириб 0,001 н. эритмага айлантира- миз. Бунда $[CH_3COONa] = 0,001$; $\alpha = 1$ бўлади. Буларни юқори- даги формулага қўйиб $[H^+]$ ни топамиз:

$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,001}{0,001 \cdot 1} = 1,86 \cdot 10^{-5}; \quad \text{бундан } pH = 4,73$$

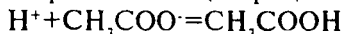
Демак, буфер эритма суюлтирилиши билан ундаги pH қиймати жуда оз ўзгаради.

2. Энди буфер эритмага кислота қўшиб кўрамиз. Бунинг учун яна 0,1 н. ацетат-буфер эритма оламиз. Бундай эрит- мада pH=4,6 бўлади. Энди бу эритмага шундай миқдорда HCl қўшамизки, эритмада HCl концентрацияси 0,01 н. бўлсин. Яна pH ни ҳисоблаб чиқарамиз.

Хлорид кислота кучли электролит бўлгани учун эрит- мада ионларга батамом ажралади:



Водород ионлари ацетат ионлари билан бирикиб, сирка кислота молекулаларининг концентрациясини оширади:



Бунинг натижасида ацетат кислота концентрацияси 0,11н. га етади, лекин CH_3COONa нинг концентрацияси 0,09

га тушиб қолади. Бу қийматларни $[\text{H}^+] = K \cdot \frac{[\text{кислота}]}{[\text{муз}] \cdot \alpha}$ формулага қўйиб, $[\text{H}^+]$ ни топамиз ($\alpha = 0,79$)

$$[\text{H}^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,11}{0,09 \cdot 0,79} = 2,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,55$$

Демак, буфер эритмага HCl қўшилганда ҳам водород ионларининг концентрацияси жуда оз ўзгаради.

Буфер эритмаларга ишқор қўшилганда ҳам уларда pH жуда оз ўзгаради, чунки бунда кучли ишқор кучсиз кислота билан қўшилиб туз ҳосил қилади.

Буфер эритмалардан водород ионларининг концентрациясини колориметрик усулда аниқлашда аналитик ва биокимёвий ишларда фойдаланилади.

Биологик жараёнлар муайян pH ли мухитда боради. Шунинг учун физиологик суюқликлар (масалан, сут, қон ва ҳоказолар) буферлик хусусиятига эга бўлади, шунингдек, тупроқда бикарбонат, фосфат ва бошқа моддалар борлигидан тупроқдаги эритмалар ҳам буферлик хоссасига эга. Табиий буферлардан ташқари, жуда кўп сунъий буферлар ҳам ишлатилади. Масалан, борат кислота + бура; лимон кислота + унинг натрийли тузи; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$; $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ сунъий буферлардир.

Эритманинг буфер кучини тавсифлаш учун буфер сифими деган тушунча қўлланилади. 1 л буфер эритмага қўшилганда эритманинг водород кўрсаткичини 1 га қадар ўзгартира оладиган кучли кислота ёки кучли асоснинг моль (эквивалент) миқдори буфер сифим деб аталади:

$$B = \frac{\text{ишқорнинг қўшилган миқдори (мол ҳисобида)}}{\text{pH}_1 - \text{pH}_0}$$

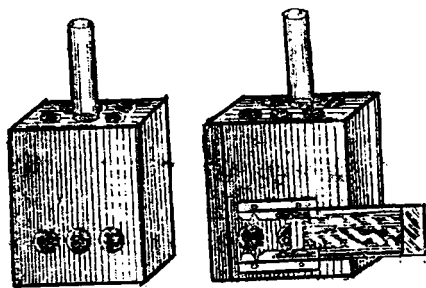
бу ерда, pH_0 —буфер эритманинг ишқор қўшилишидан илгариги водород кўрсаткичи, pH_1 —буфер эритманинг ишқор қўшилгандан кейинги водород кўрсаткичи, B —буфер сифими.

Маълумки, эритма реакциясига қараб, ўз рангини ўзгартирадиган органик моддалар индикаторлар деб аталади. Ҳар қайси индикаторнинг ўз диссоциланиш константаси бўлади. Шунга кўра, индикатор маълум рН да «кислотали» рангдан «ишқорий» рангга ўтади. Маълум рН ли эритмалардан фойдаланиб, ҳар қайси индикатор рангининг ўзгариши учун шкала тузиш, бу шкаладан фойдаланиб эса номаълум эритманинг водород кўрсаткичини топиш мумкин.

Индикаторлар ёрдами билан рН ни аниқлашга оид мисол келтирамиз.

Мисол. Водород кўрсаткичи номаълум эритма берилган. Эритма фенолфталеинни қизартиради (фенолфталеин ўз рангини рН 8,0-10 орасида бўлганда ўзгартиради), лекин бу эритмада тимолфталеин рангсизлигича қолади (тимолфталеин ўз рангини рН 9,4-10,6 орасида бўлганда ўзгартиради). Демак эритманинг водород кўрсаткичи 8,2 дан ортиқ, лекин 9,4 дан камдир.

Бу мисолда эритманинг водород кўрсаткичи тахминан аниқланди. Эритмаларнинг водород кўрсаткичини колориметрик усулда аниқ топиш учун бир неча нитрофенолдан иборат индикаторлардан фойдаланилади. Бу индикаторларнинг эритмалари барқарор бўлади. Шу сабабли, иш олдидан ҳар сафар янги



24-расм. Компаратор.

эритма тайёрлаш зарурияти қолмайди. Бир марта тайёрланиб, шишага солиниб қўйилган эритмадан ҳар сафар фойдаланиш мумкин. Эритмаларнинг рангини солиштириб кўриш учун, одатда, компаратор деб аталадиган асбоб ишлатилади.

Компараторнинг олти уяси бор (24-расм).

Биринчи ва бешинчи уяларга стандарт эритмалар солинган пробиркалар қўйилади. Учинчи уяга sinalадиган эритмадан 6 мл ва 1 мл индикатор солинган пробирка қўйилади, тўртинчисига-сув, иккинчи ва олтинчисига sinalадиган эритма солинган пробиркалар қўйилади.

7-§. Буфер системаларнинг биологиядаги аҳамияти

Тирик организмларда буфер системалар қон ва тўқималардаги рН ни ўзгартирмай сақлаб туради. Организм фаолиятидаги модда алмашишида кўп миқдорда кислота маҳсулотлар ҳосил бўлади. Масалан, одам организмида бир кеча кундуз давомида 20-30 л 1 н. ли кучли кислотага тенг бўлган миқдорда турли хил кислоталар ҳосил бўлади. Организмда содир бўладиган реакцияларнинг доимий сақланишини ундаги кучли буфер системалар таъминлаб туради. Одам организмида кўпроқ оқсилли, бикарбонатли ва фосфатли буферлар муҳим рол ўйнайди.

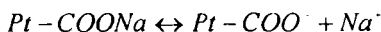
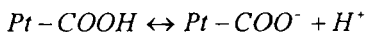
Қоннинг буфер аралашмаси NaHCO_3 ва CO_2 дан ташкил топган карбонатли ҳамда NaH_2PO_4 ва Na_2HPO_4 лардан ташкил топган фосфатли аралашмалардан иборат. Бикарбонатли буфер қонда жуда катта концентрацияда бўлади. Бикарбонатлар ва эриган CO_2 миқдорларини билган ҳолда қоннинг рН ини қуйидаги формула орқали аниқлаш мумкин:

$$pH = 6,11 + \lg \frac{[\text{бикарбонат}]}{[\text{CO}_2]}$$

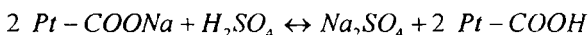
бу ерда: 6,11-қон учун характерли бўлган катталиқ; [бикарбонат]-бикарбонатнинг ҳажмий улушда ёки фоизда олинган концентрацияси; $[\text{CO}_2]$ -эриган эркин карбонат кислота концентрацияси. Бу формуладан амалиётда турли тиббий-биологик тадқиқотларда кенг фойдаланилади. Аммо қондаги энг кучли системалар бўлиб қон таркибидаги ҳамма буфер сифимнинг 75% ини ташкил қилувчи гемоглобин буферлари деб аталувчи системалар ҳисобланади. Бу буфер системаларнинг таъсири қуйидагича тушунтирилади. Модда алмашиши натижасида ҳосил бўладиган нордон маҳсулотлар гемоглобиннинг калийли тузи билан реакцияга киришиб уларнинг эквивалент миқдордаги калийли тузлари ва кучсиз органик кислоталар хусусиятига эга бўлган гемоглобин ҳосил қилади. Бу қонда кислотали муҳит ҳосил бўлишининг олдини олади.

Гемоглобин билан боғланган карбонат кислота, оқибат натижада ўпка орқали ҳавога чиқиб кетади, лекин қон рН ида ишқорий томонга силжиш бўлмайди, чунки бу жараёнда ҳосил бўлган оксигемоглобин гемоглобинга қараганда бирмунча нордонроқ.

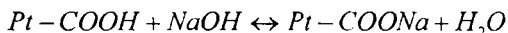
Организмдаги ҳужайралар рН ининг ўзгармасдан сақланишида оқсилли буфер деб аталувчи системанинг аҳамияти катта. Бу буфер протеин (Pt) ва унинг Na ёки K нинг кучли асоси билан ҳосил қилган туздан иборат. Унинг компонентларини қуйидагича тасвирлаш мумкин: Pt-COOH кам диссоциланадиган кислота, Pt-COONa унинг тузи:



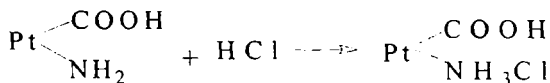
Водород ионларининг концентрацияси ошганда оқсил тузи кислоталар билан ўзаро таъсирлашиб жуда кам диссоциланувчи кислота ва нейтрал туз ҳосил қилади:



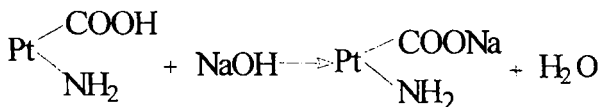
Ишқорлар билан таъсирлашганда кислота реакцияга киришади ва кучли асос ўрнига оқсилнинг кучсиз асосли тузи ҳосил бўлади:



Амфотерлиги туфайли ҳатто алоҳида оқсил молекуласи ҳам буферлик таъсирига эга, яъни кислота ва ишқорларни боғлаб олиб тузлар ҳосил қилиш хусусиятига эга:



Кўриниб турибтики, кучли кислота қўшилганда оқсилнинг кучсиз кислотали тузи ҳосил бўлади (протеин гидрохлорид). Ишқор қўшилганда эса оқсилнинг кучсиз асосли тузи ҳосил бўлишига олиб келади (натрий протеина1):



Шуни таъкидлаш керакки, ўсимликларнинг шираси ҳам мураккаб таркибли буфер эритмалардан иборат.

Тупроқ ва тупроқ эритмалари ҳам биологик эритмаларга ўхшаб маълум буферликка эга. Бунини қуйидаги тажрибадан кўрса бўлади. Агар нейтрал реакцияли тупроқдан 2 та намуна тортиб олиб (бири қумли, иккинчиси сотупроқли ердан), уларнинг иккаласига ҳам бир хил миқдорда 0,05 н. кислота қўшиб чайқатсак иккала эритманинг рН и бир хил

қийматга эга бўлмайди. Қумли тупроқ суспензиясининг рН и созтупроқли суспензияниқидан кичик бўлади. Демак, созтупроқли эритма қумли тупроқ эритмасига қараганда катта буферликка эга бўлгани учун мухитнинг кучли кислоталанишига тўсқинлик қилади.

Тупроқ қаттиқ фазасининг буферлиги, асосан икки-та омилга: тупроқ коллоидлари миқдори ва ютилган катионлар таркибига боғлиқ. Тупроқ коллоидларининг водород ионларини ютиш энергияси ва тупроқ коллоидларининг диссоциланиш даражаси ҳам катта аҳамиятга эга, чунки тупроқдаги органик моддалар асосан кучсиз кислоталардан иборат, улар маълум даражада тупроқ эритмасига келиб тушаётган водород ионларини боғлаб олиб тупроқнинг кислоталанишига қарши буфер таъсир кўрсатади. Тажрибаларнинг кўрсатишича айни тупроқ таркибида органик моддалар қанча кўп бўлса, унинг буфер таъсири шунча юқори бўлади.

Қишлоқ хўжалик тажрибалари шуни кўрсатадики, кучсиз буферли тупроқда мухит реакцияси физиологик нордон ва ишқорли ўғитлар солинишидан кескин ўзгариб кетиши мумкин. Яхши буферликка эга бўлган тупроқда эса бундай ҳодиса бўлмайди.

Саволлар ва машқлар

1. Аммоний сулфид, аммоний ацетат, аммоний бензоат, аммоний формиат гидролиз даражалари бу қаторда қандай тартибда ўзгаради?
2. Гидролиз даражаси нималарга боғлиқ?
3. Буфер эритмалар ҳақида нималар биласиз?
4. рН тушунчасининг «қулайликлари» ҳақида сўзланг. рН ни қандай аниқлаш мумкин?
5. «Буфер сиғим» нимадан иборат?
6. Нима учун электр ўтказувчанликни ўлчаш орқали кучсиз электролитларнинг ҳақиқий диссоциланиш даражасини «ўлчаш мумкин»-ку, кучли электролитларнинг фақат «кўринма» (зохирий) диссоциланиш даражасинигина аниқлаш мумкин?
7. Кислота ва асослар ҳақида қандай назариялар мавжуд?
8. Эритувчилар қандай синфларга бўлинади?

VII боб. Электрокимё

1-§. Электр ўтказувчанлик ҳақида умумий тушунчалар

Электр ўтказувчи барча моддалар биринчи тур ва иккинчи тур ўтказувчиларга бўлинади. Биринчи тур ўтказувчиларга барча металллар, графит, селен ва баъзи металлмаслар киради. Бу турдаги ўтказувчилардан электр токи ўтганда ҳеч қандай кимёвий ўзгариш содир бўлмайди, модда бир жойдан иккинчи жойга кўчмайди. Бундай ўтказувчиларда электр токи электронлар оқимидан иборат бўлади.

Иккинчи тур ўтказувчиларга сувда эритилган ёки сувоқлантирилган туз, кислота ва ишқорлар киради. Бу турдаги ўтказувчилар (ёки электролитлар) орқали ток ўтганда ионлар ҳаракат қилади.

Ҳар қандай ўтказгич электр токининг ўтишига қаршилик кўрсатади. Ўтказгич қаршилиги См^{-1} лар ҳисобида ўлчанади (См-Сименс). Ўтказувчанлик эса Сименслар (См) билан ўлчанади.

Модданинг электр ўтказувчанлиги деганда, унинг қаршилигига тескари қийматни тушуниш керак. Солиштирма электр ўтказувчанлик солиштирма қаршиликка тескари қийматдир:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (1.194)$$

бу ерда, κ -солиштирма электр ўтказувчанлик, ρ -солиштирма қаршилик.

Биринчи тур ўтказувчиларнинг электр ўтказувчанлиги ҳарорат ошганида камаяди; иккинчи тур ўтказувчиларники эса, аксинча, ҳарорат ошганида ортади.

Ом қонунига мувофиқ, электр занжирида ток кучи кучланишга мутаносиб бўлиб, қаршиликка эса номутаносибдир:

$$I = \frac{E}{R} \quad (1.195)$$

Ўтказгич қаршилиги (R) ҳам жисмнинг узунлигига тўғри, кўндаланг кесими юзига номутаносиб бўлади:

$$R = \rho \cdot \frac{\ell}{S} \quad (1.196)$$

бу ерда ρ —солиштира қаршилиқ. Солиштира қаршилиқ ўтказгич турига боғлиқ. Узунлиги $l_{см}$, кўндаланг кесими $1_{см^2}$ бўлган ўтказгич қаршилиги унинг солиштира қаршилиги деб аталади.

Қаршилиқ ўрнига унга тескари катталиқни, яъни ўтказувчанлиқни киритиш мумкин:

$$k = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{\ell} \quad (1.197)$$

Агар юқоридаги формулада $\frac{1}{\rho}$ ўрнига k ни қўйсақ

$$\frac{1}{R} = k \cdot \frac{S}{\ell} \quad (1.198)$$

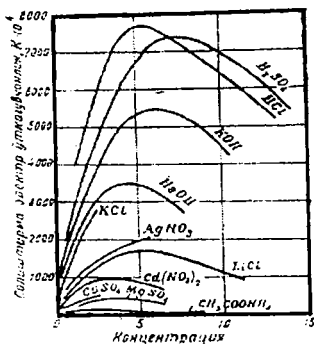
ёки $k = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S}$ ёки $k = \frac{C}{R}$ (1.199)

формуласини оламиз (бу ерда k —солиштира электр ўтказувчанлиқ). Бу формуладаги $C = \frac{\ell}{S}$ «идишнинг қаршилиқ

сиғими» деб юритилади (ℓ —электродлараро масофа, S —электрод сирти).

Бир-биридан $1_{см}$ масофада турган ва ҳар бирининг сирти $1_{см^2}$ бўлган икки параллел электродлар орасига жойлашган эритманинг электр ўтказувчанлиги айти электродлит эритмасининг солиштира электр ўтказувчанлиги дейилади ва $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ билан ифодаланади.

Эритмаларда ионларнинг мутлоқ ҳаракат тезлиги кичик бўлгани учун эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги металларникига қараганда кичик бўлади. Тоza суоқликларнинг солиштира электр ўтказувчанлиги жуда ҳам кичик. Масалан, $1_{см^3}$ тоza сувнинг электр ўтказувчанлиги $0,04 \cdot 10^6$



25-расм. Эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги билан концентрация орасидаги боғланишни кўрсатувчи диаграмма.

Бунинг сабаби шундаки, ҳажм бирлигидаги ионларнинг сони электролит миқдорининг ортиши билан ортиб боради, аммо юқори концентрацияда ионлар ўртасидаги тортишув кучлари катта бўлгани учун электролитнинг диссоциацияланиш даражаси камайиб кетади*. Шунинг учун солиштирма электр ўтказувчанлиги ҳам камаяди.

25-расмда 18°C да солиштирма электр ўтказувчанлик билан эритма концентрацияси орасидаги боғланиш кўрса-

*Эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги электролитнинг концентрациясига мутаносиб бўлиши керак, аммо амалда мутаносибликдан четга чиқиш кузатилади. Бунга сабаб, эритмада ионлар орасида таъсирнинг мавжудлигидир. Кучсиз электролит эритмасида кимёвий ўзаро таъсир сабабли молекулалар эритмада ионларга тўлиқ парчаланмайди. Бағамом ионларга парчаланган кучли электролит эритмаларида эса ионлараро кимёвий таъсир намён бўлади. Эритма электр ўтказувчанлигини баҳолашда ионлар концентрациясидан ва ионлар орасидаги ўзаро таъсирдан қатъий назар ўзида ўзгармас миқдордаги электр ташувчилар бўлса, эритма учун эквивалент (ёки моляр) электр ўтказувчанлик (λ_v) атамаси киритилган: $\lambda = \frac{\kappa}{C}$ бу ерда, κ — солиштирма электр ўтказувчанлик, C — концентрация.

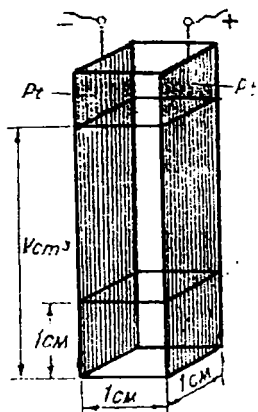
Эритма концентрацияси $\frac{c - экв}{l}$ лар билан ифодаланган бўлса, λ_v ни эквивалент электр ўтказувчанлик дейилади; агар концентрация $\frac{mol}{l}$ лар билан ифодаланса, λ_v ни моляр электр ўтказувчанлик дейилади.¹¹

тилган. Абсциссалар ўқига эритманинг моляр концентрацияси, ординаталар ўқига эса солиштирма электр ўтказувчанликнинг 10000 га кўпайтирилган қиймати қўйилган.

HCl , H_2SO_4 , KOH , NaOH ва LiCl эритмаларининг солиштирма электр ўтказувчанлиги концентрация ошганида аниқ максимумга етиши ва сўнгра пасая бошлаши расмдан кўриниб турибди. Электродларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги ҳароратнинг ортиши билан ортиб боради (металларники эса камаяди). Ҳарорат 1° ортганда кўпчилик электродларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги тахминан 2-2,5% ортади. Бунинг сабаби шундаки, сув иситилганда унинг қовушқоқлиги камаяди ва ионларнинг гидратланиши камаяди.

2-§. Моляр (эквивалент) электр ўтказувчанлик.

Бир мол модда учун ҳисобланган электр ўтказувчанлик



26-расм. Эритманинг солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлиги орасидаги боғлиниш.

ўша модданинг моляр электр ўтказувчанлиги дейилади. Уни λ билан белгиланади. λ ни қуйидагича тасаввур қилиш мумкин. Масалан, эритманинг электр ўтказувчанлиги ҳар қайси томони 1 см дан бўлган квадрат идишда аниқлансин. Идишнинг ён деворларидан икkitаси платинадан икkitаси шишадан ясалган бўлсин (26-расм). Бу идишга таркибида 1 мол (1 г-экв) электролити бўлган эритмадан 1 см^3 қуяйлик. Бундай ҳажмдаги эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлиги k га (солиштирма электр ўтказувчанликка) тенг бўлади, чунки бу ҳолда ҳар қайси электроднинг сирти 1 см^2 ва

улар орасидаги масофа 1 см дир.

Агар идишга эритмадан қуйилаверса, идишда суюқлик ҳажми кўпайган сари умумий электр ўтказувчанлик суюқ-

лик миқдорига мутаносиб равишда ортиб боради. Агар таркибида I мол ёки (I г-экв) электролит бор эритма идишга солинганда ҳажми V (ёки 1000 V мл) бўлса, айти ҳажмдаги суюқликнинг электр ўтказувчанлиги эритманинг моляр (эквивалент) электр ўтказувчанлиги λ_v ни кўрсатади. Шундай қилиб λ_v бир-биридан I см узоқда бўлган икки параллел электрод орасига солинган ва таркибида I мол ёки I г-экв электролит бўлган эритманинг электр ўтказувчанлигидир. У

$$\lambda_v = k \cdot V \cdot 1000 \text{ См} / \text{см}^2 \text{ г-экв ёки } V = \frac{1}{C} \quad (1.200)$$

эканлиги учун формула

$$\lambda_v = \frac{k \cdot 1000}{C} = \text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{мол} \quad (1.201)$$

шаклида ҳам ёзилади. Бу ерда λ_v —эквивалент электр ўтказувчанлик, V—суюлиш, яъни таркибида I г-экв модда бўлган эритманинг ҳажми, масалан, I нормал эритма учун V=I л, икки нормал эритма учун V=0,5 л ва ҳоказо.

Мисол. KCl нинг 0,1 н эритмаси учун V=10 л га, $\kappa=0,0112$ га тенг. Унинг эквивалент электр ўтказувчанлиги топилсин.

Ечиш. Агар бу эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлиги 0,0112 См·см⁻¹ га тенг бўлса, эквивалент электр ўтказувчанлик:

$$\lambda_v = k \cdot v \cdot 1000 \cdot \text{См} \cdot \text{см}^{-1} / \text{г-экв} = 0,0112 \cdot 10 \cdot 1000 = 112 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1} / \text{г-экв} \text{ бўлади.}$$

Эквивалент электр ўтказувчанлик СИ бирликларда См·м²/мол (экв)лар билан, солиштирма электр ўтказувчанлик См·м⁻¹ лар билан ифодаланади. У ҳолда λ_v билан κ орасидаги боғланиш:

$$\lambda_v = k \cdot v \quad (1.202)$$

формула билан ифодаланади. Бунда $v = \frac{1}{C}$ C—концентрация.

16-жадвалда баъзи электролитларнинг 298К даги ва сувли эритмаларининг моляр (экв) электр ўтказувчанликлари келтирилган.

Баъзи электролитларнинг сувдаги (298 Кда) эритмаларининг моляр (экв) электр ўтказувчанлиги

Эритма концентрацияси К мол /м ³	$\lambda_v \cdot 10^{-5}$ См·м ²					
	KCl	AgNO ₃	HCl	KOH	CH ₃ COOH	NH ₄ OH
1,0	98,3	67,8	301,0	184,0	1,32	0,89
0,1	112,0	94,3	351,0	213,0	4,60	3,3
0,01	122,4	107,8	270,0	228,0	14,3	9,6
0,001	127,3	113,2	377,0	234,0	41,0	28,0
0,0001	129,1	115,0	-	-	107,0	66,0

Бу боғланишдан кўришиб турибдики, кучли электролит (масалан, KCl) эритмасининг экв. электр ўтказувчанлиги суялтириш ортиши билан тезроқ ортади. Масалан, эритма 10000 марта суялтирилганидан кейин ортишдан тўхтайдди ва ўзгармас қиймат (λ_v) га тенг бўлиб қолади.

Кучсиз электролит (CH₃COOH) эритмасининг эквивалент электр ўтказувчанлиги эса суялтириш ортиши билан ортиб бораверади. Кучли электролит (масалан, NaCl) нинг жуда суялтирилган эритмаси учун эквивалент электр ўтказувчанлик концентрация ошганида Онзагер тенгламасига мувофиқ камайди:

$$\lambda_v = \lambda_x - (A + B \cdot \lambda_x) \sqrt{C} \quad (1.203) \quad (\text{Онзагер тенгламаси})$$

бунда C—эритма концентрацияси ($\frac{\text{мол}}{\text{л}}$ ҳисобида), A ва B—эритувчи турига ва ҳароратга боғлиқ константалар.

$$A = \frac{82,4 \cdot 10^{-4}}{(\varepsilon \cdot T)^{0,5} \cdot \eta} \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{мол}^{-1/2} \quad B = \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \text{мол}^{-1/2}$$

(бунда ε —муҳитнинг диэлектрик константаси; η —муҳит қовушқоқлиги; См—сименс).

Эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрация камайиши билан аввал тез, сўнгра секин ортиши 16-жадвалдан кўришиб турибди. Электролитик диссоциланиш назариясига мувофиқ, электролит эритмаларининг эквива-

лент электр ўтказувчанлиги эритманинг диссоциланиш даражасига мутаносибдир:

$$\lambda_v = C^1 \cdot \alpha \quad (1.204)$$

бу ерда, C^1 —мутаносиблик коэффициенти. Аррениус назариясига мувофиқ эритма чексиз суюлтирилган вақтда электrolит ионларга тамомила ажралиб кетади. Бу вақтда $\alpha=1$ ва демак $\lambda_x = C^1$ бўлади, яъни эритма чексиз суюлтирилганда эквивалент электр ўтказувчанлик максимум қийматга эришади. Ана шу ўтказувчанлик чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлик (λ_x) дейилади. Аррениус формуласи энди қуйидаги ифодага эга бўлади:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad (1.205)$$

бу ерда, λ_v —суюлтирилиши V бўлган эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги.

Электrolитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги ҳарорат ошганда ортади. Масалан, $0,01$ н KCl эритмасининг $20^\circ C$ даги эквивалент электр ўтказувчанлиги $127,3$ $См \cdot см^2$ га, 30° да эса $155,2$ $См \cdot см^2$ га тенг.

Эквивалент электр ўтказувчанлик тушунчаси фанга дастлаб Р.Э.Ленц томонидан киритилган.

Мисол. Оғирлик бўйича 70% H_2SO_4 га эга бўлган эритманинг $T=291K$ даги зичлиги $1,6146 \cdot 10^3$ $кг/м^3$ га, солиштирама электр ўтказувчанлиги $k=0,2157 \cdot 10^2$ $См \cdot м^{-1}$ га тенг. Шу эритманинг моляр (эквивалент) электр ўтказувчанлиги топилсин.

Ечиш. Моляр (эквивалент) электр ўтказувчанлик билан солиштирама электр ўтказувчанлик орасида $\lambda_v = k \cdot \nu = k \cdot \frac{1}{C}$

боғланиш борлиги туфайли энг аввал C ни ҳисоблаймиз:

$$C = \frac{d \cdot 0,7 \cdot 2}{M_{H_2SO_4}} = \frac{1,6146 \cdot 10^3 \cdot 0,7 \cdot 2}{98,08} = 23,046 \frac{К \cdot экв}{М^3}$$

$$\text{сўнгра } \lambda_v = \frac{k}{C} = \frac{0,2157 \cdot 10^2}{23,046} = 0,936 \text{ } См \cdot м^2 / К \cdot мол \text{ (экв)}$$

3-§. Ионларнинг электр ташиш сонлари

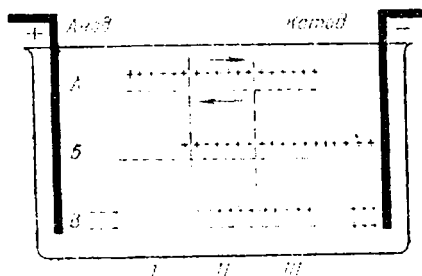
Катион ва анионларнинг ҳаракат тезликлари t_k ва t_a

бир-биридан катта фарқ ($0.0005-0.0030 \frac{\text{см}^2}{\text{Вольт.сек}}$) қилишини назарда тутиб ионларнинг ҳар қайси тури электрнинг қанча қисмини ташишда иштирок этишини билиш аҳамиятга эга. Бу соҳада:

$$n = \frac{t_k}{t_k + t_a} \quad \text{ва} \quad 1-n = \frac{t_a}{t_k + t_a} \quad (1.206)$$

катталиклар ташиш сонлари деб юритилади.

Агар электродлар орасидаги фазони катод фазо, анод фазо ва эритманинг ўрта қисми (ички қисми) деб аталувчи уч қисмга бўлсак, бу уччала қисмда эритма концентрацияси дастлаб (электр оқими ўтмасдан аввал) бир хил бўлади. 27-расмдаги А-ҳолат.



27-расм. Электр ташиш сонларини аниқлашга доир схема.

Анионларнинг мулоқ тезлиги катионларникидан уч марта ортиқ деб фараз қилсак, эритма орқали электр оқими ўтганида қуйидаги ҳодисалар рўй беради:

1. Электр оқими юборилганида, фараз қилайлик, катионлар қаторига қараганда анионлар қатори уч марта тез силжий бошласин. Шу вақтнинг

ўзида катод фазога фақат битта янги катион, анод фазога учта янги анион киради. (27-расмдаги Б ҳолат).

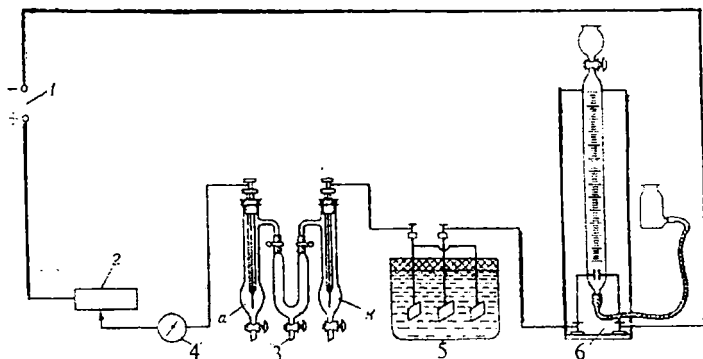
2. Шу вақтнинг ўзида (В ҳолатда) анод фазодан биттагина катион чиқиб кетали, катод фазодан эса учта анион чиқиб кетади (эритманинг ўрта қисмида концентрация ўзгармайди). Катод фазонинг ортиқча катионлари-катодда, анод фазонинг ортиқча анионлари-анодда зарядсизланади.

3. Оқибатда эритманинг уччала қисми ўзининг нейтраллигини сақлаб қолади, лекин электролитнинг концен-

трацияси анод ва катод фазоларда ўзгаради, анод фазодаги концентрация катод фазодаги концентрациядан фарқли бўлиб қолади (27-расмдаги В ҳолат). Катод фазода концентрация ўзгариши $\Delta C_{\text{кат}}$ ва анод фазода концентрация ўзгариши $\Delta C_{\text{анод}}$ ларни аниқлаб, ионларнинг электр ташиш сонларини топиш мумкин:

$$\frac{\Delta C_{\text{кат}}}{\Delta C_{\text{анод}}} = \frac{V_-}{V_+} \quad \text{ёки} \quad \frac{n}{1-n} = \frac{\Delta C_{\text{кат}}}{\Delta C_{\text{анод}}} \quad (1.207)$$

бу ерда n —анионнинг электр ташиш сони; $C_{\text{анод}}$ —анод фазода концентрациянинг камайиши; $1-n$ —катионларнинг электр ташиш сони ва $\Delta C_{\text{кат}}$ —катод фазода концентрация-



28-расм. Ионларнинг электр ташиш сонлари аниқланадиган асбоб схемаси.

1. Ўзгармас ток манбаи; 2-реостат; 3-ионларнинг ташиш сонини аниқловчи электролизер (а-анод идиш; к-катод идиш; 4-миллиамперметр; 5-мис кулонометр; 6-газ кулонометри).

нинг камайиши. Ионларнинг электр ташиш сонини тажрибада аниқлаш учун 3 қисмдан иборат шиша асбоб ишлатилади (28-расм). Асбобнинг уччала қисми тамомила бир-бирдан ажралган бўлади. Икки чеккадаги (электродлар туширилган) икки шиша идиш бир-бири билан U-симон най орқали бирлаштирилади.

Бу асбобдан дастлаб фойдаланган Гитторф эритма концентрациясини, ток ўтишидан аввал ва ток ўтгандан кейин, асбобнинг уччала қисмида аниқлаб, концентрациянинг ўзга-

риши уччала қисмида ҳар хил эканлигини топган. 17-жадвалда баъзи ионларнинг электр ташиш сонлари кўрсатилган.

17-жадвал

1 н. эритмада 18⁰Сда баъзи ионларнинг электр ташиш сони

Электролит	N	I-n
HCl	0,156	0,844
KCl	0,514	0,486
NaCl	0,637	0,363

HCl нинг 1 н. эритмасида хлор анионлари электрнинг 0,156 қисмини ташиб ўтказиши кўриниб турибди. Техникада ионларнинг бундай ҳаракати ноқулайлик туғдиради. Шунинг учун уни йўқотиш чоралари кўрилади.

4-§ Кольрауш қонуни

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги ҳароратга, ионлар концентрациясига, эритувчи хилига ва ионлар тезлигига боғлиқ. Кольрауш эритмаларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги ўзгармас ҳароратда (бир хил эритувчидан фойдаланиб) чексиз суюлтирилган эритмада ўлчанса, электр ўтказувчанлик ионлар тезлигигагина боғлиқ эканлигини кўрсатди.

Кольрауш таркибида ўхшаш ионлар бўлган электролит эритмаларининг эквивалент электр ўтказувчанликларини солиштириб кўриб қуйидаги қонунни таърифлади: айти ионнинг электр ўтказувчанлиги электролит таркибида шу ион билан бирикканлигига боғлиқ эмас, эритма чексиз суюлтирилганида электролитнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги анион ва катион ҳаракатчанликларининг йиғиндиси га тенг. Бу қонун қуйидаги тенглама билан ифодаланadi:

$$\lambda_x = \ell_a + \ell_k \quad (1.208)$$

Масалан, KCl эритмасининг (18⁰ да) чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлиги 129,8, NaClники эса 108,6. Улар орасидаги фарқ 129,8-108,6=21,2. Бу сон калий ва натрий ионларининг ҳаракатчанликлари

орасидаги айирмани кўрсатади. Иккинчи мисол: KNO_3 эритмасининг 18° да чексиз суьлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлиги 126,1 га, $NaNO_3$ ники эса 104,9 га тенг. Булар орасидаги фарқ яна 21,2 га тенг бўлди. Ионларнинг ҳаракатчанлиги уларнинг мутлоқ тезлигига мутаносибдир:

$$\ell_a = FU_a \quad \ell_k = FU_k \quad (1.209)$$

бу ерда, $F=96500$ кулон; U_k —катион тезлиги; U_a —анион тезлиги.

Энди Кольрауш қонунини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\lambda_x = F(U_k + U_a) \quad (1.210)$$

Агар Кольрауш қонуни ионларнинг электр ташиш сонини кўрсатувчи формула билан бирлаштирилса, ионларнинг ҳаракатчанлигини ҳисоблаш учун қуйидаги формулаларни чиқариш мумкин бўлади:

маълумки $\lambda_x = \ell_x + \ell_a$, $n_a = \frac{\ell_a}{\ell_a + \ell_k}$; $n_k = \frac{\ell_k}{\ell_a + \ell_k}$ эди.

Булардан $\ell_a = n_a \cdot \lambda_x$ ва $\ell_k = n_k \cdot \lambda_x$ формулалари келиб чиқади. Масалан, $AgNO_3$ эритмасининг $18^\circ C$ да чексиз суьлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлиги $\lambda_x = 115,6$. Иккинчи томондан $n_a = 0,534$ ва $n_k = 0,466$. Бундан: $\ell_a = 0,534 \cdot 114,6 = 61,2$; $\ell_k = 0,466 \cdot 115,6 = 53,9$. Бинобарин $\lambda_x = 61,2 + 53,9 = 115,1$ Сименс.

18-жадвалда баъзи ионларнинг $18^\circ C$ даги ҳаракатчанлиги кўрсатилган. Водород ва гидроксил ионларининг ҳаракатчанлиги бошқа ионларникига қараганда ортиқлиги жадвалдан кўришиб турибди.

Шунинг учун ҳам кучли кислота ва кучли ишқорлар электр токини ўз тузларига қараганда яхшироқ ўтказишади.

Ҳарорат кўтарилганда ионларнинг ҳаракатчанлиги ортади. Масалан, Na^+ ва Cl^- ионларининг ҳаракатчанлиги турли ҳароратларда қуйидаги қийматларга эга бўлади.

Ҳарорат, $^\circ C$	0	18	100
Na^+ нинг ҳаракатчанлиги	21,1	42,6	152,0
Cl^- нинг ҳаракатчанлиги	41,6	65,3	208,0

18°C да ионларнинг ҳаракатчанлиги, Сименс (См)

Катионлар	Ҳаракатчанлик	Анионлар	Ҳаракатчанлик
H ⁺	315,0	ОН ⁻	174,0
Na ⁺	42,6	Cl ⁻	66,3
K ⁺	63,5	NO ₃ ⁻	62,6
Ag ⁺	52,8	CH ₃ COO ⁻	35,0
1/2 Fe ²⁺	45,0	1/4 SO ₄ ²⁻	68,7
1/3 Fe ³⁺	61,0	MnO ₄ ⁻	53,5

Демак, ҳарорат кўтарилганда электролит эритмаларининг электр ўтказувчанлиги ҳам ортади.

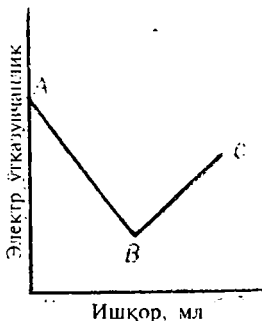
5-§. Электр ўтказувчанликнинг амалий аҳамияти

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги назарий жиҳатдангина аҳамиятга эга бўлиб қолмай, амалий жиҳатдан ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, оз эрийдиган тузларнинг эрувчанлигини аниқлаш, гидролиз даражасини ҳисоблаш каби муҳим масалалар электр ўтказувчанликни ўлчаш билан тез ҳал бўлади. Бу ерда амалда кўп қўлланиладиган кондуктометрлик титрлаш усули устида тўхтаб ўтайлик.

Ишлаб чиқариш шароитида кўпгина хомашё, тайёр маҳсулот, кислота ёки ишқорларни синаб кўриш лозим бўлади, лекин бу ҳолларда, баъзан кимёвий титрлаш усулларида фойдаланиш қийин бўлади, чунки эритма лойқа бўлганидан индикатор очиқ ранг кўрсатмайди. Ана шундай ҳолларда эритманинг электр ўтказувчанлигини ўлчаб тўғри натижа олиш мумкин бўлади. H⁺ ва ОН⁻ ионлари электр майдонида ҳамма ионларга қараганда тез ҳаракат қилади. Шунинг учун ҳам кислота ва асос эритмаларининг электр ўтказувчанлиги уларга мувофиқ келадиган тузларниқидан ортиқ бўлади.

НСI нинг жуда ҳам суюлтирилган эритмасини NaOH эритмаси билан титрлаш керак бўлиб қолди, деб фараз қилайлик. Маълумки, НСI эритмасининг эквивалент электр ўтказувчанлиги H⁺ ҳамда Cl⁻ ионларининг ҳаракатчанликлари йиғиндисига тенг:

$$\lambda_x = 315 + 65,3 = 380,3 \text{ См} \quad (\text{бунда } \ell_{H^+} = 315; \ell_{Cl^-} = 65,3)$$



29-расм. Кондуктометрик титрлаш.

Эритмага ишқор қўшилганда кислотанинг электр ўтказувчанлиги камаяди. Эритма батамом нейтралланганда унда, асосан, Na^+ ва Cl^- ионлари бўлади*. Бу ҳолда эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги $\lambda_x = 42,6 + 65,3 = 107,9$ бўлади. Агар ишқордан ортиқроқ қуйилса, эритманинг электр ўтказувчанлиги яна орта бошлайди. Демак, батамом нейтралланиш вақтида эритманинг электр ўтказувчанлик қиймати энг кичик (минимум) бўлади. Агар абсциссалар ўқиға мл

ҳисобида олинган ишқор миқдори, ординаталар ўқиға эритманинг электр ўтказувчанлиги қўйилиб, диаграмма тузилса, 29-расмда кўрсатилган икки чизиқ (AB ва BC) ҳосил бўлади. Бу чизиқлар бир-бири билан батамом нейтралланиш нуқтаси B да кесишади.

Бу усулда титрлаш учун индикатор ўрнида эритманинг электр ўтказувчанлигидан фойдаланилади. Шундай қилиб электр ўтказувчанликдан фойдаланиб титрлаш усули кондуктометрик титрлаш дейилади.

6-§. Электр ўтказувчанликнинг биологик аҳамияти

Одам ва ҳайвонлар организми тўқималаридаги электр ўтказувчанлик катта физиологик аҳамиятга эга бўлганлиги сабабли улар физиотерапияда кенг қўлланилади. Орқа мия суюқлиги, лимфа, ўт ва қоннинг электр ўтказувчанлиги юқори бўлиб, мускул, тери ости тўқималари ҳам электр токини яхши ўтказишади. Ўпка, юрак, жигар эса электр токини ёмон ўтказишади.

* Нейтрал эритмада H^+ ва OH^- ионларининг концентрацияси 22°C да 10^{-7} мол (ион)/л га тенг.

Скелет мушакларининг ҳаракатлари, юрак қисқаришлари, марказий асаб системаси ҳужайраларининг қўзғалиши ва сустраниш, импульсларнинг асаб толалари бўйлаб тарқалиши электр ҳодисалари билан содир бўлади.

Ҳужайра суюқликларига қараганда ҳужайралар орасидаги бўшлиқда бўладиган суюқлик токни яхши ўтказди, чунки ҳужайра қобиғи қўплаб ионларнинг ҳаракатига қаршилик қилади. Қобиқларда бир хил зарядли ионлар йиғилиши, уларнинг қўбланишига олиб келади. Булар тўқималар орқали ўтаётган ток кучини туташтиришдан 0,0001 сек ўтиши билан кескин (10-100 марта) камайишига олиб келади. Шунинг учун терининг электр ўтказувчанлигига асосан без йўллари, айниқса тер безлари борлиги сабаб бўлади.

Шундай қилиб, паст ўзгармас ва ўзгарувчан ток фақат ҳужайраларо оралиқ бўйлаб ўтади. Аксинча, юқори частотали ўзгарувчан ток учун ҳужайралар қобиғи кам қаршилик кўрсатади, чунки электр токи ҳаракатининг йўналиши тез ўзгарганда қобиқлар қўбланишга улгуролмайди. Ҳужайра пардалари бузилган ҳолларда тўқималарнинг электр ўтказувчанлиги ўзгармас ва ўзгарувчан ток учун бир хил бўлиб қолади.

Ўзгармас ток электродлари қўйилганда тўқималардаги ҳаракатчан бир валентли H^- , Na^+ ва K^+ ионлари катод остида тўпланиб концентрацияси ошади, бу эса икки валентли катионларнинг анод устида қўпайишига олиб келади. Натижада Na^+ ва K^+ ионлари катод атрофидаги ҳужайра қобиқларини бўшаштириб уларнинг ўтказувчанлигини кучайтиради. Бу ҳужайра ва тўқималарга одатдаги шароитларда ўта олмайдиган моддалар (масалан, катод остида терига суриладиган турли хил дори моддалар) ўтадиган бўлиб қолишига сабаб бўлади. Бундан ташқари катодга электроосмос туфайли келадиган сув атрофдаги тўқималарнинг бўкишига сабаб бўлади. Ҳужайра ичига кириб борувчи барча моддалар дастлаб уларнинг қўзғалувчанлигини оширади ва кейинчалик уни сусайтириб, ҳужайраларни парабиоз ҳолатига олиб боради. Анод яқинидаги Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионлари, аксинча, ҳужайра мембраналарини зичлаштиради, бу улардаги қўзғалувчанликнинг пасайиши билан амалга ошади. Ўзгармас ток қўбларини алмаштириб ионларнинг қайта тақсимланишига ва ҳужайралар дастлабки ҳолатининг тикланишига сабаб бўлади.

Физиотерапевтик даволашда тўқималар шикастланиши натижасида парабиотик ҳолатда бўладиган асаб функцияси-ни тиклаш учун катод қўйиш қўлланилади. Таъсирланган тўқималарнинг зўриқишини камайтириш учун аноддан фойдаланилади. Ионларнинг электр токи таъсирида қайта тақсимланиши мухит рН ини тубдан ўзгартиради, модда алмашинувини оширади, бу эса яллиғланиш жараёнларининг йўқолишига, регенерациянинг тезлашишига, чандиқларнинг сўрилиб кетишига ижобий таъсир кўрсатади.

7-§. Электр юритувчи кучлар. Электр оқимининг кимёвий манбалари

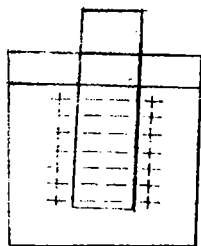
Кимёвий реакция натижасида электр энергияси ҳосил қиладиган, яъни кимёвий энергияни электр энергиясига айлантирадиган асбоблар гальваник элементлар деб аталади. Гальваник элемент тузиш учун бир-бирига тегиб турган (ёки бир-бири билан сифон орқали туташтирилган) икки электрод эритмасига икки хил металл туширилиб, уларнинг учлари ташқи занжир орқали бир-бирига уланади. Иккала электрод биргина металдан ясалган бўлиши ҳам мумкин; у ҳолда бир электродни суюлтирилган эритмага, иккинчисини концентранган эритмага тушириб, концентрацион гальваник элемент ҳосил қилинади.

Волта мис ва рух пластинкаларни сульфат кислота эритмасига тушириб, мисни рух билан туташтирганда электр токи ҳосил бўлди; электр тоқининг бу манбаи Волта элементи деб аталди.

Вольта элементининг электр юритувчи кучи дастлабки пайтда тахминан I вольтга етади. Сўнгра, бу элементнинг мусбат кутби бўлган мисда водород ажралиб чиқиши (қутбланиш) сабабли, унинг электр юритувчи кучи тезда пасайиб кетади.

Гальваник элементга Якоби-Даниэль таклиф қилган элемент мисол бўла олади. Бу элемент мис сульфат ва рух сульфат эритмаларига туширилган мис ва рух пластинкаларидан иборат.

Гальваник элементларда электр тоқининг ҳосил бўлиши ҳақидаги назариянинг мохияти қуйидагидан иборат: агар бирор металл парчаси сувга ботирилса, металл ионлари сувнинг кутбли молекулаларига тортилиши сабабли эрит-



30-расм. Қўш электр қават.

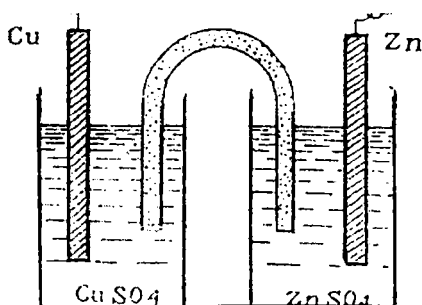
мага ўтабошлайди. Бунинг натижасида мусбат ионларининг бир қисмини йўқотган металл ортиқча электронларга эга бўлиб қолади ва манфий зарядланади, эритма эса мусбат зарядланади. Металлда ҳосил бўлган манфий заряд металлдан эритмага ўтган мусбат ионларни торта бошлайди; система мувозанат ҳолатига келади: вақт бирлиги ичида металлдан қанча ион эритмага ўтса, худди ўшанча ион эритмадан металлга ўтади. Металлдан эритмага ўтган ионлар эритманинг бутун ҳажмига баравар тақсимланмай, металлга тортилади ва металл сирти яқинида жойлашиб, қўш электр қават ҳосил қилади. (30-расм). Бунинг натижасида металл билан эритма орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади. Бу потенциаллар айирмаси металлнинг мувозанат потенциали деб юритилади. Мувозанат потенциалининг қиймати металл табиатига ва электрод туширилган эритмадаги ионлар концентрациясига боғлиқ бўлади. Эритмада ионлар концентрацияси юқори бўлса, катионларнинг металлдан ўтиши қийинлашади. Шу сабабли, ионлар концентрацияси ошганда, металл билан эритма орасидаги аввалги мувозанат ҳолати бузилиб, унинг ўрнига бошқа мувозанат юзага чиқади; металлдан эритмага ўтаётган катионлар сони камаяди, лекин мувозанат динамик характерга эга бўлганлиги учун вақт бирлиги ичида металлдан эритмага ўтган катионлар сони эритмадан металлга ўтган катионлар сонига тенг бўлиб қолади; натижада металлнинг манфий потенциали камаяди.

Электрод эритмадан олинганида қўш электр қаватни ҳосил қилган катионлар яна қайтадан металлнинг кристаллик панжарасига ўтади ва эритма электр жихатидан нейтрал бўлиб қолади.

Мусбат ва манфий электродлар орасидаги айирма шундаки, мусбат электрод эришган манфий мувозанат потенциал манфий электрод эришган манфий потенциалга қараганда кичикроқ бўлади. Шу сабабли бу икки металлни бири бири билан ўтказгич орқали уланганида, электродлар манфий электроддан мусбат электродга ўтади.

Электрод потенциалларнинг келиб чиқиши тўғрисидаги бу тасаввурлар ҳамма ҳоллар учун қўлланила олмайди. Баъзи металларнинг, масалан, платина ёки олтиннинг кристаллик панжараси жуда мустаҳкам тузилган бўлади. Унинг катионлари металдан чиқиб эритмага ўтолмайди. Шунинг учун бундай электродларни инерт ёки индеферент электродлар деб юритилади. Платина ўзига бошқа моддаларни, масалан, водородни адсорбилай олади ва бу ҳодиса электрохимё учун муҳим аҳамиятга эга.

Энди мисолимизга қайтиб Якоби-Даниэль элементини кўриб чиқайлик. Бу элементни тайёрлаш учун Zn пластинкаси $ZnSO_4$ эритмасига, Cu пластинкаси эса $CuSO_4$ эритмасига туширилади, сўнгра иккала эритма KCl ли сифон орқали бири бири билан туташтирилади. (31-расм). Агар мис электрод рух

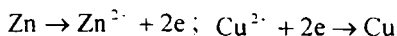


31-расм. Якоби-Даниэль
элементи.



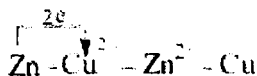
электрод билан бирлаштирилса, занжирда электр токи ҳосил бўлади. Рух $ZnSO_4$ эритмасига туширилганда рух манфий зарядланади. Шунинг учун рух билан мис бири-бирига уланганда электронлар рухдан мисга томон ҳаракат қилади. Якоби элементини схематик равишда қуйидагича ёзиш мумкин:

Электр токининг ўтиши натижасида, рух электрод атропофида Zn^{2+} ионларининг концентрацияси ортади, мис электрод атропофида эса, аксинча Cu^{2+} ионларининг концентрацияси камаяди, чунки рух эриб мис чўқади:



бу ерда e — электрон.

Агар икки тенгламани бир-бирига қўшсак, Якоби-Даниэль элементини борадиган реакциянинг тенгламасини ҳосил қиламиз:



Рух атомининг электронлар бериши, мис ионининг эса бу электронларни бириктириб олиши тенгламадан кўри-ниб турибди; бу ерда оксидланиш-қайтарилиш жараёни содир бўлади. Рух пластинкаси мис сулфат эритмасига туширилганда ҳам худди шу реакция содир бўлади. Лекин галваник элементда шу реакциянинг ўзи маълум ораликда вужудга келади. Бутун фарқ шундаки, мис сулфат эритма-сига рух атомларидан Cu^{2+} ионларига ўтади, шунинг учун бу электронларнинг ҳаракати тартибсиз бўлиб, реакция натижасида ажралиб чиққан энергия иссиқлик энергияси-га айланади; галваник элементда эса рух мис сулфат эрит-масига бевосита тегиб турмайди, электронлар рухдан чи-қиб, мис ионларига бориб етиши учун маълум йўлни (зан-жирнинг ташқи қисмини) ўтиши керак бўлади; энди улар тартибсиз ҳаракат қилмай, балки сим орқали тартибли ҳара-катланиб, электр токини вужудга келтиради.

Бошқа галваник элементлар ҳам худди Якоби-Даниэль элементи каби тузилган бўлади. Галваник элементларда ман-фий электрод сифатида ҳамма вақт фаоллиги ортиқроқ ме-талл ишлатилади; бу металлдан электронлар нофаол металл ионларига ўтади ва уларни нейтрал атомларга айлантиради. Элементнинг ишлаш жараёнида манфий электродни ташкил қилган атомлар эритмага ионлар ҳолида ўтиб туради, бунинг натижасида бу электрод секин-аста емирилиб боради.

Якоби-Даниэль элементи маълум электр юритувчи кучга эга. Агар бу элементга ташқаридан бошқа электр манбаи уланиб, ток юборилса, ташқи электр юритувчи куч Якоби элементининг электр эритувчи кучига барабарлашганда занжирда ток бўлмайди, системада мувозанат ҳолатига яқин ҳолат қарор топади. Агар ташқи электр юритувчи куч чек-сиз кичик камайтирилса, элемент ток бера бошлайди. Шу-нингдек, ташқи электр юритувчи куч чексиз кичик қий-матга кўпайтирилса, Якоби-Даниэль элементидан ток ўта бошлайди: мис эрийди, рух чўкади, яъни элементнинг ишлаш жараёнига тескари жараён содир бўлади.

Тескари йўналишда ток берилганда тескари реакция борадиган галваник элементлар қайтар элементлар деб юритилади. Якоби-Даниэль элементи қайтар элементдир.

Нернст галваник элементлар назариясини термодина-мика қонунлари асосида кўриб чиқиб, металл билан эрит-

ма орасида вужудга келадиган потенциаллар айирмаси шу металл ионларининг эритмадаги концентрациясига ва ҳароратга боғлиқ эканлигини кўрсатди. Бу боғланиш қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C_0} \quad (1.211)$$

бу ерда n —металл ионга айланганда металлдан ажралиб чиқадиган электронлар сони (бу сон металлнинг валентлигига тенг); C —эритманинг концентрацияси; C_0 —шу металлнинг табиатига боғлиқ бўлган катталиқ; F —Фарадей сони (96500 кулон); R —газ константаси (8,31 Ж/градус·мол); T —мутлоқ ҳарорат; \ln —натурал логарифм ($\ln X = 2,303 \lg X$)

Бу тенгламани:

$$E = 2,303 \frac{RT}{nF} \ln C - 2,303 \frac{RT}{nF} \ln C_0 \quad (1.212)$$

шаклида ёзиш мумкин. Бунинг иккинчи ҳадини E_0 билан белгилаймиз:

$$E_0 = -2,303 \frac{RT}{nF} \lg C_0 \quad (1.213)$$

у вақтда Нернст формуласи қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$E = E_0 + 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \lg C_0 \quad (1.214)$$

Агар $C=1$ бўлса, $E=E_0$ бўлади; демак металл ионларининг концентрацияси (ёки фаоллиги) 1г-ион/л га тенг бўлган тузи эритмасига туширилса, металлнинг потенциали E_0 га тенг бўлади. E_0 -металлнинг стандарт ёки нормал потенциали деб аталади. Стандарт потенциал ҳар қайси металлнинг ўзига хос катталиги бўлиб, ўша металл табиатига, унинг ион ҳолида эритмага ўтиш хусусиятига боғлиқдир.

Агар икки металл ва икки электролит эритмасидан иборат гальваник элементнинг электр юритувчи кучи ҳисоблаб топилмоқчи бўлса, иккинчи металл потенциали учун ҳам худди юқоридагига ўхшаш ифодани ёзамизда, бир металлнинг потенциалидан иккинчи металлнинг потенциалини айириб ташлаймиз:

$$E = E_1 - E_2 = E'_0 - E''_0 + 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (1.215)$$

бу ерда C_1 —биринчи металл тузи эритмасининг концентрацияси; C_2 —иккинчи металл тузи эритмасининг концентрацияси; E'_0 —иккинчи металлнинг стандарт потенциали; E''_0 —биринчи металлнинг стандарт потенциали;

Агар Нернст формуласидаги барча ўзгармас коэффициентларни сон қийматлари билан алмаштирсак:

$$E = E'_0 - E''_0 + \frac{8,31 \cdot 2,303 \cdot T}{96500 \cdot n} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (1.216)$$

ёки

$$E = E'_0 - E''_0 + \frac{0,0002 \cdot T}{n} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (2.217)$$

формула ҳосил бўлади.

Ҳарорат 25°C бўлса, Нернст формуласи қуйидагича ёзилади:

$$E = E'_0 - E''_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (1.218)$$

Нернст формуласи Zn/ZnSO_4 электрод учун:

$$E_1 = \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}] + E_{\text{Zn}}^0 \quad (1.219)$$

шаклида ёзилади; Cu/CuSO_4 электрод учун эса:

$$E_2 = \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] + E_{\text{Cu}}^0 \quad (1.220)$$

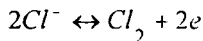
бўлади. Галваник элементнинг электр юритувчи кучи E_2 билан E_1 орасидаги айирмага тенг. Якоби элементи учун бу айирма қуйидагича топилади:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} + (E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0) \quad (1.221)$$

Электродлар асосан икки турда бўлади: биринчи тур электродлар, иккинчи тур электродлар. Улар қуйидаги шаклларда мавжуд. Газ электродлар, амалгамали электродлар, оксидланиш-қайтарилиш электродлари, шиша электродлари ва ҳоказо. Биринчи тур электродларнинг потенциали электрод реакциясида иштирок этадиган элементнинг бошқа-бошқа оксидланиш даражалардаги шакллари концентрациясига боғлиқ бўлади. Улар жумласига потенциаллари металл ионлар ва металлмас ионлар концентрацияларига боғлиқ бўлган электродлар киради. Металл ионли электродлар катионларга нисбатан қайтар электродлар дейилади. Металмас ионли электродлар эса анионларга нисбатан қайтар электродлар дейилади.

Иккинчи тур электродларда металл сиртини унинг ёмон эрийдиган бирикмаси, масалан, хлориди ўрайди ва албатта бир номли аниони бўлган яхши эрувчи электролит эритмаси бўлади. Масалан, металл сифатида симоб, ёмон эрувчи бирикма сифатида-каломел Hg_2Cl_2 ва яхши эрувчан электролит сифатида KCl хизмат қилиши мумкин.

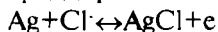
Газ электродларда электрод реакция газлар иштирокида содир бўлади. Газ электрод учун водород электрод мисол бўла олади; хлор электрод ҳам газ электроддир. Уни тайёрлаш учун платина электродни хлор ионлари эритмасига ботириб, суюқликка доимо хлор гази юбориб турилади. Электрод жараёни:



дан иборат. Бу электроднинг $25^\circ C$ даги стандарт потенциали 1,395 В.

Кислород электродда платина электродни электролит эритмага ботириб, суюқлик орқали кислород ўтказиб турилади. Электрод жараёни: $2H_2O + O_2 + 4e \leftrightarrow 4OH^-$ дан иборат. Кислород электроднинг $25^\circ C$ даги стандарт потенциали 1,23 В. Кислород электрод анионларга нисбатан қайтар электроддир. Унинг $pH=14$ даги потенциали 0,401 В.

Кумуш-кумуш хлорид электрод-сирти кумуш хлорид AgCl билан қопланган ва Cl^- ионлари бўлган эритмага ботирилган кумуш электроддир. Унинг электрод жараёни:



дан иборат.

Унинг стандарт потенциали 25°C да $0,22\text{В}$ га тенг.

Амалгамали электродлар. Бу электродларда электрод материали сифатида бирор металлнинг симобдаги қотишмаси олинади-да, уни шу металл тузи эритмасига ботирилади. Мисол тариқасида кадмий амалгамасининг кадмий тузи эритмасига туширилган электродини кўрсатиш мумкин. Унинг потенциали кадмийнинг амалгамадаги ва эритмадаги концентрацияларига боғлиқ бўлади.

Амалгамали электродлар полярографияда ва галваник элементларда кенг қўлланилади.

Оксидланиш-қайтарилиш электродлари тайёрлаш учун бирор элементнинг оксидланган ва қайтарилган ионлари бўлган эритмага платина электрод туширилади. Электрод реакцияларда H^+ , OH^- ионлар ва сув иштирок этади. Масалан, Fe^{3+} ва Fe^{2+} ионлари бўлган эритмага платина туширилади. Платина электродда потенциалнинг пайдо бўлишига сабаб шуки, $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ тенгламага мувофиқ Fe^{3+} ва Fe^{2+} дан иборат системага электронлар бериш билан мувоzanатни ўнгга, электронлар олиш билан чапга силжитиш мумкин. Агар платина сиртида Fe^{3+} ионлар мўл бўлса, темир ўзига электронлар олиб Fe^{2+} га қадар қайтарилади. Электрод бу электронларни йўқотгани учун мусбат зарядланади. Аксинча, агар Fe^{2+} ионлар мўл бўлса, электрод манфий зарядланади. Ҳосил бўлган потенциал қиймати

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (1.222)$$

тенглама билан ифодаланади

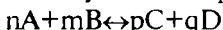
Шиша электроди-бош қисми юмалоқ ёки текис шаклга эга бўлган $0,01-0,001$ мм қалинликдаги шиша найча; уни ўзгармас рН ли электролит эритма билан тўлатиб эритмага металл сим туширилади. Сўнгра шиша электрод синаладиган (рН номаълум) эритмага ботирилади. Шиша парданинг

(мембрананинг) ички ва ташқи сиртларида ион алмаши- ниш жараёнлари содир бўлиши натижасида мембран потен- циал юзага келади. Синаладиган эритмага ҳам металл сим туширилган бўлади. (Кўпинча ички ва ташқи эритмалар учун кумуш-кумуш хлорид электроддан фойдаланилади). Мемб- ран потенциал қиймати ички ва ташқи эритмалардаги во- дород ионлар концентрациясига (фаоллигига) боғлиқ.

Шиша электродлар назариясини Б.П.Никольский ярат- ган. Шиша электродлар турли (айниқса оксидловчи ва иф- лос) эритмаларнинг рН ларини ўлчашда кенг қўлланилади. Ундан рН=0 дан рН=12 гача фойдаланиш мумкин.

8-§. Галваник элементнинг электр юритувчи кучи ва реакциянинг мувозанат константаси

Галваник элементда борадиган кимёвий реакциянинг изо- термик тенгласидан фойдаланиб, э.ю.к. билан электролит- лар концентрациялари (аниқроқ айтганда фаоликлари) ора- сидаги боғланишни топиш мумкин. Агар галваник элементда:



реакция содир бўлса, системада эркин энергиянинг ўзгари- ши қуйидаги изотермик тенглама билан ифодаланadi:

$$-\Delta F = RT \ln K_C - RT \ln \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^n \cdot C_B^m} \quad (1.223)$$

Бу тенгламадаги $-\Delta F$ ўрнига nFE ни қўйсақ, E учун қуйи- даги тенгламани оламыз:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_C - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^n \cdot C_B^m} \quad (1.224)$$

Агар $\frac{RT}{nF} \ln K_C$ ни E^0 билан белгиласак:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^n \cdot C_B^m} \quad (1.225)$$

келиб чиқади. Бу тенглама электрокимё масалаларини ҳал қилишда ниҳоятда катта аҳамиятга эга; чунончи у мувоза-

нат константасини аниқлашга имкон беради. Агар $\frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^n \cdot C_B^m} = 1$

бўлса, $E = E^0$ бўлади. E^0 —галваник элементнинг стандарт (ёки нормал) электр юритувчи кучи номи билан юритилади. E^0 нинг қиймати реакциянинг мувозанат шароитига мувофиқ келади:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_C \quad (1.226)$$

Мисол. Қалай ва қўрғошин электродларидан тузилган $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+} // \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ галваник элементнинг стандарт электр юритувчи кучи 25°C да 0,014 вольтга тенг.



реакциянинг мувозанат константаси топилин.
Ечиш.

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_C$$

тенгламадан фойдаланамиз:

$$0,014 = \frac{8,316 \cdot 298,1 \cdot 2,303}{2 \cdot 96500} \lg K_C = 0,026 \lg K_C$$

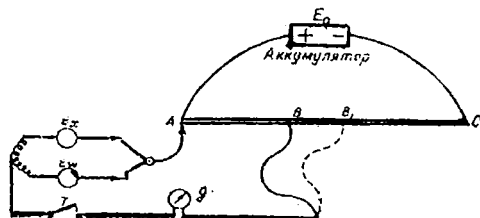
ёки

$$K_C = \frac{C_{\text{Sn}^{2+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}}} = 2,97$$

9-§. Галваник элементларнинг электр юритувчи кучини ўлчаш усули

Галваник элементнинг ҳақиқий электр юритувчи кучини элемент орқали ток ўтмай турган вақтдагина, яъни мувозанат ҳолатга яқин шароитдагина тўғри аниқлаш мумкин. Галваник элементнинг электр юритувчи кучини ўлчаш учун компенсация усулидан фойдаланилади, чунки бу усул юқорида кўйилган талабга жавоб беради.

Бу усулда электр юритувчи кучи ўлчанадиган элемент электр юритувчи кучи маълум бўлган бошқа бир элемент би-



32-расм. Галваник элементларнинг электр юритувчи кучини ўлчаш схемаси: q -галванометр; T -калит; AC -Уитстон кўприги; E_x -электр юритувчи кучи ўлчанадиган элемент.

лан қарама-қарши уланади (32-расм). Уитсон кўпригининг контакти у ёқ-бу ёққа сурилиб, компенсация нуқтаси топилади (компенсация нуқтасида галванометр нолни кўрсатади).

Компенсация вақтида A ва B нуқталари орасида аккумулятор томонидан вужудга келтириладиган

потенциаллар айирмаси галваник элементнинг электр юритувчи кучига баравар бўлади.

Уитстон кўприги қоидасига мувофиқ: $E_x : E = AC : AB$;

$$E = \frac{E_a \cdot AB}{AC} \quad (1.227)$$

бўлади. Демак, аккумуляторнинг электр юритувчи кучи аниқ қийматга эга бўлгандагина, галваник элементнинг электр юритувчи кучини тўғри аниқлай оламиз. Лекин аккумуляторнинг электр юритувчи кучи ўзгариб туриши мумкин. Шунинг учун амалда махсус нормал элементлар ишлатилади. Амалда нормал элемент сифатида Вестон таклиф қилган кадмий элемент ишлатилади. Вестон элементи ёрдами билан галваник элементларнинг электр юритувчи кучини аниқлаш учун, аввало, Вестон элементига, сўнгра sinalадиган галваник элементга оид компенсация нуқталари топилади.

Масалан, E_w -Вестон элементининг электр юритувчи кучи бўлсин. Вестон элементига оид компенсация тенгламаси:

$$E_x : E_w = AC : AB \quad (1.228)$$

шаклида ёзилади. Sinalадиган галваник элемент учун

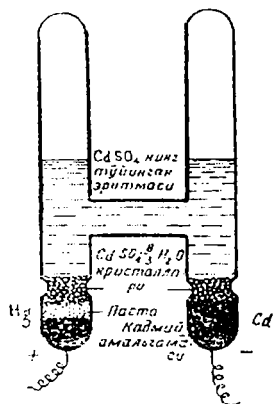
$$\frac{E_a}{E_x} = \frac{AC}{AB_I} \text{ бўлади. Бундан:}$$

$$E_x = \frac{E_w - AB_I}{AC} \quad (1.229)$$

келиб чиқади.

10-§. Вестон элементи

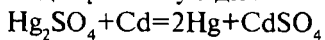
Нормал Вестон элементи икки пробиркадан иборат бўлиб, улардан бирига кадмий амалгамаси ва $CdSO_4 \frac{8}{3} H_2O$



33-расм. Вестон элементи.

кристаллари, иккинчисига эса симоб ва Hg_2SO_4 пастаси солинади (33-расм). Иккала пробирка устига $CdSO_4$ нинг тўйинган эритмаси қуйилади. Пробиркалар бири-бири билан ингичка най орқали туташтирилади.

Вестон элементида электр энергияси қуйидаги реакция натижасида ҳосил бўлади:



Вестон элементининг электр юритувчи кучи $20^{\circ}C$ да 1,0183 вольтга тенг. Унинг электр юритувчи кучи ҳароратнинг кўтарилиши билан оз ўзгаради:

$$E_w = 1,0183 + 0,000046(t - 20)$$

Элемент ишлаётган вақтда ҳам унинг электр юритувчи кучи ўзгармайди. Шу сабабдан Вестон элементи ЭЮК ларни компенсация усулида аниқлаш учун эталон сифатида қўлланилади.

11-§. Электрод потенциаллар. Стандарт электрод потенциаллар

Юқорида таъкидланганидек, Нернст галваник элементлар назариясини термодинамик қонунлар асосида кўриб чиқиб, металл билан эритма орасида вужудга келадиган потенциаллар айирмаси шу металл ионларининг эритмасидаги концентрациясига ва ҳароратга боғлиқ эканлигини аниқлади. Бу боғланиш қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$E = \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{C}{C_0} \quad (1.230)$$

бу ерда n —металл ионга айланганда металл атомидан ажралиб чиқадиган (электрохимёвий жараёнда иштирок этадиган) электронлар сони (бу сон металлнинг валентлигига тенг); C —эритманинг концентрацияси; C_0 —шу металлнинг табиатига боғлиқ бўлган катталиқ; F —Фарадей сони (96500 кулон); R —газ константаси; T —мутлоқ ҳарорат; \ln —натурал логарифм ($\ln x = 2,303 \lg x$).

Бу тенгламани:

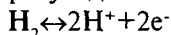
$$E = 2,303 \frac{RT}{n \cdot F} \lg C - 2,303 \frac{RT}{n \cdot F} \lg C_0 \quad (1.231)$$

шаклида ёзиш мумкин. Бунинг иккинчи ҳадини E_0 билан белгилаймиз. У ҳолда Нернст формуласи қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$E = E_0 + 2,303 \frac{RT}{n \cdot F} \lg C \quad (1.232)$$

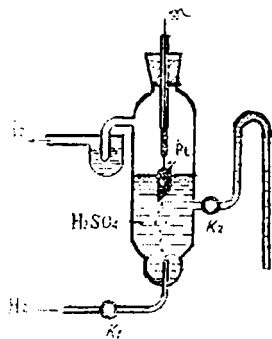
Агар $C=1$ бўлса, $E=E_0$ бўлади. Демак, металл ионларининг концентрацияси (ёки фаоллиги) 1 г-ион/л га тенг бўлган туз эритмасига металл туширилса, шу металлнинг потенциали E_0 га тенг бўлади. E_0 -металлнинг стандарт (нормал) электрод потенциали деб аталади.

Ҳозирча электрод потенциалларининг мутлоқ қийматини бевосита ўлчаш мумкин бўлмаганидан уларнинг қийматларини бирор бошқа электрод потенциали билан солиштириб топилади. Шу мақсадда халқаро миқёсда водород потенциали «нол» деб эталон сифатида қабул қилинган. Водород электрод тайёрлашда платинанинг газ ҳолатидаги водородни ютиш қобилятидан фойдаланилади. Бунда водородни ўзига ютган платина (ёки платина сим) худди «водород таёқча» бўлиб қолади; бу электрод таркибида водород ионлари бўлган эритмага туширилганда қуйидаги мувозанат жараён содир бўлади:

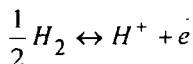


Водород электрод схемаси 34-расмда кўрсатилган.

Таркибида водород ионлари бўлган эритмага платина пластинка тушириб, эритма орқали водород газни юборилади. Водород жуда тоза бўлиши керак. Яхшиси ишқор эритмаси солинган сувни электролиз қилиш орқали водород олиб, уни тозалаб, платина пластинкага юбориш лозим. Водород электрод: $2\text{H}^+(\text{H}_2/\text{Pt})$ кўринишида ифодаланади.



34-расм. Водород электрод.



Нернст тенгламасини татбиқ этиб водород электрод потенциалнинг ифодаси 20°C да қуйидагича ёзилади:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{1} \lg[H^+] \quad (1.233)$$

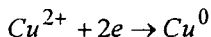
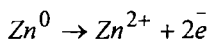
Бу ерда E^0 —водород ионлари концентрацияси 1 мол/л бўлган эритмага бир атмосфера босимдаги водород юборилганда ҳосил бўладиган потенциал; $[H^+]$ —водород ионлари концентрацияси.

Стандарт водород электрод потенциали (юқорида айтилган сабабга кўра) $E^0=0$ эталон сифатида қабул қилинган. Барча бошқа электрод потенциаллар қиймати стандарт водород электрод потенциалига нисбатан ўлчанади. Якоби элементи мис сульфат эритмасига туширилган мис пластинка ва рух сульфат эритмасига туширилган рух пластинкадан иборат бўлиб, иккала эритма бир-бири билан сифон орқали бирлаштирилган (31-расм). Галваник элемент қайтар ҳолатда ишлаганида ҳосил бўладиган потенциалларнинг максимал айирмаси ўша элементнинг электр юритувчи кучи дейилади.

Якоби элементи қайтар галваник элементга мисол бўла олади. Эритмалар бир-бири билан KCl нинг агар-агарли (елимли) эритмаси тўлдирилган сифон орқали туташтирилади ёки икки эритма орасига ярим ўтказгич парда қўйилади. Олинган Zn ва Cu электродларининг стандарт потенциаллари:

$$E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ B} \quad E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ B}$$

бунда рух пластинка эриб рух ионлари эритмага ўтади, мис ионлари эса мис пластинкада ажралиб чиқади:



Агар Cu ва Zn электродлари сим орқали ўзаро уланса, ортиқча электронлар Zn электроддан (аноддан) Cu электродга (катодга) ўтади ва ташқи занжирда ток пайдо бўлади.

Рухдан мис пластинкага ўтадиган электронлар мис сульфат эритмасидаги Cu^{2+} ионларини нейтраллаб, электронейтрал мис атомларига айлантиради. Эркин қолган SO_4^{2-} ионлари ярим ўтказгич парда орқали ўтиб, рух ионлари билан бирикади ва ZnSO_4 ни ҳосил қилади. Галваник элемент рух пластинка бутунлай эриб кетгунча ишлайверади.

ЭЮК нинг қийматини $E = E_1 - E_2$ орқали ҳисоблаш мумкин, бунда E -галваник элементнинг ЭЮК, E_1 -мусбат электрод потенциали, E_2 -манфий электрод потенциали. Демак, галваник элементнинг ЭЮК қиймати унинг электрод потенциаллари айирмасига тенг. 19-жадвалда кўпгина металлларнинг 25°C даги стандарт электрод потенциаллари келтирилган. Бу жадвалдан фойдаланиб, металлларнинг кучланишлар қаторини тузиш, икки металлдан тузилган галваник элементнинг электр юритувчи кучини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Металлларнинг кучланишлар қатори (Н.Н. Бекетов қатори) қуйидаги тартибда ёзилади:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Ag, Hg, Au

Кучланишлар қаторида водороддан чапда турган металл ўздан кейинги металлларни уларнинг бирикмаларидан сиқиб чиқара олади. Галваник элементларда фаол (чапроқда турган) металл манфий қутбни ташкил қилади.

Стандарт потенциаллар жадвалидан фойдаланиб галваник элементларнинг электр эритувчи кучини ҳисоблаш мумкин.

Мисол. Рух хлорид ZnCl_2 нинг нормал эритмаси солинган стаканга рух пластинкасини туширамыз; ўша стаканнинг бошқа жойига платина пластинкасини қўйиб, бу пластинка сиртини хлор билан тўйинтирамыз. Шундай қилиб, рух-хлор галваник элементини ҳосил қиламыз. Бу элементни қуйидаги ишоралар билан кўрсатиш мумкин:

$-\text{Zn}/\text{ZnCl}_2/\text{Cl}_2/\text{Pt}+$

Бу элементнинг электр юритувчи кучини ҳисоблаб топиш учун стандарт (нормал) потенциаллар жадвалидаги хлор ва рухнинг стандарт потенциалларидан фойдаланамиз:

$$E = E_{\text{Cl}_2}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = 1,36 - (-0,76) = 2,12 \text{ вольт}$$

12-§. Газ электродлар потенциаллари

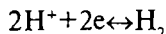
Газ электродларда газ билан ўша газ ионларига эга бўлган эритма орасидаги зарурий контакт металл орқали амалга оширилади. Металл таёқча (ёки пластинка) орқали электронлар ҳаракат қилади, ундан ташқари электродда потенциал мувозанат қийматни олишида металл катализаторлик ролини ҳам бажаради, лекин эритмага металл ўзининг шахсий электронларини бермаслиги керак. Бу талабларга платина ва платина гуруҳи металлари мувофиқ келади. Шу сабабли газ электродларда платина гуруҳи металларидан фойдаланилади. Газ электродларда содир бўладиган мувозанат ҳолатдаги электрод реакцияларда

19-жадвал

Баъзи системаларнинг 25⁰ С да сувдаги стандарт электрод потенциаллари

Электрод	Электроддаги реакция	Стандарт потенциал қиймати, В ҳисобида
Li ⁺ /Li	Li ⁺ +e ⁻ ↔Li	-3,02
K ⁺ /K	K ⁺ +e ⁻ ↔K	-2,92
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ +2e ⁻ ↔Ba	-2,90
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ +2e ⁻ ↔Ca	-2,87
Na ⁺ /Na	Na ⁺ +e ⁻ ↔Na	-2,71
Ti ³⁺ /Ti	Ti ³⁺ +2e ⁻ ↔Ti	-1,75
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ +3e ⁻ ↔Al	-1,67
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ +2e ⁻ ↔Mn	-1,51
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ +2e ⁻ ↔Zn	-0,76
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ +3e ⁻ ↔Cr	-0,74
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ +2e ⁻ ↔Fe	-0,44
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ +2e ⁻ ↔Cd	-0,40
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ +2e ⁻ ↔Co	-0,28
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ +2e ⁻ ↔Ni	-0,25
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ +2e ⁻ ↔Sn	-0,14
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ +2e ⁻ ↔Pb	-0,13
2H ⁺ /H ₂ , Pt	H ⁺ +e ⁻ ↔H ₂	-0,00
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ +2e ⁻ ↔Cu	+0,34
OH ⁻ /O ₂ , Pt	1/2O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ ↔2OH ⁻	+0,40
Hg ₂ ²⁺ /2Hg	Hg ₂ ²⁺ +2e ⁻ ↔2Hg	+0,789
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ +e ⁻ ↔Ag	+0,799
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ +2e ⁻ ↔Pt	+1,20
Cl _{2(газ)} /2Cl	Cl _{2(газ)} +2e ⁻ ↔2Cl ⁻	+1,358
Au ⁺ /Au	Au ⁺ +e ⁻ ↔Au	+1,70
F ₂ /2F ⁻	F ₂ +2e ⁻ ↔2F ⁻	+2,87
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ +3e ⁻ ↔Au	+1,50

газсимон компонентлар иштирок этади. Шунга кўра газ электродларнинг потенциали газнинг парциал босимига боғлиқ бўлади. Буни водород ва кислород электродлар ми-солида намоиш қилиш мумкин. Водород электродда му-возанат



тенглама билан ифодаланади. Нернст тенгламаси водород электрод учун қуйидаги кўринишда ёзилади:

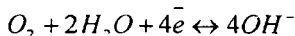
$$E_{2H^+/H_2} = \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} \quad (1.234)$$

водород электроднинг схематик тузилишини $H_2 \cdot Pt/H^+$ шак-лида ёзиш мумкин. Бу ерда, P_{H_2} — водороднинг парциал бо-сими; a_{H^+} — водород ионларининг эритмадаги фаоллиги. Маъ-лумки $\lg a_{H^+} = -pH$. Шунга кўра:

$$E_{2H^+/H_2} = -0,0295 \lg P_{H_2} - 0,059 pH \quad (1.235)$$

Бу тенгламадан кўра мизки, водород ионлари концент-рацияси ва эритмадаги pH қиймати органида водород элект-роднинг потенциали каттароқ манфий қийматларга эга бўлади. Агар водороднинг парциал босими 1 ат, эритмада-ги водород ионлари концентрацияси $[H^+] = 1$ мол-ион/л бўлса, водород газ электроднинг потенциали нулга тенг бўлади: $E_{2H^+/H_2}^0 = 0$.

Кислород электрод схемаси $O_2, Pt/OH^-$ шаклида ёзила-ди. Агар кислород электродда содир бўладиган реакцияни:



кўринишида ёзсак, кислород электроднинг мувозанат по-тенциали қуйидаги ифода шаклини олади:

$$E_{4OH^-/O_2+2H_2O} = E_{4OH^-/O_2+2H_2O}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \lg \frac{P_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4} \quad (1.236)$$

Сувнинг фаоллиги реакция мобайнида жуда кам ўзга-ради, у ҳолда:

$$E_{4OH^-/O_2+2H_2O} = E_{4OH^-/O_2+2H_2O}^0 + 0,0148 \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4} \quad (1.237)$$

бўлади (бу тенгламадаги E^0 кислород электроднинг стандарт потенциални кўрсатади. Унинг қиймати 0,401 В га тенг). Агар юқоридаги тенгламага $a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$; $\lg a_{H^+} = -pH$

ни қўйсақ, кислород электрод потенциали учун қуйидаги формула келиб чиқади (298 К да);

$$E_{OH^-/O_2} = 1,23 + 0,0147 \lg P_{O_2} - 0,059 pH \quad (1.238)$$

Бу формуладан кўраимизки, кислороднинг парциал босими катталашганида ва эритмадаги рН қиймати пасайганида кислороднинг электрод потенциали каттароқ мусбат қийматга эга бўлади. Масалан, агар $P_{O_2} = 0,21$ ат. ва $pH = 7$ бўлса

$$E_{OH^-/O_2} = 1,23 + 0,0147 \lg(0,21) - 0,059 \cdot 7 = 0,8В \text{ га тенг бўлади.}$$

13-§. Диффузион потенциаллар

Бир модданинг турлича концентрациядаги икки эритмаси ёки икки модданинг эритмалари бир-бирига тегиб турган чегарада ионларнинг ҳаракат тезликлари орасида фарқ бўлганлигидан потенциаллар айирмаси вужудга келади ва диффузион потенциаллар деб аталади.

Масалан, HCl нинг қуюқ эритмаси билан суюқ эритмаси бир-бирига тегиб турса, H^+ ва Cl^- ионлари юқори концентрацияли эритмадан суюқ эритмага кўча бошлайди. Водород ионлари тез ҳаракат қилганидан, суюқ эритмада мусбат зарядли водород ионлари сони тезда кўпаяди ва суюқ эритма мусбат зарядли бўлиб қолади. Қуюқ эритмада эса хлор ионлари нисбатан кўп бўлгани учун, манфий зарядга эга бўлади. Демак, диффузион потенциал вужудга келишида суюқроқ эритма тез ҳаракат қилувчи ион зарядини олади. Агар анион ва катионнинг ҳаракат тезликлари бир-бирига тенг бўлса, ҳеч қандай диффузион потенциал вужудга келмайди. Диффузион потенциалнинг энг юқори қиймати 0,03 вольтга тенгдир.

Диффузион потенциални ҳисоблаб топиш учун қуйидаги формуладан фойдаланса бўлади:

$$E = \frac{u - v}{u + v} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (1.239)$$

бу ерда, U —анион тезлиги, v — катион тезлиги, C_1 —қуюқ эритманинг концентрацияси, C_2 —сууюқ эритманинг концентрацияси. Амалда электрод потенциалларни ўлчашда диффузион потенциални йўқотишга ҳаракат қилинади. Бунинг учун икки электролит эритмасини бир-бирига туташтиришда улар орасига KCl нинг 10% ли ёки тўйинган эритмаси тўлдирилган най (сифон) қўйилади. Кўпинча, KCl шиша сифондан тўкилиб кетмаслиги учун, аввал KCl иссиқ агар-агар эритмасида эритилиб, сифон ана шу эритма билан тўлдирилади. Калий ва хлор ионларининг ҳаракат тезликлари бир-бирига яқин бўлгани учун диффузион потенциал вужудга келмайди.

14-§. Диффузион потенциалнинг биологиядаги аҳамияти

Диффузион потенциаллар биологик жараёнларда ҳам вужудга келиши (масалан, ҳужайра қобиклари зарарланганда) мумкин. Бу вақтда уларнинг танлаб ўтказувчанлиги бузилади ва электролитлар ҳужайрага ёки ундан ташқарига концентрацияларнинг фарқига қараб диффузлана бошлайди. Электролитларнинг диффузланиши натижасида зарарланиш потенциали деб аталувчи потенциал вужудга келади, унинг қиймати 30-40 милливольтга етади. Шу билан бир қаторда зарарланган тўқима зарарланмаганига нисбатан манфий зарядланади.

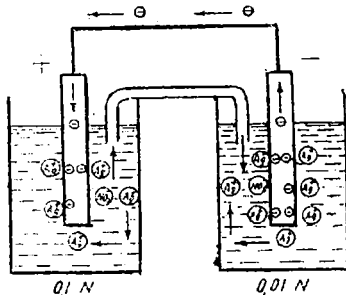
Агар ҳар хил концентрацияли электролитлар эритмаларини фақат бир хил ишорали ионларни ўтказувчи махсус мембрана билан ажратиб қўйилса диффузион потенциал кескин ортиб кетиши мумкин.

Мембрана потенциалининг вужудга келиши баъзи ҳолларда мембрана тешиklarининг маълум ишорали ионлар ўлчамига тўғри келмаслигидан ҳам бўлади. Мембрана потенциаллари етарли даражада барқарор бўлиб ўзгармасдан узоқ сақланиши мумкин. Ўсимлик ва ҳайвон тўқималарида, ҳатто битта ҳужайра ичида ҳам ҳужайра ичидаги сууюқликнинг кимёвий ва морфологик ножинслиги сабабли, мем-

брана ва диффузион потенциаллар бўлиши мумкин. Хужайра микроструктурасининг хоссаларини ўзгартирувчи ҳар хил сабаблар ионлар ажраб чиқишига ва диффузланишига, яъни ҳар хил биопотенциаллар ва биотоклар ҳосил бўлишига олиб келади. Бу биотокларнинг роли ҳозиргача яхши ўрганилмаган, лекин тажриба натижалари тирик организмнинг ўз-ўзини бошқариш жараёнларида уларнинг катта аҳамиётга эга эканлигидан далолат беради.

Биопотенциаллар ва биотоклар пайдо бўлишининг бошқа назариялари ҳам бор. Бу назарияларга биноан потенциаллар фарқи тирик организмдагина эмас, балки қиздириш ва формалин билан ўлдирилган ҳужайрада ҳам кузатилади. Бунга ҳужайраларнинг ташқи ва ички муҳити ўртасида (яъни мембрана потенциаллари) ёки бир ҳужайранинг турли қисмлари орасида (масалан, устки ва ядрога яқин турган протоплазма қаватлари ўртасида) калий, натрий ва хлор ионларининг барабар тақсимланмаслиги сабаб бўлади. Бу потенциал фазалар ўртасидаги потенциалларга алоқадор бўлиб, ҳужайра протоплазмаси турли ионларни бир хилда адсорбидамаслиги ёки ҳужайраларда маълум ионларни танлаб ўтказиш қобилиятига эга бўлган мембраналарнинг иштирок этиши туфайли пайдо бўлади ва ҳужайра ичидаги моддалар алмашинуви хусусиятининг натижасидир. Бу потенциал амфибия асаб толалари учун 70 мв, иссиқ қонли ҳайвонлар юрагининг мускул толалари учун 95 мв ва ҳоказо.

15-§. Концентрацион элементлар



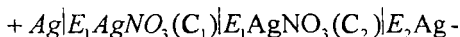
35-расм. Концентрацион элемент схемаси.

Юқорида икки хил металдан тузилган галваник элементни кўриб чиқдик. Агар бир металлнинг иккита парчасини бир хил тузнинг концентрациялари турлича бўлган ва бир-бирига тегиб турган эритмаларига тушириб, уларни бир-бирига сим билан уласак, электр токи ҳосил бўлади. Масалан, иккита кумуш пластинкани AgNO_3 нинг концентрациялари C_1 ҳамда C_2 бўлган эритмаларига тушириб,

эритмани сифон орқали бирлаштириб, уларни бир-бирига уласак, электр юритувчи куч вужудга келади (35-расм). Бундай элементлар концентрацион элементлар дейилади. Концентрацион элементларнинг электр юритувчи кучини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланиш мумкин:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

Унинг схемаси:



дан иборат.

35-расмда келтирилган галваник элементда $C_1 = 0,1н$ $C_2 = 0,01н$ ва $n = 1$ бўлгани учун унинг электр юритувчи кучи $25^\circ C$ да:

$$E = 0,059 \lg \frac{C_1}{C_2} = 0,059 \cdot \lg 10 = 59 мВ$$

бўлади. Иккинчи хил концентрацион элементлар учун газлардан ёки амалгамалардан ясалган галваник элементлар мисол бўла олади.

16-§. Оксидланиш-қайтарилиш (ред-окс) потенциаллари

Электродларда содир бўладиган ҳар қандай реакция албатта, оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари жумласига кирди. Оксидланиш ва қайтарилиш реакцияларининг электрон назариясига мувофиқ, қайтарувчи модда электронлар беради, оксидловчи модда эса бу электронларни бириктириб олади.

Ҳар қандай галваник элементнинг бир қутбида оксидланиш, иккинчи қутбида эса қайтарилиш жараёнлари боради. Масалан, юқорида кўриб ўтилган Якоби-Даниэл элементида рух оксидланиб, мис қайтарилади.

Агар эритмада бирор элементнинг оксидланган ва қайтарилган бирикмалари бўлса, бундай эритма оксидланиш ва қайтарилиш (ред-окс) системаси деб аталади. Ред-окс электрод деганда ўз таркибида оксидловчи ва қайтарувчи бўлган (идишга туширилган) металл таёқча (ёки пластинка) тушунилади. Газ электрод сифатида ишлатиладиган

концентрацияси жуда кам ўзгаради, шунинг учун уни $E^0_{\text{ред-окс}}$ қийматига киритиш мумкин. Агар оксидланиш-қайтарилиш жараёнини умумий тарзда



шаклида ёзсак, ред-окс потенциали учун қуйидаги тенгламани оламиз:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}] \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]} \quad (1.243)$$

ёки

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{mRT}{nF} \ln(\text{H}^+) \quad (1.244)$$

Демак, ред-окс системанинг потенциали асосан оксидловчи ва қайтарувчи моддалар концентрациясига ва айниқса, эритмадаги рН га боғлиқ. 20-жадвалда баъзи ред-окс системаларнинг потенциаллари қийматлари келтирилган.

Системанинг ред-окс потенциали қанча катта бўлса, модданинг оксидланган шакли шунча кучли оксидловчи хоссага эга бўлади. Ред-окс потенциаллар жуда катта илмий ва амалий аҳамиятга эга. Чунончи, биринчи ред-окс потенциаллар қийматларидан фойдаланиб, оксидланиш-қайтарилиш реакцияси қайси йўналишда боришини олдиндан айта оламиз, чунки оксидланиш-қайтарилиш реакцияси асосида тузилган галваник элементнинг электр юритувчи кучи билан реакциянинг изобар потенциали орасида қуйидаги боғланишлар мавжуд:

$$E = -\frac{\Delta G^0}{nF}; \quad E = E_{\text{окс}} - E_{\text{ред}} \quad (1.245)$$

Демак, реакциянинг йўналиши окс-ред потенциаллар орасидаги айирмага боғлиқ. Масалан, $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ реакциясини олайлик. Бу реакцияда иккита оксидланиш-қайтарилиш жуфтлар $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ ва $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ иштирок этади. Булардан биринчиси оксидловчилик, иккинчиси-қайтарувчилик вазифасини бажаради. Бу жуфтларнинг стандарт оксидланиш потенциаллари қуйидаги қийматларга эга:

$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}; E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$$

Оксидловчи жуфтнинг стандарт электрод потенциалидан қайтарувчи жуфтнинг стандарт электрод потенциали айириб ташланганда ҳосил бўладиган айирма мусбат қийматга эга бўлса, берилган оксидланиш-қайтарилиш реакцияси чапдан ўнгга томон (яъни тўғри йўналишда) кетади:

$$E = 1,51 - 0,77 = +0,74 \text{ В}$$

Агар E манфий қийматга эга бўлса, реакция тескари йўналишда боради.

20-жадвал

Баъзи ред-окс системаларнинг 298К даги стандарт окс-ред потенциаллари

Электрод	Электрод жараён	$E^0_{\text{ред-окс}}$ В
$\text{Pt}/\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Pt}/\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{2+}$	$\text{Ti}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0,37
$\text{Pt}/\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Pt}/\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Cu}^+$	+0,17
$\text{Pt}/\text{HNO}_3, \text{H}^+, \text{NH}_4^+$	$\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 8e \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,92
$\text{Pt}/\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	$2\text{Hg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{Pt}/\text{HNO}_3, \text{HNO}_2$	$\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,93
$\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+, \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{Pt}/\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Pt}/\text{PbO}_2, \text{PbSO}_4$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e \leftrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
$\text{Pt}/\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,82
$\text{Pt}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,40
$\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77

Иккинчидан, оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг мувозанат константасини ҳисоблашда ҳам окс-ред потенциаллар қийматидан фойдаланиш мумкин:

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n}{0,059} \quad (1.246)$$

Бу ерда E_1^0 —оксидловчи жуфтнинг стандарт окс-ред потенциали; E_2^0 —қайтарувчи жуфтнинг стандарт окс-ред потенциали; n —қайтарувчидан оксидловчига ўтган электронларнинг умумий сони.

Системанинг окс-ред потенциалини ҳисоблашга доир мисол келтирамиз. $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e$ дан иборат

системанинг стандарт окс-ред потенциали $E_0 = 0,20B$. Эритмада $0,05 \text{ мол/л } SO_3^{2-}$; $0,001 \text{ мол/л } SO_4^{2-}$ ва $3 \text{ мол/л } H^+$ ионлари бўлса, бу системанинг ред-окс потенциали E топилсин. Ечиш. Нернст формуласи асосида E учун ифода ёзамиз:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_{\text{окс}} \cdot [H^+]^2}{C_{\text{ред}}}$$

бу ерда, E^0 —стандарт ред-окс потенциали; n —оксидланиш-қайтарилиш реакциясида иштирок этган электронлар сони. $C_{\text{окс}}$ —оксидланган шакл концентрацияси; $C_{\text{ред}}$ —қайтарилган шакл концентрацияси; H^+ —водород ионлари концентрацияси.

Масалада берилган қийматлардан фойдаланиб E ни ҳисоблаймиз:

$$E = 0,20 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{C_{\text{окс}} \cdot [H^+]^2}{C_{\text{ред}}} = 0,20 + \frac{0,058}{2}$$

$$\lg \frac{10^{-3} \cdot 3^2}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,20 - 0,029 \cdot 0,7447 = 0,18B$$

Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг мувозанат константасини ҳисоблашга доир мисол олайлик.

$10 Br^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \leftrightarrow 5Br_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$ реакциясининг стандарт шароитдаги мувозанат константаси топилсин. Маълумки:

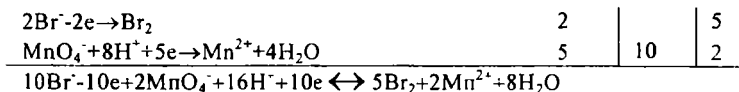
$$E_{Br_2/2Br^-}^0 = 1,06B; \quad E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51B$$

Ечиш. Масалани ечиш учун

$$\lg K = \frac{(E_1 - E_2) \cdot n}{0,058}$$

тенгламадан фойдаланамиз. Бу ерда $n=10$.

Оксидланиш-қайтарилиш жараёнининг иккита ярим реакцияларини ёзиб, уларни бир-бирига қўшамиз:



Демак, $n=10$

Бинобарин: $\lg K = \frac{(1,51 - 1,06) \cdot 10}{0,058} = 76$; $K = 10^{76}$ бўлади.

17-§. Водород ионларининг концентрациясини электрометрик усулда аниқлаш

Эритмадаги водород ионлари концентрацияси (ёки водород кўрсаткичи) кўпчилик ҳолларда электрометрик усул билан аниқланади, чунки бу усул энг аниқ усулдир.

Водород ионларининг концентрациясини электрометрик ёки, бошқача айтганда, потенциометрик усулда аниқлаш учун шундай бир галваник занжир тузиладики, бу занжирнинг электродларидан бирини (эталон электроднинг) потенциали аниқ маълум бўлиб, иккинчисининг (синаладиган электроднинг) потенциали эритмадаги водород ионларининг концентрациясига боғлиқ бўлади. Бундай электродлар қаторига водород электрод, хингидрон электрод ва бошқа электродлар киради: потенциали маълум электрод сифатида, кўпинча, каломел (эталон) электроддан фойдаланилади. Бу галваник элементнинг электр юритувчи кучи компенсация усули билан ўлчаниб, тегишли формулалар асосида, эритмадаги водород ионларининг концентрацияси (рН) ҳисоблаб чиқарилади. Амалда энг кўп ишлатиладиган тўртта занжирни кўриб чиқамиз:

1. Водород электрод, sinalадиган эритма ва каломел электроддан тузилган занжир. Бу занжирда каломел электрод потенциали аниқ маълум электрод сифатида олинади. Водород электрод sinalадиган эритмага туширилган ва ўлчаниши лозим бўлган электроддир (37-расм). Бу занжир куйидагича кўрсатилиши мумкин:

$+Hg | Hg_2Cl_2; \quad KCl (C) | KCl \quad | \quad H^+(C_x) | H_2(Pt) -$
каломел. электрод сифон водород электрод

Амалда бу усул билан ўлчанадиган водород ионларининг концентрацияси, кўпинча нормал концентрациядан кичик бўлади. Бундай ҳолларда водород электроднинг потенциали манфий, каломел электрод потенциали эса мусбат ишорали бўлади. Шунинг учун тузилган галваник занжирнинг электр юритувчи кучи:

$$E = E_k - E_x$$

айирмага тенг. Бу ерда E_k — каломел электроднинг потенциали; E_x — синаладиган эритмага туширилган водород электроднинг потенциали. Каломел электроднинг потенциали жадвалдан олинади.

Водород ионларининг концентрацияси C_{H^+} бўлган эритмага туширилган водород электроднинг 25°C даги потенциали қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$E_x = 0,0591 \lg C_{H^+}$$

Бу занжирнинг электр юритувчи кучи:

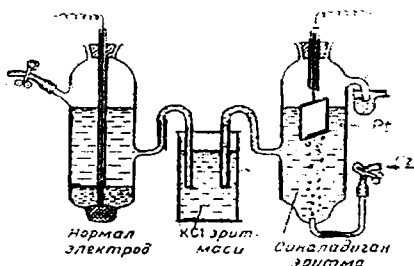
$$E = E_k - 0,0591 \lg C_{H^+}, \quad \text{ёки} \quad E = E_k + 0,0591 \text{ pH}$$

бўлади. Бундан синаладиган эритманинг водород кўрсаткичини топамиз:

$$\text{pH} = \frac{E - E_k}{0,0591}$$

Тўйинган KCl ли каломел электроднинг 25°C даги потенциали 0,2438 вольт эканлигини назарда тутсак, қуйидаги формулани ҳосил қиламиз:

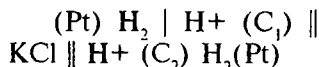
$$\text{pH} = \frac{E - 0,2483}{0,0591}$$



37-расм. Водород ионлар концентрациясини потенциометрик усулда аниқлаш схемаси.

дород ионларининг концентрацияси маълум қийматга эга (бириники C_1 , иккинчисиники C_2) бўлган эритма киради. Иккала электрод сифон орқали туташтирилади. Бу занжирнинг электродлари бир-биридан водород ионларининг концентрациялари билангина фарқ қилади. Шунинг учун

2. Иккита водород электродли занжир, бошқача айтганда, газлар занжири. Бу занжирнинг схемаси:



Ҳар қайси электрод таркибига платина метали, маълум (одатда I ат) босим остидаги газсимон водород ҳамда во-

бу занжирнинг 25°C даги электр юритувчи кучи қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$E = 0,0591 \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (\text{бу ерда } C_1 > C_2)$$

Электродлардан бирининг потенциали ва, демак, эритмаларнинг биридаги водород ионларининг концентрацияси аниқ маълум бўлиши керак. Қиймати аниқ маълум бўлган ана шундай эритмалар сифатида буфер эритмалардан фойдаланилади, чунки буфер эритмаларда водород ионларининг концентрацияси ўзгармас бўлади. Агар бу занжирдаги электродлардан бирида водород ионларининг концентрацияси нормал концентрациясига тенг, яъни $C_1 = 1$ г-ион/л деб фарз қилсак, занжирнинг 25°C даги электр юритувчи кучи:

$$E = -0,0591 \lg C_2 \quad \text{ёки} \quad E = 0,0591 \cdot \text{pH}$$

бўлади. Бундан:

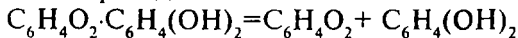
$$\text{pH} = \frac{E}{0,0591}$$

келиб чиқади.

3. Хингидрон электрод, синаладиган эритма ва каломел электроддан тузилган занжир. Водород ионларининг концентрациясини аниқлашда водород электрод ўрнига хингидрон электрод ишлатилса, бирмунча қулайлик туғилади. Хингидрон электрод лабораторияларда кўп ишлатиладиган оксидланиш-қайтарилиш электродларидан биридир.

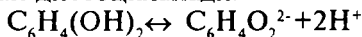
Хингидрон тўқ қўнғир тусли, сувда кам эрийдиган кристалл модда бўлиб, хинон $C_6H_4O_2$ билан гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ бирикмасидир. Унинг таркиби: $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ формула билан ифодаланади.

Хингидрон эритмага ўтганда хинон ва гидрохинонга қисман ажралади:

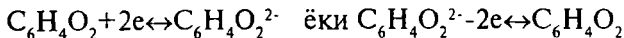


Эритмада ҳосил бўлган хинон ва гидрохиноннинг концентрациялари бир-бирига тенг бўлади.

Гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ кучсиз кислота бўлганлиги учун эритмада қисман диссоциланади:

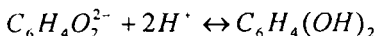


Эритмада ҳосил бўлган $C_6H_4O_2^{2-}$ ионлар билан хинон орасида оксидланиш-қайтарилиш реакцияси содир бўлади:

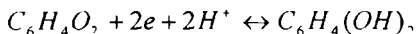
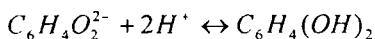
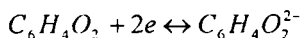


Бу реакцияда анион $C_6H_4O_2^{2-}$ икки электрони йўқо-тиб, яъни оксидланиб, хинонга айланади, хинон эса икки электрон бириктириб олиб, яъни қайтарилиб, $C_6H_4O_2^{2-}$ ионга айланади.

Бу қайтар реакциянинг мувозанат ҳолатига эритмадаги водород ионларининг концентрацияси таъсир этади, чунки водород ионлари $C_6H_4O_2^{2-}$ ионлари билан бирикиб, гидрехинон молекулаларини ҳосил қилади:



Юқорида ёзилган реакция тенгламалари бир-бирига қўшилса, жараённинг йиғиндиси чиқади:



Тенгламадан кўриниб турибдики, айти системанинг оксидланиш-қайтариллиш потенциали хинон (оксидланган шакл) ва гидрехинон (қайтарилган шакл) концентрацияларига эмас, балки эритмадаги водород ионларининг концентрациясига ҳам боғлиқ. Бунга асосланиб, хингидрон электроднинг потенциали учун қуйидаги формулани оламиз:

$$E_1 - E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_6H_4O_2] \cdot [H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

бу ерда, E_0 —хингидрон электроднинг нормал потенциали.

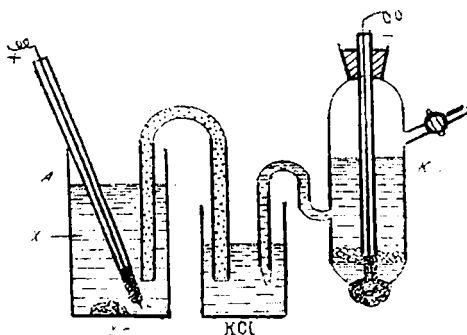
Хингидроннинг тўйинган эритмасида хинон концентрацияси гидрехинон концентрациясига тенг бўлиши юқорида айтиб ўтилди, шунинг учун, $[C_6H_4O_2] = [C_6H_4(OH)_2]$ эканлигини назарда тутиб ва $\lg[H^+]^2 = 2 \lg[H^+]$ эканлигидан фойдаланиб, хингидрон электроднинг 25°C даги потенциали учун қуйидаги формулани ҳосил қиламиз:

$$E_1 = E_0 + 0,0591 \lg C_H.$$

Хингидрон электроднинг 25°C даги стандарт потенциали (эритмада водород ионларининг самарали концентрацияси бирга тенг бўлгандаги потенциали) 0,6990 вольтга тенглиги аниқланган. Энди хингидрон электрод потенциали:

$$E_1 = 0,6990 + 0,0591 \lg C_H.$$

бўлади.



38-расм. Хингидрон электрод синаладиган эритма ва каломел электроддан иборат занжир.

Хингидрон электрод тайёрлаш учун синаладиган эритмага озгина хингидрон кристалларидан солиниб, эритмага платина электрод туширилади. Бир неча дақиқа ичидаёқ электрод барқарор потенциалга эга бўлади.

Хингидрон электрод озик-овқат маҳсулотлари ва тупроқ эритмаларининг водород кўрсаткичини аниқлашда кенг қўлланилади. Хингидрон электрод, синаладиган эритма ва каломел электроддан иборат занжир (38-расм) қуйидаги схема шаклида ифодаланиши мумкин:



Ҳосил қилинган занжирнинг электр юритувчи кучи:

$$E = E_1 - E_k$$

бўлади. Агар E_1 ва E_k нинг қийматларини қўйсақ, $25^\circ C$ да E учун қуйидаги формула чиқади:

эритма ва каломел электроддан иборат занжир.

ёки
$$E = 0,6990 + 0,0591 \lg C_H - 0,2438$$

$$E = 0,6990 - 0,0591 pH - 0,2438$$

Бундан:

$$pH = \frac{0,6990 - 0,2438 - E}{0,0591} = \frac{0,4552 - E}{0,0591}$$

Хингидрон электродни кислотали ва нейтрал эритмалар учунгина ишлатиш мумкин. Ишқорий эритмаларда эса нотўғри натижаларга олиб келади. Бунинг сабаби шундаки, кислота хоссасига эга бўлган гидрохинон ишқор билан реакцияга киришиб, электроднинг потенциални ўзгартиради.

Эритмада кучли оксидловчи ёки кучли қайтарувчи моддалар бўлганда ҳам хингидрон электроддан фойдаланиб бўлмайди, чунки хингидроннинг таркибий қисмлари бу моддалар билан реакцияга киришиб кетади. Хингидрон электроднинг камчилиги шундаки, эритмада тузлар бўлганда хингидрон электрод ҳато натижаларга олиб боради, чунки эритмадаги тузлар хинон ва гидрохиноннинг эрувчанликларига турлича таъсир этади. Шу сабабли хиноннинг эритмадаги концентрацияси гидрохинон концентрациясига тенг бўлмай қолади.

4. Икки хингидрон электроддан тузилган занжир. Водород ионларининг концентрациясини аниқлашда кўпинча иккита хингидрон электроддан тузилган занжир ишлатилади. Бу занжирни қуйидаги схема билан тасвирлаш мумкин:



Бу электродлардан бири аниқ рН га эга бўлган эритмага, иккинчиси синаладиган эритмага туширилади. Сўнгра, ҳосил қилинган концентрацион элементнинг электр юритувчи кучи ўлчанади. Бу электр юритувчи куч қуйидаги формуладан топилади:

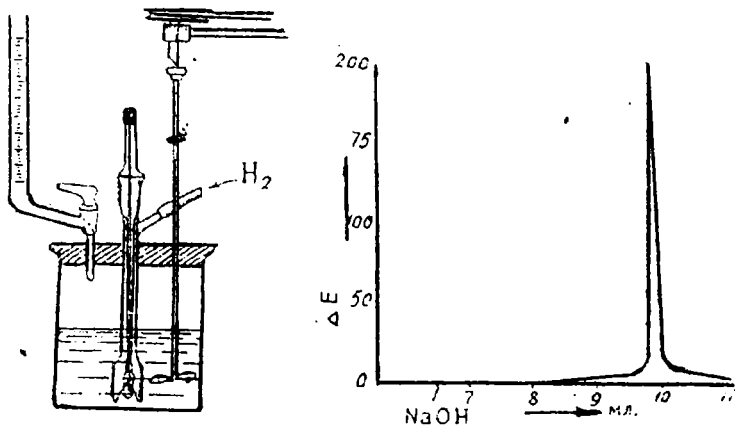
$$pH = \frac{E}{0,0577} + 2,04$$

18-§. Потенциометрик титрлаш

Кислота ва ишқорларни нейтраллаш вақтида водород ва гидроксил ионларининг концентрацияси ўзгаради. Титрлаш учун индикатор сифатида водород электроддан фойдаланиш мумкин. Эквивалент нуқтада (яъни нейтралланиш нуқтасида) эритманинг водород кўрсаткичи тез ўзгариб кетади. Шунинг учун эквивалент нуқтада водород-каломел занжирининг электр юритувчи кучи тез ўзгариб кетадики, бундан фойдаланиб, титрлашнинг охирини аниқлаш мумкин.

Галваник занжирнинг электр юритувчи кучини ўлчаш асосида титрлашнинг эквивалент нуқтасини аниқлаш потенциометрик титрлаш дейилади.

Оддий индикаторлардан фойдаланиш мумкин бўлган ҳолларда (масалан, рангли ёки лойқа эритмалар билан ишлаганда) ва тез таҳлил қилишда потенциометрик усул катта аҳамиятга эга. Бунинг учун водород электрод маълум ҳажмдаги синаладиган эритмага туширилади; эритма каломел электрод билан сифон орқали туташтирилади ёки титрланадиган эритмага водород электрод туширилади (39-расм). Сўнгра титрлашга ўтилиб, занжирнинг электр юритувчи кучи ўлчаб борилади; озгина реактив қўшилганда занжирнинг электр юритувчи кучи тез ўзгариб кетса, реактив қўшиш тўхтатилади. Эквивалент нуқтани топиш учун титрлаш графиги чизилади. Бунинг учун абсциссалар ўқига бюреткадан туширилган реактив ҳажми (мл ҳисобида), ординаталар ўқига $\Delta E/\Delta V$ нинг (ΔE -занжир электр юритувчи кучининг ўзгариши, ΔV -қўшилаётган реактив ҳажмининг ўзгариши) қиймати қўйилади (39-расмдаги график).



39-расм. Потенциометрик титрлаш асбоби ва унинг графиги.

Эквивалент нуқтани аниқлаш учун графикнинг тик чиққли қисмидан абсциссалар ўқига перпендикуляр туширилади. Бу нуқта маълум ҳажмдаги кислотани нейтраллаш учун титрланган ишқордан қанча ҳажм кетганини кўрсатади.

Потенциометрик титрлаш усули билан нафақат кислота ва ишқорларни, балки ҳар хил туз ва бошқа моддаларнинг миқдорини ҳам аниқлаш мумкин. Оксидловчи ва қайтарувчиларнинг миқдорларини аниқлашда потенциомет-

рик титрлаш айниқса катта аҳамиятга эга. Оксидловчи қайтарувчиларни титрлашда платина электроддан фойдаланиш мумкин. Агар платина электродни оксидловчи модда эритмасига тушириб, эритмага қайтарувчи модда қўшсак, эквивалент нукта яқинида платина электроднинг потенциали жуда тез ортиб кетади. Масалан, икки валентли темир бирикмалари платина электрод ишгирокида KMnO_4 эритмаси билан потенциометрик титрланса, потенциалнинг тез ортиши кузатилади. Бу усулда марганец, уран, темир, титан, ванадий, висмут, мис, сурьма ва калай каби металлларнинг миқдорини аниқласа бўлади. Оксидловчилар сифатида KMnO_4 , KBrO_3 , KJO_3 эритмаларидан, қайтарувчилар сифатида эса KJ ва бошқа моддаларнинг эритмаларидан фойдаланилади. Бу усулда бир оксидловчи ёрдами билан аралаш ҳолдаги бир неча қайтарувчидан ҳар қайсисининг миқдорини ҳам топиш мумкин.

19-§. Ред-окс потенциалнинг биологик аҳамияти

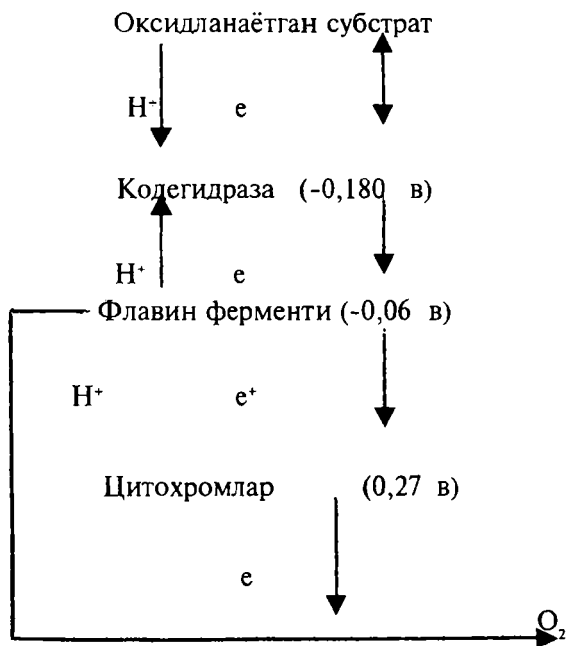
Оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари биологияда, айниқса тупроқшуносликда муҳим рол ўйнайди. Шу муносабат билан тупроқни мураккаб оксидланиш-қайтарилиш системаси деб қараш мумкин. Ўсимликнинг нормал ўсиши ва ривожланиши фақат тупроқнинг маълум оксидланиш-қайтарилиш ҳолатларидагина мумкин.

Тупроқ шароитининг муҳим характерли томони тупроқда содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг қайтмас жараёнлигидир. Юқорида зикр қилинган барча назарий ҳолатларга тўлиқ бўйсинадиган қайтар реакциялар баъзибир оксидланиш-қайтарилиш системалари-темир ($\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$), марганец ($\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$), азот ($\text{N}^{5+} \leftrightarrow \text{N}^{3+}$) ва бошқаларнинг оксидланиш-қайтарилиш системаларига хос. Бошқа тарафдан, тупроқда биокимёвий табиатга эга бўлган кўплаб оксидланиш-қайтарилиш реакциялари содир бўлади.

Тупроқда муҳим ва кучли оксидланиш таъсирига эга бўлган оксидловчи тупроқ ва тупроқ эритмасидаги молекуляр кислороддир. Тажрибаларнинг кўрсатишича нормал тупроқда оксидланиш-қайтарилиш потенциали 300-650 мВ оралиғида бўлади. Тупроқ захланиши ва ботқоқланиши уни 200 мВ гача тушириб юборади.

Тупроқдаги оксидланиш-қайтарилиш шароитларидан (оксидланиш-қайтарилиш потенциали қиймагидан) темир, марганец, азот ва бошқаларнинг ҳаракатчанлиги, демак бунинг натижасида уларнинг ўсимликлар томонидан ўзлаштирилиши боғлиқдир. Масалан, тупроқ эритмасида юқори оксидланиш-қайтарилиш потенциалига эга бўлган моддалар миқдорининг ортиши микроорганизмлар томонидан атмосфера азотининг ўзлаштириш жараёнига салбий таъсир кўрсатади. Булардан ташқари одам ва ҳайвон физиологиясида ҳам оксидланиш-қайтарилиш потенциалларининг аҳамияти катта. Редокс системалар қаторига қон ва тўқималаридаги икки ва уч валентли металллар тутган гем-гематин ва цитохромлар, оксидланган ва қайтарилган шаклларда бўладиган аскорбин кислотаси (С витамини), глутатион системаси, цистин-цистеин, фумар, қаҳрабо кислоталар ва бошқалар кирази.

Тўқималарда аниқ мунтазамли ташувчи ферментлар орқали содир бўладиган асосий биологик оксидланиш жараёни, масалан, оксидланаётган субстратдан электрон ва



протонларни кислородга ташиш жараёни ҳам мазкур жараёнлар занжиридир. Ушбу занжирнинг ҳар бир бўлаги маълум ред-окс потенциал билан тавсифланадиган қандайдир бирор ред-окс системага тўғри келади.

Флавин ферменти нормал потенциали 0,06 в га тенг. Бу фермент фақат юқори потенциалли ред-окс системаларни, масалан, цитохромларни қайтара олади ва паст потенциалли системаларни (юқоридаги схемада-кодегидразани) оксидлайди. Схемадаги электрон ва протонларнинг юқоридан пастга тушиши шу ҳол билан тушунтирилади. Жараён тескари йўналишда борганда кичик потенциалли системалар қайтариладиган бўлади ва баён қилинган назарияга тўғри келмайди. Шуни таъкидлаш керакки, оксидланиш занжирида ферментларнинг мунтазам кетма-кетлиги ўзаро таъсирланаётган икки система потенциалларининг кескин фарқ қилишига қўймайди. Бу аста-секин оксидлаш энергиясининг ажрашига сабаб бўлади. Биологик оксидланишнинг бу хусусиятлари организмнинг энергия олиши ва ундан тўлиқ фойдаланишини тартибга солиш имкониятини яратади.

Саволлар ва машқлар

1. Электр ўтказувчанлик деганда нимани тушунасиз?
2. Биринчи тур ўтказгичлар билан иккинчи тур ўтказгичлар орасида қандай фарқ бор?
3. Электролит эритмасининг қаршилигини қандай қилиб камайтириш мумкин?
4. Кучсиз электролитларнинг моляр (эквивалент) электр ўтказувчанлиги билан кучли электролитларнинг электр ўтказувчанлиги ўртасида қандай фарқ бор?
5. Нима учун солиштирма электр ўтказувчанлик максимумга эга?
6. Эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанликлари ҳарорат кўтарилганида ортадимми?
7. Нима учун 5%ли HCl эритмасининг электр ўтказувчанлиги 5%ли NaCl никидан катта?
8. Кольрауш қонунини таърифланг ва унга изоҳ беринг.
9. Ионнинг ҳаракат тезлиги билан унинг ҳаракатчанлиги ўртасида қандай фарқ бор?

10. Электр ўтказувчанликни ўрганишнинг қандай аҳамияти бор?

11. Металл билан чегара эритмасида потенциаллар айирмасининг пайдо бўлиш сабабини тушунтиринг.

12. Стандарт электрод потенциал нима?

13. Мис-рух галваник элементи қандай кимёвий реакция ҳисобига ишлайди?

14. Оксидланиш-қайтарилиш электродлари нима?

15. Электр юритувчи кучни ўлчаш нимага асосланган?

16. Потенциометрик титрлаш усули нимага асосланган?

VIII боб. Физик-кимёвий кинетика элементлари

Кимёвий реакцияларни текширишда асосан икки йўл мавжуд: термодинамик ва кинетик. Термодинамик йўл айна реакциянинг бориш-бормаслиги ҳақида хулоса чиқаришга имкон беради. Иккинчи йўл-кинетик йўл, унинг ёрдами билан айна реакциянинг тезлиги, механизми ҳақида ва унга таъсир этувчи омиллар ҳақида маълумот олиш имконини беради.

Кимёвий реакциялар маълум вақт мобайнида содир бўлади ва турли тезликлар билан боради. Баъзи реакциялар (масалан, портлаш) сония улушларига тенг вақт ичида содир бўлади, баъзилари эса (масалан, ер қаърида борадиган геологик жараёнлар) охиригача бориши учун бир неча миллион йиллар керак бўлади. Ҳатто бир реакциянинг ўзи ҳам шароитга қараб ҳар хил тезликларда содир бўлиши мумкин.

Физикавий кимёнинг «кимёвий кинетика» бўлимининг вазифаси кимёвий реакцияларнинг тезликларини, моддалар ўртасидаги ўзаро кимёвий таъсир механизмини ва реакция тезлигига турли омиллар (реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари, ҳарорат, босим, ёруғлик, катализатор ва ҳоказолар) таъсирини ўрганишдан иборат.

1-§. Кимёвий реакция тезлиги

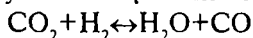
Барча реакциялар икки синфга-гомоген ва гетероген реакцияларга бўлинади. Агар реакция бир фазада содир бўлса, уни гомоген реакция дейилади. Агар реакция бир неча фазада борса, гетероген реакция дейилади.

Бундан ташқари реакцияларни яна икки гуруҳга: қайтар ва қайтмас реакцияларга бўлиш мумкин.

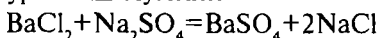
Қайтмас реакцияларнинг асосий белгиси шундан иборатки, агар реакцияни ўтказиш учун керак бўлган реагентлар стехиометрик нисбатда олинган бўлса, бу моддалар реакция маҳсулотларига тўла айланиб кетади; агар улар стехиометрик нисбатда олинмаган бўлса, реагентларнинг ло-

ақал биттаси батамом сарф бўлиб кетади. Масалан, KClO_3 нинг парчаланиши қайтмас реакция учун мисол бўла олади.

Қайтар реакциялар маълум ҳолатга қадар давом этади, сўнгра реакция олиб борилаётган идишда бир вақтнинг ўзида реакция маҳсулотлари ва реагентлар ҳолида бўлади. Масалан, 1200° да 1 мол CO_2 билан 1 мол H_2 ни аралаштирилса, 0,6 мол CO ва 0,6 мол H_2O ҳосил бўлганидан кейин реакция кимёвий мувозанат ҳолатига келади:



Баъзи реакциялар жуда катта тезликда боради. Масалан, электролитлар орасида бўладиган реакциялар жуда тез ўтади. Мисол тариқасида BaSO_4 чўкмасининг ҳосил бўлиш реакциясини кўрсатиш мумкин:



Баъзи реакциялар, масалан, ер остида борувчи реакциялар, юқорида айтилганидек, миллион йиллар давом этади.

Кимёвий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларининг вақт бирлиги ичида ўзгариши билан ўлчанади. Вақт давомида реакция тезлиги турлича бўлади. Шунинг учун реакциянинг «ҳақиқий тезлиги» ва «ўртача тезлиги» деган тушунчалар киритилган. Агар модда концентрациясининг чексиз қисқа вақт Δt ичида ўзгарган чексиз кичик миқдори dc бўлса, реакциянинг ҳақиқий тезлиги:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \quad (1.247)$$

хосила билан ифодаланаяди. Агар модданинг концентрацияси t_1 дан t_2 қадар ўтган маълум вақт ичида c_1 дан c_2 га қадар ўзгарса, реакциянинг ўртача тезлиги:

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1.248)$$

бўлади.

Реакциянинг тезлиги доимо мусбат қийматга эга. Лекин тенгламанинг ўнг томони + ва -қийматга эга бўлиши мумкин. Агар реакциянинг тезлиги дастлабки моддалардан бирининг концентрациясини камайиши билан ўлчанса, $\frac{dc}{dt}$ олдида минус ишора, реакция маҳсулотларидан бирининг концентрацияси кўпайиши билан ўлчанганда эса, плюс ишора қўйилади.

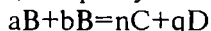
Реакция тезлигини ўлчашда динамик ва статик усуллардан фойдаланилади. Динамик усулда дастлабки моддалардан тайёрланган аралашма реакция содир бўлиши учун етарли ҳароратга эга бўлган реакция зонага киритилади. Моддалар бу шароитда ўзаро реакцияга киришади. Маълум вақт ўтганидан кейин аралашманинг реакция зонадан мумкин қадар тез чиқиб кетиши ва реакция амалда тўхтаб қоладиган совуқ зонага ўтиши зарур, аралашма совуқ зонада «тобланади». Аралашма реакция зонага киришидан аввал ва зонадан чиққандан кейин таҳлил қилиниб реакция тезлиги ҳисобланади.

Статик усулда реакция содир бўлаётган идишдан вақти-вақти билан намуна олиб турилади ва бу намунадан қайси бири қулай бўлишига қараб, реагентлар (дастлабки моддалар) миқдори ёки маҳсулотлар миқдори аниқланади. Бунинг учун аналитик кимё усулларида, масалан, титрлаш усулидан фойдаланилади. Баъзан, бу мақсад учун моддалар физик хоссаларининг ўзгаришидан, масалан, реакция маҳсулотлари рангли бўлса, рангининг ўзгаришидан фойдаланилади. Баъзан, электр ўтказувчанлик, ёруғликни ютиш ва бошқа физик хоссаларнинг ўзгаришидан фойдаланиш мумкин.

2-§. Реакция тезлигининг концентрацияга боғлиқлиги

Маълумки, кимёвий реакциянинг тезлиги билан реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари орасидаги боғланиш массалар таъсири қонуни билан ифодаланади.

1865 йилда Н.Н. Бекетов, кейинчалик 1867 йилда Гульдберг ҳамда Вааге эфирларнинг гидролизи ҳақида Бертоломонидан олинган натижалардан фойдаланиб массалар таъсири қонунини таърифладилар. Бу қонунга мувофиқ, кимёвий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига мутаносибдир.



реакциянинг тезлиги қуйидаги кинетик тенглама билан ифодаланади:

$$V = k[A]^a \cdot [B]^b \quad (1.249)$$

бу ерда $[A]$ — A модданинг, $[B]$ — B модданинг концентрациялари, a ва b стехиометрик коэффициентлар, k —мутаносиблик коэффициенти бўлиб, тезлик константаси деб ата-

лади. Агар реакцияга киришувчи ҳар қайси модда концентрацияси бирга тенг бўлса, $V=k$ бўлади, яъни k нинг қиймати реакцияга киришувчи барча моддалардан ҳар бирининг концентрацияси бирга тенг бўлган шароитдаги тезликка тенгдир. Шунинг учун k солиштирама тезлик деб аталади. k -реакцияга киришувчи моддаларнинг хилига, ҳароратга, катализаторга ва реакция бораётган муҳитга боғлиқ, лекин реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациясига (ёки парциал босимига) боғлиқ эмас.

3-§. Кимёвий реакцияларнинг кинетик синфланиши

Кимёвий реакциялар кинетик жиҳатдан икки хил синфланади; улардан бири реакциянинг молекулярлиги бўлса, иккинчиси реакция тартибидир. Реакциянинг молекулярлиги бир вақтда ҳақиқатан тўқнашиб кимёвий реакцияга киришаётган молекулалар сони билан белгиланади. Реакциялар бу жиҳатдан бир молекуляр (мономолекуляр), икки молекуляр (бимолекуляр), уч молекуляр (тримолекуляр) ва ҳоказо синфларга бўлинади. Учдан ортиқ молекуланинг бир вақтда реакцияга киришиши эҳтимолдан узоқ бўлгани учун тажрибада уч молекулярдан ортиқ реакциялар учрамайди. Уч молекуляр реакциялар ҳам ниҳоятда кам учрайди. Одатда, кўпчилик реакциялар бимолекуляр бўлади.

Бир молекуляр (мономолекуляр) реакциялар қуйидаги

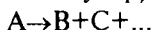


схема билан ифодаланиши мумкин. Бундай реакциялар қаторига парчаланиш ва молекула ичида қайта гуруҳланиш реакциялари киради. Масалан, газ муҳитида борадиган реакция:



мономолекуляр реакцияга мисол бўла олади. Агар дастлабки модданинг концентрацияси C бўлса, мономолекуляр реакциянинг тезлиги массалар таъсири қонунига кўра:

$$V = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (1.250)$$

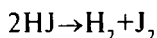
бўлади, бу ерда k -реакциянинг тезлик константаси бўлиб секунд⁻¹ ёки минут⁻¹, умуман, вақтнинг тескари ўлчами билан ифодаланади.

Биомолекуляр реакциялар деб, бир тур модданинг бир молекуласи бир вақтнинг ўзида иккинчи тур модданинг бир молекуласи билан тўқнашуви ёки бир тур модданинг икки молекуласи ўзаро тўқнашиши натижасида содир бўладиган реакцияларга айтилади. Бимолекуляр реакцияларнинг схемаси:

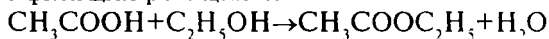


шаклида ёзилади.

Бимолекуляр реакцияга мисол қилиб водород иодиднинг ажралиши



ёки этерификация реакцияси:



ни олиш мумкин.

Агар дастлабки моддаларнинг концентрацияларини C_1 ва C_2 билан белгиласак, оддий бимолекуляр реакцияларнинг тезлиги:

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1 \cdot c_2 \quad (1.251)$$

бўлади. Агар $c_1 = c_2$ бўлса, $V = k \cdot c^2$ бўлади.

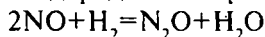
Бимолекуляр реакцияларда k нинг ўлчами $l^3 m^{-1} t^{-1}$ бўлиб, одатда, л/мол·сек билан ифодаланadi.

Тримолекуляр реакциялар бир вақтда бир модданинг уч молекуласи тўқнашиши натижасида содир бўлади. Бу реакцияларнинг схемаси:

$A+B+C \rightarrow D+E+F+\dots$ ёки $3A \rightarrow B+C+D+\dots$ шаклида ёзилади. Оддий тримолекуляр реакциянинг тезлик ифодаси:

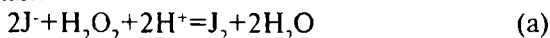
$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \quad (1.252)$$

бўлади, бу ерда C_1, C_2, C_3 дастлабки моддаларнинг концентрациялари. Тримолекуляр реакциянинг тезлик константаси k нинг ўлчами $l^6 m^{-2} t^{-1}$ бўлиб, л²/мол².сек билан ифодаланadi. Азот (II)-оксиднинг водород билан қайтариллиши:



тримолекуляр реакцияга мисол бўла олади.

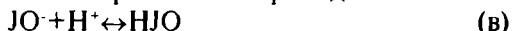
Кўпинча, фақат реакция тенгламасига қараб реакциянинг қайси синфга хослиги ҳақида тўғри хулоса чиқариб бўлмайди. Масалан:



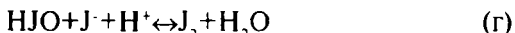
реакцияни йиғинди тенгламага қараб, беш молекуляр реакция деб ўйлаш мумкин. Лекин тажриба шуни кўрсатадики, бу реакциянинг оралиқ босқичларидан бирида:



тенгламага мувофиқ гипоиодид кислотанинг аниони JO^- ҳосил бўлади ва у H^+ ионлари билан бирикади:



ва, ниҳоят, HJO кучли оксидловчи бўлганлиги сабабли J^- ни оксидлайди:



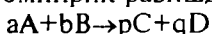
Агар (б), (в) ва (г) тенгламаларнинг ҳамма ҳадларини қўшиб чиқсак, йиғинди тенглама (а) келиб чиқади.

Демак, шу каби мураккаб реакциянинг тезлиги унинг энг суст борадиган оралиқ босқичдаги тезлигига боғлиқдир. Юқоридаги мисолда энг суст борадиган босқич (б) дир, бу реакция бимолекуляр бўлганлиги учун бутун жараённинг тезлиги концентрациянинг квадратига мутаносиб бўлиши керак; тажриба ҳам бунинг тўғрилигини тасдиқлайди.

4-§. Биринчи ва иккинчи тартибли реакциялар

Кимсвий реакция тезлигининг концентрация билан қандай боғланганлигига қараб, барча реакцияларни маълум тартибдаги реакциялар деб бир неча синфга ажратамиз. Реакция тезлиги концентрациянинг қандай даражага чиқарилганига боғлиқ бўлса, реакция тартиби ўша даражани кўрсатган сонга тенг бўлади.

Реакция тартиби эмпирик равишда топилади.



Реакциянинг кинетик тенгламаси: $V = k[A]^a \cdot [B]^b$ бўлгани учун реакциянинг тартиби концентрацияларнинг даража кўрсаткичлари йиғиндиси $a+b=n$, бўлади.

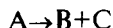
Агар реагентлар стехиометрик нисбатда олинган бўлса, реакция тезлиги билан концентрация орасидаги муносабат умумий тарзда:

$$V = - \frac{dc}{dt} = k \cdot c^n \quad (1.253)$$

кўринишда ёзилади; бу тенгламадаги n реакциянинг тартиби, k эса реакциянинг тезлик константаси, c реакция учун олинган моддаларнинг концентрациясидир. Агар $n=1$

бўлса, реакция биринчи тартибли, $n=2$ бўлса иккинчи тартибли ва ҳ.к. бўлади.

Фақат битта модданинг парчаланиш жараёнидан иборат бўлган реакциялар биринчи тартибли реакциялардир. Умумий тарзда бу реакцияни



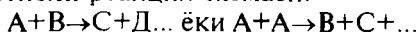
шаклида ёзиш мумкин. Реакция тезлиги A модда концентрациясининг биринчи даражага кўтарилганлигига боғлиқ бўлади, вақт ўтиши билан A модданинг концентрацияси камаяди, демак, реакция тезлиги ҳам камаяди, чунки реакция тезлиги A модданинг айни вақт ичидаги концентрациясига боғлиқ. Биринчи тартибли реакциянинг тезлик ифодаси қуйидагича ёзилади:

$$V = -\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c \quad (1.254)$$

Иккинчи тартибли реакциянинг тезлик ифодасида икки модданинг концентрациялар кўпайтмаси ёки бир модда концентрацияси квадратига мутаносиб бўлади.

$$V = -\frac{dc}{dt} = k_2 \cdot c_1 \cdot c_2 \quad \text{ёки} \quad V = -\frac{dc}{dt} = k_2 \cdot c^2 \quad (1.255)$$

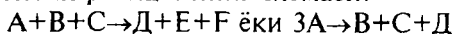
Иккинчи тартибли реакция схемаси:



Учинчи тартибли реакциянинг тезлик ифодасида уччала модда концентрацияларининг кўпайтмаси ёки бир модда концентрациясининг учинчи даражаси бўлади;

$$V = -\frac{dc}{dt} = k_3 \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \quad \text{ёки} \quad V = -\frac{dc}{dt} = k_3 \cdot c^3 \quad (1.256)$$

Учинчи тартибли реакциянинг схемаси:



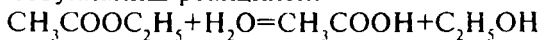
Бу реакциялар гуруҳига нолинчи тартибли реакциялар ҳам киради. Реакция тезлиги жараён давомида ўзгармаса, бундай реакция нолинчи тартибли бўлади. Нолинчи тартибли реакцияларга адсорбиланишнинг модда концентрациясига боғлиқ бўлмаган соҳаси мисол бўла олади.

Мисол. Агар сувда кам эрийдиган эфир гидролизланса ва эфир ортиқча миқдорда олинган бўлса, реакция вақтида сарфланаётган эфирнинг миқдори эфир қатламидан узлуксиз тўлдириб турилади ва реакциянинг тезлиги ҳам ўзгармас бўлади. Бу реакция нолинчи тартибли бўлади.

Юқорида айтилганлардан мономолекуляр реакциялар биринчи тартибли, бимолекуляр реакциялар иккинчи тартибли, тримолекуляр реакциялар эса учинчи тартибли реакциялар қаторига киради деган хулоса чиқариш мумкин. Лекин фақат айрим ҳолларда реакциянинг тартиби унинг молекулярлигига мос келади. Асосан, бу икки тушунча бир-биридан фарқ қилади. Реакция тартиби ва унинг молекулярлиги тушунчалари қуйидаги икки ҳолда бошқа-бошқа маънони беради:

1. Бу ҳолда реакция босқичлар билан боради. Бир неча босқичда борадиган реакция тезлиги энг суст борадиган босқич тезлигига боғлиқ бўлади, чунки бошқа босқичлар тез борса ҳам, суст борувчи босқич бутун жараёни кечиктириб туради. Агар ана шундай суст борувчи босқич, масалан, биомолекуляр реакция бўлса, у ҳолда барча жараённинг тезлиги иккинчи тартибли реакция қонунига итоат этади. Бундай ҳолларда энг суст борувчи босқичнинг молекулярлиги умумий жараённинг қайси тартибли реакция эканлигини аниқлаб беради.

Бу ҳолда реакцияда иштирок этувчи моддаларнинг концентрациялари орасида катта фарқ бўлади. Масалан, этилацетатнинг суолтирилган эритмада гидролизга учраши туфайли совунланиш реакцияси:



бимолекуляр реакциядир. Лекин бу реакцияда сув кўп бўлганидан унинг концентрацияси ниҳоятда оз ўзгаради, реакция тезлиги эфир концентрациясининг ўзгаришигагина боғлиқ. Шунинг учун бу реакциянинг бориши мономолекуляр реакциянинг кинетик тенгламасига бўйсинади, бинобарин, бу реакция биринчи тартибли реакциядир.

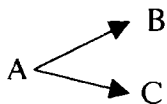
Демак, реакциянинг тартиби эмпирик равишда топиладиган тушунча бўлиб, реакциянинг молекулярлиги назарий тушунчадир. Бу тушунча айти реакцияни юзага чиқаришда ҳақиқатан нечта заррача ўзаро тўқнашганини кўрсатади.

5-§. Мураккаб реакциялар

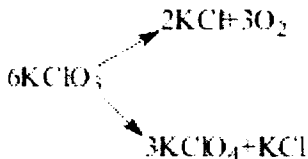
Агар реакция ўзининг стехиометрик тенгламасига кўра бир босқичда борса, бундай реакция оддий реакция дейилади. Бинобарин, оддий реакциянинг кинетик тенгламаси фақат битта тезлик константаси билан тавсифланади.

Кўпчилик реакциялар анча мураккаб тарзда боради, чунки кўпинча бир вақтнинг ўзида бир неча хил оддий реакциялар ёнма-ён, кетма-кет, туташ ва қайтар равишда боради. Мураккаб реакцияларнинг кинетик таълимоти мураккаб реакцияни ташкил қилган ҳар қайси оддий реакция бир вақтнинг ўзида мустақил боради деган фаразга асосланган. Уларнинг ҳар қайсиси массалар таъсири қонунига бўйсинади.

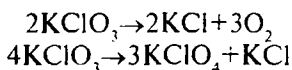
Параллел реакцияларда дастлабки моддалар икки ёки бир неча йўналишда ўзаро таъсир этиб, айнаи вақтда



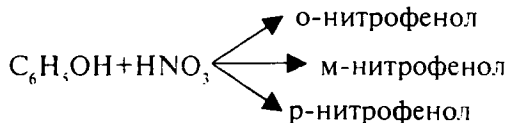
схемага мувофиқ, бир неча маҳсулот ҳосил бўлади. Калий хлоратнинг қиздирилганда парчаланиши параллел реакциялар учун мисол бўла олади.



ёки



Баъзи радиоактив элементлар ҳам параллел равишда парчаланadi. Параллел реакциялар аксарият органик кимёда учрайди. Масалан, фенолни нитрат кислота билан нитролаганда нитро-гуруҳ орто-, мета- ёки пара ҳолатни эгаллаши мумкин:

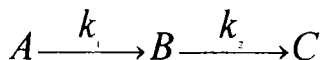


Агар бирор реакциянинг айнаи шароитда икки ёки уч йўналишда бориши учун термодинамик жиҳатдан имконият бўлса, бу жараёнлардан қайси бирининг тезлиги ортиқроқ бўлса, ўша жараён афзал туради ва ўша жараён маҳсулотининг нисбий миқдори ортиқ бўлади.

Агар параллел равишда бораётган реакциялардан бирининг тезлиги катта бўлса, у реакция асосий реакция деб, қолганлари эса ёнаки реакциялар дейилади. Амалда, тезлигидан қатъий назар, бизга керакли маҳсулот ҳосил қиладиган реакция асосий реакция ҳисобланади.

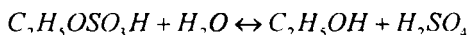
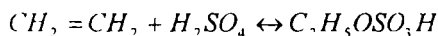
Параллел реакциялар шароитини (ҳарорат, эритувчи ва катализаторларни) ўзгартириш билан жараённи керакли йўналишга буриш мумкин.

Кетма-кет борадиган (консекутив) реакциялар бир неча кетма-кет босқичда борадиган реакциялардир. Бундай реакцияларда оралиқ моддалар ҳосил бўлади.



бу срада k_1 ва k_2 босқичдан босқичга ўтишдаги тезлик константалари.

Бундай реакцияларда умумий жараённинг тезлиги энг секин борувчи босқич тезлиги билан ўлчанади. Кетма-кет реакциялар жуда кўп учрайди. Масалан, саноатда синтетик этил спиртини этилендан олиш худди шу усулда амалга оширилади:



Туташ (индукцияланган) реакциялар деб бир мухитда борадиган ва бир-бирига таъсир кўрсатадиган икки реакцияга айтилади. Булардан бири фақат иккинчиси билан биргаликда бора олади. Масалан, водород пероксид темир (II)-сульфатни оксидлай олади, лекин ёлғиз водород йодидни оксидлай олмайди, аммо $FeSO_4$ оксидланаётган идишда HJ ҳам оксидланади.

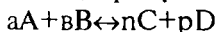
Туташ реакцияларни умумий тарзда қуйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



(I) реакция ёлғиз ўзи боролмайди, фақат (II) реакция билан биргаликда бора олади, яъни (I) реакция (II) реакция таъсиридан индукцияланади. (II) реакциядаги С модда (I) реакциянинг индуктори дейилади; иккала реакция учун умумий бўлган А модда актор, (I) реакциядаги В модда акцептор деб

юритилади. Тугаш реакцияларнинг бориш сабаби шундаки, бу реакциялар бораётган вақтда иккала реакцияга ҳам таъсир этадиган оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлади.

Қайтар реакциялар икки қарама-қарши йўналишда борадиган реакциялардир. Қайтар реакциянинг тезлиги тўғри ва тескари йўналишда бораётган реакцияларнинг тезликлари орасидаги айирмага тенгдир. Қайтар тарзда борадиган:



реакциянинг тезлиги:

$$V = k_1[A]^a \cdot [B]^b - k_2[C]^n[D]^p \quad (1.257)$$

шаклида ёзилади. Бу ерда k_1 ва k_2 тўғри ва тескари реакцияларнинг тезлик константалари; $[A]$, $[B]$, $[C]$ ва $[D]$ - А, В, С ва D моддаларнинг концентрациялари.

Қайтар реакцияда вақт ўтиши билан А ҳам В ҳам сарфлана боради; С ва D йиғилабошлайди. Шунга кўра, массалар таъсири қонунига мувофиқ, тўғри реакциянинг тезлиги камайиб, тескари реакциянинг тезлиги ортиб боради. Бу иккала тезлик тенглашганида мувозанат қарор топади. У вақтда:

$$k_1[A]^a \cdot [B]^b = k_2[C]^n[D]^p$$

ёки

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^n \cdot [D]^p}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (1.258)$$

бўлади; бу ерда $[A]$, $[B]$, $[C]$, ва $[D]$ -айни моддаларнинг мувозанат қарор топганидан кейинги концентрациялари. Бу тенгламанинг ўнг томони айни реакциянинг мувозанат константаси К дир. Бинобарин:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (1.259)$$

яъни мувозанат константаси тўғри ва тескари реакцияларнинг тезлик константалари орасидаги нисбатга тенг.

6-§. Гетероген реакциялар

Агар реакцияда қатнашаётган моддалар бошқа-бошқа фазаларга мансуб бўлса, бундай реакцияларни гетероген реакциялар деб аталади.

Газ мухитида борадиган баъзи реакцияларга идиш деворлари таъсир этганлигидан, бу реакциялар ҳам аслида гетероген реакциялар қаторига киради. Эритмада борадиган баъзи реакциялар ҳам гетероген реакциялардир. Гетероген системалардаги кимёвий реакциялар, асосан фазалар чегарасидаги сиртларда боради.

Фазалар чегарасидаги сиртда борадиган гетероген реакцияларнинг кинетикаси уч қисмдан иборат:

- 1) дастлабки моддаларнинг реакция зонага келиши (бу босқич диффузия туфайли амалга ошади);
- 2) кимёвий реакция содир бўладиган босқич;
- 3) реакция маҳсулотларининг реакция зонадан четланиши (бу босқич ҳам диффузия туфайли амалга ошади).

Ҳарорат ва моддалар концентрациясини шундай идора қилиш мумкинки, натижада реакциянинг тезлиги моддаларнинг чегара сиртига келиш ва сиртдан қайтиш тезлигидан ортиқ бўлади. Бундай шароит реакциянинг диффузион соҳаси дейилади; бу ҳолда диффузия секин содир бўлади ва шу сабабли реакциянинг тезлиги диффузия тезлиги билан ўлчанади. Агар моддаларнинг чегара сиртга келиши ва ундан қайтиши тез содир бўлса-ю, реакциянинг ўзи суст борса, бундай шароит гетероген жараённинг кинетик соҳаси деб аталади, чунки умумий жараённинг тезлиги диффузия тезлиги билан эмас, реакция тезлиги билан ўлчанади.

7-§. Реакция тезлигига ҳароратнинг таъсири

Кимёвий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига, концентрациясига, босимга, ҳароратга, ёруғликка, катализаторга, эритувчининг табиатига ва бошқа омилларга боғлиқ бўлади.

Ҳароратнинг ўзгариши реакция тезлигига жуда катта таъсир қилади. Ҳарорат ўзгариши билан реакциянинг тезлик константаси ўзгаради.

Вант-Гофф тажрибалар асосида қуйидаги қонидани таърифлади: гомоген реакциянинг тезлиги ҳарорат 10^0 га кўтарилганда 2-4 марта ортади. Масалан, 0^0 да реакциянинг тезлик константаси 1 га тенг бўлса 10^0 да 2 га, 20^0 да 4 га, 30^0 да 8 га ва ҳоказоларга тенг бўлади. Демак, реакция тезлиги геометрик прогрессия тарзида ортиб боради.

Реакциянинг $t+10^0$ даги тезлик константасининг t даги константасига нисбати реакция тезлигининг ҳарорат коэффициенти деб аталади ва γ билан белгиланади:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \quad (1.260)$$

Вант-Гофф қоидасига кўра, гомоген реакциялар тезликларининг ҳарорат коэффициенти 2-4 га тенг.

Кўпчилик реакцияларнинг ҳарорат коэффицентлари бир-биридан кам фарқ қилади, аммо баъзи ҳолларда катта фарқ ҳам қилиши мумкин. Масалан, метилацетат гидролизининг ҳарорат коэффициенти $\gamma=1,82$ бўлса, қамиш шакарининг HCl иштирокидаги инверсиясининг ҳарорат коэффициенти $\gamma=4,13$ дир.

Аррениус 1889 йилда тезлик константаси билан ҳарорат ўртасидаги боғланишнинг қуйидаги эмпирик формула орқали ифодаланишини кўрсатди:

$$\lg k = C - \frac{B}{T} \quad (1.261)$$

бу ерда k —реакциянинг тезлик константаси, C ва B айна реакция учун хос константалар.

Бу тенгламани Вант-Гоффнинг изохора тенгламасидан келтириб чиқариш мумкин:

$$\frac{d \ln K_c}{dt} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (1.262)$$

Агар K_c ўрнига $\frac{k_1}{k_2}$ қўйилса, қуйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (1.263)$$

Реакциянинг иссиқлик эффектини тўғри ва тескари жараёнларга оид энергетик миқдорлар айирмаси деб қарасак, яъни

$$\Delta U = E_1 - E_2 \quad (1.264)$$

у ҳолда юқоридаги тенгламани қуйидаги икки тенглама шаклида ёзиш мумкин:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C \quad \text{ва} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C \quad (1.265)$$

бу ерда C -интеграллаш константаси. Аррениус E_1 ва E_2 лар ҳароратга боғлиқ эмас деб фараз қилиб, $C=0$ эканлигини ҳисоблади. Наतिжада тўғри ва тескари реакциялар учун

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \text{ ва } \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} \quad (1.266)$$

тенгламалар ҳосил бўлди.

Бу тенгламаларни умумий тарзда $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ шаклида ёзиб сўнгра интегралласак қуйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$\lg k = -\frac{E}{RT} + B \quad (1.267)$$

E -реакциянинг фаолланиш энергияси дейилади (B -интеграллаш константаси). Агар $B = \ln k_0$ деб фараз қилсак, юқоридаги тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.268)$$

Тезлик константасининг ҳароратга қараб ўзгаришини миқдорий жиҳатдан ифодаладиган бу тенглама Аррениус-Вант-Гофф қонуни дейилади.

Агар реакциянинг тезлик константаси қийматлари T_1 ва T_2 ҳароратларда топилган бўлса, бу қийматлардан фойдаланиб, реакциянинг фаолланиш энергиясини ҳисоблаб чиқариш мумкин, чунки:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.269)$$

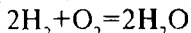
тенглама ёрдами билан k_{T_1} ва k_{T_2} дан E топилгач, k нинг ҳар қандай ҳароратдаги қийматини ҳисоблаб чиқарса бўлади. Бу график усулда амалга оширилиб абсцисса ўқига $\frac{1}{T}$, ордината ўқига эса $\lg k$ қўйилади. Ҳосил бўлган диаграмма тўғри чизиқ билан ифодаланadi, бу чизиқ оғиш бурчагининг тангенси $\frac{E}{4,575}$ га тенг.

8-§. Фаолланиш назарияси

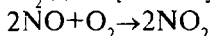
Молекулалараро ҳар қандай тўқнашиш кимёвий реакцияни вужудга келтиравермайди. Тўқнашишларнинг фақат жуда кам қисми реакция содир бўлишига сабаб бўлади.

Молекуляр-кинетик назарияга мувофиқ, молекулалараро тўқнашишлар сони мутлоқ ҳароратнинг квадрат илдизига мутаносиб бўлиб, ҳарорат 10^0 кўтарилганда реакция тезлиги тахминан 2% ортиши керак эди. Аммо реакция тезлиги ҳароратнинг кўтарилиши билан жуда тез ортади; масалан, ҳарорат 10^0 кўтарилганда реакция тезлиги 100-200% ортади.

Булардан ташқари, баъзи моддалар одатдаги ҳароратда узоқ вақт аралаш ҳолда бўлса ҳам улар орасида кимёвий реакция содир бўлмайди, лекин аралашма қиздирилса, реакция анча тезлашади. Бунда турли реакцияларнинг тезлиги турлича бўлади. Масалан, сувнинг водород ва кислороддан ҳосил бўлиш реакцияси



қиздирилганда тез борадиган реакцияга мисол бўлади. Лекин NO_2 нинг NO ва O_2 дан ҳосил бўлиш реакцияси



аксинча, паст ҳароратда тез боради. Ваҳоланки, бу икки реакция кўринишдан бир-бирига ўхшайди. Реакцияда молекулалар орасида бўладиган тўқнашишлар сони бир-бирига яқин бўлишига қарамай, уларнинг тезликлари турличадир. Агар молекулалараро ҳар қайси тўқнашиш натижасида кимёвий реакция вужудга келса эди, барча реакциялар яшин тезлигида содир бўлиши керак эди.

Айтилганларнинг ҳаммаси назарда тутилиб фаолланиш назарияси яратилди. Бу назарияга биноан, ҳамма молекулалар орасида бўладиган тўқнашувлар натижасида кимёвий реакция вужудга келавермайди, реакция ортиқча энергияга эга бўлган фаол молекулалар орасидаги тўқнашувлар натижасидагина майдонга келади. Бу назарияни Д.В.Алексеев, Аррениус ва бошқа олимлар ривожлантирдилар.

Фаолланиш назариясига мувофиқ, фаол молекулалар орасида бўладиган тўқнашувларгина кимёвий реакцияни вужудга келтиради. Фаолмас молекулаларнинг энергияси жуда кам бўлгани учун улар реакцияга кириша олмайди. Молекула кимёвий реакцияга кириши учун у тўқнашиш

ёки бошқа бирор таъсир натижасида ортиқча энергияга эга бўлиши лозим. Фаол молекулалар сони жуда оз бўлади, шу сабабли фаолмас молекулалар сонини барча молекулалар сонига тенг деб олса бўлади.

Айни реакция амалга ошиши учун зарур бўлган энг кичик қўшимча энергия миқдори реакциянинг фаолланиш энергияси дейилади. Одатда, фаолланиш энергияси I -мол модда учун ҳисобланади ва бир неча минг кичик калория билан ўлчанади.

Кимёвий реакциянинг тезлиги фаол ҳамда фаолмас молекулалар орасидаги нисбатга боғлиқ. Бу нисбат эса Больцман қонунига биноан, қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-E/R} \quad (1.270)$$

бу ерда, N_1 —фаол молекулалар сони, N_0 —барча молекулалар сони, E —фаолланиш энергияси, T —мутлоқ ҳарорат, R —газ константаси (1,987 кал/мол.град).

21-жадвалда баъзи реакцияларнинг фаолланиш энергияси кўрсатилган.

21-жадвал

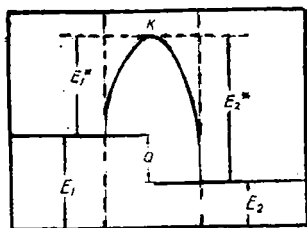
Баъзи реакцияларнинг фаолланиш энергиялари

Реакция	E , кал / мол ҳисобида
$2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	44400
$\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$	40000
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	58500
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	32000
$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	21000
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	8000

40-расмда фаолланиш энергияси график тарзда кўрсатилган.

Бунда E_1 —системанинг реакциядан аввалги энергия захираси, E_2 —реакциядан кейинги захираси, E_1^* —тўғри реакциянинг фаолланиш энергияси, E_2^* —тесқари реакциянинг фаолланиш энергияси, $Q = E_1 - E_2$ реакциянинг иссиқлик эффекти, K —фаолланиш энергияси ёки «энергетик ғов»ни тасвирлайди.

Система E_1 дан E_2 га тўғридан-тўғри ўтолмайди, бунинг учун у аввал ўзининг энергия захирасини K га етказиши, яъни «энергетик ғовни босиб ўтиши» лозим.



40-расм. Фаолланиш энергиясининг схематик тасвири.

Бунга эришмоқ учун система иссиқлик, ёруғлик ва энергиянинг бошқа турларини қабул қилиб фаол ҳолатга ўтиши керак, чунки фақат фаол заррачаларгина «ғовдан ўта олади».

$$N_1 = N_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.271)$$

формуладаги $e^{-E/RT}$ ифода «тақсимланиш функцияси» деб аталади. Бу функция турли реакциялар учун

турлича бўлиб, умуман олганда, жуда кичик қийматдир. Масалан, 500 К да водород билан йоднинг бирикиш реакцияси учун ($E=40000$) бу функция қуйидаги қийматга эга:

$$e^{-\frac{E}{RT}} = 2,7182 \cdot \frac{40000}{1,987 \cdot 500} = 2 \cdot 10^{-18}$$

Тақсимланиш функциясининг қиймати кичик бўлганлиги учун фаол молекулаларнинг нисбий сони ҳам кичик бўлади.

Кимёвий реакция тезлиги фаолланиш энергиясига боғлиқ бўлади. Реакциянинг фаолланиш энергияси қанча катта бўлса, реакциянинг тезлик константаси шунча кичик бўлади.

Ҳарорат кўтарилиши билан тақсимланиш функцияси тез ортади. Бу функциянинг ортиши молекулалар кинетик энергиясининг ортишидан тез бўлади. Масалан, ҳарорат 500 К дан 600 К гача кўтарилса, молекулаларнинг кинетик энергияси фақат 1,2 марта ортади:

$$\frac{\frac{3}{2} RT_2}{\frac{3}{2} RT_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{600}{500} = 1,2$$

Лекин юқоридаги мисолимиз $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$ даги реакцияда моддалар 500 К дан 600 К гача қиздирилганда фаол молекулаларнинг нисбий сони қарийб 1000 марта ортади: 500 К да

$$N_1 = N_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \text{ ёки } N_1 = N_0 \cdot e^{-\frac{40000}{1,987 \cdot 500}} = N_0 e^{-40}$$

$$N_1^1 = N_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}} = N_0 e^{\frac{40000}{1,987 \cdot 600}} = N_0 e^{-33}$$

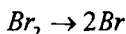
$$\frac{N_1^1}{N_1} e^7 = (2,7182)^7 = 1000$$

Демак, фаолланиш назарияси асосида: 1) реакция тезлигининг молекулалар тўқнашиш сонига тўғри келмаслигини; 2) реакция тезлигининг ҳарорат коэффиенти жуда катта эканлигини изохлаб бериш мумкин.

9-§. Узлуксиз (занжир) реакциялар

Йигирманчи йиллар охирида $H_2(z) + Br_2(z) \rightarrow 2HBr(z)$ реакцияни пухта текшириш натижасида аниқландики, ушбу реакциянинг тезлиги $[H_2]$ $[Br_2]$ кўпайтмага мутаносиб равишда ўзгармайди. Реакциянинг дастлабки босқичида (яъни ҳали HBr нинг концентрацияси кичик қийматга эга бўлган пайтда), реакция тезлиги $[H_2]$ $[Br_2]^{1/2}$ кўпайтмага мутаносиб тарзда содир бўлади.

Бу ҳодиса реакциянинг босқичлар билан бориши туфайли содир бўлади, деган фикрга келинди. Реакциянинг дастлабки босқичи бром молекулаларининг парчаланишидан иборат, дейилди:



кейинги босқичлар эса



тенгламалар билан ифодаланадиган занжир реакциялар тарзида содир бўлади, деб фараз қилинди.

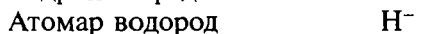
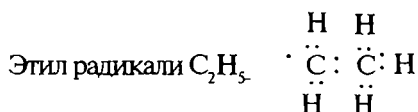
Валентликлари тўйинмаган фаол заррачалар (эркин атом, радикал ва ғалаёнланмаган молекулалар) иштирокида кетма-кет босқичлар билан борадиган реакциялар занжир реакциялар дейилади.

Занжир реакцияларнинг мавжудлигини биринчи марта 1905 йилда Н.А. Шилов, сўнгра 1913 йилда Боденштейн HCl нинг ёруғлик таъсирида ҳосил бўлиш реакцияси мисолида

кўрсатдилар. Занжир реакциялар назарияси XX асрнинг 30-йилларида Н.Н. Семенов томонидан яратилди.

Н.Н. Семеновнинг занжир реакциялар назариясига кўра, реакция бошланиши учун биринчи шарт фаол марказларнинг ҳосил бўлишидир. Фаол марказлар вазифасини валентликлари тўйинмаган атом ва радикаллар бажаради.

Радикаллар молекулалар ёки атомлар гуруҳидан парчаланмиш йўли билан олинадиган фаол заррачалар бўлиб жуфтланмаган электронга эга бўлади. Баъзи эркин радикалларнинг электронли формулалари қуйидаги тузилишга эга:



Радикалларнинг барқарорлиги модданинг табиатига боғлиқ бўлиб, секунднинг юздан бир улушида ифодаланиши ёки узоқ вақт туриши мумкин.

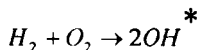
Занжирли реакция эркин радикалларнинг йўқолиши натижасида, уларнинг бир-бири билан таъсирлашишида (рекомбинация), идиш деворлари ёки бегона заррачалар билан ушланиб қолишида, фаоллиги кам радикаллар ҳосил бўлиши ва бошқалар оқибатида тўхтаб қолиши мумкин.

Шундай занжирли реакциялар ҳам борки, реакциянинг айрим элементар звеноларида битта радикал бир неча янги радикалларни вужудга келтиради, булардан бир қисми янги занжирларни ҳосил қилади. Бундай ҳолларда реакция тезлиги бирдан ошиб кетади ва жараён портлаш билан тугайди. Бундай реакциялар тармоқланадиган занжирли реакциялар дейилади. Бунга водороднинг ёниш реакциясини мисол сифатида келтириш мумкин.

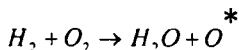
Водороднинг кислородда ёниш реакциясида фаол (эркин) радикаллар сифатида гидроксил радикаллар ҳосил

бўлади ва улар водород молекулалари билан таъсирлашиб водороднинг эркин радикаллари ҳосил қилади. Бу жараён занжирли реакцияни бошлаб беради. Бу хилдаги реакция уч босқичда қуйидаги механизм бўйича амалга ошади.

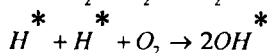
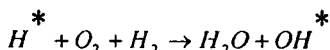
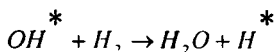
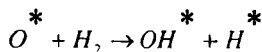
1. Бошлама реакция



ва

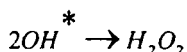
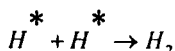


2. Занжирнинг ривожланиши



ва ҳоказо

3. Занжирнинг узилиши



10-§. Ферментлар ёрдамида борадиган реакциялар

Тирик организмлар фаолиятининг махсули бўлган ва биокимёвий жараёнларни тезлаштирувчи биологик катализаторлар ферментлар дейилади. Ферментларни оддий ва мураккаб ёки бир компонентли ва икки компонентли гуруҳларга бўлиш қабул қилинган. Оддий ферментлар фақат оқсиллардан, мураккаблари эса кофермент деб аталувчи оқсил ва оқсилмас қисмдан иборат.

Ферментлар юқори каталитик фаоллиги ва ўзига хослиги билан ажралиб туради. Каталитик фаоллигига кўра улар аорганик катализаторлардан анча юқори туради. Масалан, 1 мол каталаза ферменти 0^0 да бир сония давомида 200.000 мол водород пероксидини парчалайди. Бу реакцияга жуда

фаол бўлган аорганик катализатор-платина 20^0 С да бир сонияда фақат 10-80 мол пероксидни парчалай олади.

Аорганик катализаторларга қараганда ферментлар жуда юқори таъсир қилиш доирасига эга. Баъзи ферментлар қандайдир фақат битта модданинг ўзгаришини амалга оширишда каталитик рол ўйнай олади. Масалан, ҳар хил замбуруғлардан олинадиган глюкозооксидаза ферменти β -D-глюкозани глюкон кислотагача оксидлайди, лекин бошқа моносахаридларга деярли таъсир қилмайди. Кўпгина ферментлар кимёвий боғнинг фақат маълум хилларига таъсир қилади. Масалан, пепсин ферменти фақат ароматик аминокислоталардан ҳосил бўлган оқсил молекулаларидаги пептид боғларни гидролизлайди. Аксинча, липаза деб аталувчи фермент ҳар қандай мураккаб эфирни, жумладан ёғларни ҳам гидролизлашни тезлаштиради.

Аорганик катализаторларга қараганда ферментлар ташқи шароит ва унинг ўзгаришларига жуда сезгир. Улар маълум рН оралиғида фаоллик кўрсатади; рН нинг ўзгариши дарҳол фермент фаоллигини ўзгартиради. Ферментлар ҳарорат ўзгаришига ҳам жуда сезгир. Ҳар бир фермент учун максимал фаоллик намоён қилувчи маълум оптимал ҳарорат бўлади ва у кўпроқ, $40-60^0\text{C}$ оралиғидадир. Аорганик катализаторлар эса бир неча юз даражада ҳам фаоллик кўрсатаверади.

Ферментатив жараёнлар (ферментатив катализ) ҳар қандай организм ҳаёт фаолиятининг асосидир. Тирик ҳужайранинг кимёвий функциясига оқсиллар, ёғлар, карбонсувлар ва бошқа жуда мураккаб моддалар синтези ва парчаланиши киради. Ферментларнинг юқори фаоллиги туфайли қисқа вақт ва нисбатан паст ҳароратларда тирик организмда ҳаёт учун зарур бирикмалар ҳосил бўлади.

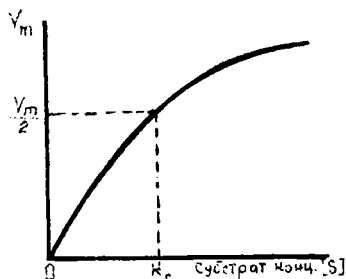
Ферментатив катализ озиқ-овқат технологиясида катта аҳамиятга эга. Бирон бир озиқ-овқат саноати йўқки, унинг технологияси асосига ферментатив жараёнлар кирмаган бўлсин.

Маълумки, нон тайёрлашнинг асосий жараёнларидан бири ҳамир оширишдир. Ун таркибидаги қанд ачитқилар воситасида углерод (IV)-оксид ҳосил бўлиши билан содир бўлади. Ундаги қанд миқдори жуда кам бўлгани учун газ ҳосил бўлиш тезлигини оширолмайди, аммо унда крахмални парчалай оладиган амилаза ферментлари бор. Ҳамирнинг ачиш жараёнида улар моно-ва дисахаридларнинг за-

рурий концентрациясини таъминлаб туради. Баъзи ҳолларда ун таркибида нисбатан паст фаолликка эга бўлган ферментлар бўлади, шунинг учун ҳамир тайёрлаш вақтида ҳамирга амилolitik ферментлар манбаи-солod, ёки келиб чиқиши бактериал ёки замбуруғдан бўлган амилolitik фермент препаратлари қўшилади.

Крахмални ферментатив гидролизлаш саноатда спирт олишнинг асосий технологик жараёни ҳисобланади.

41-расмда фермент таъсирида катализланувчи реакциянинг тезлик диаграммаси берилган.



41-расм. Фермент таъсирида катализланувчи реакциянинг тезлик диаграммаси.

Пектолитик фермент препаратлари мева шираси ишлаб чиқаришда шира миқдорини ошириш, уни тиниқлаштириш ва барқарорлаштиришда ишлатилади. Помада конфетлари ишлаб чиқаришда сахарозани гидролизловчи инвертаза ферментидан фойдаланиш мақсадга мувофиқ. Помада гетероген система бўлиб, қаттиқ фаза-сахарозанинг майда кристаллари ва суюқ сахарозанинг тўйинган эритмасидан иборат.

Помада қуриб қолганида таркибидаги сув камаяди ва сахароза кристаллари йириклашади, натижада у қаттиқ ва бемаза бўлиб қолади. Инвертазанинг роли шундан иборатки, унинг таъсирида помадада сахарозанинг фруктоза ва глюкоза ҳосил қилиш билан борадиган гидролиз реакцияси жуда секин боради. Фруктоза-юқори гигроскопик модда бўлиб конфетдаги намликни барқарор ушлаб туради ва ҳатто ҳаводан намликни тортиб олиб помадани қотиб қолишдан сақлайди.

Крахмал маҳсулотлари ишлаб чиқариш саноатида глюкозоизомераза ферментидан фойдаланишнинг келажаги порлоқ. Ушбу саноат ишлаб чиқарадиган маҳсулотлардан бири-крахмалдан гидролиз (кислотали ёки ферментатив) усули билан олинadиган глюкозадир. Лекин глюкоза жуда ҳам ширин эмас, бир хил концентрацияли эритмада у сахарозага қараганда ширинлиги икки марта кам. Глюкозоизомераза эритмадаги глюкозанинг бир қисмини сахарозага нисбатан анча ширин бўлган шакар-фруктозага айлантти-

риб беради. Натижада глюкоза ва фруктозадан иборат ширинлиги жиҳатидан шакар қиёмидан қолишмайдиган суюк қиём ҳосил бўлади.

Сўнгги йилларда микробиологик синтез саноатининг ривожланиши туфайли ферментлар қўллаб ишлаб чиқарила бошлади. Бу эса улардан нафақат озиқ-овқат саноатида, балки бошқа соҳаларда ҳам фойдаланиш имконини бермоқда. Масалан, оқсиллар, ёғлар ва карбонсувларни сув билан парчалаш реакцияларини тезлаштирувчи катализатор-ферментлар ювувчи синтетик воситаларга жуда кам миқдорда қўшилади.

11-§. Фотохимёвий реакциялар

Ёруғлик таъсирида вужудга келадиган ёки ёруғлик билан тезлашадиган реакцияларга фотохимёвий реакциялар дейилади. Типик фотохимёвий реакциялар қаторига фотохимёвий синтез, изомерланиш, фотохимёвий полимерланиш, фотолиз (ёруғлик таъсирида парчаланиш), фотохимёвий оксидланиш-қайтарилиш реакциялари, молекулалар ичида атомларнинг қайта гуруҳланиши ва аллотропик ўзгаришлар кирази. Масалан, водород билан фтор газларининг аралашмаси ёруғлик таъсирида портлайди, аммиак азот ҳамда водородга парчаланаяди. Кумуш бромид кумуш ажралиб чиқиши билан парчаланаяди, бундан эса фотографияда кенг қўламда фойдаланилади, матоларни хлорнинг кислотали бирикмалари билан оқартириш жараёни ҳам ёруғлик таъсирида боради ва ҳ.к.

Барча фотохимёвий жараёнлар Гроттус қонунига бўйсинади: жисмдан ўтиб кетган ва жисм сиргидан қайтган нурлар ҳеч қандай химёвий реакцияни юзага чиқармайди, фақат модда томонидан ютилган нур химёвий ўзгаришни содир қила олади.

Тажрибаларнинг кўрсатишича, ютилган ёруғлик таъсирида ўзаро таъсирга учраган модда миқдори айни модда нурлантирилган жараёндаги вақтга ва ёруғлик қувватига боғлиқ. Модданинг нур ютиши натижасида вужудга келадиган фотохимёвий реакциялар бирламчи жараёнлардир. Бирламчи фотохимёвий реакция туфайли модда ҳаяжонланган (фаол) ҳолатга ўтади. Бу модданинг заррачалари ўзаро реакцияга киришса, бу ҳодиса иккиламчи (ёки «қоронғида борадиган»)

фотокимёвий жараён деб юритилади. Молекула ёруғлик ютганида қабул қиладиган энергия миқдори Планк назарияси асосида ҳисобланади. Бу назарияга мувофиқ, ёруғлик яхлит нарса бўлмай фотонлар ёки ёруғлик квантларидан иборат бўлиб, ҳар қайси квантнинг энергияси

$$\varepsilon = h\nu \quad (1.272)$$

тенглама бўйича ҳисобланади.

Агар бир молекула ёруғликнинг бир квантини қабул қилса, ундаги энергия миқдори ортади. Молекуланинг энергия ҳолати E_1 дан E_2 гача ўзгаради ва бу ҳолатлар орасидаги айирма $h\nu$ га тенг бўлади:

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (1.273)$$

бунда $\nu = \frac{c}{\lambda}$; c -ёруғлик тезлиги $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек; λ -ёруғликнинг тўлқин узунлиги.

Кимёда барча катталиклар бир молекула модда учун эмас, балки бир грамм-молекула модда учун ҳисобланади. Шунинг учун бир грамм-молекула моддадаги ҳар қайси молекула биттадан квант нур қабул қилганида барча ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$) молекулаларнинг энергия ҳолати ўзгариши ҳисобланади. Бу энергия миқдори ёруғликнинг фотокимёвий эквиваленти деб юритилади ва бир мол модда учун ккал билан ифодаланади:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot N = 6,623 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda \cdot 10^{-8}} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 2,389 \cdot 10^{-11} \frac{\text{ккал}}{\text{мол}} =$$

$$= \frac{2,859 \cdot 10^5}{\lambda} \cdot \frac{\text{ккал}}{\text{мол}}$$

λ -тўлқин узунлиги, ангстремлар билан ифодаланган.

12-§. Флюоресценция, фосфоресценция, хемолуминесценция ва сеисбилизация

Ёруғлик квантлари ютилиши натижасида молекулалар парчаланиши ёки ҳаяжонланган (энергияга бой) ҳолатга ўтиши мумкин. Баъзи моддаларнинг ҳаяжонланган молекулалари ютилган ёруғликнинг ҳаммасини ёки бир қисмини тезда яна ёруғлик ҳолида чиқариши мумкин. Ана шундай

ҳолларда моддада шуълаланиш юз беради ва бу ҳодиса фотолюминесценция ёки флуоресценция деб юритилади. Агар флуоресценция модданинг ёритилиши тўхтагандан кейин ҳам узоқ давом этса, бу ҳодиса фосфоресценция деб аталади.

Баъзи реакцияларда ажралиб чиқадиган энергия атрофга ёруғлик ҳолида тарқалади, яъни реакция шуъла чиқариш билан боради ва бу ҳодиса хемолюминесценция дейилади. Масалан, оқ фосфор ҳавода шуълаланади, чунки у ҳаво кислороди таъсирида аста-секин оксидланиши вақтида энергия ёруғлик ҳолида чиқади. Ёнаётган СО алангасининг кўк тусли бўлишига сабаб ҳам реакция вақтида ёруғлик чиқишидир.

Фотохимёвий реакция баъзан бошқа модда иштирокида тезлашади. Бу модда ёруғликни ютади-да, сўнг уни реакцияга киришувчи моддаларга узатади. Агар фотохимёвий реакция бирор модда иштирокида содир бўлса, у модда сенсибилизатор дейилади.

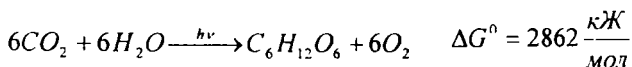
13-§. Ўсимликлар фотосинтези

Табиатдаги барча маълум фотохимёвий жараёнлардан энг аҳамиятга эга бўлгани фотосинтездир. Фотосинтез таълимотининг асосчиси К.А. Тимирязев ҳисобланади. Фотосинтез ер юзидаги барча мавжудларнинг мавжудлик асосидир. Яшил ўсимликлар фотосинтези инсон ва ҳайвонлар учун озуқа манбаи бўлган органик моддаларнинг ер юзида тўпланиш жараёни ҳисобланади. Ер шари ўсимлик дунёси йилига 120 млрд тоннага яқин органик моддалар ҳосил қилади, шундан 2,5 млрд гектарга яқин майдонда 10 млрд тонна озиқ-овқат ва ем-хашакни инсон етиштиради.

Ер атмосфераси таркибидаги кислород ҳам биоген келиб чиқишга эга, яъни у ҳам яшил ўсимликлар фотосинтези махсули саналади.

Қуёш радиацияси таъсирида ўсимликларнинг яшил баргида жуда кўп фотохимёвий жараёнлар содир бўлади ва уларнинг натижасида сув, карбонат ангидрид ва маъданли тузлардан крахмал, оқсиллар, клетчатка, ёғлар ва бошқа хилма-хил мураккаб органик моддалар ҳосил бўлади. Фотосинтез жараёни ниҳоятда мураккаб бўлиб, жуда муҳим табиий фотокатализатор-хлорофилл иштирокида кетади ва қуёш радиациясига боғлиқ бўлмаган бутун бир кимёвий ўзгариш-

лар оқибатида содир бўлади. Бу ўзгаришларда турли-туман биокатализаторлар-ферментлар иштирок этади. Фотосинтез реакцияси умумий ҳолда сув билан карбонат ангидриднинг гексозага айланиш реакцияси билан ифодаланади:



Демак, 6 мол CO_2 6 мол H_2O билан реакцияга киришиб бир мол глюкоза ҳосил қилиши учун система 650 ккал

($2862 \frac{\text{кЖ}}{\text{мол}}$) энергия ютилиши керак. Аммо бу тенглама био-

логиядаги кўпчилик тенгламалар йиғиндиси сингари, жараённинг асосий ўзига хос томонларини ифодаламайди.

Тимирязевнинг муҳим хизмати шундаки, у фотосинтез жараёнида содир бўладиган фотохимёвий реакцияларда хлорофиллнинг сенсбилизаторлик ролини кашф қилди. У фотосинтез, асосан, кўринувчи спектрнинг қизил ва зангори нурлари таъсирида амалга ошишини тажрибалар асосида кўрсатиб берди.

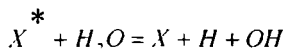
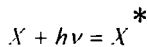
Шундай қилиб, Тимирязев яшил ўсимликларга ёруғлик нури фақат хлорофилл ёрдамида ютилади ва бу пигмент, ёруғлик квантларини ютиб фотосинтезда дастлабки моддалар сифатида иштирок этувчи моддалар молекулаларига узатиб бериш қобилиятига эга бўлишлигини кўрсатди. Бу реакцияларда хлорофилл қайтар оксидланиш-қайтарилиш ўзгаришларига учрайди.

Фотосинтетик пигментларнинг асосий тури бўлган хлорофиллдан ташқари, яшил япроқда (мураккаб махсус биологик структурага эга бўлган хлоропластлар) ёрдамчи пигментлар деб аталувчи каротиноидлар ва фикобелинлар ҳам бўлади. Бу пигментлар фотосинтезда иштирок этиши билан бир қаторда хлорофиллни фотооксидланишдан ҳимоя қилади. Бутун фотосинтез жараёни содир бўладиган хлоропласт компонентларининг асосий пигментларидан ташқари, қуёш радиацияси таъсири билан боғлиқ бўлмаган, фотосинтезнинг кейинги босқичлари учун зарур бўлган ва таркибида жуда кўп ферментлар тутадиган липоид моддалар ва оқсиллар ҳам муҳим аҳамиятга эга.

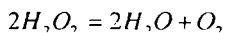
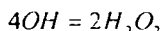
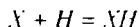
Фаннинг жуда тезкорлик билан ривожланишига қарамасдан фотосинтезнинг жуда кўп масалалари ҳозирги вақтгача кам ўрганилган.

Фотосинтез жараёни икки (ёруғлик ва қоронғилик) босқичдан иборат. Бу икки босқич бир-бири билан бевосита боғлиқ. Фотосинтезда дастлабки жараён хлорофиллнинг ёруғлик ютишидан иборат бўлганлиги учун фотосинтезни тахминан қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин.

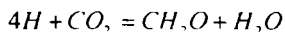
Хлорофилл ёруғлик босқичида ёруғлик кванти ютиб, қўзғолган ҳолатга ўтади ва шу кўринишда қатор оралиқ жараёнлар орқали сув молекулаларини Н водород атоми ва ОН радикалига қуйидаги схема бўйича парчалайди:



бу ерда: X—хлорофилл молекуласи, X*—ўша молекула фолланган ҳолатда. Сўнгра хлорофилл молекуласи водород атомини бириктириб олиб қайтарилади. ОН радикаллари жуфтлашиб водород пероксиди Н₂О₂ молекуласини ҳосил қилади. Бу эса нисбатан беқарор модда бўлгани учун сув ва кислородга парчаланadi.



Бу реакциялар тугаганидан сўнг фотосинтез жараёнининг қоронғи босқичи бошланади. Бунда қайтарилган хлорофилл молекулалари СО₂ молекулаларига водород узатиб карбон сувлар хилидаги органик бирикмаларни ҳосил қилади. Бу жараён маълум ферментлар таъсирида қуйидаги схема бўйича содир бўлади:



Натижада полимерланиш реакцияси ҳисобига фотосинтезнинг сўнгги маҳсулоти-гексоза С₆Н₁₂О₆ ҳосил бўлади.

Келтирилган бу схема жуда ҳам тўлиқ бўлмай ниҳоятда мураккаб бўлган фотосинтез жараёнининг ҳамма босқичларини ўз ичига олмайди. Сўнгги йиллардаги текширишларнинг кўрсатишича битта СО₂ молекуласини углеродга қайтариш учун бир эмас, 8-12 квант энергия сарфланар экан. Бу шундан далолат берадики, фотосинтез жараёнида бошқа реакциялар (фотокимёвий бўлмаган) билан бирга

маълум тартибда борадиган камида саккизта бирламчи фотохимёвий реакциялар иштирок этади.

14-§. Катализ ва унинг аҳамияти

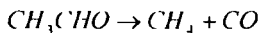
Баъзи «чет» моддаларнинг кимёвий реакция тезлигига таъсир этиши XVIII асрадаёқ маълум эди. 1835 йилда Берцелиус бу моддаларни катализаторлар деб атади. Катализаторга қуйидагича таъриф бериш мумкин.

Реакция тезлигини ўзгартирадиган, лекин ўзи реакция натижасида кимёвий жиҳатдан ўзгармайдиган модда катализатор деб аталади. Катализатор фақат кимёвий жиҳатдангина ўзгармайди, аммо унинг физик ҳолати ўзгариши мумкин. Масалан, калий хлорат $KClO_3$ нинг ажралишида катализатор сифатида ишлатиладиган кристалл ҳолатдаги MnO_2 реакция охирида майда қукунга айланиши мумкин. Кўпинча, катализаторнинг таъсири реакция тезлигини оширишдан иборат бўлади. Масалан, водород ионлари этилацетатнинг гидролиз реакциясини тезлаштиради. Лекин, баъзан, «чет» моддаларнинг иштирок этиши кимёвий реакциянинг тезлигини камайтиради. Масалан, натрий сульфит эритмасига озгина глицерин, шакар ёки спирт қўшилса, натрий сульфитнинг ҳаво кислороди билан оксидланиши жуда сусайиб кетади. Бундай моддалар манфий катализаторлар, бошқача айтганда, ингибиторлар дейилади.

Барча каталитик жараёнларни икки гуруҳга: гомоген ва гетероген катализга бўлиш мумкин.

Гомоген катализда реакцияга киришадиган моддалар ҳам, катализатор ҳам бир хил фазада (ё газ ҳолатида, ёки эритмада) бўлиши лозим. Гетероген катализда реагентлар ва катализатор бошқа-бошқа фазаларда бўлади. Гетероген катализни энг кўп тарқалган хили контакт катализ бўлиб, бу катализда катализаторлик ролини қаттиқ жисм сирти бажаради.

Газ мухитда олиб бориладиган гомоген катализ учун ацетат алдегиднинг йод буғлари иштирокида термик парчаланиши мисол бўлаолади:



Бу реакция $518^\circ C$ да йод буғлари иштирокида 6000 марта тезлашади. CO нинг ёнишида, аммоний хлорид буғлари-

нинг парчаланишида ва бошқа бир қанча реакцияларда сув буғи катализатор вазифасини ўтайди.

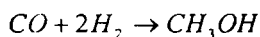
Контакт усулда сульфат кислота олиш гетероген катализга мисол бўла олади. Каталитик жараёнлар қуйидаги хусусиятларга эга.:

1) катализатор жуда оз миқдорда бўлганда ҳам реакция тезлигини сезиларли ўзгартиради;

2) катализаторнинг таъсири тўйиниш даражасига қадар унинг миқдорига мутаносиб бўлади; тўйиниш даражасига етгандан кейин катализатор миқдори ошса ҳам реакция тезлиги ўзгармайди;

3) реакцияда катализатор миқдори ўзгармай қолади;

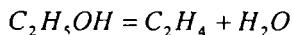
4) катализатор реакцияда иштирок этганда кимёвий мувозанатни силжитмайди, яъни қайтар реакцияларда қарама-қарши жараённи бир хилда ўзгартиради, демак, мувозанат константасига таъсир этмайди, бу қоида амалда тасдиқланган. Масалан, $ZnO + Cr_2O_3$ аралашмадан иборат катализатор 100-1000 атм босимда:



реакцияни тезлатади, худди ўша катализатор нормал босимда аксинча CH_3OH нинг CO ва H_2 га парчаланиш реакциясини ҳам тезлата олади;

5) кўпинча икки ва бир неча катализаторлардан тuzилган аралаш катализатор кучлироқ таъсир кўрсатади;

6) ҳар қайси катализатор маълум бир реакцияни ёки бир неча реакциянигина тезлатади, ҳар қайси реакциянинг ўзига хос катализаторлари бўлади; масалан, Cu ва Ni гидророгенланиш реакциялари учун яхши катализатор бўла олади, гилтупроқ (Al_2O_3) дегидратация реакцияларини, масалан, иссиқ таъсирида бўладиган:

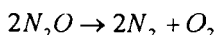


реакцияни тезлатади. Сув, платина, никел каби моддалар жуда кўп реакциялар учун катализатор сифатида ишлатилади;

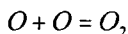
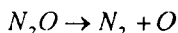
7) эритмаларда борадиган реакцияларда баъзан водород ёки гидроксид ионлари катализаторлик вазифасини ўтайди. Масалан, қамиш шакари инверсия реакциясининг тезлиги водород ионларининг концентрациясига боғлиқ бўлади. Мураккаб эфирларнинг сув ва совунланиш реакциясига кислота ёки ишқор эритмаси қўшиб текшириш орқали ре-

акция тезлиги ва эритма рН и ўртасида боғланиш борлиги аниқланган. Кислота катализнинг механизми қуйидагича: катализатор бир реагентга протон бериб, ўзи оралиқ маҳсулот таркибига киради; бу модда иккинчи реагент билан реакцияга киришганида протон йўқотади, реакциянинг бу босқичида қайтадан катализатор ҳосил бўлади. Асос катализда аксинча: протон катализаторга ўтади. Кислота ва ишқор катализаторлар 1811 йилда дастлаб рус олими Кирхгоф томонидан кашф этилган;

8) катализатор реакциянинг фаолланиш энергиясини пасайтириб, реакция тезлигини оширади. Масалан, гомоген фазада N_2O нинг ажралиш реакцияси:



нинг фаолланиш энергияси 58,5 ккал га тенг, агар бу реакция қаттиқ жисм (масалан, платина) сиртида олиб борилса, қуйидаги икки босқичда содир бўлади:



Эркин атомлар иштирокида борадиган реакция учун фаолланиш энергияси камроқ керак бўлганлигидан N_2O нинг платина иштирокида ажралиши учун 32,5 ккал фаолланиш энергияси талаб қилинади;

9) баъзан, муайян реагентлардан бир катализатор иштирокида бир хил маҳсулот, бошқа бир катализатор иштирокида бошқа хил маҳсулот ҳосил бўлади. Масалан, натрий тиосульфат билан водород пероксид йод ионлари иштирокида натрий тетраионатни, аммо молибдат кислота иштирокида натрий сульфатни ҳосил қилади.

Ферментатив катализ. Инсон, ҳайвон ва ўсимлик организмларида борадиган биокимёвий реакцияларда хилма-хил ферментлар (ёки энзимлар) катализатор вазифасини бажаради. Масалан, баъзи ферментлар (пепсин) оқсилларни парчалайди; сўлак амилазаси углеводларни, липаза ва бошқа ферментлар ёғларни гидролитик парчалайди. Организмнинг ҳаётий жараёнлари (нафас олиш, моддалар алмашиши ва ҳоказолар) ферментлар иштирокисиз бормайди. Одам организмларида мавжуд турли ферментлар сони 2000-3000 га боради. Ферментлар мураккаб таркибли моддалар бўлиб, уларнинг кўпчилиги оқсиллардир. Ферментларда

каталитик фаол маркаслар бўлади; улар жумласига фермент таркибидаги металл ионлар (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} ва ҳоказо) ёки қутбли гуруҳлар (NH_2^- , OH^- , SH^- ва ҳоказо) киради. Ферментларнинг иккита каталитик хусусияти диққатга сазовордир:

1) ферментлар ниҳоятда фаол каталитик таъсир кўрсатади. Уларнинг таъсири одатдаги кимёвий катализаторлар таъсиридан бир неча минг марта ортиқдир; 2) ферментлар ниҳоятда танлаб таъсир этади: ҳар қайси фермент бир жараёни кучли равишда тезлаштиради, лекин бошқа жараёнга ҳеч қандай таъсир кўрсатмайди.

Ферментлар организмдан ажратиб олиниши мумкин. Организмда турли қўшимчаларнинг бўлиши ферментларга катта таъсир кўрсатади. Фермент фаоллиги муҳитдаги рН га ҳам боғлиқ. Ферментатив жараёнлар қишлоқ хўжалигида ва саноатда кенг қўлланилади.

Катализаторларга бошқа моддалар аралаштирилганда қуйидаги уч ҳолнинг бири бўлиши мумкин: а) катализаторда ўзгариш бўлмайди, б) катализаторнинг таъсири кучаяди, в) катализаторнинг таъсири сусаяди.

Катализатор таъсирини кучайтирадиган моддалар промоторлар дейилади. Масалан, никелга 1% церий қўшилса, унинг фаоллиги тахминан 20 марта ортади. Аммиак синтезида катализатор сифатида ишлатиладиган темирга ишқорий металл ва алюминий оксидлари қўшилса, темирнинг каталитик таъсири ортади.

Промотор таъсирининг сабабини тушунтирадиган бир қанча назариялар мавжуд. Масалан, С.З. Рогинский назариясига кўра, промоторлар катализаторлар сиртида кимёвий кўп жинслилик ҳосил қилиб, катализаторнинг фаол нуқталари миқдорини кучайтиради. Рогинский ҳамма катализаторлар сиртида ҳам промотор борлигини кўрсатиб берди. Унинг фикрича ҳар қандай тоза катализатор сиртига маълум даражада газлар ютилган бўлиб, улар промоторлик вазифасини бажаради. Агар бундай катализатор ютилган газлардан тозаланса, у катализаторлик қобилиятини йўқотади.

Саноат учун промоторларни, айниқса, каталитик ёвчилар ёки трегерлар деб аталувчи моддалар таъсирини ўрганиш катта аҳамиятга эга. Катта сиртга эга бўлган ғовак моддаларга (силикагел, асбест, фаол кўмир, алюминий ок-

сид, баъзи металллар ва уларнинг оксидлари ва бошқалар) катализатор шимдирилиб, трегернинг ҳамма жойига катализатор текис тақсимланади. Масалан, платиаланган асбестда асбест каталитик ёвчи вазифасини ўтайди. Ёвчи ишлатилганида катализатор яхши майдаланганлиги сабабли унинг фаол сирти ортиб, каталитик таъсири кучаяди ва шу билан бир қаторда қимматбаҳо катализатор тежалади.

И.Е. Ададуrow фикрича, ёвчи катализатор молекуларни деформациялайди ва натижада унинг фаоллиги ортади. Шу сабабли турли реакцияларнинг ёвчиларини танлашда ёвчининг физик-кимёвий хоссаларини эътиборга олиш керак. Ёвчи реакциянинг боришига катта таъсир кўрсатади. Баъзан керакли ёвчи танлаш натижасида ҳатто реакциянинг йўналишини ҳам ўзгартириб юбориш мумкин.

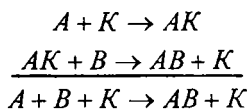
Катализаторга баъзи моддалардан озгина қўшилганда унинг фаоллигини сусайтирадиган моддаларга каталитик заҳарлар дейилади. Катализаторни заҳарлаш учун керак бўладиган заҳар модданинг миқдори катализаторнинг умумий сиртини бир қават молекулалар билан қоплаб олиш учун керак бўладиган миқдорга қараганда анча кам бўлади. Бу ҳол катализаторнинг барча сирти реакция тезлигини оширишда иштирок этмаслигини ҳамда унинг баъзи қисмларигина фаол эканлигини тасдиқлайди. Катализаторнинг бу нуқталари унинг фаол марказлари дейилади. Масалан, платина сиртида SO_2 нинг SO_3 га айланиш реакцияси деярли йўқ миқдорда мишьяк аралашуви билан тўхтаб қолади. Темир сиртида CO нинг CO_2 га айланиш реакцияси озгина H_2S аралашуви билан тўхтайдди. Каталитик заҳарлар ҳайвон организмга ҳам таъсир кўрсатади. Улар қаторига CO , HCN , HgCl_2 , H_2S , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ва бошқалар киради.

Заҳарларнинг катализаторга таъсири шундан иборатки, улар катализаторнинг фаол марказларига ютилади ёки у билан кимёвий бирикади. Ҳар қайси заҳар ўзига хос катализаторни заҳарлайди. Масалан, платинани заҳарлайдиган заҳарлар HCN , H_2S , As бирикмалари, Se , Te , симоб тузлари ва бошқалардир.

Каталитик заҳарларни билиш ва уларга қарши курашиш саноат учун катта аҳамиятга эга.

Энди катализаторлар таъсирини изоҳловчи назариялар ҳақида тўхтасак. Катализ ҳодисасини изоҳлаб бериш учун

таклиф қилинган назариялар ичида энг муҳими оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлиш назариясидир. Бу назарияга мувофиқ, катализатор реакция охирида ўз таркиби ва миқдорини ўзгартирмаса ҳам реакциянинг оралиқ босқичларида иштирок этади. $A + B \rightarrow AB$ реакция ўз-ўзича жуда суст бориб, катализатор (K) иштирокида тезлашади. Реакциянинг тезлашишига сабаб реакциянинг оралиқ босқичида катализатор иштирок этишидир.



Бу схема катализаторнинг реакция охирида ўзгармай қолишини ва реакция тезлигининг катализатор миқдорига мутаносиб эканлигини кўрсатади.

Демак, оралиқ маҳсулотлар назариясига мувофиқ, катализатор реагентлар билан бирикиб, беқарор бирикмалар ҳосил қилганлигидан реакция тезлашади. Масалан, SO_2 нинг оксидланиб, SO_3 га айланиш реакциясида азот оксидлари катализаторлик вазифасини бажаради; ҳақиқатдан ҳам бу реакцияни текшириш натижасида оралиқ маҳсулот нитрозил сульфат кислота ($NOHSO_4$) ҳосил бўлиши аниқланди. Оралиқ моддалар ҳосил бўлиши билан борадиган катализ жараёни бирин-кетин борадиган бир неча босқичдан иборат бўлади. Ҳар қайси босқичнинг фаолланиш энергияси умумий жараённинг фаолланиш энергиясидан кичик бўлади. Бошқача айтганда, реакциянинг «энергетик ғови» бир неча «ғовчалар» га ажралади, натижада реакция тезлашади.

Гетероген катализда адсорбцион жараёнлар ва оралиқ маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш жараёнлари муҳим рол ўйнайди.

Агар катализатор сифатида қаттиқ ёки суюқ модда олинган бўлса, катализатор сиртида адсорбция ҳодисаси содир бўлади. Кимёвий реакция асосан, адсорбция қавагида вужудга келади, чунки адсорбция туфайли катализатор сиртида реагентларнинг концентрацияси ортиб кетади, бу эса реакцияни ўз-ўзидан тезлатади. Аммо катализаторнинг таъсири шу билан чегараланмайди, реагентлар таркибидаги айрим атомларга катализатор атомлари таъсир этиши натижасида уларнинг молекулаларида атомларнинг ўзаро тортишув кучи камаяди, шу сабабли реагентлар фаоллашади.

Баъзан адсорбиланган молекулалар атомларга ажралади. Эркин атомлар реакцияга тезроқ киришганлигидан катализатор иштирокида реакция тез боради.

1886 йилда Д.И. Менделеев гетероген катализ катализатор сиртида адсорбиланган молекулаларнинг деформацияланишидан келиб чиқади деб тушунтирди. Д.И. Менделеевнинг бу назарияси кейинчалик бошқа олимлар томонидан мукаммаллаштирилди. Н.Д.Зелинский бу тасаввурларнинг органик кимёдаги каталитик реакцияларга қўлланилишини кўрсатди. Н.Д.Зелинский фикрича, катализаторнинг кристалл панжарасида ёнма-ён турувчи қўшни атомларнинг ҳар бири адсорбция вақтида ўзига органик модда молекуласидан углерод атомларини тортади. Бунинг натижасида органик модда молекуласи деформацияланади ва молекуладаги боғланишлар бўшашади. Шу сабабли реакция тезлиги ортади.

Бу назарияни тараққий эттириш натижасида катализ амалга ошиши учун реакцияга киришаётган моддаларнинг тузилиши билан катализаторнинг тузилиши орасида маълум геометрик мувофиқлик (уйғунлик) бўлиши керак деган хулоса чиқарилди. А.А. Баландин таклиф этган мултиплет назарияга мувофиқ, реакцияга киришаётган модданинг молекуласи катализатор сиртида фаол марказнинг биттаси билангина эмас, балки иккита (дуپлет), учта (триплет) ва, умуман, бир қанча (мултиплет) фаол марказ билан тортилади; ана шу модданинг тузилиши билан катализатор сиртининг тузилиши орасида геометрик уйғунлик бўлган тақдирдагина каталитик самара кузатила олади. Масалан, таркибида бензол ядролари бўлган ароматик углеводородларнинг дегидрогенланиш реакциясида катализаторлик вазифасини фақат гексагонал кристалитик панжарага эга бўлган металларгина бажара олади.

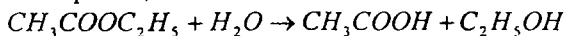
Н.И. Кобозевнинг 1939 йилда таклиф этган «Каталитик фаол ансамбллар» назариясига биноан, реакцияда каталитик самара юзага чиқиши учун катализаторнинг бир неча молекулалари ўзаро ёки ёувчининг бир неча молекулалари билан, албатта, аморф маҳсулотлар, яъни ансамбллар ҳосил қилиши лозим.

Шу вақтга қадар гетероген катализни изоҳ қиладиган ягона назария бўлмаса ҳам катализаторнинг сирти кўп жинсли деган фикр умум томонидан эътироф этилган.

М.И. Темкин ва унинг ҳамкасблари катализатор сиртининг кўп жинсли деган таърифидан фойдаланиб, турли реакцияларнинг кинетикасини ўрганишда муваффақият қозондилар. Масалан, М.И. Темкиннинг темир иштирокида олиб бориладиган аммиак синтези реакцияси учун қўллаган кинетик тенгламаси жуда кўп тадқиқот натижаларини изоҳлади.

Баъзан реакцияда ҳосил бўлган маҳсулотлардан бирининг каталитик таъсири натижасида реакция тезлиги ортади ва бундай ҳодиса автокатализ дейилади. Бундай реакциянинг тезлиги маҳсулот ҳосил бўлганда (маълум даражагача) ортиб боради.

Автокаталитик реакция учун этилацетатнинг сув билан совунланиш реакцияси:



мисол бўлаолади. Бу реакцияда реакция маҳсулоти-ацетат кислота катализаторлик вазифасини бажаради. Моддаларнинг перманганат билан оксидланиш реакцияларида ҳосил бўладиган Mn^{2+} ионлари катализаторлик вазифасини ўтайди.

Катализ ҳам назарий, ҳам амалий аҳамиятга эга. Масалан, тамомила қуруқ хлор металлларга ва тамомила сувсиз водород флюорид (H_2F_2) шишага таъсир кўрсатмайди. Баъзи кимёвий реакциялар учун, кўпинча, идиш девори ҳам катализатор бўлиб хизмат қилади. Паст ҳароратларда идиш деворининг каталитик таъсири диққатга сазовордир; ҳарорат кўтарилганда адсорбция камаяди, бунда идиш деворининг каталитик таъсири ҳам камаяди.

Ҳозирда кимё саноатида турли катализаторлардан иборат аралаш катализаторлар ишлатилади. Бунда умумий каталитик таъсир аралаштирилган катализаторларнинг айрим-айрим ҳолатда олинган таъсирлари йиғиндисига тенг ва баъзан унга қараганда бир неча марта ортиқ бўлиши мумкин, чунки аралаштириш натижасида тамомила бошқа янги хосса юзага чиқади; агар аралашаётган катализаторлар ўзаро чегара сиртлар ҳосил қилса, каталитик таъсир кучли равишда намоён бўлади, чунки ана шундай фазалар чегараси айниқса кучли каталитик таъсирга эга жойлардир. Аралаш катализаторлар каталитик заҳарлар таъсирига кўпроқ бардош беради. Ўсимлик ва ҳайвон организмларида (маълум ҳарорат чегарасида) жуда кўп жараёнлар содир бўлиб

туради. Бу жараёнлар кўпинча ферментлар ёки энзимлар таъсири остида содир бўлади.

Замонавий кимё саноатининг жуда кўп ишлаб чиқариш усуллари катализга асосланган. Масалан, атмосфера азотидан ўғит тайёрлаш, сульфат кислота ишлаб чиқариш, синтетик каучук, пластик массалар ишлаб чиқариш, углевод ва ёғларни гидрогенлаш ва бошқа жараёнларда катализаторлардан фойдаланилади.

Саволлар ва машқлар

1. Кимёвий реакциянинг ўртача ва ҳақиқий тезликлари нима? Уларнинг математик ифодаларини келтиринг.
2. Реакция молекулярлиги ва тартиби нима? Улар ҳар вақт ҳам бир-бирига мос келадими?
3. Стехиометрик коэффициентлар йиғиндисига қараб жараённинг молекулярлиги ва тартиби ҳақида фикр юритиш мумкинми?
4. Фаолланиш энергиясининг физик маъносини тушинтиринг. Реакция тезлиги ва фаолланиш энергияси қиймати орасида қандай боғлиқлик мавжуд?
5. Катализатор нима? Реакциянинг фаолланиш энергиясига у қандай таъсир қилади?
6. Реакциянинг мувозанат ҳолатини катализатор киритиш билан ўзгартириш мумкинми?
7. Гомоген катализда реакция қандай босқичлардан иборат ва тезлик ортиши қандай тушунтирилади?
8. Гетероген катализнинг моҳияти нимадан иборат?
9. Занжирли реакцияларнинг ўзига хос қандай томонларини биласиз? Занжирли реакциялар қандай босқичлардан иборат?
10. Ферментлар нима? Уларнинг ўзига хослиги қандай тушунтирилади?

ИККИНЧИ ҚИСМ

КОЛЛОИД КИМЁ

I боб. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ, ОЛИНИШИ, ТОЗАЛАНИШИ ВА ХОССАЛАРИ.

1-§. Дисперс системалар ва коллоид эритмалар.

Коллоид кимё сирт ҳодисалар ва дисперс системаларнинг физикавий, кимёвий ва механик хоссаларига оид фандир. Коллоид кимёга яқин вақтларгача физикавий кимёнинг дисперс системаларга оид бўлими сифатида қараб келинди. Кейинчалик у мустақил фан сифатида ривожлана бошлади.

Дисперс системалар жумласига икки ёки бир неча компонентдан иборат гетероген системалар киради ва улар икки фазадан ташкил топади: биринчиси - узлуксиз фаза - дисперсион муҳит, иккинчиси - дисперс фазадир (дисперс сўзи лотинча «dispergere» - тарқалмоқ сўзидан келиб чиққан). Заррачаларнинг ўлчами бўйича дисперс системаларни қуйидагича гуруҳлаш мумкин:

	Дисперс система	Заррачалар ўлчами, см
1	Микроскопик дисперслик (суспензия, эмулсия)	10^{-2} дан 10^{-4}
2	Коллоид дисперслик	10^{-5} дан 10^{-7}
3	Молекуляр дисперслик	10^{-8} дан 10^{-9}
4	Ионли дисперслик	10^{-10}

Ҳақиқий эритмалар (чин ёки молекуляр эритмалар) физикавий кимёда ҳар томонлама ўрганилишини кўрдик (I - қисмга қаранг). Бу системалар деярли тўлиқ ўрганилган деса бўлади, чунки улар таркиби ва тузилиши бўйича нисбатан содда (эриган модда молекула ёки ион ҳолида бўла-

ди) бўлиб содда ва аниқ қонуниятлар билан тавсифланади. Молекула ва ион-дисперс системалар ўз-ўзича ҳосил бўлиши мумкин; улар фазалар қондасига бўйсинувчи мувозанатдаги ва термодинамик барқарор системалар ҳисобланади.

Коллоид дисперс системалар деб номланувчи дисперс системалар гуруҳи коллоид кимёда ўрганиладиган асосий объект ҳисобланади. Бу гуруҳдаги системалар коллоидлар ёки коллоид системалар деб номланади. Уларнинг структуравий ва кинетик бирлиги бўлиб ион ёки молекула эмас, балки «мицелла» деб аталувчи одатдаги молекула, атом ёки ионлардан иборат комплекс (агрегат) ёки молекуляр массаси бир неча ўн ва юз минглаб белгиланувчи макромолекула, яъни «гигант» ўлчамли (100-1 нм) молекула - полимер ҳисобланади, қуйида мисол тариқасида баъзи бирикмалар молекулалари, коллоид заррачалар ва баъзи ҳужайраларнинг ўлчамлари (нм) келтирилган:

Водород атоми	0,01	Вируслар	10-300
Натрий иони	0,26	Хромосомалар	200-3500
Спирт молекуласи	0,5	Крахмал донаси	7000
Гемоглобин молекуласи	3,5	Бактерин	400-15000
Крахмал молекуласи	0,5	Эритроцитлар	7500
Коллоид олтин заррачаси	2-130		

Коллоид - дисперс системалар ва юқори молекуляр бирикмаларнинг молекуляр массаси ортиши билан уларнинг хоссаларида янги сифат ўзгаришлар кўриниши мумкин, яъни оддий системалар (молекуляр эритмалар) қонуниятларига бўйсунмайдиган янги, анча мураккаб хоссалар намоён бўла бошлайди. Заррачалар ўлчамларининг ўзгариши билан дисперс системаларнинг кинетик, оптик, каталитик ва бошқа хоссалари ўзгаради, 22 - жадвалда ҳар хил дисперс системаларнинг баъзи бир хоссаларининг ўзгариши келтирилган.

22-жадвалдан кўриниб турибдики, коллоид - дисперс системалар чин эритмалардан фарқли ўлароқ агрегатив беқарордир. Улар дисперс заррачаларининг ўлчами ўз-ўзидан ҳам, ташқи омиллар таъсиридан ҳам ўзгариши мумкин. Коллоид эритмалар беқарорлигининг сабабларидан бири - улар гетероген системалардир. Жуда катта сирт энергияга, демак катта эркин энергияга эга бўлган коллоид система-

лар термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ му-
вонанат ҳолатига интилади. Бу эса системанинг фазалараро
сирт ва минимал эркин сирт энергияга эга бўлган икки
фазага ажралиши билан тавсифланади.

22-жадвал

Баъзи бир дисперс системалар хоссаларининг ўзгариши

Йирик дисперс сис- темалар (суспензия)	Коллоид системалар	Молекуляр-ион системалар
Тиниқ эмас	Тиниқ	Тиниқ
Қоғоз филтрдан ўтмайди	Филтрланади	Филтрланади
Пергамент қоғоздан ўтмайди	Пергамент қоғоздан ўтмайди	Пергамент қоғоздан ўтмайди
Гетероген	Гетероген	Гомоген
Қайтиши ёки синиши натижасида ёруғлик нурини ёяди	Тиндаль-Фарадей ҳодисасини намоён қилади	Тиндаль-Фарадей ҳодисасини кўрсат- майди
Беқарор	Нисбатан барқарор	Барқарор
Вақт ўтиши билан эскиради	Вақт ўтиши билан эскиради	Эскирмайди

Коллоид-дисперс системалардан фарқ қилган ҳолда
юқори молекуляр бирикмалар анча барқарор ҳисобланади:
улар эритувчилар билан аралаштирилганда қуйи молеку-
ляр моддалар каби молекуляр эритмалар ҳосил қилади,
лекин бу молекулалар жуда катта занжирсимон кўринишда
бўлади. Бундай эритмалар гомоген системалар бўлиб, ўз-
ўзича ҳосил бўлади, чунки эриш жараёни эркин энергия-
нинг камайиши билан боради ва системанинг барқарорли-
гини ошириш учун стабилизаторлар талаб қилинмайди.
Юқори молекуляр бирикмалар эритмалари термодинамик
мувонанатли бўлгани учун қайтар системалар ҳисобланади.

Гетероген коллоид-дисперс ва гомоген юқори молекуляр
системалар қатор умумий хоссаларга эга бўлганлиги учун ҳам
уларни коллоид кимёнинг объектлари деб қараш мумкин.

Коллоид кимёда қўлланиладиган синфлашда дисперс
фаза заррачаларининг катта кичикликлиги асос қилиб оли-
нади. Бу белги бўйича коллоид системалар ултрамикроре-
тероген (буларда дисперс заррачаларнинг ўлчамлари 100-

1000 нм ни ташкил этади). Улар микрогетероген система-лар бўлиб, буларда дисперс заррачаларнинг ўлчами 100-10000 нм (яъни 0,1-10 мкм) дан иборат; булар жумласига яна дағал дисперс системалар ҳам киради. Коллоид заррачаларнинг ўлчами 10000 нм (10 мкм) гача бўлади ($1 \text{ мкм} \geq 10^{-4} \text{ см} \text{ ёки } 10^{-6} \text{ м}$). СИ системасида дисперс система заррачаларининг ўлчами қуйидагича ифодаланади:

Ҳақиқий эритмада заррача диаметри 1нм (10^{-9} м) дан кичик;

Коллоид системаларда 1-100 нм, яъни $10^{-9} - 10^{-7} \text{ м}$ оралиғида;

Дағал дисперс системаларда 100-10000 нм, яъни $10^{-7} - 10^{-5} \text{ м}$.

Ультрамикрогетероген система «зол» деб аталади. Агар ультрамикрогетероген системада дисперсион муҳит суюқликдан иборат бўлса, уни «лизозол» дейилади. Дисперсион муҳит сув бўлса - «гидрозол», дисперсион муҳит эфир бўлса «этерозол», дисперсион муҳит спирт бўлса «алказол» ва агар дисперсион муҳит ҳаво (газ) бўлса - «аэрозол» деб номланади. Ультрамикрогетероген системалар заррачаларини оддий оптик микроскопда кўриб бўлмайди. Уларнинг заррачаларини ультрамикроскоп ва электрон микроскопда нур сочувчи нуқталар шаклида кўриш мумкин. Микрогетероген системалар (суспензия ва эмулсия) заррачаларини оптик микроскоп билан ҳам кўриш мумкин.

Энди коллоид-дисперс системаларга қуйидагича таъриф берамиз: **коллоид-дисперс системалар тиниқ, филтр қоғоздан ўтадиган, ўсимлик ва ҳайвон мембраналаридан ва пергамент қоғоздан ўтмайдиган гетероген, ёруғлик ўтганида Тиндал-Фарадей конусини ҳосил қиладиган, нисбатан барқарор ҳамда вақт ўтиши билан ўзгарадиган хусусиятларга эга системадир.**

Коллоидлар халқ хўжалигининг ҳамма тармоқларида (қишлоқ хўжалиги, фармацевтика, бўёқчилик, тоғ ишлари, озиқ-овқат саноати, ўғитлар ишлаб чиқариш ва бошқа соҳаларда) кенг қўлланилади.

Шундай қилиб, коллоид кимёнинг вазифаси юқори дисперсликка эга бўлган гетероген системаларни ва юқори молекуляр системаларни текширади. Дағал дисперс системалар ҳам коллоид кимёда ўрганиладиган объектлар жумласига киради.

Дисперс системалар - дисперс фаза ва дисперсион муҳитнинг агрегат ҳолатларига қараб ҳам синфларга бўлинади. Бу синфлашда биринчи ўринга дисперс фазанинг агрегат ҳолати, иккинчи ўринга дисперсион муҳитнинг агрегат ҳолати қўйилади. Масалан, қаттиқ жисм суюқлик ичида майда-майда ҳолатда тарқалган бўлса, уни Қ-С билан; суюқлик заррачалари газ ичида тарқалган бўлса, уни С-Г билан белгиланади. Шу тарзда барча дисперс системалар учун 9 та синф ҳосил бўлади (23 - жадвалга қаранг).

23-жадвал

Дисперс системаларнинг агрегат ҳолатлари бўйича синфларга бўлиниши (П.П.Веймарн ва В.Оствальд классификацияси)

Дисперс фаза	Дисперсион мухит	Шартли ишораси	Система тури	Мисоллар
Қаттиқ	Қаттиқ	Қ-Қ	Қаттиқ коллоид эритмалар	Минераллар, рангли шишалар, ёқут
Суюқ	Қаттиқ	С-Қ	Капилляр системалар, геллар	Тупроқ, марварид
Газсимон	Қаттиқ	Г-Қ	Кузанакли ва капилляр системалар	Пемза, фаолланган кўмир
Қаттиқ	Суюқ	Қ-С	Золлар, суспензиялар	Металларнинг золлари, балчиқ, пулпалар, муаллақлар
Суюқ	Суюқ	С-С	Эмулсиялар	Сут, майонез
Газсимон	Суюқ	Г-С	Кўпиклар, газсимон эмулсия	Совун кўпиги, ут учиреиш кўпиклари
Қаттиқ	Газсимон	Қ-Г	Аэрозоллар	Тутун, чанг
Суюқ	Газсимон	С-Г	Туман	Булут, аэрозоллар
Газсимон	Газсимон	Г-Г	Газлар аралашмаси	Ер атмосфераси

2-§. Коллоид кимё тарихи ҳақида қисқача маълумот

Шарқ халқлари, жумладан Марказий Осиё халқлари масжид ва мадрасалар қуришда коллоид кимёнинг амалий томонидан кенг фойдаланишган. Улар гишт ва тошлардан иморат деворларини тиклашда зарур бўлган қумли лойга органик моддалар (тухум ва бошқа майдаланган органик моддалар) қўшиб жуда пишиқ иморатлар қуришган.

Коллоид кимёнинг фан сифатида келиб чиқишига асос солган олим деб, инглиз олими Т. Грэм тилга олинади. Дарҳақиқат, бу олим 1861 йилдан бошлаб коллоид эритмаларга доир текширишлар олиб борган ва ўзидан олдин ишлаган олимларнинг қўлга киритган натижаларини умумлаштирган. Коллоид кимёнинг мустақил фан сифатида шаклланишида муҳим аҳамиятга эга бўлган илмий текширишлар жумласига М.В. Ломоносовнинг рангли шишалар ва ёқут ҳосил қилишга доир тадқиқотларини ҳам киритиш лозим (бу ишлар 1744-1755 йилларда бажарилган), шунингдек, К.Шееле ва Ф. Фонтан томонидан газларнинг қўмирга адсорбиланишига доир ишларини ҳам рус олими Т.Ловицнинг моддаларни эритмалардан адсорбиланишига доир (1885 йил) ишларини ҳам, Москва университетининг профессори Ф.Рейснинг электроосмос ва электрофорез ҳақидаги кашфиётини ҳам, И.Берцелиуснинг коллоид эритмаларнинг беқарорлиги ҳақидаги ишларини ҳам, М.Фарадейнинг коллоид олтин ва коллоид кумуш ҳосил қилишга доир ишларини ҳам киритиш керак.

Т.Грэм моддаларнинг сувдаги диффузиясини текшириб барча моддаларни қуйидаги икки гуруҳга ажратган. Биринчиси - қанд, натрий хлорид, магний сульфат каби яхши кристалланидиган ва катта тезлик билан диффузияланадиган моддалар бўлиб, иккинчиси - желатин, тухум оқсили каби суст диффузияланадиган моддалардир. Грэм қуйидаги муҳим хулосага келган: **яхши диффузияланадиган моддалар ҳайвон пуфаги ва ўсимлик мембраналаридан тез ўтади; иккинчи гуруҳдаги моддалар эса, ҳайвон пуфаги ва мембрана деворларида ушланиб қолади.** Бундай моддаларни Т.Грэм лотинча «Colla» сўзи асосида коллоидлар деб атаган. Биринчи гуруҳдаги моддаларга эса **кристаллоидлар** номини берган.

Рус олими И.Г. Боршов 1869 йилда коллоидлар ҳам кристаллик мураккаб заррачалардан иборат эканлигини кўрсатди. П.П. Веймарн XX асрнинг бошларида ҳар қандай модда, шароитига қараб, ҳам «коллоид», ҳам «кристаллоид» ҳолатда бўла олишини исботлади. Шундай қилиб, модданинг «коллоид», ёки «кристаллоид» ҳолати ҳақида фикр юритиш мумкин, деган хулоса чиқарилди.

Коллоид кимёда текшириладиган объектлар проф. Н.П. Песков томонидан 1930 йилларда таърифланган икки белги билан тавсифланади. Улардан бири дисперслик ва иккинчиси гетерогенликдир. Коллоид эритмаларнинг хоссалари ҳақида тўлиқроқ (умумийроқ) тасаввур ҳам Н.П. Песков томонидан яратилган. У барча коллоидларни қуйидаги икки гуруҳга бўлади: биринчи гуруҳга эритувчида ўз-ўзича дисперс ҳолатга ўта оладиган моддаларни киритди. Агар ана шундай системада коагулланиш бўлса, коагулянтда жуда кўп эритувчи бўлади. Иккинчи гуруҳга дисперсион муҳитга нисбатан инерт бўлган моддалар киритилди. Қизиғи шундаки, дастлаб фан тарихида «коллоидлар» номини олган моддалар (елим, оқсил, крахмал) аслида юқори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) нинг ҳақиқий эритмалари эканлиги маълум бўлди. Уларнинг эритмалари «лиофил коллоидлар» номи билан аталиб келди. Ҳақиқий коллоид системалар эса «лиофоб коллоидлар» деб аталадиган бўлди. Бироқ бу атамалар, аввал кўп ишлатилиб келган бўлса-да, эндиликда кам ишлатилади, чунки бу системалар хоссаларини аниқ акс эттирмайди. Д.И. Менделеев коллоид кимёни табиат ҳақидаги билимларнинг порлоқ истиқболга эга бўлган янги тармоғи деб қараган. У ўзининг «Кимё асослари» номли китобининг биринчи нашрида (1871 йил) «Коллоид кимё масалалари физика ва кимёнинг барча соҳалари учун илғор ва қудратли аҳамият касб этиши муқаррардир» деб ёзган эди.

Коллоид кимёнинг кейинги вақтлардаги ривожланиши Д.И. Менделеев фикрини тасдиқлади. Бу соҳада Н.П. Песков, И.И. Жуков, А.Н. Фрумкин, С.М. Липатов, П.А. Ребиндер, Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау, В.А. Каргин, Х.У. Усмонов, К.С. Ахмедов ва бошқа олимларнинг илмий ишлари муҳим аҳамият касб этади. Шулар туфайли мустақил мамлакатлар ҳамдўстлиги мамлакатларида коллоид кимёнинг тараққиёти дунё миқёсида олдинги ўринларни банд этиш-

га мушарраф бўлди. Чет эл олимларидан Во. Оствальд, А. Эйнштейн, М. Смолуховский, Ж. Перрен, Г. Фрейндлих, Г. Кройт ва бошқалар коллоид кимё ривожланишига катта ҳисса қўшганликларини ҳам айтиб ўтиш жоиз.

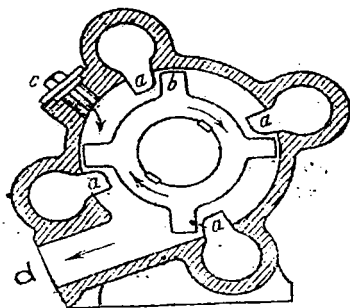
Коллоид кимёнинг ривожланиши бошқа фанлар (биология, тупроқшунослик, биотехнология, физиология ва бошқа фанлар) нинг ривожланишига катта таъсир кўрсатди.

3-§. Коллоид эритмаларни тайёрлаш усуллари

Коллоид системалар конденсатлаш, диспергатлаш, пептизатлаш усуллари билан олинади. Коллоид эритма тайёрлашда бир- бирига қарама- қарши бўлган конденсатлаш ва диспергатлаш усулларидан кенг фойдаланилади. Буларнинг биринчиси молекула ёки ионлардан йирикроқ заррачалар ҳосил қилишдан (агрегатлашдан), иккинчиси эса йирикроқ заррачаларни майдалашдан иборат. Коллоид системаларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчамлари 1 нм дан то 100 нм гача бўлиши керак. Заррачаларнинг ўлчами ана шундай бўлган суюқ коллоид системани диспергатлаш йўли билан ҳосил қилишнинг иккита шарти бор: биринчидан дисперс фаза моддаси шу дисперсион муҳитда мумкин қадар кам эрийдиган бўлиши керак, иккинчидан системада дисперс фаза ва дисперсион муҳитдан ташқари яна учинчи модда бўлиши керак, бу модда коллоид заррачалар сиртига ютилиб, дисперс фаза билан дисперсион муҳит заррачалари ўртасида мустақкам боғланишни вужудга келтиради. Коллоид системаларни барқарор қиладиган моддалар стабилизаторлар дейилади. Диспергатлаш усули билан коллоид эритмалар ҳосил қилиш учун қаттиқ жисм стабилизатор билан бирга кукун килиб майдаланади ёки электр ёхуд ултратовуш ёрдами билан суюқлик ичида кукунга айлантиради.

Қаттиқ жисмни коллоид заррачалар ўлчамида майдалаш учун коллоид тегирмон ва вибротегирмонлар (42-расм) ишлатилади.

Коллоид тегирмоннинг ишлаши қуйидаги икки принципга асосланади: 1) моддани жуда ҳам майдалаш учун тез-тез бериладиган енгил зарблар яхши таъсир этади; 2) коллоид тегирмонда бериладиган зарб майдаланадиган модданинг бевосита ўзига эмас, балки суюқлик орқали бе-



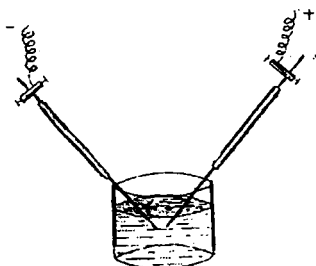
42-расм. Коллоид тегирмон.

рилади. Коллоид эритмаси тайёрланадиган модда аввал майдаланади, суюқлик (дисперсион муҳит) ва стабилизатор билан аралаштирилади, сўнгра у тешик (с) орқали тегирмонга солинади. Суюқлик ва унинг ичидаги қаттиқ жисм ўққа ўрнатилган куракча (в) ёрдами билан тез қориштирилади (куракча минутига 10000-15000 марта айланади). Бунда суюқлик ва қаттиқ модда заррачалари жуда тез ҳаракатланади ва ҳаракатсиз жисмлар (а) га келиб урилади ва майдаланади. Тайёр маҳсулот тегирмоннинг паст қисмидан тешик (d) орқали чиқарилади.

Бу усул билан бўёқ, олтингугурт, графит, кварц ва бошқа моддаларнинг коллоид эритмалари тайёрланади. Коллоид олтингугурт тиббиётда дори сифатида ва қишлоқ хўжалиги зараркунандаларига қарши курашда ишлатилади.

Металларни электр ёрдами билан «чанглатиш» усули.

Коллоид эритмаси олиними керак бўлган металлдан ясалган икки сим дисперсион муҳитга туширилади, уларнинг бири электр манбаининг мусбат, иккинчиси манфий қутбига уланади ва симлар бир-бирига теккизилиб электр ёйи ҳосил қилинади, сўнгра улар бир-биридан биров узоклаштирилади. Бунда металл эритувчи ичида чанглана бошлайди. Зол барқарор бўлиши учун озгина ишқор қўшилади. Бу усулда, асосан, «асл метал»ларнинг золлари олинади (43- расм).



43-расм. Металларни электр ёрдамида чанглатиб, коллоид эритма ҳосил қилиш схемаси.

Чанглатиш усули билан коллоид эритма ҳосил қилишда аввал металл буғланади, сўнгра унинг молекулалари ўзаро бирикиб, коллоид эритма заррачаларини ҳосил қиладди; шу сабабли бу усул конденсацион усуллар қаторига киритилади. Бу усул билан на-

трий ва калийнинг эфирдаги коллоид эритмаларини ҳам олиш мумкин.

Ультратовуш ёрдамида «чанглашиш» усули. Агар ультратовуш тўлқинлари майдонига бир-бири билан аралашмайдиган иккита суюқлик солинган идиш қўйилса, икки суюқликнинг эмулсияси ҳосил бўлади. Бу усул билан қўпгина моддаларнинг коллоид эритмаларини ҳосил қилиш мумкин. Бу усул билан Ag, Pb, Sn, Bi металлларининг коллоид эритмалари ҳосил қилинган.

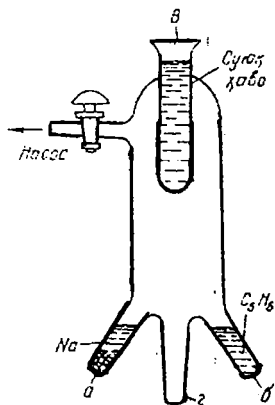
Коллоид эритмалар пептизация усули билан ҳам ҳосил қилиниши мумкин. Золнинг коагулланиш маҳсулотини қайтадан коллоид эритма ҳолатига ўтказиш пептизация дейилади. Пептизацияни амалга ошириш учун коллоид чўкмасига (коагулянтга) бирор электролит қўшиб, эритувчи билан аралаштирилади. Коллоид эритма олишда ишлатилган электролит пептизатор дейилади. Пептизатор сифатида электролитлар ва баъзи сирт фаол моддалар ишлатилади. Пептизация тезлигига турли омиллар (пептизаторнинг кимёвий хоссаси, концентрацияси, чўкманинг ҳолати ва унинг миқдори, ҳарорат, аралаштириш тезлиги, рН, ультратовуш, радиофаол нурлар ва ҳ.к.) таъсир этади.

Пептизация мураккаб жараён бўлиб, у пептизаторнинг дисперсион муҳитга, чўкма сиртига ютилишига, солват қаватлар ҳосил бўлишига ва бошқаларга боғлиқ. Думанскийнинг фикрича пептизация вақтида чўкма билан пептизатор орасида комплекс бирикмалар типидagi бир қатор оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлади, агар коллоид заррачалар сиртига стабилизаторнинг ўзи ютилиб коллоид эритма ҳосил қилса, бундай пептизация бевосита пептизация дейилади; агар коллоид заррачалар сиртига стабилизаторнинг ўзи ютилмай, балки унинг эрувчан модда билан ҳосил қилган маҳсулотлари ютилса, билвосита пептизация дейилади. Масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ чўкмасига FeCl_3 таъсир эттириб, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг гидрозolini ҳосил қилиш бевосита пептизациядир, чунки бу ҳолда темир ионлари коллоид заррача сиртларига ютилиб, уларга мусбат заряд беради ва мусбат зарядли заррачалар бир-биридан кочганлиги учун чўкма тезда яна эритувчига тарқалади (дисперсланади). $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг ивиқ чўкмасига HCl нинг кучсиз эритмасини таъсир эттириб, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидрозolini ҳосил қилиш билвосита пептизация-

га мисол бўлади, чунки бу ҳолда пептизатор ролини HCl билан $\text{Fe}(\text{OH})_3$ орасида содир бўладиган реакция маҳсулоти FeOCl бажаради.

Энди коллоид эритмаларнинг конденсация усулида олиниши билан танишамиз. Конденсация усули икки хил бўлади; уларнинг бири физикавий конденсатлаш ва иккинчиси кимёвий конденсатлашдир.

Физикавий конденсатлаш усули. Физикавий конденсатлаш усулларида бири дисперсион муҳитга қаттиқ жисм бугини юбориш усулидир. Бу усул билан симоб, олтингургурт, фосфор золлари олинади. Рус олимлари А.И. Шальников ва С.З.Рогинскийлар модда бугини қаттиқ совутилган сиртда конденсатлаб коллоид эритмалар ҳосил қилиш усулини ишлаб чиқдилар. Бу олимлар Hg , Cd , Se , P , S нинг гидрозолларини, Hg , Cd , K , Cs , Na ларнинг органо-золларини худди шу йўл билан ҳосил қилдилар. 44- расмда Шальников ва Рогинский усулида коллоид эритма тайёрланадиган асбобнинг схемаси кўрсатилган.



44-расм. Шальников ва Рогинский усулида коллоид эритма тайёрланадиган асбобнинг схемаси.

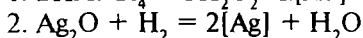
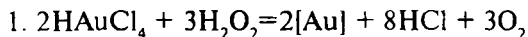
Асбобнинг а қисмига буғланувчи модда (масалан Na), б қисмига дисперсион муҳит (масалан бензол), в қисмига суёқ ҳаво солинади. Асбобнинг а ва б қисмлари қиздирилганда Na ва бензол буғланиб, суёқ ҳаво солинган в идиш сиртида конденсатланади. Суёқ ҳаво олиб қўйилгач (буғланиб бўлгач), конденсатланиш натижасида ҳосил бўлган коллоид эритма асбобнинг г қисмига йиғилади.

Физикавий конденсатлаш усулларида эритувчини алмаштириш усули ҳам қиради. Бу усулнинг моҳиятини қуйидаги мисолда кўриш мумкин. Маълумки, баъзи органик кислоталар этил спиртида яхши эриб, сувда ёмон эрийди. Бундай кислоталарнинг сувдаги коллоид эритмаларини ҳосил қилиш учун аввал кислота спиртда эритилиб, кейин ҳосил бўлган эритмага аста-секин сув қўшиб суюлтирилади. Сув спирт билан ҳар

қандай нисбатда аралаша олганлигидан, спиртда эриган органик кислотанинг сувли спиртда эрувчанлиги пасайиб, унинг сувдаги коллоид эритмаси ҳосил бўлади. Шу йўл билан, масалан, олтингугуртнинг спиртдаги эритмасига сув қўшиб, олтингугуртнинг сут каби оқ коллоид эритмасини ҳосил қилиш мумкин.

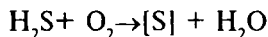
Кимёвий конденсатлаш. Бу усул кимёвий реакциялар натижасида қийин эрувчан чўкмалар ҳосил бўлишига асосланади. Уларга: қайтарилиш, оксидланиш, алмашиниш, гидролиз ва бошқа реакцияларга асосланган усуллар киради.

Қайтарилиш усулида дисперс фаза чин эритмада бирор қайтарувчи модда ёрдамида қайтарилади. Мисол тариқасида HAuCl_4 эритмасини H_2O_2 ёки формалин билан қайтариш, кумуш оксидни водород билан қайтариш реакцияларини кўрсатиш мумкин. Бу реакциялар қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

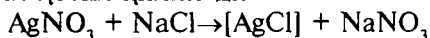


Бу тенгламаларда зол тарзида ҳосил бўладиган моддалар квадрат қавсларга олинган. Қайтарувчи сифатида, кўпинча гидразин, таннин, фенолгидразин, алкалоидлар ва бошқа моддалар ишлатилади. Қайтариш усули билан Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Hg, Bi, Cu, Te золлари олинган.

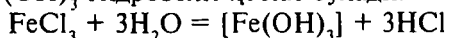
Оксидланиш усулида молекуляр эритмани оксидлаш йўли билан коллоид эритма ҳосил қилинади; масалан H_2S эритмаси кислород билан оксидланганда олтингугурт золи ҳосил бўлади:



Икки томонлама алмашиниш усули эримайдиган моддалар ҳосил бўладиган икки томонлама алмашиниш реакцияларига асосланади. Бу усул билан, масалан, кумуш хлорид гидрозоли ҳосил қилинади:



Гидролиз усули билан, кўпинча, металл гидроксидларнинг коллоид эритмалари олинади. Бунинг учун металл тузларини гидролизлаб кам эрийдиган гидроксидлар ҳосил қилинади. Масалан, қайнаб турган сувга FeCl_3 эритмаси қуйилса, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидрозоли ҳосил бўлади:



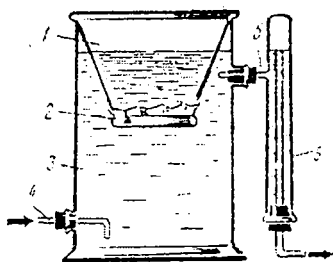
Сувда кам эрийдиган силикат, волфрамат ва бошқа кислоталарнинг золлари ҳам шу усулда олинади.

Юқорида келтирилган барча усуллар билан коллоид эритмалар ҳосил қилишда, албатта, эритмада стабилизаторларнинг бўлиши шарт.

4-§. Коллоид эритмаларни тозалаш.

Коллоид эритмалар ҳосил бўлганда улар таркибида дисперс фазадан ташқари, кўп миқдорда кислота, асос ва тузлар ҳам бўлади. Коллоид эритма барқарор бўлиши учун эритмада маълум миқдорда электролитлар ҳам бўлиши керак, лекин коллоид эритмадан ортиқча миқдордаги электролитларни йўқотиш зарур. Коллоид эритмадаги ортиқча электролитларни йўқотиш коллоид эритмани электролитлардан тозалаш дейилади.

Коллоид эритмаларни тозалашда диализ, ультрафилтрация ва электродиализ усулларида фойдаланилади. 45-расмда энг содда диализатор кўрсатилган. Таги мол пуфаги ёки бошқа ярим ўтказгич пардадан иборат идишга тозаланиши керак бўлган коллоид эритма солинади, сўнгра бу идиш сувли бошқа идишга туширилади.

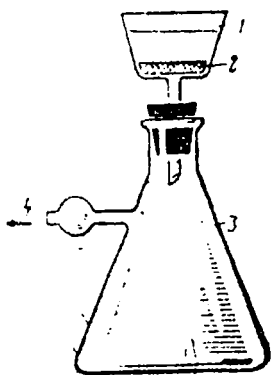


45-расм. Диализатор:
1-воронка; 2-ярим ўтказгич парда; 3-шиша идиш; 4-сув киритувчи найча; 5-сув чиқарувчи найча; 6-автомат сифон.

Идишдаги сув доимий оқим билан алмаштирилиб турилади. Мол пуфаги ёки бошқа ярим ўтказгич парда деворларида жуда майда тешиклар бўлади (уларнинг диаметри 20-30 мкм). Бу тешиклардан молекула ва ионлар ўта олади, лекин коллоид заррача ўтолмайди. Золдаги электролитлар сувда диффузияланиб, парда орқали коллоид эритмадан чиқиб кетаверади. Сувни алмаштириш йўли билан коллоид эритмани исталган даражада тозалаш мумкин.

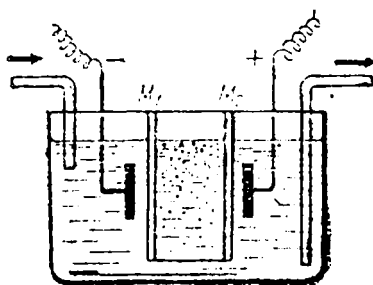
Ультрафилтрация. Тешикларнинг ўлчами коллоид заррача ўлчамидан кичик бўлган филтрлардан фойдаланиб коллоид эритмани электролитдан тозалаш мумкин. 46-рас-

мда энг содда ультрафилтр кўрсатилган. Филтрлашни тезла-тиш учун воронканинг тор қисми босим берадиган насосга уланади. Тегишли мембрана ишлатиб коллоид эритмани электролитдан, шунингдек, бир золни иккинчи золдан филтрлаб ажратиш мумкин. Бунинг учун мембрана тешик-ларининг диаметри бир зол зарра-часидан катта, иккинчи зол зарра-часидан кичик бўлиши керак.



46-расм. Ультрафилтр:
1-Бюхнер воронкаси;
2-мембрана; 3-Бунзен
колбаси; 4-насос.

томон ҳаракат қилади. Улар мембранадан ўтиб, идишнинг электродлар туширилган қисмига йиғила бошлайди. Тозаланган зол эса идишнинг икки мембрана ўртасидаги қисмида қолади. Бу усул органик коллоидларни тозалашда кўпроқ қўлланилади. Саноатда электродиализдан желатина, елим ва ҳоказоларни то-



47-расм. Электродиализатор
схемаси: M_1 ва M_2 -мембрана.

Электродиализ. Коллоид эритма-ларни тозалашда энг қулай усул электродиализдир. Электродиализда одатдаги диализ электр токи ёрда-мида тезлатилади. 47-расмда элект-родиализ схемаси кўрсатилган. Икки мембрана оралиғига электролитлар-дан тозаланиши лозим бўлган кол-лоид эритма солинади. Мембраналар туширилган идишнинг бир чеккасига анод ва иккинчи чеккасига катод ўрнатилади. Идиш орқали электр токи ўтказилганда мусбат ионлар катодга, манфий ионлар эса анодга

на, елим ва ҳоказоларни то-залашда кенг фойдаланилади.

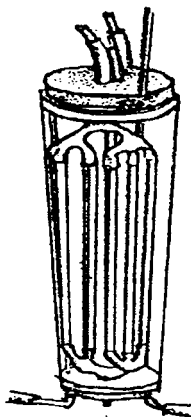
Ультрацентрифугалаш.

Коллоидларни тозалашда ва уларни турли фракциялар-га ажратишда энг кўп иш-латиладиган усул - ультра-центрифугалаш усулидир (432-бетга қаранг).

Компенсацион диализ ва вивидиализ. Биологик суюқ-ликларни ўрганиш мақсади-да Михаэлис ва Рон томони-

дан коллоид эритмаларда эркин ҳолда мавжуд бўлган қуй-имолекуляр моддалар концентрациясини аниқлаш имконини берувчи усул таклиф қилинган.

Компенсацион диализнинг моҳияти шундаки, диализатордаги суюқлик тоза эритувчи билан эмас, балки аниқланаётган модданинг ҳар хил концентрацияли эритмалари билан ювилади; масалан қон зардобдаги оқсиллар билан боғланмаган қанд моддаси изотоник тузли эритмага қарши қанд қўшилган зардобни диализ қилиш билан аниқланади. Диализ вақтида тузли эритмадаги қанд концентрацияси зардобдаги эркин қанд концентрациясига тенг бўлгандагина ўзгармайди. Бу усул текшириляётган коллоид эритмалардаги моддаларнинг ҳақиқий концентрациялари ҳақида маълумот олиш имкониятини беради. Мазкур усул билан қондаги эркин глюкоза ва мочевина миқдори аниқланган.



48-расм. Вивидиффузия аппарати схемаси.

Шунга ўхшаш усулда қоннинг қуйимолекуляр таркибий қисмларини ҳам аниқлаш мумкин. Бу вивидиализ (Абел вивидиффузияси) деб юритилади. Қирқилган қон томирининг учларига коллоидий найчалари билан айри қисмлари туташтирилган шиша канюлалар қўйилади ва мана шу система NaCl нинг физиологик эритмаси ёки сув билан тўлдирилган идишга туширилади. (48-расм). Шу усул билан қондаги аминокислоталар, худди глюкоза каби, эркин ҳолатда бўлиши мумкинлиги аниқланган.

Компенсацион вивидиффузия асосида «сунъий буйрак» деб аталувчи қурилма яратилган. Унинг ёрдамида қонни модда алмашинув маҳсулотларидан тозалаш, яъни бемор буйрак фаолиятини вақтинча бажариб туриш мумкин. «Сунъий буйрак» одатда, буйрак тўсатдан ишламай қолган ҳолатларда, масалан, сулема, сулфониламид препаратлари билан заҳарланганда, қон қуйгандан кейинги уремияда, оғир куйиш, ҳомиладорлик токсикози ва ҳоказоларда қўлланилади.

5-§. Коллоид эритмаларнинг хоссалари.

Коллоид эритмаларнинг физикавий хоссаларига уларнинг молекуляр-кинетик, оптик, электр ва сирт хоссалари киради.

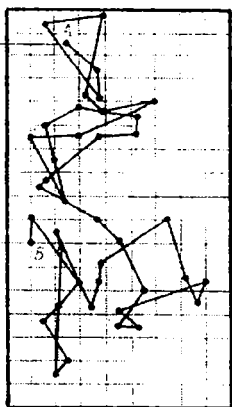
Молекуляр-кинетик хоссалари-коллоид эритмаларнинг дастлабки назариялари бўйича эритмаларнинг молекуляр-кинетик тасавурлари фақат молекуляр эритмаларга тегишли деб юритиларди. Фаннинг ривожланиши натижасида молекуляр-кинетик ҳодисалар коллоид эритмаларга ҳам хос эканлиги маълум бўлди. Бу хоссалар коллоид эритмаларда асосан унинг заррачалари ўлчамларига ва шаклига боғлиқ экан. Бу маънода дисперс системаларда Броун ҳаракатининг очилиши муҳим аҳамиятга эга бўлди.

Броун ҳаракати. Коллоид эритмаларни ултрамикроскоп орқали кўздан кечириб, коллоид заррачалар доимо ҳаракатда эканлигини кўрамиз. Ултрамикроскоп кашф қилинишидан бир қанча вақт илгари (1827 йилда) инглиз ботаниги Броун* микроскопдан фойдаланиб, суюқликка аралашган гул чангининг тўхтовсиз ва тартибсиз ҳаракатда бўлишини аниқлади. Кейинчалик бу ҳодиса Броун ҳаракати деб аталадиган бўлди. Броун шу ҳодисани хилма - хил моддаларда кузатиб, бу тартибсиз ҳаракат модда табиатига боғлиқ бўлмай, суюқликка аралашган заррачанинг катта - кичиклигига боғлиқлигини топди. Броун ҳаракатининг сабаби узоқ вақтгача аниқланмай келди. Ўтган асрнинг иккинчи ярмида, газлар кинетик назариясининг муваффақиятлари асосидагина Броун ҳаракати сабабини топиш мумкин бўлди. Бу назарияга мувофиқ, Броун ҳаракатининг сабаби шундаки, суюқлик молекулалари ҳамма вақт ҳаракатда бўлади, улар суюқликка туширилган заррачага келиб урилади ва уни бир томондан иккинчи томонга тартибсиз ҳаракатлантиради. Демак, Броун ҳаракатининг сабаби суюқлик молекулаларининг иссиқлик ҳаракатидир.

Коллоид заррачаларнинг ҳаракат йўли доимо ўзгариб туради, унинг ўтган йўлини чизиб бориш жуда қийин. Перрен заррачанинг турган жойи маълум вақт ичида қанча ўзгаришини аниқлашни таклиф қилди. Коллоид заррача йўли-

* Броун Роберт (1773-1858)-инглиз ботаниги.

нинг маълум вақт ичида ўзгариши заррачанинг силжиши дейилади (49-расм).



49-расм. Заррачанинг Броун ҳаракати.

Тажрибаларнинг кўрсатишича, Броун ҳаракати модданинг табиати-га мутлақо боғлиқ бўлмай, у ҳарорат, муҳитнинг қовушқоқлиги ва зарралар ўлчамига қараб ўзгаради. Дисперс фаза заррачалари эритувчи молекулаларининг тартибсиз келиб урилиши туфайли ҳам ўз ҳаракат йўналишини ўзгартиради. Бундай урилишлар 1 секундда 10^{20} мартагача содир бўлади. Нисбатан майда заррачаларга ҳар тарафдан келиб урилишлар сони одатда бир хил бўлмайди, шунинг учун заррачалар мураккаб траектория бўйича ҳаракат қилади (49-расм).

Агар дисперс фаза заррачаларининг массаси ва ўлчамлари маълум бир қийматдан юқори бўлса, урилишларнинг бир-бирини сўндириш эҳтимоллиги бирмунча юқори бўлади. Шу сабабли ўлчами 4-5 мкм бўлган заррачалар унча катта бўлмаган тебранма ҳаракат қила олади. Ўлчами жуда юқори бўлган заррачаларда Броун ҳаракати кузатилмайди.

1905 йилда Эйнштейн ва 1906 йилда Смолуховский (бир-биридан беҳабар) Броун ҳаракатининг кинетик назариясини яратдилар.

Эйнштейн Броун ҳаракатига газ қонунларини татбиқ этиб, заррачанинг Δt вақт ичида ўртача силжишининг квадрат қийматини аниқлаш формуласини топди:

$$\Delta x^2 = 2D \cdot \Delta t \quad (2.1)$$

бунда D - эриган модданинг диффузия коэффициенти бўлиб, қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta} \quad (2.2)$$

бу ерда N —Авогадро сони, R — газ константаси, T — мутлоқ ҳарорат, η —суюқликнинг қовушқоқлиги, r — шарсимон заррачанинг радиуси. Агар Эйнштейн тенгламаси (2.1)га D нинг қийматини қўйсақ:

$$\Delta x^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{RT}{N \cdot \pi \cdot \eta} \cdot \Delta t \quad (2.3)$$

Эйнштейн-Смолуховский тенгламаси келиб чиқади.

Тенгламадаги N дан бошқа барча катталикларни тажрибадан топиш ва улардан фойдаланиб, Авогадро сони N ни ҳисоблаб чиқариш мумкин. Перрен бу формуладан фойдаланиб, мастика ва гуммигут суспензиялари билан ўтказилган тажрибаларининг натижалари асосида Авогадро сони $6,85 \cdot 10^{23}$ га тенг бўлишини топди. Флетчер ёғ заррачалари билан ўтказилган 6000 та тажриба асосида Авогадро сони $6,03 \cdot 10^{23}$ эканлигини топди, яъни ҳозирги замонда қабул қилинган сон ($6,024 \cdot 10^{23}$) га жуда яқин натижа олди. Бу ҳол Броун ҳаракатининг табиати тўғри изоҳлаб берилганини яққол кўрсатади.

Коллоид заррачалар табиати қандай бўлишидан қатъий назар, оғирлик кучи таъсирида эритма тагига чўкади; бу ҳодиса седиментация дейилади. Седиментация туфайли коллоид эритманинг концентрацияси ўзгаради, лекин эритмада Броун ҳаракати мавжудлиги седиментацияга қаршилик қилади. Коллоид заррачанинг ўлчами қанчалик кичик бўлса, Броун ҳаракатининг таъсири шунчалик катта бўлади. Шу сабабли коллоид эритмаларда седиментация ниҳоятда суст боради, лекин коллоид заррачаларга марказдан қочма куч таъсир эттириш билан седиментацияни кучайтириш мумкин. Бу мақсадда 1913 йилда А.В. Думанский томонидан биринчи марта центрифуга қўлланилди. Кейинчалик 1923 йилда Сведберг седиментацияни ниҳоятда тезлаштирадиган жуда кучли ултрацентрифугадан фойдаланишни таклиф қилди. Бундай центрифугада гидрофоб коллоид заррачаларгина эмас, балки оқсиллар ва юқори молекуляр моддаларнинг молекулалари ҳам чўка олади. Седиментация тезлигини ўлчаш орқали коллоид заррачаларнинг молекуляр массасини топиш мумкин.

6-§. Коллоидларнинг диффузияси.

Коллоид эритмалардаги заррачаларнинг ҳажми ва массаси молекуляр (чин) эритмалардаги заррачалар массасидан бир неча марта катта бўлганлиги учун коллоид эритмадаги заррачаларнинг иссиқлик ҳаракати тезлиги ва демак,

диффузия тезлиги ҳам кичик бўлади. Коллоид эритмалардаги диффузия тезлиги билан заррачаларнинг ўлчамлари орасидаги боғланиш дастлаб И.Г. Боршчов томонидан топилган ва диффузия тезлиги заррача радиусига номутаносиб эканлиги кўрсатилган.

Диффузия тезлиги Фик аниқлаган қонуниятларга бўйсунди. Фик қонунига мувофиқ, эритманинг бир-биридан dx оралиқда турган икки жойи ўртасидаги концентрациялар айирмаси dc бўлса, эритманинг катта концентрацияли жойидан кичик концентрацияли жойига q юза орқали dt секундда ўтадиган модда миқдори dm ни (мол ҳисобида, 1 молда $6,024 \cdot 10^{23}$ коллоид заррача мавжуд) қуйидаги тенглама билан ҳисоблаб топиш мумкин:

$$dm = D \cdot q \cdot dc / dx \cdot dt \quad (2.4)$$

Бунда dc/dx чексиз кичик диффузия йўли dx да концентрациянинг камайиши бўлиб, u концентрация градиенти дейилади: D — градиент бирга тенг бўлганда вақт бирлигида (1 сек) юза бирлиги (1 см^2) орқали ўтган модда миқдорини кўрсатади ва диффузия коэффициенти дейилади. Диффузия жараёнида концентрация ўзгарган сари унинг градиенти dc/dx ҳам ўзгаради. У ҳолда концентрациянинг вақт бўйича ўзгариши Фикнинг иккинчи қонуни асосида топилади:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2.5)$$

Диффузия коэффициенти учун Эйнштейн томонидан 1908 йилда қуйидаги формула чиқарилган:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta} \quad \text{ёки} \quad D = \frac{kT}{6\pi r \eta} \quad (2.6)$$

бу ерда N —Авогадро сони, R — газ константаси, T — мулқоқ ҳарорат, η —дисперсион муҳитнинг қовушоқлиги, r — заррача радиуси, k —Болцман константаси ($k=1,3806 \cdot 10^{-23}$ Ж/град).

Формуладан муҳит ҳароратининг кўтарилиши билан диффузия тезлигининг ортиши, муҳит қовушоқлигининг ортиши билан эса диффузия тезлигининг камайишини кўриш мумкин. Заррача радиуси ва муҳитнинг қовушоқлиги маълум бўлса, бу формула ёрдамида диффузия тезлигини ҳисоблаб чиқариш ва, аксинча, диффузия тезлиги маълум бўлганда коллоид заррачаларнинг радиусини ҳисоб-

лаб топиш мумкин. Бу усул заррача радиусини аниқлашнинг диффузион усули деб аталади. Ҳозирги вақтда коллоид заррачаларнинг радиусларини топиш учун диффузион усулдан кенг фойдаланилади. Заррачаларнинг ҳажмини ҳисоблаб топгандан кейин уни заррачаларнинг зичлигига ва Авогадро сонига кўпайтириб, коллоиднинг молекуляр массасини аниқлаш мумкин:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \cdot N \quad (2.7)$$

ρ -заррача моддасининг зичлиги, M -коллоиднинг молекуляр массаси. Масалан, оқсилларнинг ана шу усулда топилган молекуляр массаси (50000-70000) уларнинг криоскопик усулда топилган тақрибий молекуляр массасига яқин келади. Шундай қилиб, диффузия ҳодисаси коллоид заррачалар ўлчамларини ва молекуляр массасини аниқлашда катта аҳамиятга эга.

Броун ҳаракати ҳамда диффузия ҳодисасини атрофлича ва чуқур ўрганиш флукутация назариясининг яратилишига сабаб бўлди.

Флукутация-системанинг микроҳажмда зичлик, концентрация ёки бошқа параметрларнинг ўртача мувозанат қийматдан ўз ҳолича четлашишидир. Сведберг олтин золиннинг 1000 мкм³ даги заррачалар сонини аниқлашдаги флукутацияни кузатаётиб, заррачалар сони ўртача 1,545 эканлигини, лекин айрим вақтларда у 0 дан 7 гача ўзгаришини аниқлади. Бунинг сабаби шундаки, заррачаларнинг бетартиб ҳаракати алоҳида олинган микроҳажмга заррачаларнинг тасодифан кўп ёки кам тушиб қолишидир.

Демак, флукутация диффузланиш ҳодисасининг аксидир, лекин шу билан бир вақтда уларнинг иккаласи ҳам иссиқлик ҳаракатининг натижасидир. Агар диффузланиш ҳар қандай ўз-ўзидан борувчи жараён бўлса, термодинамика иккинчи қонунига биноан қайтмас жараён бўлиши керак, аммо флукутация термодинамиканинг иккинчи қонуни статистик характерга эга эканлигини кўрсатади, яъни уни алоҳида яқка заррачаларга ёки уларнинг кичик бир гуруҳига татбиқ қилиб бўлмайди. Иккала ҳолда ҳам материалистик диалектика қонунларидан бири - қарама-қаршиликлар бирлиги қонунининг исботини кўрамайз.

7-§. Коллоид эритмаларнинг осмотик босими.

Чин эритмалар каби, коллоид эритмаларда ҳам осмотик босим мавжуд. У газ босими каби эритмаларнинг коллигатив хоссаси ҳисобланади, яъни эркин ҳаракатланаётган коллоид заррачалар сонигагина боғлиқ.

Агар коллоид заррачанинг ҳажми ва массаси қуйи молекуляр моддалар молекуласининг ҳажми ва массасидан бирмунча катта эканлигини ҳисобга олсак, унда бир хил концентрацияли коллоид ва чин эритманинг маълум бир ҳажмида асл заррачаларнинг сони чин эритма заррачаларининг сонидан анча кам бўлади. Шунинг учун ҳам чин эритмалар осмотик босимига қараганда коллоид эритмаларнинг осмотик босими жуда паст бўлади. Масалан, массавий концентрацияси 10 г/л бўлган олтин золининг осмотик босими 45 Па га, худди шу концентрацияли сахароза эритмасининг осмотик босими 7250 Па га тенг. Бундан ташқари, коллоид эритмалар осмотик босимининг маълум бир улуши электротитлар аралашмаси босимига тўғри келади.

Чин эритмалардаги каби коллоид эритмаларга ҳам газ қонунларини татбиқ этиш мумкин. Коллоид эритмалар учун Клапейрон-Менделеев тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$pV = \frac{v}{N} \cdot RT \text{ ёки } p = \frac{v}{V} \cdot \frac{RT}{N} \quad (2.8)$$

бу ерда v/V — коллоид заррачаларнинг концентрацияси, яъни ҳажм бирлигида бўлган коллоид заррачалар сони, N —Авогадро сони, n —заррачалар сони, P —осмотик босим. Бу формулани яхши тушуниш учун қуйидаги масалани ечамиз.

Масала. Олтин золининг 1 литрида 10 г олтин бор. Бу коллоид эритманинг 27°C даги осмотик босими топилсин. Золининг солиштирма оғирлиги 2 га, олтин заррачаларининг ҳар бир қирраси 20 мкм га тенг куб деб олинсин.

Ечиш. Аввал 10 г олтин эгаллаган ҳажмни ҳисоблаб чиқарамиз. Бунинг учун 10 ни 2 га бўламиз:

$$10:2 = 5 \text{ см}^3 \text{ ёки } 5 \cdot 10^{21} \text{ мкм}^3.$$

Сўнгра ҳар қайси заррачанинг ҳажмини топамиз. Бу ҳажм $20 \cdot 20 \cdot 20 = 8000 \text{ мкм}^3$ ёки $8 \cdot 10^3 \text{ мкм}^3$ бўлади. Энди барча заррачаларнинг сони (n) ни топамиз. Бунинг учун барча заррачалар эгаллаган ҳажмни бир заррача ҳажмига бўламиз:

$$\frac{5 \cdot 10^{21}}{8 \cdot 10^3} = 6,3 \cdot 10^{17}$$

Энди $P = \frac{\nu \cdot RT}{1000}$ формуладан фойдаланиб, коллоид

эритманинг осмотик босимини *топамиз*:

$$P = \frac{6,3 \cdot 10^{17}}{1000} \cdot \frac{62360 \cdot 300}{6,024 \cdot 10^{23}} = 0,02 \text{ мм. симоб уст.}$$

Демак, бу коллоид эритманинг осмотик босими 0,02 мм. симоб уст. ёки 0,3 мм. сув устунига тенг экан.

Коллоид эритмаларнинг осмотик босимини ўлчаб ва $P = g \cdot RT / M \cdot \nu$ формуладан фойдаланиб, коллоидларнинг молекуляр оғирлиги топилади. Ана шундай усул билан Зеренсен тухум албуминининг молекуляр массаси 43400, Адэр гемоглобиннинг молекуляр массаси 67000 эканлигини топдилар.

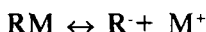
8-§. Доннанинг мембрана мувозанати.

Одатда, ҳақиқий эритмаларнинг осмотик босимини ўлчашда деворлари ярим ўтказувчи пардадан иборат бўлган идишга эритма солиниб, идиш тоза эритувчига (сувга) ботирилади.

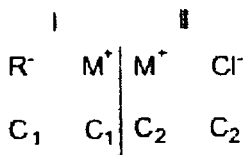
Яримўтказгич парданинг бир томонида эритма, иккинчи томонида тоза эритувчи бўлади, лекин коллоид эритманинг осмотик босимини ўлчашда ўтказгич парда (мембрана) нинг бир томонида бир ёки бир неча электролит эритмаси бўлади. Электролит мембрананинг иккала томонига тарқала олади. Шунинг учун коллоид эритманинг осмотик босими фақат коллоид заррачалар концентрациясигагина эмас, балки электролитнинг икки томонига қандай тақсимланганлигига ҳам боғлиқ. Агар электролит иккала томонга бирдек тақсимланса, коллоид эритманинг осмотик босими фақат коллоид заррачалар концентрациясига боғлиқ бўлади; бу ҳолда электролит борлигини назарга олмаслик мумкин.

Доннанинг фикрича, электролит мембрананинг иккала томонига бир хилда тарқалмайди; бир томонда кўп, иккинчи томонда кам бўлиши мумкин. Масалан, коллоид эритма мембрананинг бир томонига жойлашган бўлсин,

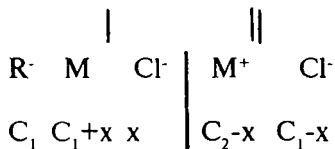
мембрана ўзидан коллоид заррачани ўтказмайди, лекин электролитни бемалол ўтказаверади. Масалани содалаш-тириш учун коллоид эритмани коллоид электролит RM эритмаси деб қарайлик. Бу электролит коллоид анионга ва металл катионга диссоциланадиган бўлсин:



Мембрананинг иккинчи томонига ҳақиқий электролит, масалан, MCl эритмаси солайлик. Жараён бошланишидан аввал системанинг таркибини қуйидагича тасаввур қилайлик:



бу ерда, $C_1 - R^-$ —ионларининг дастлабки концентрацияси, $C_2 - Cl^-$ ионларининг дастлабки концентрацияси. M^+ ва Cl^- ионлар мембрананинг бир томонидан иккинчи томонига ва иккинчи томонидан биринчи томонига ўта бошлайди, лекин R^- анионлари ҳар доим бир томонида қолаверади. M^+ ва Cl^- ионларининг ҳаракати аста-секин мувозанат ҳолатига келади. Бунда мембрананинг у томонидан бу томонига бу томонидан у томонига ўтадиган ионлар сони вақт бирлигида бир-бирига тенг бўлиб қолади. II томондан I томонга ўтган M^+ ва Cl^- ионларининг миқдорини x деб олсак, мувозанат ҳолатдаги система қуйидагича тасвирланади:



Бундай мувозанат учун:

$$(C_1+x)x = (C_2-x)^2 \quad (2.9)$$

ифодани ёзиш мумкинлиги аниқланди ва қуйидаги хулосаларга келинди: 1) MCl электролит мембрананинг иккала томонига бир хилда тарқалмайди; 2) коллоид эритма жойлашган томонда электролит концентрацияси камроқ бўлади; 3) MCl мембрананинг иккала томонида баравар тақсимланмагани учун эритма қўшимча осмотик босим (Дон-

наннинг осмотик босими) ва электр потенциаллар айир-
маси (мембрана потенциал) вужудга келади.

Агар юқоридаги тенгламадан x ни топсак, қуйидаги
ифода чиқади:

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \text{ ёки } \frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2} \quad (2.10)$$

бу тенглама Доннан тенгламаси номи билан юритилади.

Агар электролит концентрацияси C_2 коллоид эритма
концентрацияси C_1 га қараганда кичик бўлганда, яъни $C_2 < C_1$
бўлса, у ҳолда $C_2/C_1 + 2C_2$ нисбат нулга яқин бўлганидан,
электролит II томондан I томонга деярлик ўтмайди. Агар
 $C_2 > C_1$ бўлса, яъни коллоид эритма концентрациясига қара-
ганда электролит концентрацияси ортиқ бўлса, $C_2/C_1 + 2C_2$
нисбат 0,5 га яқин бўлади. У ҳолда электролит иккала то-
монга қарийб баравар тарқалади. Агар $C_2 = C_1$ бўлса, у ҳолда
 $x = C_2/3$ га тенг бўлади:

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} = \frac{C_2^2}{C_2 + 2C_2} = \frac{C_2}{3} \quad (2.11)$$

Демак, $C_2 = C_1$ бўлганида мембрананинг II томонидан I
томонига дастлаб олинган электролит ионларининг учдан
бир қисми ўтади. Доннан эффекти (яъни электролит ион-
ларининг I ва II томонларига баравар тақсимланмаслиги)
биологияда катта аҳамиятга эга.

Биологик ҳужайра суюқлигида 10% га яқин полиэлект-
ролит бўлади. Унда $C_1 = 1$ мол-ион/л га тенг, деб фараз қилай-
лик. Қонда ҳужайрани қуршаган муҳитдаги модданинг кон-
центрацияси (C_2) тахминан 0,1 мол-ион/л га тенг. Агар бу
қийматларни Доннан тенгламасига қўйсак, $x = 0,01$ бўлади;
бинобарин ҳужайра муҳитига киритилган тузнинг озгина
қисмигина ҳужайра ичига ўтади. Бундан Доннан эффекти
туфайли ҳужайра ичидаги туз режими (ташқи муҳитда туз
режими ўзгарганда ҳам) деярли бир текисда қолаверади
деган хулоса чиқариш мумкин.

Биология учун муҳим масалалардан бирига-ҳужайра-
нинг ўзи бирор мембрана билан ажралган золми ёки маъ-
лум чегарага қадар бўқадиган гелми, деган саволга термо-
динамик метод жавоб беришга ожиз. Протоплазмани струк-
тура-механик усуллар билан текшириш натижасида про-

топлазмада ҳам золлик, ҳам геллик ҳолатлар мавжудлиги аниқланди. Электрон микроскоп ва электронлар дифракцияси усуллари ёрдамида олиб борилган текширишлар ҳужайра мембранасининг қалинлиги 8-10 нм чамасида эканлигини кўрсатди. Унинг таркибида биомолекуляр қаватлар мавжуд бўлиб, уларнинг бири фосфолипид, иккинчиси протеин қаватлардир.

9-§. Седиментацион мувозанат.

Суюқ ёки газсимон муҳитда дисперсланган модда заррачалари доим бир-бирига қарама-қарши бўлган икки кучайни модда заррачаларини чўкишга олиб келувчи оғирлик кучи ва заррачалар юқори концентрацияли соҳадан кичик концентрацияли соҳага ўтиш учун интилувчи, яъни бутун ҳажмда бир текисда тақсимланишга олиб келувчи диффузион кучлар таъсирида бўлади. Системада у ёки бу кучнинг ҳокимлик қилишига қараб дисперс фаза заррачаларининг чўкиши (оғирлик кучи таъсирида) ёки бутун ҳажмда концентрациялар тенглашиши (диффузион кучлар катта бўлганда) кузатилади. Оғирлик кучи таъсирида заррачаларнинг чўкиш жараёни седиментация (лотинча *sedimentum*-чўкиш) дейилади. Заррачаларнинг чўкиш тезлиги нафақат уларнинг ўлчамига, балки заррачалар зичлигининг фарқига ($d-d_0$), шунингдек муҳит қовушоқлиги η га боғлиқ бўлади ва қуйидаги математик тенглама билан ифодаланади:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(d-d_0) \cdot g}{\eta} \quad (2.12)$$

бунда v - заррачанинг чўкиш тезлиги, r - заррача радиуси, d ва d_0 -дисперсланган модда ва эритувчи зичликлари, η -муҳитнинг қовушоқлиги, g -оғирлик кучи тезлашиши.

Тенгламадан кўриниб турибдики, нисбатан йирик заррачалар катта тезликда чўкади. Агар системада оғирлик кучлари диффузион кучлар билан тўлиқ мувозанатланган бўлса, диффузланиш ва седиментланиш тезликлари тенглиги билан тавсифланувчи седиментацион мувозанат вужудга келади. Седиментацион мувозанат фақат коллоид эритмаларда эмас, молекуляр - дисперс системаларда ҳам кузатила-

ди. Бу мувозанат заррачалар концентрациясининг юқоридан пастга қараб аста-секин ортиши билан тавсифланади.

Седиментацион таҳлилнинг ҳамма усуллари дисперс фаза заррачаларининг чўкиш тезлигига асосланган. Заррачанинг чўкиш тезлигини тажрибада аниқлаб, улар ўлчамини яъни, дисперслик даражасини ҳисоблаш мумкин. Дисперс заррача радиусини тенглама (2.12) дан аниқлаш мумкин:

$$r = 6,78 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{v \cdot n}{d - d_0}} \quad (2.13)$$

Коллоид эритма заррачалари оғирлик кучи таъсирида жуда секинлик билан чўкиши туфайли, уни тезлатиш учун ер тортиш кучидан тахминан 1000000 марга катта бўлган марказдан қочма кучни ҳосил қила оладиган ултрацентрифугалар қўлланилади. Ултрацентрифугалаш усули билан кўплаб коллоидлардаги заррачалар ўлчами ва юқори молекуляр бирикмаларнинг молекуляр массаси аниқланган.

24-жадвалда ултрацентрифугалаш усули билан аниқланган баъзи оқсил моддаларнинг молекуляр массалари келтирилган.

24-жадвал

Ултрацентрифуга ёрдамида аниқланган оқсил моддаларнинг молекуляр массалари

Модда	Молекуляр масса	Модда	Молекуляр масса
Пепсин	39200	Фитоциан	279000
Тухум албумини	43500	Октолус гемоцианин	2.785.000
Гемоглобин	68100		

Коллоидларнинг оптик хоссалари. Коллоидларнинг оптик хоссалари қаторига ёруғликнинг коллоид эритмаларда тарқалиши, коллоид эритмаларнинг ранги, ёруғликнинг коллоидларга ютилиши, қутбланган ёруғлик текислигининг айланиши ҳамда ултрамикроскопик, электрономикроскопик ва рентгенографик хоссалари киради. Золларга рангдорлик хоссалари хос. Золларнинг ўтаётган ёруғликдаги

рангги дисперслик даражасига, заррачаларнинг кимёвий табиати ва шаклига боғлиқ ҳолларда ўзгаради.

Дисперслик даражаси юқори бўлган металл золларининг рангги, одатда, қизил ва тўқ сариқ, дисперслик даражаси паст бўлган металл золлари бинафша ва кўк тусли бўлади. Масалан, олтиннинг дисперслик даражаси юқори бўлган золлари қизил тусли бўлиб, дисперслик даражаси паст бўлган золлари бинафша ва кўк туслидир.

Металл золларининг ўтаётган ёруғликдаги ранги ютилган нурнинг тўлқин узунлигига ҳам боғлиқ. Масалан, олтиннинг юқори дисперс золи орқали оқ нур ўтганда, зол тўлқин узунликлари $5500 - 5100 \text{ \AA}$ бўлган яшил нурларнигина ютади. Шу сабабли зол қизил тусга кириб туради. Олтиннинг дисперслик даражаси паст бўлган золлари орқали оқ нур ўтганда зол тўлқин узунлиги $5870 - 5750 \text{ \AA}$ бўлган сариқ нурларни ютади; сариқ ранг учун қўшимча ранг кўк ранг бўлганлигидан, бу зол кўк ранглидир. Агар олтин золининг дисперслик даражаси жуда юқори бўлса, у тўлқин узунликлари $4800 - 4500 \text{ \AA}$ бўлган кўк нурни ютади; шу сабабли бундай зол сариқ тусда бўлади, чунки сариқ ранг кўк ранг учун қўшимча рангдир.

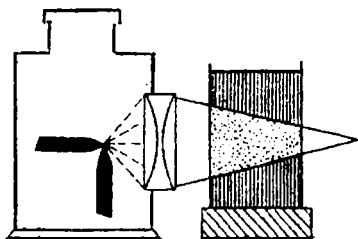
Прожектор нури, туман, тутун, ҳаво ранглидир. Осмоннинг кўк тусда бўлишига сабаб қуёш нури ҳаво қаватларида тарқалишидир.

Коллоид эритмаларда ёруғликнинг тарқалиши. Жисмга тушаётган ёруғликнинг тўлқин узунлиги жисм зарраларига қараганда анча кичик бўлса, ёруғлик оптика қонунларига мувофиқ, жисмдан қайтади. Лекин жисм заррачаларининг катталиги тушаётган ёруғликнинг тўлқин узунлигидан анча кичик (масалан, унинг $0,1$ қисми қадар) бўлса, бу ҳолда содир бўладиган оптик ҳодисалар ичида **ёруғликнинг тарқалиши** асосий ўрин тутаяди. Шунинг учун коллоид дисперс ва дағал дисперс системалар кўзга кўринадиган ёруғлик нури билан ёритилганида, дисперс фаза заррачалари тушаётган ёруғлик нурларини тарқатиб юборади.

Дисперс системадан интенсив ёруғлик нури ўтказиб, системани ёруғлик нури йўналишига нисбатан бирор бурчак билан қараганимизда система ичида ёруғ конусни кўрамиз. Бу ҳодиса Тиндаль-Фарадей эффекти деб аталади.

Тиндаль - Фарадей эффектини кўриш учун тўрт қиррали шиша идишга дисперс система солиниб қора парда олдига қўйилади ва проекцион чироқ (фонар) билан ёриги-

лади (50-расм). Бу тажрибада ёруғ конус ҳосил бўлади, чунки коллоид зарраларга тушган ёруғлик заррачалар томонидан тарқатилади, натижада ҳар қайси заррача худди ёруғлик берувчи нуқтадек бўлиб кўри-нади. Майда заррачаларнинг ёруғлик тарқатиш ҳодисаси опалесценция дейилади. Чин эритмаларда, тоза суюқликлар аралашмасида ёруғлик ниҳоят-да кам тарқалади ва Тиндаль-Фарадей эффекти кузатилмай-ди. Баъзан ташқи кўринишга



50-расм. Тиндаль-Фарадей эффекти.

қараб коллоид эритмани чин эритмадан фарқлаб бўлмайди ва бунда Тиндаль-Фарадей эффектидан фойдаланилади.

Тиндаль-Фарадей эффектнинг интенсивлиги золнинг дисперслик даражаси ортиши билан кучаяди, дисперслик маълум даражага борганда максимумга етиб кейин пасаяди.

Дағал дисперс системаларда (уларнинг заррачалари ёруғлик тўлқин узунлигидан катта бўлганлиги сабабли) муҳит заррача чегарасида ёруғликнинг тартибсиз қайтиши ва бетартиб синиши натижасида ёруғликнинг тарқалиш ҳодисаси кузатилади. Дағал дисперс системаларда тўлқин узунликлари турлича бўлган нурлар бир хилда тарқалади. Агар системага оқ нур тушса, системадан тарқалган нур ҳам оқ бўлади. Лекин коллоид эритма заррачаларининг ўлчамлари ёруғликнинг тўлқин узунлигидан кичик бўлгани учун дифракция ҳодисаси, яъни ёруғлик заррачани «ўраб ўтиб» ўз йўналишини ўзгартириш ҳодисаси вужудга келади, натижада ёруғлик тарқалади (опалесценция).

Коллоид заррачалардан нурнинг тарқалиш ҳодисаси ўша нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ бўлади. Релей қонунига мувофиқ, коллоид система орқали ёруғлик ўтганида дифракция туфайли тарқалган ёруғликнинг интенсивлиги коллоид заррачаларнинг сонига, заррача ҳажми квадратига мутаносиб бўлиб, тушаётган нур тўлқин узунлигининг тўртинчи даражасига номутаносибдир:

$$I = kI_0 \frac{w^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2 \quad (2.14)$$

бунда I_0 —ёритувчи нур равшанлиги (интенсивлиги), I —коллоид заррачадан тарқалаётган нур интенсивлиги, v —системанинг ҳажм бирлигидаги заррачалар сони, v —ҳар қайси заррачанинг ҳажми, n_1 —коллоид заррачани ҳосил қилган модданинг ёруғликни синдириш коэффициенти, n_2 —дисперсион муҳитни ҳосил қилган модданинг ёруғликни синдириш коэффициенти, k —мутаносиблик коэффициенти.

Бу тенгламадаги n_1 нинг қийматиғина модданинг кимёвий табиатиға боғлиқ. Агар дисперс фаза моддасининг ёруғликни синдириш коэффициенти дисперсион муҳитнинг ёруғликни синдириш коэффициентиға тенг бўлса, бундай системада Тиндаль-Фарадей эффекти кўринмайди. Икки фаза моддаларининг ёруғликни синдириш коэффициентлари ўртасидаги айирма қанчалик катта бўлса, Тиндаль-Фарадей эффекти шунчалик равшан кўринади.

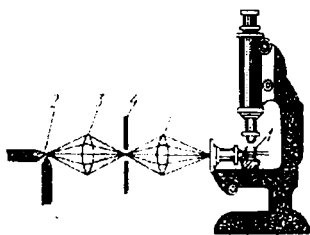
Релей тенгламаси заррачаларнинг радиуси ёруғлик тўлқин узунлигининг $0,1$ қисмидан катта бўлмаган коллоид эритмалар учунғина қўлланила олади. Релей тенгламасидан кўриниб турибдики, ёйилган нурнинг тўлқин узунлиги тушаётган нур тўлқин узунлигининг тўртинчи даражасиға номутаносиб бўлганлиги сабабли ёйилиш жараёнида анча қисқа тўлқин узунлигиға эға бўлган нур келиб чиқади. Шу сабабли коллоид эритмани ён томондан полихроматик (яъни оқ) нур билан ёритилганида коллоид эритма зангорироқ тусға эға бўлади. Бу тенглама кўк (зангори, яшил) нур берувчи чироқлар сирини тушунишға ҳам имкон беради. Тўлқин узунлиги қисқа нур ёйилганида янада қисқа тўлқин узунликли зангори нур ҳосил бўлади. Агар зангори нур таркибида чанг, булут, тутун ёки туман бўлган ҳаво қатламидан ўтса, бу нур батамом ёйилиб кетади. Шу сабабли яшил нур йўл очиқлиги ҳақида хабар беради. Қизил нур эса кам даражада ёйилиши сабабли йўл берклигидан хабар бериш учун қўлланилади.

10-§. Ультрамикроскопия.

Коллоид эритма заррачаларининг ўлчами 100 нм дан (1000Å) дан кичик бўлади; аммо кўзға кўринадиган ёруғлик тўлқинининг узунлиги $380\text{--}760$ нм орасида бўлади. Шу сабаб-

дан оддий микроскоп воситасида коллоид эритма заррачаларини кўриб бўлмайди.

1903 йилда Зигмонди Тиндаль-Фарадей эффектидан фойдаланиб, ултрамикроскоп ясади. Оддий микроскоп билан ултрамикроскоп орасидаги асосий фарқ шундаки, оддий микроскопда кўриладиган жисм ёруғлик манбаи билан микроскоп ораллиғига қўйилади, ултрамикроскопда эса ён томондан ёритилади, демак коллоид заррачалар томонидан тарқатилган ёруғлик кўринади. (51-расм).



51-расм. Ултрамикроскоп.

Ултрамикроскопда манбадан тушаётган нур билан кўринадиган нур бир-бирига перпендикуляр бўлади ва манбадан чиққан нур микроскопга тушмайди, шунинг учун бу микроскопда қоронғулик кўринади. Агар манбадан чиққан нур коллоид заррачага тушса, заррача бу нурни тарқатади, заррачанинг ўзи эса ёруғлик манбаи

бўлиб хизмат қилади. Шуни ҳам таъкидлаш лозимки, ултрамикроскопда заррачанинг ўзини эмас, шу заррача томонидан тарқатилган нур кўринади. Ултрамикроскоп ёрдамида фақат маълум ҳажмдаги коллоид заррачаларнинг сони ҳисобланади, лекин ҳар қайси заррачанинг шакли ва катта - кичиклигини бевосита аниқлаб бўлмайди. Аммо, баъзи усуллардан фойдаланиб, бу усулда олинган натижалар асосида заррачаларнинг ўлчамини тахминан ҳисоблаб топса бўлади. Коллоид системалар полидисперс бўлганлиги учун ҳамма вақт заррачаларнинг ўртача радиуси топилади.

Ултрамикроскоп ёрдамида ҳажм бирлигидаги заррачалар сони n ни ҳисоблаб топиш мумкин. Дисперс фаза моддасининг зичлиги d ва коллоид эритманинг масса концентрацияси C маълум бўлса, заррача ҳажмини ҳисоблаб топиш қийин эмас:

$$v = C / n \cdot d \quad (2.15)$$

Агар заррача сфера шаклига эга деб фараз қилсак, унинг ҳажми $4/3\pi r^3$ га тенг бўлади (бунда r заррачаларнинг ўртача радиуси); бинобарин

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{C}{nd} \quad \text{куб шаклидаги заррача учун}$$

$l^3 = v$ ёки $l = \sqrt[3]{v}$ сферик заррача учун $4/3\pi r^3 = V$ ёки $r = \sqrt{\frac{3v}{4\pi}}$

бўлади. Ультрамикроскоп билан ўлчамлари 3 нм гача бўлган заррачаларни кузатиш мумкин. Коллоид заррачаларнинг шаклини электрон микроскоп ёрдами билангина аниқ кўриш мумкин.

11-§. Нефелометрия.

«Опалесценция» ҳодисасига асосланиб, коллоид эритмаларнинг концентрациясини ва коллоид заррачанинг ўртача катта-кичиклигини аниқлайдиган асбоб - нефелометр яратилган. Агар маълум нур манбаидан фойдаланилса, аниқ дисперс фаза ва аниқ дисперсион муҳитлар учун Релей тенгламасига кирадиган баъзи катталиклар (n_1 , n_2 , ρ , λ) ўзгармай қолади. Шунда Релей тенгламаси қуйидаги қисқа шаклни олади:

$$I = K \cdot C \cdot V \cdot I_0.$$

$$\text{бу ерда } K = \frac{24\pi^3}{\rho\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 = \text{Const.} \quad (2.16)$$

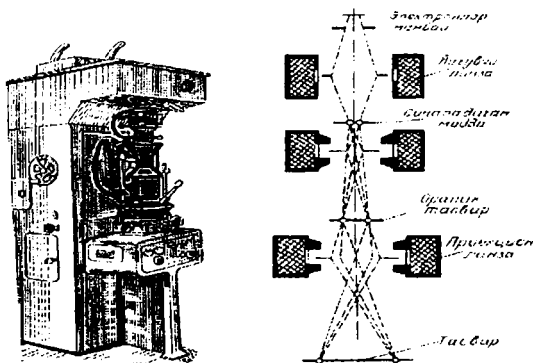
Нефелометрик текшириш учун иккита бир хил цилиндрик идиш олиб, уларнинг бирига концентрацияси маълум (стандарт) коллоид эритма, иккинчисига текшириш учун берилган коллоид эритма солинади. Иккала идиш биргина ёруғлик манбаидан ёритилади. Иккала коллоид эритмада ёйилган нур доира шаклидаги равшан сиртга тушади. Доиранинг ярмини стандарт эритмада бораётган ёпиқ нур эгаллайди, иккинчи ярмини текширилаётган коллоид эритмадан борган нур ёритади. Оқулардан кўринадиган иккита ярим доиранинг бири ёруғроқ, иккинчиси хирароқ бўлади. Цилиндрик шиша идишлардан бирини (махсус мослама ёрдами билан) юқорига кўтариш ёки пастга тушириш орқали идишдаги коллоид эритмаларнинг ёритилаётган баландликларини ўзгартириб иккала ярим доирани бирдек ёритиш мумкин. Фараз қилайлик, бу баландликлар h_1 ва h_2 бўлиб, иккала эритмадаги коллоид заррачаларнинг ҳажмлари бир-бирига тенг бўлсин, у ҳолда иккала эритма учун $K' = KV = \text{Const}$ бўлади. Доиранинг иккала ярим қисмлари бир хилда равшанликка эга бўлганлиги сабабли

$$I_1 = I_2 = K \cdot C_1 \cdot I_{01} = K \cdot C_2 \cdot I_{02} \quad (2.17)$$

га эга бўламиз. Бу ерда, I_{01} —синаладиган эритмадаги ёруғлик кучи, I_{02} — стандарт коллоид эритма солинадиган идишдаги ёруғлик кучи, C_1 — синаладиган эритма концентрацияси, C_2 — стандарт коллоид эритма концентрацияси. Юқоридаги тенгламани ўзгартириб, қуйидагича ёзамиз:

$$C_1 = C_2 \frac{I_{02}}{I_{01}} = C_2 \frac{h_2}{h_1} \quad (2.18)$$

Демак, $C_1 = C_2 h_2 / h_1$ асосида C_1 ни ҳисоблай оламиз.



52-расм. Электрон микроскоп.

Электрон микроскоп 1934 йилда кашф қилинган. Электрон микроскопнинг яратилишини Де-Бройл тенгламасининг қўлланилиш самараси деб қараш мумкин. Агар $\lambda = h /$

$$mv \text{ тенгламадаги } v = \sqrt{\frac{2ve}{m}} \text{ деб олсак, } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mev}}$$

қади. Демак, электроннинг ҳаракат тўлқин узунлиги берилган электр кучланишга номутаносибдир. V бир неча минг (ҳатто миллион) вольт бўлиши мумкин. Натижада жуда кичик тўлқин узунлигига эга бўлган электронлар оқими ҳосил бўлади. Электрон микроскопда ёруғлик нури ўрнида электронлар оқимидан фойдаланилади, чунки уларни электромагнит ёрдамида бошқариш қулай. Бу микроскопда катоддан чиққан электронлар оқими электромагнит ғалтакнинг магнит майдонига келади. Бу майдон электронларни йиғиб,

текширилаётган жисмга юборди. Электронлар жисмнинг зич қисмларидан кам, зич бўлмаган қисмларидан кўп ўтиб, иккинчи ва учинчи магнит майдонларига боради, натижада экранда ёки фотопластинкада жисмнинг катталашган тасвири ҳосил бўлади. Электрон микроскоп жисмни 100000 ва ундан ҳам катта қилиб кўрсатади. Бу асбобдан фойдаланиб, коллоид заррачаларни ва ҳатто полимер молекулаларини, металл ҳамда қотишмаларнинг сирт тузилишини, вирус ва микробларни, хуллас, 0,5-1 нм катталиқдаги заррачаларни кўриш мумкин.

52-расмда электрон микроскопнинг схемаси келтирилган. Коллоид заррачаларнинг ички структураси ва унинг турли жараёнлар вақтида ўзгариши рентгенография ва электронография усуллари ёрдамида аниқланади.

Рентгенография ва электронография. Коллоид системаларни текширишда бу усулларнинг бири рентген нурларининг, иккинчиси эса электронлар оқимининг қўлланилишига асосланган. Рентгенография усулидан фойдаланиб, коллоид заррачаларнинг ички тузилиши ҳақида маълумот олиш мумкин. Коллоид заррача ўлчамлари ниҳоятда кичик бўлганлиги учун коллоид системаларнинг рентгенография ёрдамида олинган Лауэ диаграммалари у қадар аниқ чиқмайди; кўпинча бу соҳада Дебай-Шеррер диаграммаларини ҳосил қилиш билан чегараланади. Дебай-Шеррер диаграммаларини текшириш йўли билан хилма-хил коллоидларнинг кўпчилиги кристалл тузилишга эга эканлигини аниқлаш мумкин бўлди. Айниқса оғир металлларнинг золлари ва уларнинг бирикмаларидан ҳосил бўлган золларни текшириш самарали натижалар берди. Бунинг сабаби шундаки, рентген нурлари оғир металл атомларига тушганида нур ниҳоятда кучли ёйилади. Бу ҳодисага дисперсион муҳит у қадар ҳалал бермайди. Рентгенография усули юқори молекуляр бирикмаларни (айниқса, табиий ва синтетик полимерларни) ва бўкиш ҳодисасини текширишда катта аҳамият касб этади. Хусусан, пенициллин, витамин В₁₂, гемоглобин каби мураккаб моддаларнинг тузилиши фақат рентген-структур таҳлил усули асосида аниқланади. Рентгенографик усулларни такомиллаштириш йўли билан оқсил молекулаларининг ўлчамлари ва уларнинг гидратланиши ҳақида қимматли маълумотлар қўлга киритилди. Коллоид

системаларнинг дисперс фаза сиртини текширишда электронография усулларидан фойдаланилади.

12-§. Коллоидларнинг аҳамияти.

Коллоид кимё турмушда ва техникада учрайдиган турли-туман жараёнларни ва объектларни ўрганишда катта аҳамиятга эга. Коллоид кимё методларидан кўпчилик саноат тармоқларида, айниқса, озиқ-овқат, кўн саноати, тўқимачилик, резина, сунъий тола, пластик массалар, портловчи моддалар, фармацевтика, анилин-бўёқ, нефт қазиб чиқариш, металлургия саноатида, фотография ва кинематографияда ва бошқада кўп фойдаланилади.

Коллоид кимё кимёвий технологияда катта рол ўйнайди. Хомашё ва оралиқ маҳсулотларни майдалаш, бойитиш, тиндириш, филтрлаш, конденсация ва умуман янги фазаларнинг ҳосил бўлиши-бу жараёнларнинг ҳаммаси дисперс системаларда содир бўлади ва уларда коллоид кимё курсида ўрганиладиган ҳўлланиш, адсорбция, седиментация, коагулланиш каби ҳодисалар катта рол ўйнайди.

Дисперс системалар ва коллоидлар табиатда кенг тарқалган. Инсон ва ҳайвон организмдаги қон, зардоб, лимфа, орқа мия суюқлиги каби биологик суюқликлар коллоид эритмалардан иборат бўлиб, улар таркибидаги оқсил, холестерин, гликоген ва бошқа моддалар коллоид ҳолида бўлади.

Тирик организм ва ўсимликлардаги турли тўқималарнинг коллоидлари улар хоссаларининг (бўкиш, гел ҳолати, букилувчанлиги ва ҳ.к) хилма-хил бўлишига сабаб бўлади. Коллоидлар кўп миқдорда сувни боғлаш ва турли хил моддалар билан бирикиши мумкин. Коллоидларга хос адсорбиланиш модда алмашинувида, овқат ҳазм қилиш жараёнида ва доривор моддаларнинг организмга таъсир этишида муҳим аҳамиятга эга.

Табиатда суспензиялар ҳам кўп тарқалган. Гил, тупроқ, қум сувда жуда кам эрийди, лекин сув билан чайқалиши натижасида суспензиялар ҳосил қилади. Сувда муаллақ ҳаракат қилаётган зарра каттароқ ўлчамга эга бўлса, у тезроқ чўқади. Ўрта Осиё ва Кавказдаги дарёларнинг кўпчилигида лойқа сув оқади, уларнинг сувлари кўпинча сариқ тусли бўлади. Бундай сувларни ишлатишдан аввал махсус усул-

лар билан тиндиришга тўғри келади. Нефт қидирув ишларида, тоғ жинсларини пармалаш ишида гил суспензиялар кенг қўлланилади, чунки уларнинг иштирокида пармалаш осонлашади. Жуда кўп бўёқлар ҳам сувда эримайди, лекин сув билан аралаштирилганда суспензиялар ҳосил бўлади. Бўяш ишида бу ҳодиса албатта, ҳисобга олинади. Графит ёғ билан суспензия ҳосил қилади ва бу сурков мой сифатида ишлатилади. Замонавий биоорганик кимё фанида ҳужайра тирик мембрана, асаб толалари, ферментларни моделлаштириш энг муҳим муаммолардан ҳисобланади. Бу ишларда коллоид кимёнинг роли катта, чунки тирик ҳужайра ва умуман бошқа тирик системалар ўз фаолиятини коллоид кимё қонунларига мувофиқ тарзда ўтказди.

Тупроқни ўрганиш ва деҳқончилик ишида ҳам коллоидлар катта рол ўйнайди. Академик Гедройц таълимотига кўра, тупроқнинг физик-кимёвий хоссалари билан унинг ҳосилдорлиги орасида жуда яқин боғланиш бор. Ўзбек кимёгари-академик К.С. Ахмедов томонидан таклиф қилинган К-4 препарати ҳам тупроқнинг коллоид-кимёвий хоссаларини яхшилашда катта аҳамиятга эга. Тупроқшунослик соҳасининг кўп муаммолари, масалан, ион алмашилиш жараёнлари, тупроқнинг ютувчи комплексининг тузилиши ва хоссалари, гумус биокимёси ва бошқалар ҳам коллоид кимё билан чамбарчас боғлиқ. Коллоид кимё қонуниятлари нафақат тупроқда содир бўладиган жараёнларни чуқур англаш, балки уларни керакли йўналишда ўзгартириш имкониятларини ҳам беради.

Коллоид кимёнинг ўсимликларни ҳар хил бегона ўтлар ва зараркунанда ҳашоротлардан кимёвий ҳимоя қилишда ҳам аҳамияти жуда катта. Самарадорлигини ошириш мақсадида турли хил кимёвий заҳарловчи моддалар суспензия, эмулсия, тутун ва туман (аэрозоллар) кўринишида ишлатилади. Шунинг учун ҳам агрономик таълим системасида коллоид кимёга катта аҳамият берилади. Агроном тайёрлашда тупроқшунослик, агрокимё, ҳайвон ва ўсимликлар физиологияси, биокимё, микробиология каби илмий соҳалар коллоид кимёнинг асосий қонуниятлари ва усуллари билан кенг фойдаланилади.

Коллоид системалар саноатда ҳам кўп учрайди. Цемент, чинни ва бўёқларнинг сифати уларнинг дисперстик даражасига, дисперс фазанинг сув билан ўзаро таъсирлаши-

шига ва бошқа коллоид кимёвий омилларга боғлиқ. Чарм, қоғоз, газлама, сунъий ипак, озиқ-овқат ва бошқа саноат тармоқларида кенг қўлланиладиган сунъий ва табиий юқори молекуляр моддалар ҳосил қилиш ҳам коллоид кимё қонунларига асосланади. Фармацевтик ва косметик маҳсулотлар ишлаб чиқариш саноатида кўплаб дори-дармонлар ва маиший препаратлар паста, крем, сурков мойлари, суспензия ва эмулсиялар кўринишида тайёрланади.

Саволлар ва машқлар.

1. Коллоид кимё қандай ўлчамдаги заррачалардан тузилган моддаларни текширади?
2. Коллоид системалар қандай синфларга бўлинади? Бу нуқтаи-назар нимага асосланган?
3. Дисперс фаза ва дисперсион муҳит тушунчаларига таъриф беринг.
4. Гетероген, микрогетероген, ультрамикрогетероген системаларга таъриф беринг. «Зол» нима?
5. Коллоид кимёнинг Европада ривожланиши ҳақида нималар биласиз? Бизнинг мамлакатимизда бу фаннинг ривожланиши ҳақида нималар биласиз?
6. Веймарн ҳамда Во. Оствальд коллоид системаларни қандай синфларга бўлишган? Н.П. Песков қандай синфларга бўлган?
7. Коллоид эритмалар қандай усуллар билан олинади?
8. Коллоидлар электролитлардан қандай тозланади?
9. Металларнинг коллоид эритмаларини ҳосил қилишга доир мисоллар келтиринг.
10. Броун ҳаракати нима ва у қандай табиатга эга?
11. Броун ҳаракатида заррачанинг ўртача квадратик силжиши нималарга боғлиқ?
12. Диффузия тезлиги заррача ўлчамига қандай боғлиқ?
13. Флукутация ҳодисасини тушунтириб беринг.
14. Золларнинг осмотик босими коллоид заррача ўлчамига қандай боғлиқ?
15. Доннаннинг мембрана мувозанати, Доннан эффекти ва Доннан потенциали нимадан иборат?
16. Коллоид заррачалар баланглик бўйлаб қандай қонуниятлар асосида тақсимланади?

17. Дисперс системаларнинг седиментацион барқарорлиги нималарга боғлиқ?
18. Седиментацион барқарор моддаларга мисоллар келтиринг.
19. Седиментацияни қандай қилиб тезлатиш мумкин?
20. Тиндал-Фарадей эффекти нимадан иборат?
21. Опалесценция деб нимага айтилади?
22. Релей қонуни формуласини тушунтиринг.
23. Ультрамикроскопнинг тузилиши ҳақида нимани биласиз?
24. Нефелометрия нимадан иборат?
25. Электрон микроскоп, рентгенография, электронографияларнинг аҳамияти нимадан иборат?
26. Коллоид эритмаларнинг қандай хоссаларини биласиз?
27. Зол, дисперс фаза, дисперсион муҳит, лиофиллик, лиофоблик тушунчаларига таъриф беринг.
28. 2% ли FeCl_3 эритмаси ва дистилланган сув берилган бўлса, қандай қилиб коллоид эритма тайёрлайсиз?
29. Фарадей 1857 йилда олтиннинг тузларини оқ фосфор билан қайтариб, олтин золини олишга муваффақ бўлган. Фарадей бажарган тажрибада содир бўлган реакция тенгламаларини ёзинг.
30. Агар $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ тузидан 0,1 г олиб, уни 100 мл сувда эритсангиз неча фоизли эритма ҳосил бўлади? Ҳосил қилинган эритманинг 100 мл ига 1% ли CuSO_4 эритмасидан томчилаб қўшиб, жигар ранг тусли зол ҳосил қилиш мумкин. Реакция тенгламасини ёзинг.

II БОБ. АДСОРБЦИЯ.

1-§. Фазаларга ажралиш юзасининг эркин энергияси.

Фазаларга ажралиш юзаси жуда катта бўлган система-ларда сирт ҳодисалар муҳим аҳамиятга эга. Тадқиқотларнинг кўрсатишича улар модда табиати ва сирт қийматига боғлиқ.

Коллоид эритмалар юқори дисперс системалар синфига мансуб ва шунинг учун улар дисперс фаза барча заррачаларининг жуда катта сиртига эга. Коллоидларнинг сирти ҳақида тасаввурга эга бўлиш учун 1 см^3 ҳажмли қаттиқ жисми майдалаш натижасида ҳосил бўлган заррачалар томонлари юзасини ҳисоблаб кўрамиз. Майдаланганда заррачаларнинг жами ҳажми ўзгармай қолади, лекин уларнинг сирти кескин ортиб кетади (25-жадвал). Жадвалдан кўриниб турибтики, агар 1 см^3 моддани майдалаганда ҳосил бўлган ҳар бир заррача (кубик) нинг қирраси $0,0000001\text{ см}$ га тенг бўлса, у ҳолда ҳамма заррачаларнинг умумий сирти 60000000 см^2 бўлади.

Юқори дисперс гетероген системаларда сиртнинг бундай ортиб кетиши сирт энергиясининг ортиши билан боғлиқ. Бу боғлиқликни қуйидагича келтириб чиқариш мумкин. Фараз қилайлик, қандайдир заррачанинг умумий захира энергияси E қийматга эга бўлсин. Бу қиймат икки қўшилувчидан -масса (ёки ҳажм) энергияси E_M ва сирт энергияси E_s дан иборат бўлади.

$$E = E_M + E_s \quad (2.19)$$

Масса ёки ҳажм энергияси $E_M = K_M = K \cdot V$ дан иборат, бу ерда M ва V модданинг масса ва ҳажм энергияси. Сирт энергия (ёки эркин сирт энергия) икки қўпайтувчидан: интенсивлик омили сифатида сирт таранглик σ ва ҳажм омили сифатида системанинг умумий сирти S қийматидан иборат, яъни:

$$E_s = \sigma \cdot S \quad (2.20)$$

Модданинг дисперслик даражаси ортиши билан солиштирма ва жами сиртининг ўзгариши.

Қиррасининг узунлиги	Заррачалар (кубиклар) сони.	Жами сирт см ²	Солиштирма сирт, см ² /г
1	1	6	6
1·10 ⁻¹	1·10 ³	6·10 ¹	6·10 ¹
1·10 ⁻²	1·10 ⁶	6·10 ²	6·10 ²
1·10 ⁻³	1·10 ⁹	6·10 ³	6·10 ³
1·10 ⁻⁴	1·10 ¹²	6·10 ⁴	6·10 ⁴
1·10 ⁻⁵	1·10 ¹⁵	6·10 ⁵	6·10 ⁵
1·10 ⁻⁶	1·10 ¹⁸	6·10 ⁶	6·10 ⁶
1·10 ⁻⁷	1·10 ²¹	6·10 ⁷	6·10 ⁷
1·10 ⁻⁸	1·10 ²⁴	6·10 ⁸	6·10 ⁸

(2.20) тенгламани ҳисобга олган ҳолда (2.19) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E = K \cdot V + \sigma \cdot S \quad (2.21)$$

Бу тенгламани V га бўлиб, бир бирлик ҳажмга (солиштирма сирт энергия) тўғри келган умумий заҳира энергияси E_v ни ҳосил қиламиз:

$$\frac{E}{V} = E_v = \frac{KV}{V} + \frac{\sigma S}{V} \quad (2.22)$$

$$\text{ёки } E_v = K + \frac{\sigma S}{V} \quad (2.23)$$

Демак, агар заррача ҳажми V катта бўлса, иккинчи аъзо жуда кичик қийматга эга бўлади ва уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади, ва аксинча, агар дисперслик даражаси юқори бўлганда заррача ҳажми V жуда кичик бўлса, заррача энергияси асосан сирт энергиясига боғлиқ бўлади. Бошқача айтганда, йирик заррачалардан иборат системаларда ҳажмий, яъни масса билан боғлиқ бўлган энергия устун бўлади, майда заррачали (юқори дисперс) системаларда сирт энергия устун бўлади.

Дисперс фазани молекула ёки ионга майдалаш фазаларга ажралиш сиртининг йўқолишига олиб келади. Бунда (2.23) тенгламанинг иккинчи аъзоси нолга тенг бўлиб қолади.

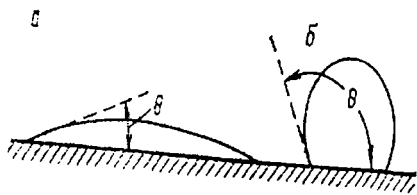
Шундай қилиб, коллоид-дисперс системалар жуда катта эркин сирт энергия $\sigma \cdot S$ га эга бўлади, чунки ҳатто ниҳоят-да кичик концентрация, масалан, 0,001% да ҳам бир литр золдаги умумий ажралиш сирти S ўнлаб квадрат метрларни ташкил этиши мумкин.

Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ, ортиқча эркин энергияга эга бўлган системаларда захира энергияни камайтирувчи жараёнлар ўз-ўзича содир бўлиши мумкин. Сирт энергия икки қиймат: σ ва S лар кўпайтмаси билан ифодаланиши туфайли унинг камайиши сирт бирлигига тўғри келадиган эркин энергиянинг камайиши ҳисобига, яъни σ ёки дисперс фаза заррачалари сирти S қийматининг камайиши ҳисобига бўлиши мумкин. Коллоид - дисперс заррачалар умумий сиртининг камайиши заррачаларнинг ўз-ўзидан йирик-лашишига, яъни коагулланишга олиб келади. Сирт таранглик σ нинг камайиши дисперсион муҳитдан сиртга молекула ёки ионларнинг тортилиши ҳисобига содир бўлади.

2-§. Ҳўлланиш.

Сирт ҳодисаларга қаттиқ жисм сиртининг суюқлик билан ҳўлланиши (ёки ҳўлланмаслиги) ҳам киради. Қаттиқ сиртга суюқлик томчиси томизилганда қаттиқ жисм ва суюқлик молекулалари орасида тортишиш кучлари юзага келади. Агар бу тортишиш кучлари суюқлик молекулалари орасидагидек катта бўлса, суюқлик томчиси сиртда ёйилиб кетади, яъни суюқлик қаттиқ жисмни ҳўллайди. Агар суюқлик молекулалари орасидаги тортишиш кучлари қаттиқ жисм ва суюқлик молекулалари орасидаги тортишиш кучларидан катта бўлса, суюқлик сиртни ҳўлламайди.

Ҳўлланиш (ёки ҳўлланмаслик) даражаси томчининг шаклини белгилайди. Суюқлик томчиси сирт билан ҳосил қилган бурчак ҳўлланиш бурчаги деб аталади. Қаттиқ сирт суюқлик билан ҳўлланганда бу бурчак θ ўткир, ҳўлланмаганда эса ўтмас бўлади (53-расм). Агар сирт сув билан ҳўлланса,



53-расм. Ҳўлланиш (а) ва ҳўлланмаслик (б) чет бурчаги.

бундай сирт **гидрофил** дейилади. Гидрофил сиртли моддаларга олмос, кварц, шиша, целлюлоза ва бошқаларни мисол қилиб келтириш мумкин. Кутбсиз суюқликлар билан ҳўлланадиган сиртлар **гидрофоб** ёки **олеофил сирт** деб юритилади.

Буларга парафин ва бошқа қаттиқ углеводородлар билан бир қаторда талк, графит, олтингургуртни киритиш мумкин.

Сиртларга сунъий равишда ҳўлланиш ёки ҳўлланмаслик хоссаларини бериш мумкин. Сиртнинг сув билан ҳўлланишининг ортиши, гидрофилланиш, камайиши гидрофобланиш дейилади. Масалан, бирон - бир углеводород сиртининг сув билан ҳўлланишини яхшилаш мақсадида сирт-фаол модда (СФМ) қўшилади. СФМ гидрофил сиртда ўзининг кутбсиз радикали билан, кутбли (гидрофил қисми билан) сувга адсорбиланади (ютилади). Агар адсорбцион таъсир етарли даражада мустақам бўлса, гидрофоб сирт СФМ молекулаларининг мономолекуляр қавати билан гидрофил гуруҳлар юқорига қараган ҳолда қопланади. Бунда сирт сув билан ҳўлланади, яъни гидрофил бўлади (53-расм,а). Худди шу механизм бўйича сиртни гидрофоблаш мумкин.

Бу вақтда СФМ молекулалари ўзининг кутбли гуруҳлари билан адсорбиланади, молекуланинг углеводородли кутбсиз қисми эса сиртга гидрофоблик хоссасини беради.

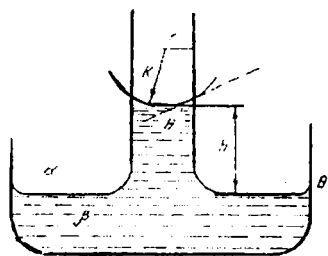
Ҳўлланиш турли хил технологик жараёнларда, масалан, рудаларни бойитишда муҳим рол ўйнайди. Таркибида керакли компонент кам бўлган руданинг сувли суспензиясига керакли компонент заррачалари сиртини гидрофобловчи ва сув билан ҳўлланишини камайтирувчи махсус сирт фаол модда қўшилади. Кераксиз жинслар - кварц, силикатлар, оҳактош гидрофил бўлгани учун сув билан ҳўлланади ва чўкади. Бундай суспензия орқали ҳаво ўтказилганда гидрофобланган заррачалар ҳаво пуфакчаларига ёпишиб юзага қалқиб чиқади. Шундай қилиб суспензия сиртида фойдали жинснинг қаттиқ заррачалари йиғила бошлайди. Суспензиядаги заррачаларнинг бундай бўлиниш жараёни флотация дейилади.

Флотация озиқ-овқат саноатида, жумладан крахмал ишлаб чиқаришда ҳам ишлатилади. Крахмал ишлаб чиқаришда асосан маккажўхори дони (70% га яқин крахмал тутади), оқсил ва ёғ хизмат қилади. Крахмал ажратиб олиш учун маккажўхори донини майдалаб сув, крахмал дончалари ва глютен (оқсил заррачалари) дан иборат суспензия

олинади. Крахмал доначалари ва глютен заррачалари озроқ миқдорда эркин ёғ кислоталари тутади. Ёғ кислоталари молекулалари крахмал доначасининг ўртасида бўлгани учун унинг сиртининг сув билан ҳўлланишига таъсир қилмайди, глютен заррачалари эса сиртни гидрофоблаган ҳолда унда йигилади. Суспензиядан ҳаво пуфакчалари ўтказилганда глютен заррачалари ҳаво пуфакчаларига ёпишиб олиб сиртга қалқиб чиқади ва суспензия сиртидан осонлик билан ажратиб олиш мумкин бўлган кўпик ҳосил қилади.

3-§. Капилляр ҳодисалар.

Сирт қаватларни ажратиш чегарасида бўладиган барча сирт ҳодисалар капилляр ҳодисалар дейилади. Капилляр ҳодисалар молекуляр кучларнинг ўзаро таъсири туфайли юзага келади. Улар суюқлик сиртининг қаттиқ девор яқинида ҳўлланиш (ботиқ мениск) ёки ҳўлланмаслик (қабариқ мениск) сабабли эгилиши билан боғлиқ (54-расм). Бундай эгилган эгиклиги ўртача r радиусли суюқ сиртларда сирт таранглик, яъни солиштирма сирт энергия σ кўшимча босимни вужудга келтиради. Бу капилляр босим дейилиб, эгиклик радиуси томон йўналган бўлади. Қабариқ сирт учун P_c мусбат, ботиқ сирт учун манфий бўлади.



54-расм. Капилляр найчада баландликка кўтарилган суюқликнинг мувозанат ҳолати.

Суюқликка капилляр найча туширилганда найча ичидаги суюқлик қабариқ бўлса, сиртда турган молекулаларни суюқлик ичига тортадиган молекулалар сони текис сиртдагига қараганда камроқ бўлади, ботиқ сиртда эса аксинча, кўпроқ бўлади. Демак, ботиқ сирт вужудга келганда молекулаларо тортишув кучлироқ бўлади. Шу сабабли, қаттиқ жисм ҳўлланганида суюқлик сиртининг текис ҳолати билан сферик ҳолатида намоён

бўладиган босимлар орасида, юқорида айтиб ўтилган, капилляр босим деб аталадиган айрим босим юзага келади. Капилляр босимни P_c деб белгиласак;

$$P_{\sigma} = P_{\text{сфер.сирт}} - P_{\text{текис.сирт}} \quad (2.24)$$

бўлади. Бунда; $P_{\text{сфер.сирт}}$ — сферик сиртнинг суюқлик босими, $P_{\text{текис.сирт}}$ — текис сирт ҳосил қилувчи суюқлик босими.

Капилляр ҳодисаларнинг аҳамияти жуда муҳим. Масалан, ер ости сувларининг тупроқ капиллярлари орқали кўтарилиши Ерда ўсимлик оламининг мавжудлигини таъминлайди.

Суюқликнинг капилляр найчада кўтарилишига асосланиб, сирт тарангликни аниқлашнинг асосий усулларидан бири яратилган. Бу усул ёрдамида сирт таранглик тажрибада олинган натижалардан фойдаланиб қуйидаги тенглама орқали ҳисоблаб топилади:

$$\sigma = \frac{h \cdot d}{h_0 \cdot d_0} \cdot \sigma_0 \quad (2.25)$$

бу ерда σ — аниқланиши лозим бўлган суюқликнинг сирт таранглиги; h — суюқликнинг капилляр найча ичида кўтарилиш баландлиги; d — суюқлик зичлиги; σ_0 — сувнинг сирт таранглиги; h_0 — сувнинг капилляр ичида кўтарилиш баландлиги; d_0 — сувнинг зичлиги.

4-§. Адсорбцион ҳодисалар.

Юқорида сирт энергия ўз табиати жиҳатидан потенциал энергия бўлганлиги учун ҳар қандай жисм ўзининг сирт энергиясини мумкин қадар камайтиришга интилади, деб айтган эдик. Шу сабабдан, жисм сиртида сирт энергияни камайтирадиган ва, демак, сирт тарангликни камайтирадиган жараёнлар содир бўлиши мумкин.

Сирт энергиянинг камайишига олиб борувчи жараёнлардан бири суюқлик ёки қаттиқ жисм сиртида бошқа моддаларнинг йиғилиш ҳодисасидир. Суюқлик ёки қаттиқ жисм сиртида бошқа модда молекулалари, атомлари ёки ионлари йиғилиши адсорбиланиш дейилади. Умуман моддага ташқаридан бошқа моддаларнинг ютилиши сорбция дейилади.

Ўз сиртига бошқа модда заррачаларини ютган модда адсорбент (сорбент), ютилган модда эса адсорбтив (сорбтив) деб аталади. Масалан, аммиакли идишга қиздирилиб, сўнгра совутилган кўмир солинса, кўмир аммиакни ютиб унинг босимини камайтиради. Кўмир бошқа газларни (H_2S , CO_2 ва ҳ.к.) ҳам ютаолади. Айниқса, ҳавосиз жойда қиз-

дирилган, яъни фаолланган кўмир газларни яхши ютади, чунки бунда кўмирнинг фаол сирти ортади. Н.Д. Зелинский фаолланган кўмирнинг адсорбилаш хоссасига асосланиб, биринчи жаҳон уруши даврида противогаз ихтиро қилган.

Адсорбция ҳодисаси фақат кўмиргагина эмас, балки бошқа барча ғовак моддаларга ҳам хосдир. Масалан, турли геллар ўз сиртига ҳар хил бўёқларни ютади. Ютилган модда заррачалари ҳамма вақт модда сиртида қолавермайди, баъзан ютувчи модданинг ички томонига ҳам диффузланиши мумкин. Агар модда қаттиқ жисм сиртига ютилса, бу ҳодиса адсорбция (физикавий адсорбция) деб, ички қисмига ютилса абсорбция деб аталади. Модда гетероген системада (масалан, газ билан адсорбент орасида) бўладиган кимёвий реакция туфайли ютилса, бу ҳодиса хемосорбция дейилади. Хемосорбция, одатда қайтмас жараёнлар жумласига киради. Бунда адсорбциянинг иссиқлик самараси кимёвий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликларига яқин бўлади. Баъзан ўз критик ҳароратидан паст ҳароратдаги газ сорбция вақтида қаттиқ жисм ғовақларида (капиллярларда) конденсатланиб суюқликка айланади. Бу ҳодиса капилляр конденсация дейилади.

Газ ёки буғ физикавий адсорбиланганида қуйидаги тўрт белги кузатилади; 1) адсорбиланиш катта тезликда боради; 2) адсорбиланиш қайтар жараён; 3) ҳарорат ортиши билан адсорбиланиш камаяди; 4) адсорбиланиш иссиқлик самараси қиймат жиҳатидан суюқланиш ёки буғланиш иссиқликларига яқин бўлади.

Адсорбиланиш қаттиқ жисм билан суюқлик ўртасида; қаттиқ жисм билан газ ўртасида, суюқлик билан газ ўртасида ва бир-бирида кам эрийдиган икки суюқлик ўртасида содир бўлиши мумкин.

Адсорбция жараёни (ютилиш жараёнларининг худди бошқа турлари сингари) қайтар бўлади. Адсорбцион қаватдаги заррачалар жуда мустақкам жойлашган эмас. Уларнинг баъзилари адсорбентнинг тортилиш кучи таъсиридан ташқарига ҳам чиқиб кетиши мумкин, яъни адсорбент сиртидан узилиб чиқиб кетиши мумкин (десорбиланиш). Вақт ўтиши билан иккала жараён системани адсорбцион мувозанат ҳолатига келтириб қўяди:

адсорбиланиш \leftrightarrow десорбиланиш.

Бундан маълум бир вақт ичида сирт қаватдан чиқиб кетаётган заррачаларнинг ўртача сони адсорбиланаётган заррачалар сонига тенг бўлади. Адсорбиланиш жараёни экзотермик, шунинг учун Ле-Шателье принципига мувофиқ уни паст ҳароратларда амалга ошириш юқори самара беради. Адсорбиланиш қайтар ва экзотермик бўлиши билан бирга ниҳоятда кичик фаолланиш энергиясига эга, яъни паст энергетик тўсиқ билан тавсифланади, демак у катта тезликда боради. Шу туфайли адсорбиланиш энергетик жиҳатдан қайтар экзотермик кимёвий реакциялар билан кўплаб ўхшашликларга эга, аммо улардан ва хемосорбиланишдан ниҳоятда кичик иссиқлик самараси билан фарқ қилади.

Кўпинча адсорбиланиш таълаш хусусиятига эга. Масалан, фаоллаштирган кўмир нафақат аммиакни, ҳатто хлорни ҳам ютади, аммо ис газини адсорбиламайди. Шунинг учун оддий противогаздан ёнгинни ўчириш вақтида фойдаланиб бўлмайди, чунки ёнгин зонасида кўп миқдорда ис газни бўлади.

5-§. Қаттиқ жисм сиртидаги энергия.

Қаттиқ жисм ҳам суюқлик каби сирт энергиясига, демак сирт тарангликка эга, лекин шу вақтгача қаттиқ жисмнинг сирт таранглигини аниқ ўлчаш усули маълум эмас. Билвосита усуллар билан топилган натижаларнинг кўрсатишича BaSO_4 нинг сирт таранглиги $1250\text{эрг}/\text{см}^2$, PbF_2 ники $900\text{эрг}/\text{см}^2$, CaF_2 ники эса $2500\text{эрг}/\text{см}^2$ га тенг.

Қаттиқ жисм сиртида газнинг адсорбиланишини миқдор жиҳатдан тавсифлаш учун газ босимининг камайиши ёки адсорбент оғирлигининг ортиши ўлчанади, чунки адсорбиланиш вақтида адсорбентнинг оғирлиги ортади.

Адсорбентнинг сирт бирлигига (1м^2 га) ютилган модданинг грамм-молекула ҳисобидаги миқдори солиштирма адсорбция дейилади. Солиштирма адсорбцияни топиш учун адсорбцион мувозанат вақтида ютилган модда миқдорини (мол ҳисобида) адсорбент сиртига бўлиш керак:

$$\Gamma = x/S \quad (2.26)$$

бу ерда Γ —солиштирма адсорбция, x —ютилган модда миқдори, S — адсорбент сирти. Лекин ғовақ қаттиқ адсорбентларнинг (кўмир, силикагел ва ҳ.к) сиртини ўлчаш жуда қийин бўлгани учун амалда солиштирма адсорбцияни топишда ютил-

ган модда миқдори адсорбент оғирлигига бўлинади: x/m , бунда x —ютилган модданинг грамм ҳисобидаги оғирлиги, m —адсорбентнинг грамм ҳисобидаги оғирлиги. Ҳар қандай адсорбент маълум миқдордаги моддани юта олади. Модданинг сирт бирлигига ($1 \text{ м}^2 \text{ га}$) ютилиши мумкин бўлган энг кўп миқдори максимал солиштира адсорбция дейилиб, Γ_{∞} билан белгиланади.

Қаттиқ жисмларда бўладиган адсорбиланиш ҳодисасини текшириш натижасида қутбланган адсорбентлар қутбланган моддаларни ва ионларни яхши адсорбилаши, қутбланмаган адсорбентлар эса қутбланмаган моддаларни адсорбилаши аниқланди. Агар қутбланган адсорбент сиртида COOH , OH , NH_2 , ва шулар каби қутбланган гуруҳи бўлган органик моддалар эритмаларидан адсорбиланса, бу молекулаларнинг қутбланмаган радикаллари адсорбентга йўналгани ҳолда молекуланинг қутбланган гуруҳлари қутбланган суоқликка томон йўналади. Агар ютилиувчи моддада адсорбент таркибидаги атом ёки атомлар гуруҳи бўлса, у модда яхши адсорбиланади. Қутбланган ва гетероген адсорбентларнинг сирти сувни яхши, лекин бензолни (қутбланмаган) ёмон адсорбилайди, булар **гидрофил адсорбентлар** дейилади. Аксинча, адсорбент сувни ёмон, лекин бензолни яхши адсорбилаган бўлса, у **гидрофоб ёки лиофоб адсорбент** дейилади. Масалан, кўмир гидрофоб адсорбентларнинг типик вакили, силикагел эса гидрофил адсорбентларнинг вакилидир.

Адсорбилаш мақсадлари учун фаолланган кўмир жуда кўп ишлатилади. Бу кўмир ғовак модда бўлиб, асосан углероддан иборат. Турли органик моддаларнинг ҳаво кирмайдиган жойда қиздирилишидан ҳосил бўлган кўмирда ҳар хил смолалар бўлиб, улар кўмирнинг тешиқларини бекитиб қўяди. Бу смолаларни йўқотиб, кўмирнинг ғоваклигини ошириш мақсадида кўмир махсус ишланади, яъни фаоллаштирилади. Кўмир фаоллаштирилган шароитига қараб кислота ёки асосларни кўпроқ адсорбилайди. Масалан, 900°C да фаолланган тоза кўмир кислоталарни адсорбилайди; $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$ да фаолланган кўмир асосларни яхши адсорбилаб, кислоталарни адсорбиламайди. Н.А. Шиловнинг фикрича фаолланган кўмир ўз сиртида кислота ёки асосларни адсорбилаш кўмирга ишлов берилаётганида унинг сиртида бирикмалар, яъни асос ёки кислота табиатига эга бўлган оксидлар ҳосил бўлишидандир.

А. Н. Фрумкин фикрича, фаолланган кўмирда худди газ электрод хоссаси каби хосса бор. Масалан, кислород иштирокида фаолланган кўмир худди кислород электрод ва-зифасини ўтаб, сув иштирокида ўз сиртига OH^- ионларини ажратиб чиқаради. Бундай кўмир фақат кислоталарни адсорбилаб, асосларни адсорбиламайди, аммо водород иштирокида фаолланган кўмир худди водород электрод хоссаларига эга бўлади, шунинг учун ўз сиртига эритмадан H^+ ионларини ажратиб чиқаради ва фақат асосларни адсорбилайди.

Адсорбиланиш билан боғлиқ ишларда, кўмирдан ташқари, силикагел ҳам кўп ишлатилади. Силикагел силикат кислотанинг сувсизлантирилган гели бўлиб, асосан асосларни адсорбилайди. Эритмаларда бўладиган адсорбиланиш вақтида, эриган модда билан бир қаторда, эритувчи ҳам адсорбиланиши сабабли, эритувчи сифатида сув олинса, адсорбент сифатида кўмир (гидрофоб) ишлатилади, аксинча сувсиз эритмалар учун адсорбент сифатида силикагел (гидрофил) ишлатилади.

Адсорбиланиш жараёни кимёвий-технологияда катта аҳамиятга эга. Масалан, газ аралашмаларини ажратиб тозалашда фаоллантирилган кўмир, силикагел, коллоид моддалар каби адсорбентлар ишлатилади. Адсорбиланишдан кокс газларидан бензол олишда фойдаланилади.

6-§. Фрейндлих формуласи.

Ўзгармас ҳароратда қаттиқ адсорбент сиртига ютилган газ ёки эриган модда миқдори билан адсорбент оғирлиги орасидаги боғланиш Фрейндлихнинг адсорбиланиш изотермаси деб аталадиган эмпирик формула билан ифодаланади:

$$x/m = k \cdot C^{1/n} \quad (2.27)$$

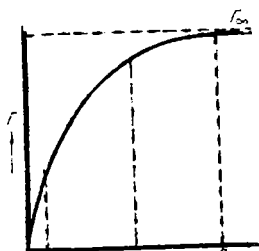
бу ерда, x —ютилган модданинг грамм ҳисобидаги миқдори; m —адсорбентнинг грамм ҳисобида олинган оғирлиги; C —эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси; k ва n тажрибадан топиладиган ўзгармас катталиклар. K адсорбиланувчи модда табиатига боғлиқ. Агар $C=1$ ва $m=1$ бўлса, $k=x$ бўлади. n -нинг қиймати 1,5 билан 5 орасида бўлади. 26-жадвалда k ва n нинг қийматлари келтирилган.

27-жадвалда ҳайвон кўмирида сирка кислотанинг (25°C да) адсорбиланиши мисолида Фрейндлих формуласи си-наб кўрилган.

26-жадвал

Ҳайвон кўмирида адсорбиланган баъзи моддалар учун k ва n қийматлари

Модданинг номи	k	n
Сирка кислота	2,99	1,92
Ацетон	5,12	1,92
Изо-амил спирти	7,93	0,85
Бром	23,12	2,94



55-расм. Адсорбция изотермаси.

55-расмда адсорбилаш изотермасининг графиги кўрсатилган; бунда абсцисса ўқига эритманинг концентрацияси, ордината ўқига эса тажрибада топилган солиштирма адсорбиланиш қўйилган.

Эритма концентрацияси паст бўлганда адсорбиланиш ортиши графидан кўришиб турибди; концентрациянинг ортиши билан адсорбиланиш кам ортади, ниҳоят, маълум бир концентрациядан кейин, гарчи концентрация ортиб борса ҳам, адсорбиланиш ўзгармай қолади.

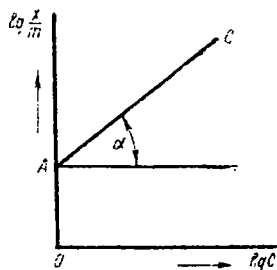
27-жадвал.

Сирка кислотанинг 25°C да ҳайвон кўмирида адсорбиланиши.

C , мол/л ҳисобида	x/m (тажриба натижаси)	x/m (Фрейндлих формуласи бўйича)
0,018	0,47	0,47
0,031	0,62	0,65
0,062	0,80	0,80
0,126	1,11	1,08
0,268	1,55	1,49
0,471	2,04	1,89
0,882	2,48	2,47
2,785	3,76	4,01

Фрейдлих формуласи асосида адсорбиланишни ҳисоблашдан аввал бу формулага кирган k ва n константаларининг сон қийматларини топиш керак. Бунинг учун, кўпинча, график усулдан фойдаланилиб формула логарифмик шаклда ёзилади:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg C \quad (2.28)$$



56-расм. Фрейдлих формуласининг логарифмик координаталарда чизилган графиги.

Сўнгра абсциссалар ўқига $\lg C$ ни, ординаталар ўқига эса $\lg x/m$ ни кўйиб, Фрейдлих формуласининг логарифмик координаталарда чизилган графигини ҳосил қиламиз; $\lg C$ ва $\lg x/m$ тажриба йўли билан топилади. Формуланинг логарифмик шакли биринчи даражали тенглама бўлганлиги учун $\lg C$ ва $\lg x/m$ орасидаги боғланиш графикда AC тўғри чизиғи билан ифодаланади (56-расм). Графикдаги OA чизиғи $\lg n$ га, α бурчак тангенси эса $1/n$ га тенг бўлади. Шундай қилиб, бир нечта концентрацияларда x/m ни аниқлаб, $\lg C$ ва $\lg x/m$ нинг графигидан k ва n ни топамиз.

Фрейдлих формуласи ўртача концентрациялар учунгина тўғри натижалар беради, лекин кичик ва катта концентрациялар, шунингдек, катта босим учун тўғри натижалар бермайди.

7-§. Ленгмюр назарияси.

1916 йилда Ленгмюр* адсорбиланиш изотермаси учун янги назария таклиф қилди. Ленгмюр назариясига мувофиқ:

I. Газ ёки эриган модда молекулалари қаттиқ жисмнинг ҳамма жойларига эмас, балки унинг **адсорбцион марказлар** деб аталувчи қисмларига адсорбиланади; бошқача айтган-

* Ленгмюр Ирвиг (1881-1957)-америкалик физик-кимёгар, Нобел мукофоти совриндори.

да адсорбцион марказ мувозанатланмаган кучга эга, барча адсорбцион марказлар энергетик жиҳатдан бир-бирига тенг таъсир кўрсатади.

2. Адсорбцион кучлар фақат бир молекула ўлчамга тенг масофада ўз таъсирини кўрсата олади: шунинг учун бу атом газ фазадан ёки эритмадан ёлғиз битта атом ёки битта молекулани тортиб олиши мумкин.

3. Молекулаларнинг адсорбиланиш тезлиги уч омилга: а) молекуланинг I сек.да сиртга келиб урилиш сонига; б) сиртда тасодифан ушланиб қоладиган молекулалар сонига ва в) сиртнинг молекулалар билан банд бўлмаган қисмига; десорбиланиш тезлиги эса молекулаларнинг банд жойлардан кетиш тезлигига боғлиқ; адсорбцион мувозанат қарор топганида адсорбиланиш тезлиги десорбиланиш тезлигига тенг бўлади.

4. Адсорбиланган молекулалар бир-бирига таъсир кўрсатмайди. Адсорбент билан адсорбиланган молекулалар орасида таъсир этувчи кучларнинг табиати кимёвий кучларга яқин бўлади. Шу назария асосида чиқарилган Ленгмюр формуласи (қаттиқ жисмга газ адсорбиланган тақдирда) қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = a \cdot \frac{bP}{1 + bP} \quad (2.29)$$

бу ерда, Γ — адсорбиланган газ миқдори; а ва b—шу изотермага хос ўзгармас катталиқлар; P—газ босими.

Ленгмюр тенгламаси Фрейндлих формуласидаги камчиликлардан ҳоли. Бу тенглама катта ва кичик босимларда бўладиган адсорбиланишни тўғри акс эттиради.

Эритмаларда содир бўладиган адсорбция учун Ленгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = \Gamma_x \cdot \frac{C \cdot k}{1 + k \cdot C} \quad (2.30)$$

бу ерда, Γ —солиштирама адсорбиланиш; Γ_x —солиштирама максимал адсорбиланиш; C—эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси, k—константа.

Баъзан бу формула қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = \Gamma_x \cdot \frac{C}{b + C} \quad (2.31)$$

бу ерда, $b = 1/k$.

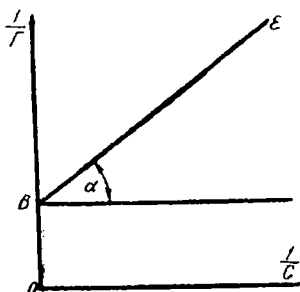
Бу формуладаги b нинг физик маъносини топиш учун $\Gamma = 1/2 \Gamma_{\infty}$ бўлган ҳолни олайлик. Бу ҳол учун $\Gamma_{\infty} = 2\Gamma$ бўлади. Бунда Ленгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma_{\infty} = 2\Gamma \cdot \frac{\Gamma}{b + C} \quad (2.32)$$

бундан $b=C$ келиб чиқади. Демак, солиштирама адсорбиланиш максимал адсорбиланишнинг ярмига тенг бўлганида (яъни адсорбент сиртидаги барча фаол марказларнинг ярми банд ва ярми бўш қолганда) b эритманинг концентрациясига барабар бўлади.

Ленгмюр ўз формуласини текис сиртли моддалардан (шиша, слюда) иборат адсорбентларга газларнинг ютилиши мисолида текшириб кўрди. Ленгмюр тажрибаларидан олинган натижалар унинг формуласи бўйича топилган қийматларга баб-барабар бўлиб чиқди, лекин бундан кейинги текширишлар адсорбиланиш ҳодисаси Ленгмюр ўйлаганига қараганда анча мураккаб эканлигини кўрсатди.

Ленгмюр тенгламасидаги b ва Γ_{∞} ни аниқлаш учун график усулдан фойдаланилади. (57-расм). Бунинг учун Ленгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:



57-расм. Ленгмюр тенгламасининг графиги.

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{b}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{C} \quad (2.33)$$

Тажрибадан топилган $1/C$ қийматлар абсцисса ўқига, $1/\Gamma$ қийматлар эса ордината ўқига қўйилади. Ҳосил бўлган графикдаги (57-расм) OB чизиғи $1/\Gamma_{\infty}$ га тенг; бундан Γ_{∞} ни топиш мумкин.

Графикдаги α бурчакнинг тангенсининг b/Γ_{∞} га тенг. Γ_{∞} ва $\tan \alpha$ маълум бўлгандан кейин b ни ҳисоблаб чиқариш қийин эмас.

Ленгмюр назарияси газларнинг адсорбиланиши натижасида мономолекуляр қават ҳосил бўлишини назарда тутади ва сиртни текис деб олади. Ленгмюр назарияси эритма билан газ орасида бўладиган адсорбиланиш учун яхши натижалар берсада, қаттиқ жисм сиртида газнинг адсорбиланишини тўла талқин қила олмайди.

8-§. Суюқлик сиртида бўладиган адсорбиланиш.

Агар бирор суюқликка бошқа бир модда қўшсак, суюқликнинг сирт таранглиги ўзгаради, чунки потенциал энергиянинг минимумга интилиш қоидасига мувофиқ, суюқлик ўзининг сирт энергиясини камайтиришга интилади. Шу сабабли, суюқликнинг сирт таранглигини камайтирадиган моддалар суюқлик сиртига йиғила бошлайди. Натижада суюқликка солинган модданинг сиртқи қаватдаги концентрацияси суюқлик ичидаги концентрациясидан фарқ қилади. Бунинг натижасида эритма ичидаги осмотик кучлар ҳам ўзгаради, чунки эритма сиртқи қаватда ҳам, ички қаватларда ҳам ўз концентрациясини бараварлашга интилади. Демак, бу ерда ҳам динамик мувозанат қарор топади; бир томондан адсорбиланиш жараёни эркин энергиянинг минимумга интилиш тамойилига мувофиқ, эриган моддани суюқлик сиртига йиғади, иккинчи томондан, осмотик кучлар туфайли десорбиланиш жараёни содир бўлиб, эритма концентрацияси барча ҳажм ичида тенглашишга интилади. Бу эса адсорбцион мувозанат қарор топишига олиб келади.

Суюқлик сиртида бўладиган адсорбиланиш мусбат ва манфий адсорбиланишга бўлинади. Масалан, сувга органик кислота ёки спирт аралаштирилса, бу моддалар сувнинг сирт қаватида кўп йиғилиб, сувнинг сирт таранглигини бир мунча камайтиради. Бу ҳодиса **мусбат адсорбиланиш** дейилади. Лекин шундай моддалар ҳам борки, улар сув сиртига тушиб қолса, сувнинг сирт таранглигини ошириб юборади. Эркин энергиянинг минимумга интилиш тамойилига мувофиқ бундай моддаларни суюқлик ўз сиртидан чиқариб юборишга интилади; лекин эритмадаги осмотик кучлар моддаларнинг барча молекулаларини суюқлик сиртидан чиқариб юборишга йўл қўймайди. Шунинг учун бундай моддалар суюқликнинг сирт таранглигини салгина оширади. Булар қаторига ош тузи ва бошқа электролитлар киради. Бу ерда бўладиган ҳодиса **манфий адсорбиланиш**дир. Суюқликнинг сирт таранглигини камайтирувчи моддалар **сирт фаол моддалар**, суюқликнинг сирт таранглигини оширувчи моддалар **сирт нофаол моддалар** деб аталади. Сирт фаол модданинг сирт таранглиги суюқликнинг сирт таранглигидан кам бўлади.

Сирт фаол ва сирт нофаол моддалардан ташқари шундай моддалар ҳам борки, улар суюқликка қўшилса суюқ-

ликнинг сирт таранглиги ўзгармайди. Бундай моддалар **сирт бэфарқ** моддалар дейилади. Булар қаторига дисахарид ва полисахаридлар киради.

9-§. Гиббс тенгламаси.

Суюқлик сиртидаги адсорбиланиш билан суюқликнинг сирт таранглиги орасидаги миқдорий боғланиш борлигини 1876 йилда Гиббс* топди. Гиббс тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (2.34)$$

бу ерда, Γ —эриган модданинг суюқлик сирти бирлигига йирилган миқдори, C —эритма концентрацияси, R —газ константаси, T —мутлоқ ҳарорат, $d\sigma/dC$ концентрация ўзгарганда сирт таранглигининг ўзгариши. $d\sigma/dC$ ни П.А. Ребиндер **сирт фаоллик** деб атади.

Эритма концентрацияси (C) ўзгарганда сирт таранглик σ камайса, $d\sigma/dC$ манфий, лекин адсорбиланиш (Γ) бу ҳол учун мусбат қийматга эга бўлади. Бошқача айтганда модда суюқлик сиртида адсорбиланади. Агар эритма концентрациясининг ортиши билан суюқликнинг сирт таранглиги кўпайса, $d\sigma/dC$ мусбат қийматга эга бўлади, унда адсорбиланиш содир бўлмайди; бундай эритмада эриган модданинг концентрацияси суюқликнинг сирт қаватида унинг ички қаватларидагига қараганда кам бўлади. Жуда кичик концентрацияларда C ва ΔC га тенг деб фараз қилиниб, $d\sigma/dC$ ни $\Delta\sigma/\Delta C$ га алмаштирсак, Гиббс тенгламаси $\Delta\sigma = -RT\Gamma$ шаклида ёзилади. Сирт фаол моддалар учун минус ишорасини ташлаб юбориш мумкин; агар Γ ўрнига $1/S$ ни қўйсак:

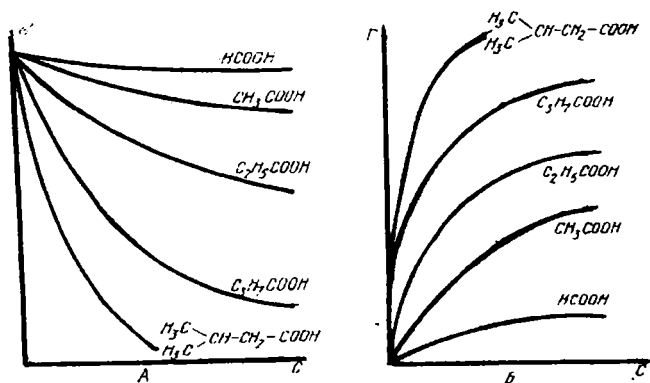
$$S \cdot \Delta\sigma = RT \quad (2.35)$$

тенгламани оламиз.

Бу тенглама худди идеал газнинг ҳолат тенгламасига ўхшайди. Ленгмюр бу тенгламадан фойдаланиб, турли сирт фаол моддаларнинг эритмалари билан ўтказган тажрибалари асосида газ константаси R ни аниқ ҳисоблай олди.

* Джозайя Виллард Гиббс (1839-1903)-америкалик физик, кимёвий термодинамика ва статистик физикага асос солган олимлардан бири.

Демак, эритма концентрацияси ниҳоятда кичик бўлганида сирт фаол модданинг молекулалари эритманинг сирт қаватида «газ» ҳолатида бўлади дейиш мумкин.



58-расм. А-сўвга турли кислоталар қўшилганда сув сирт таранглигининг кислота таркибига қараб камайиши. Б-сўвга турли кислоталар қўшилганда кислота концентрацияси ортиши билан адсорбциянинг ўзгариши.

Суюқликка сирт-фаол моддалар адсорбиланганда суюқликнинг сирт таранглиги анчагина камаяди. Масалан, сўвга органик кислота (HCOOH , CH_3COOH ва ҳ.к.) қўшилганда сувнинг сирт таранглиги камаяди. 58-расмда сувнинг сирт таранглигига турли кислоталарнинг таъсирини кўрсатувчи график берилган. Улардан бири (58-расм, А) сувнинг сирт таранглигига кислота концентрациясининг ортиши билан камайишини кўрсатса, иккинчиси (58-расм, Б) кислота концентрациясининг ортиши Γ нинг ўзгаришини кўрсатади. Графикдан кўринишича, чумоли кислота бошқа органик кислоталарга қараганда сувнинг сирт таранглигини энг кам пасайтиради. Демак, чумоли кислота бошқа кислоталарга қараганда кам адсорбиланади, лекин, валериан кислота, аксинча, сувнинг сирт таранглигини энг кўп пасайтиради, демак, у энг кўп адсорбиланади. Сирка кислота, пропион кислота, ёғ кислоталар адсорбиланиши жиҳатидан олганда бу иккала кислота орасида туради.

Дюкло- Траубе* қойдасига кўра, кислота таркибида битта CN_2 гуруҳнинг ортиши билан кислотанинг сув сиртидаги адсорбиланиши тахминан 3,2 марта ортади. Дюкло-Траубе қойдаси кислоталар, алдегидлар, аминлар, мураккаб эфирлар ва бошқа органик моддалар учун ҳам тадбиқ қилиниши мумкин.

Дюкло-Траубе қойдаси органик кислоталарнинг фақат суюлтирилган эритмалари учунгина қўлланилади, чунки суюлтирилган эритмаларнинг сиртида кислота молекулалари узунасига ётади. Шунинг учун турли органик кислоталар сувга оз миқдорда қўшилса, сувнинг сирт таранглигини турлича пасайтиради, лекин тўйинган эритма сиртида кислота молекулалари қутбланган қисмларни эритма томонга қаратиб, кўндалангига ётади; шунинг учун тўйинган эритма сиртида молекулалар эгаллаган ҳажм эритма таркибидаги углеводород радикали катталигига боғлиқ эмас. Бошқача айтганда, сувга органик кислотадан кўп қўшилса, сувнинг сирт таранглиги, кислота қўшилишидан қатъий назар, бир хил даражада камаяди.

Эритмаларнинг сирт таранглиги билан уларнинг концентрациялари орасидаги боғланиш поляк олими Б.А. Шишковский** тенгламаси орқали ифодаланади:

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + A \cdot C) \quad (2.36).$$

бу ерда, σ_0 —тоза эритувчининг сирт таранглиги, σ —эритманинг сирт таранглиги, A ва B — эмпирик константалар.

Ленгмюр, Гиббс ва Шишковский формулаларидан фойдаланиб, Шишковский тенгламасидаги B константанинг $B = RT\Gamma_x$ эканлигини топиш мумкин. Бу формула эритманинг сирт таранглигини турли концентрацияларда ўлчаш йўли билан B топилганидан кейин чексиз солиштирама адсорбиланиш Γ_x ни ҳисоблаб чиқаришга имкон беради. Γ_x маълум бўлгач тўйинган эритма сиртида битта молекула банд этган жойни (сиртни) ва адсорбцион қаватнинг қалинлигини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

* Траубе Исидор (1860-1943)-немис физик-кимёгари.

** Б.А. Шишковский (1873-1931)-поляк физик-кимёгари. Киев университетини тугатган. Кейинчалик Киев университетиде профессор бўлиб ишлаган.

Адсорбиланган молекулаларга тўйинган 1 см^2 сиртдаги молекулалар сони (N_0) ни топиш учун Γ_∞ ни (яъни 1 см^2 сиртга ютилган моддаларнинг мол сонини) Авогадро сонига кўпайтириш керак:

$$N_0 = \Gamma_\infty \cdot N \quad (2.37)$$

Бундан адсорбцион қаватда битта молекула эгаллаган сирт:

$$q = 1/\Gamma_\infty \cdot N \quad (2.38)$$

бўлади.

Агар Γ_∞ ва эриган модданинг солиштирма оғирлиги (d) ҳамда унинг молекуляр массаси (M) маълум бўлса, адсорбцион қаватнинг қалинлигини, яъни молекулалар моно-молекуляр қават ҳосил қилиб жойлашганлиги учун ҳар қайси молекуланинг узунлигини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Агар адсорбцион қават қалинлигини h десак, 1 см^2 сиртда адсорбиланган модда миқдори $h \cdot d$ бўлади, иккинчи томондан, бу миқдорни топиш учун Γ_∞ ни молекуляр массасига кўпайтириш керак:

$$h \cdot d = \Gamma_\infty \cdot M \quad (2.39)$$

бундан:

$$h = \frac{M \cdot \Gamma_\infty}{d} \quad (2.40)$$

Текширишларнинг кўрсатишича, бу усулда топилган q -айни сиртдаги фаол моддадаги гидрофил гуруҳларни тавсифлайди, лекин молекуланинг бошқа қисмларидаги атомлар сонига боғлиқ бўлмайди. Масалан, палмитин кислота $C_{15}H_{31}COOH$ ва стеарин кислота $C_{17}H_{35}COOH$ учун топилган q нинг қийматлари бир-бирига тенг, яъни $q = 0,22 \text{ Å}^2$.

Лекин адсорбцион қаватнинг қалинлиги (яъни молекуланинг узунлиги) кислота таркибида CH_2 гуруҳнинг кўпайиши билан ортиб боради. Кислота таркибидаги CH_2 гуруҳ биттага ортганда адсорбцион қават қалинлиги $0,13$ - $0,15$ нм ортади.

Суюқликда кўпик ҳосил бўлган вақтда ҳам суюқликнинг сирт таранглиги пасаяди. Масалан, сувга совун қўшилганда унинг сирт таранглиги пасаяди.

Мисол. Изовалериан кислотанинг 15°C даги эритмалари учун қуйидаги маълумотлар олинган: кислота концентрацияси ($\text{кмол}/\text{м}^3$ ҳисобида) $0,0312$; сирт таранглиги ($\text{Н}/\text{м}$ ҳисобида) $57 \cdot 10^{-3}$; сувнинг сирт таранглиги ($\text{Н}/\text{м}$ ҳисобида) $73,49 \text{ Г}_1$ ва Г_2 топилсин.

$$\Gamma_1 = -\frac{C_1}{RT} \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{C_1 - C_0} \quad \text{ва} \quad \Gamma_2 = -\frac{C_2}{RT} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1}$$

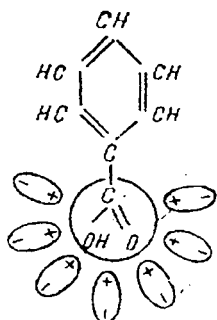
ёки

$$\Gamma_1 = -\frac{0,0312}{8,314 \cdot 288 \cdot 10^3} \cdot \frac{(-15,99)}{0,0312} = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ кмол / м}^2$$

$$\Gamma_2 = -\frac{0,25 \cdot (-38,49)}{8,314 \cdot 288 \cdot 10^3} \cdot \frac{4,07}{0,25} = 1,61 \cdot 10^{-8} \text{ кмол / м}^2$$

10-§. Икки суюқлик чегарасида бўладиган адсорбиланиш.

Агар бензой кислота эриган сувга бензол аралаштирсак, бензой кислота молекулаларининг адсорбцион қавати ҳосил бўлади (59-расм).



59-расм. Бензой кислотасининг бензол ва сувдан иборат икки суюқлик чегарасидаги ҳолати.

Бу вақтда бензой кислотанинг қутбланган гуруҳи COOH сувга томон, қутбсиз радикали C_6H_5 эса бензолга томон қараган бўлади. Натижада икки суюқлик чегарасида бензой кислота молекулаларининг барқарор қавати ҳосил бўлади. Агар сув ва бензол аралашмасига қутбсиз радикал ҳамда COOH , OH , NH_2 ва ҳоказо қутбли гуруҳлари бўлган органик моддалар қўшилса, бу модда молекулаларининг қутбли гуруҳлари сувга, углеводород радикаллари эса бензолга қараб жойлашади.

Адсорбиланган молекулалардан иборат қаватнинг ҳосил бўлиш ҳодисаси эмулсиялар ҳосил қилишда, барқарор бўлишида жуда катта аҳамиятга эга. Эмулсия бир суюқликнинг бошқа

бир суюқликка тарқалган ва у билан аралашмайдиган томчиларидан иборат. Агар сувга бензол қўшиб чайқатилса, дарҳол бензолнинг сувдаги эмулсияси ҳосил бўлади, бу эмулсия сувга тарқалган бензол томчиларидан иборат. Бензолнинг сувдаги эмулсияси барқарор эмас, чунки бензол томчилари бир-бирига қўшилиб, йирик томчилар ҳосил қилади ва бир мунча вақт ўтгандан кейин сув сиртига кўтарилиб бензол қаватини ҳосил қилади.

Ўзаро аралашмайдиган бундай икки суюқликка озгина сирт-фаол модда (масалан, совун) қўшиб чайқатилса, ҳар қайси томчи сиртида сирт-фаол модданинг мустаҳкам адсорбцион қавати ҳосил бўлади ва бу қават томчиларнинг бир-бири билан бирлашиб, йирик томчи ҳосил қилишига йўл бермайди, чунки ҳар бир томчи сиртидаги адсорбцион қаватда сирт-фаол модда молекуласининг кутбли қисми кутбли суюқликка томон, кутбсиз қисми эса кутбсиз суюқликка томон қараган. бўлади.

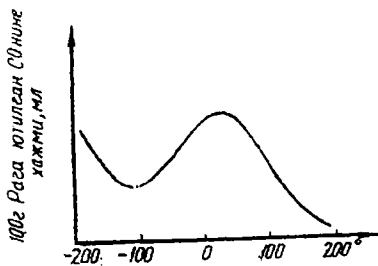
Эмулсияларни барқарор қила оладиган сирт-фаол модда **эмулгатор** дейилади. Органик кислоталар, совун, аминлар ва бошқа бирикмалар эмулгаторлардир.

11-§. Кимёвий адсорбиланиш.

Кимёвий кучлар ҳисобига амалга ошадиган адсорбиланиш **хемосорбция** ёки **кимёвий адсорбиланиш** деб аталади. Лекин, физикавий адсорбиланиш билан кимёвий адсорбиланиш орасига кескин чегара қўйиш қийин. Бир адсорбент билан бир адсорбтив орасида маълум шароитда физикавий адсорбиланиш содир бўлса, бошқа бирор шароитда худди ўша икки модда орасида кимёвий адсорбиланиш кузатилиши мумкин. Кўпинча, аввал физикавий адсорбиланиш содир бўлиб, кейин кимёвий адсорбиланиш юзага чиқади.

Физикавий адсорбиланиш билан кимёвий адсорбиланиш орасидаги фарқлар қуйидагилардан иборат: 1) физикавий адсорбиланиш - қайтар, кимёвий адсорбиланиш - қайтмас жараёндр; 2) физикавий адсорбиланишнинг иссиқлик эффекти 9-33 кЖ/мол атрофида (бу қиймат модданинг конденсатланиш иссиқлигига яқин келади). Кимёвий адсорбиланишда иссиқлик самараси ҳатто 500 кЖ/мол га етиши мумкин; бу қиймат кимёвий иссиқлик самара-

ларига яқин келади; 3) физикавий адсорбиланишда ўзига хослик, яъни танлаб таъсир этиш кам ифодаланган, кимёвий адсорбиланишда бу хусусият ўз ифодасини топган; 4) ҳароратнинг ўзгариши физикавий ва кимёвий адсорбиланишга турлича таъсир кўрсатади: ҳарорат ошганда физикавий адсорбиланиш сусаяди, кимёвий адсорбиланиш, аксинча кучаяди. Бунинг сабаби шундаки, хемосорбция ўзига хос фаолланиш энергияси (40-120 кЖ/мол) талаб қиладиган жараён дур. Шунинг учун ҳам кимёвий адсорбиланиш фаоллашган адсорбиланиш ҳисобланади. Кимёвий адсорбиланиш кимёвий кучлар таъсирига боғлиқ эканлиги сабабли уни амалга ошириш ҳам қийин, кўпинча бир хил таркибли модда адсорбиланганда бошқа таркибли модда десорбиланади. Бу ерда адсорбиланиш аввал адсорбент сиртига ютилган модданинг бу сиртдан кетиши эмас, балки хемосорбция туфайли адсорбент сиртида ҳосил бўлган бирикманинг парчаланшидан иборат. Хемосорбцияда сирт молекулалар билан қанча кўп тўлиб борса, жараён учун шунча кўп энергия талаб қилинади. Бу ҳол, адсорбент сиртида турли катталиқдаги фаолланиш энергиялари талаб қиладиган турли фаол марказлар борлигини кўрсатади. 60-расмда углерод (II)-оксиднинг палладийга адсорбиланиш изотермаси кўрсатилган.



60-расм. Углерод (II)-оксиднинг палладийга адсорбиланиш изотермаси.

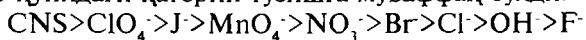
Паст ҳароратда физикавий адсорбиланиш содир бўлади; ҳарорат кўтарилганда маълум ҳароратда фаолланган адсорбиланиш бошланиб кетади ва физикавий адсорбиланиш жуда паст даражада боради. Бунда фаолланган адсорбиланиш учун хос максимум кузатилади. Жуда юқори ҳароратда адсорбиланиш яна камаяди, чунки бу пайдан бошлаб сиртда ҳосил бўлиб

қолган бирикмалар парчалана бошлайди; 5) физикавий адсорбиланиш асосан Ван-дер-Ваалс кучлари туфайли содир бўлади, адсорбиланиш билан адсорбтив ўртасида стехиометрик нисбатлар кузатилмайди, кимёвий адсорбцияда асосий рол кимёвий кучлар зиммасида бўлади.

Кимёвий адсорбиланиш учун мисол тариқасида кислороднинг кўмирга адсорбиланишини келтириш мумкин. Кўмир сиртида валентликлари банд бўлмаган углерод атомлари кислород валент кучлари орқали бирикади. Н.А. Шиллов бу каби оралиқ маҳсулотларни сирт бирикмалар деб атади. Бу ерда мустақил янги фаза ҳам, мустақил янги модда ҳам ҳосил бўлмаганлиги аниқланди. Адсорбтив билан бириккан атом айни вақтда сиртнинг ички қисмларидаги атомлар билан ҳам бирикиб туриши маълум бўлди. Ўзига кислород ютган кўмир қиздирилганида кислород десорбиланмайди, балки углерод оксидлари ажралиб чиқади. Бу ҳол физикавий адсорбиланиш билан кимёвий адсорбиланиш орасига кескин чегара қўйиш қийинлигидан дарак беради.

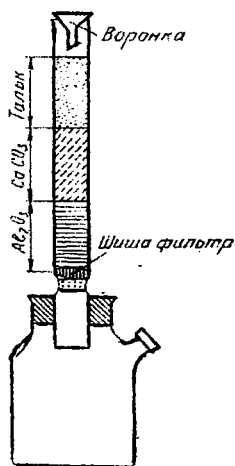
12-§. Ионлар адсорбиланиши.

Эритманинг сирт қаватида ионлар концентрацияси эритма ҳажмидагига қараганда кичик бўлади, яъни бу ерда манфий адсорбиланиш вужудга келади. Эритма сиртида ионларнинг манфий адсорбиланиши уларнинг гидратланиш энергияси катта эканлигидан келиб чиқади. Шунинг учун сув молекулалари эритманинг сирт қаватида турган ионларни эритма ичига кучлироқ тортади. Катионлар анионларга қараганда кўпроқ гидратланганидан эритманинг сирт қаватида анионларнинг концентрацияси катионлар концентрациясидан ортиқ бўлади. Натижада эритманинг сирт қавати манфий зарядга эга бўлиб қолади. А.Н. Фрумкин турли анионларнинг суюқлик сирт қаватига манфий заряд бериш хусусиятини текшириб қуйидаги қаторни тузишга муваффақ бўлди:



Бу қаторга анионлар суюқликнинг сирт қаватига манфий заряд бериш хусусиятининг пасайиши (гидратланиш хусусиятининг ортиши) тартибида қўйилган. Сувда электрولитлар эритилганда сувнинг сирт таранглиги ортади. Ионлар коллоид заррачалар сиртига айниқса, яхши адсорбиланади, шу сабабли коллоидларда электр зарядининг миқдори ва ишораси шу ионларнинг борлигига боғлиқ.

Қаттиқ жисмга биринчи навбатда шу жисмнинг кристаллик панжараси таркибида бўлган ионлар адсорбиланади; масалан $\text{Al}(\text{OH})_3$ га биринчи навбатда Al^{+3} ёки OH^- ионлар



61-расм. Хроматографик адсорбцион колонка.

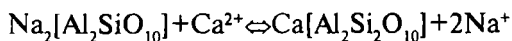
адсорбиланади. Баъзан адсорбент ўз таркибидаги ионлардан бирини электролит ионларга алмаштиради. Бундай адсорбиланиш алмашиниш адсорбиланиши дейилади. Алмашиниш адсорбиланиши ҳодисасини (масалан, турли моддаларнинг гилга адсорбиланишида) кузатиш мумкин. Бунда гил сиртидаги водород ионлари K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ва бошқа ионларга алмашади. Бунинг натижасида гилнинг дисперслик даражаси ва хоссалари ўзгаради. Гил анионларни ҳам адсорбилайди.

Агар электролит эритмасидаги анион ва катион эквивалент миқдорда адсорбиланса, молекуляр адсорбиланиш юзага чиқади. Агар таркибида бир неча модда аралашмаси бўлган эритма қалин адсорбент устунидан (масалан, адсорбент билан тўлдирилган найдан) ўтказилса, аралашмадаги ҳар қайси модда адсорбентнинг маълум қисмларига адсорбиланади. Натижада адсорбент қаватида бир неча зона ҳосил бўлади (61-расм). Бу ҳодисани дастлаб рус ботаниги М.С. Цвет кузатган. Цвет 1903 йилда хлорофиллни ана шу усул билан текширди. Рангли модда- хлорофилл адсорбент устунидан ўтказилганда турли рангдаги зоналар ҳосил бўлади. Бу усул хроматографик адсорбцион таҳлил деб аталади. Шу усул ёрдамида аралашмадаги компонентларни бир-биридан ажратиш олиш мумкин. Хроматографик адсорбцион таҳлил моддаларнинг адсорбентга танлаб ва кетма-кет ютилишига асосланган. Ҳозирги вақтда рангсиз моддаларни ҳам хроматографик усулда бир-биридан ажратиш мумкин. Бунда адсорбент сифатида кўпинча махсус тайёрланган Al_2O_3 , $Ca(OH)_2$, MgO , $CaCO_3$, $Ca_2(PO_4)_2$, силикагел, крахмал, қанд кукуни, талк ва бошқа моддалар ишлатилади. Ажратилиши керак бўлган эритма шундай адсорбентлар тўлдирилган колонкага солинганда (бунда сув насоси ёрдамида колонкадаги ҳаво пастки томондан сўриб турилади) унинг таркибий қисмлари ўзининг мойиллигига қараб турли адсорбентларга

ютила боради. Кўпинча қаватлар бир-биридан ажралган бўлмай, бир-бирига жуда яқин жойлашади. Унда ҳар қайси қаватни (хроматограммани) очиш учун мос эритувчилардан фойдаланилади. Шу тариқа керакли модда ажратиб олинади, уни яна қайтадан адсорбентга юттириб, ютилиш зонаси кенгайтирилади. Зоналарни найчадан чиқариб ва чегара чизиқларидан кесиб маълум эритувчи ёрдамида ажратиб олинади ва бу жараён элюция дейилади. Хроматографик адсорбцион таҳлил жуда мураккаб органик аралашмаларни ва сийрак-ер металлларининг бирикмаларини ажратиб олишда катта аҳамиятга эга. Хроматографик адсорбцион таҳлил усулини рус олимлари М.М. Дубинин, Е.Н. Гапон, А.А. Жуховицкий ва бошқалар мукаммалаштирдилар. Бу усул радиохромография деб аталади ва нишонланган атомлардан фойдаланиладиган тури тез ривожланмоқда. Ўзбекистон олимлари гўзанинг кимёвий таркибини аниқлашда бу усулни биринчи бўлиб қўладилар.

Ҳозир хромографиянинг тақсимланиш, қоғоз ёрдами билан олиб бориладиган, чўкма ҳосил бўлиши билан боғланган, ион алмашилиш, газ хромографияси каби турлари мавжуд. Лекин булар ичида ион алмашилиш, тақсимланиш, газ хромографиялари катта аҳамиятга эга.

Ион алмашилиш хромографияси. Бунда ион алмашилиш жараёни пермутит ва цеолит дейиладиган аорганик адсорбентлар, шунингдек, ионитлар ёки вофатитлар деб аталувчи органик адсорбентлар ёрдамида амалга оширилади. Пермутит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_3\text{O}_{10}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ёки $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ таркибли алюмосиликат, у каолин, оргоклаз ва сода аралашмасини қиздириб суюқлантириш натижасида олинади. Пермутит эритмага туширилса, унинг ионлари калций, магний, темир каби ионлар билан алмашинади:



Сувни калций ионларидан тозалаш учун сув цилиндрик найга жойланган пермутит доналаридан ўтказилади. Пермутитнинг тозалаш хусусияти камайганида у ош тузининг тўйинган эритмаси билан ювилади; бу вақтда калций ионларининг ўрнини натрий ионлари олади. Шундан кейин пермутитни яна қайтадан ишлатиш мумкин. Сув техникада шу тариқа тозаланади.

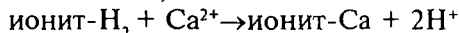
Тупроқдаги калий ва аммоний ионларининг ёмғир суви билан ювилиб кетишига йўл қўймайдиган цеолитларнинг таъсири ҳам худди пермутитларники каби бўлади (чунки пермутитни сунъий цеолит деб қараш мумкин). Цеолит таркиби $(Ca, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O$ дан иборат. Пермутит ва цеолитларни рентген нури ёрдамида текшириш натижасида уларнинг кристалл панжараси ҳалқасимон тузилганлиги ва унда каналлар борлиги аниқланди. Бу каналларга сув ва сувда эриган тузларнинг ионлари жойлашади. Ана шу ионлар цеолит панжараси таркибига кирган ионлар билан алмаша олади.

Ион алмаштирувчи махсус полимерлар ёки смолалар (ионитлар) синтез қилина бошлагандан кейин ион алмашиниш хроматографияси ниҳоятда тез тараққий этди. Барча ионитлар икки гуруҳга: катионитлар ва анионитларга бўлинади. Катионит ўз катионларини бошқа катионларга алмаштира оладиган модда бўлиб, унинг таркибида жуда кўп сулфогуруҳларга эга бўлган полиэлектрولитли юқори молекуляр моддалар мавжуд. Катионитларга амберлайт IR-100, дауэкс-50, КБ-4, СБС, КУ-2 ва бошқалар мисол бўла олади.

Анионитлар анионларни алмаштирувчи ёки анионларни ютувчи ионитлар бўлиб, улар таркибида гидроксил иони ёки амин гуруҳлари юқори молекуляр моддалардан иборат. Мисол тариқасида, амберлайт IRA-400, дауэкс-2, вофатит-М, ЭДЭ-10, ПЭК ва ҳоказоларни кўрсатиш мумкин. Бир грамм ионит 3-10 миллиэквивалент ионни алмаштира олади. Бу унинг **алмаштириш сифимини** кўрсатади.

Ионитлар сирти катта бўлган моддалар, улар диаметри 0,3-1,5 мм доналар ҳолида ишлатилади. Катионитлар формалдегидни фенолсулфо кислота ёки фенолкарбон кислоталар билан поликонденсатлаш орқали ҳосил қилинади. Стирол сулфо кислоталарни полимерлаб ҳам катионитларни олиш мумкин.

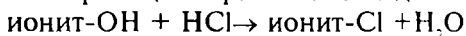
Фенолсулфо кислотадан ҳосил қилинган смолаларнинг кислота шакли қаттиқ сувни юмшатиш учун қўлланилади. Сувни юмшатишда водород ионлари калций ва магний ионларига алмашинади, масалан:



Катионлар ютилгандан кейин сувда кислота ҳосил бўлади. Уни анионитларга юттириш мумкин. Шундан кейин сув ҳамма маъданли моддалардан тозаланadi. Катионитни қай-

тадан ишга солиш мақсадида у 3-5% ли HCl ёки сулфуртилган H_2SO_4 эритмаси билан ювилади. Кейинги йилларда фенолсулфокислотадан ҳосил қилинган смолалар металл ионларини бир-биридан ажратишда, ишлаб чиқариш қолдиқлари сифатида чиқариб ташланадиган оқава сувлардан турли моддаларни тутиб қолишда, шунингдек, органик моддаларни олишда катализаторлар сифатида ишлатилмоқда.



Анионитлар формалдегидни ароматик ёки алифатик аминлар билан конденсатлаш орқали ҳосил қилинади. Сувни кислоталардан тозалашда анионитлардан фойдаланиш куйидагига ўхшаш реакцияларга асосланади:



Анионитларни қайтадан ишга солиш учун NaOH, Na_2CO_3 ёки NH_4OH эритмалари билан ювиш керак. Ҳозирги вақтда анионитлар кислоталар эритмаларини ажратиш, лимон кислотасини тозалаш, кислотали газ ва тузларни юттириш учун ҳамда катализатор сифатида ишлатилади.

Тақсимланиш хроматографияси найларда олиб борилади. Бунинг учун силикагел, крахмал ёки целлюлоза билан тўлдирилган найнинг тепасидан аввал бирор эритувчи, (масалан, сув) қуйиб адсорбент ҳўлланади, сўнгра найнинг тепасидан ажратилиши лозим бўлган аралашма ва унинг устидан бирор бошқа эритувчи қуйилади. Аралашма таркибидаги моддалар иккала эритувчи ўртасида ўзининг тақсимланиш коэффицентларига мувофиқ тақсимланади, баъзи моддалар эса адсорбентга ютилганича қолади.

Газ хроматографияси аралаш моддаларни бир-биридан ажратишда қўлланилади. М.С. Цвет кашф этган хроматографик усулнинг вариантларидан бири газ хроматографиясидир. Бу усул газлар аралашмаси адсорбентлар устидан ўтганида кутбли гуруҳларни ташкил қилади. Сирт-фаол моддалар асимметрик тузилишга эга, шунинг учун ҳам улар сув-ҳаво (сув-буғ), сув-углеводород (сув-ёғ), сув-қаттиқ жисм каби сиртларга адсорбиланади. Сирт-фаод моддани

() ёки () шаклида ифодалаш мумкин; бу шаклнинг доира қисми кутбли гуруҳларни, тўғри чизиқ қисми эса углеводород радикалларини билдиради. Сув молекулалари орасидаги когезия кучлари бу моддаларнинг сувдаги эритмаларидан уларнинг углеводород гуруҳларини икки

фаза орасидаги чегара сиртга йўналтиради. Молекуларнинг гидрофил қисми сувда, гидрофоб қисми қутбсиз фазада бўлганида системадаги изобар потенциал минимал қийматга эга бўлади.

Барча сирт-фаол моддалар сувдаги эритмаларида диссоциланиш қобилиятига қараб, ионоген ва ноионоген сирт-фаол моддаларга бўлинади. Ионоген сирт-фаол моддалар - катион сирт-фаол, анион сирт фаол ва амфотер (амфолит) сирт-фаол моддаларга ажратилади.

Катион сирт -фаол моддалар сувда диссоциланса, сирт-фаол катионлар ҳосил бўлади. Улардан энг кўп учрайдиганлари жумласига бирламчи, иккиламчи, учламчи алифатик ва ароматик аминларнинг тузлари, шунингдек, алкилга алмашинган аммоний асосларининг тузлари киради. Мусбат зарядли заррачаларга эга бўлган дисперс системалар ҳосил қилишда ҳам катион сирт-фаол моддалардан кўп фойдаланилади. Улар яхши флокулянт-коагулянт сифатида сувни тозалаш ва қурилиш ишларида қўлланилади.

Анион сирт-фаол моддалар сувда сирт-фаол анионлар ҳосил қилади. Саноат миқёсида кенг қўлланиладиган анион сирт-фаол моддаларга баъзи карбон кислоталар ва уларнинг тузлари (чунончи $C_{17}H_{35}COONa$ -натрий стеарат (совун), $C_{17}H_{33}COONa$ -натрий олеат, $C_{15}H_{31}COONa$ -натрий палмитат), алкилсулфатлар (алкилсулфат кислота тузлари) киради.

13-§. Коллоид сирт-фаол моддаларнинг гидрофил липофил баланси (ГЛБ).

Сирт-фаол моддаларнинг адсорбиланиш хусусиятини тавсифлашда уларнинг сирт-фаоллигидан ташқари амалда қўлланилиши учун аҳамиятга эга бўлган катталиқ -гидрофил липофил (ГЛБ) (ёки гидрофил-олефин) баланс тушунчаси ҳам киритилган (липофил атамаси липос-ёғ сўзидан келиб чиққан). Сирт-фаол модданинг ГЛБ сони модда таркибидаги қутбли гуруҳнинг гидрофил хоссалари билан углеводород радикаллариининг липофил хоссалари орасидаги нисбатни тавсифлайди. ГЛБ сонини аниқлаш учун сирт-фаол моддаларнинг мицеллалар ҳосил қилиш хусусиятидан ва уларнинг эмулсияларни барқарорлаш хоссаларидан фойдаланилади. Бу ўринда Гриффин усули энг

кўп қўлланилади. Гриффин сирт-фаол модданинг ГЛБ сонини аниқлаш учун унинг мой-сув ёки сув-мой типигаги барқарор эмулсиялар ҳосил қила олиш қобилиятини асос қилиб олади. Шартли равишда ГЛБ калий олеат учун 20 га, натрий олеат учун 18 га, триэтаноламин учун 12 га, олеин кислотага учун 1 га тенг деб қабул қилинган. Эмулгаторнинг таъсир этиш интенсивлиги ГЛБ сонига боғлиқ. ГЛБ қиймати 3-6 бўлган эмулгаторлар иштирокида С/М (сув-мой)* хилидаги эмулсиялар ҳосил бўлади. ГЛБ лари 8-13 бўлган эмулгаторлар иштирокида эса М/С (мой-сув) хилидаги эмулсия ҳосил бўлади. Эмулгатор табиатини ва унинг концентрациясини ўзгартириш йўли билан сув-мой хилидаги эмулсияларни мой-сув хилидаги эмулсияга айлантириш мумкин.

14-§. Мицелляр эритмалар ва мицелла ҳосил қилувчи сирт-фаол моддалар.

Ҳақиқий эритма билан коллоид эритма оралиғида бўлган системалар узоқ вақтларга қадар яримколлоидлар деб аталиб келган. «Яримколлоид» атамаси билан бир қаторда яна «семиколлоид» атамаси ҳам учраб турар эди, лекин эндиликда бу атамалар ўрнига «лиофил система», «мицелляр эритма», «мицелла ҳосил қилувчи сирт-фаол моддалар» деган атамалар қўлланилмоқда. Бу системалар ҳақиқатдан ҳам ўз хоссалари жиҳатидан ҳақиқий эритма билан коллоид эритма орасидаги вазиятни эгаллайди. Бундай системаларда модда шароитга қараб баъзан ҳақиқий, баъзан коллоид эритма ҳолатида бўлади. Бунинг сабаби шундаки, айна эритувчи ичида ион, молекула ҳолатидаги эрувчи модда заррачалари орасидаги мувозанат қарор топади. Унинг ҳолати ҳарорат ўзгариши билан ўзгаради. Бундай системалар жумласига турли совун эритмалари, ошловчи моддалар (таннинлар), алкалоидлар ва бошқа моддаларнинг эритмалари киради. Бу моддалар таркибида кутбсиз радикал ҳам (масалан, углеводород занжирлари), кутбли функционал гуруҳлар ҳам бўлади.

Бундай системалар фойдали қазилмаларни бойитишда муҳим аҳамиятга эга. Пулпага ана шундай системалар қўшил-

* Сувнинг мойдаги эмулсияси.

ганида флотацион реагентнинг руда сиртига адсорбиланиши яхшиланади.

Совунлар деганда илгари фақат тўйинган органик кислоталарнинг ишқорий металллар билан ҳосил қилган тузлари тушунилар ва улар кир ювишда ишлатилар эди, лекин тез фурсатда фақат совунларгина эмас, балки сулфокислоталарнинг тузлари ($C_nH_{2n-1}SO_3Me$ лар) ҳам кир ювиш воситалари эканлиги аниқланади. П. А. Ребиндер таклифига кўра етарли даражада узунликка эга бўлган углеводород занжирили ҳамда гидрофил қутбли функционал гуруҳга эга бўлган сирт-фаол моддаларни ҳам совунлар ва умуман ювиш воситалари жумласига киритиш мумкин. Совун эритмалари (умуман, ювиш воситалари) дисперс системалар учун стабилизаторлик вазифасини бажаради.

Совун эритмаси деярли осон қайтарилувчи эритмалар жумласига кириди. Совун эритмаси суюлтирилганда мицеллалар емирилиб, совун молекулалари ҳолига қайтади. Совун молекулалари дифил (икки қутбли) сирт-фаол моддалар бўлгани учун улар дисперс фаза сиртига адсорбилана олади, натижада ёппа мицелляр қаватлар ҳосил бўлиши мумкин. Демак совун эритмаси коллоид ва дисперс системалар иштирок этган муҳитда ўз барқарорлигини оширади, каолесценция ва каогуляцияларнинг амалга ошиши қийинлашади.

Совун эритмалари таъсирида углеводородларнинг сувда эрувчанлиги анча ортади, чунки бу вақтда совун молекулалари билан углеводород молекулалари ўзаро тортишув кучлар таъсирида бир-бири билан бирикиб, йирик ассоциатлар ҳосил қилади. Совун молекуласидаги қутбли ионоген гуруҳлар сув томон йўналиб, углеводород гуруҳлар бир-бири билан бирлашади, натижада мицеллалар келиб чиқади. Ионоген гуруҳлар ана шу мицеллалар томонидан адсорбиланиб, углеводород звенолар орасига ўрнашади ва системани барқарор ҳолатга келтиради. Бу ерда солюбилизация жараёни содир бўлади. Моддаларнинг сирт-фаол моддалар мицелларида эриш ходисаси солюбилизация дейилади.

Фойдали қазилма рудаларини бойитишда, сунъий чарм, клеёнка, резина ва бошқа материаллар тайёрлаш учун зарурий реагентлар танлашда солюбилизация ҳодисасининг аҳамияти катта.

15-§. Қаттиқ жисм мустақкамлигининг адсорбиланиш туфайли пасайиши. П. А. Ребиндер эффекти.

Кўмир ва фойдали қазилма рудаларни бойитишда ва брикетлашда шихтанинг монодисперс (яъни, ўлчамлари бири-бирига яқин) бўлиши жуда муҳимдир. Бунинг учун шихта (руда ва кўмир) майдалангандан кейин сортларга ажратилади. Қаттиқ жисмни майдалаш учун унинг мустақкамлигини пасайтиришга тўғри келади, чунки модданинг мустақкамлиги қанча кичик бўлса, уни майдалаш шунча осон. Йирик жисм майдаланганда жуда кўп майда-майда жисмлар-парчалар ҳосил бўлиши сабабли умумий сирт катталашади, бинобарин, майдаланиш ҳодисаси янги сиртнинг пайдо бўлиши билан содир бўладиган ҳодисадир. Демак, бу ерда сирт ҳодисалар катта рол ўйнайди. Академик П. А. Ребиндер таъбирига мувофиқ «Қаттиқ модданинг майдаланиши атроф-муҳит билан чегараланган янги сиртларнинг аста-секин ривожланишидан иборат. Қаттиқ жисмнинг мустақкамлиги ўша жисмда содир бўладиган сирт ҳодисаларга боғлиқ ҳодисадир». П. А. Ребиндернинг кўрсатишича, қаттиқ жисмнинг мустақкамлиги ўша жисм сиртида содир бўладиган адсорбиланиш ҳодисалари туфайли пасайиши керак. Бу қоида кейинчалик Ребиндер эффекти деб аталадиган бўлди. Бу ҳодисанинг моҳияти шундаки, қаттиқ жисмга сирт-фаол модда адсорбиланганда қаттиқ жисм моддасининг деформацияга ва майдаланишга кўрсатадиган қаршилик таъсири ва сирт таранглиги камаяди. Шу сабабли бу моддани майдалаш учун керак бўлган энергия қиймати ҳам камаяди.

Қаттиқ модданинг майдаланиши микродарзлар пайдо бўлишидан бошланади ва бу дарзларга ташқи муҳитдан сирт-фаол модда ютилганида майдаланиш ниҳоятда осонлашади. Ундан ташқари, адсорбиланган модда дарзлар сирти бўйлаб нисбатан тез ҳаракатланиб диффузланади. Натижада қаттиқ модданинг мустақкамлиги жуда тез пасайиб кетади. Бу ҳодиса қаттиқ модда мустақкамлигининг адсорбиланиш туфайли пасайиши деб аталади. Масалан, тоғ жинсларини пармалашда сирт-фаол модда қўшиш туфайли пармалаш тезлигини 60% ошириш мумкин. Қаттиқ жисм мустақкамлигини пасайтирувчи моддалар жумласига сувни ҳам

киритса бўлади. Сув оҳактош қаттиқлигини 27%, кварц қаттиқлигини 22% пасайтира олади.

Б. В. Дерягин ва И. И. Абрикосова таклиф этган назарияга мувофиқ, икки қаттиқ жисм сирти орасидаги юпқа ҳавол жойга суюқлик кириб олса, ана шу суюқлик қавати «ёрувчи босим» кўрсатиб, сиртларни бир-биридан ажратишга ҳаракат қилади. Улар ўз назарияларини қаттиқ сирт орасида жойлашган юпқа ҳаво қавати мисолида тажрибада иботладилар. Олинган натижага кўра, ёрувчи босим катталиги сиртлар орасидаги қават катталигига боғлиқ. Слюда минералидаги пластинкалараро бўшлиқларга сув берилса, слюда гидрофил модда бўлганлиги учун сувни ўзига тортиб олади ва сиртлараро қаватда ёрувчи босим юзага чиққанлиги сабабли слюда бўлаги тезда парчалана бошлайди.

Сирт-фаол моддалар кўмир ва бошқа фойдали қазилмаларни брикетлашда ҳам катта аҳамиятга эга.

16-§. Адгезивлар

Суюқлик қаттиқ жисмга адсорбиланганида бир қаттиқ сиртнинг иккинчи қаттиқ сирт билан ёпишиш (адгезион) таъсири ошиши мумкин. Қаттиқ сиртларнинг ўзаро ёпишишига ёрдам берувчи моддалар адгезивлар деб аталади. Улар қуйидаги синфларга бўлинади:

I. Органик адгезивлар. 1. Нефт асосида тайёрланган адгезивлар (нефт-битумлар, гудронлар ва мазут). 2. Қаттиқ ёнувчи қазилмалар асосида тайёрланган адгезивлар (смолалар, чирклар, кокслаш ва ярим-кокслаш қолдиқлари). Улар жумласига тошкўмир асосида тайёрланган адгезивлар, табний газ асосида тайёрланган адгезивлар ҳам киради. 3. Ҳайвонлардан олинадиган моддалардан тайёрланган адгезивлар: казеин, желатина, албумин ва ҳоказо. 4. Ўсимлик моддалар асосида тайёрланган адгезивлар: крахмал, ширач ва ҳоказо. 5. Юқори молекуляр бирикмалар асосида тайёрланган адгезивлар (эпоксид смолалар, полиакриламид ва ҳоказо).

II. Аноорганик адгезивлар. 1. Алюмосиликатлар (гиллар). 2. Сульфатлар-калций сульфат (гипс), магний сульфат. 3. Карбонатлар-калций карбонат (доломит). 4. Цементлар (портландцемент, романцемент ва бошқа цементлар). 5. Фосфатлар. 6. Эрувчан шиша. 7. Силикалцитлар. 8. Ишлаб чиқариш қолдиқлари (шлаклар, чўян қириндилари ва ҳоказо).

III. **Мураккаб адгезивлар.** 1. Органик моддалар билан минерал моддалар аралашмаси асосида тайёрланган адгезивлар. 2. Органик моддалар асосида тайёрланган мураккаб адгезивлар (сулфат-спирт, барда ва ҳоказо). 3. Аноорганик моддалар асосида тайёрланган мураккаб адгезивлар. Моддаларни брикетлаш учун кукун ҳолидаги модда берк идишда катта босим остида сиқилади ва босим таъсирида зичланиш содир бўлиб, модда брикетга айланади. Брикетлар турли шаклда тайёрланиши мумкин.

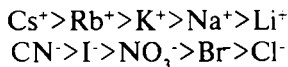
Кўмирни брикетлашда сирт-фаол моддаларнинг ролини қараб чиқамиз. Кўпинча кўнғир кўмир брикетланади, бу билан унинг сифати яхшиланади. Баъзи кўмирни брикетлаш учун ёпиштирувчи модда сифатида кўмирнинг ўз таркибидаги мавжуд моддалардан фойдаланилади, лекин юқори нав кўмирни брикетлашда махсус ёпиштирувчи моддалар ишлатилади.

17-§. Адсорбиланишнинг танланиши ва унинг биологиядаги аҳамияти

Моддалар адсорбиланиши билан бир-биридан фарқ қилишини юқорида айтиб ўтдик. Агар бир модда бошқа моддаларга нисбатан яхшироқ адсорбиланса, айни шу адсорбентда унинг танланиши ҳақида фикрлаш мумкин. Бу амалиётда катта аҳамиятга эга, чунки бу ҳодисадан фойдаланиб мураккаб аралашмалардан керакли моддани ажратиб олиш мумкин.

Адсорбцион танланишга ионли адсорбиланишни мисол қилиб олиш мумкин. Маълумки қаттиқ адсорбентда одатда адсорбент таркибига кирадиган ёки адсорбент билан умумий гуруҳга эга бўлган ионлар адсорбиланади. Масалан: $H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl$ реакциясида ҳосил бўлган $BaSO_4$ заррачаларида H^+ , Cl^- ёки бошқа ионлар эмас, балки SO_4^{2-} ёки Ba^{2+} ионлари адсорбиланади.

Бир валентли ионларга қараганда кўп валентли ионлар кучлироқ адсорбиланади. Агар ионлар валентлиги бир хил бўлса, у ҳолда ионларнинг ўлчамлари ва гидратланиш даражаси орасидаги фарқлар ҳисобига турлича адсорбиланади. Бундай ионлар адсорбиланиш қобилиятига қараб қуйидаги қаторларни ҳосил қилади:



Бу хусусиятлар коллоид системалардаги стабиллаш ва коагуллаш жараёнларида муҳим аҳамиятга эга.

Инсон организмда токсинлар ва бошқа моддаларнинг ҳар хил тўқималар ва ҳужайралар орқали танлаб адсорбиланиши кузатилади. Бунга мисол қилиб ботулизм, қоқшол ва бошқа касалликларни қўзғатувчи токсинларнинг танлаб адсорбиланишини олиш мумкин. Бу токсинлар аввало марказий асаб системасининг ҳужайраларини шикастлантиради. Дизентерияни қўзғатувчи токсинлар эса вегетатив асаб системасини зарарлантиради; тошмали тифда кўпинча тери, мия ва қисман юрак томирлари шикастланади ва ҳоказо.

Баъзи ферментлар ва биологик фаол бирикмаларнинг, жуда яхши адсорбиланувчи заҳар ва токсинларни организмга ҳатто оз миқдорда юборганда ҳам организм фаол марказларининг блокадаланишига олиб келади. Масалан, циан бирикмаларини организмга юбориш таркибида темир тутган нафас ферментларининг блокадаланиши натижасида бир неча секунддан кейин ўлимга олиб келади.

Баъзи хасталикларни адсорбцион терапия усули билан даволаш ҳам мумкин. Организмдаги зарарли моддаларни ташқарига чиқариб ташлаш учун беморга адсорбентлар берилади. Масалан, ошқозон-ичак йўлига кирган заҳар, токсинлардан тозалаш учун, шунингдек баъзан ичакда йиғиладиган газларни (метеоризм) адсорбилаш учун, одатда карболен (фаолланган кўмир) қўлланилади.

18-§. Адсорбиланиш ва биологик жараёнлар.

Адсорбиланиш ҳодисаси табиатда ниҳоятда кенг тарқалган. Газлар (ёки буғлар), суюқлик ва қаттиқ жисмлар бирига яқин келган жойларда адсорбцион жараёнлар содир бўлади. Тупроқ нафақат сувда эрийдиган органик ва маъданли бирикмаларни, балки ҳаво, карбонат ангидрид, сув буғи, аммиакни ҳам яхши ютади (адсорбилайди). Ўсимлик илдизи томонидан тупроқдаги озуқа элементларининг ютилиши илдиз толалари юзасида уларнинг адсорбиланишидан бошланади. Фотосинтезда CO_2 газининг ўсимлик томонидан ўзлаштирилиши ўсимлик япроғининг ички сир-

тида адсорбиланишидан бошланади. Ютилган тузлар ва карбонат ангидриднинг кимёвий ўзгариши протоплазматик структураларда ва органелл, пластид, митохондрий, микросом каби ҳужайралари сиртида адсорбиланиш ва дисорбиланиш ҳодисалари билан боғлиқ.

Адсорбиланиш ҳодисаси ҳайвон организмлари ҳаёт фаолиятида ҳам муҳим рол ўйнайди. Адсорбиланиш роли организмда жуда катта миқдорда турли хил ажралиш сиртларитомир деворлари, ҳужайра сиртлари, протоплазманинг коллоид заррачалари ва, ниҳоят, организм муҳит орасидаги ажралиш сиртининг мавжудлиги билан боғлиқ. Айниқса, сувда яшовчи организмлар ва қуйи организмлар муҳити орасидаги ажралиш сирти функцияси алоҳида муҳим аҳамиятга эга, чунки бу сиртга озиқланиш ва модда алмашиниш жараёнлари бевосита боғлиқ. Сўнги йиллардаги тадқиқотларнинг кўрсатишича озуқа моддалар сирт-фаол ҳисобланади ва шунинг учун улар ўзлаштирилишининг биринчи босқичи адсорбиланиш ҳисобланади, уларнинг кимёвий ўзгариш жараёнлари эса иккиламчидир.

Ҳайвонлар организмда содир бўладиган адсорбцион жараёнларнинг аҳамияти ва ролини аниқ тасаввур қилиш учун инсон қони эритроцитларининг адсорбиланиш имкониятларини кўриб чиқамиз. Тадқиқотларнинг кўрсатишича, эритроцитлар ҳар хил моддалар, жумладан организмнинг турли тўқималари ва ҳужайраларига етказиб берувчи аминокислоталар ҳам ташувчилар ҳисобланади. Инсон қонидаги эритроцитлар миқдори 1 нм^3 да тахминан 5000000 тага етади. Соғлом эркак оғирлигининг ҳар бир килограммида 450 миллиард эритроцитлар, бутун организмга эса 27 триллион тўғри келади. Эритроцит диаметрининг 7-8 мкм эканлигини ҳисобга олсак, инсон қонидаги ҳамма эритроцитларнинг умумий сирти тахминан 3200 м^2 ни ташкил қилади.

Организмда содир бўладиган кўплаб реакциялар фермент-катализаторларнинг бевосита иштирокида боради. Тадқиқотларнинг кўрсатишича, ҳар қандай фермент таъсирининг биринчи босқичи фермент комплекси сиртида ютилувчи моддаларнинг адсорбиланишидан иборат бўлиб, шундан кейингина фермент ўзининг специфик каталитик таъсирини намоён қилади.

Саволлар ва машқлар

1 Адсорбилаш, абсорбилаш, сорбилаш, физикавий ва кимёвий адсорбилаш, капилляр конденсатланиш тушунчаларига таъриф беринг.

2 Газ ва буглар физикавий адсорбиланганда қандай белгилар кузатилади?

3 Газ ва суюқ моддаларнинг қаттиқ жисмга адсорбиланишини қандай усуллар билан аниқлаш мумкин?

4 Адсорбиланиш мувозанати нимадан иборат?

5 Френкел формуласини ёзиб, унинг мазмунини тушунтиринг.

6 Адсорбилашнинг интеграл ва дифференциал исикликларига таъриф беринг.

7 Максимал солиштирама адсорбилаш нима?

8 Фрейндлих формуласи билан Ленгмюр формуласи орасида қандай фарқ бор?

9 Ленгмюр формуласидаги константалар қандай аниқланади?

10 Фаолланган кўмир қандай тайёрланади?

11 Гиббс тенгламаси нимани ифодалайди?

12 Сирт-фаоллик нима?

13 Дюкло-Траубе қондасига таъриф беринг

14 Б. А. Шишковский тенгламаси нимани ифодалайди?

15 Фрумкиннинг лиотроп қатори нимадан иборат?

16 Ионитлар нима? Улар неча хил бўлади?

17. Кимёвий адсорбилаш нима? Хемосорбилаш физикавий адсорбилашдан нималар билан фарқланади?

18 Сирт-фаол модда ва сирт-фаоллик деганда нима тушунилади?

19. Сирт-фаоллик тушунчасига П. А. Ребиндер қандай таъриф берган?

20. Қандай шарт қониқтирилганда модда сирт-нофаол ҳолатга айланади?

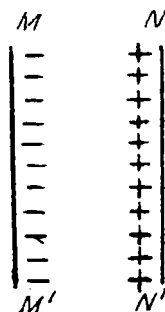
III боб. Коллоидларнинг электр хоссалари ва тузилиши

I-§. Кўш электр қават. Электрокинетик потенциал.

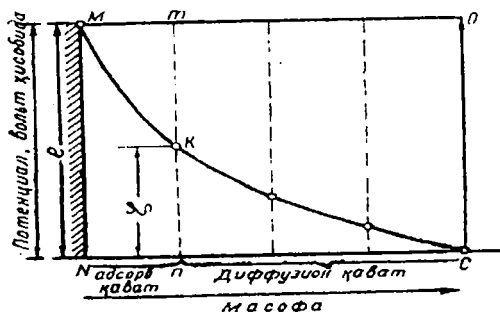
Коллоид заррачалар катта сиртга эга бўлганлиги учун уларга ионлар осонгина адсорбиланади. Адсорбиланган ионлар коллоид эритмаларнинг барқарорлигига катта таъсир этади. Коллоид эритма ичидаги барча заррачалар бир хил мусбат ёки манфий бўлади, бу заррачалар бир-биридан қочади, натижада коллоид эритма барқарорлашади.

Зарядланган коллоид заррача сирти эритмадан қарама-қарши зарядли ионларни тортиб олишга интилади. Бунинг оқибатида қаттиқ жисм билан суюқлик ўртасида, худди конденсатордаги каби, қарама-қарши зарядли ионлар қавати, яъни кўш электр қават вужудга келади.

Илгари (Гельмгольд назариясига мувофиқ), кўш электр қават бир-бирига параллел икки сиртдан иборат деган фикрга келинган эди (62-расм). Бу расмдаги MM' қаттиқ коллоид заррача сирти (биз уни «қаттиқ фаза» деб атайлик) MM' сиртига 19 анион, NN' та катион адсорбиланган бўлсин. Биз бу катионларни «қарши ионлар» деб атаймиз.



62-расм. Кўш электр қаватнинг тузилиши.



63-расм. Диффузия ва адсорбицион қаватлар схемаси.

Кейинчалик маълум бўлдики, қарши ионлар суяқ фазада ўзаро қарама-қарши куч таъсирида бўлиши керак: Биринчиси-электростатик тортишув кучи бўлса, иккинчиси -суяқлик заррачаларининг иссиқлик (Броун ҳаракати) натижасида юзага чиқадиган куч бўлиб, бу куч ионларни суяқ фазага бир текисда тақсимланишга мажбур қилади, системада диффузион жараён яратишга интилади. Натижада суяқ фазада (қаттиқ фаза яқинида) диффузион қават ҳосил бўлади (63-расм). Бу расмдаги MN сиртига жуда яқин масофада: MN ва mn сиртлар орасига катионлар энг кўп миқдорда жойланади. MN дан узоқлашган соҳаларга катионлар жойланиши сийраклаша боради. Масалан, 1-соҳада 4та, иккинчисида 3та, учинчисида 2та ва тўртинчисида 1та катион жойланади. Ҳаммаси бўлиб суяқ фазага N та катион жойланади, 8та катион MN сиртга адсорбиланади (63-расм). Агар қаттиқ сирт MN яқинидаги суяқ фазани фикран бир неча қаватларга бўлсак, бу қаватлардаги катионлар сони диффузион қават чегарасига етгунча камая боради ва диффузион қават чегарасида нулга тенг бўлади. Бу чегара CO чизик билан кўрсатилган. Масофа NC диффузион қават қалинлигини билдиради. 63-расмдаги юпқа қават mkn-қаттиқ фазага бевосита тегиб турган суяқлик қаватини ифодалайди, у қаттиқ фазага жуда маҳкам ёпишган бўлади ва суяқликнинг умумий ҳаракатига қўшилмайди. Уни «ҳаракатсиз қават» дейиш мумкин. Бу қаватда катионлар (мисолимизда 7 та катион) ҳам ҳаракатсиз қолади. Булар «боғлик» катионлар ҳисобланади. Фақат mn қаватдан (63-расм) кейиндаги катионлар «сирғаниш сирт» (эркин) катионларидир. mn сиртдаги ҳаракатсиз суяқлик қавати (ундаги ионлар билан биргаликда) адсорбцион қават деб аталади. mn чегарасида (ҳаракатсиз ва ҳаракатчан сиртлар орасидаги) суяқлик қаватида алоҳида потенциаллар айирмаси-электр кинетик потенциал ҳосил бўлади. Уни ξ (дзета) ҳарфи билан белгиланади ва «дзета-потенциал» деб аталади. Системада потенциалнинг MN дан то CO га қадар тўлиқ пасайиши термодинамик потенциал деб аталади ва уни e ҳарфи билан белгиланади. 63-расмда MN билан mn орасидаги потенциаллар айирмаси айнан термодинамик потенциал e га тенгдир.

Электр-кинетик потенциал термодинамик потенциалнинг бир қисмини ташкил этади, у ҳар доим термодина-

мик потенциалдан кичик қийматга эга бўлади. Мисолимизда термодинамик потенциал қиймати 63-расмда берилган система учун $+19 - (-19) = 38$ га мутаносиб бўлади.

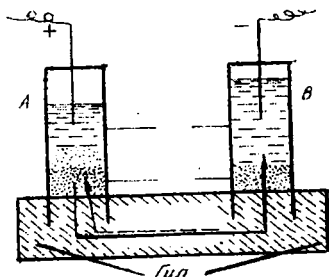
Ҳаракатсиз қўш электр қаватда 19 та анион бор эди. Ҳаракатсиз адсорбцион қаватга 8 та катион жойлашган, демак 11 та анион нейтралланмасдан қолган: $-19 + 8 = -11$. Шундай қилиб, адсорбцион қаватда 11 та анион бўлиб, улар диффузион қаватдаги 11 та катион билан нейтралланиб туради. Бинобарин, дзета потенциал $11 - (-11) = 22$ га мутаносиб бўлади. Демак, электр-кинетик потенциал термодинамик потенциалдан кичик қийматга эга.

Эритмадаги барча ионлар концентрацияси электр-кинетик потенциал қиймати га таъсир этади. Эритмада ионлар концентрацияси камайса, улар қаттиқ заррача сиртидан узоқлашгани сабабли қўш электр қаватнинг қалинлиги ортади. Қўш электр қават катталашганида қарши ионларнинг бир қисми адсорбцион қаватдан диффузион қаватга ўтади, натижада дзета-потенциал ўзгаради. Агар диффузион қаватдаги ионларнинг ҳаммаси адсорбцион қаватга ўтса, у ҳолда, қўш электр қават қалинлиги адсорбцион қават қалинлигига тенг бўлиб қолади. Бу қаватда дзета-потенциал нулга тенг бўлади, лекин термодинамик потенциал ўзгармайди. Дзета-потенциал қийматини ҳисоблаш ва коллоид заррача зарядининг ишорасини аниқлаш учун электрофорез ва электроосмос ҳодисалари маълумотларидан фойдаланилади.

2-§. Электрофорез ва электроосмос

Коллоид эритмага ташқаридан электр токи юборилганда, коллоид заррачалар маълум зарядга эга бўлганлиги учун, улар бирор электродга томон ҳаракат қилади: манфий коллоид мусбат электродга, мусбат коллоид манфий электродга томон боради. Коллоид заррачаларнинг электродлар томон ҳаракат қилиш ҳодисаси электрофорез ёки катафорез дейилади. Бу ҳодисани 1808 йилда Москва Университетининг профессори Рейсс* кашф этди. Рейсс бир парча

* Рейсс Фердинанд Фридрих (1778-1852)-Москва университетида (1804-1852 йилларда) ишлаган, профессор-кимёгар.



64-расм. Рейсс тажрибасининг
схемаси.

лойга икки найни (А ва В найларни) ўрнатди (64-расм). Бу найларга тозалаб ювилган қум солиб, иккала найга бир хил баландликда сув қуйди. Сўнгра бу сувга ўша вақтда электрнинг бирдан бир манбаи бўлган вольт устуни электродларини туширди. Ток юборилганидан бироз вақт ўтгач, мусбат электрод туширилган найдаги сув лойқаланди. Лой заррачалари секин-аста кўтарилиб, сувда суспензия ҳосил қила бошлади, лекин шу билан бир вақтда бу найдаги сув пасая борди, манфий электрод туширилган найда эса сув кўтарилди бошлади. Рейсс бу тажрибаси билан лой заррачалари манфий зарядли эканлигини исботлади. Шу йўл билан электрофорез усулида коллоид заррачаларнинг зарядларини аниқлаш мумкин бўлди. Рейсс тажрибасида икки ҳодисани кўрамиз: булардан бири лой заррачаларининг мусбат электрод томон ҳаракати бўлса, иккинчиси суюқликнинг манфий электрод томон ҳаракатланишидир. Суюқликнинг электр майдонида ғовак жисм (диафрагма) орқали электродлар томон ҳаракат қилиши электроосмос дейилади. Электроосмос йўналишига қараб, суюқлик заряди ишорасини аниқлаш мумкин. Россия олимлари И. Жуков ва Б. Никольский электроосмос ҳодисасидан фойдаланиб, сувни тозалаш усулини топдилар.

Электрофорез усулидан фойдаланиб, шарсимон коллоидларнинг дзета-потенциалини аниқлаш мумкин. Дзета-потенциални ҳисоблаб топиш учун қуйидаги формуладан фойдаланса бўлади:

$$\xi = \frac{4\pi\eta l}{DE} \quad (2.41)$$

бу ерда ξ —дзета-потенциал, η —суюқликнинг қовушқоқлиги, u —коллоид заррачанинг электрофорез тезлиги, E —берилган потенциаллар айирмаси, l —икки электрод оралиғи, D —суюқликнинг диэлектрик константаси. Бу формула Гельмгольц-Смолуховский формуласи номи билан юритилади.

Кўпгина коллоид эритмаларни текшириш натижасида коллоид заррачаларнинг заряди золнинг табиатига боғ-

ликлиги аниқланди. Металл оксидлари ва гидроксидларининг золлари мусбат зарядли кумуш, олтин, платина, олтингургурт, металл сульфид ва силикат кислота золлари манфий зарядли бўлади.

Коллоид заррачалар зарядининг ишораси золнинг қандай усулда олинишига ҳам боғлиқ. Масалан, AgNO_3 га KBr таъсир эттириб, AgBr золи олишда KBr дан ортиқроқ миқдорда қўшилса, ҳосил бўлган зол манфий зарядга, AgNO_3 дан ортиқроқ миқдорда қўшилганда эса зол мусбат зарядга эга бўлади. Коллоид заррачалар зарядининг ишораси қандай бўлишидан қатъий назар, коллоид эритма электронейтрал бўлади ва коллоид заррачаларнинг заряди эритма ичидаги қарши ионларнинг заряди билан мувозанатланиб туради. Дисперс системаларда учрайдиган электрокинетик ҳодисалар жумласига электрофорез ва электроосмосдан ташқари яна қуйидаги икки ҳодисани киритиш керак: 1) оғирлик кучи таъсири остида қаттиқ фаза коллоид эритмада чўкканида қаттиқ фаза билан суюқлик чегарасида электр потенциал пайдо бўлади. Уни «чўкиш потенциали» деб юритилади. Бу ҳодисани электрофорезга қарама-қарши ҳодиса деб қаралади: электрофорезда электр потенциал таъсиридан қаттиқ жисм заррачалари ҳаракатланган бўлса, чўкиш потенциали юзага чиқишида фазаларнинг бир-бирига нисбатан қаракати натижасида электр потенциал ҳосил бўлади; 2) агар суюқлик босим таъсирида капилляр найдан оқиб чиқса, суюқликнинг чиқиш жойида электр потенциал-«оқиб чиқиш потенциали» пайдо бўлади. Бу ҳодиса электроосмосга қарама-қарши ҳодисадир: электроосмос ташқи электр майдон туфайли юзага чиқади, «оқиб чиқиш потенциали» эса босим остидаги суюқлик ҳаракати туфайли ҳосил бўладиган электр потенциалдир.

3-§. Коллоид заррачаларнинг тузилиши

Коллоид заррача коллоид дисперс ҳолатдаги оз эрийдиган модда-агрегатдан иборат бўлиб, бунга потенциал яратувчи ионлар ёпишиб ядрони ҳосил қилади. Электродит ионлари золни барқарор қилиб туради, шунинг учун ҳам бу электродит ионли стабилизатор деб аталади. Демак, коллоид заррача атрофида ионлар адсорбиланган мураккаб

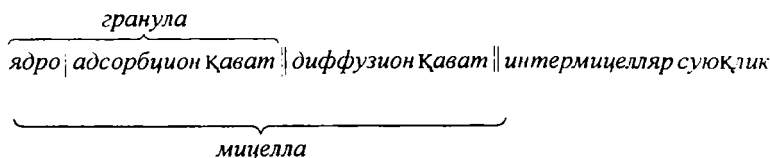
системадан иборатдир. Заррача агрегати ёки ядро юз ва мин-гларча атом, ион ёки молекулалардан иборат нейтрал кристал тузилишдаги модда бўлиб, уни ионлар қуршаб туради. Ядро адсорбиланган ионлар билан биргаликда гранула деб аталади. Бу заррача-гранула маълум зарядга эга бўлгани учун унинг атрофига қарама-қарши зарядли ионлар йиғилади, гранула ҳар доим маълум зарядга эга бўлади. Гранула ва унинг атрофидаги қарши ионлардан иборат система мицелла деб аталади ва у электронейтрал бўлади. Мицеллани қуршаб олган суюқлик интермицелляр суюқлик дейилади. Бу таърифларни қуйидаги қисқача схема шаклида ёзиш мумкин:

Гранула, яъни коллоид заррача = ядро + адсорбцион қават

Мицелла = гранула + қарама-қарши зарядли ионлар

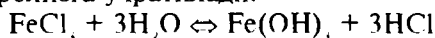
Зол=мицелла + интермицелляр суюқлик

Ёхуд:

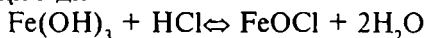


Булар ҳаммаси қўшилиб золни ташкил этади.

Мисол тариқасида темир (III) гидроксид золини кўриб чиқамиз. Бунинг учун темир (III) хлорид эритмаси иссиқ муҳитда гидролизга учратилади:



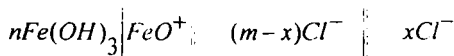
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг сиртидаги молекулалар HCl билан реакцияга киришиб, ионли стабилизатор FeOCl молекулаларини ҳосил қилади:



FeOCl молекулалари диссоциланиб FeO^+ ва Cl^- ионларини ҳосил қилади:



Ўз табиати жиҳатидан коллоид ядро таркибига яқин бўлган ионлар коллоид заррачалар сиртига адсорбиланади деган эмпирик қонундан фойдаланиб, темир (III) гидроксид золининг тузилишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



ядро адсорбцион адсорб – диффузион

Қават цион Қават – Қаватдаги

даги Қарши Қарши

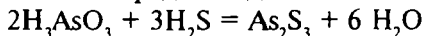
ионлар ионлар

коллоид заррача (гранула)

мицелла

Темир (III) гидроксид золидаги ядро $\text{Fe}(\text{OH})_3$ дан, гранула $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ва унинг сиртига адсорбиланган FeO^+ ва қисман Cl^- ионларидан иборат бўлиб, бу заррача мусбат зарядга эгаллиги схемадан кўриниб турибди. Гранулада мусбат зарядлар Cl^- ионлари билан нейтралланган эмас, шунинг учун Cl^- ионлари гранулани қуршаб олади ва нейтрал мицелла ҳосил бўлади.

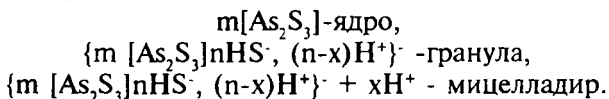
Энди манфий зарядли зол сифатида As_2S_3 золини кўриб чиқамиз. Бу золни ҳосил қилиш учун арсенит кислотага H_2S таъсир эттириш керак. Содир бўладиган реакция куйидаги тенглама билан ифодаланади:



Эритмада ортиқча миқдорда бўлган H_2S бу системада ионли стабилизатор ролини ўйнайди. H_2S ионларга диссоциланади:

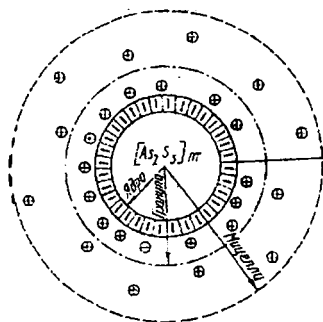


Бу ионлардан HS^- ионлари (эмпирик қоидага мувофиқ) мицелланинг ядроси As_2S_3 га адсорбиланади, шунинг учун бу системада:



65-расмда As_2S_3 мицелласи схематик равишда тасвирланган.

Яна бир мисол тариқасида силикат кислота золини кўриб чиқамиз. Бу системада ядро ролини SiO_2 , ионли стабилизатор ролини SiO_3^{2-} ўтайди.



65-расм. As_2S_3 -мицелласининг схемаси.

Мицеллаларнинг ядролари кристалл панжаралардан тузилган бўлади. Бу кристалларнинг ҳосил бўлиш механизмини 1953 йилда В.А. Каргин ва З.Я. Берестнева аниқладилар. Улар коллоид заррачаларнинг ҳосил бўлишини электрон микроскопта текшириб, янги назария яратдилар. Бу назарияга мувофиқ, коллоид заррача ҳосил бўлиш механизми икки босқичда боради: дастлаб шарсимон аморф коллоид заррачалар ҳосил бўлади, сўнгра коллоид системанинг эскириши

давомида бу заррачалар ичида майда кристаллчалар вужудга келади. Натижада аморф заррача ичида маълум кучланиш пайдо бўлиб, заррача кристалланади ва бу кристаллар мицелланинг ядросини ташкил қилади.

Кристалланиш турли коллоид системаларда турлича тезлик билан боради. В.А. Каргин ва З.Я. Берестнева олган натижаларга кўра, кристалланиш олтин золида (хона ҳароратида) зол тайёрланганидан 5 дақиқа кейин, ванадий (V)-оксид золида 1 соатдан кейин, алюминий гидроксид золида тахминан 1 суткадан кейин, силикат кислота золида тахминан 2 йилдан кейин тамом бўлади.

4-§. Коллоидларнинг коагулланиши.

Коллоид система заррачаларининг дисперслик даражаси ўзгарувчан бўлгани учун коллоид системалар термодинамик жиҳатдан барқарор бўлмайди. Проф. Н.Н. Песков фикрича, дисперс системаларнинг барқарорлиги икки хил бўлади. Песков бирини агрегатив барқарорлик, иккинчисини кинетик барқарорлик деб атади.

Дисперс системаларнинг агрегатив барқарорлиги дисперс системанинг ўзига хос дисперслик даражасини сақлаш қобилиятидир. Агрегатив барқарорликнинг сабаби иккита: биринчидан, коллоид заррачалар бир хил зарядга эга бўлади, заррачаларнинг бир-бири билан итарилиш кучи уларнинг дзета потенциалига боғлиқ, дзета потенциал қанча катта

бўлса, итарилиш шунча кучли бўлади. Иккинчидан, коллоид заррачани эритувчи молекулалари қуршаб олиб, заррача атрофида солват қобиқлар ҳосил қилади. Коллоид системанинг седиментацион барқарорлиги дисперс фаза заррачаларининг оғирлик кучига (ёки марказдан қочма кучга) бардош бериш қобилятини кўрсатади. Коллоид эритма заррачаларининг бир-бири билан қўшилиб, йириклашиш ҳодисаси коагулланиш (коагуляция) дейилади. Йириклашган заррачалар оғирлик кучи таъсири остида эритманинг юқори қисмларидан паст қисмларига кўча бошлайди, ниҳоят заррачалар эритмадан ажралиб чиқади. Ўз-ўзича қолдирилган лиофоб коллоид маълум, баъзан жуда узоқ вақт ўтганидан кейин коагулланади. Коагулланиш жараёни ҳамиша дисперслик даражасининг камайиши билан боғлиқ ва коллоид системанинг агрегатив барқарорлиги билан тушунтирилади. Коагулланиш икки босқичда боради: яширин коагулланиш, бунда, золдаги бирон-бир ташқи ўзгаришни оддий кўз билан (оптик асбобларсиз) кўриб бўлмайди ва очиқ коагулланиш, бунда золнинг дисперс фаза заррачаларининг агрегатланиш жараёни аниқ кўриниб туради.

Лиофоб золлар нисбатан қисқа яширин коагулланиш босқичи билан тавсифланади; юқори молекуляр бирикмалар учун эса яширин коагулланиш жараёни узоқ давом этиши мумкин. Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида яширин коагулланиш кўпинча очиқ коагулланишга умуман ўтмайди ёки ивиқ ҳосил бўлиши билан тугайди. Турли воситалар ёрдами билан коагулланишни тезлатиш мумкин.

Коагулланиш уч хил йўл билан: 1) золга электролит қўшиш; 2) золга бошқа коллоид қўшиш ва 3) золни қиздириш йўли билан тез вужудга келтирилади.

1. Золга электролит қўшиш йўли билан вужудга келтириладиган коагулланиш. Коллоид кимё соҳасида дастлаб ишлаган олимлар Сельми, Грэм ва Фарадей металл гидрозоллариغا электролитлар қўшилганда коагулланиш рўй беришини кузатдилар. Фарадей бу ҳодисани олтин гидрозолида кузатди. Агар платина, кумуш, олтин, кумуш йодид, алюминий гидроксид золларига электролитлар қўшилса, улар коагулланади.

Коагулланиш ҳодисаси мукамал текширилиб, қуйидаги хулосаларга келинди:

а) Агар коллоид эритмага ҳар қандай электролитдан етарли миқдорда қўшилса, коагулланиш вужудга келади. Коагулланиш вужудга келганлигини кўз билан кўриш мумкин бўлса очиқ коагулланиш, кўриш мумкин бўлмаса яширин коагулланиш дейилади.

б) Очиқ коагулланиш бўлиши учун электролит концентрацияси коагулланиш концентрацияси (ёки коагулланиш чегараси) қийматидан ортиқ бўлиши керак.

Коагулланиш жараёни бошланиши учун золда электролитнинг минимал концентрацияси мавжуд бўлиши лозим. Коагулланишни юзага келтирувчи электролитнинг минимал концентрацияси коагулланиш бўсағаси (остонаси) дейилади ва ммол/л да ифодаланади. Коагулланиш бўсағасини одатда, коллоид эритманинг лойқаланиши, рангининг ўзгариши ва бошқа белгилар орқали аниқланади.

в) Электролит коагулланишни ўзининг фақат бир иони билан (коллоид заррача зарядига қарама-қарши зарядли иони билан) вужудга келтиради. Мусбат зарядли коллоидлар анионлар таъсиридан, манфий зарядли коллоидлар эса катионлар таъсиридан коагулланади.

г) Айна коллоиднинг коагулланиш чегараси (яъни очиқ коагулланишни вужудга келтирадиган электролит концентрацияси) биринчи навбатда коагулланаётган ион валентлигига боғлиқ бўлади. Коагулланаётган ионнинг валентлиги катта бўлса, унинг коагуллаш хусусияти ҳам кучли бўлади.

Биринчи қарашда уч валентли катионнинг коагуллаш хусусияти бир валентли катионникидан уч марта ортиқ бўлади деб ўйлаш мумкин, лекин тажрибанинг кўрсатишича, агар бир валентли катионнинг коагуллаш хусусиятини 1 десак, у вақтда икки валентли катионники тахминан 70, уч валентли катионники эса тахминан 550 бўлади. Электролитнинг коагуллаш концентрацияси (коагулланиш чегараси) 1 л золга қўшилган электролитнинг миллиграмм молекуласи билан ифодаланади.

5-§. Шульце-Гарди қондаси

Юқоридаги каби текширишлар натижасида Шульце ва Гарди қондаси яратилди. Бу қонда қуйидагича таърифланади: Коагуллолчи ионнинг валентлиги катта бўлса, унинг коагуллаш концентрацияси кам бўлади.

Коллоид заррачаларни қўшаб олган қўш қават юпқашганида коллоид заррачалар бир-бирига яқинлашиб, улар ўртасидаги ўзаро тортишиш кучлари заррачаларнинг Броун ҳаракати кучларидан ортиб кетади. Дзета потенциал камайиб кетади ва шу вақтдан бошлаб коагулланиш содир бўлади. Электролитнинг золни коагуллаш чегараси (концентрацияси) C тажрибада қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$C = \frac{N \cdot V_{\text{эл}} \cdot 1000}{V_{\text{эл}} + W} \quad (2.42)$$

бунда N —электролитнинг г-экв/л лар билан ифодаланган моляр концентрацияси (нормаллиги), $V_{\text{эл}}$ —электролит эритма ҳажми, W —золнинг литрлар билан ифодаланган ҳажми.

2. Коллоидларнинг коллоидлар таъсиридан коагулланиши. Коллоид эритманинг қарама-қарши зарядли бошқа коллоид билан ҳам коагулланиши юқорида айтиб ўтилди. Коллоидларнинг коллоидлар таъсирида коагулланиши (ўзаро коагулланиш) уларнинг зарядига ва концентрациясига боғлиқ бўлади. Масалан, AgI нинг мусбат ва манфий золлари ўртасида (улар эквивалент миқдорда олинганда) бўладиган ўзаро коагулланишни қуйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



Агар мусбат зарядли золдан ортиқ миқдорда қўшилган бўлса, зол мусбат зарядли бўлиб қолади ва коагулланмайди. Б.В. Дерягин ва Л.Д. Ландау электролитнинг золни коагуллаш чегарасини аниқлаш учун 1945 йилда қуйидаги назарий формулани таклиф қилдилар:

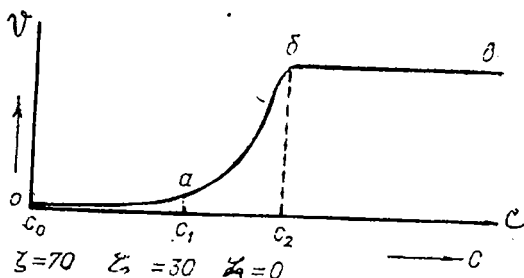
$$C = \frac{K\varepsilon^3 (kT)^5}{A^2 e^6 z^6} \quad (2.43)$$

бунда K —константа, ε — муҳитнинг диэлектрик константаси, A —Ван-дер-Ваальс кучларини назарга олувчи константа, e —электрон заряди, z —коагуллоувчи ион валентлиги, k —Больцман константаси. Бу формулага мувофиқ коагуллаш чегараси z нинг олтинчи даражасига номутаносибдир.

Б.В. Дерягин «кенгайтирувчи босим» тушунчасини киритди. Икки коллоид заррача бир-бирига яқинлашганида улар орасидаги юпқа пардада қўшимча куч «кенгайтирувчи босим» пайдо бўлиб, бу куч заррачаларни бир-бири билан бирлашиб кетишига йўл қўймайди.

Коллоид эритмаларда коагулланиш жараёни маълум вақт мобайнида золга қўшилган электролит (коагулятор) концентрацияларига, системадаги дзета потенциал қиймати-га, Броун ҳаракатининг самарадорлигига ва бошқа омил-ларга боғлиқ равишда содир бўлади. Шу сабабдан коагулла-ниш тезлигининг миқдорий қийматини аниқлаш назарий ва амалий аҳамиятга эга.

Маълум концентрациядаги коллоид эритма коагулла-ниш тезлигининг электролит концентрацияси ошувига нисбатан ўзгариши 66-расмда кўрсатилган.



66-расм. Коллоид эритма коагулланишига электролит концент-рациясининг таъсири.

Бу диаграммада Оа чизиғи яширин коагулланишга, а нуқта дзета потенциалнинг критик қийматига (30-милли-Вольтга) мувофиқ келади. Бу нуқтадан кейин очиқ коагул-ланиш бошланади. Диаграмманинг аб соҳасида коагулланиш тезлиги қўшилаётган электролит концентрацияси ортиши билан кучли равишда ўзгариб максимумга етади. Бу соҳада коагулланиш тезлиги кескин ортади, б нуқтага келганда дзета потенциал нулга (баъзан фақат критик қийматга қадар) па-саяди ва бундан кейин коагулланиш тезлиги ўзгармай қола-ди. Бинобарин, диаграмманинг бв соҳасида коагулланиш тезлиги электролит концентрациясига боғлиқ бўлмайди.

М. Смолуховский 1906 йилда тез коагулланиш назарияси-ни такомиллаштирди. Унинг назариясига мувофиқ, тез коа-гулланиш соҳада заррачалар орасидаги ҳар бир тўқнашиш натижасида коллоид заррачалар бир-бирига ёпишиб қолиб, бирламчи иккита заррачадан битта иккиламчи заррача ҳосил бўлади. Бу жараён бимолекуляр реакциянинг тезлиги:

$$dx/dt = k(a-x)^2 \quad (2.44)$$

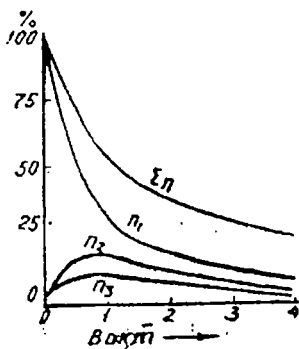
тенгламага мувофиқ келади. Сўнгра, иккиламчи заррача ўзига битта бирламчи заррачани қўшиб олиб учламчи заррачага айланади. Иккита иккиламчи заррача ўзаро қўшилиб, битта тўртламчи заррачага айланади; битта учламчи ва битта бирламчи заррачадан эса битта тўртламчи заррача ҳосил бўлади ва ҳоказо. (2.44) тенгламадаги a ўрнига n_0 ни (дастлаб коллоид эритмада бўлган заррачалар сонини) қўйсақ,

$$\frac{dx}{(n_0 - x)^2} = kd \quad (2.45)$$

ифода ҳосил бўлади. Бу (2.45) ифодани интеграллаб,

$$\frac{1}{n_t} - \frac{1}{n_0} = kt \text{ ёки } n_t = \frac{n_0}{1 - n_0 kt} \quad (2.46)$$

ни оламиз. Тенглама (2.46) да k -«қўшалоқ» заррачаларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллигига мутаносиб бўлган катталиқ. Уни $K=4\pi D l$ формула ёрдамида топиш мумкин. Бунда D -диффузия коэффициенти, l -заррачалар орасида тортилиш кучлари таъсир этадиган масофа.



67-расм. Коагулланиш вақтида коллоид заррачалар сонининг ўзгариши.

чизиқларида максимумлар учрамайди. Бундан ташқари якка заррачаларнинг сони барча заррачаларнинг йиғиндиси Σn га қараганда ҳам тезроқ камаяди, заррача йириклашган сари унинг чизиғида максимум пасая боради.

Суст коагулланиш. М. Смолуховский фикрича, заррачалар орасидаги тўқнашишларнинг етарли даражада самара-

Л.К. Лепин ва А.В. Бромберг AgI гидрозолининг электролитлар аралашмаси таъсири остида коагулланишини текшириб $KCl+KNO_3$, $K_2SO_4+KNO_3$, $K_4[Fe(CN)_6]+KNO_3$ аралашмалар таъсиридан аддитивлик, KNO_3+MgSO_4 , $K_2CrO_4+MgSO_4$, $KNO_3+Ce(SO_4)_3$ ва $K_2SO_4+Th(NO_3)_4$ аралашмалар таъсиридан антогонизм содир бўлишини аниқладилар.

6-§. Пептизация

Кўпинча коагулланиш маҳсулоти чўкма ёки коагел маълум электролит қўшиш билан дастлабки ҳолига қайтарилиши мумкин. Масалан, коагулланган темир гидроксиди золи яна қайтадан асл ҳолига, яъни барқарор коллоид эритма ҳолига чўкмани темир хлориднинг сувли эритмаси билан ишлаш орқали қайтарилиши мумкин. Ташқи омиллар таъсирида чўкманинг коллоид эритма ҳолига ўтиш жараёни пептизация дейилади. Бу жараён коагулланишга қарама-қарши бўлгани учун уни декоагулланиш деб ҳам аталади.

Коагелнинг золга ўтишини таъминловчи моддалар пептизаторлар дейилади. $FeCl_3$, $AlCl_3$, HCl темир гидроксиди коагелининг пептизаторларидир. Одатда электролитлар, тўғрироғи электролит ионларидан бири (пептизаторловчи ион) пептизатор бўлади, лекин баъзи ҳолларда пептизацияловчи хоссага ноэлектролитлар, масалан, эритувчи эга бўлиши мумкин.

Пептизациялаш жараёни асосан адсорбцион ҳодисалар билан боғлиқ, бунда дисперс заррачанинг нафақат дзета-потенциали, ҳатто уларнинг солватланиш (гидратланиш) даражаси ҳам ортади. Золнинг коагулланган дисперс фаза заррачаларининг зарядланиши, бир тарафдан чўкманинг бузилиши (ғовакланиши) га олиб келса, иккинчи тарафдан Броун ҳаракати туфайли бу заррачаларни муаллақ ҳолатга ўтказди. Бунда дисперсланаётган заррача атрофида солват (гидрат) қаватлар ҳосил бўлади ва улар пона сингари заррачаларни бир-биридан ажратади.

Коагулланиш ва пептизация жараёнлари инсон организмда катта аҳамиятга эга, чунки ҳужайра ва биологик суюқликлар коллоид эритмалардан иборат бўлиб, улар ҳам коагулланади ва доимо электролитлар таъсирига учраб туради. Шульце-Гарди қондасига мувофиқ, организмда физик-кимёвий шароитларни ўзгартирмай сақлаш учун ва in

vitro тажрибаларида электролитларнинг концентрацияларинигина эмас, уларнинг сифат таркибининг ҳам ўзгармас бўлишига эътиборни қаратиш лозим. Масалан, агар изотоник эритмани NaCl дан эмас, балки бошқа кўп зарядли ионлардан, масалан, MgSO₄ дан шундай концентрацияда тайёрланса, икки зарядли ионлар коллоидларни NaCl га нисбатан анча кучли коагуллайди.

Электролитлар аралашмасидаги антогонизм ва синергизм ҳодисалари биологик объектларга ҳам таъсир қилади. Маълумки, 0,12 м NaCl ва CaCl₂ эритмалари бугдой илдизларини ўсишдан тўхтатади, лекин буларнинг маълум нисбатдаги эритмалари электролитлар аралашмасининг салбий таъсирини йўқотади.

Пептизация техникада ва жуда кўп табиий ҳодисаларда катта рол ўйнайди. Тупроқни бир валентли катионли туз эритмаси билан ишлаш унинг коллоид қисмини пептизациялашга олиб келади. Бунда потенциал белгилловчи ионлар адсорбиланиши эмас, диффузион қаватда ионлар алмашилиши кузатилади. Гап шундаки, қора тупроқ ерлардаги коллоид заррачалар диффузион қаватда кўпроқ Ca²⁺ ва Mg²⁺ ионлари тутати, бу эса унча катта бўлмаган дзета-потенциал ва кучсиз итарилиш кучларини вужудга келтиради. Тупроқ коллоидлари коагулланган ҳолатда бўлгани учун тупроқдан уларни ювиб чиқариб бўлмайди. Тупроқни натрий хлорид эритмаси билан ишланганда Ca²⁺ ва Mg²⁺ ионлари диффузион қаватда ион алмашилиш натижасида натрий ионларига алмашинади, бу ўз навбатида тупроқ коллоидларини пептизациялашга олиб келади ва етарли намлик бўлганда зол ҳолатига келтиради. Зол ҳолатига ўтган коллоидлар тупроқнинг юқори қаватларидан қуйи қаватларига осонликча ювилиб ўтади, натижада тупроқ муҳим агрономик хоссаларини йўқотади ва ноструктуравий ҳолатга ўтади. Бундай жараёнлар катта миқдорда натрий ионлари тутган шўрхок ерларда содир бўлади.

Агар тупроқни етарли концентрациядаги NaCl эритмаси билан ишланса, диффуз қаватдаги Ca²⁺ ионлари натрий ионлари билан тўлиқ алмашилиши мумкин, лекин бундай шароитларда пептизация бўлмайди, чунки электролитнинг юқори концентрацияси диффузион қаватнинг сиқилишига ва тортилиш кучларининг итарилиш кучларидан юқори

бўлишига олиб келади. Тупроқни ортиқча NaCl дан сув билан ювиш диффузион қаватнинг кенгайишига олиб келади ва оқибатда коллоидлар пептизацияланади. Тупроқ коллоидларини чиқариб ташлашнинг усулларида бири шу жараёнга асосланган.

Ҳаммага маълум совуннинг ювиш таъсири пептизация жараёни билан боғлиқ. Совуннинг дипол коллоид иони кир заррачаларига яхши адсорбиланади, уларни зарядлайди ва пептизациялашга олиб келади. Кир зол кўринишида ювилаётган сиртдан осон кетади. Пептизация сунъий равишда олинадиган коллоид системалар барқарорлигини оширишда ҳам ишлатилади, масалан, моддаларни коллоид тегирмонларда майдалаш ва ҳ.к.лар.

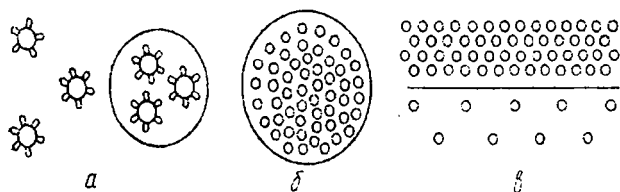
7-§. Коацерватланиш ҳодисаси

Юқори молекуляр бирикмалар (III- қисмга қаранг) эритмаларида ҳарорат, pH ўзгарганда ёки қуйи молекуляр бирикмалар киритилганида баъзан коацерватланиш ҳодисаси кузатилади. Коацерватланиш жараёни золдан суюқликнинг бир-биридан ажралган микроскопик томчилари ёки яхлит суюқ қават ажралиши билан тавсифланади. Бундай томчи (69-расм) ултрамикроскопик томчилар тўпламидан иборат. Буларнинг ҳар бири ўз мустақиллигини сақловчи бир нечта бирламчи солватланган заррачалардан иборат. Юқори молекуляр модданинг ҳаммаси ёки деярли ҳаммасидан иборат бўлган қовушқоқ фаза коацерват деб аталади.

Коацерват томчилар таркибига кирувчи юқори молекуляр бирикмалар заррачалари бир-биридан юпқа гидрат қаватлар орқали ажралган. Коацерватланишнинг қайтарлиги ҳам шундан далолат беради. Коацерватланишни юзага келтирувчи (электролит концентрациясини камайиши, pH ва ҳароратнинг ўзгариши) шароитлар ўзгарганда, коацерват томчилар йўқолади ва система қайтадан бир фазага ўтади. Шу билан бир қаторда шароитни ўзгартириб юқори молекуляр макромолекуланинг дегидратланиш жараёнини кучайтириш томонига буриш мумкин ва коацерват томчиларнинг парчаланишини юзага келтириш ва эриган моддани тўлиқ чўктириш мумкин.

Агар қарама-қарши зарядли золларни, масалан, оқсил ва лецитин, оқсил ва нуклеин кислоталарни аралаштирил-

са коацерватланиш ҳодисасини кузатиш мумкин. Худди шундай ҳодиса оқсил эритмасига натрий сульфатнинг концентранган эритмасидан қўшганда ҳам кузатилади. Иккита қарама-қарши зарядланган золларни аралаштирганда бўладиган коацерватланиш комплекс коацерватланиш дейилади.



69-расм. Коацерватланиш схемаси. а-гидратланган макромолекулалардан бирламчи ултрамикроскопик томчилар ҳосил бўлиши; б-бирламчи туркумдан иккиламчи томчининг ҳосил бўлиши; в-коацерват таъсирида эритманинг қаватланиши.

Комплекс коацерватланиш ҳодисасини 5%-ли желатин эритмаси билан 5%-ли картошка крахмали эритмаси аралаштирилганда кузатиш мумкин. Аввал микрокоацерватланиш юзага келади, бир неча соатдан кейин эса иккита қават ҳосил бўлади: бунинг осткиси ҳамма крахмални, усткиси эса ҳамма желатинни ўз таркибида тутади. Шундай қилиб келтирилган мисолда золнинг физикавий сирт билан биридан ажралган иккита қават юзага келади.

Коацерватланиш, хусусан комплекс коацерватланиш хужайра моддаси- протоплазмада содир бўладиган биологик жараёнларда катта аҳамиятга эга. Ўзининг баъзи физик-кимёвий хоссалари билан коацерватлар протоплазмалар хоссаларини эслатади, шунинг учун ҳам коацерватланиш жараёни Ерда ҳаётнинг вужудга келишида жуда кучли рол ўйнаган деб ҳисобланади.

Саволлар ва машқлар

- 1 Қўш электр қаватнинг ҳосил бўлиши ҳақида нималар биласиз? Унинг келиб чиқиш механизмлари ҳақида нима дея оласиз?
- 2 Гельмгольц назарияси ҳақида сўзланг.

3 Термодинамик потенциал билан электрокинетик потенциал бир-биридан нима билан фарқ қилади?

4 Электрофорез ва электроосмос ҳақида нималар биласиз?

5 Коллоид заррачалар қандай тузилган? Ядро, гранула, мицелла, адсорбцион қават, диффузион қават, интермицелляр суюқлик тушунчаларига таъриф беринг.

6 Темир (III)-гидроксид, мишяк (III)-сулфид, кумуш бромид золларининг тузилиш схемаларини чизинг.

7 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ золига 200 В ташқи потенциаллар айирмаси берилган; электродлараро масофа 22см; зол 15 минутда 2см силжиган; диэлектрик константа $\epsilon=81$; муҳитнинг қовушқоқлиги $\eta=10^{-3}\text{Па}\cdot\text{с}$ заррача сферик шаклга эга. Ана шу маълумотлар асосида дзета-потенциални ҳисоблаб чиқаринг (Жавоби 51,17 мВ).

8 0,02л 0,01н KI эритмасига 0,028л 0,005н AgNO_3 эритмасини қўшиб AgI золи ҳосил қилинган. Бу золнинг заррачаси мусбат зарядлими ёки манфий зарядлими? Шу коллоид система мицелласининг формуласини ёзинг.

9 AlCl_3 тузи эритмасига мўл миқдорда водород сулфид юбориб, Al_2S_3 нинг золи ҳосил қилинган. Реакция шароитини ҳисобга олиб, ҳосил бўлган зол мицелласининг заряди қандай ишорали эканлигини аниқланг, унинг тузилиш схемасини ёзинг.

10. 0,008н KBr ва 0,009н AgNO_3 эритмаларидан барабар ҳажмда аралаштириш натижасида кумуш бромид золи ҳосил қилинган. Шу зол заррачасининг заряди ва мицелланинг тузилиш формуласини ёзинг.

11. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ нинг 0,035л 0,003н эритмасига 0,0025 М KI эритмасидан қанча қўшилганида қўрғошин йодит золи ҳосил бўлади? Шу зол мицелласининг формуласини ёзинг.

12. Лиофоб коллоидларнинг агрегатив барқарорлиги нима? Агрегатив барқарорлик кинетик барқарорликдан нима билан фарқ қилади?

13. Нима учун лиофоб коллоид эритмалар термодинамик жиҳатдан барқарор бўлади? Термодинамик барқарор системаларга мисоллар келтиринг.

14. Коллоидлар қандай омиллар таъсиридан коагулланади?

15. Шульце-Гарди қоидаси нимадан иборат?

16. Коллоид эритмаларнинг коагулланишини қ, усуллар билан тезлатиш мумкин?

17. «Сенсибилланиш», «антогонизм» ва «аддитивлик» тушунчаларини изоҳланг.

18. Табиатда ва турмушда учрайдиган коагулланишларга мисоллар келтиринг.

19. Коагуллаш тезлиги ҳақида Смолуховский назарияси нимадан иборат?

20. Пептизация жараёни ҳақида нима биласиз?

21. Коагулланиш ва пептизациянинг қандай аҳамияти бор?

22. Коацерватланиш ҳодисаси нима ва унинг биологиядаги аҳамияти қандай?

IV БОБ. ДАҒАЛ ДИСПЕРС МИКРОГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАР.

Дағал дисперс системаларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 0,1 мк дан катта бўлади. Дисперс фаза билан дисперсион муҳитнинг агрегат ҳолатига қараб дағал дисперс системалар эмулсия, суспензия, кўпик ва аралашмаларга бўлинади.

Суюқ дисперс фаза ва суюқ дисперсион муҳитдан иборат системалар эмулсиялар дейилади. Эмулсияга мисол қилиб сутни олиш мумкин, чунки сутдаги майда ёғ заррачалари сув ичига тарқалган бўлади. Агар дисперс фаза газ бўлса, бундай система кўпик деб аталади.

Қаттиқ дисперс фаза ҳамда суюқ дисперсион муҳитдан иборат дағал дисперс системалар суспензиялар дейилади. Масалан, сувга тупроқ солиб чайқатилса суспензия ҳосил бўлади.

Бир неча хил қаттиқ жисмлардан тузилган системалар тўғридан-тўғри аралашмалар деб аталади.

Дағал дисперс системалар коллоид эритмалардан қуйидагилар билан фарқланади: 1) эмулсиялар ва суспензиялар оптик жиҳатдан бир жинсли эмас. Улар ёруғлик нуруни тарқатиб юборади, доимо лойқа ва полидисперс бўлади, седиментацион барқарор бўлади; 2) эмулсия ва суспензия қаватларга бўлиниб, таркибий қисмлари бир-биридан ажралиши мумкин, бундан саноатда аралашмадаги моддаларни бир-биридан ажратишда фойдаланилади.

1-§. Эмулсиялар

Эмулсиялар бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқликдан ташкил топган микрогетероген системалардан иборат. Уларни C_1/C_2 билан белгиланади (C_1 -биринчи суюқлик, C_2 - иккинчи суюқлик). Эмулсияларда дисперс фаза заррачаларининг диаметрлари 0,1-10,0 мкм, 100-10000 нм (10^{-7} - 10^{-5} м) атрофида бўлади. Уларни оддий оптик микро-

скоп билан кўриш мумкин. Эмулсиялар табиатда ва техникада кенг тарқалган, масалан, суг, тухум, нефт, латекс каби моддалар эмулсиялар жумласига киради. Энг кўп тарқалган эмулсияларда дисперсион муҳит ролини сув, дисперс фаза ролини эса ёғлар бажаради. Дисперс фаза сифатида маъданли мойлар, толуол ва бошқа моддалар бўлиши мумкин. Бу моддаларнинг ҳеч бири ҳам сувда яхши эримайдиган моддалар бўлиб уларни умумий атама «ёғ» («мой») деб аташ қабул қилинган ва уларни М ҳарфи билан белгиланади. Сувни С ҳарфи билан белгиланади. Дисперс фаза номи сувратга, дисперсион муҳит номи махражга ёзилади. Масалан, сутни М/С шаклида белгиланади. Бензолнинг сувдаги эмулсияси ҳам М/С шаклида белгиланади. Сувнинг нефтдаги эмулсияси С/М билан белгиланади. Баъзи ҳолларда эмулсияларни тезда йўқотиш, баъзан эмулсияни ташкил этган фазаларни бири-биридан ажратиш зарур бўлиб қолади.

Эмулсияда седиментация тезлиги:

$$v = -\frac{d \ln n}{dh} = \frac{Nmg}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \quad (2.48)$$

формула билан ифодаланади. Бунда n —заррачалар сони, ρ_0 —«эритувчи» зичлиги, ρ —«эрувчи» зичлиги, m —заррача массаси, h —баландлик. Эмулсияларда заррачаларнинг ўлчами ва массаси коллоид эритма заррачаларидагига қараганда анча катта бўлади. Бинобарин, $d \ln n / dt$ -яъни системанинг кинетик барқарорлигини кўрсатувчи катталик эмулсиялар учун анча катта қийматга эга бўлади. Эмулсияларда $\rho_0 > \rho$ бўлганлиги учун дисперс фаза заррачалари чўкмайди, улар суюқлик сиртига қалқиб чиқади.

Эмулсиялар катта ёки кичик агрегатив беқарорлик намён қилади. Система ўз сиртини мустақил равишда камайтиришга интилади, буни амалга ошириш учун дисперс фаза шарчалари бир-бири билан қўшилиб кетиши керак. Шундай дисперс фаза заррачаларининг ўзаро бирлашуви ни коалесценция деб аталади. Агар бир пробиркага сув қуйиб ва устига бензол қўшиб чайқатилса, эмулсия ҳосил бўлади, аммо чайқатиш тўхтатилиши билан бензолнинг майда-майда томчилари коалесценцияга учрайди, суюқ фазалар бир-биридан ажралади ва эмулсия емирилиб кетади. Фазалар чегарасида сирт тарангликлар орасидаги айирма катта

бўлса, бу икки модда бир-биридан қутбланиш жиҳатидан анча фарқ қилади ва бундай системанинг агрегатив беқарорлиги юқори бўлади. Лекин, бир-бирида маълум чегарага қадар эрийдиган икки суюқлик: фенол ва сув олиб, уларни 18-20°C да аралаштирсак улар иккита қават ҳосил қилади. Улардан бири фенолнинг сувдаги эритмасидан, иккинчиси сувнинг фенолдаги эритмасидан иборат бўлади. Ҳарорат кўтарилганда бу икки қаватнинг таркиблари бир-бирига яқинлаша боради, бинобарин улар чегарасидаги сирт таранглик камаяди. Ниҳоят, ҳарорат 65,5°C га етганда иккала эритма деярли бир хил таркибга эга бўлади, уларнинг чегара сиртидаги сирт таранглик нулга яқин бўлиб қолади. Шу йўл билан ҳосил қилинган эмулсия термодинамик мувозанат ҳолатига деярли жуда яқин келиб қолади ва эмулсия барқарорлик касб этади. Кўпчилик эмулсиялар термодинамик жиҳатдан беқарор бўлади.

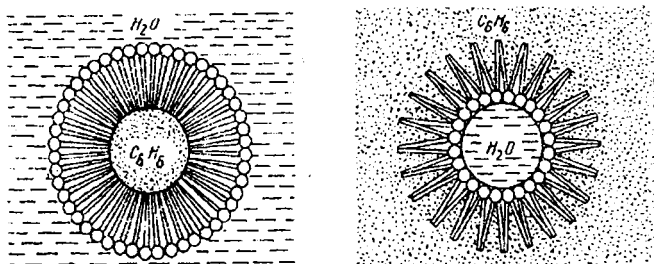
Эмулсияларни агрегатив барқарорлигига мувофиқ икки катта гуруҳга бўлиш мумкин: бири суюлтирилган эмулсиялар, иккинчиси - концентрланган эмулсиялардир. Биринчи гуруҳдаги эмулсияларда дисперс фазанинг ҳажми умумий ҳажмнинг 0,1% ини ташкил қилади. Булар жумласига масалан, буғ машина конденсатидаги маъданли мойнинг сувдаги эмулсияси киради. Дисперс фаза ва дисперсион муҳит томчилари сиртида ионлар адсорбиланса, бундай эмулсиялар коалесценцияга учрашдан сақланади. Агар системанинг электр-кинетик потенциали етарли катта қийматга эга бўлса коалесценция содир бўлмайди.

Концентрланган эмулсияларда дисперс фаза умумий ҳажмнинг каттагина қисмини банд этиши мумкин. Монодисперс эмулсияларда амалий жиҳатдан олганда, дисперс фазанинг энг юқори ҳажми умумий ҳажмнинг 74% ини ташкил қилади, лекин полидисперслик ва асосан дисперс фаза томчиларининг деформацияси туфайли дисперс фаза ҳажми умумий ҳажмнинг 99 ва ҳатто 99,9% ини ташкил этиши мумкин. Концентрланган эмулсияларнинг заррачаларида катта заряд бўлганида ҳам барқарорлик таъминлана олмайди. Коалесценцияни йўқ қилиб юбориш учун бундай эмулсияларга эмулгатор деб аталадиган махсус қўшимча моддалар киритишга тўғри келади. Эмулгатор сифатида юқори молекуляр бирикмалар ёки сирт фаол моддалар

(молекулалари таркибида аниқ ифодаланган қутбли ва қутбсиз гуруҳлари бўлган бирикмалар) хизмат қилиши мумкин. Юқори молекуляр бирикмалар, масалан, оқсил суюқ фазанинг томчиси сиртига адсорбиланиб солват қобиқ билан бирлашган пардасимон икки ўлчамли ивиқ ҳосил қилади. Эмулсияси ҳимоя қилинмаган шарчалар бир-бири билан тўқнашганида коалесценция юз беради, аммо икки ўлчамли ивиқ ва солват қобиқ коалесценцияга қаршилиқ кўрсатади.

Сирт-фаол моддаларнинг молекулалари эмулсия шарчаларига адсорбиланиб, ўзларининг қутбли гуруҳларини қутбли суюқлик томонга, қутбсиз гуруҳларини қутбсиз суюқликка қаратади. Томчи сиртида бундай ориентирланиш содир бўлганлиги натижасида икки ўлчамли пардасимон кристаллга ўхшаш структуралар ҳосил бўлади.

Пишиқ парда учун мисол сифатида совун кўпикларини кўрсатиш мумкин. Сувда совун бўлмаса кўпиклар ҳосил бўлмайди, ҳосил бўлса ҳам дарҳол емирилиб кетади. Сувга совун (сирт фаол модда) солиб қўйилса, суюқликни найча ёрдамида пуфлаб катта кўпик (парда) ҳосил қилиш мумкин. Одатда мойнинг сувдаги эмулсияси (M/C) гидрофил эмулгатор ёрдами билан барқарор ҳолатга ўтказилади. Сувнинг мойдаги эмулсияси (C/M) эса олеофил эмулгаторлар таъсирида барқарорланади. Барқарорланиш механизмини қаттиқ кукун эмулгатор таъсирида аниқ кўrsa бўлади. Бир пробиркага сув солиб унинг устига сувда ёмон эрийдиган суюқлик қўшилса, икки суюқлик орасида чегара парда ҳосил бўлади. Агар ана шу системага гидрофил модда кукунни ташланса, бу кукун сув билан хўллана олиши туфайли,



70-расм. М/С ва С/М типдаги эмулсия томчиларининг тузилиши.

у сувга жойланади. Бу кукун гидрофоб бўлса, у ёғ билан яхши ҳўлланиши сабабли ёғ қаватга жойланади. Схемадан кўриниб турибдики, гидрофил кукунлар фазалараро чегарада мой шарларини коалесценциядан ҳимоя қилади (70-расм). Бундай гидрофил кукунлар сув шарчаларини коалесценциядан ҳимоя қилмайди. Сув шарчалари бир-бири билан тўқнашганда, уларнинг сиртлари бевосита бир-бирга тегади ва коалесценция рўй беради. Гидрофоб кукунлар C/M туридаги эмулсияларни ҳимоя қилади.

2-§. Эмулсияларнинг емирилиши ва эмулсия фазаларининг алмашиниши

Эмулгаторлар таъсирида барқарорланмаган эмулсиялар озроқ электролит кўшилиши билан емирилади. Электролит кўшилганида электркинетик потенциал камайиб системада коалесценция содир бўлади. Масалан, буғ машиналарида ҳосил бўладиган конденсатдаги маъданли мой эмулсиясини емириш учун эмулсияга $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ кўшилади. Бунда эритмага ўтган Al^{3+} ва SO_4^{2-} ионлар ёғ заррачалари билан таъсирлашиб (улар мусбат ёки манфий бўлишидан қатъий назар) эмулсияни емиради. Мустаҳкам эмулсияларни емириш учун деэмулгатор кўшилади; деэмулгатор сирт-фаол модда. У чегара сиртдан эмулгаторни сиқиб чиқаради. Деэмулгаторда аниқ ифодаланган кутбли ва кутбсиз гуруҳлар бўлмагани учун эмулсияни барқарорлаштирамайди. Унинг таъсиридан коалесценция содир бўлиб эмулсия емирилади.

Сувга листа мойи ҳамда гидрофил стабилизатор-ош тузи кўшиб чайқатилса, оқ тусли оқувчан суюқлик кўринишида M/C турдаги эмулсия ҳосил бўлади. Агар системага ош тузи ўрнига гидрофоб стабилизатор-калций хлорид кўшилса, у ҳолда C/M турдаги қовушқоқ эмулсия ҳосил бўлади (у оч сариқ рангга эга). Агар натрий хлорид кўшиб тайёрланган эмулсияга натрий хлорга нисбаган 5 марта кўп CaCl_2 кўшилса эмулсия фазаларида алмашинув содир бўлади. M/C турдаги эмулсия C/M турдаги эмулсияга айланади. Агар калций хлорид билан натрий хлорид орасидаги моляр нисбат 4:1 га тенг бўлса, беқарор эмулсия ҳосил бўлади. Кичиккина мой шарчасига бир неча сув шарчалари жойлашади ва ўз навбатида кичиккина сув шарчасига бир неча мой шарчалари жойлашади.

Эмулсия турини аниқлаш учун бир неча усуллардан фойдаланилади. Эмулсиядан намуна олиб, унга сувда эрувчан бўёқ, масалан, метилензангори қўшилади. Агар эмулсия M/c турига оид бўлса, намуна микроскоп билан қаралганида зангори сув фонида рангсиз мой шарчалари кўринади. Агар эмулсия C/m турига оид бўлса, рангсиз мой фонида зангори сув шарчалари кўринади. Бу ҳолда сувнинг ҳамма шарчалари рангли бўлмаслиги мумкин. Ҳар бир сув шарчаси рангли бўлиши учун у бўёқ билан бевосита таъсирланиши керак, бунга ҳамма сув шарчалари эришавермайди.

Эмулсия турини аниқлаш учун системанинг электр ўтказувчанлигини ўлчашдан ҳам фойдаланилади. M/c турдаги эмулсиялар электрни яхши ўтказишади, чунки уларда узлуксиз фаза ролини сув бажаради. C/m турдаги эмулсияларда эса узлуксиз фаза ролини мой бажаради. Бундай муҳитда электр ўтмайди.

3-§. Эмулсияларнинг биологик аҳамияти

Эмулсияларга биологик мисол тариқасила сутни олиш мумкин. Сут-сувда ёғ заррачаларининг тарқалиши бўлиб, эмулгатор оқсил (казеиноген) дир. Сут узоқ муддат қиздирилганда концентрланган эмулсия қавати (қаймоқ) ҳосил бўлади. Қаймоқ кувланганда оқсил парда емирилиб, ёғ коалесцирланиб сариёғ ҳолда йиғилади. Сариёғ ҳам эмулсия, лекин энди у сув-мой типидagi эмулсиядир. Маргарин (гидрогенланган ўсимлик мойидан тайёрланган эмулсия), майонез, музқаймоқ ва бошқалар ҳам шу хилдаги эмулсиядир. Улар ҳам оқсиллар билан стабилланган.

Одам организмида эмулсиялар кўп учрайди. Қон ва лимфадаги ёғлар эмулсия ҳолида бўлади (эмулгатор-қон оқсиллари), овқат хазм қилишда ичакда ҳам ёғли эмулсия ҳосил бўлади, лекин бунда стабилизатор сифатида ўт шираси ва алифатик кислоталарнинг тузлари хизмат қилади. Ўт кислоталари тузларининг эритмалари 1 эрг/см^2 дан кам сирт таранглигига эга бўлиши мумкин, демак, ўт шираси меъда-ичак йўлида ёғларнинг хазм бўлиши ва сўрилишида муҳим аҳамиятга эга.

Қон эритроцитларини хоссаларига кўра гидрофоб эмулсиянинг таркибий қисмлари деб қараш мумкин. Улар сиртида оқсиллар, аминокислоталар молекулалари ва элект-

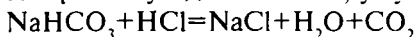
ролит ионлар адсорбиланади. Бу эса эритроцитларда ман-фий заряд пайдо бўлишига олиб келади. Қарши ионлар эса диффузион қават ҳосил қилади. Организмдаги турли хил патологик жараёнларда, қонда баъзи хил оқсиллар (α -глобулинга тааллуқли бўлган махсус глюкопротеид ёки юқумли касалликларда γ -глобулинлар) миқдори ортиб кетганда, ион алмашиш адсорбиланишига ўхшаш жараён содир бўлади. Эритроцитлар сиртида электролит ионларининг ўрнини заряди ўриналмашган ионлар заряди йиғиндисидан паст бўлган оқсиллар эгаллайди. Оқибатда эритроцитларнинг заряди пасайиб, улар бир-бири билан тез бирлашади ва чўкади (эритроцитларнинг чўкиш реакцияси-РОЭ тезлашади). Бу жараён яна қатор омилларга: бошқа оқсил фракциялари ва мукополисахаридларнинг миқдорига, қондаги эритроцитларнинг концентрациясига, қонда микроорганизм борлигига, ниҳоят РОЭ кузатилаётган идишнинг турган ҳолига боғлиқ (жумладан унинг тезлиги қия ўрнатилган капиллярда юқори) бўлади. Эритроцитларнинг чўкиши гидрофоб коллоиднинг седиментланиш жараёнига ўхшайди. Микрокинематография ёрдамида қилинган тадқиқотларнинг кўрсатишича, қонда агрегатлар ва «танга» устунчаларига айрим эритроцитлар кўшилади; йириклашган агрегатлар аввал тез, кейин секин чўкади, чунки капиллярларнинг пастки қисмларида улар шунчалик кўп йиғиладики, уларда қисман сақланиб қолган зарядлар заррачаларнинг яқинлашишига кўпроқ тўсқинлик қила бошлайди. Бу чўкманинг структураси булутни эслатади, шунинг учун уни зичлаш муқсадида унинг таркибидаги сувни сиқиб чиқариш лозим. Чўкма қанча зич бўлса, сувни сиқиб чиқариш шунча қийин бўлади. Шу сабабдан клиник текширишларда эритроцитларнинг чўкиб бўлишини кутмасдан реакция бошлангач 1-2 соатдан кейин натижалар қайд қилинади. Ҳар хил босқичларда жараён тезлигини ҳисобга олиб унинг динамикасини ўрганишда эритроцитларнинг чўкиш миқдорини 15-30 дақиқа (фракцион РОЭ деб аталувчи) ўлчаш тавсия қилинган. Бу усул катта аҳамиятга эга ва амалда кенг қўлланилади.

4-§. Кўпиклар

Кўпик-дағал дисперс система бўлиб, унда дисперс фаза ролини газ, дисперсион муҳит ролини суюқлик (суюқ кўпик)

ёки қаттиқ жисм бажаради (қаттиқ кўпик). Дисперс фаза ҳажми V_f кўпинча суюқ фаза ҳажми V_c дан катта бўлади. $V_f:V_c$ нисбати 500-1000 га етиши ҳам мумкин. Бундай кўпикда газ пуфакчалари шаклини кучли равишда ўзгартириб юборади. Улар эгри чизиқли кўп қирралик кўринишга эга бўлади. Агар кўпикда $V_f:V_c$ нисбати 1-10 атрофида бўлса, кўпикдаги газ пуфакчалар сферик (шар) шаклга эга бўлади.

Кўпик термодинамик жиҳатдан беқарор системалар жумласига кирилади. Кўпикнинг барқарорлиги маълум баландликка эга бўлган кўпикнинг ярми емирилиб кетадиган вақт билан ўлчанади. Суюқликни чайқатиш ёки ҳажмининг бир қисми ҳаво билан банд бўлган идишга суюқлик солиб идиш оғзини қаттиқ бекитилганидан кейин идишни қаттиқ силкитиш билан кўпик ҳосил қилиш мумкин. Аралаштириш вақтида суюқлик ҳавони ўзига қамраб олади, натижада унинг сиртида кўпик ҳосил бўлади. Кўпик ҳосил қилишда яна барботаж усулидан ҳам фойдаланилади; бунинг учун уч томонидаги тешиги катталаштирилган най ёки тўсиқ орқали суюқликдан ҳаво ўтказиб турилади. Бу усул флотация жараёнида қўлланилади. Конденсатлаш йўли билан ҳам кўпик ҳосил қилиш мумкин. Бу усулда кимёвий реакция натижасида суюқлик ичида газ ҳосил бўлади. Масалан, ўт ўчиргичларда:



реакцияси содир бўлиб, унинг оқибатида келиб чиққан газ (CO_2) кўпикка айланади.

Кўпчилик ҳолларда тоза суюқликдан ҳосил қилинган газ пуфакчалари тезда емирилади. Кўпикни барқарорлаш мақсадида суюқликка юқори молекуляр бирикма (оқсил ва таннин, етмак) қўшилади; булар газ-суюқлик чегара сиртида адсорбиланиб механик жиҳатдан пишиқ ивиқлар ҳосил қилади. Кўпикларни барқарор қилишда яна сирт-фаол моддалар, асосан ярим-коллоидлардан ҳам фойдаланилади. Бу модданинг молекулаларида бўлган қутбли ва қутбсиз гуруҳлар (масалан, натрий стеарат ёки натрий палмитат, баъзи бўёқлар) суюқлик-газ чегара сиртга адсорбиланиб, механик жиҳатдан пишиқ кристаллар ҳосил қилади. Кўпикни барқарор қилувчи моддалар кўпик ҳосил қилувчилар деб аталади. Кўпикларни барқарор қилиш учун кучсиз кўпик ҳосил қилувчилардан фойдаланилади. Улар газ-суюқлик чегарасида механик жиҳатдан пишиқ структуралар ҳосил

қилмайди; фақат сирт тарангликни пасайтириб, шу билан кўпикнинг термодинамик барқарорлигини камайтиради.

Кўпиклар жуда катта амалий аҳамиятга эга, хусусан кўпикли флотацияда уларнинг муҳим роли бор. Кўпикли флотация мойли флотациядан ўзининг катта тезликка эга бўлганлиги ва маъданли мойни кам сарф қилиши билан фарқланади. Мойли флотацияда майин майдаланган рудани сувга қориб унинг устига озгина маъданли мой қуйиб аралаштирилади ва эмульгатор-флотореагент қўшилади. Бунда кераксиз жинслар (силикат ва карбонатлар) гидрофил моддалар бўлганлиги сабабли сув билан ҳўлланиб идиш тубига йиғилади. Қимматбаҳо жинслар (масалан, металлларнинг сульфидлари) флотореагентларни адсорбилайди, натижада улар гидрофоб хоссага эга бўлиб қолади. Бунинг оқибатида қимматбаҳо жинсларнинг заррачалари суюқлик сиртига қалқиб чиқиб бекорчи жинслардан ажралади. Кўпикли флотацияда майдаланган рудани кўпик ҳосил қилувчи моддалар иштирокида сув билан аралаштириб, сувга флотореагент қўшилади, бу модда қимматбаҳо жинс сиртига адсорбиланиб, уни гидрофоб хоссага эга қилади. Гидрофоб заррачалар газ пуфакчаларига илашиб, флотореагент (мой) қаватига йиғилади. Қимматбаҳо жинс заррачалари мой билан бирга (босим остида берилаётган) ҳаво оқимидаги пуфакчалар қуршовида кўпик шаклида юқорига кўтарилади. Паст томондан учи кенгайтирилган най орқали ҳаво юборилади, бунинг учун системанинг паст қисмига махсус аппарат қўйилган бўлади. Газ (ҳаво) пуфакчалари катта тезлик билан юқорига кўтарилиб, ўзи билан бирга қимматбаҳо жинс заррачаларини юқорига олиб чиқади. Кўпик ҳосил қилувчи моддалар маъданланган кўпик қаватини бир текисда мустақкамлайди. Сўнг бу қимматбаҳо жинсни махсус қирғичлар билан қириб олинади. Қимматбаҳо жинс билан бирга бекорчи жинслар ҳам кўпикка илашиб чиқишини бартароф қилиш учун системага бекорчи жинс гидрофиллигини оширадиган реагентлар қўшилади.

Ўтга қарши кўпиклар ёнғинни, хусусан нефт маҳсулотлари ёнишини ўчириш учун ишлатилади.

Турли ювиш воситаларининг таъсири ҳам кўпик ҳосил бўлишига асосланган. Кир ювганда барча ифлос нарсалар кўпик билан бирга (кўпик пуфакчалари сиртига адсорби-

ланган ҳолда) чиқиб кетади. Қанд ишлаб чиқаришда диффузион эритмани тозалашда, тўқимачиликда матоларни оқартиришда кўпик ҳосил бўлиш жараёнидан фойдаланилади. Кўпик ҳосил қилувчи моддалар озиқ-овқат саноатида крем тайёрлаш, қаймоқни бўрттириш, сутдан коктейл тайёрлаш жараёнларида ҳам қўлланилади.

Кўпик ҳосил бўлиш ҳодисаси баъзи жараёнларда салбий ҳолларнинг келиб чиқишига ҳам сабаб бўлади. Масалан, буғ қозонларида кўпик ҳосил бўлганида буғни ўта қиздириш қисмига суюқлик кириб қолишига сабаб бўлади. Натижада буғ машинага нам буғ келиб, буғ машинанинг фойдали иш коэффициентини пасайтиради ва машина ишлайдиган қисмларининг занглаб емирилишига сабаб бўлади. Кимёвий аппаратларда кўпик ҳосил бўлиши кўнгилсиз воқеаларни келтириб чиқаради. Баъзан кўпик ҳосил бўлиши туфайли агрессив суюқлик аппаратдан чиқиб кетади. Бу ҳодиса қимматбаҳо ашёларнинг йўқолишига, баъзан пойдевор ва алоқа воситаларининг бузилишига сабаб бўлади. Кўпик ҳосил бўлишига барҳам бериш учун махсус моддалар-кўпик ўчиргичлар қўлланилади. Улар кўпикни емириб ташлайди. Кўпик ўчиргичлар таъсири шундан иборатки, улар кўпик ҳосил қилувчилар (стабилизаторлар) билан кимёвий реакцияга киришиб, буларни емиради ёки стабилизаторларни фазалар чегарасидан ҳайдаб чиқариб кўпикнинг барқарорлигини пасайтиради.

Қаттиқ кўпиклар кенг равишда қўлланилади. Уларда дисперсион муҳит миқдор жиҳатдан устун туради. Қаттиқ кўпиклар жумласига кўпикшиша, кўпикбетон, кўпикпластлар киради. Уларнинг масса ҳажми кичик бўлиб, овоз ва иссиқликни жуда ёмон ўтказиши. Шу сабабли кўпикшиша, кўпикбетон совутгичларда иссиқ ўтказмайдиган қисмлар учун ва тураржойларда овоз ва иссиқликни ўтказмаслик учун ишлатилади.

Кўпик шиша ўзига хос технологик сифатларга эга. Уни арралаш, рандалаш, эговлаш, тешиш қийин эмас. Қаттиқ кўпикларда, (масалан, кўпикшиша) тайёрлаш учун қаттиқ шишани газ ҳосил қилувчи модда (карбонатлар) билан шишаланиш ҳароратидан бир неча даража юқори ҳароратга қадар қиздирилади. Бу вақтда иссиқлик таъсиридан карбонатлар парчаланиб, карбонат ангидрид ва кўпикланувчи шиша ҳосил бўлади. Кўпикпласт (пенوپласт) ҳам

шунга ўхшаш усулда олинади. Қаттиқ термопласт полимер қаттиқ ва суюқ кўпик ҳосил қилувчи моддалар билан бирга (шишаланиш ҳароратидан бир неча даража юқори ҳароратларга қадар) қиздирилади. Бу вақтда газ ҳосил қилувчи моддалар полимерни кўпикка айлантиради. Оқибатда, асосан бир-бири билан алоқада бўлмаган ва қисман бир-бири билан алоқада бўлган соҳалар (ячейкалар) ҳосил бўлади. Кўпикпластлар тайёрлашда яна полимерлар (масалан, полиуретанлар) ҳосил бўлиш жараёнида ажралиб чиқадиган қовушқоқ суюқ аралашмалардан ҳам фойдаланилади.

5-§. Аэрозоллар

Дисперс фазаси суюқлик ёки қаттиқ жисмдан, дисперсион муҳити газдан (одатда, ҳаводан) иборат дисперс системалар аэрозолларни ташкил этади. Дисперс фазаси суюқлик бўлган аэрозол учун туман, дисперс фазаси қаттиқ жисм бўлган аэрозол учун тутун ва чанг мисол бўла олади. Аэрозолларнинг дисперслик даражаси коллоид заррачаларнинг дисперслик даражасидан анча паст бўлади, лекин аэрозолларда ўлчами бир неча миллиметрга тенг заррачалар билан бирга жуда кичик заррачалар ҳам бўлади. Тамаки тутуни заррачаларининг ўлчами 0,1-1,0 мкм (ёки 10^{-7} - 10^{-6} м ёки 100-1000 нм) ни, ёқилғи тутуни учун 0,1-100мкм, (H_2 Оли) туман учун 0,5 мкм ни ташкил қилади.

Аэрозол заррачаларининг баландлик бўйича тақсимланиши (яъни системанинг кинетик барқарорлигини тавсифловчи катталиқ), системадаги иссиқлик ҳаракатига ва заррачаларнинг оғирлик кучига боғлиқ. Зарядсиз заррачанинг h_1 ва h_2 баландликлар орасига тақсимланиши гипсометрик қонунга мувофиқ амалга ошади:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \frac{2.303RT}{N \cdot m \cdot g} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (2.49)$$

бу ерда N —Авагадро сони, m —заррача массаси, g —ер тортиш кучининг тезланиши, C_1 ва C_2 лар эса заррачаларнинг

h_1 ва h_2 баландликлардаги концентрациялари. Агар $\frac{C_1}{C_2}$ ни $\frac{n_1}{n_2}$

билан алмаштирсак (бу ерда n_1 ва n_2 ҳам бирлигидаги заррачалар сони ($n_1 \rightarrow h_1$ га $n_2 \rightarrow h_2$ га) у ҳолда

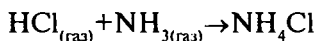
$$\ln n_1 - \ln n_2 = \frac{N \cdot m \cdot g}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} (h_2 - h_1) \quad (2.50)$$

(бу ерда, ρ_0 —дисперсион муҳит зичлиги, ρ —дисперс фаза зичлиги). Аэрозол заррачаларининг чўкиш тезлиги седиментацион формула

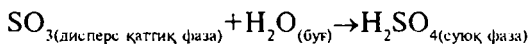
$$U = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho - \rho_0)}{\eta} g \quad (2.51)$$

билан ифодаланади. Бу тезлик аэрозолларда дисперсион муҳит-ҳаво жуда кичик қовушқоқликка эга бўлганлиги учун ниҳоятда катта қийматга эга. Сувда чўкканида 1 см йўлни 10 дақиқада босадиган заррача, ҳавода шу йўлни 1 сонияда босиб ўтади. Аэрозоллар кўпинча, агрегатив беқарор системдан иборат, чунки аэрозолда қаттиқ жисм (ёки суюқлик) заррачалари сирт билан газсимон муҳит орасида ўзаро таъсир амалда ниҳоятда кичикдир. Аэрозол заррачалари газсимон фаза ионларини адсорбилаш натижасида электр зарядига эга бўлиши мумкин, чунки газсимон фаза радиация (космик нурлар, гамма-нурлар, ултрабинафша нурлар) таъсирида ионлана олади. Лекин аэрозол заррачалари заряди жуда кичик бўлганлиги сабабли бу заряд заррачаларининг агрегатланишига (бирлашиб кетишига) қаршилиқ кўрсата олмайди. Лиозоллардан фарқли ўлароқ, аэрозоллар диффуз қаватга эга эмас. Тумандаги суюқ заррача шарсимон шаклга эга, лекин тутун ва чангдаги заррачалар кристаллардан ёки уларнинг парчаларидан ва турли шаклдаги аморф моддалардан иборатдир.

Аэрозоллар конденсация ёки диспергация жараёнлари натижасида ҳосил бўла олади. Конденсация усули юқори дисперс ва нисбатан бир хил дисперслик даражасига эга бўлган аэрозоллар олишга имконият яратади. Масалан, қаттиқ аммоний хлорид золи-газсимон водород хлорид билан газсимон аммиакни аралаштириш натижасида ҳосил бўлади:



Олтингутурт (VI) оксидини сув буғи билан аралаштириш натижасида суюқлик ҳолатдаги аэрозол ҳосил қилиш мумкин:



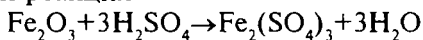
Аэрозоллар ҳосил бўлишида системанинг сирт энергияси ортади, бинобарин, система деярли катта энергетик ғовни енгиб ўтади. Шунинг учун конденсация усули билан аэрозол ҳосил қилишда шароит яратиш учун ўта тўйинган ҳолат талаб қилинади. Бундай шароит яратилганида буғларнинг тўғридан-тўғри конденсатланиши натижасида аэрозол ҳосил бўлади. Айнан шу йўл билан табиатда туман ҳосил бўлади. Системада куртак, яъни конденсатланиш маркази мавжуд бўлса, аэрозолнинг ҳосил бўлиши енгиллашади. Ҳавода бундай куртак вазифасини натрий хлорид кристаллари, ултрамикроскопик чанг зарралари бажариши мумкин. Аэрозоллар қаттиқ моддани майдалаш, суюқликларни туйиш натижасида ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Улар портлаш жараёнларида ҳам ҳосил бўлади. Аэрозоллар ёруғлик нуруни ёйди ва Релей қонунига тақрибан бўйсунди. Улар амалда катта аҳамиятга эга. Ўсимликларни касаллик ва зараркунандалардан ҳимоя қилиш учун инсектицидлар аэрозол ҳолатида қўлланилади. Турли тиббий ва косметик воситалар, дори-дармонлар аэрозоллар ҳолатида ишлатилади.

Баъзан аэрозоллар салбий ҳолатлар ҳам намоён қилади. Металлургия корхоналарида жуда кўп қимматбаҳо ва айни пайтда захарли маҳсулотлар аэрозол ҳолатида чиқариб ташланади. Масалан, мис эритиш корхоналарида бир кеча-кундузлик иш ҳажми тахминан 10000 тонна рудани қайта ишлашдан иборат. Кунига шу корхонада 26 кг As_2S_3 , 1,9т Sb_2S_3 , 1,9т мис, 2,2т Pb, 2.8т Zn ва 0,4т Bi ҳавога чанг кўринишида чиқиб кетади.

Тоза ҳаво учун курашиш муаммоларининг бири инсон саломатлигига путур етказадиган чангни йўқотишдан иборат. Масалан, цемент ишлаб чиқарувчи корхонадан 2км узоқдаги худудда чанг борлиги туфайли у ерларга қуёш нури 29% кам тушади. Ултрабинафша нурларнинг 65%га яқин қисми ерга етиб келмайди. Катта шаҳарларда ёруғликнинг равшанлиги чанг кўплигидан шаҳар чегарасидаги равшанликнинг 60-70%ини ташкил қилади.

Чанг машина механизмларига ҳам салбий таъсир кўрсатади. Чанг бундай механизмларнинг бир-бири билан ишқаланадиган қисмларига тушганида ҳаракат тезлигини ўзгартиради, бунинг натижасида машина қисмлари емирилади ва унинг фойдали иш коэффициенти камаяди.

Органик моддалар (кўмир, қанд, ун, қоғоз) нинг аэрозоллари портлаш ҳавфига эга бўлган аэрозоллардир. Улар юқори даражада ривожланган сиртга эга бўлиб ҳаво кислотароди билан жуда катта тезликда реакцияга кириша олади. Бу реакциянинг иссиқлик самараси катта бўлганлиги учун портлаш ҳавфи борлиги муқаррардир. Зарарли аэрозоллар билан кураш олиб боришда биринчи навбатда ана шу аэрозолларни келтириб чиқарадиган сабабларни йўқотиш лозим. Пулатни оксидлардан кислота ёрдамида тозалаш цехларида асосий реакция:



билан бир қаторда темирнинг сульфат кислота билан водород ҳосил қилиш реакцияси ҳам содир бўлади. Бу реакция натижасида металл исроф бўлади, ажралиб чиқаётган водород ўзи билан бирга суюқлик томчиларини цех фазосига ёяди ва туман ҳосил қилади. Бу туман ювилиш тумани деб аталади. Унинг томчилари инсон соғлигига катта зарар етказди. Ювилиш туманини йўқотиш учун кислотага ингибитор қўшишга тўғри келади. Ингибитор қўшилганида реакциянинг тезлиги 1-2 тартиб (яъни, 10-10² марта) камаяди, бинобарин, водороднинг чиқиш тезлиги ҳам 10-100 марта камаяди.

Корхоналарда чангдан қутилиш учун хоналар вентиляция системаси билан таъминланади. Чангни атроф-муҳитга тарқатмаслик мақсадида вентиляция системалари тола ва жун солинган чанг ютувчи филтрлар билан таъминланган бўлади. Бундан ташқари циклонлар деб аталувчи махсус қурилмалар ҳам қўлланилади, улар ҳаво оқимини бурама йўл бўйлаб ҳаракат қилишга мажбур қилади. Шу вақтда ҳосил бўладиган марказдан қочма куч қаттиқ заррачаларни қурилма деворларига юбориб туради. Бу вақтда улар ўз тезлигини йўқотиб махсус бункерга йиғилади.

Чангдан қутилиш учун саноат бинолари фазосига сув пурқашдан ҳам фойдаланилади. Сув томчилари чанг заррачаларини ҳўллаб, уларда седиментация ҳодисасини рўёбга чиқаради, аммо бунда жуда заҳарли силикат чанги сув билан ҳўлланмай қолади. Буни бартараф қилиш учун сувга сирт-фаол моддалар қўшиш керак. Чанг заррачаларини батамом йўқотиш учун аэрозолларни катта электр потенциаллар градиентига (0,5-1)·10³ В/см га эга бўлган электр майдонидан ўтказилади. Бундай электр майдонида молекула-

лар ионлашади. Чанг заррачалари ионларни адсорбилаб ўзи зарядли бўлиб қолади. Электр майдон таъсирида улар катта тезлик билан қурилма деворларига келиб урилади ва бу вақтда улар зарядсизланиб, тезликларини йўқотади, оқибатда чанг қурилма тубига йигилади.

Аэрозолларда термофорез, фотофорез ва термопреципитация жараёнлари ўзига хос ҳодисалардир. Аэрозол заррачаларининг ҳарорат пасайиши томонга ҳаракатланишини термофорез дейилади. Аэрозол бир томондан ёритилганда заррачаларнинг ҳаракатланиши фотофорез дейилади. Термофорез ва фотофорез ҳодисалари атмосферада аэрозолларнинг, масалан, булутларнинг ҳаракатланишида катта аҳамиятга эга.

Аэрозол заррачаларининг совуқ сиртда чўкиши термопреципитация дейилади. Бунинг сабаби шундаки, заррачалар сирт билан тўқнашганда ўз кинетик энергиясини йўқотади.

Қишлоқ хўжалик зараркунандаларига ва ўсимликларнинг турли касалликларига қарши ишлатиладиган кўпчилик моддалар аэрозоллар тарзида сепилади. Аэрозоллар ёрдамида қаттиқ совуқ вақтида мевали дарахтлар ҳимояланади.

6-§. Ярим коллоидлар

Совун ҳамда кир ювишда ишлатиладиган моддаларнинг эритмалари, шунингдек, баъзи бўёқ ва таннидларнинг эритмалари ярим коллоидлар жумласига киради. Ярим коллоидларнинг асосий хусусияти шундаки, бу системалар кўп суюлтирилганида чин эритма хоссаларига эга бўлиб қолади, лекин модданинг концентрацияси ортиб, ҳарорат пасайса, эритмада мицеллалар ҳосил бўлади. Бу мицеллалар «қайтар мицеллалардир», чунки эритма суюлтирилиб ҳарорат оширилса, яна чин (молекуляр) эритма ҳосил бўлаверади.

Ярим коллоидлар шундай кўп компонентли системаларки, улардаги дисперс фаза моддаси: молекуляр эритма \Leftrightarrow коллоид эритма \Leftrightarrow гел мувозанат ҳолатида туради.

Демак, ярим коллоидларни аралаш эритмалар деб тушуниш керак: дисперс фаза моддасининг молекулалари бир томондан ионлар билан мувозанатда бўлса, иккинчи томондан коллоид заррачалар билан мувозанатдадир. Шунинг учун ярим коллоидлар чин эритмалар билан коллоид эритмалар ўртасидаги оралиқ ҳолатни эгаллайди.

Ярим коллоидларда эриган модда молекулаларидан мицеллаларнинг ҳосил бўлиш сабаби шундаки, молекула таркибидаги қутбсиз радикаллар ўзаро молекуляр тутиниш кучлари орқали бирикади. Шундай қилиб, ярим коллоид мицеллаларининг ядролари углеводородлардан ҳосил бўлади. Бу ядролар ўзига углеводород радикаллари ва сувда эрувчан ёки эримайдиган моддаларнинг қутбли гуруҳларини ҳам тортиб олади. Шу тариқа ҳосил бўлган коллоид заррачаларнинг ташқи сирти қутбли ва гидрофил гуруҳлар билан қопланади. Бу гуруҳлар сувда гидролизланиб, мицеллаларнинг ўз-ўзича ҳосил бўлишини таъминлайди.

Ярим коллоидларда ионлар, молекулалар ва турли дисперстик даражасига эга мицеллалар борлиги учун уларни полидисперс системалар жумласига киритилади.

Қўпчилик ярим коллоидлар электролитлар бўлиб, улар якка ионларга ва ассоциланган (мураккаб) ионларга ажрала олади. Агар ярим коллоидларнинг ассоциланган иони анион бўлса, бунда ярим коллоид анион-фаол ярим коллоид дейилади; агар ассоциланган ион катион бўлса, у ҳолда, катион-фаол ярим коллоидга эга бўламиз. Масалан, совун эритмаси анион-фаол ярим коллоид, алкалоидларнинг эритмалари эса катион-фаол ярим коллоидлардир. Ярим коллоидлар ниҳоятда яхши эмулгаторлар ҳисобланади.

7-§. 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, маъданларнинг майдаланишидан ва уларнинг шамол таъсиридан ҳамда тупроқда маъдан ва органик моддаларнинг ўзаро реакциялари натижасида ҳосил бўлади. Тупроқ коллоидлари ҳақидаги таълимот, уларнинг тупроқнинг кимёвий, физикавий хоссаларига ва тупроқ унумдорлигига таъсирини ўрганишда рус олими К.К Гедройцнинг ишлари катта рол ўйнади. Тупроқ коллоидлари ўз табиатига кўра маъдан, органик ва комплекс, яъни, органо-маъдан қисмларга бўлинади. Тупроқнинг маъдан қисми, асосан кристаллик тузилишли иккиламчи маъданлардан ва аморф моддалардан иборат. Органик туп-

роқ коллоидлари асосан гумум моддалар-гумин кислоталар, фулвокислоталар ва гуминлардир. Органо-маъдан бирикмалар гумус моддаларнинг лой ва бошқа иккиламчи маъданлар билан бирикмаларидан ташкил топган бўлади.

Тупроқ коллоидлари катта сиртга эга бўлгани учун ташқаридан газ, суюқлик буглари ва турли ионларни адсорбилаш хоссасига эга.

Тупроқ коллоидларида газларнинг адсорбиланиши айна коллоидларнинг кимёвий таркибига, уларнинг намлигига, газларнинг кимёвий табиатига, ҳароратига ва босимига боғлиқ.

Тупроқ коллоидлари тупроқ эритмасидан турли ионларни, масалан, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , H^+ ва бошқаларни адсорбилайди. Бу жараён коллоид заррачалар сиртининг тўлиқ тўйинишигача давом этади. Ионларнинг бундан кейинги адсорбиланиши фақатгина адсорбиланадиган катионларнинг тупроқ эритмасидаги катионлар билан алмашилиши ҳисобига, яъни, ион алмашилиш адсорбияси ҳисобига содир бўлиши мумкин.

Катионларнинг адсорбиланишида иштирак 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 граммининг ютиш ҳажми 40+60мг-экв, торфники 60+100мг-экв, тупроқ гумусли моддаларнинг 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 ҳосилли ҳисобланади. Адсорбиланган катионлар ичида Ca^{2+} кўп бўлса, бундай тупроқ яхши структурали, сувнинг заррачаларни парчалашини қийинроқ, сув ва ҳавони яхши ўтказиши, шунинг учун

ҳосилдор ҳисобланади. Тупроқнинг кимёвий хоссалари адсорбиланган катионларнинг таркибига ҳам боғлиқ. Масалан, агар тупроқда кўпроқ H^+ катионлари ютилган бўлса, бундай тупроқ кислотали дейилади. Тупроқ ютувчи комплексининг катионларни адсорбилаш жараёни қайтардир. Адсорбиланган катионлар тупроқ эритмасидаги катионлар билан осон алмашилиш реакцияларига киришиши мумкин.

Тупроқ коллоидларининг анионларни адсорбилаш хос-саси катионларни адсорбилаш хоссасидан фарқ қилади. NO_3^- , Cl^- ионларини тупроқ адсорбиламайди, бу ионлар тупроқ эритмаси билан эркин ҳаракат қилаверади. Тупроқ PO_4^{3-} ионларни осон ютади. Кучсиз кислотали, нейтрал ва ишқорли тупроқларда PO_4^{3-} нинг адсорбиланиши натижасида эримайдиган ва кам эрийдиган калций, темир ва аммоний фосфатлар ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, катионлардан фарқли ўлароқ, тупроқда анионларнинг ютилишида қатор ҳолларда кимёвий бирикмалар ҳосил бўлишига олиб келади ва шунинг учун жараён қайтмасдир.

Тупроқда кучсиз кислота тузлари бўлгани учун тупроқлар буфер хоссага эга. Турли тупроқларнинг буфер хоссалари ҳар хилдир.

Саволлар ва машқлар

1. Микрогетероген системалар, эмулсия, суспензия, аэрозол тушунчаларига таъриф беринг.
2. Эмулсия билан суспензия нима билан фарқланади? Улар қайси хоссалари билан бир-бирига ўхшайди?
3. Эмулсия хиллари, улар фазаларининг ўзгариши, коалесценцияланиш тушунчаларини таърифланг.
4. Эмулсиялар қандай ҳосил қилинади?
5. Эмулгаторнинг вазифаси нимадан иборат?
6. Эмулсиялар қандай усуллар билан емирилади?
7. Кўпиклар қандай ҳосил қилинади ва уларнинг қандай амалий аҳамияти бор?
8. Аэрозолларнинг аҳамияти ва зарарлари ҳақида нималар биласиз?
9. Ярим коллоидлар ва уларнинг аҳамияти нимада?
10. Тупроқ коллоидлари нимадан иборат ва уларнинг қандай аҳамияти бор?

УЧИНЧИ Қ И С М

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР КИМЁСИ

КИРИШ

Табиатда учрайдиган кўплаб моддалар орасида бошқаларидан ўзига хос физикавий хоссалари, эритмаларининг юқори қовушқоқлиги, тола, парда ҳосил қилиш қобиляти ва ҳ.к.лар билан кескин фарқланадиган моддалар гуруҳи ажралиб туради. Бундай моддалар гуруҳига ўсимлик ва ҳайвонот дунёсининг таналарида мавжуд бўладиган целлюлоза, лигнин, пентозанлар, крахмал, оқсиллар ва нуклеин кислоталарни киритиш мумкин. Булар ўсимлик ва ҳайвон танаси массасининг асосий қисмини ташкил қилади. Ҳисоблашларга кўра, сувда, қуруқлик ва атмосферадаги ўсимлик ва ҳайвонот оламининг қуруқ массаси тахминан 10^{17} тоннани ташкил қилади. Бу эса ер қобиғидаги никел, мис, хром, рух, қўрғошин, кумуш ва олтин заҳираларининг ҳаммасини қўшиб ҳисоблагандаги миқдордан 2,5 марта кўп. Чуқур изланишлардан сўнг юқорида қайд этилган моддалар жуда катта молекуляр массага эга бўлган молекулалардан тузилганлиги маълум бўлди. Шунинг учун уларни юқори молекуляр моддалар деб атала бошланди. Бундай юқоримолекуляр бирикмаларнинг инсон ҳаёти фаолиятида тутган ўрни ҳаммага маълум, лекин шунга қарамасдан уларнинг табиати, тузилиши ва ҳосил бўлиш механизмлари анча кеч ўрганила бошланди.

Ҳозирги вақтга келиб аниқланишича, тирик организмларнинг ҳаёт фаолияти учун фақат макромолекулалар барча хоссалари билан жавоб бера олади; бундан ташқари, дастлаб юқоримолекуляр бирикмалар ҳосил бўлмаса ерда умуман ҳаёт бошланиши мумкин эмасди деб ҳисоблашга асос бор.

Кимёгарлар, физиклар ва технологларнинг биргаликдаги илмий тадқиқотлари натижасида нафақат баъзи табиий юқоримолекуляр бирикмаларнинг тузилиши, балки уларни имконияти бор хом ашёлардан синтез қилиш усул-

лари ҳам аниқланди. Саноатнинг янги соҳалари вужудга келди ва синтетик каучук, сунъий ва синтетик тола, пластик массалар, локлар ва бўёқлар, чарм ўрнини босувчи ашёлар ва бошқалар ишлаб чиқарила бошлади.

Дастлабки вақтда табиий юқоримолекуляр бирикмалар ўрнини босувчи синтетик ашёлар ишлаб чиқарила бошлади. Кейинчалик табиий ашёларга ҳам ўхшайдиган, масалан, таркибида органик ва аорганик моддалар ва углерод атомлари билан бир қаторда кремний, алюминий, титан, бор, германий ва бошқа элементлар атомлари тутган янги юқоримолекуляр бирикмалар синтезининг янгидан-янги усуллари ишлаб чиқилди. Бу хилдаги моддалар элементорганик юқоримолекуляр бирикмалар деб аталди. Ҳозирги вақтда мустақамлиги жиҳатидан пўлатдан қолишмайдиган углеродли толалар ва шишапластиклар ишлаб чиқарилади. Юқоримолекуляр бирикмаларнинг кимёси ва физикаси соҳасидаги ютуқлар ва уларни ишлаб чиқариш технологиясининг такомиллаштирилиши, битта моддада ҳоҳлаган хусусиятларни мужассамлаштирган имкониятларнинг мавжудлиги натижасида синтетик юқоримолекуляр бирикмалар саноатнинг ҳамма соҳаларига кириб борган.

Ҳозиргача органик ва элементорганик юқоримолекуляр бирикмалар ҳақида фикр юритдик. Кейинги кузатишлар шуни кўрсатмоқдаки ер қобиғининг асосий компонентлари-кремний ва алюминий оксидлари ҳам юқоримолекуляр бирикмалар синфига киради. Аорганик юқоримолекуляр бирикмаларни тадқиқ қилишнинг мураккаблиги туфайли улар органик юқоримолекуляр бирикмаларга қараганда кам ўрганилган.

Органик юқоримолекуляр бирикмалар тирик табиатнинг асоси эканлигини юқорида айтиб ўтдик. Ўсимликлар дунёси-юқори полисахаридлар ва лигниннинг биокимёвий синтези амалга ошадиган юқоримолекуляр бирикмалар ишлаб чиқарувчи табиий корхонадир. Бундай мураккаб жараёнда асосий хомашё бўлиб CO_2 ва катализатор сифатида оқсилферментлар хизмат қилади. Карбонат ангидрид қайтадан мураккаб органик бирикмаларга айланадиган бирдан-бир табиий жараён, унинг ўсимликлар томонидан ўзлаштирилишидир. Шу тариқа унинг табиатда айланиши ва унинг ер шаридаги баланси сақланади.

Кимёвий энергия-тирик организмлар томонидан қабул қилинадиган энергиянинг асосий шаклидир; бусиз ҳаёт

бўлиши мумкин эмас. Ўсимлик дунёсининг асосий хизмати шу энергияни йиғиш ва табиатда углерод балансини таъминлашдан иборат. Ўсимликлар эса, асосан юқоримолекуляр карбонсувлардан иборат бўлган органик бирикмаларнинг мураккаб комплексиدير.

Ҳайвонот дунёси асосида ҳам ҳайвонлардан олинадиган барча моддалар таркибий қисми ҳисобланган юқоримолекуляр бирикмалар-оқсиллар ётади. Мушаклар, бирлаштирувчи тўқималар, мия, қон, тери, соч, жун ва шохлар асосан юқоримолекуляр оқсил моддалардан иборат (28-жадвал).

28-жадвал

Ҳайвонот оламидаги баъзи моддалар таркибидаги оқсиллар.

Модда	Оқсил	Қуруқ модда таркибидаги оқсил миқдори, %
Одамнинг мушак тўқималари	Миоген, миозин, глобулин	70-80
Мия	Албумин, глобулин, нейроглобулин	30-51
Қон	Албумин, глобулин, лецитин	45
Тери	Коллаген, эластин, албумин	93-98
Жун	Кератин	86-88
Сут	Казеин, албумин	24

Инсоният ҳайвонот оламининг хилма-хил маҳсулотларидан фойдаланади. Буларнинг энг муҳимлари-асосий таркиби оқсил бўлган озиқ-овқат маҳсулотлари (гўшт, баллиқ, сут), жун, табиий ипак ва чарм.

Ҳайвонлар ва ўсимликлар организмлари ҳаёт фаолиятида фосфат кислотасининг полиэфирлари ва N-рибозидлардан иборат юқоримолекуляр нуклеин кислоталар ниҳоятда муҳим рол ўйнайди. Нуклеин кислоталар оқсилларнинг биокимёвий синтезида иштирок этади. Дизоксирибонуклеин кислоталар билан биргаликда насл ўтказувчи сифатида хизмат қилади.

Бир вақтнинг ўзида карбонсувли ёки липидли компонентлар тутган, ёки нуклеин кислоталар билан боғланган

ва оқсил еки липидлар, еки, дам у, дам бу компонентларни тутган оқсиллар аралаш юқоримолекуляр бирикмалар дейлади ва улар организмда ниҳоятда муҳим функцияларни бажаради. Булар инсон ва ҳайвонлар организми қайси гуруҳга мансуб эканлигини ва микробларнинг ўзига хослигини белгилаб иммунитет ҳодисасида катта рол ўйнайди. Аралаш юқоримолекуляр бирикмалар организмнинг асаб ва бириктирувчи тўқималари ҳамда секретор суюқликлари таркибига киради ва асаб жараёнларини бошқаришда иштирок этади. Организм фаолиятини бошқарадиган баъзи фермент ва гормонлар ҳам аралаш юқоримолекуляр бирикмаларга киради.

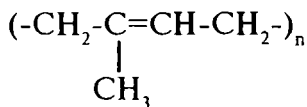
Шундай қилиб, ўсимлик ва ҳайвонот оламининг яшаш фаолияти юқоримолекуляр карбонсувлар ва оқсилларнинг ҳосил бўлиш, бир турдан иккинчи турга айланиш ҳамда парчаланиш жараёнидан иборат. Демак, ҳамма тирик организм юқоримолекуляр бирикмаларнинг ҳосил бўлиш ва ўзгариш жараёнлари билан чамбарчас боғлиқ. Табиатда олий карбонсувлар, оқсиллар ва нуклеин кислоталар каби тирик организм фаолиятида муҳим аҳамиятга эга бўлган органик моддалар йўқ даражада.

I БОБ. ЮҚОРИМОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР КИМЁСИНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ.

I-§. Юқоримолекуляр бирикмалар ва полимерлар тушунчаси

Юқоримолекуляр бирикмалар бу номни молекуляр мас-саларининг ниҳоятда катта эканлиги сабабли олганлар. Агар оддий қуйимолекуляр бирикмаларнинг молекуляр массалари камдан-кам ҳолларда бир неча юзга етса, юқоримолекуляр бирикмаларнинг молекуляр массалари эса, бир неча ўн ёки юз мингни, баъзи ҳолларда миллионларни ташкил қилади. Масалан, сувнинг молекуляр массаси 18, карбонат ангидридники-44, глюкозаники-180 бўлса, юқоримолекуляр бирикмалар синфига кирувчи табиий каучук молекуляр массаси $7 \cdot 10^4$ дан $2,5 \cdot 10^6$ гача бўлган қийматга тенг. Юқоримолекуляр бирикмаларнинг молекуляр массаси жуда катта бўлгани учун ҳам уларни макромолекулалар деб аталади. Бу атамани фанга биринчи бўлиб немис олими Штаудингер* киритган.

Кўпчилик юқоримолекуляр бирикмаларнинг макромолекулалари кўплаб марта такрорланадиган атамалар гуруҳи-бир хил элементар звенолардан тузилган. Масалан, целлюлоза $C_6H_{10}O_5$, табиий каучук C_5H_8 , поливинилхлорид C_2H_3Cl , полиэтилен оксиди C_2H_4O ва бошқалар ўзаро бири-бири билан кимёвий (ковалент) боғлар билан боғланган элементар звенолардан иборат. Шундан келиб чиққан ҳолда такрорий звенолардан, яъни дастлабки қуйимолекуляр бирикмалар қолдиқларининг бири-бири билан кимёвий боғлар орқали боғланишидан ҳосил бўлган юқоримолекуляр бирикмаларни полимерлар деб юритилади. Масалан:



*Штаудингер Герман (1881-1965), немис кимёгари. Нобел мукофоти соҳиби.

табий каучукнинг элементар звеноси изопрен бўлиб, унинг молекуляр массаси 68, полимер макромолекуласида шу звеноларнинг сони n -тадир. Полимер атамаси макромолекулалари нафақат бир хил структурали, балки икки ва ундан ортиқ хил элементар звенолардан тузилган юқоримолекуляр бирикмаларга ҳам тааллуқли. Полимер ҳосил қилган дастлабки қуйимолекуляр бирикма мономер деб аталади.

Қуйимолекуляр бирикмалардан юқоримолекуляр бирикмаларга ўтиш молекуляр массанинг миқдорий ўзгариши билан боғлиқ бўлган хоссаларнинг сифат ўзгаришларидир. Лекин молекула таркибига кирувчи атомлар сонига ёки молекуляр массага қараб қуйимолекуляр бирикмалар билан юқоримолекуляр бирикмалар орасига аниқ чегара қўйиб бўлмайди, чунки ҳар хил синф бирикмалари учун сифат ўзгаришлари молекуляр масса қийматига қараб бўлади. Масалан, танин (қанднинг мураккаб ҳосиласи) моддасининг молекуляр массаси 1000 га яқин бўлишига қарамасдан қуйимолекуляр бирикма ҳисобланади, лекин худди шу молекуляр массага эга бўлган парафинлар юқоримолекуляр бирикмаларнинг ҳамма хоссаларини намоён қилади.

Шундай қилиб, полимернинг массаси элементар звено молекуляр массасининг макромолекуладаги миқдори (сон) га кўпайтмаси билан ўлчанади:

$$M = m \cdot n$$

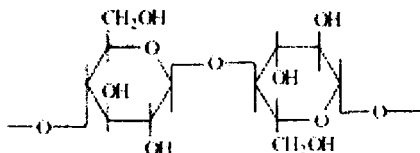
бу ерда: M —полимер молекуляр массаси; m —мономер (элементар звено) молекуляр массаси; n — макромолекуладаги элементар звенолар сони, буни полимерланиш даражаси деб аталади.

2-§. Табийй ва синтетик полимерлар

Муҳим табийй юқоримолекуляр бирикмаларга тирик мавжудотнинг асосий таркибий қисмини ташкил қилувчи оқсиллар киради. Улар ўсимликларда ҳам, асосан, буғдойда ва дуккаклилар уруғида кўп бўлади. Оқсил молекулалари пептид боғлари билан боғланган турли аминокислоталар қолдиқларидан ташкил топган, лекин бу аминокислоталарнинг бир-бири билан қандай тартибда боғланганлиги кўп оқсиллар учун номаълум. Макромолекулалари чизиқсимон тузилган оқсиллар бир-бири билан дисулфид гуруҳ-

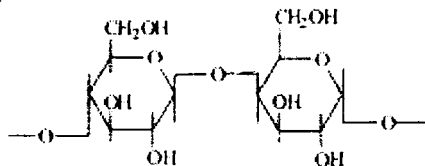
лар ёки водород боғлар билан боғланиши мумкин. Ҳар хил оқсилларнинг молекуляр массаси турли қийматларга эга бўлиб бир неча миллионга етиши мумкин. Целлюлоза ва крахмал каби табиатда ҳосил бўладиган бирикмаларга табиий юқоримолекуляр бирикмалар дейилади.

Целлюлоза-ўсимлик тўқималарининг асосий таркибий қисми бўлиб, масалан, пахта толасида целлюлоза миқдори 96-98% га етади. Целлюлоза макромолекуласи глюкоза қолдиқларидан тузилган:



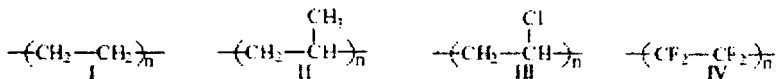
Целлюлоза макромолекуласидаги β -D-ангидроглюкозанинг пираноз цикллари бир-бирига нисбатан 180° га бурилганлиги схемадан кўриниб турибди. Унинг молекуляр массаси 500 мингдан бир неча миллионгача етади. Целлюлозанинг алоҳида макромолекулалари бир-бири билан водород боғлари орқали боғланганлиги сабабли у суюқланмайди ва эритувчиларнинг кўпчилигида эримайди.

Картошка ва шунга ўхшаш сабзавотларнинг асосий қисмини крахмал ташкил қилади. Крахмал эса қуйидаги тузилишга эга:



У икки полисахарид-амилоза ва амилопектиндан иборат. Амилоза-глюкоза қолдиқларидан иборат чизиқли полимер; унинг молекуляр массаси бир неча юз мингга етади. Амилопектин-тармоқланган полимер бўлиб, у ҳам глюкоза қолдиқларидан тузилган; унинг молекуляр массаси бир неча миллионга етиши мумкин. Турли мономерлардан кимёвий усул билан синтез қилинган полимерлар синтетик полимерлар дейилади.

Энг кўп тарқалган ва саноат учун муҳим бўлган синтетик полимерларга полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид ва политетрафторэтилен каби полимерлар киради.



Этиленни полимерлаб полиэтилен (I) олинади. Бу полимернинг молекулалари чизиқли бўлиб, баъзан унча катта бўлмаган тармоқларга ҳам эга бўлади. Полиэтилен молекуляр массаси 25.000-100.000 оралиғида бўлади. Уй ҳароратида у биронта ҳам эритувчида эримади. 110-120°C да юмшаб осон деформацияланади. Сувга барқарор, газ ва буғни ёмон ўтказганлиги сабабли озиқ-овқат маҳсулотларини ўровчи юпқа пардалар сифатида ҳам ишлатилади. Қувурлар, ёпқичлар ва суюқликларни сақлаш учун идишлар тайёрлашда ва саноатнинг кўп соҳаларида кенг ишлатилади.

Полипропилен (II) молекуляр массаси 60.000-200.000 оралиғида бўлади. Кислота, ишқор ва ёғлар таъсирига ҳатто юқори ҳароратда ҳам чидамли. Оддий ҳароратда ҳеч қандай эритувчида эримади. 164-170°C суюқланади. Полипропилен ўраш учун пардалар, идишлар ва қувурлар тайёрлашда ишлатилади. Ундан олинган толалар юқори мустаҳкамлиги билан ажралиб туради.

Поливинилхлорид (III) чизиқли ёки кам тармоқланган молекулалардан иборат бўлиб молекуляр массаси 18.000-30.000 атрофида бўлади. Поливинилхлорид асосида саноатда қаттиқ букилувчан винилпласт полимери ишлаб чиқарилади. Ундан пластмассалар, қувурлар, қурилиш материаллари, пардалар ва нисбатан юқори бўлмаган ҳароратларда ишлатиладиган аппаратлар қисмлари тайёрланади.

Политетрафторэтилен-тефлон (IV) 320-327°C да суюқландиган, ҳеч нарсада эримадиган ва кучли кислота, ишқор ва органик эритувчилар таъсирига ҳатто юқори ҳароратларда ҳам ўта кимёвий чидамли полимер. Кимёвий чидамли қувурлар, жўмрақлар, вентиллар ва подшипниклар тайёрлашда ишлатилади.

3-§. Юқоримолекуляр бирикмаларнинг қуйимолекуляр бирикмалардан асосий фарқлари

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг алоҳида хоссалари, яъни бу моддаларнинг қуйимолекуляр бирикмалардан фарқ

қилишига энг асосий сабаб улар макромолекулаларининг катта ўлчамга эгалигидир.

Кимёвий синфлаш нуқтаи назаридан юқоримолекуляр бирикмалар билан қуйимолекуляр бирикмалар орасида айтарлик фарқ йўқ. Юқоримолекуляр углеводородлар (каучук), галогенли ҳосилалар (поливинилхлорид), целлюлоза, крахмал, спиртлар, кислоталар, мураккаб эфирлар ва ҳ.к.лар ҳам шу синфларга оид бўлган қуйимолекуляр моддалар вакилларига хос бўлган кимёвий реакцияларга киришади, лекин полимерларнинг кимёвий хоссаларида ўзига хос хусусиятлари бор. Юқоримолекуляр бирикмалар қуйимолекуляр бирикмалардан физикавий хоссалари билан кескин фарқланади. Шу билан бир қаторда юқоримолекуляр бирикмаларни тадқиқ қилиш усуллари қуйимолекуляр бирикмаларга қўлланиладиган усулларга мутлақо ўхшамайди.

Ҳайдаш ва қайта кристаллаш каби кимёвий бирикмаларни ажратиб олиш ва тозалаш усулларини юқоримолекуляр моддаларга тадбиқ қилиб бўлмайди, чунки полимерлар жуда чуқур вакуумда ҳам буғланмайди, аммо парчаланиб кетиши мумкин. Полимерларнинг кристалланиши ҳам ўзига хос мураккаб жараёндр. Шу билан бир қаторда полимерларни уларга доимо йўлдош бўлган аралашмалардан тозаламай туриб макромолекулаларнинг тузилиши ва таркибини ўрганиб бўлмайди. «Кимёвий тоза» модда тушунчаси ҳам юқори ва қуйимолекуляр бирикмалар учун турли хил тадбиқ қилинади.

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг ҳатто суюлтирилган эритмалари ҳам қуйимолекуляр бирикмаларнинг концентранган эритмалари қовушқоқлигидан анча катта бўлган қовушқоқликка эга. Юқоримолекуляр бирикмалар қуйимолекуляр бирикмаларга қараганда анча секин эрийди ва эриш жараёни полимернинг аввало бўкиши орқали содир бўлади. Баъзи юқоримолекуляр бирикмалар ҳеч қандай эритувчида эримайди. Одатда полимер эритмасидан эритувчи буғлатиб юборилганда қуйимолекуляр бирикмаларда бўлгани каби кристаллар ҳосил бўлмай, ўрнига парда ҳосил бўлади. Полимерлар эритмаси ёки суюқланмасини жуда майда тешикчалар (фильера) дан босим остида ўтказиб толалар олиш мумкин.

Юқоримолекуляр бирикмалардан олинган парда, тола ва бошқа буюмлар алоҳида механик хоссалари билан ажра-

либ туради. Механик хоссалар макромолекуланинг ўлчами, букилувчанлиги, шакли, тузилиши ва ўзаро жойлашиш характери ва ҳароратга боғлиқ.

Полимерларда қуйимолекуляр бирикмалардаги каби функционал гуруҳлар бўлса ҳам, уларнинг кимёвий хоссаларида катта фарқ бор. Одатда юқоримолекуляр бирикмалар ўзига ўхшаш кўринишга эга бўлган қуйимолекуляр бирикмаларга қараганда кимёвий реакцияга жуда секин, баъзан тез киришади; кўпинча бирикиш, ўрин олиш ва узилиш реакциялари охиригача бормади. Баъзан асосий реакция билан бир қаторда функционал гуруҳлар характери ни ўзгартирувчи ва шу билан асосий жараёнга тўсқинлик қилувчи қўшимча реакциялар ҳам боради. Ниҳоят, юқоримолекуляр бирикмаларнинг муҳим хусусиятларидан бири, уларга жуда кам миқдордаги реагентлар таъсиридан ўз хоссаларини кескин ўзгартириш қобилиятига эгалигидир.

Полимерларнинг ҳосил бўлиши жараёнида макромолекулаларнинг ўлчамлари ҳар хил бўлади, яъни полимергомологик қатор ҳосил бўлади. Бошқача қилиб айтганда, полимерлар узунлиги ҳар хил, лекин кимёвий тузилиши ва таркиби бир хил бўлган полимергомологик макромолекулалар аралашмасидан иборат. Демак, полимер макромолекулалари бир хил звенолардан тузилган бўлиб, уларнинг полимерланиш даражаси ҳар хил бўлиши полидисперслик дейилади.

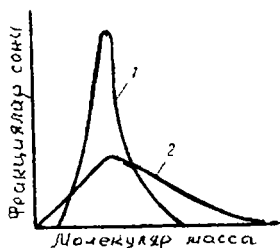
Юқоримолекуляр бирикмаларнинг полидисперслиги полимерларнинг бўкиши ва эришига, улар эритмаларининг хоссаларига, физик-механик ва бошқа хоссаларига таъсир қилади. Шунинг учун полидисперсликни аниқлаш, тартибга солиш катта амалий аҳамиятга эга.

Одатда полидисперсликни аниқлаш учун полимерлар фракцияланади. Фракциялаш деб полимерни ташкил этган ҳар хил узунликдаги полимергомологларга ажратишга айтилади. Фракциялаш усуллари полимерларнинг эрувчанлигига, эритмаси хоссаларига асосланган.

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг молекуляр массаси айни бирикманинг индивидуал хоссаларини белгиловчи доимий қиймат бўлмай, ўртача статистик қийматдир. Шунинг учун юқоримолекуляр бирикмалар кимёсига ўртача молекуляр масса тушунчаси киритилган.

Полимернинг полидисперслик даражаси фракциялар ўртача молекуляр массаларининг қийматлари билан белги-

ланади ва полимернинг молекуляр массаси бўйича тақсимланиш эгрлари билан ифодаланади. 71-расмда ўртача полимерланиш даражаси бир хил, лекин полидисперслиги ҳар хил икки полимернинг молекуляр массалар бўйича тақсимланиш графиги келтирилган. Бу ерда 1-эгри чизиқ билан ифодаланган полимер 2-эгри чизиқ билан ифодаланган полимерга қараганда молекуляр массаси бўйича бир жинсли.



71-расм. Молекуляр масса бўйича тақсимланиш эгрлари.

Демак, бирор усул билан полимер макромолекулаларининг ўлчамларини аниқлаш ҳар бир полимергомолог молекуляр массалари йиғиндисидан иборат бўлган ўртача қийматни топишга олиб келади:

$$\bar{M} = M_1 a_1 + M_2 a_2 + M_3 a_3 + \dots + M_x a_x$$

бу ерда \bar{M} — ўртача молекуляр масса; M_1, M_2, M_3, \dots — ҳар бир полимергомологнинг молекуляр массаси; a_1, a_2, a_3, \dots — полимергомологлар аралашмасидаги ҳар бир гомолог улуши.

Полимерланиш даражаси ҳар хил бўлган макромолекулаларнинг ҳосил бўлиши реакция механизмига бевосита боғлиқ, ҳатто табиий полимерлар ҳам (баъзи оқсиллардан ташқари) молекуляр массаси бўйича кўпжинсли бўлади. Шунинг учун полимерларнинг молекуляр массаси ўртача статистик қийматга эга. Ўртачалаштириш усулига қараб ўртача молекуляр масса бир неча хил бўлади. Амалда икки хил ўртача молекуляр массадан фойдаланиш кенг тарқалган:

1) Ўртача арифметик молекуляр масса; агар $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$ молекуляр массага эга бўлган макромолекулалар сони $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$ бўлса

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + N_3 \cdot M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots}$$

яъни

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{N_i}$$

бунда M_i -i звенодан иборат молекулаларнинг молекуляр массаси, N_i -i звенодан иборат молекулалар сони.

Ўртача арифметик молекуляр масса эриган заррачалар сонини «санаш» мумкин бўлган усуллар (макромолекула учларидаги функционал гуруҳларни, полимер эритмасининг осмотик босимини аниқлаш, криоскопик ва эбулиоскопик усуллар) билан аниқланади.

2) Ўртача вазний молекуляр масса

$$\bar{M}_w = M_1 \cdot X_1 + M_2 \cdot X_2 + M_3 \cdot X_3 + \dots$$

$$X_1 = \frac{N_1 M_1}{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots} = \frac{N_1 M_1}{\sum N_i M_i}$$

$$\bar{M}_w = M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum N_i M_i} + M_2 \frac{N_2 M_2}{\sum N_i M_i} + \dots$$

$$\text{яъни } \bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Бу ерда X_1 , X_2 , X_3 лар ҳар бир молекуляр массага тенг бўлган макромолекулаларнинг массавий улуши.

Ўртача вазний молекуляр масса нур ёйиш, вискозиметрик усуллар билан аниқланади.

Молекуляр масса бўйича бир жинсли бўлган полимерлар учун

$$\bar{M}_n = \bar{M}_w \quad \text{бўлади.}$$

Лекин, амалда бу тенглик деярли учрамайди. \bar{M}_w доим \bar{M}_n дан катта бўлади. Полимернинг молекуляр массасини ва макромолекулалар ўлчамини аниқлайдиган амалий усуллар полимер эритмалари бобида кўриб чиқилади.

4-§. Полимерларнинг синфланиши

Полимерни номлаш, одатда мономер номидан келиб чиқиб, унинг олдига «поли» қўшимчасини қўшиш билан амалга оширилади. Масалан, этиленнинг полимерланган маҳсулоти полиэтилен, стиролники-полистирол, метилметакрилатники-полиметилметакрилат деб аталади.

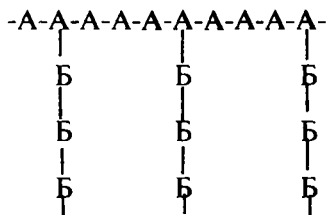
Мономер молекулалари бир-бири билан бирикиб чизикли, тармоқланган ва фазовий (тўрсимон) структурали макромолекулалар ҳосил қилади. 72-расмда чизикли (а), тармоқланган (б) ва тўрсимон (в) полимерларнинг тузилиши схематик тарзда кўрсатилган.



72-расм. Чизикли(а), тармоқланган(б), тўрсимон(в) полимерлар тузилишининг схематик кўриниши.

Чизикли полимерлар юқори даражадаги асимметрияли узун макромолекулалардан иборат. Целлюлоза, табиий каучук, баъзи оқсиллар (казеин), амилоза (крахмалнинг таркибий қисми) ва жуда кўп синтетик юқоримолекуляр бирикмалар чизикли полимерларга мисол бўлаолади.

Тармоқланган полимерлар ён тармоқларга эга бўлган узун занжирли макромолекулалардан иборат. Ён тармоқлар сони ва узунлиги ҳар хил бўлиши мумкин. Тармоқланган полимерларга амилопектин (крахмалнинг бошқа таркибий қисми), гликоген ва баъзи бошқа табиий полимерлар мисол бўлаолади. Тармоқланган полимерларни синтез йўли билан олиш катта аҳамиятга эга. Синтез қилиш жараёнида маълум таркибдаги чизикли полимерга иккинчи хил таркибли мономерни «пайванд» қилиб тармоқланган синтетик полимер олиш мумкин.



Бундай тузилишга эга бўлган полимерлар пайвандли полимерлар ёки пайвандли сополимерлар деб аталади.

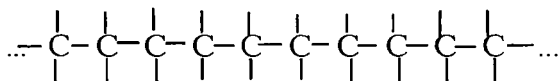
Тўрсимон полимерлар бир-бири билан кимёвий боғлар орқали кўндаланг боғланган макромолекуляр занжирлардан иборат бўлади. Тўрсимон уч ўлчамли полимерларни

фазовий полимерлар (72-расм, в) деб ҳам юритилади. Бунга табиий полимерлардан жунни ва синтетик полимерлардан резинани мисол тариқасида келтириш мумкин.

Ҳамма юқоримолекуляр бирикмалар келиб чиқишига қараб синтетик (қуйимолекуляр бирикмалардан синтез қилиб олинади), табиий (табиатда ҳосил бўлади) ва сунъий (табиий полимерларни кимёвий модификациялаш орқали ажратиб олинади) полимерларга бўлинади. Булардан ташқари, биологик фаол бўлган (оқсиллар, нуклеин кислоталар, баъзи полисахаридлар ва бир қатор аралаш полимерлар) алоҳида биологик полимерлар ёки биополимерлар гуруҳига ажратилади.

Асосий занжирнинг кимёвий тузилишига қараб юқоримолекуляр бирикмалар бирнеча катта гуруҳларга бўлинади.

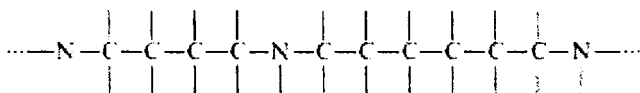
1. Асосий занжири бир хил атомлардан ташкил топган бўлса гомозанжирли полимерлар дейилади. Масалан, углеводород атомларидан тузилган юқоримолекуляр бирикмалар карбозанжирли полимерлар деб аталади.



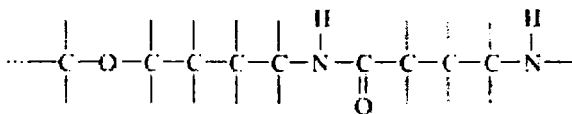
Асосий занжирдаги углеводород атомлари ёнбош гуруҳи сифатида водород ёки бошқа атомлар, турли хил гуруҳлар бўлиши мумкин.

Табиий органик полимерлардан карбозанжирли юқоримолекуляр бирикмаларга табиий каучукни, синтетик карбозанжирли бирикмаларга полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид каби полимерларни мисол сифатида келтириш мумкин. Карбозанжирли полимерларнинг асосий занжири тўйинган ва тўйинмаган кимёвий боғлардан иборат бўлади.

2. Асосий занжири икки ва ундан ортиқ ҳар хил элементлардан, масалан, углеводород ва кислороддан, углеводород ва азотдан, углеводород ва олтингургуртдан, кремний ва кислороддан ва ҳ.к.лардан тузилган юқоримолекуляр бирикмалар гетерозанжирли полимерлар синфини ташкил қилади. Бундай полимерларнинг асосий занжирини қуйидагича ифодалаш мумкин:



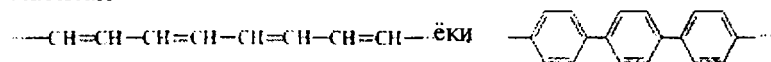
ёки



Гетерозанжирли полимерларга органик ва анорганик юқоримолекуляр бирикмалар вакилларини киритиш мумкин.

Органик гетерозанжирли полимерларга оқсиллар, нуклеин кислоталар, полисахаридлар, лигнин ва бошқа табиий юқоримолекуляр бирикмалар, синтетик полимерлардан-полиамидлар, оддий ва мураккаб полиэфирлар, полиуретанлар, полиалкиленсулфидлар ва бошқаларни киритиш мумкин.

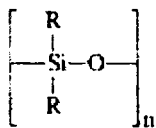
3. Қўшбоғ тутган ва оддий боғ кетма-кет келган, яъни конъюгирланган занжирли юқоримолекуляр бирикмалар, масалан:



Бундай полимерларга ҳам карбозанжирли, ҳам гетерозанжирли полимерларнинг баъзибир вакилларини киритиш мумкин.

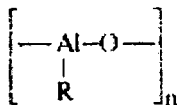
4. Асосий занжири анорганик элементлардан тузилган полимерлар анорганик полимерлар дейилади. Бундай полимерлар элементорганик юқоримолекуляр бирикмаларга (ён занжирда органик радикаллар тутган) ва тўлиқ анорганик полимерларга бўлинади.

Элементорганик полимерларга қуйидагиларни мисол қилиб келтириш мумкин: полисилоксанлар



R-алкил, фенил, нитрил, галоидалкил.

Полиалюмоксанлар



полифосфатлар полиарсенатлар

Анорганик полимерларга эса: полифосфатлар ва полиарсенатларни мисол сифатида кўрсатиш мумкин.

Саволлар ва машқлар.

- 1 Қандай моддалар юқоримолекуляр бирикмалар дейилади?
- 2 Юқоримолекуляр бирикмаларнинг ўсимликлар ва тирик организмдаги роли нимадан иборат?
- 3 Юқоримолекуляр бирикмалар қуйимолекуляр моддалардан қандай фарқланади?
- 4 Полимерланиш даражаси нима?
- 5 Табиий ва синтетик полимерларга мисоллар келтиринг.
- 6 Полимер молекуляр массаси қандай тавсифланади? Ўртача арифметик, ўртача вазний молекуляр массалар нима?
- 7 Полимерлардаги полидисперсликни тавсифланг.
- 8 Полимерлар қандай синфланади? Чизиқли, тармоқланган ва тўрсимон полимерларга мисоллар келтиринг.
- 9 Стиролни полимерлаш натижасида ўртача молекуляр массаси 100.000 бўлган полимер ҳосил бўлган. Полистиролнинг полимерланиш даражасини ҳисобланг.
10. Агар полиэтиленнинг полимерланиш даражаси 1650 бўлса, полимернинг молекуляр массаси қанча бўлади?

II БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ УСУЛЛАРИ

Полимерларни синтез қилиш усуллари асосан, уч гуруҳга:

1. Полимерланиш реакциялари;
2. Поликонденсатланиш реакциялари;
3. Полимер макромолекуласидаги кимёвий реакцияларга бўлиш мумкин.

1-§. Полимерланиш реакциялари

Юқоримолекуляр бирикмаларни синтез қилиш учун табиий ёки синтетик қуйимолекуляр моддалардан фойдаланилади. Бундай қуйимолекуляр бирикмалар мономерлар деб аталади.

Элементар таркибда ўзгаришсиз ва қўшимча маҳсулотлар ажралиб чиқмасдан бир нечта молекула (мономер) нинг бирикиш реакциясини полимерланиш дейилади.

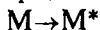
Полимерланиш реакцияси занжирли ва босқичли механизмларда боради.

Занжирли полимерланиш. Занжирли полимерланиш назарияси Н.Н.Семенов* кашф қилган занжирли реакциялар асосида С.С.Медведев** ва бошқа олимлар томонидан ишлаб чиқилган.

Полимерланиш реакциясига таркибида қўшбоғ тутган бирикмалар (этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, стирол $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ва бошқалар) учрайди. Шу билан бир қаторда таркибида қўшбоғ бўлмаган баъзибир мономерлардан ҳам полимерлар олинади (масалан, формалдегид, этиленоксид, капролактама ва ҳ.к.).

Занжирли полимерланиш жараёни учта асосий босқичдан иборат:

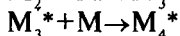
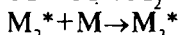
1 Мономер молекулаларидан фаол марказ ҳосил қилиш:



*Семёнов Николай Николаевич (1896-1986), рус олими, икки марта Нобел мукофоти совриндори.

**Медведев Сергей Сергеевич (1891-1970), рус олими.

2. Занжир ўсиши (ривожланиши):



.....

$M_{n-1}^* + M \rightarrow M_n^*$ (полимернинг фаол марказли ўсувчи занжири).

3. Занжир узилиши:

$M_n^* \rightarrow M_n$ (полимернинг ўсишдан тўхтаган макромолекуласи).

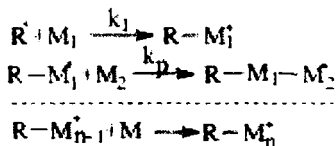
Занжирли полимерланиш реакциясида фаол марказ сифатида эркин радикал ёки ион бўлиши мумкин.

2-§. Радикал полимерланиш

Радикал полимерланишда бирон физикавий ёки кимёвий таъсирдан эркин радикал ҳосил бўлади:



Мономер молекуласини иницирлаш (фаол марказ ҳосил қилиш) жараёни, яъни уни бирламчи радикалга айлантириш энергия талаб қилади. Бу жараён иссиқлик, ёруғлик, ионланувчи нурланиш (α -, β -, γ -нурлар) ҳамда реакция системасига ташқаридан эркин радикаллар ёки осонлик билан эркин радикалларга парчаланувчи моддалар (инициаторлар) киритиш билан амалга оширилади. Эркин радикаллар ҳосил қилиш усулига кўра термик, фотохимёвий, радиацион полимерланиш ва кимёвий инициаторлар таъсирида полимерланиш деб юритилади. Бу усуллар ёрдамида ҳосил бўлган радикал бирламчи радикал деб аталади ва у мономер молекуласидаги қўшбоғ билан таъсирлашиб мономернинг бошқа молекулалари билан янги радикал ҳосил қилади ҳамда шу билан занжир ўсиши ривожланади.

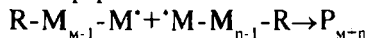


k_1 -бирламчи радикал билан мономер таъсирлашиш тезлик константаси;

k_p -ривожланиш реакциясининг тезлик константаси.

Бу реакциялар натижасида ҳосил бўлган макрорадикаллар орқали занжирнинг узилиши, асосан икки ўсаётган занжирлар рекомбиланиши ёки диспропорцияланиши натижасида содир бўлади.

Макрорадикаллар рекомбиланиш схемаси:



Макрорадикаллар диспропорцияланиш схемаси:

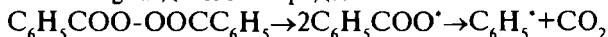


Термик полимерланиш-иссиқлик таъсирида молекула қўзғатилиши билан борадиган полимерланиш реакцияси. Полимерланишнинг бу хили катта аҳамиятга эга, чунки полимерланиш реакцияси амалда кўпинча қиздириш билан олиб борилади, аммо фақат мономернинг ўзини қиздириш билан полимерлаш анча қийин, шунинг учун одатда бу жараён каталитик моддалар, масалан, ҳаво кислороди иштирокида яхши амалга ошади.

Фотокимёвий полимерланиш-ёруғлик энергиясини ютиш ҳисобига молекула қўзғолиб полимерланиш амалга ошадиган реакция. Ёруғлик кванти тўғридан-тўғри ютилиши ҳисобига фотокимёвий полимерланиш иницирлаш усуллари билан бормаидиган ҳароратларда ҳам яхши боради.

Радиацион полимерланиш-ионлангирувчи нурлар таъсирида молекула қўзғолган ҳолатга ўтиши (эркин радикаллар ҳосил бўлиши) билан борадиган полимерланиш реакцияси.

Кимёвий инициаторлар таъсирида борадиган полимерланиш-қиздирганда эркин радикалларга парчаланиб мономердан фаол марказ ҳосил қилиш билан борадиган полимерланиш реакцияси бўлиб полимер синтез қилишнинг кенг тарқалган усулларида ҳисобланади. Бундай моддалар қаторига анорганик ва органик пероксидлар (водород пероксиди, бензоил пероксиди), гидропероксидлар, диазобирикмалар ва бошқаларни киритиш мумкин. Энг кўп ишлатиладиган инициаторлар-бензоил пероксиди билан азоизо-мой кислотасининг динитрили бўлиб қиздирганда (60-70°C) осонлик билан иккита эркин радикал ҳосил қилиб парчаланadi, масалан бензоил пероксиди иштирокида полимерланиш қуйидагича боради:



Бу радикал иштирокида ҳам худди юқоридегидек жа-
раён содир бўлади.

Ҳароратнинг таъсири. Полимерланиш реакциялари учун
фаолланишнинг умумий энергияси қуйидаги формула би-
лан аниқланади:

$$E = \frac{1}{2} E_{ин} + (E_p - \frac{1}{2} E_{y1}) \quad (3.1)$$

бу ерда E -фаолланишнинг умумий энергияси, $E_{ин}$ —ини-
цирлаш реакциясининг фаолланиш энергияси, E_p —ўсиш
(ривожланиш) реакциясининг фаолланиш энергияси, E_{y1} —
узилиш реакциясининг фаолланиш энергияси.

Кўпчилик мономерлар учун $E_p = 17-34$ кЖ/мол, $E_{y1} = 12-21$ кЖ/мол, $E_p - E_{y1}/2 = 18,8-23$ кЖ/мол. Агар $E_{ин} = 83,8-125,7$ кЖ/мол (бензоил пероксиди ва азобирикмалар билан ини-
цирланганда кўпинча кузатиладиган фаолланиш энергияси-
нинг қиймати) деб олсак, $E = 84$ кЖ/мол бўлади. Демак, ҳаро-
ратни ҳар 10°C оширганда реакция 2-3 марта тезлашади.

$E_{ин}$ нинг қиймати E_p ва E_{y1} га нисбатан катта бўлгани
сабабли, ҳароратнинг кўтарилиши асосан иницирлаш ре-
акциясига таъсир қилади.

Инициатор таъсири. Битта мономернинг полимерлани-
шига ҳар хил инициатор турлича таъсир қилганидек, бит-
та инициатор ҳар хил мономерга турлича таъсир қилади.
Масалан, бутадиедн, стирол ва акрилонитрилнинг 1% ли
бензоил пероксиди иштирокида полимерланиш тезлиги
бир-бирига нисбатан 1:500:100.000, 1%ли диазоаминобен-
зол иштирокида эса 1:3:25 бўлади.

Инициатор миқдорининг ортиши полимерланиш тез-
лигини кескин ошириб юборади, бу эса ўз навбатида ҳосил
бўладиган полимер молекуляр массасининг камайишига
олиб келади. Полимерланишнинг умумий тезлиги реакци-
янинг бошланғич босқичида инициатор концентрацияси-
нинг квадрат илдизига мутаносиб, яъни

$$V = k \sqrt{I} \text{ ёки } V = kI^{0,5} \quad (3.2)$$

бу ерда, V —полимерланиш тезлиги; k —реакциянинг тез-
лик константаси ва $[I]$ -инициатор концентрацияси.

Бундай ҳолат полимерланиш реакцияси радикал меха-
низм бўйича боришини ва занжир узилиши икки радикал-

нинг ўзаро таъсири (бимолекуляр узилиш) орқали содир бўлишини кўрсатади.

Мономер концентрациясининг таъсири. Ҳар қандай кимёвий реакцияларда бўладигани каби полимерланиш реакциясида ҳам мономер концентрациясининг камайиши реакция тезлигининг камайишига олиб келади. Полимерланиш реакциясининг умумий тезлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$V = k[I]^{0,5}[M]$$

У ҳолда

$$V = V_{ин}^{0,5} \cdot \frac{k_p}{k_{yz}^{0,5}} [M] \quad (3.3)$$

бу ерда, $V_{ин}$ —иницирлаш реакцияси тезлиги; k_p —ривожланиш (ўсиш) реакцияси тезлик константаси; k_{yz} —узилиш реакцияси тезлик константаси ва $[M]$ —мономер концентрацияси. Бу тенглама эритувчи таъсири бўлмаган вақтдаги полимерланиш бошланғич тезлигининг мономер концентрациясига боғлиқлигини кўрсатади. Кўпчилик ҳолларда полимерланиш тезлигининг мономер концентрациясига боғлиқлиги қуйидаги эмпирик тенглама билан ифодаланади.

$$V = k[M] \quad (3.4)$$

Шундай қилиб, полимерланиш реакциясининг бошланғич босқичдаги умумий тезлиги инициатор концентрациясининг 0,5 ва мономер концентрациясининг биринчи даражасига мутаносиб экан.

Босимнинг таъсири. Полимерланиш реакцияси олатла ҳажм камайиши билан боради, чунки ҳосил бўлган полимер зичлиги мономер зичлигидан катта бўлади. Демак, босим ортиши радикал полимерланиш тезлигини ҳам, ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массасини ҳам орттириши лозим. Кўпчилик мономерлар суюқлик бўлгани учун жуда кам сиқилади. Ўзаро таъсирлашаётган заррачаларнинг эркин ҳаракати қисқариши туфайли нафақат ўсаётган радикал ва мономер молекулалари орасидаги тўқнашувлар, ҳатто макромолекулалараро тўқнашувлар ҳам тезлашади. Бундан, босимнинг ортиши занжир ўсиш ва узилиш реакцияларини бир хилда тезлатишини кутиш мумкин, аммо молекулаларнинг яқинлашуви бир вақтнинг ўзида системанинг

қовушқоқлигини ҳам оширади, бунинг натижасида таъсирлашаётган заррачаларнинг диффузия тезлиги камаяди. Бу албатта, кам ҳаракатланувчи йирик радикалларга тегишли. Бунинг оқибатида макрорадикалларнинг реакцион қобилиятли учларининг тўқнашувлар сонига боғлиқ бўлган узилиш тезлиги босимнинг кўтарилиши билан нафақат ортади, балки ҳатто камаяди. Бу, албатта, молекуляр массанинг ортишига олиб келади. Бунга газсимон мономерлар (этилен, пропилен, винилхлорид ва ҳ.к.) ни юқори босимда саноат миқёсида полимерлаш яққол мисол бўла олади. Жумладан, Қашқадарё вилоятидаги Шўртон газ-конденсат комплексида этилен ва уни полимерлаб полиэтилен олиш шунга асосланган.

Хулоса қилиб шуни айтиш лозимки, жуда юқори босимларда полимерлар олиш саноатда кенг миқёсда қўлланилади. Оддий босимларда полимерланмайдиган баъзи мономерлар юқори босимларда катта миқдорда маҳсулот ҳосил қилиш билан полимерланади.

3-§. Сополимерланиш реакциялари

Полимер макромолекуласи фақат бир хил мономер звеноларидан ташкил топган бўлса гомополимер дейилади. Икки ва ундан ортиқ мономерларнинг биргаликдаги полимерланишидан ҳосил бўладиган полимерлар сополимерлар деб аталади. Сополимер макромолекулалари таркибида реакцион аралашмадаги ҳамма мономер қолдиқлари бўлади. Икки мономернинг сополимерланиш жараёнини умумий ҳолда қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

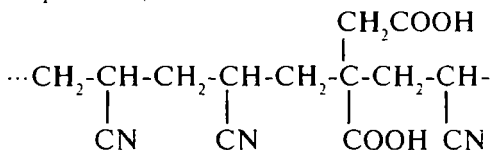


Ҳар хил мономерлар ва уларнинг реакцион аралашмадаги таркибини ўзгартириб сополимернинг таркибини ва хоссаларини турлича қилиб олиш мумкин.

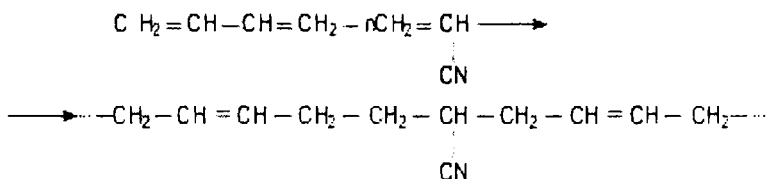
Кўпчилик сополимерлар макромолекулалари статистик (тартибсиз) тузилишга эга, улардаги ҳар хил элементар звеноларнинг кетма-кетлиги тартибсиз жойлашган.

Сополимерлаш реакцияси катта амалий аҳамиятга эга, чунки бу реакция орқали юқори молекуляр бирикма хоссаларини кенг миқёсда ўзгартириш мумкин. Масалан, полиакрилонитрил толаси хоссалари жиҳатидан жунга яқин,

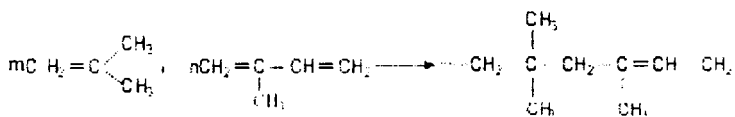
аммо ёмон бўялади. Ўзбекистонда «Навоий азот» кимё ишлаб чиқариш бирлашмасида акрилнитрилни итакон кислотаси (2%) билан сополимерлаб бўёвчи моддаларга мойил бўлган сополимер олинади:



Сополимерланиш синтетик каучук ишлаб чиқариш саноатида кенг қўлланилади. Бутадиенни акрилнитрил билан сополимерлаб мой ва бензинга чидамли бутадиен-нитрил каучуги СКН олинади:



Изобутиленни оз миқдордаги изопрен билан сополимерлаб юқори даражада газ ўтказмаслик (герметик) хусусиятига эга бўлган бутилкаучук олинади:

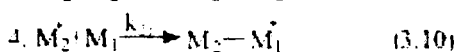
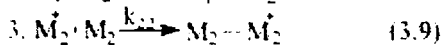
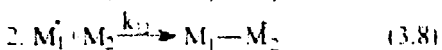
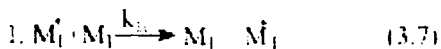


Сополимерланиш жараёни реакцияда бир нечта мономер иштирок этиши сабабли анча мураккаблашади. Икки мономернинг сополимерланишида занжир ўсиши камида тўртта йўл билан боради; чунки иницирлаш реакциясида иккала мономер молекулаларидан радикаллар ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган бу ҳар бир мономер радикали ҳам ўзининг, ҳам бошқа (бегона) мономернинг молекулалари би-

лан таъсирлашади; у ёки бу элементар реакциянинг содир бўлиш эҳтимоллиги тезлик константаларига боғлиқ;



бу ерда, k_{11} , k_{12} , k_{22} , k_{21} — мазкур реакцияларнинг тезлик константалари. Одатда M_1 ва M_2 мономерларнинг реакция он қобилияти ҳар хил бўлади, шунинг учун юқоридаги тўрттала реакция турли тезликларда боради. M_1 ва M_2 ларнинг сополимерланиш жараёнидаги реакцияга киришиш тезликлари қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (3.11)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (3.12)$$

Фаол марказлар ҳосил бўлиш тезлиги уларнинг сарф бўлиш тезлигига тенг бўлганда, яъни стационар ҳолатда, (3.13) ифодани назарда тутиб

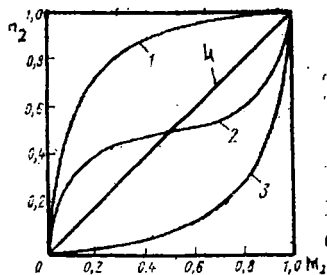
$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (3.13)$$

(3.11) тенгламани (3.12) га бўлиб, олинган ифодага (3.13) тенгламадан $[M_1^*]$ ёки $[M_2^*]$ нинг қийматини қўйсақ, сополимер таркибининг дифференциал тенгламаси ҳосил бўлади:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3.14)$$

бу ерда $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ ва $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$

r_1 ва r_2 константалар радикал билан мономер таъсирлашининг тезлик константалари нисбатларини ифодалайди ва улар сополимерланиш константалари ёки мономерларнинг нисбий фаоллиги дейилади. r_1 ва r_2 константаларини



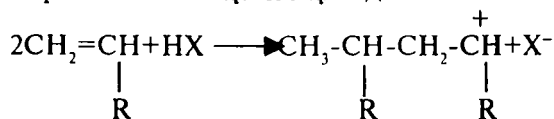
73-расм. Сополимер таркибининг мономерлар аралашмаси дастлабки таркибига боғлиқлиги: 1- $r_1 > 1$; $r_1 < 1$; 2- $r_1 = r_2 = 0,14$; 3- $r_1 > 1$; $r_2 < 1,0$; 4- $r_1 = r_2 = 1,0$

бўлган сополимер таркибида M_2 миқдори, дастлабки аралашма таркиби қандай бўлишидан қатъий назар, кўп бўлади (73-расм, 1-эгри чизик). Агар бунинг акси, M_1 мономер M_2 мономердан (яъни $r_1 > 1$, $r_2 < 1$) фаол бўлса, у ҳолда сополимер таркибида M_1 кўп бўлади (73-расм, 3-эгри чизик). $r_1 = r_2 = 1$ бўлса, сополимер таркиби мономер аралашмасининг таркибига мос келади (73-расм, 4-тўғри чизик) ва $r_1 < 1$ ва $r_2 < 1$ бўлса, эгри чизик бурилиш нуқтасигача сополимер таркибида M_2 , бу нуқтадан кейин эса M_1 кўп бўлади. Бу нуқта «азеотроп» нуқта, сополимер эса «азеотроп» сополимер дейилиб, сополимер таркиби мономер аралашмаси таркибига тўғри келади.

4-§. Ионли полимерланиш

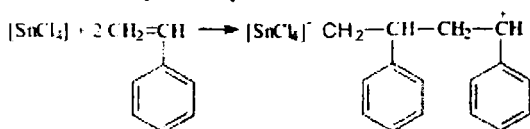
Ионли полимерланиш катализаторлар иштирокида боради. Инициаторларга қарши ўлароқ, улар полимерланиш жараёнида сарflanмайди ва полимер таркибига кирмайди. Жуфтлашмаган электроннинг занжир узра узатилиши билан борадиган радикал полимерланишдан фарқ қилган ҳолда ионли полимерланиш карбоний иони ёки карбанион ҳосил бўлиши билан боради. Бунда мусбат ёки манфий заряд занжирга узатилади ва шунга кўра катион ва анион полимерланиш деб номланади. Катион механизмда борадиган реакцияларга электрондонор мономерлар электро-

накцептор характерли катализаторлар ёрдамида учрайди. Шунинг учун катион полимерланиш реакциялари кислоталар ва Фредел-Крафтс катализаторлари (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 ва ҳ.к.) иштирокида кетади. Бу катализаторлар электронакцепторлар бўлиб мономер молекуласи билан бириккан карбоний иони ҳосил қилади:

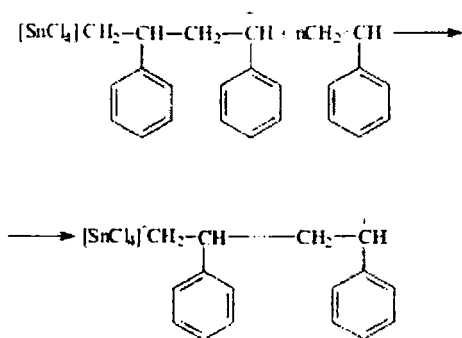


Ҳосил бўлган карбоний иони мономер молекуласи билан таъсирлашиб занжир ўсишини бошлаб беради, яъни ҳар бир таъсирлашиш мусбат заряднинг занжир бўйича узатилиши ва молекуляр массасининг ортишига олиб келади. Занжир узилиши битта протон ажралиб чиқиши билан боради.

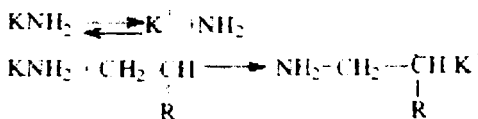
Винил мономерларининг металл галогенидлари таъсирида полимерланиш реакциялари механизмини стиролни қалай тўрт хлорид иштирокида полимерланиши мисолида кўриш мумкин. Стирол қалай тўрт хлорид билан таъсирлашиб аввал комплекс ҳосил қилади ва бу комплекс стиролнинг навбатдаги молекуласи билан бирикиб фаол марказ-карбоний ионини ҳосил қилади:



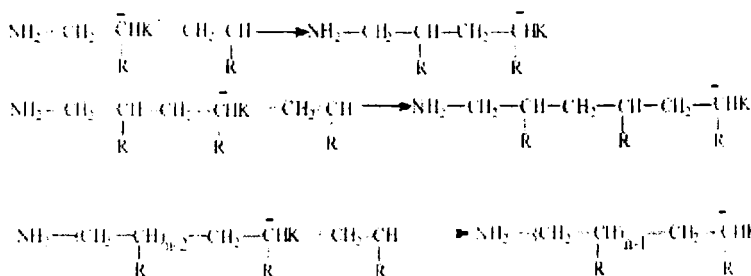
Занжир ўсиш реакцияси мономер молекуласининг бирикиши натижасида карбоний ионининг занжир охирига кўчиши билан боради:



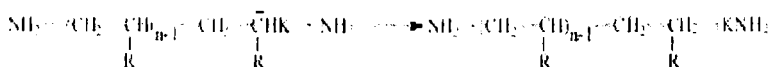
1. Фаол марказнинг ҳосил бўлиши:



2. Занжир ўсиши:



3. Занжир узилиши:

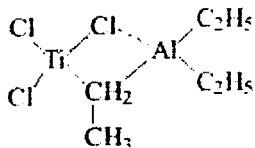


Демак, ҳосил бўлган полимернинг ҳар бир молекуласи битта NH_2 гуруҳ тугади. Ҳақиқатан ҳам, стиролни шу катализатор иштирокида полимерлаганда ҳар бир макромолекулага биттадан NH_2 гуруҳ тўғри келиши тажрибада исботлаб берилган. Бунда полимер молекуляр массаси катализатор концентрациясига боғлиқ бўлмай, фақат мономер концентрациясига мутаносиб бўлади. Полимерланиш ҳароратининг кўтарилиши билан полимернинг молекуляр массаси камаяди.

Полимерлар ишлаб чиқариш саноатида ионли полимерлаш усулидан кенг миқёсда фойдаланилади. Бунда ишлатилаётган катализаторнинг аҳамияти жуда катта бўлади. Катализаторлар ичида Циглер-Натта* комплекс катализаторлари анион-координацион полимерлаш жараёнида кенг миқёсда ишлатилади. Циглер-Натта катализаторлари таркибига I-III гуруҳ металлорганик бирикмалари ва IV-VII гуруҳнинг ўзгарувчан валентли хлоридлари киради. Булардан алюминийнинг металлорганик бирикмалари ва титан

*Циглер Карл (1898-1973) немис кимёгари, Натта Жулио (1903-1979) Италия кимёгари; Нобел мукофоти совриндорлари.

хлоридлари кўп ишлатилади. Саноатда полипропилен ишлаб чиқаришда ишлатиладиган $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ва TiCl_4 дан иборат катализатор қуйидаги тузилишга эга:



Циглер-Натта усулининг ютуғи шундаки, бунда ҳосил бўладиган полимернинг ўртача молекуляр массасини жуда кенг оралиқда ўзгартириш мумкин. Бунга триэтилалюминий ва титан хлориди нисбатини ўзгартириш ва бошқа алкилметалларни қўшиш билан эришилади.

5-§. Полимерланиш реакцияларининг амалий усуллари

Полимерга қўйиладиган талаб, уни қайта ишлаш ва нима мақсадда ишлатилишига қараб полимерланишнинг қуйидаги амалий усулларидан фойдаланилади: 1) массада ёки блокда полимерлаш; 2) эритмада полимерлаш; 3) эмулсияда полимерлаш; 4) қаттиқ фазада полимерлаш.

1) Массада ёки блокда полимерлаш. Бу усулда полимерлаш учун инициаторни мономерда эритиб керакли шаклдаги идишга қўйилади ва маълум ҳароратда қиздирилади; зарурат бўлган ҳолда реакцион аралашмага регулятор ва пластификатор қўшилиши мумкин. Тайёр полимер реакция амалга оширилган идиш шаклида бўлади. Бу усул билан шаффоф полимерлар, масалан, органик шиша каби полимерлар олинадилар ва соддалиги билан бошқа усуллардан фарқ қилади.

Блокда полимерлашдан асосан техникада полиметакрилатлар, полистирол, поливинилацетат ва бошқа полимерларни олишда фойдаланилади.

2) Эритмада полимерлаш-икки усулда олиб борилиши мумкин: эритувчида мономер ҳам, полимер ҳам эриганида (гомоген полимерланиш) ва фақат мономер эриб, ҳосил бўлаган полимер эса чўкмага тушганида (гетероген полимерланиш).

Биринчи ҳолда бевосита тайёр маҳсулот сифатида ишлатиладиган полимер эритмаси (лок, елим ёки матога

шимдирилувчи) олинади. Бу усул полимерни эритма ҳолида кимёвий қайта ишлаш учун жуда қулай ҳисобланади.

Иккинчи ҳол эса (гетероген полимерлаш) нисбатан юқоримолекуляр маҳсулот олиш имконини беради. Ҳосил бўлган полимерни реакцион аралашмадан ажратиб олиш жуда қулай бўлгани учун саноатда кенг ишлатилади.

3) Эмулсияда полимерлаш. Полимерлашнинг асосий техник усуллари эмулсияда ва суспензияда амалга ошириш бўлиб, эритмада полимерлашнинг қатор афзалликларини сақлаб қолган ҳолда камчиликлардан ҳолидир. Эритмада полимерланганда жараён охирлаши билан системанинг қовушқоқлиги жуда ортиб кетади ва реакцион аралашмани аралаштириш қийинлашади. Эмулсияда ва суспензияда полимерлаганда система реакция охиригача деярли дастлабки суюқлигини сақлаб қолади.

Эмулсияда полимерлаш мономер ҳам, полимер ҳам эримайдиган суюқликда (одатда, сувда) амалга оширилади. Мономер диспергирланади ва эмулсия кўринишида полимерланади. Реакция маҳсулоти оддий усуллар билан коагулланидиган полимер эритмаси сифатида ҳосил бўлади. Бундай коллоид эритмалар табиий каучук латексига ўхшаш бўлгани учун синтетик латекслар дейилади. Мономернинг эмулсияланишини осонлаштириш ва латекснинг агрегатив барқарорлигини ошириш учун реакцион аралашмага маълум эмулгаторлар (ёғ кислоталарининг тузлари, совун, органик сулфоқислоталар тузлари, синтетик ювувчи воситалар ёки бошқа сирт-фаол моддалар) қўшилади.

Суспензияда полимерлаш ҳам худди эмулсияда полимерлаш каби мономерни сув билан аралаштириб олиб борилади, аммо бунда эмулгаторлар ўрнига поливинил спирти, полиакрил кислотаси, крахмал каби гидрофил полимерлар билан бир қаторда алюминий оксиди, талк ва бошқа стабилизаторлар ишлатилади.

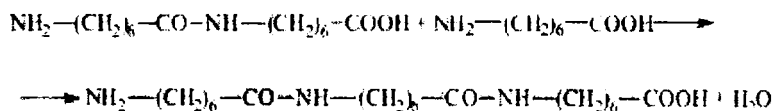
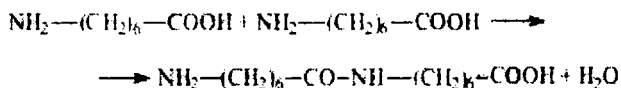
Одатда инициаторлар мономерда эригани сабабли полимерланиш томчи ичида шарсимон заррачалар (мунчоқ, дона-дона) ҳосил қилиш билан боради. Шунинг учун ҳам бу усул мунчоқли полимерланиш деб аталади.

4) Қаттиқ фазада полимерлаш. Бу усул одатдаги шароитларда қаттиқ (кристалл) мономерлар (масалан, акриламид) учун алоҳида аҳамиятга эга. Кристалл кўринишдаги

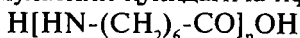
мономерларни полимерлашнинг радиацион (кристалл ҳажмида) ва фотохимёвий (кристалл сиртида) усуллари кенг тарқалган. Реакция шароитга қараб радикал ёки ионли механизмда бориши мумкин.

6-§. Поликонденсатланиш

Бирдан ортиқ функционал гуруҳли молекулаларнинг сув, спирт, аммиак, водород хлорид каби оддий моддалар ажраб чиқиши билан содир бўладиган бирикиш реакцияси натижасида полимер ҳосил бўлишига поликонденсатланиш дейилади. Поликонденсатланиш реакцияси орқали олинган полимер элементар звеносининг таркиби полимерланиш маҳсулотларидан фарқ қилиб, дастлабки моддалар элементар таркибига мос келмайди. Масалан, аминоксант кислотасини қиздириш натижасида ҳосил бўладиган полимер оддий модда (сув) ажраб чиқиши билан борадиган реакция туфайли вужудга келади. Бунда мономер молекуласи таркибидаги карбоксил ва аминогруҳларнинг қўшни молекулаларнинг ҳудди шу функционал гуруҳлар билан таъсирлашиши натижасида полимер макромолекуласи ҳосил бўлади:



Бундай полимернинг қайтариладиган структуравий элементи бўлиб дастлабки аминокислотанинг таркибига мос келмайдиган $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$ звено хизмат қилади. Полимернинг умумий формуласини қуйидагича ифодалаш мумкин:

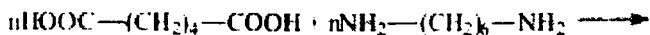


Поликонденсатланиш реакцияси туфайли ҳосил бўладиган полимер занжирининг узунлиги босқичма-босқич орғиб боради, бу эса полимер молекуляр массасининг ортишига олиб келади.

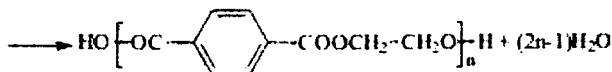
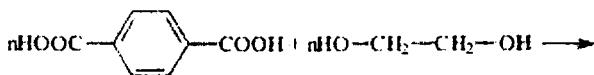
Поликонденсатланиш реакциялари икки хил: гомополиконденсатланиш ва гетерополиконденсатланишга бўлинади. Агар поликонденсатланиш реакциясида ҳар хил гуруҳларга эга бўлган бир хил мономер иштирок этса гомополиконденсатланиш дейилади. Бунга мисол тариқасида юқорида келтирилган полиэнантамиднинг олиниши билан бир қаторда аминокпропн кислотасидан капропн олинишини келтириш мумкин:



Поликонденсатланиш жараёнида таркиби бир хил функционал гуруҳли, лекин ҳар хил мономерлар иштирок этса гетерополиконденсатланиш дейилади. Бунга полигексаметилен-адипамид (нейлон) ҳосил бўлишига олиб келувчи адипин кислотаси билан гексаметилендиаминнинг поликонденсатланиш реакциясини



ёки терефтгал кислотаси билан этиленгликолнинг полиэтилентерефтгалат (лавсан) ҳосил қилиш реакциясини мисол сифатида келтириш мумкин:



Дастлабки моддалар эквимолекуляр нисбатда олинганда гетерополиконденсатланиш жараёни гомополиконденсатланишга ўхшаб содир бўлади. Бифункционал бирикмаларнинг поликонденсатланиш реакцияси чизиқли полимерлар ҳосил бўлишига олиб келади. Функционал гуруҳлар иккитадан ортиқ бўлса тармоқланган ва фазовий қурилишга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлади.

Поликонденсатланиш реакциясидан турли хил гетерозанжирли полимер (полиамидлар, полиэфирлар, полисилоксанлар, полиуретанлар ва ҳ.к.) ларни саноат миқёсида олишда кенг фойдаланилади.

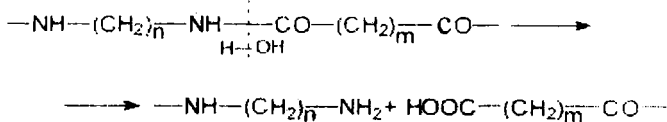
Поликонденсатланиш реакцияси қайтар жараён, яъни бир вақтнинг ўзида ҳам полимер ҳосил бўлади, ҳам улар ҳосил бўлган кичик молекуляр модда таъсирида парчаланadi (деструкцияланади), Шунинг учун ҳам маълум шароитларда мувозанат вужудга келади ва полимернинг молекуляр массаси маълум бир қийматдан ошмайди. Одатда, поликонденсатланиш маҳсулотлари жуда катта, гигант молекуляр массага эга бўлмай полимерланиш маҳсулотларига нисбатан кичик молекуляр масса ($M=20.000-50.000$) га эга бўлади.

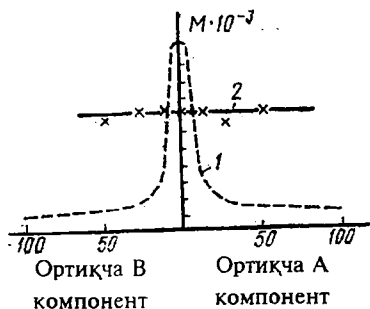
Юқоримолекуляр массали маҳсулотлар олиш учун, биринчидан, реакция аралашмадан ажралиб чиқаётган қуйимолекуляр моддаларни чиқариб туриш, ва иккинчидан, дастлабки моддаларни эквимоляр нисбатда олиш лозим. Дастлабки моддалардан бирининг иккинчисига нисбатан кўпроқ олиниши ҳамма вақт ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массасининг камайишига олиб келади.

Шундай қилиб, поликонденсатланиш реакцияси билан бир қаторда ҳосил бўлган полимер макромолекуласининг парчаланишига олиб келувчи деструктив жараёнлар ҳам мавжуд экан. Бундай деструктив жараёнлар полимер макромолекулаларининг дастлабки моддаларнинг ортиқчаси билан ёки поликонденсатланишнинг қуйимолекуляр қўшимча маҳсулотлари таъсири оқибатидир. Дастлабки компонентлар ва поликонденсатланиш бошланғич маҳсулотлари хилига кўра гидролиз (сув таъсирида деструкция), аминлиз (аминлар таъсирида полимер деструкцияси), алкаголиз (спиртлар таъсирида деструкция) ва ацидолиз (кислоталар таъсирида деструкция) реакциялари содир бўлиши мумкин. Санаб ўтилган қуйимолекуляр моддалар таъсирида аввало, энг катта ўлчамга етган макромолекулалар деструкцияланади. Натижада ўсаётган макромолекулаларнинг ўлчамлари реакция давомида бир вақтнинг ўзида қисқариб ҳам боради.

Қуйимолекуляр моддалар таъсирида полимер занжирининг деструкцияланиш механизмини қуйидагича ифода-лаш мумкин.

1. Гидролиз реакцияси





74-рasm. Мономерлар миқдорий таркиби нисбатининг поликонденсатланиш маҳсулоти молекуляр массасига таъсири: 1-оддий поликонденсатланиш; 2-фазалараро поликонденсатланиш.

бориб юқоримолекуляр маҳсулот ҳосил бўлади. Буни В.В. Коршак ва В.В. Голубев адипин кислотаси билан гексаметилендиаминнинг поликонденсатлаш реакцияси билан тушунтириб бердилар (74-рasm).

Бу реакцияда мономерлардан бирининг 0,09% ортиқча олинishi ҳосил бўлган полимер молекуляр массасининг 10 марта камайишига олиб келади.

Қатор системаларни ўрганиб таҳлил қилиш натижасида В.В. Коршак полимернинг молекуляр массаси (M) билан мономерлардан бирининг ортиқча олинган миқдори (мол.%) (q) орасидаги боғланишни ифодаловчи функционал гуруҳлар нозквивалентлиги қондасини яратди.

$$\bar{M} = \frac{100}{q} [M_A + M_B - 2M_{ab}] + M_b \quad (3.15)$$

бунда M_A ва M_B —реакция учун олинган А ва В мономерлар молекуляр массаси; M_{ab} —ажраб чиққан қўшимча қуйимолекуляр модданинг молекуляр массаси.

Поликонденсатланиш реакциясини фазаларга ажралиш сиртида (фазалараро поликонденсатлаш), эмулсияда, эритмада ва суюқламада амалга оширилади.

дан биттаси иккинчисига нисбатан ортиқча олинса, реакция иккинчи мономер аралашмада тугагунича давом этади, сўнгра тўхтайтиди, чунки мономерлардаги функционал гуруҳлар бир хиллиги туфайли бир-бири билан реакцияга кириша олмайди. Демак, реакция охиригача бориши учун ҳар бир функционал гуруҳга у билан реакцияга киришувчи функционал гуруҳ миқдор жиҳатидан тенг бўлиши, яъни мономерлар эквимоляр миқдорда олинishi лозим. Шундагина реакция охиригача

а) Фазалараро поликонденсатлаш. Бу усулнинг моҳияти шундаки, реакция сиртда, аниқроғи сув билан аралашмайдиган органик эритувчидаги хлорангидрид эритмаси ва иккинчи мономернинг сувли эритмасини ажратиб турувчи сирт яқинида боради. Полимер ҳатто хона ҳароратида ҳам фазаларга ажралган сиртда бир зумда парда кўринишида ҳосил бўлади ва сўнгра жуда кичик тезликда давом этади. Агар хлорангидридни иккинчи мономердан ажратиб турган ушбу пардани тўхтовсиз ташқарига чиқариб турсак, реакция мономерлар тугагунича давом этади. Бу усул билан полиамидлар ва полиэфирлар олинади.

б) Эмулсияда полимерлаш. Бу реакция ҳам икки фазада системада амалга оширилади, лекин реакция эмулсиянинг органик фазасида ва кинетик соҳасида содир бўлади. Акцептор (HCl) одатда сувли эритмада бўлгани учун аралашма аралаштириб турилиши шарт. Эмулсияда поликонденсатланишдан иккала мономер ҳам сувда эрмайдиган ва хлорангидрид жуда осон гидролизланган ҳолларда фойдаланиш яхши самара беради.

в) Эритмада поликонденсатлаш. Мазкур реакция тезлигига ва полимер молекуляр массасига мономерлар концентрацияси ва эритувчи табиати сезиларли таъсир кўрсатади; айниқса кўп асосли кислоталар ангидридлари билан реакция қобилиятли комплекслар ҳосил қилувчи ва реакция вақтида ажраб чиқувчи HCl ни нейтралловчи диметилформамид, диметилсулфоксид, диметиланилин, пиридин ва бошқалар яхши самара беради.

г) Суюқламада поликонденсатлаш. -қаттиқ ёки кристалл мономерларнинг суюқланиш ҳарорати (220–280°C) да олиб борилади ва у камдан-кам ҳолларда ишлатилади.

Саволлар ва машқлар

- 1 Полимерлар қандай усуллар билан олинади?
- 2 Занжирли полимерланиш механизмини мисоллар билан тушунтиринг.
- 3 Полимерланиш реакциясини иницирлашнинг қандай усулларини биласиз?
- 4 Қандай инициаторларни биласиз?
- 5 Радикал полимерланишга қандай омиллар таъсир қилади?

- 6 Сополимерланиш реакцияси нима?
- 7 Сополимер таркиби қандай омилларга боғлиқ?
- 8 Ионли полимерланиш реакцияси радикал полимерланишдан нимаси билан фарқ қилади?
- 9 Поликонденсатланиш реакцияси қандай механизм бўйича содир бўлади?
- 10 Поликонденсатланиш ва полимерланиш реакциялари нимаси билан фарқланади?
11. Нима учун поликонденсатланиш реакциясида деструктив жараёнлар кузатилади?
- 12 Поливинилацетатнинг ҳосил бўлиш реакцияси тенгламаларини радикал механизм бўйича ёзинг.
13. Бутадиен-стирол каучугининг сополимерланиш реакциясини ёзинг.

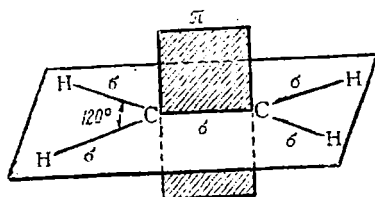
III БОБ. МАКРОМОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ

1-§. Конфигурацион изомерия ва макромолекула конфигурацияси

Ҳар қандай модданинг молекуласи маълум фазовий тартибда жойлашган атомлардан иборат кимёвий аниқ конфигурацияли тузилишга эга.

Иссиқлик ҳаракати туфайли молекулада атомларнинг фазовий жойланиши ва молекулалар энергиясининг ўзгаришига олиб келувчи ички айланиш вужудга келади. Агар бунда кимёвий боғнинг узилиши содир бўлмаса молекуланing конформацияси ўзгаради, дейилади.

Мана шу икки тушунчани оддий тўйинмаган ва тўйинган бирикмалар мисолида муфассалроқ кўриб чиқамиз. Қўшбоғ бир-бири билан боғланувчи иккита углерод атомларига тегишли бўлган иккита электрон жуфти орқали вужудга келади. Бунда битта электронлар жуфти одатдаги ковалент σ -боғни ҳосил қилса, иккинчиси π -боғ деб аталувчи боғни ҳосил қилади. π -боғи электронлар булутининг алоҳида конфигурацияси иккита углерод атомларидаги қолган тўрт ковалент σ -боғларининг фиксацияланган йўналишини белгилайди. Бу боғлар битта текисликда бир-бирига нисбатан 120° бурчак остида ва қўшбоғ билан боғланган икки углерод атомлари орасидаги σ -боғнинг йўналишига нисбатан жойлашган (75-расм).



75-расм. Этилен молекуласининг модели.

Углерод атомлари иккита ҳар хил ўриндош (а ва б) тутган қўшбоғли бирикмани схематик тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Демак, этилен ҳосилалари учун қўшбоққа нисбатан ўриндошларнинг ҳар хил жойлашиши сабабли фазовий изомерия (стереоизомерия) бўлиши мумкин.

Фазовий изомериянинг бу кўриниши цис-транс изомерия деб аталади.

Қўшбоғ тутган бирикмалардан фарқли ўлароқ, тўйинган бирикмаларда ҳатто бир углерод атомида ҳар хил ўриндошлар бўлса ҳам, цис-транс изомерлар бўлмайди. Бундай ҳолат атомлар гуруҳининг бирламчи боғлар атрофида айланиши билан тушунт .

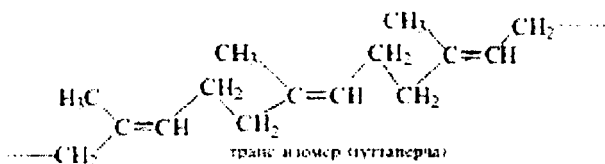
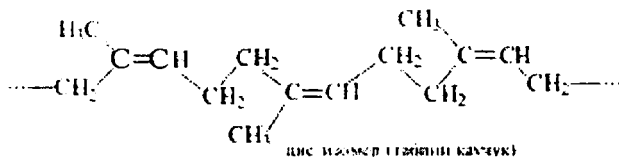
Атомлар гуруҳининг қўшбоғ атрофида айланиши (масалан, этилендаги метилен гуруҳларнинг) стереоизомерларнинг ўзаро бир-бирига айланишига олиб келган бўларди. Бундай бурилишлар углерод атомлари орасидаги π -боғнинг вақтинчалик узилишига ва бурилиш содир бўлгандан кейин шу боғнинг қайта тикланиши билан амалга ошади деган маънони билдиради, аммо кимёвий боғнинг узилиши маълум миқдорда энергия сарфланишини талаб қилади.

Шундай қилиб, молекула бир қисмининг иккинчи қисмига нисбатан бурилиши кимёвий боғларнинг узилиши билан содир бўлиши ҳам мумкин, бўлмаслиги ҳам мумкин. Биринчи ҳолатда молекула бурилишдан аввал ва кейин турли конфигурацияларга эга бўлади, яъни атомлар фазода ҳар хил фиксацияда жойлашган бўлади.

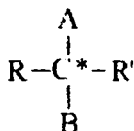
Иссиқлик ҳаракати таъсирида ёки ташқи майдон таъсирида ва кимёвий боғлар узилмасдан молекула шаклининг ўзгариши конформацион ўзгариш деб, кимёвий боғлар узилмасдан бир-бирига ўтадиган молекуланинг энергетик жиҳатдан тенг бўлмаган қийматдаги шакллари эса конформациялар деб аталади. Полимерларнинг стереотартиблилиги катта аҳамиятга эга. Ҳамма звенолари ва ҳамма ўриндошлари фазода маълум бир тартибда жойлашган полимерлар стереотартибли полимерлар дейилади. Агар фазовий жойлашишда бундай тартиб бўлмаса стереотартибсиз полимер дейилади. Звенолар ёки ўриндошлар бир хил фазовий жойлашмаса полимерларнинг конфигурацион изомерияси вужудга келади. Бунга цис-транс- ва l-, d-изомерия мисол бўлади.

Полиен бирикмалар учун характерли бўлган цис-транс-изомерияда изопрен (ёки бутадиен) звенолари макромолекула занжирида қўшбоққа нисбатан цис-ёки транс-ҳолатда

жойлашиши мумкин. Бу бирикмаларнинг иккаласи ҳам стереотартибли. Диен звенолари цис-транс-ҳолатда тартибсиз жойлашган полимер стереотартибсиз бўлади.



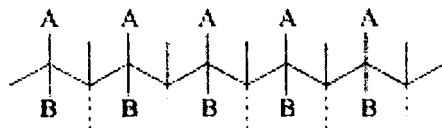
Стереоизомериянинг иккинчи хили полимер занжири звеноларидаги асимметрик углерод атоми бўлганлиги сабабли l-ва d-изомериянинг вужудга келишидир:



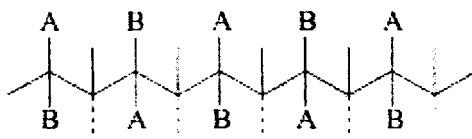
Асимметрия ҳар хил А ва В ўриндошлар бўлганда ҳар бир углерод атоми билан боғланган макромолекуляр занжири икки бўлагининг турли узунлиги ва фазовий конфигурацияларининг бўлиши мумкин бўлган фарқлари билан белгиланади. Бундай асимметрик углерод атомига эга бўлган звенолардан ташкил топган полимерлар оптик фаол полимерлар деб аталади ва улар қутбланган ёруғлик нуруни ўнг ёки чапга буриш қобилиятига эга бўлади.

Ҳамма қўшни асимметрик углерод атомлари битта макромолекуляр занжир давомида бир хил фазовий конфигурацияга эга бўлган полимерлар изотактик* полимерлар дейилади:

* «Изотактик» атамаси юнонча икки сўздан тузилган бўлиб, изос-бир хил, ўхшаш ва тақсис тартиб билан жойлашган деган маънони билдиради.

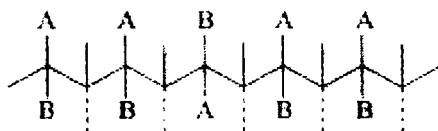


Макромолекулалари занжирдаги ҳар бир асимметрик углерод атоми қарама-қарши фазовий конфигурацияли звенолардан ташкил топган полимерлар синдиотактик полимерлар дейилади.



Агар макромолекулада $\begin{array}{c} \text{A} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{B} \end{array}$ гуруҳлар фазода бетартиб

жойлашган бўлса атактик полимерлар дейилади.



2-§. Полипептидлар, оқсиллар ва нуклеин кислоталар макромолекулаларидаги стереоизомерия

Одам организмидаги юқоримолекуляр бирикмалар ва уларнинг структуравий ўзгаришлари тирик организм ҳаёт-фаолиятида катта аҳамиятга эга. Буларга, аввало, нуклеин кислоталар, оқсиллар ва уларнинг ҳосилалари: нуклеопротеидлар, глюкопротеидлар, липопротеидлар ва бошқалар, шунингдек глюкоген кирди. Бу моддалар ҳужайранинг асосини ташкил қилади. Улар биологик суюқликларда кўп миқдорда бўлади.

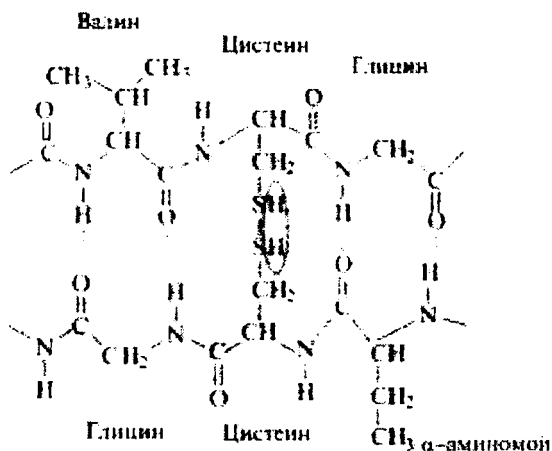
Оқсиллар оддий ва мураккаб хилларга бўлинади. Оддий оқсил-аминокислоталарнинг поликонденсатланиш маҳсулоти, яъни ўзига хос табиий полимер деб қаралади. Мураккаб оқсиллар оддий оқсиллар ва уларнинг оқсил бўлмаган

компонентлари-углеводлар, нуклеин кислоталар, липидлар ва бошқа бирикмалардан таркиб топган. Оқсил тузилишида микроструктура, яъни аминокислоталардан бунёд бўлган полимерлардан иборат бирмунча кичик бўлақлар ва бирқанча полимерлардан иборат бирмунча кичик бўлақлар ва бирқанча микроструктураларнинг бирлашишидан ҳосил бўлган макроструктура фарқланади.

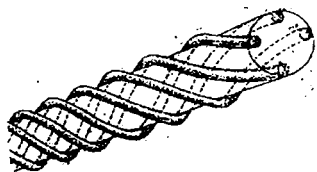
Пептид боғлари билан бириккан аминокислоталар полипептид занжирини ҳосил қилади. Бу занжирдаги аминокислоталарнинг такрорланиши оқсилнинг биологик вазифасини ва унинг бирор ҳайвон турини белгилаб берадиган муҳим омилдир. Бундай макромолекулалар узунлиги ва улар таркибига кирадиган аминокислоталарнинг сони турли оқсиллар учун ҳар хил бўлади. Масалан, инсулин таркибига 30 ва 21 аминокислотадан ташкил топган иккита занжир, рибонуклеазага 124 аминокислотадан иборат битта занжир киради.

Полипептид занжири оқсил молекуласининг бирламчи структураси ҳисобланади.

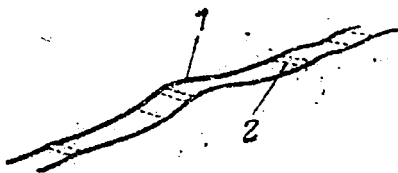
Баъзи оқсилларда, масалан, соч кератинлари, миозин, мускулларнинг актомиозинида, қон фибриногенида ва бошқаларда параллел жойлашган (ёки микроструктуранинг айрим участкаларидаги параллел жойлашган) бир неча полипептид занжирлари спирал шаклида ўралган бўлиб, гўё эшилган ип ҳосил қилади (76-расм). Занжирлар бир-бири билан водород ва дисулфид боғлари билан боғланади, масалан:



Бундай оқсиллар микроструктура хили жиҳатидан α -спираллар қаторига киради. Рибонуклеаза ва гемоглобиннинг α -спирали ҳам битта полипептид занжиридан ташкил топган; инсулиннинг α -спирали эса иккита полипептид занжиридан иборат ва ҳ.к. Баъзибир оқсилларда (сочнинг β -кератини, ипак фибриони) полипептид занжирлари спираллар ҳосил қилмасдан, параллел тасмалар кўринишида жойлашиб бурмаланиши мумкин (77-расм). Бундай микроструктурали оқсиллар β -хилига киритилади.



76-расм. Оқсил микроструктураси α -спиралининг схемаси.



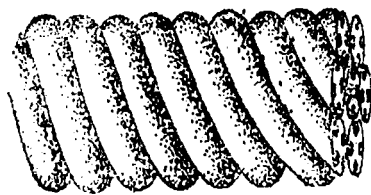
77-расм. β -кератин структураси:
1-полипептид занжирлари;
2-улар ўртасидаги турли хил боғлар.

Полипептид занжирлар спирал бўлиб буралиш ёки бурилишлар ҳосил бўлиши натижасида оқсил молекуласининг иккиламчи структураси деб аталадиган структура ҳосил қилиб, учламчи ўлчовга эга бўлиб қолади.

Баъзи оқсилларда бир неча α -спираллар қўшилиб, маълум қалинликдаги полипептид занжирлардан иборат тросни ҳосил қилади, деб фарз қилинади. Тросларнинг бир нечтаси кўп симли кабелни эслатадиган қалин занжир ҳосил қилиши мумкин (78 -расм). Гемоглобин ва миоглобин каби оқсилларда битта α -спирал мураккаб ўралма тугун шаклини ҳосил қилади.

Оқсилнинг микроструктураси турли хил (асосан водород ва дисульфид) боғлар, шунингдек Ван-дер-Ваальс кучлари билан бир-бирига тортишиб турадиган полипептид занжирларнинг бирлашиши туфайли ҳосил бўлади. Бундай бирлашишлар микромолекулалар, микроструктуралар ёки оқсил субъединицалари дейилади. Субъединицаларнинг бирлашиши натижасида оқсилнинг тўртламчи структураси ҳосил бўлади. Тўртламчи структура диссоцилана оладиган субъединицалар комплексидан иборат. Масалан, қон зардоби албуминининг макроструктураси ҳар бирининг моле-

куляр массаси 3200 бўлган иккита субъединицадан иборат эканлигини тасдиқловчи далиллар олинган. Тамаки мозаикаси вирусининг оқсили (унинг молекуляр массаси 50.000.000 га яқин) молекуляр массаси 10.000-20.000 бўлган 3.000 га яқин субъединицадан иборат.

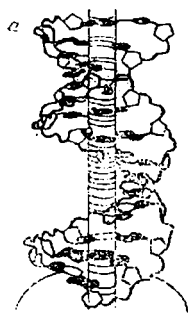


78-расм. Оқсилнинг етти спиралдан ташкил топган мураккаб спирали.

Оқсил молекуласи макроглобуланнинг қайтар диссоциланадиган энг кичик қисмини, яъни субъединицани ташкил қилади. Фибрилляр ва глобуляр оқсиллардаги боғларнинг тавсифи бир хил. Оқсилдаги иккала асосий структура хилининг молекуляр массаси ҳам тахминан бир

хил, уларнинг шакли ҳам кам фарқ қилади.

Фибрилляр оқсилларда макроглобулаларнинг узунлиги уларнинг қалинлигидан юз ва минг марта ортиқ; масалан, молекуляр массаси 680.000 бўлган проколлаген макроглобуласининг узунлиги 3.000 Å. Глобуляр оқсиллар кўпинча шар шаклида эмас, балки турли оқсилларда ўзгариб турадиган ёйсимон шаклда бўлади. Глобула узунлиги одатда 3.000 Å атрофида бўлиб, ўртача ҳажм эса 44.000 Å ни ташкил қилади.



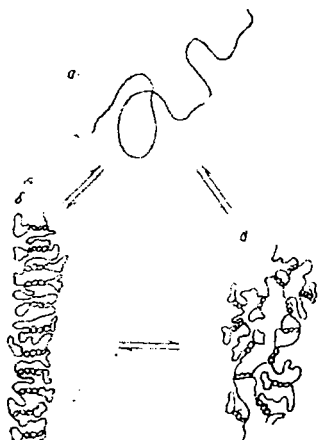
79-расм. Нуклеин кислотанинг модели: а) ёнидан кўриниш; б) кўндаланг кесими.

Мураккаб оқсиллар оддий оқсил макроглобуласидан ташкил топган бўлиб, уларга бошқа компонентлар: углеводлар ёки липидлар, фосфат кислота ва бошқалар бириккан. Оқсил ва нуклеин кислотадан иборат мураккаб макромолекулаар нуклепротеидлар дейилади.

Нуклеин кислота ёки полинуклеотид ҳам, мономер звенолари (мононуклеотидлар) бир-бири билан мураккаб эфир боғлари билан боғланган полимердир. Мономерларнинг ҳар бири пурин (адеин ёки гуанин) ёки пиримидин (тимин, цитозин ёки урацил)

асосларидан бўлиб, рибоза ёки дезоксирибоза орқали фосфат кислота билан боғланган. Бунда моноклеотидлардан тузилган занжирлар бирламчи структурани ҳосил қилади. Бу занжирлар α -спирал шаклида ўралган (иккиламчи структура).

Дезоксирибоза (дезоксирибонуклеин кислота-ДНК) тутадиган нуклеин кислоталарда спирал аниқ параллел икки-та полинуклеотидлар занжиридан иборат, айти вақтда спиралнинг узунлиги 20 Å қалинликда 30.000 Å гача етиши мумкин. 79-расмдаги ДНКнинг α -спирали моделида рибозаларнинг беш аъзоли ҳалқалари ва пурин ҳамда перимидин асосларининг ҳалқалари (қора ҳалқалар) яққол кўриниб турибди. Асосларнинг спирал ўқиға яқин жойлашганлиги моделнинг кўндаланг кесимида (б) кўриниб турибди.



80-расм. РНК нинг турли эритмалардаги конфигурацияси.

Рибонуклеин кислоталар (РНК) битта полинуклеотид занжиридан ҳосил бўлиб, маълум миқдорда қалта спирал бўлаклариға эға (80-расм)-бу РНКнинг иккиламчи структурасидир.

Учламчи структуралар ДНК α -спиралининг ёки РНК спираллари бўлақларининг фазода маълум тартибда жойлашиши ҳисобига вужудга келади. Бу структуралар конфигурацияси турли омилларға қараб ўзгаради: масалан, ион кучи юқори бўлмаган эритмаларда РНК спиралларининг бўлақлари РНК заррачасининг таёқчасимон шаклиға эға бўлган узун ўқиға перпендикуляр ҳолда жойлашади (80-расм, б).

Юқори концентрацияли эритмаларда спираллар бирмунча бетартиб жойлашиб РНК заррачалари тугунсимон шаклға киради. РНК қиздирилса ёки у тузсиз муҳитға киритилса иккиламчи ва учламчи структурани сақловчи водород боғлари узилиб РНК занжири узун ип шаклида чўзилади (80-расм, а).

Оқсиллар ва нуклеин кислоталарнинг тузилишини ўрганишда ва структура билан уларнинг биологик функциялари ўртасидаги боғланишни текширишда кейинги вақтда катта муваффақиятларға эришилди.

3-§. Конформацион изомерия ва макромолекула конформацияси

Табийий ва баъзи синтетик юқоримолекуляр бирикмалар кўпинча тармоқланмаган занжир шаклига ёки унча катта бўлмаган тармоқли занжир шаклига эга бўлади. Макромолекулаларнинг бундай чизиқли шакли полимерларга хос бўлган хусусиятларни-эластиклик, юқори мустаҳкамликка эга бўлган тола ва пардалар, эритганда эса қовушқоқ эритмалар ҳосил қилишни таъминлайди. Бу хоссалар чизиқли молекулалар букилувчанлиги, макромолекула алоҳида звеноларининг уларни бир-бири билан боғлаб турувчи бирламчи боғлари атрофида тебранма-айланма ҳаракат қилиш қобилияти билан белгиланади. Алоҳида звеноларнинг айланиши туфайли макромолекула букилиши ва ҳар хил шаклни олиши мумкин. Макромолекула звеноларининг кимёвий боғ узилмасдан бурилиши ҳисобига бир-бирига ўтиб турувчи фазовий шакллари конформация дейилади.

Полимер занжирининг конформацияси ҳақидаги тасавурлар биринчи марта В.Кун, Г.Марк ва Е.Гут томонидан киритилди. Уларнинг фикрича полимер занжирининг ҳар хил конформацияси кимёвий боғлар узилмаган ҳолда звеноларнинг бир-бирига нисбатан эркин айланишидандир.

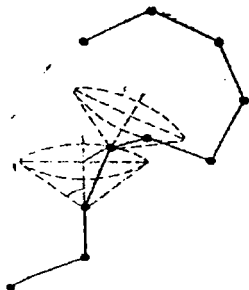


81-расм. Эркин аъзоланган занжир конформациялари.

Углерод атомлари фақат σ -боғлар билан боғланган алоҳида олинган полимер занжирини кўриб чиқайлик. Бундай занжир звенолари иссиқлик ҳаракатида бўлади, яъни бир звено кўшни звенога нисбатан айлана олади. Бундай занжирнинг валент бурчаклари фиксацияланмаган бўлиб, айланиш σ -боғлар атрофида эркин бўлсин деб фараз қилайлик. Бундай занжир эркин аъзоланган деб аталиб, фазода кўшни звенолар ҳолатидан қатъий назар ҳар қандай ҳолатни эгаллаши мумкин. Бундай занжир ҳар хил конформацияда бўлиши мумкин, яъни у ўта букилувчандир (81-расм).

Полимерларнинг реал занжирли молекулаларида валент бурчаклар аниқ қиймат ($109^{\circ}28'$) га эга бўлиб звеноларнинг

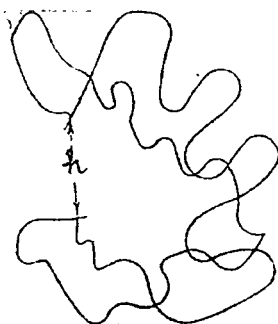
айланма ҳаракати натижасида ўзгармайди. Фиксацияланган валент бурчакли занжирда ҳар бир звено ҳолати ёнидаги звенога боғлиқ бўлади (82-расм). Шунинг учун эркин айланиш бўлади деб фараз қилганимизда ҳам бундай занжир эркин аъзоланган занжирга қараганда кам сонли конформацияни эгаллайди, лекин у ҳам яхши букилиш хусусиятига эга бўлади.



82-расм. Фиксацияланган валент бурчакли занжир конформациялари.

Полимер молекуларидаги ички айланиш бир-бири билан кимёвий боғланмаган атомлар таъсири натижасида тормозланади. Бу битта макромолекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири (ички молекуляр таъсир) ва қўшни занжирлардаги звенолар атомлари ўзаро таъсири (молекулалараро таъсир) натижасида бўлиши мумкин.

Реал системаларда полимер молекулалари ўзига ўхшаш молекулалар билан ўралган, шунинг учун айланишнинг тормозланиш даражасига таъсир қилувчи у ёки бу хилдаги молекулалараро таъсирлар бўлади. Лекин бу ўзаро таъсирларни ҳисобга олиш мураккаб вазифадир. Шунинг учун бундай таъсирларни ҳисоблашда фақат ички молекуляр таъсирларни ҳисобга олиш билан чегараланилади.



83-расм. Макромолекула конформацияси.

Шундай қилиб полимер макромолекулалари иссиқлик ҳаракати ҳамда атом ва гуруҳларнинг бошқа молекулалараро таъсир натижасида маълум конформацион кўринишга эга бўлади. Макромолекулаларнинг турли конформацияларда бўла олиши эса уларнинг букилувчанлиги билан изоҳланади, лекин ҳар бир конформация маълум ўлчамга эга. Конформациянинг ўлчами назарий жиҳатдан эркин аъзоланган макромолекула учун ҳисобланиши мумкин. Бу макромолекула, масалан, ўралма (клубок) шаклида бўлиши мумкин (83-расм).

Шунинг учун ҳам макромолекуланинг маълум конформацияси ўлчами сифатида унинг учлари орасидаги масофа (h) ни тақлиф қилинган. h нинг қиймати 0 дан 1-гача бўлиши мумкин. Бу ерда 1-макромолекуланинг ёйилгандаги узунлиги. Масалан, молекуляр массаси 280.000 бўлган полиэтиленда 20.000 та C-C боғлари бор. Ҳар бир C-C боғнинг узунлиги 0,154 нм бўлса, тўла ёйилган деб ҳисобланган узунлиги $l=20.000 \cdot 0.154=3.080\text{нм}=0,00308\text{мм}$ бўлади, лекин амалда макромолекула бу узунликда туролмади, чунки звенолар орасида валент бурчаклари сақланиши керак ва макромолекула маълум конформацияга эга бўлади. Бундай макромолекуланинг ҳаракати фақат қисман бўлиши мумкин. Демак n мономер звеноларидан иборат реал занжирни N та мустақил статистик элементлардан (бўлақлардан) ташкил топган деб қараш мумкин. Бу бўлақларнинг ҳаракати бири-бирига боғлиқ эмас. Узунлиги A бўлган ана шундай макромолекулалар бўлақларини термодинамик сегмент деб аталади. Бу сегмент Кун сегменти деб ҳам юритилади.

Макромолекуланинг ҳосил қила оладиган конформациялари сони ёки уларнинг ҳосил бўлиш термодинамик эҳтимоллиги Гаус формуласи билан ҳисобланиши мумкин:

$$w(h) = \left(\frac{3}{2\pi \cdot N \cdot A^2} \right)^{0.5} \cdot 4\pi \cdot e^{-\frac{3h^2}{2N \cdot A^2}} \cdot h \quad (3.16)$$

Полимер макромолекулалари букилувчанлиги уларни ташкил қилган звеноларнинг кимёвий тузилишига боғлиқ. Энг букилувчан занжир- CH_2-CH_2 -ҳисобланади, чунки бу звенодаги водород атомларининг ўзаро таъсири жуда кичик. Агар водород атомлари ўрнига $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ каби қутбли атомлар ва гуруҳлар киритилса, улар орасидаги ўзаро таъсир битта макромолекула худудида ҳам, қўшни макромолекулалар орасида ҳам кучаяди. Бу макромолекулалар букилувчанлигининг камайишига ва полимер қаттиқлигининг ортишига олиб келади. Масалан, полиамидларда $-\text{NH}-\text{CO}$ -боғларининг молекулалараро таъсири кучли, звеноларнинг бир-бирига нисбатан ҳаракати қийин, лекин полиамидларда амид боғлари бир-биридан узоқроқ жойлашса, яъни улар орасида $-\text{CH}_2$ гуруҳлар бўлса, букилувчанлик ортади.

Макромолекуланинг букилувчанлигига полимернинг молекуляр массаси, фазовий структурага эга бўлган поли-

мерда макромолекулаларни ўзаро чоклаган кўприк боғлар зичлиги, ўриндошларнинг ҳажми (катта ёки кичиклиги), ҳарорат ва шунга ўхшаш омиллар ўз таъсирини кўрсатади.

Саволлар ва машқлар

- 1 Конфигурацион изомерия нима?
- 2 Стереотартибли полимерлар ҳақида нималар биласиз?
- 3 Полипептидлар, оқсиллар ва нуклеин кислоталар макромолекулаларидаги конфигурацион ўзгаришларни тусунтириб беринг.
- 4 Табиий каучук ва гуттаперча орасида қандай фарқ бор?
- 5 Конформацион изомерия нима?
- 6 Макромолекула букилувчанлиги нима ва у қандай омилларга боғлиқ?
- 7 Сегмент нима ва унинг ўлчами макромолекула букилувчанлигига қандай таъсир кўрсатади?
8. Оптик фаол полимерлар нима ва улар қандай хоссаларга эга?

IV БОБ. ПОЛИМЕР ЭРИТМАЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ.

1-§. Полимерлар эриш жараёнининг ўзига хос тарафлари.

Юқоримолекуляр бирикмалар ҳам оддий моддалардек эрувчанлик қобилиятига эга. Ҳосил бўлган эритмалар молекуляр-кинетик хоссалари жиҳатидан (осмотик босимнинг жуда пастлиги, диффузия ҳаракатининг кичиклиги, ярим ўтказгич пардалардан ўта олмаслиги) қуйимолекуляр бирикмалар эритмаларидан фарқ қилади. Шу билан бир қаторда улар оддий эритмаларга ўхшаб бир жинсли ва термодинамик барқарор эритма ҳисобланади.

30-йилларнинг охирларида Каргин, Папков ва Роговинлар полимер эритмалари чин эритмалар эканлигини исботлаб берган эдилар.

Эриш жараёнининг ўзи нима? Эриш-бир компонентнинг иккинчи компонентда тарқалишининг хусусий ҳолидир. Эриш жараёнида ҳосил бўладиган чин эритмалар орасидаги мойиллик, жараённинг ўз-ўзича бориши, вақт ўтиши билан концентрациянинг ўзгармаслиги, бир жинслилик ва термодинамик барқарорлик билан характерланади.

Юқоримолекуляр бирикмалар, худди қуйимолекуляр бирикмаларга ўхшаб, ўзига хос суюқликларда эрийди. Масалан, полистирол бензол ёки толуолда ўз-ўзича эрий олади, лекин сувда мутлақо эримайди. Желатин эса сувда яхши эриб, спиртда эримайди. Демак, биринчи кўрсатилган ҳолларда полимер ва эритувчи орасида ўзаро мойиллик кузатилади, бошқа ҳолларда эса мойиллик кузатилмайди.

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг эриши қуйимолекуляр бирикмаларнинг эришидан фарқ қилади. Полимерлар эришидан олдин бўқади, яъни бўкиш эришнинг биринчи босқичидир. Бўкиш даврида юқоримолекуляр модда эритувчини ютади, оғирлиги ва ҳажми ортади, юмшоқ ва чўзилувчан бўлиб қолади, ҳажмини 10-15 марта ҳатто бир неча юз марта орттиради.

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг эриш даврида эритувчи молекулалари дастлаб полимер модда молекулалари орасида тарқалади ва натижада бўқиш жараёни кузатилади. Эритувчи молекулалари асосан аморф полимернинг макромолекулалари орасидаги ғовакларда жойлашади ва аста-секин макромолекулаларни бир-биридан ажрата бошлайди. Макромолекулалар аста-секин эритувчи молекулалари орасида тарқалади ва натижада чин эритма ҳосил бўлади. Бўқиш чекли ва чексиз бўлади.

Чексиз бўқиш. Бўккан полимер, яъни қуйимолекуляр суюқликнинг полимердаги эритмаси, маълум вақт тоза суюқлик билан биргаликда мавжуд бўла олади. Сўнгра молекулалар бир-биридан ажрай бошлайди ва аста-секин эритувчи молекулалари орасига тарқаб бир жинсли эритма ҳосил қилади. Демак, чексиз бўқиш икки суюқликнинг ўзаро аралашмасига ўхшаган жараёндир. Унинг ўзига хос фарқи компонентлардан бирининг занжирсимонлиги ва букилувчанлигидир. Шунинг учун, агар полимер молекулалари сферик шаклга эга бўлса улар эриш даврида бўкмайди. Масалан, молекуляр массаси 800.000 бўлган глюкоген молекулалари сферик тузилишга эга бўлганлиги учун эриш даврида бўкмайди.

Чекли бўқиш. Бўқиш ҳар доим эриш билан тугайвермайди. Кўпинча жараён маълум бўқиш даражасига етиши билан тўхтайди. Бунинг сабаби полимер билан эритувчининг чекли аралашшидир. Натижада жараён охирида системада икки фаза ҳосил бўлади—юқоримолекуляр бирикманинг эритувчидаги тўйинган эритмаси ва эритувчининг полимердаги тўйинган эритмаси (ивик). Бундай чекли бўқиш доимо мувозанатда бўлади, яъни маълум даражагача бўккан полимернинг ҳажми ўзгармас бўлиб қолади. Полимерларнинг бўқиш қобилиятини бўқиш даражаси (Q) билан тавсифланади. Бўқиш даражаси деб полимер ютган суюқлик миқдорининг полимер массаси нисбатига айтилади.

$$Q = \frac{M - M_0}{M_0} \quad \text{ёки} \quad Q = \frac{V - V_0}{V_0}$$

бунда M_0 , V_0 —дастлабки полимернинг массаси ва ҳажми; M , V —бўккан полимернинг массаси ва ҳажми. Чекли эриш билан борадиган бўқишни поливинилхлорид-ацетон ва поливинилхлоропрен-бензин системаларида кузатиш мумкин.

Чекли бўкишнинг сабаби қуйидагича: полимер занжирларининг ўзаро таъсирлашиш энергияси уларнинг эритувчи молекулалари билан таъсирлашиш энергиясидан каттароқ бўлади, натижада занжирлар бир-биридан тўлиқ ажрамайди. Ҳароратнинг ортиши занжирларнинг ўзаро таъсирлашиш энергиясини сусайтиради ва чекли бўкиш чексиз бўкишга ўтади. Чекли бўкишнинг яна бир сабаби, полимер занжирларининг чокланишидир. Макромолекулалар ўзаро чокланиши натижасида тўрсимон моддага айланиб қолади ва молекулалараро кимёвий боғлар полимер молекулаларининг эритмага ўтишига халал беради. Мисол тариқасида вулқонланган каучукнинг бензолда бўкишини кўриш мумкин.

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг эритмалари юқорида айтиб ўтилганидек, термодинамик барқарор система ҳисобланади; шунинг учун улар чин эритма деб қаралади. Полимер эритмаларининг чин эритма деб қаралишига сабаб, уларнинг фазалар қоидасига бўйсунитидир.

Фазалар қоидаси чин эритмалардаги фазалар (Φ) ва компонентлар (K) сони ҳамда эркинлик даражаси (F) орасидаги боғланишни кўрсатади. Буни Гиббс қуйидагича ифодалаган:

$$F = K - \Phi + 2 \quad (3.17)$$

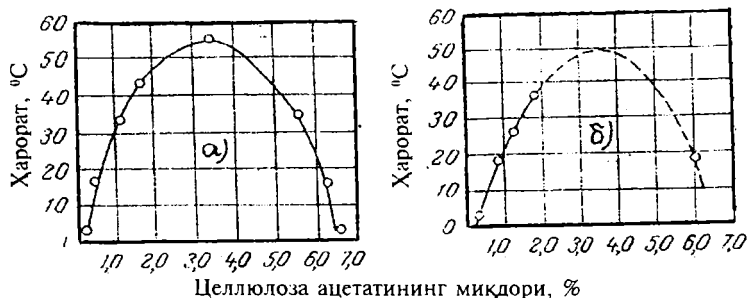
Одатда фаза деб системанинг бошқа қисмларидан сирт чегараси билан ажраб турган бир жинсли қисмига айтилади. Компонент деб, системани ташкил этувчи ва системадан ташқарида ҳам мавжуд бўла оладиган таркибий қисмларга айтилади.

Фазалар қоидаси системанинг мувозанат ҳолатидаги кўринишини ифодалайди. Эркинлик даражаси эса системада фазалар сонини ўзгартирмасдан туриб ўзгартириш мумкин бўлган мустақил параметрлар сонини билдиради.

Гиббс тенгламасидан (3.17) кўриниб турибдики, икки компонентли системада эркинлик даражасининг энг юқори қиймати учга тенг бўлиши мумкин, яъни системанинг ҳолати босим, ҳарорат ва компонентлардан бирининг концентрацияси билан ифодаланиши мумкин. Системанинг ҳолати, одатда, уч координатли чизма орқали ифодаланади.

Одатда полимер эритмаларининг ҳолат диаграммалари икки компонентли суюқлик-суюқлик системалари ҳолат диаграммаларига ўхшаб кетади. Бундай системаларда газ фаза бўлмаганлиги учун, босимни доимий деб, ҳолат диаграм-

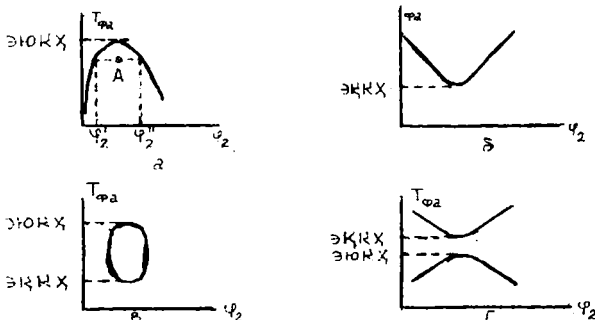
масининг икки координатини ҳарорат ва концентрация ўқларидан иборат бўлган чизма ёрдамида ифодалаш мумкин. Полимер эритмаларида ҳолат диаграммасини ифодаловчи аралашуш эгри чизиқлари полимернинг паст концентрациялари томон силжиган бўлади. Масалан, ацетат целлюлозанинг 6,5% лидан юқори эритмалари ҳар қандай ҳароратда ҳам бир жинсли бўлади. 6,5% дан суюқроқ бўлган эритмалар 55°C дан пастда қатламларга ажралиб кетади (84-расм). 55°C аралашушнинг критик ҳарорати дейилади. Этил-целлюлоза-сув системаси эса аралашушнинг пастки критик ҳароратига ҳам эгадир.



84-расм. Ҳолат диаграммаси: а) целлюлоза ацетати-хлороформ; б) целлюлоза ацетати-дихлорэтан.

Полимер-эритувчи системалари учун ҳар хил турдаги фазавий диаграммалар мавжуд (85-расм). Полимер молекуласининг ўлчамлари эритувчи молекулалари ўлчамларидан жуда катта бўлгани учун бу диаграммаларда таркиб массавий ва ҳажмий бирликларда берилади.

Эришнинг юқори критик ҳарорати (ЭЮКХ) га эга бўлган системалар мавжуд. Бу ҳароратдан юқорида полимер концентрацияси қандай қийматга эга бўлишидан қатъий назар системада қаватланиш (фазаларга ажралиш) содир бўлмайди (85-расм, а). Бунда эгри чизиқдан юқорида система гомоген (бир фазали), пастда эса икки фазали гетероген система бўлади. Масалан, А нуқтада система таркиблари φ_2^I ва φ_2^{II} бўлган иккита мувозанатдаги фазага ажралади. ЭЮКХ га эга бўлган системаларга целлюлоза ацетати-хлороформ, полиизобутилен-бензол, полистирол-циклогексан ва бошқалар мисол бўла олади.



85-расм. Полимер-эритувчи системасининг фазаларга қаватланиш ҳароратининг полимер ҳажмий улушига боғлиқлиги: а) ЭЮКХли система; б) ЭҚКХли система; в) ЭЮКХ > ЭҚКХ система; г) ЭЮКХ < ЭҚКХ система.

Эришнинг қуйи критик ҳарорати (ЭҚКХ) билан тавсифланувчи системалар ҳам бор. ЭҚКХ-шундай ҳароратки, бундан паст ҳароратда полимернинг ҳеч бир концентрациясида система қаватланиши содир бўлмайди (85-расм, б). Масалан, полиэтиленоксид-сув, метилцеллюлоза-сув, нитрат целлюлоза-этанол системалари ЭҚКХ га эга. Баъзи системалар масалан, полипропиленоксид-сув учун ЭЮКХ ва ЭҚКХ ли эриш эгри чизиқлари ёпиқ ҳолда бўлади, шу билан бир қаторда ЭҚКХ. ЭЮКХ эритувчининг қайнаш ҳароратидан пастда бўлади (85-расм, в).

Фазавий диаграммаларнинг яна бир хили мавжуд. Булар учун ЭҚКХ < ЭЮКХ дан ва эритувчининг қайнаш ҳароратидан юқорида, аммо эритувчи учун суюқдан буғга ўтиш критик ҳароратидан пастда бўлади. Бундай системаларга полиэтилен-алканлар, полистирол-циклогексан, поливинилацетат-этилацетат, поливинилспирт-сув ва бошқаларни мисол тариқасида кўрсатиш мумкин (85-расм, г).

Полимерларнинг бир жинсли термодинамик барқарор системалар ҳосил қилиш қобилияти қуйидагиларга боғлиқ:

1) *Эритувчи ва полимерларнинг табиати.* Аморф полимерлар занжирларининг ва эритувчи молекулаларининг кимёвий тузилиши ҳамда уларнинг қутблилиги, полимерларнинг бўкиши ва эришини белгиловчи асосий омиллардир. Полимер занжири звеноларининг ва эритувчи молекулаларининг қутблилиги яқин бўлса, бир хил ва ҳар хил молекулалар ора-

сидаги таъсир энергияси бир хил бўлади ва полимер бўкади. Агар юқорида кўрсатилган омиллар полимер ва эритувчи учун катта фарқ қилса бўкиш ва эриш кузатилмайди.

Полиизопрен, полибутадиеен ва бошқа қутбланмаган полимерлар тўйинган углеводородлар билан чексиз миқдорда аралашади ва юқори қутбланган эритувчилар (сув, спирт ва бошқалар) билан умуман таъсирланмайди.

2) *Полимер занжирининг букилувчанлиги.* Полимерларнинг бўкиши ва эриши занжир букилувчанлиги билан узвий боғланган. Юқорида айтилганидек, эриш жараёнида полимер занжирлари бир-биридан ажраган ҳолатда эритувчига диффузланади. Букилувчан занжирнинг қисмлари алоҳида ҳаракат қила олади ва уларнинг бир-биридан ажраши ва диффузланиши енгиллашади.

Қутбланмаган полимерлар юқори букилувчанликка эга бўлади ва улар қутбланмаган эритувчилар билан кучли таъсирлашади. Шунинг учун букилувчан занжирларга эга бўлган қутбланмаган полимерлар ҳар қандай қутбланмаган эритувчида чексиз эрийди.

3) *Полимерларнинг молекуляр массаси.* Полимерларнинг молекуляр массаси ортиши билан уларнинг занжирлари орасидаги таъсир энергиялари ортиб боради. Шунинг учун битта полимергомологик қатордаги полимерларнинг молекуляр массаси ортиши билан бир хил эритувчида эриш қобилияти камайиб боради. Бундай фарқ полимерни молекуляр массаси бўйича қисмларга ажратиш имконини беради.

4) *Полимерларнинг кимевий таркиби.* Қатор полимерлар олинишига қараб ҳар хил кимевий таркибга эга бўлиши мумкин ва бу уларнинг эрувчанлигига сезиларли таъсир қилади. Масалан, нитроцеллюлозанинг эрувчанлиги унинг таркибидаги нитрогуруҳлар сонига боғлиқ. 10-12% азот тутган нитроцеллюлоза ацетонда чексиз эрийди, учнитрат целлюлоза эса фақат чекли бўкади.

5) *Полимерларнинг устмолекуляр тузилиши.* Кристалл тузилишга эга бўлган полимерлар аморф тузилишдаги юқори молекуляр бирикмаларга қараганда анча қийин бўкади ва эрийди. Бунинг сабаби, кристалл полимерларда занжирлар бир-бирига нисбатан тартибли жойлашган бўлиб, улардаги молекулалараро таъсир энергияси жуда юқори

қийматга эга. Шунинг учун, кристалл полимердаги занжирларни бир-биридан ажратишга катта энергия талаб қилинади ва бундай полимер қутблилиги яқин бўлган эритувчиларда ҳам уй ҳароратида эримайди.

6) *Ҳарорат*. Ҳарорат ортиши, кўпинча, полимерларнинг бўқиши ва эришини осонлаштиради.

7) *Занжирлараро кимёвий боғлар*. Чокланган полимерлар, яъни занжирлар орасида кўприкли кимёвий боғга эга бўлган полимерлар эритувчиларда эримайди, чунки макромолекулалар орасидаги кўндаланг боғлар занжирларни бир-биридан ажраб, эритмага ўтишига ҳалақит беради. Нисбатан юқори ҳарорат ҳам эриш жараёнини юзага келтира олмайди.

Демак, полимер эритмалари чин эритмалар бўлса, уларнинг ҳосил бўлиши изобар-изотермик потенциалнинг камайиши билан содир бўлиши керак, яъни

$$\Delta G = (G_{\text{эритма}} - \Sigma G_{\text{комп}}) < 0 \quad (3.18)$$

бу ерда, $G_{\text{эритма}}$ — эритманинг изобар-изотермик потенциали, $\Sigma G_{\text{комп}}$ — компонентларнинг эришгача бўлган изобар-изотермик потенциаллари йиғиндиси.

Маълумки, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, бунда $\Delta H = H_{\text{э-ма}} - \Sigma H_{\text{комп}}$ ва $\Delta S = S_{\text{э-ма}} - \Sigma S_{\text{комп}}$ яъни, эриш жараёнида энталпия ва энтропиянинг қийматлари ўзгарса, полимер қуйидаги ҳолларда ўзича эрийди. Юқори эластик полимерлар эриганда $\Delta H > 0$ ва $\Delta S > 0$ бўлади. $T\Delta S > \Delta H$ бўлганлиги учун $\Delta G < 0$ бўлади. Шу сабабли юқори-эластик полимерлар қутбсиз эритувчиларда чексиз эрийди. Уларнинг эришига занжирнинг букилувчанлиги сабаб бўлади, чунки букилувчан занжирлар эркин бўлаклари (сегментлари) билан ҳаракат қилиб, эритмага диффузланади, бу эса энтропиянинг ортишига олиб келади. Ҳовак молекуляр тузилишга эга бўлган шишасимон полимерларда эриш экзотермик бўлади, яъни $\Delta H < 0$ ва $\Delta S > 0$. Агар $|\Delta H| > |T\Delta S|$ бўлса эриш содир бўлади (полистирол мўл эритувчида, полиметилметакрилат дихлорэтанда). $|\Delta H| < |T\Delta S|$ бўлганда эса, чекли бўқиш содир бўлади (целлюлоза сувда, агар-агар сувда ва ҳ.к.).

Занжирлари тартибли зич жойлашган шишасимон полимерларда аксинча ҳолат кузатилади. Бундай полимерлар қуйимоллекуляр суюқликларда иссиқлик ютиш билан эрийдилар (яъни $\Delta H > 0$). Энтропия ўзгариши ҳам жуда оз бўлади. Шунинг учун $|T\Delta S| < |\Delta H|$ ва $\Delta G > 0$ бўлганлиги учун эриш ўзича бормайди ва полимер чекли бўқади. Бундай ҳолат,

айниқса кристалл полимерларда яққол кузатилади ва улар фақатгина $\Delta H < 0$ ва $|\Delta H| > |T\Delta S|$ бўлгандагина эриш қобилиятига эга бўлади. Ундан ташқари, молекуляр масса ортиши билан юқориэластик полимерларда ΔH ўзгармайди. ΔS эса камайиб боради. Шишасимон полимерларда эса эриш жараёнида молекуляр масса ортиши билан ΔH ва ΔS камайиши ортади, шунинг учун ΔS камайиши тезроқ содир бўлади ва ΔG нинг камайиши камроқ бўлади. Бу эса юқоримолекуляр полимер гомологларининг эриши термодинамик жиҳатдан фойдасизроқ бўлишини ва қуйимолекуляр полимерларнинг юқоримолекуляр полимерларга қараганда осонроқ эриши сабабини тушунтиради ва макромолекулаларни фракциялаш ёрдамида ажратишга ёрдам беради.

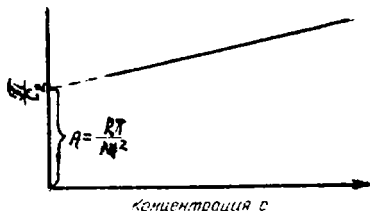
Юқорида баён қилинганлардан шундай хулоса қилиш мумкинки, полимер ҳар қандай суюқликда ҳам чин эритма ҳосил қилавермайди. Баъзи бир суюқликларда полимер ўз-ўзича эрийди. Баъзи бирлари билан умуман аралашмайди, яъни, айна бир полимер учун бир суюқлик «яхши» эритувчи бўлса, бошқаси «ёмон» бўлиши мумкин.

«Яхши» эритувчи деб шундай қуйимолекуляр суюқликка айтиладики, бундай суюқликда полимер термодинамик барқарор система ҳосил қилади. ($\Delta G < 0$) ва бу системанинг барқарорлиги ҳар қандай концентрация ва ҳароратда сақланиб қолади.

«Ёмон» эритувчи эса полимер билан ҳеч қандай концентрация ва ҳароратда термодинамик барқарор система ҳосил қилмайди, лекин, баъзан оралиқ ҳолатлар ҳам кузатилади. Масалан, полимер қуйимолекуляр эритувчи билан маълум бир тартибда ёки ҳароратда чин эритма ҳосил қилади (кўпинча бундай ҳолат сополимерларда кузатилади) ва таркиб ёки ҳарорат ўзгариши системанинг фазаларга ажралишига олиб келади, яъни чекли аралашуш кузатилади.

Эритувчининг полимерни эритиш қобилиятини миқдорий баҳолашда термодинамик мойиллик қийматидан фойдаланилади. Агар эриш ўзгармас босим ва ҳароратда содир бўлса, термодинамик мойилликнинг ўлчами сифатида компонентлар билан эритманинг изобар-изотермик потенциали айирмаси (ΔG) ёки компонентнинг эритмадаги ва соф ҳолатидаги кимёвий потенциаллари айирмаси ($\Delta\mu$) қўлланилади. Ўз-ўзича эриш жараёнида бу иккала қий-

мат манфий бўлади ($\Delta G < 0$; $\Delta \mu_1 < 0$). Бу катталикларнинг мулоқ қиймати қанчалик катта бўлса, яъни система мувозанат ҳолатда қанча узоқ вақт турса, компонентлар орасидаги термодинамик мойиллик шунча юқори бўлади ва эритувчи «яхши» ҳисобланади.



86-расм. Полимер эритмаси осмотик босимининг эритма концентрациясига боғлиқлиги.

Термодинамик мойилликни ΔG ва $\Delta \mu_1$ лар билан тўғридан-тўғри ҳар қандай қиймат орқали миқдорий баҳолаш мумкин. Масалан, эритмадаги эритувчининг буғ ёки осмотик босими орқали. Агар эритманинг осмотик босими қайси бир эритувчидан катта бўлса, шу эритувчи бошқаларига нисбатан яхши ҳисобланади. Баъзан полимер билан эритувчи

орасидаги таъсирланиш Хаггинс константаси (χ) қиймати билан баҳоланади. Бу константа $\pi/C=f(c)$ чизигининг бурчак тангенсидан аниқланади. (86-расм). Бурчак тангенси қанча катта бўлса, χ нинг қиймати шунча кичик бўлади. Демак яхши эритувчиларда χ нинг қиймати кичик бўлади.

θ ҳолатда бурчак тангенси нолга тенг бўлиб $\chi=0,5$ бўлади. Бу ҳолатга тўғри келадиган эритувчи «тетта» эритувчи дейилади. Шунга ҳам таъкидлаш лозимки «яхши» эритувчида полимер эритмасининг қовушқоқлиги ҳам катта бўлади. «Яхши» эритувчида полимер звенolari билан эритувчи орасидаги таъсир кучли бўлганлиги учун макромолекула занжири чизиқсимон конформация шаклида бўлади. θ-ҳолатда у ўралма шаклга ўтади ва «ёмон» эритувчида макромолекула конформацияси гужанак шаклга (ўрамадан ҳам зичроқ шакл) ўтади. Бу эса эритма қовушқоқлигининг анча юқори бўлишига олиб келади.

2-§. Полимер молекуляр массасини, макромолекула шакли ва ўлчамини аниқловчи усуллар.

Нур ёйиш усули. Бу усул эритмадаги полимерларни тадқиқ қилишнинг асосий миқдорий усулларидан биридир. Нур ёйиш усули мураккаб асбоб-ускуна ва кўп меҳнат талаб қилса ҳам макромолекула ўлчами ва молекуляр массани ҳамда

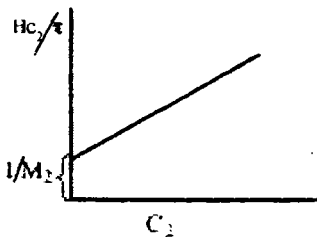
молекулалараро таъсирларнинг термодинамик параметрларини аниқлаш имкониятини таъминлайди. Бу усулда 20.000 ва ундан ортиқ бўлган ўртача вазний молекуляр массани маълум бир хатоликлар билан аниқлаш мумкин.

Текшириладиган эритмага қуйидаги асосий талаблар қўйилади: биринчидан-эритмада чанг ва коллоид ҳолидаги тасодифий заррачалар мутлақо бўлиши керак эмас, иккинчидан-эритувчи ва эриган полимер синдириш кўрсаткичлари бир-бири билан етарлича фарқ қилиши лозим. Худди мана шу фарқ асосида молекуляр массани аниқлашнинг қуйи чегараси ифодаланади. Ушбу фарқ қанча катта бўлса, шунчалик кичик молекуляр массаларни аниқлаш мумкин.

Молекуляр массани нур ёйиш усули билан ўлчаш полимер эритмаси орқали ўтаётган нурнинг маълум бир қисмининг ёйилишига асосланган. Нур ёйилиши эритмадаги айрим микроучасткаларнинг ножинслилиги туфайли содир бўлади, чунки эритмада иссиқлик ҳаракати натижасида доимо сезиларли даражада зичлик ва концентрация флукуациялари вужудга келади. Эритма зичлигининг турли қисмларида турлича бўлиши шу жойларда синдириш кўрсаткичининг ҳар хил бўлишига олиб келади. Шунинг учун эритмадан ўтаётган ёруелик ҳар хил зичликка эга бўлган участкалар орасидаги чегарада синади, яъни бошланғич йўналишдан бурилиб ёйилади ва бу ёйилиш флукуация қанча юқори бўлса, шунча катта бўлади.

Нур ёйилиш усули билан полимернинг молекуляр массасини аниқлаш учун: нур ёйилишни 90° остида ўлчаш имкониятини берувчи нефелометрда эритманинг лойқалигини ва концентрация ўзгариши билан эритма синдириш коэффицентининг ўзгаришини ўлчаш керак.

Олинган натижалар асосида ордината ўқига h_{c_2}/τ қийматларини, абсцисса ўқига эса концентрация c_2 ни қўйиб график чизилади (87-расм). Ҳосил бўлган тўғри чизиқнинг ордината ўқи билан кесишгандаги кесманинг қийматидан фойдаланиб полимернинг молекуляр массасини, бурчак тангенци қийматидан эса иккинчи вириал коэффицент B ни аниқлаш мумкин.



87-расм. h_{c_2}/τ нинг концентрацияга боғлиқлиги.

Полимернинг молекуляр массаси қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисобланади:

$$\frac{Hc_2}{\tau} = \frac{I}{M_2} + \frac{2B}{RT} \cdot c_2 \quad (3.19)$$

бу ерда, c_2 —эритманинг концентрацияси, τ —муҳит лойқалиги.

$$n = \frac{32\pi^2(n_0)^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)^2}{3N_A \cdot \lambda^4} \quad (3.20)$$

n_0 —эритувчининг синдириш кўрсаткичи, $\frac{\partial n}{\partial c}$ синдириш

кўрсаткичининг концентрация билан ўзгариши, N_A —Авагадро сони, λ —тушаётган ёруғлик нурунининг тўлқин узунлиги.

Диффузия усули. Макромолекуланинг эритмадаги диффузияси уларнинг ўлчамлари ва шакли билан бевосита боғлиқ. Диффузия коэффициенти D ва полимер зичлиги ρ ёрдамида молекуляр массани аниқлаш мумкин. Тажрибада D ни аниқлашда тўсиқ орқали икки қисмга бўлинган ва ўзгармас ҳароратда ишлайдиган маҳсус идишдан (кювета) фойдаланилади. Аниқ вақтда ажратувчи тўсиқ олинадиган эритма билан эритувчи тўқнашиб ўзаро диффузия бошланади. D нинг қиймати қуйидаги тенглама орқали топилади:

$$D = \frac{\chi_1^2 - \chi_2^2}{4\tau \ln c_2 / c_1} \quad (3.21)$$

бу ерда, c_1 ва c_2 лар χ_1 ва χ_2 масофалардаги полимер концентрациялари ва τ -диффузия вақти. Молекуляр масса (M) Эйнштейн тенгламаси орқали аниқланади:

$$\bar{M} = \frac{K^1 \rho}{D^3 (f/f_0)^3} \quad (3.22) \quad \text{бунда } K = \frac{R^3 T^3}{162 \cdot \pi^2 \eta^3 N_A^2}$$

бу ерда, T —муғлоқ ҳарорат, η —муҳит қовушқоқлиги, N_A —Авагадро сони, f/f_0 —асимметрия омили, D —диффузия коэффициенти.

Диффузия усули молекуляр массани аниқлашда жуда аниқ усуллардан бири бўлиб, катта ҳажмдаги меҳнат ва

мураккаб асбоб ускуналар талаб қилади. Бунда ҳам ўртача вазний молекуляр масса аниқланади.

Ультрацентрифуга усули. Майда дисперс заррачаларнинг молекуляр массаси ва макромолекула ўлчамини аниқлашда седиментацион тахлил усулидан фойдаланилади.

Маълумки, суспензияларда вақт ўтиши билан заррачалар ернинг тортиш кучи таъсирида аста-секин илиш тубига чўка бошлайди (седиментация). Седиментация тезлигини ўлчаб модда заррачасининг массасини ҳисоблаш мумкин. Полимер эритмасидаги диспергирланган заррачалар (макромолекулалар) массаси нисбатан кичик бўлгани учун уларнинг седиментацияланишини ультрацентрифугадан фойдаланиб жуда кучли марказдан қочма куч таъсирида кузатиш мумкин. Центрифуга роторининг айланиш тезлиги секундига 1000 мартагача етади. Бу эса ернинг тортиш кучидан 100 минглаб марта катта. Молекулаларнинг марказдан қочма куч таъсирида чўкиши айланиш ўқиға перпендикуляр йўналишда содир бўлади.

Полимернинг молекуляр массаси қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисобланади:

$$M = \frac{RT \cdot S}{D \cdot (T - \frac{d_0}{d_k})} \quad (3.23)$$

бу ерда, S—седиментация доимийси дейилади ва у қуйидаги нисбат билан ифодаланади.

$$\frac{dx}{d\tau} = \omega^2 x \quad (3.24)$$

d_k ва d_0 — заррача ва муҳит зичликлари, D—диффузия коэффициенти, $dx/d\tau$ —чўкиш тезлиги, ω —айланиш бурчак тезлиги, x —чўкаётган заррача билан айланиш ўқи орасидаги масофа.

(3.24) тенгламага биноан полимернинг молекуляр массасини ҳисоблаш учун диффузия коэффициенти махсус усулда аниқланади.

Аналитик ультрацентрифугалаш усули ҳозирги вақтда полимерлар ўртача вазний молекуляр массасини аниқлашда кенг миқёсда қўлланилади. Бу молекуляр массалар бўйича тақсимланиш эгри чизигини бевосита олишнинг бирдан-бир усули ҳисобланади.

3-§. Эритмадаги полимер макромолекуласининг кўзғолмаган ўлчами ва букилувчанлигини баҳолаш

Макромолекулалар шакли уларнинг ғужанакланиш даражасига боғлиқ бўлади. Ғужанакланиш ичкимолекуляр кинетик ҳаракат, ташқи таъсирлар (механик, электрик), молекуланинг тузилиши (тармоқланишлар, занжирлараро кўприклар) ва бошқа қатор сабабларга боғлиқ. Маълум бир даражада ғужанакланиш ўлчами тартибсиз букланган макромолекула учлари орасидаги ўртача квадратик масофа h^2 билан баҳоланиши юқорида кўрсатилган эди.

Занжир букилувчанлигига, демак унинг шаклига, макромолекуланинг эритувчи билан муносабати таъсир қилади, лекин ўлчамларни аралаштириш критик ҳарорати яқинида (бу θ ҳарорат ёки Флори ва Фокс q ҳарорати дейилади) олиб борилса полимер эритмадан чўкмага тушишга яқин бўлади ва макромолекулалар худди «изоляцияланган» ёки «кўзғолмаган» ҳолатда бўлади. Бундай эритувчининг таъсири йўқдек бўлиб занжирнинг звенолар орасидаги Ван-дер-Ваальс кучлари макромолекулани максимал зич ғужанакланишига олиб келади ва чизиқли полимернинг шакли бундай ҳолатда сферик кўринишга яқин бўлади.

Иккинчи тарафдан, эритмадаги заррачалар шакли уларнинг гидродинамик хоссалари билан чамбарчас боғлиқ. Макромолекула шаклини аниқлаш мақсадида бу боғлиқликни билиш учун ҳар хил моделлардан, масалан зич ғужанаклар (ғужанак оқсиллар), деформацияланмайдиган таёқчалар (целлюлоза эфирлари), деформацияланувчи эллипсоидлар (қаттиқ занжирли чизиқли полимерлар), эквивалент сфералар (букилувчан макромолекулалар статистик ғужуми) ва бошқалардан фойдаланилади. Санаб ўтилган моделлар ичида охиригиси алоҳида аҳамиятга эга, чунки у синтетик полимерлар молекулаларининг кўпчилик хилларини ўз ичига олади.

Ҳажми $4/3\pi R^3$ бўлган шарсимон заррачалар учун Эйнштейн тенгламаси $\eta_{\text{инс}} = 1 + k\phi$ дан фойдаланиб $[k=2.5$ ва

$$P = \left(\frac{\bar{h}^2}{6} \right)^{0,5}] \text{ эритманинг } \theta\text{-ҳароратдаги характеристик}$$

қовушқоқлиги учун қуйидаги ифодани олиш мумкин:

$$[\eta]_{\theta} = \frac{2.5 \cdot 4\pi R^3 N_A}{3 \cdot 100 \cdot M} = 4.2 \cdot 10^{21} \frac{(\bar{h}_{\theta}^2)^{3/2}}{M}$$

бу ерда N —Авагадро доимийси, M —молекуляр масса. Сферик модел ёрдамида чиқарилган бу тенглама тажриба билан тўғри келади, лекин у фақат сифат жиҳатдан тавсифлайди. Тажриба натижалари билан яхшироқ тўғри келадиган тенглама П.Флори* ва Т.Фокс томонидан эркин аъзоланган сегмент моделидан фойдаланиб топилган:

$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{(\bar{h}_{\theta}^2)^{3/2}}{M} = K_{\theta} \cdot M^{0.5} \quad K_{\theta} = \Phi \left(\frac{\bar{h}_{\theta}^2}{M} \right)^{3/2}$$

Бу тенглама юқоридагидан Φ кўпайтувчи билан фарқланади.

Букилувчан занжирли чизиқли макромолекулаларнинг кўпчилиги учун $\Phi \approx 2,2 \cdot 10^{21}$. Шундай қилиб, $[\eta]$ орқали топилган макромолекулалар гужанакнинг шакли ва ўртача статистик ўлчамини ифодаловчи Флори ва Фокс тенгласи амалда универсал характерга эга бўлиб макромолекулалар физикаси қонуниятларининг асосийларидан бири ҳисобланади.

Шуни таъкидлаш лозимки, параметр Φ га эритувчи катта таъсир кўрсатади. П.Флори фикрича макромолекуланинг чизиқли ўлчамлари (\bar{h}^2) идеалмас эритувчида унинг «қўзғолмаган» ўлчамидан «бўкиш» коэффициенти α га фарқ қилади («якши» эритувчиларда $\alpha > 1$, θ -эритувчиларда эса $\alpha = 1$):

$$\alpha = \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_{\theta}^2} \quad \text{бундан} \quad \bar{h}^2 = \alpha \cdot \bar{h}_{\theta}^2$$

Флори тенгласига баъзи бир ўзгартишлар киритиб қуйидаги ифодани ҳосил қиламиз:

$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{(\bar{h}_{\theta}^2)^{3/2} \cdot \alpha^3}{M} = K_{\theta} \cdot M^{0.5} \cdot \alpha^3$$

α ни топиш учун тажриба йўли билан $[\eta]$ ва $[\eta]_{\theta}$ ларни аниқлаш кифоя, чунки

*Флори Пол Джон (1910-1985)-Америка физик-кимёгари. Нобел мукофоти соҳиби.

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} = \frac{K_{\theta} \cdot M^{0.5} \cdot \alpha^3}{K_{\theta} \cdot M^{0.5}} = \alpha^3$$

α нинг қийматини билган ҳолда молекуланинг қандай даражада гужанаклиги ҳақида фикр юритиш мумкин. Тўлиқ букилувчан занжир учун «ёмон» эритувчида $\bar{h}^2/\bar{h}_0^2 = 1$. Полиизобутиленнинг циклогександаги («яхши» эритувчи) эритмаси бўлса $\alpha = 1,5$, қаттиқ молекулали целлюлоза учбуратиратининг метилэтилкетондаги эритмасида бу нисбат 3,5 га тенг. α нинг қиймати молекуляр масса ортиши билан катталашиб боради.

Энди суюлтирилган эритмалардаги полимерлар макромолекулаларининг ўлчами ва молекуляр массасини аниқлашнинг амалий усуллари билан танишиб чиқамиз.

а) Осмометрик усул.

Бу усул Вант-Гофф қонунига асосланади ва ушбу қонун бўйича суюлтирилган эритмаларда осмотик босим π , ҳажм V , мутлоқ ҳарорат T ва модданинг моллар сони n орасидаги боғланиш

$$\pi V = nRT = \frac{g}{M} RT$$

тенглама билан ифодаланади ва у кўриниши жиҳатидан идеал газ ҳолат тенгламаси билан бир хил бўлади. $g/V = C$ ни (C -эритманинг концентрацияси) ҳисобга олиб туриб берилган тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$M_n = \frac{g}{M} \cdot \frac{RT}{\pi} = \frac{RTC}{\pi}$$

Бу тенгламага мувофиқ $\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n}$ бўлади ва π/C қиймат

концентрацияга боғлиқ бўлмайди, лекин полимерларнинг жуда суюлтирилган эритмаларини ўрганиш шуни кўрсатадики, π/C қиймат эритма концентрацияси ортиши билан ўсиб боради. Юқоримолекуляр бирикмалар эритмаларининг Раул қонунига бўйсинмаслиги уларнинг идеал эритма эмаслиги ва макромолекулалар ўзаро таъсир қилиб ўлчами эритма концентрациясига боғлиқ бўлган ассоциатлар ҳосил

қилишидир. Қонундан кучли четланишлар полимер занжирларининг букилувчанлиги ва макромолекула сегментларининг худди алоҳида молекулаларга ўхшаши сабабли бўлади, чунки осмотик босим молекуляр массага номутаносиб бўлганлиги учун унинг қиймати юқорироқ бўлиб қолади.

Бу омиллар Флори-Хаггинснинг суюлтирилган эритмаларнинг статистик назариясида ҳисобга олинди ва π/C билан C орасида даражали боғланиш борлиги кўрсатилди.

$$\pi/C = RT(A_1 + A_2C + A_3C^2 + A_4C^3 + \dots) \quad (3.25)$$

бу ерда, A_1, A_2, A_3, A_4 —осмотик босимнинг вириал (мословчи) коэффициентлари деб аталади. Флори-Хаггинс назарияси бўйича

$$A_1 = \frac{1}{M_2}, A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \text{ ва } A_3 = \frac{\rho_1}{3M_1\rho_2^3} \text{ бўлади;}$$

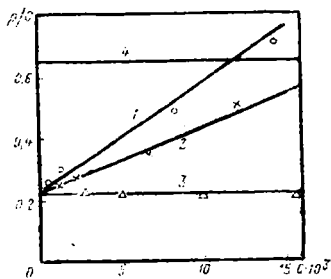
бунда M_1 ва ρ_1 эритувчининг молекуляр массаси ва зичлиги M_2 ва ρ_2 полимернинг молекуляр массаси ва зичлиги, χ -Флори-Хаггинс таъсирланиш параметри. Эритма жуда суюлтирилган бўлганлиги учун (3.25) тенгламадаги жуда кичик қийматга эга бўлган C^2, C^3 аъзоларидан кечиби A_1 ва A_2 қийматларни қўйсак қуйидаги ифода келиб чиқади

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT \cdot \rho_1}{M_1 \cdot \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \cdot C \quad (3.26)$$

Бу тенглама $\pi/C - C$ координатларида тўғри чизик кўринишида бўлади (88-расм). «Яхши» эритувчиларда $A_2 > 0$, «ёмон» эритувчиларда $A_2 < 0$ бўлади. θ -ҳароратда $A_2 = 0$ ва (3.26) тенглама Вант-Гофф тенгламасига айланади. Одатда A_2 қиймати $\pi/C - C$ чизикнинг бурчак тангенсига тенг бўлади.

88-расмда кичик концентрацияли эритмаларнинг осмотик босимини ўлчаш натижалари келтирилган. $\pi/C - C$ га тўғри чизик бўйича боғлиқлиги (3.25) тенгламада C^2 абзони ҳисобга олмаслик мумкинлигини исботлайди. $C=0$ га экстраполяция қилиб тўғри чизикларни π/C ўқи билан кесишган нуқтаси полимернинг молекуляр массасини ҳисоблаб топиш мумкин бўлган π/C нинг қийматини беради.

Молекуляр массани осмометрик усул билан аниқлаш учун осмометрлар қўлланилади. Улар ишлашининг асосий моҳияти шундан иборатки, эритмадан ярим ўтказгич парда орқали ажраб турган эритувчи молекулалари эритмага то осмометр капиллярида суюқлик сатҳи ўзгармай қолгунча ўтади. Со-



88-расм. Ҳар хил эритмалар учун π/C нинг C га боғлиқлиги: 1-нитроцеллюлозанинг ацетондаги; 2-метанолдаги; 3-нитробензолдаги ва 4-Вант-Гофф тенгламасига бўйсунадиган идеал эритма.

б) Вискозиметрик усул.

Вискозиметрия усули мураккаб асбоб-ускуна талаб қилмайдиган энг кўп ишлатиладиган усул бўлиб, шу билан бир вақтда макромолекуланинг молекуляр массаси, ўлчами, бўкиш коэффициенти, полимолекулярлик даражаси ва бошқа муҳим тавсифлари ҳақида ҳам маълумот олиш имконини беради.

Ковушқоқлик ёки суюқликнинг ички ишқаланиши суюқлик молекулаларининг ўзаро таъсири билан боғлиқ. Суюқлик ковушқоқлиги унинг оқиш жараёнида намоён бўлади.

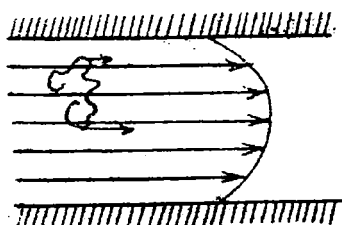
Суюқликнинг x диаметрли капиллярдаги оқиши тезлик градиенти (dv/dx) ҳосил бўлиши билан тавсифланади. Бунинг сабаби шундаки, капилляр деворига бевосита тегиб турган суюқлик қавати ҳаракатсиз қолади, капилляр марказидаги қават эса максимал тезлик билан ҳаракатланади. Бундай ламинар оқим, яъни суюқликнинг қаватланиб ҳаракатланиши Ньютон қонуни билан ифодаланади. Бу қонунга мувофиқ суюқликнинг оқишини вужудга келтирувчи сурилиш кучланиши (τ) суюқликнинг оқиш тезлиги градиентига мутаносиб:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx}$$

лиштириш учун олинган ва осмометр капиллярдаги эритувчи сатхларининг фарқи осмотик босимни беради.

Молекуляр массани ҳисоблаш учун олинган осмотик босим қийматларини тўғри келадиган концентрация қийматларига бўлинади ва олинган натижалар ёрдамида $\pi/C - C$ боғлиқлик чизмаси чизилади. $\pi/C = f(C)$ чизиқни $C=0$ нуқтагача давом эттирилади ва $(\pi/C)_{C=0} = A_1$ қийматни RT/M га тенглигидан фойдаланиб молекуляр массанинг қиймати ҳисобланади. Осмометрия усули ўртача арифметик молекуляр массани аниқлаш усули ҳисобланади.

Мутаносиблик коэффициентлари (η) қовушқоқлик коэффициентлари ёки тўғридан-тўғри қовушқоқлик дейилади. Қовушқоқлик бирлиги сифатида пуаз (П) олинган: 1 пуаз=1 дина·сек·см². Масалан, сувнинг қовушқоқлиги 20°да 0,01 П ёки 1 сантипуаз (СП) ни; бензол, ацетон ва ҳ.к.-0,6-0,7 СП; полимерларнинг суюқланмалари -10¹¹÷10¹²П; полимер эритмалари қовушқоқлиги 0,01÷10¹²П ни ташкил қилади.



89-расм. Ламинар оқимдаги макромолекула.

Полимерларнинг эритмалари қуйимолекуляр суюқликларга нисбатан анча юқори қовушқоқликка эга бўлади. Бу бир тарафдан, оқиш вақтида полимер-полимер ва полимер-эритувчи ўзаро таъсир кучларини енгиш учун катта энергия сарфлаш бўлса, бошқа тарафдан, эритувчининг ламинар оқимида тушган макромолекула

ҳар хил тезликда ҳаракатланаётган қаватларга ўзининг ҳар хил бўлаклари билан тушиб қолишидандир (89-расм). Бунинг натижасида молекула уни оқимда айланишга мажбур қилувчи куч моменти таъсирида бўлади, бу яна кўшимча энергия талаб қилади.

Полимер концентрацияси 1г/100мл дан ортиқ бўлмаган эритмалар суюлтирилган эритмалар дейилади. Бундай эритмаларнинг қовушқоқлиги кўпинча капилляр вискозиметрларда ўлчанади ва у Ньютон қонунидан келтириб чиқарилган Пуазейл тенгламасига асосланган:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4}{8L \cdot V} \cdot t \quad (3.27)$$

бу ерда, ΔP —капиллярнинг юқори ва қуйи учларидаги бо-симлар фарқи, V —вискозиметр шарининг ҳажми, L —капилляр узунлиги, R —капилляр радиуси, t —суюқликнинг капиллярдан оқиб ўтиш вақти.

Агар суюқлик капиллярда ўз оғирлик кучи таъсирида оқиб тушаётган бўлса

$$\Delta P = g \cdot H \cdot d \quad (3.28)$$

бўлади. g —оғирлик кучи тезланиши, H —вискозиметрдаги суюқлик устунининг баландлиги, d —суюқлик зичлиги.

ΔP нинг қийматини (3.27) тенгламага қўйсақ:

$$\eta = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot d \cdot R^4}{8L \cdot V} \quad (3.29)$$

келиб чиқади. Бу тенгламага ҳамма қийматлар қўйиб чиқилса эритманинг ёки суюқликнинг қовушқоқлик коэффициентини мутлоқ қиймати ҳосил бўлади.

Агар

$$K = \frac{\pi \cdot H \cdot R^4 \cdot g}{8L \cdot V} \quad (3.30)$$

деб олсак, у ҳолда

$$\eta = K \cdot dt \quad (4.31)$$

бўлади.

K -вискозиметр доимийси дейилади ва у шу вискозиметрдан қовушқоқлиги маълум бўлган суюқликнинг оқиб ўтган вақтидан ҳисобланади:

$$K = \frac{\eta_0}{d_0 \cdot \tau_0} \quad (3.32)$$

бу ерда η_0 , d_0 ва τ_0 -даражаловчи (калибрловчи) суюқликнинг қовушқоқлик коэффициенти, зичлиги ва оқиш вақти.

Полимерларнинг суюлтирилган эритмаларини текширишда, одатда, қовушқоқлик коэффициенти мутлоқ қийматидан эмас, балки эритманинг нисбий қовушқоқлиги деб аталувчи катталикдан фойдаланилади:

$$\eta_{\text{нис}} = \frac{\eta_{\text{с-ма}}}{\eta_{\text{с-н}}}$$

Нисбий қовушқоқликни топиш учун айти битта вискозиметрда ҳам эритувчининг, ҳам полимер эритмасининг оқиш вақти аниқланади ва бунда суюлтирилган эритма билан эритувчининг зичликлари тенг деб фараз қилинади, яъни $d=d_0$. У ҳолда

$$\eta_{\text{нис}} = \frac{t}{t_0}$$

Эритманинг оқиш вақти t ва эритувчининг оқиш вақти t_0 аниқ бир ҳароратда аниқланади, чунки қовушқоқлик ҳароратга боғлиқ.

Эритувчига полимер қўшиб орттирилган қовушқоқликнинг тоза эритувчи қовушқоқлигига нисбати солиштирма қовушқоқлик дейилади:

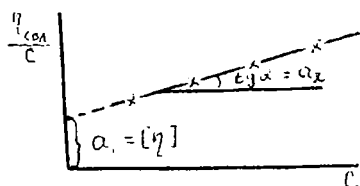
$$\eta_{сол} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{ннс} - 1 \quad (3.33)$$

Солиштирма қовушқоқликнинг эритма концентрациясига нисбати келтирилган қовушқоқлик дейилади:

$$\eta_{кел} = \frac{\eta_{сол}}{c}$$

Эритманинг концентрацияси ортиши билан ҳатто суюлтирилган эритмаларнинг ҳам нисбий, солиштирма ва келтирилган қовушқоқликлари ортади.

Келтирилган қовушқоқликнинг суюлтирилган эритмалардаги полимер концентрацияси билан ўзгариши, одатда, қуйидаги тенгламага мувофиқ тўғри чизик билан ифодаланади (90-расм):



$$\frac{\eta_{сол}}{c} = a_1 + a_2c$$

бунда a_1 - тўғри чизикнинг ордината ўқи билан кесишгандаги кесмаси, a_2 - тўғри чизик оғиш бурчагининг тангенси.

90-расм. Суюлтирилган полимер эритмаси келтирилган қовушқоқлигининг концентрацияга боғлиқлиги.

$$a_1 = (\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{сол}}{c})c \rightarrow 0$$

Бу қиймат концентрацияга боғлиқ бўлмаган ҳолда келтирилган қовушқоқликнинг ўта кичик қиймати ҳисобланиб эритманинг характеристик қовушқоқлиги $[\eta]$ деб ном олган:

$$[\eta] = (\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{сол}}{c})c \rightarrow 0 \quad (3.34)$$

(3.34) тенгламани (3.33)га қўйсақ:

$$\frac{\eta_{сол}}{c} = [\eta] + a_2c \quad (3.35)$$

келиб чиқади.

Полимер эритмасининг характеристик қовушқоқлиги молекуляр масса билан қуйидаги тенглама орқали боғланган:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (3.36)$$

(3.36) тенглама Марк-Кун-Хаувинк тенгламаси дейилади. Бу тенглама жуда кўп полимер моддаларни тўғри ифодалайди ва полимерлар суюлтирилган эритмалари вискозиметриясининг асосий тенгламаси ҳисобланади.

K -доимийси $10^{-2} - 10^{-5}$ оралиқдаги қийматларга эга бўлиб ҳарорат билан полимер ва эритувчининг табиатига боғлиқ. α -кўрсаткичи эритмадаги макромолекуланинг конформациясига боғлиқ бўлиб, занжир конформациясига таъсир қилувчи ҳамма омиллар унга тааллуқлидир. Одатда α нинг қиймати 0,6-0,8 оралиғида бўлади (90-расм).

Юқорида кўрилган қовушқоқлик қонуллари фақат тармоқланмаган полимерлар учун қўлланилиши мумкин. Вискозиметрия усули билан ўртача вазний молекуляр масса аниқланади.

Саволлар ва машқлар

1 Юқоримолекуляр бирикмаларнинг эриши оддий моддаларнинг эришидан нимаси билан фарқ қилади?

2 Чекли ва чексиз бўкишнинг фарқи нимада?

3 Полимер эритмаларининг барқарорлиги ҳақида нималар биласиз?

4 Полимер эритмалари учун фазалар қоидасини қўллаш мумкинми?

5 Полимернинг эрувчанлиги қандай омилларга боғлиқ?

6 Полимер эриганда эриш энтропияси қандай ўзгаради?

7 Қандай шароитда полимер ўз-ўзича эрий олади? ΔS билан ΔH орасида қандай муносабат бўлганида полимер ўз-ўзича эрийди?

8 Полимерлар учун «яхши» ва «ёмон» эритувчилар ҳақида нималар биласиз?

9 Полимер молекуляр массаси қандай усуллар воситасида аниқланади?

10.Характеристик қовушқоқлик $[\eta]$ нима ва у қандай аниқланади?

11. Полимер эритмасининг осмотик босими ва қовушқоқлиги эриган полимернинг молекуляр массасига боғлиқми?

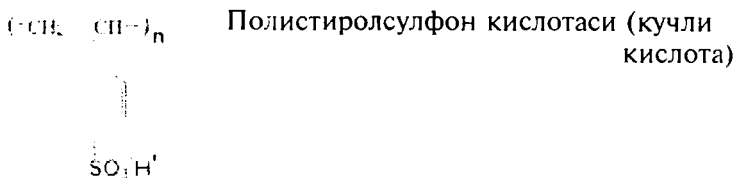
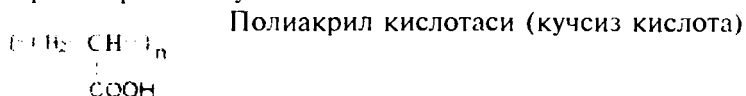
12. Юқоримолекуляр бирикмалар эритмалари қайси белгилари билан коллоид эритмаларга ўхшайди?

V боб. Полиэлектрولитлар

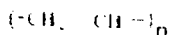
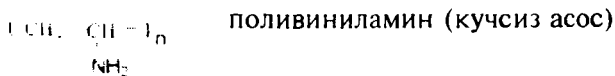
1-§. Полиэлектрولитларнинг синфланиши.

IV бобда макромолекулаларида ионланувчи гуруҳлар тутмаган юқоримолекуляр бирикмалар эритмаларининг хоссалари билан танишиб чиқдик. Бу эритмаларга табиий ва синтетик каучук, полиизобутилен, ацетилцеллюлоза ва бошқа кўплаб юқоримолекуляр бирикмалар эритмаларини киритиш мумкин, аммо қатор юқоримолекуляр моддалар молекулалари ионланувчи гуруҳлар тутади ва улар эритмаларда ионларга парчаланиш қобилиятига эга. Мазкур полимерлар полиэлектрولитлар деб юритилади ва гуруҳлар характериға қараб кучли ва кучсиз поликислоталар ҳамда полиасосларға бўлинади.

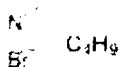
1. Таркибида $-\text{COO}^-$ ёки OSO_3^- каби кислотали гуруҳлар тутган полимерлар поликислоталар деб аталади. $-\text{COO}^-$ гуруҳи тутган юқоримолекуляр бирикмаларға гуммиарабик, алгинат, эрувчан крахмал, полиакрил- ва полиметакрил кислоталари, $-\text{OSO}_3^-$ гуруҳ тутган полимерларға эса агар-агарни киритиш мумкин.



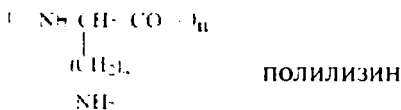
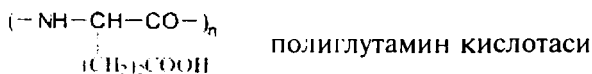
2. Асос хоссасига эга бўлган гуруҳ тутган юқоримолекуляр бирикмалар, масалан $-\text{NH}_3^+$ ёки $-\text{NH}-\text{C}(\text{NH})\text{NH}_3^+$. Бундай полимерлар полиасослар деб юритилади ва табиатда учрамайди, аммо синтез йўли билан олиниши мумкин.



поли-4-винил-N-бутилпиридиний
бромид (кучли асос).

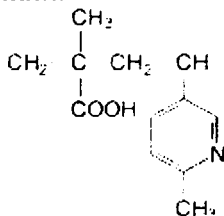


3. Таркибида ҳам кислотали ҳам асосли гуруҳлар тутган юқоримолекуляр электролитлар полиамфолитлар дейилади. Буларга полипептидлар ва қатор синтетик полимерларни киритиш мумкин. Масалан:



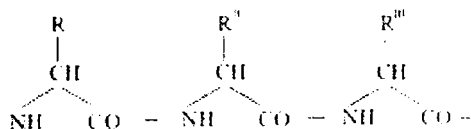
Бу бирикмалар эритмада ўзига хос ҳар хил конформацияларни эгаллаши мумкин ва жуда мураккаб табиий полиэлектролитларнинг моделлари ҳисобланади.

Синтетик полиамфолитларга метакрил кислотаси билан 2-метил-5-винилпиридин сополимерини мисол тариқасида кўрсатиш мумкин:



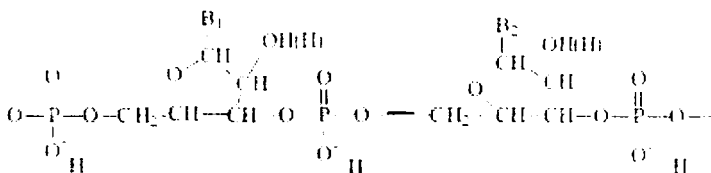
Табиий полиамфолитларга оқсиллар ва нуклеин кислоталар каби биологик муҳим бирикмалар тааллуқли. Бу албатта, ҳамма хил полиэлектролитларни тадқиқ қилишга катта қизиқиш уйғотади. Агар полипептидларни α-аминокислоталарнинг гомополимер ҳосилалари деб қаралса, оқсиллар эса α-аминокислоталарнинг ҳар хил (20 хилга

яқин) сополимерларидир. Уларни қуйидаги умумий формула билан ифодалаш мумкин:



бу ерда R^{I} , R^{II} , R^{III} -кислотали ва асосли гуруҳлар тутган ҳар хил ўринбосарлар.

Нуклеин кислоталар-рибонуклеин (РНК) ва дезоксирибонуклеин кислота (ДНК) лар фосфор кислотаси ва беш аъзоли циклик углеводлар (РНК да рибозалар ва ДНК да дезоксирибозалар) нинг мураккаб эфир ҳосилалари ҳисобланади. Булар молекуласида гидроксил гуруҳлардан бири азотли асос (B_1 , B_2) га алмашган. Табиий нуклеин кислоталарда тўрт хил асосни ўриш мумкин. РНК (ДНК) ларнинг умумий формуласини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Ионлаштирувчи смолалар ёки ионитлар деб аталувчи фазовий-тўрсимон тузилишга эга бўлган полиэлектродитлар катта амалий аҳамиятга эга.

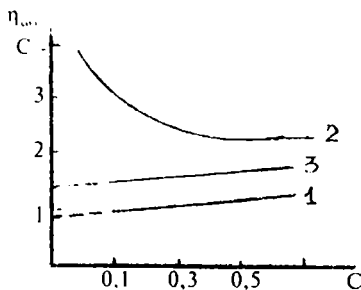
2-§. Полиэлектродитлар эритмаларининг гидродинамик хоссалари

Полиэлектродитларнинг нейтрал полимерлардан фарқи улар эритмаларининг гидродинамик хоссаларида ёрқин намоён бўлади. Эритмаларнинг ўзига хос гидродинамик хоссалари уларнинг асосан қовушқоқлигида кўринади. Хусусан, полимер эритмасининг характеристик қовушқоқлиги полимернинг молекуляр массаси, макромолекуланинг эритмадаги шакли ва ўлчами билан боғлиқ.

Маълумки, зарядланмаган полимерлар учун келтирилган қовушқоқлик (η_{coll}/C) нинг эритма концентрациясига боғлиқлиги Хаггинс тенгламасига бўйсунади.

$$\frac{\eta_{\text{coll}}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 \cdot C \quad (3.37)$$

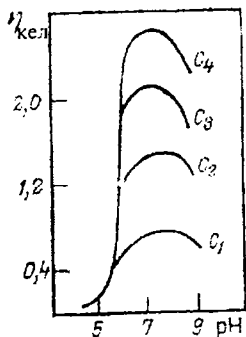
Бу тенгламага кўра полимер эритмасининг характеристик қовушқоқлиги $[\eta]$ эритма концентрацияси нулга интилганда ($C \rightarrow 0$) келтирилган қовушқоқлик ($\lim \eta_{\text{coll}}/C$) сифатида аниқланади (91-расм, 1). Полиэлектрولитларнинг сувли эритмаларида келтирилган қовушқоқликнинг эритма концентрациясига боғлиқлигида аномаллик кузатилади, яъни келтирилган қовушқоқлик (3.37) тенгламага биноан камайиш ўрнига концентрация камайиши билан ортиб боради (91-расм, 2).



91-расм. Полимер эритмалари қовушқоқлигининг концентрацияга боғлиқлиги.

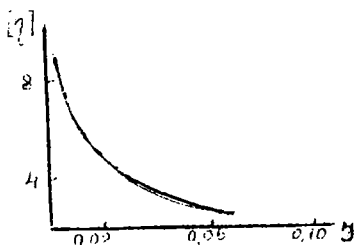
Бу келтирилган қовушқоқликни нул концентрациягача экстраполяция қилиш ва полиэлектрولит эритмаси характеристик қовушқоқлигини аниқлаш имконини бермайди. Келтирилган қовушқоқликнинг ортиши полиэлектрولитик бўкиш, яъни занжирнинг бир хил зарядланган звенолари бир-бирдан электростатик итарилиш натижасида глобула (юмалоқ) шаклдаги макромолекуланинг чизикли ўлчамларининг ортиши билан тушунтирилади. Полиэлектрولитик бўкиш эритмага полиион зарядларини ионлари қўшимча равишда нейтралловчи электрولит қўшиш билан қайтарилиши мумкин (91-расм, 3).

Полиэлектрولитик бўкиш кучсиз полиэлектрولит эритмаси қовушқоқлигини рН ёки ионланиш даражасидан ўзгаришида ҳам кўриш мумкин. Кучсиз полиасос ёки кучсиз поликислотага ишқор ёки кислота қўшилганда сувли эритмада яхши диссоциланувчи полимер тузи ҳосил бўлади. Шунинг учун нейтраллаш давомида макромолекулуни глобула шаклида чўзилган конформацияга олиб келувчи занжирдаги зарядлар сони ортади ва улар ўртасида электро-



92-расм. Полиметакрил кислотаси суолтирилган эритмалари келтирилган қовушқоқлигининг диссоциланиш даражасига боғлиқлиги.

ши ионларни боғлаб олиш билан тушунтирилади. Ион кучининг ортиши полиэлектрولитик бўкишни сўндиради.



93-расм. Карбоксиметилцеллюлоза эритмаси $[\eta]$ нинг эритманинг ион кучига боғлиқлиги.

боғлиқ. Қўзғолмаган ҳолатдаги нейтрал полимер учун θ -эритувчида $\alpha=0,5$, яхши эритувчида $\alpha=0,6-0,8$. 93-расмда полиэлектрولит-карбоксиметилцеллюлозанинг характеристик қовушқоқлиги эритманинг ион кучига боғлиқлиги келтирилган. Бирхил молекуляр массали полиэлектрولитнинг характеристик қовушқоқлиги ион кучи камайиши натижасида эритмадаги макромолекуланинг ўлчамлари ўзгаришидан ортиб боради.

статик итарилиш кучлари вужудга келади. Конформациянинг бундай ўзгариши эритма қовушқоқлигининг ўнлаб ва ҳатто юзлаб марта ортиши билан содир бўлади (92-расм). Одатда макромолекуларнинг максимал ёйилиши тўлиқ нейтралланиш нуқтасида эмас, балки $\alpha=0,5\div 0,8$ қийматларда содир бўлади. Бу ҳолат занжирнинг зарядига қарши бўлган хусусий ионлари томонидан эритма ион кучининг ортиши ва занжирдаги зарядлар тўсилиши билан ҳамда α нинг қиймати ортиши билан ўсувчи зарядланган полиионлар томонидан қарама-қар

Шунинг учун $\eta_{\text{сум}}/C$ -рН эгри чизиқларидаги максимум полиэлектрولит концентрацияси ортиши билан ёки эритмага қўйимолекуляр тузлар қўшиш билан пасаяди. Зарядланганда макромолекуланинг ёйилиши ҳақида Марк-Кун-Хаувинк тенгламаси (3.36) даги α кўрсаткичининг қиймати гувоҳлик беради. Маълумки, α макромолекуланинг эритмадаги конформациясига

Эгри чизикнинг кескин ўзгариши эритманинг паст ион кучида кузатилади.

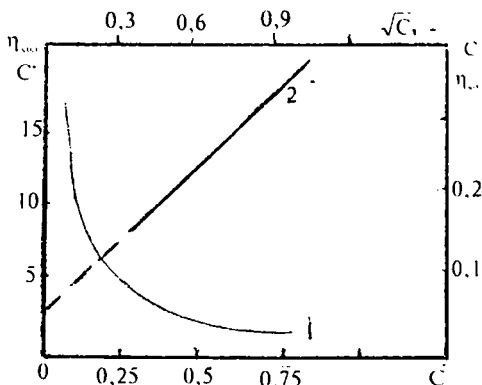
Полиэлектролитларнинг характеристик қовушқоқлиги (молекуляр массаси) Фуосс-Штрауснинг эмпирик тенгламаси ёрдамида аниқланиши мумкин:

$$\frac{\eta_{\text{con}}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} + D$$

бу ерда А, В ва D-константалар.

D константаси-ионланмаган полимернинг тартибсиз букланган молекулалари самарали ҳажмининг ўлчами: А-максимал ионланган, яъни жуда катта ҳажмли молекула самарали ҳажмининг ўлчами; В-полиион ва қарама-қарши зарядли ионлар орасидаги электростатик кучлар ўлчами.

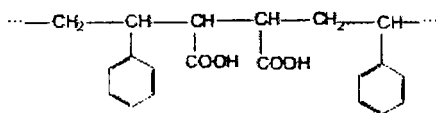
94-расмда поливинилбутилпиридиний бромид учун келтирилган қовушқоқликнинг эритма концентрациясига боғлиқлиги оддий координатларда η_{con}/C -C (1-эгри чизик) ва C/η_{con} -C координатларида (2-тўғри чизик) келтирилган. Иккинчи ҳолатда нул концентрацияга осонгина экстраполяция қилинадиган тўғри чизикли боғланиш ҳосил бўлади.



94-расм. Поливинилпиридиний бромид эритмаси учун қовушқоқликнинг оддий координатларда ва Фуосс-Штраус координатларида концентрацияга боғлиқлиги.

Полиэлектролитлар молекулаларида ҳар хил табиатли гуруҳлар бўлиши турлича таъсирлар (электростатик, гидрофоб, водород боғлар) вужудга келиш имкониятини бел-

гилайди ва нейтрал полимерларга қараганда полиэлектролитлар занжирларидаги рН, эритманинг ҳарорати, ион кучи ва ҳ.к. ўзгариши билан конформацион ўзгаришларга мойиллик кучайишини вужудга келтиради. Масалан, поликислоталар эритмаларида карбоксил гуруҳлар орасида ички-молекуляр водород боғлар ҳосил бўлиши мумкин, бу эса занжирни янада гужанакланишига олиб келади. Гидрофоб таъсирлар, яъни сувли эритмадаги макромолекулаларнинг кутбсиз гуруҳлари орасида таъсир кўпинча эритмадаги полиэлектролитнинг специфик конформациясини барқарорлашда муҳим рол ўйнайди. Бунга мисол қилиб полиметакрил кислотасининг сувли эритмадаги CH_3 -гуруҳларнинг гидрофоб таъсири билан боғлиқ бўлган ихчам конформациясини олиш мумкин. Сувли эритмада стирол ва малеин кислотасининг сополимерида



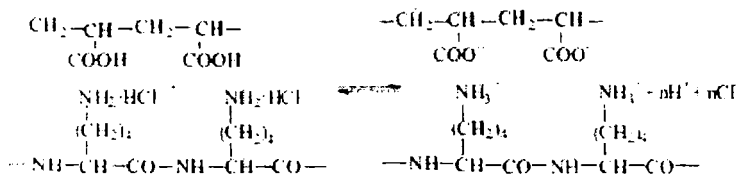
стирол звеноларининг гидрофоб таъсири занжирни шундай кучли ўралма кўринишига олиб келадики, Марк-Кун-Хаувинк тенгламаси (3.36) даги α кўрсаткич θ -эритувчидагига нисбатан ҳам кичик қийматга ($\alpha < 0,5$) эга бўлади.

3-§. Макромолекулалардаги кооператив таъсирлар.

Полиэлектролит зарядланганда макромолекулаларнинг дастлабки ихчам конформацияси бир хил зарядланган звеноларнинг электростатик итарилиш таъсиридан бузилади. Кузатилган бундай конформацион ўзгариш (масалан, глобула (юмалоқ)дан статистик ўралмага ўтиш) кўпинча кооператив табиатга эга бўлади. Жараённинг кооперативлик белгиси бўлиб шароит (масалан, рН, ҳарорат, молекуляр масса, ион кучи, эритувчи таркиби, концентрация)нинг жуда оз ўзгаришида унинг содир бўлишидир.

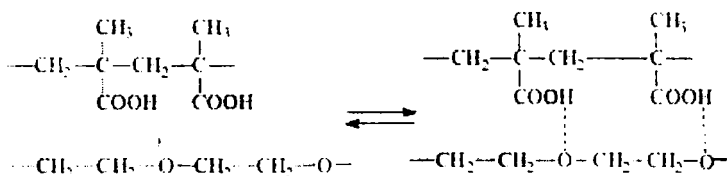
Куйимолекуляр бирикмаларда кузатилмайдиган кимёвий реакцияларнинг полиэлектролитлар ўртасида амалга ошишига ўзаро таъсирнинг кооперативлик характерга эга эканлиги сабаб деб ҳисобланади. Масалан, кучсиз поли-

кислотани кучсиз асос билан нейтраллаш ёки алмашиниш реакцияси кучли кислота ва кучли асосни уларнинг тузларидан кучсиз кислоталар ва ишқорлар билан сиқиб чиқариш орқали содир бўлади. Агар полиакрил кислотаси билан полилизин гидрохлориди ўзаро таъсир этса полиакрил кислотаси макроаниони ва полилизин макрокатионидан сувда эримайдиган полимер тузи ҳосил бўлади ва эритмага хлорид кислотаси ажраб чиқади.



Ажраб чиқаётган хлорид кислотасини нейтраллаб, реакция мувозанатини тўлиқ ўннга йўналтириш мумкин.

Яна бир полиэлектролит иштирокида кооператив реакция мисоли сифатида полиметакрил (ёки полиакрил) кислотаси билан полиэтиленгликол полимер комплексининг ҳосил бўлишини кўрсатиш мумкин.



Полиметакрил кислотаси этиленгликол олигомерлари ёки мономерлари билан реакцияга киришмайди, аммо молекуляр массаси маълум критик қийматдан юқори бўлган полиэтиленгликол билан мустақкам комплекс ҳосил қилади. Бунга сабаб, n та кичик молекула полимер занжири билан таъсирлашишидан $n \cdot \Delta H_{3n}$ энергия ютилади (бунда ΔH_{3n} - битта боғ ҳосил бўлиши учун керакли энергия) ва $n \cdot \Delta H_{3n}$ энтропия ютқазилади. Агар n та звенодан иборат занжир полимер молекуласи билан таъсирлашса, ютилган энергия ўша $n \cdot \Delta H_{3n}$ ютқазилган энтропия эса кам бўлади, чунки мономер звенолари ўзаро бир-бири билан боғланиб занжир ҳосил қилган. Бу эса мувозанатни поликомплекс ҳосил бўлиши томонига йўналтиради.

Полиэлектролитлар орасидаги реакция унуми даражаси θ ни иккала компонентдан бирининг функционал гуруҳлари умумий концентрациясидан туз боғлари билан боғланган функционал гуруҳлар қисми сифатида аниқлаш мумкин, яъни $\theta = C_K / C_0$ (бунда C_K - туз боғлари ҳосил қилувчи функционал гуруҳлар концентрацияси, мол/л, C_0 - полиэлектролитлардан бирининг дастлабки концентрацияси, мол/л).

Кучсиз поликислота ва полиасос тузи аралашмасини потенциометрик титрлаш эгрисидан эритманинг маълум бир рН қийматида қуйидаги формула орқали θ ни ҳисоблаш мумкин:

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{NaOH}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{нк}$$

бу ерда, q_{NaOH} — киритилган ишқор миқдори, экв; V_0 — реакцион аралашманинг ҳажми, л; $[H^+]$ — эритмадаги протонлар концентрацияси, мол/л; $[H^+]_{нк}$ — таъсирлашмаган поликислотанинг эритмадаги протонлари концентрацияси, мол/л.

$[H^+]_{нк}$ -нинг қийматини тажрибада аниқлашнинг имконияти бўлмаганлиги учун уни $[H^+]_{нк} = \sqrt{K_{хар.пк} C_0}$ формула ёрдамида ҳисоблаб топиш мумкин. Бунда полимер кислотанинг диссоциланиши $K_{хар.пк}$ диссоциланиш характеристик константаси билан ифодаланади деб қабул қилинади. Бу -рН поликислота сувли эритмасининг ўша концентрациядаги рН ига тенг ёки ундан кичик қийматларида тўғри натижалар беради.

Ишқорли муҳитда борадиган кучсиз полиасос ва поликислота тузи орасидаги реакция учун θ қуйидаги формула орқали аниқланади:

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{по}$$

бу ерда, q_{HCl} — киритилган кислота миқдори, экв; $[OH^-]$ — реакцион аралашмадаги гидроксил ионлари концентрацияси, мол/л; $[OH^-]_{по}$ — реакцияга киришмаган асос ҳосил қилган гидроксил ионлари, мол/л (у қуйидаги формула билан ҳисобланади $[OH^-]_{по} = \sqrt{(K_w C_0 / K_{хар.по})}$, K_w — сувнинг ион кўпайтмаси) $K_{хар.по}$ — полиасос ионланишининг характеристик кислотали константаси.

Кўрилган полиэлектrolитлараро реакциялар кооператив тарзда, яъни рН қиймати нисбатан кичик қийматларга ўзгарганида содир бўлади. Бу реакцияларнинг алоҳида аҳамияти шундаки реагентларнинг юқори полимерланиш даражасида реакция мувозанати функционал гуруҳларнинг локал концентрацияси орқали назорат қилинади ва эритмадаги полимернинг умумий концентрациясига боғлиқ бўлмайди. Шунинг учун полиэлектrolитларнинг эритмадаги дастлабки концентрацияси бир неча ўн мартага ўзгарганида ҳам, агар полимер компонентлар нисбати ўзгармас бўлса, реакция унумининг рН га боғлиқлиги деярли ўзгармайди.

Олигомер-полимер ва полимер-полимер хилидаги кооператив таъсирлар турли биологик структураларни барқарорлаштиришда муҳим аҳамиятга эга.

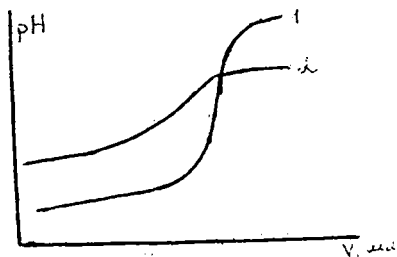
Полиэлектrolитларнинг конформацион ўзгаришларга мойиллиги кимёвий энергияни механик ишга айлантириш тамойили бўйича ишлайдиган кимёмеханик машиналар моделини яратиш имкониятини яратди. Агар кўнданг тикилган полиакрил кислотасидан тайёрланган толага f юк осиб кўйилса, поликислотани нейтраллаганда буралган макромолекулаларнинг қайта бўшашишдан тола чўзилади, кислота кўшилганда эса макромолекулалар қайта-қайта буралади ва тола қисқариб осилган юкни маълум бир Δh баландликка кўтаради. Шундай қилиб нейтралланиш эркин энергияси ҳисобига механик иш бажарилади. Полиэлектrolит геллардаги кимёмеханик жараёнлар полимер занжирининг букилувчанлиги ва конформацион ўзгаришлар вақтидаги энтропия ўзгариши билан белгиланади. Шунинг учун қайтар кимёмеханик циклларга учраш қобилияти полимер электrolит системаларнинг ўзига хос хусусиятларидандир. Кичик молекуланинг ионлашуви системанинг кенгайиши ва электростатик итарилиши билан содир бўлади, аммо бундай система кимёмеханик циклни бажара олмайди, чунки макромолекулалардаги сингари чўзилиш жараёнида системанинг яхлитлигини сақлаб қолувчи зарядланган гуруҳлар орасидаги валент боғлар йўқ ва конформацион энтропиянинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган қайтарувчи қарши кучлар йўқ.

Тирик организм мушаклари полиэлектrolит-оқсиллардан тузилган ва мускуллар ҳаракати ҳам кимёвий энергия-

нинг механик энергияга айланиш натижасидир, лекин тирик организмдаги кимёмеханик цикл механизми юқорида кўриб чиқилган оддий моделдагидан бирмунча мураккаб.

4-§. Потенциометрик титрлаш

Полиэлектролитларни потенциометрик титрлаш натижалари муҳим назарий ва амалий аҳамиятга эга бўлган маълумотларни беради. Титрлаш ёрдамида полиионларнинг электростатик тавсифларини ҳисоблаш, улар ионалмашинувчи полимерлар сифатида самарали натижа берадиган диссоциланиш даражасини топиш ва рН оралиғини топиш мумкин.



95-расм. Потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари: 1-сирка кислотаси; 2-полиакрил кислотаси.

Полиэлектролитларнинг потенциометрик титрлаш эгри чизиқларининг характерли томонларини поликислоталар миқсолида кўрамиз.

Полимер кислоталарни кўп асосли кислоталар деб қараш мумкин ва шунинг учун ҳам потенциометрик титрлаш эгри чизиқларида, қуйимолекуляр кислоталардаги каби рН нинг кескин ўзгаришларини кўрмаймиз (95-расм, 1), балки титрлаш эгри чизиғи бир текисда ўзгариши (95-расм, 2) кузатилади. Одатда потенциометрик титрлаш эгри чизиғи Гендерсон-Хассельбах тенгламаси билан ифодаланеди:

$$pH = pK_{\alpha} + \lg \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (3.38)$$

Поликислоталар бўлган ҳолда бу тенгламага полианион билан водород ионининг электростатик таъсир энергиясини ва макромолекуланинг конформацион ўзгаришларини ҳисобга олувчи аъзо киритиш лозим. У ҳолда:

$$pH = pK_{\alpha}^0 + \lg \frac{\alpha}{1 + \alpha} + \Delta pK(\alpha) \quad (3.39)$$

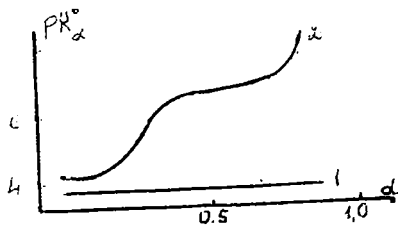
$$\Delta pK(\alpha) = \frac{0,43(G_{эл} + G_{конф})}{RT} \quad (3.40)$$

бунда $G_{эл}$ — қарши ионни полианионнинг электростатик майдонидан узоқлаштириш учун керак бўлган қўшимча энергия; $G_{конф}$ — гужанак-юмалоқ, спирал-глобула хилидаги конформацион ўзгаришларни амалга ошириш учун сарфланадиган энергия. $G_{эл}$ ва $G_{конф}$ қийматлари pK^0 нинг маълум қийматида потенциометрик титрлаш натижаларидан аниқланиши мумкин.

pK^0 қийматини потенциометрик титрлаш эгри чизикларини Гендерсон-Хассельбах тенгламаси координатларида чизиб pK^0 қийматини $\alpha=0$ гача экстраполяция қилиб аниқланади (96-расм). Кўп ҳолларда $\Delta pK(\alpha)$ $0,9 > \alpha > 0,1$ оралигида $\alpha/1-\alpha$ га мутаносиб эканлиги аниқланган. Бу кўпчилик полиэлектролитларнинг потенциометрик титрлаш эгри чизиклари қуйидаги тенглама билан ифодаланишини билдиради:

$$pH = pK^0 + n \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (3.41)$$

бу ерда $n > 1$. n нинг бирдан фарқ қилиши электростатик самаранинг қийматини тавсифлайди.



96-расм. Потенциометрик титрлаш эгри чизиклари Гендерсон-Хассельбах тенгламаси координатларида: 1-сирка кислотаси; 2-полиметакрил кислотаси.

Потенциометрик титрлашни ҳар хил ҳароратларда амалга ошириб, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ дан полианионнинг водород иони билан электростатик таъсир энергияларининг энталпия ва энтропия қийматларини ҳамда макромолкулаларнинг конформацион ўзгаришларини аниқлаш мумкин.

5-§. Полиамфолитлар.

Молекуласида ҳам кислотали, ҳам асосли гуруҳлар туган полиамфолитлар муҳит рН ига қараб поликислота ёки полиасос хоссаларини намоён қиладилар.

титрлаш эгри чизигида ўзига хос бурилиш билан тавсифланади, аммо бир турдаги гуруҳлар (масалан, карбоксил гуруҳлар) макромолекула ўрамасининг ичкараси ёки ташқарисида туриш ҳолатига қараб бир неча рК га эга бўлиши мумкин. Ниҳоят поликислота (ёки полиасос)ларни титрлаш эгри чизикларини «тўғрилашга» олиб келувчи электростатик самаралар полиамфолитларда ҳам худди шундай таъсир ўтказди.

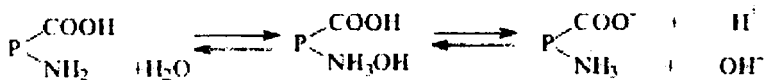


98-расм. Желатин эритмаси қовушқоқлигининг муҳит рНга боғлиқлиги.

Полиамфолитларнинг изоэлектрик ҳолатда эрувчанлиги молекула таркибига кирувчи кислотали ва асосли гуруҳларнинг нисбий кучи билан белгиланади. Агар карбоксил гуруҳларнинг кислоталик хосаси асосли гуруҳларнинг катион шаклидан юқори бўлса, нейтрал қийматда полиамфолит дипольяр ион кўринишида бўлади ва рН нинг ҳамма қийматларида эрувчан бўлади.

Зарядларнинг ўзаро таъсири полиэлектролит эритмаларининг қовушқоқлигини текширганда яққол намоён бўлади. Мисол тариқасида оқсил (желатин) эритмасининг қовушқоқлиги муҳитнинг рН ига қараб қандай ўзгаришини кўриб чиқайлик (98-расм). Оқсил молекуласи асосан $-\text{COOH}$ ва $-\text{NH}_2$ гуруҳларнинг диссоциланиши сабабли зарядланади. Бу гуруҳлар полипептид занжирининг учларида ҳамда занжир ўртасидан жой олган дикарбон ва диаминли аминокислоталарга тегишли бўлади.

Оқсилнинг бу гуруҳлари диссоциланишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

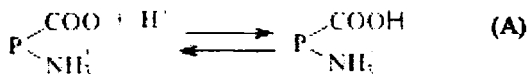


Икки қутбли оқсил ионининг, яъни мусбат ва манфий зарядларга эга бўлган ионининг ҳосил бўлиши карбоксил гуруҳдан аминогуруҳга протоннинг ўтиши билан содир бўлади:

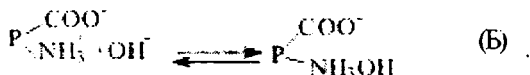


Нейтрал муҳитда оқсил молекуласининг заряди эркин $-COOH$ ва $-NH_2$ гуруҳлар миқдорини уларнинг диссоциланиш даражасига эга бўлган нисбати билан белгиланади. Карбоксил гуруҳлар қанча кўп бўлса, манфий заряд шунча юқори бўлади ва оқсил кучсиз кислота хоссаларини намоён қилади. Аминогуруҳлар эса мусбат зарядли бўлиб, асос хоссасини намоён қилади.

Кислотали муҳитда оқсил мусбат зарядланади:



Ишқорий муҳитда эса манфий зарядланади:



Шундай қилиб, оқсилнинг заряди муҳит реакциясига, шунингдек карбоксил ва амингуруҳлар миқдорининг нисбатига ва уларнинг диссоциланиш даражасига боғлиқ бўлади, бошқача қилиб айтганда юқоримолекуляр электролитлар макромолекуласининг шакли ва зарядига pH ва электролитлар кўшиш жуда кучли таъсир кўрсатади.

Оқсилда кислотали хусусият асосли хусусиятга қараганда кучли бўлгани учун унинг изоэлектрик нуқтаси pH қиймати 7 дан кам бўлган нуқтада ётади. Изоэлектрик нуқтада макромолекуладаги асосли ва кислотали гуруҳлар сони тенг бўлгани учун макромолекула бу ҳолатда ўралма шаклини олади. Кислотали муҳитда, масалан, HCl иштирокида, водород ионларининг мўллиги туфайли карбоксил гуруҳлар ионланиши тўхтайди (реакция А). Оқсил молекуласи бунда асос хоссасини намоён қилиб мусбат зарядланади. Макромолекула бўйлаб бир хил зарядли гуруҳлар бир-биридан итарилгани учун ўралма шаклидаги молекула чизиқсимон шаклни олишга (ёйилишга) интилади ва бу полиамфолит эритмаси қовушқоқлигининг ортишига сабаб бўлди. Аммо HCl кўп миқдорда қўшилса, хлор ионлари миқдори ортиб кетиши туфайли кучли кислота ва кучсиз асос тузи бўлган $ClNH_3-R-COOH$ бирикманинг ионланиш даражаси пасаяди ва макромолекула яна ҳажмини камайтиришга интилиб қайтадан зич ўралма шаклини олади.

Ишқорий муҳитда, масалан, NaOH иштирокида, эритмада гидроксил ионлари ортиши туфайли $-NH_3OH$ гуруҳлари ионланиши тўхтади (реакция Б). Оқсил молекуласи ксилота хусусиятини намоён қилиб манфий зарядланади. Бундай ҳолатда макромолекула бўйлаб бир хил зарядли $-COO^-$ гуруҳлари бўлгани учун макромолекула ёйила бошлайди ва молекуляр ўралманинг зичлиги камаяди. Аммо, NaOH миқдори мўл бўлса, Na^+ ионлари миқдори ортиб кетиши туфайли $HONH_3^+-R-COONa$ тузининг ионланиши пасаяди ва макромолекула яна зич ўралма ҳолига қайтади. 98- расмдан кўришиб турибдики, оқсил эритмасининг энг кичик қовушқоқлиги изоэлектрик ҳолатга ($pH=4,7$) тўғри келади. Макромолекуладаги мусбат ва манфий зарядли гуруҳлар тенг бўлгани учун занжир энг зич ўралма шаклини олади.

Оқсил молекуласидаги мусбат ва манфий зарядлар сони бир хил ва унинг умумий заряди нулга тенг бўлган ҳолатдаги pH шу оқсилнинг изоэлектрик нуқтаси ҳисобланади. 29-жадвалда баъзи оқсилларнинг изоэлектрик нуқталари келтирилган.

Оқсилларни тузлар таъсирида чўктириш ёки желатинлаш учун уларни изоэлектрик ҳолатга келтирилади. Бунинг учун оқсил изоэлектрик нуқтасига тенг бўлган pH ли буфер эритмага солинади.

29-жадвал.

Баъзи оқсилларнинг изоэлектрик нуқталари.

Оқсил	Изоэлектрик нуқта, pH
Меъда шираси пепсини	2,0
Сут казеини	4,6
Тухум албумини	4,71
Қон зардоби албумини	4,64
Қон α -глобулини	4,80
Қон β -глобулини	5,20
Қон γ -глобулини	6,40
Қон фибриногени	5,40
Мускул миозини	5,0
Хужайра ядроси гистони	8,50
Меъда ости беzi ширасининг химотрипсини	8,60
Карбоксигемоглобин	6,86

Оқсилларнинг изоэлектрик нуқтаси турли хил усуллар билан аниқланади.

1. *Электрофоретик ҳаракатчанликка қараб аниқлаш.* Текшириляётган оқсил ҳар хил рН ли буфер аралашмаларда электрофорез қилинади (электр билан зарядланган оқсил заррачаларининг электр майдонида ҳаракатланиши оқсиллар электрофорези дейилади). рН қиймати оқсилнинг изоэлектрик нуқтасига тенг бўлган буферда у (оқсил) электронеутрал бўлади ва электр майдонида кўчиб юрмайди.

2. *Коагулланиш даражасига қараб аниқлаш.* Ҳар хил рН ли буфер эритмалар пробиркаларга қуйилади, сўнгра уларга текшириляётган оқсилдан тенг миқдорда қўшиб устига спирт қуйилади. Оқсилнинг изоэлектрик нуқтасига тўғри келган рН ли буфер солинган пробиркадаги аралашма кўпроқ лойқаланади.

3. *Желатинлаш тезлигига қараб аниқлаш.* Ҳар хил рНли буфер эритмалардан пробиркаларга қуйиб унга текшириляётган оқсилнинг концентрланган эритмаси қўшилади. рН қиймати оқсилнинг изоэлектрик нуқтасига яқин бўлган пробиркада желатинлаш содир бўлади.

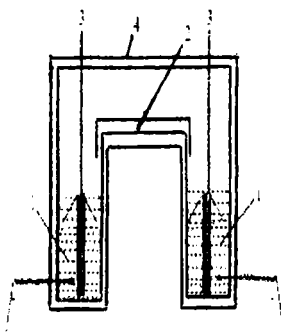
4. *Бўкиш даражасига қараб аниқлаш.* Пробиркаларга қуруқ оқсилдан бир хил миқдорда солиниб, устига рН қиймати ҳар хил бўлган буфер эритмалардан тенг ҳажмда қўшилади. Қайси бир пробиркада муҳит рН и оқсилнинг изоэлектрик нуқтасига яқин бўлса, ўша пробиркада бўкиш энг кам бўлади.

6-§. Оқсил электрофорези.

Оқсил эритмаларида электрофорез ва электроосмос ҳодисалари бўлиши мумкин. Оқсил заррачаларининг электр майдонида ҳаракатланиши электрофорез деб аталиши юқорида айтиб ўтилган эди. Оқсиллар электрофорези катта амалий аҳамиятга эга. Масалан, қон зардоби оқсилларини (баъзан эса, ҳатто сийдик, орқа мия суюқлиги ва ҳ.к.) электрофоретик текшириш кенг қўлланиладиган клиник таҳлиллардан биридир.

Электрофорез икки хил: эркин электрофорез ва сақлаб турувчи электрофорез бўлади. Эркин электрофорезда текшириляётган оқсиллар аралашмаси электродлар билан контактда турган буфер эритмага солинади. Эркин электрофо-

рез қурилмаси мураккаб бўлиб, оқсиллар аралашмасининг ажралиши фотооптик система ёрдамида қайд қилинади. Электрофорезнинг иккинчи хили сақлаб турувчи муҳитлар (махсус хроматографик қоғоз, целлюлоза ацетати, агар-агар ёки крахмал гели ва ҳ.к.)дан фойдаланишни тақозо этади.



99-расм. Электрофорез қурилмасининг схемаси.

- 1-буфер эритма қуйилган электродли идишлар;
2-хроматографик қоғоз; 3-фильтр қоғоз кўприкчалари;
4-қопқоқ

Уларга аввал буфер эритма шимдирилади ва сўнгра текшириладиган оқсил аралашмаси жойланади.

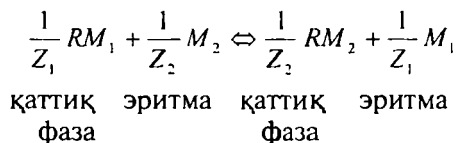
Қоғоз тасма, агар-агар ёки крахмалли ва ҳоказо блоklarнинг учлари ўзгармас электр токига уланган электродлар туширилган буфер эритма билан контактда бўлади (99-расм).

Қон зардоби оқсилларини, одам ва ҳайвонларнинг ҳар хил биологик суюқликларини фракцияларга ажратиш учун кўпинча веронал-мединалли буфер (барбитур кислота ва унинг натрийли тузи) ишлатилади. Бу буфернинг рН и 8,6 ва ион кучи 0,05 га тенг. Бу рН қийматда оқсиллар манфий зарядланиши натижасида анодга қараб ҳаракатланади.

Макромолекулалар ўлчами ва зарядининг катта-кичиклиги билан фарқланиши туфайли қон оқсилларининг ҳаракат тезлиги бир хил бўлмайди. Ўлчами энг кичик ва заряди энг катта бўлган альбумин молекулалари ҳаракатчанлиги юқори бўлади ва электродга тезроқ етиб келади. Ундан кейинги ўринларда эса α -, β - ва γ -глобулин заррачалари ҳаракатчанлиги туради. Шундай қилиб, заррачалар ҳаракатчанлигига қараб оқсилни фракцияларга ажратиш мумкин.

Катион алмаштириш қобилиятига эга бўлган таркибида кислота гуруҳлар ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$ ва бошқалар) тутган ион алмаштирувчи смолалар катионитлар дейилади. Анионитлар асосли гуруҳлар (NH_3OH , $-\text{NR}_3\text{OH}$ ва ҳ.к.)га эга ва анионлар алмаштиришга қобилиятли. Булардан ташқари, бир вақтнинг ўзида ҳам катион, ҳам анион алмаштира олувчи амфотер ионалмаштирувчи смолалар ҳам бор.

Ион алмашишни куйидаги схема бўйича содир бўлувчи гетероген кимёвий реакция деб қараш мумкин:



бу ерда R—битта фаол гуруҳ тугувчи ионит звеноси; M_1 ва M_2 лар ионалмаштирувчи ионлар; Z_1 ва Z_2 — ионлар валентлиги. Ионит эритмадан бир эквивалент ион ютиб, бир вақтнинг ўзида эритмага худди шундай зарядли бошқа бир эквивалент ион беради. Кўпчилик ҳолларда ион алмашиш қайтар реакция ҳисобланади. Шунга биноан, масалан эритмадан металл ионларини ютиб, унга эквивалент миқдорда H^+ ионларини ажратган катионит, ундан кислота эритмасини ўтказиб қайта тикланиши, яъни тузли шаклдан водородли шаклга ўтказилиши мумкин.

Агар ионит рН нинг бир неча қийматларида тўлиқ диссоциланган кучли кислотали ва кучли асосли гуруҳларга эга бўлса ионалмашиш эритманинг рН ига мутлақо боғлиқ бўлмайди, лекин кучсиз кислотали ва кучсиз асосли ионитларда диссоциланиш даражаси ва ионитнинг ионалмашиш қобилияти эритманинг рН ига жуда боғлиқ бўлади.

Ионитнинг ионалмашиш сизими ҳам ионлар табиати, ҳам ионит табиатига боғлиқ. Ион табиати деганда, унинг валентлиги, ҳажми ва гидратланиш даражаси; ионит табиати деганда эса унинг кимёвий структураси, молекулалараро боғлар миқдори, фаол гуруҳларнинг гидратланиш даражаси, алмашувчи ионларнинг ионит фаол гуруҳларига мойиллиги тушунилади.

Ионалмашиш тезлиги ионитга ионлар диффузияси билан белгиланади, чунки ионларнинг кимёвий алмашину-

ви, ҳар қандай алмашиш реакцияси каби катта тезликда боради. Ўз навбатида, ионитда ионлар диффузияси диффузияланаётган ион заряди ва ўлчами ҳамда смоланинг бўқиш даражасига боғлиқ.

Ионитнинг ион алмашиш қобилиятининг миқдорий тавсифи бўлиб унинг алмашиш сифими қиймати ҳисобланади. Ионитнинг алмашиш сифими, кўп ҳолларда, бир грамм қуруқ ионитга ютилган ионнинг мг-экв. ларида ифодаланади. Тўлиқ алмашиш сифими ионит таркибига кирувчи ионоген гуруҳлар миқдори билан белгиланади ва доимий қиймат ҳисобланади. У ионитнинг потенциометрик титрлаш эгри чизиғидан аниқланиши мумкин ва одатда, бир неча мг-экв/г ни ташкил қилади. Фойдали ёки ишчи алмашиш сифими у аниқланаётган шароитлар: рН, эритма концентрацияси, ионит доналарининг ўлчами, қарши ионлар табиати ва ҳ.к. ларга боғлиқ бўлиб ўзгарувчан қиймат ҳисобланади.

Ионалмашувчи гуруҳлар диссоциланиш константалари қийматига кўра, ионалмашувчи смолалар кучли, ўртача, кучсиз кислотали ва кучсиз асосли бўлади. Кучли электролитларда $pK < 1$, ўртача электролитларда $3 > pK > 1$ ва кучсиз электролитларда $pK > 3$ бўлади. Самарали ион алмашиш ионоген гуруҳларнинг тўлиқ диссоциланганида бўлади. Шунинг учун кучли кислотали ва кучли асосли полиионитлар ион алмашиш реакциясига рН нинг ҳар қандай қийматида, ўртача ва кучсиз кислотали поликислоталар $pH > 7$, ўртача ва кучсиз асосли полиасослар $pH < 7$ бўлган ҳолларда киришади.

Кейинги вақтларда аралаш ионитлар (монобедлар, монотанклар) деб аталувчи ионалмашувчи полимерлар кўп соҳаларда қўлланилмоқда. Булар катионит ва анионитнинг механик аралашмаси ёки композиция бўлиб, қарама-қарши зарядли ионоген гуруҳлар тутган мономерларни ионитларга шимдирилиб, полимерлаш йўли билан олинади. Эритмаларни монобедлар билан ионсизлантириш анча самарали ҳисобланади (электролитларнинг бошланғич концентрациясига боғлиқ бўлмаган ҳолда тозалаш даражасининг юқорилиги ва иккинчи ионит мавжудлиги туфайли жараённи нейтрал муҳитда амалга ошириш биологик объектлар учун муҳим аҳамиятга эга).

Қатор биокимёвий усулларнинг ривожланиши муносабати билан целлюлоза ионитларни тадқиқ қилиш муҳим

аҳамиятга эга. Улар паст ўрин олиш даражасига (одатда 4–8 та глюкоза қолдигига битта ионоген гуруҳ киритилади) эга бўлиб, тўқима мато ёки қоғоз кўринишида ишлатилиши мумкин. Уларнинг макромолекулалари деярли тўлиқ чиқиқсимон бўлиб, бир-бири билан боғланиб уч ўлчамли тўр ҳосил қилмайди. Одатдаги ионитларга қараганда йирик заррачаларнинг полимернинг ионоген гуруҳларига диффузияси бир мунча тез содир бўлади. Бундай усуллар, ўзининг содаллигига қарамай, самарадорлиги жиҳатидан электрофорез ва ультрацентрифугалашдан устун туради.

Ионитлар мембрана, тола, тўқима мато, стержен (таёқча), қувур ва бошқа кўринишларда қўлланилиши мумкин; ҳатто суюқ ионитлар ҳам мавжуд. Булар ичида ионалмашувчи мембраналар алоҳида аҳамиятга эга. Улар полимерни синтез қилиш вақтида (гомоген мембраналар) бевосита бирон-бир шакли қолипга қуйилиши ёки кукунсимон ионитни эластик боғловчи модда билан диспергациялаш йўли орқали тайёрланиши мумкин. Полиэтиленга «сиртга пайвандлаш» усули билан полистиролни пайвандлаб ва уни сулфолаб одатдаги саноат мембраналаридан 4 марта пишиқроқ бўлган катионалмашувчи мембраналар олинади. Худди шундай усул билан полиэтиленга поливинилпиридин пайвандлаб ва сўнгра пиридин қолдиқларини тўртламчи асосга ўтказиб анионит мембраналар тайёрланади.

Ионит мембраналар сувни, айниқса тузларнинг миқдори 36 г/л гача бўлган океан сувларини тузсизлантиришда катта аҳамиятга эга. Бундай сувни одатдаги усуллар билан чучуқлаштирганда, ионит ҳатто жуда юқори сифимга эга бўлган ҳолда ҳам, ионитни тез-тез регенерациялаш (тиклаш)ни талаб қилади.

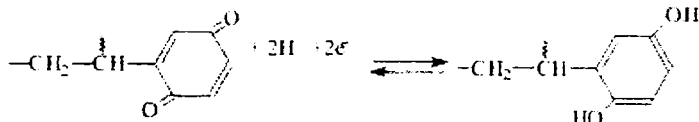
Ионитли мембрана усули ҳаракатчанлиги турлича бўлган ионларни ажратишда, органик кислоталарни ажратишда, оқава сувлардаги радиоактив аралашмаларни концентрлаш ва ўша муҳитдан чиқариб ташлаш, қанд лавлаги диффузион ширасини тозалаш, аналитик мақсадлар ва ҳ.к. ларда ишлатилади. Ионит мембраналар электр токининг кимёвий манбаларини яратишда ҳам катта аҳамиятга эга.

Юқорида санаб ўтилган ишлатилиш соҳаларидан ташқари ион алмашувчи полимерлар зарядларнинг ҳар хиллиги, ҳажми ва ажратилувчи гидратланиш даражасига қараб ионал-

машувчи хроматографияда, қимматбаҳо металлларни ажратиб олишда, аналитик кимёда, катализаторлар сифатида, жуда суёқ эритмалардан алкалоидларни ажратиб олишда, рацематларни ажратишда, дармондорилар ва антибиотикларни ажратиш ва тозалаш ва ҳ.к. ларда ишлатилади.

Тиббиётда ионитлар қонни ивишга олиб келувчи калций ионларини қондан чиқариб ташлашда, ошқозон ярасини даволашда, меъда шираси рН ини аниқлашда ва организмдан зарарли моддаларни чиқариб ташлашда хизмат қилади. Кислотали ва ишқорли тавсифга эга бўлган доривор моддаларни ионитлар билан туз ҳолида ишлатганда, улар нохуш мазаси ва ҳидини йўқотади ва организмда узоқ сақланади.

Гидрохинон ёки хинонлар (антрахинон, нафтохинон ва бошқалар) қолдиқларини фазовий тузилишга эга бўлган полимер таркибига киритиб (чокловчи моддалар иштирокида маълум винил ҳосилаларини сополимерлаш, алдегидларни кўп атомли феноллар билан поликонденсатлаш, кимёвий фаол функционал гуруҳлари бўлган полимерларни кўп атомли спиртлар билан реакцияга киритиб ва ҳ.к.) редокс-полимерлар ёки редокситлар олинади. Редокс-полимерлар гидрохинонга ўхшаб оксидланиш-қайтарилиш ўзгаришларига учрайди.



Бундай хоссаларга таркибида SH гуруҳлар ёки кимёвий боғланган ўзгарувчан валентли металллар бўлган полимерлар эга.

Нафас ферментлари (оксиредуктазалар)га ўхшашлиги туфайли редокс-полимерлар ферментатив системаларни моделлаштиришда ва нафас органларида сувдан кислород узатувчи сифатида катта аҳамиятга эга.

Редокс-полимерларнинг ишлатилиш соҳаларига сунъий фотосинтез, паст ҳарорат ва босимларда азотни фиксациялаш, электронлар узатувчи (электросинтез), мембраналар тайёрлаш, антиоксидантлар сифатида фойдаланиш, водород пероксиди ишлаб чиқариш ва буг қозонларидан кислородни чиқариб ташлашни киритиш мумкин. Редокситлар катионларни эркин металлларга ёки қуйи зарядли

ионларга қайтаришда, иод тузлари эритмасидан иод олишда ва ҳ.к. ларда ҳам катта аҳамиятга эга.

Редокс-полимерларни ишлатишда одатдаги қайтарувчиларга нисбатан қулайлиги шундаки, оксидланган полимерларнинг эримаслиги туфайли улар қайтарилган маҳсулотлардан осонликча ажралади.

8-§. Юқоримолекуляр бирикмаларнинг кимёвий хоссалари.

Полимерларни кимёвий ўзгартириш турли хил синфларга мансуб бўлган кўплаб юқоримолекуляр бирикмаларни яратиш ва тайёр полимер маҳсулотларнинг хоссаларини ўзгартириш ва улардан фойдаланиш соҳаларини кенгайтириш имкониятини беради.

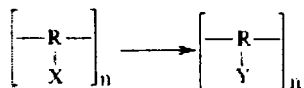
Кўпроқ табиий юқоримолекуляр бирикмалар (целлюлоза, крахмал, оқсиллар)нинг кимёвий хоссалари ўрганилган. Эътибор асосан яхши техник хоссаларга эга бўлган ва табиат жуда кўп миқдорда яратадиган целлюлозанинг кимёвий хоссаларини ўрганишга қаратилган. Целлюлозани кимёвий ўзгартириш йўли билан тола ишлаб чиқаришда ишлатиладиган целлюлоза ацетати, пластмассалар, пардалар, локлар ва тутунсиз порох ишлаб чиқариш учун целлюлоза нитратлари; локлар, пардалар, электроизоляцияцион ашёлар, тўқимачилик саноатида пардозловчи воситалар ҳамда нефт кудуқларини бурғулашда ишлатиладиган эритмалар тайёрлашда фойдаланиш мумкин бўлган полимерлар олинади.

Синтетик полимерлар яратилиши билан уларнинг таркиб ва хоссаларини ўзгартирувчи бирдан-бир йўл янги мономерлар танлаш бўлди, аммо, баъзи бир полимерларни уларнинг мономерлари беқарор бўлгани туфайли тўғридан-тўғри синтез қилиш йўли билан олиш мумкин эмаслиги маълум бўлиб қолди. Масалан, синтетик тола ишлаб чиқаришда ҳамда газ-молларни оҳорлашда эмулгатор сифатида ишлатиладиган ва озик-овқат саноатида фойдаланиладиган поливинил спиртининг мономерини йўқ. Уни тайёр полимер-поливинилацетатни совунлаш реакцияси орқали олиш мумкин.

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг кимёвий реакциялари классик органик кимё реакцияларидан деярли фарқланмайди, аммо макромолекулаларнинг катталиги ва ту-

зилишининг мураккаблиги кимёвий ўзгаришларга ўз таъсирини кўрсатади.

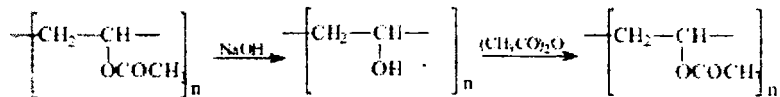
Юқоримолекуляр бирикмаларнинг реакциялари икки гуруҳга: полимер звенolariдаги функционал гуруҳлар реакциялари ва макромолекуляр реакцияларга бўлинади. Полимер занжирининг звенolariдаги гуруҳларнинг реакциялари макромолекуланинг полимерланиш даражасини деярли ўзгартирмаган ҳолда унинг кимёвий таркибининг ўзгаришига сабаб бўлади. Бундай реакциялар полимер аналогик ўзгаришлар деб аталади.



Демак, бунда макромолекула звенolariдаги функционал гуруҳларгина ўзгаради ва янги хоссали полимер ҳосил бўлади.

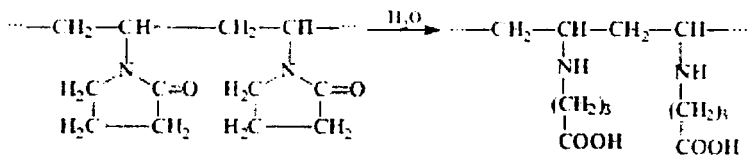
Иккинчиси эса макромолекуляр реакциялар дейилади ва улар полимерланиш даражасининг ўзгаришига ва баъзан полимер асосий занжири структурасининг ўзгаришига олиб келади. Бу хил реакцияларга полимер молекуляр массасининг камайишига сабаб бўлувчи деструкция реакциялари ва фазовий структуралар ҳосил бўлиши эвазига полимер молекуляр массасининг кескин ортиб кетишига олиб келувчи макромолекулалараро реакцияларни киритиш мумкин.

Полимераналогик ўзгаришлар реакциясидан Штаудингер табиий полимерларнинг, кейинчалик эса синтетик полимерларнинг макромолекуляр қурилишга эга эканлигини исботлаш учун фойдаланган эди. У поливинилацетатни поливинил спиртига айлантириб, олинган поливинил спиртдан яна поливинилацетат ҳосил қилган эди:

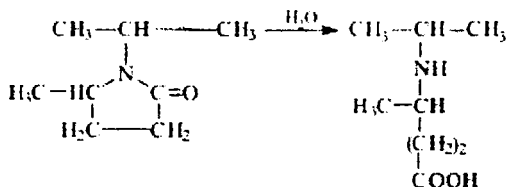


Бунда полимераналогик ўзгаришлар маҳсулотларининг полимерланиш даражаси дастлабки полимерлар полимерланиш даражасидан фарқ қилмаган.

Полимераналогик ўзгаришларда функционал гуруҳлар ва атомлар реакция қобилиятли полимернинг молекуляр массасига боғлиқ бўлмайди. Масалан, поливинилпирролидон:



ва N-изопропил-γ-валеролактамининг ишқорий гидролизи:

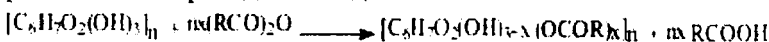


амалда бир хил тезлик ва бир хил фаолланиш энергияси (28 ва 27,5 ккал/мол) билан боради. Поливинилацетат билан винилацетат гидролизларининг тезлик константалари ҳам бир хил ва ҳ.к.

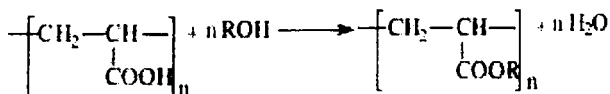
Функционал гуруҳлар хоссалари мономердан полимерга ўтиш жараёнида бир атомли қуйимолекуляр бирикмалардан кўп атомли бирикмаларга ўтишдагидан ҳеч қандай фарқ қилмайди.

Полимерларнинг полимераналогик ўзгаришлари учун реакцияда макрозанжирнинг бир бутун ҳолда эмас, балки алоҳида бўлақлар ёки звенолар реакцияда иштирок этиши хосдир.

Целлюлоза ёки полиакрил кислотасининг мураккаб эфирлари ҳосил бўлиш реакцияларида полимернинг элементар звеноси алоҳида иштирок этади, шунинг учун реакция тенгламасини n марта қайтарилган элементар звено реакцияси сифатида ёзилади:



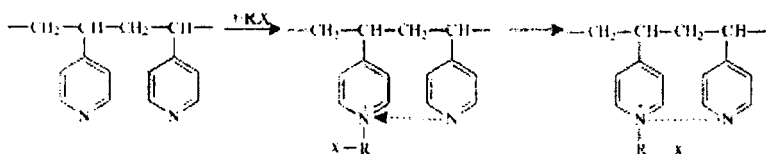
ёки



Қуйимолекуляр бирикмаларда ҳам, юқоримолекуляр бирикмаларда ҳам кимёвий ўзгаришлар камдан-кам ҳолларда тўлиқ бўлади, лекин дастлабки моддаларни оралиқ

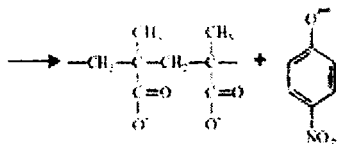
бўлиш тезлиги турлича бўлади. Шунинг учун реакция бир текисда бориши учун полимер реакцион муҳитда эриши ёки бўкиши шарт.

Юқоримолекуляр бирикмалар реакцияларида турли хил ассоциация ва фазовий тўсиқлар ва бошқа баъзибир омиллар муҳим рол ўйнайди, чунки реакцияга киришиб бўлган гуруҳлар ҳали реакцияга киришмаган қўшни гуруҳлар билан реагент молекуласининг яқинлашишини қийинлаштиради; оралиқ комплекс ҳосил бўлиши ёки бўлмаслигига қараб уларнинг баъзилари реакцияни тезлатса, баъзилари секинлатади. Полимерлар кимёвий ўзгаришларидаги бундай ўзига хослик, масалан юқори диэлектрик ўтказувчанлик муҳитидаги реакция давомида ҳали реакцияга киришмаган функционал гуруҳ ёнида заряд ҳосил бўлиши (ёки йўқолиши) билан намоён бўлади:



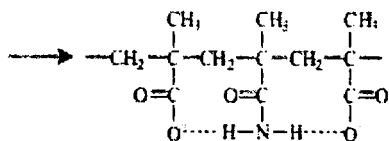
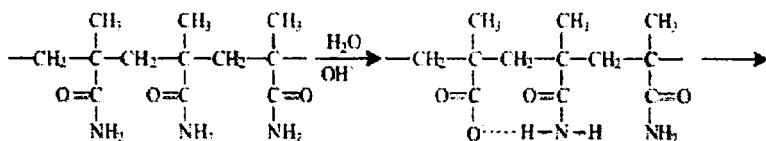
Зарядланган ва зарядланмаган азот атомларининг ўзаро таъсири натижасида зарядланмаган азот атомининг $R^{\delta+}$ электрофил заррачаларини бириктириш қобилияти пасаяди; реакция 50% амалга ошгандан кейин ҳар бир реакцияга киришган гуруҳ ёнида ўртача иккитадан зарядланган азот атоми турганида, тезлик константаси дастлабки қийматга қараганда 0,1% гача пасаяди. Бундай ҳодисалар «қўшни» эффекти номи билан юритилади.

«Қўшни» эффекти намоён бўладиган ва уни аниқ кўрсатадиган мисолларни кўрайлик. Масалан, поли-*p*-нитрофенилметакрилатнинг гидролизи қуйимолекуляр аналогини бўлган изомой кислотасининг нитрофенил эфирига нисбатан 10^4 марта тез боради. Бунинг асосий сабаби реакция механизмининг ўзгаришидир; сополимердаги мураккаб эфир гуруҳининг гидролизи «ташқи» OH^- ионлари таъсирида эмас, (қуйимолекуляр моделда кўрсатилганидек), балки зарядланган карбоксил гуруҳининг эфирдаги карбонил гуруҳига ҳужуми натижасидир.

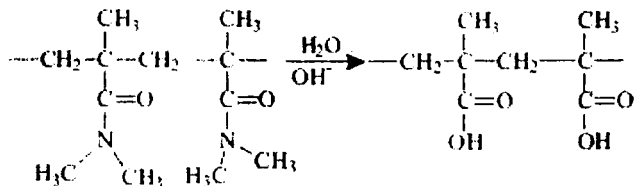


Куймолекуляр эфирда диссоциланган карбонил гуруҳига эга звено бўлмагани учун «қўшни» эффекти намоён бўлмайди. Шунинг учун реакция оддий кислотали гидролиз механизми бўйича боради. Муҳитнинг рН и 3 дан 6 гача ўзгарганида гидролиз тезлиги зарядланган карбоксил гуруҳининг зарядланиш даражасига мутаносиб бўлади.

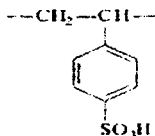
Реакцияга киришиб улгурган қўшни гуруҳ, реакцияга киришиши лозим бўлган гуруҳнинг реакция қобилиятини камайтириши ҳам мумкин. Масалан, полиметакриламиднинг ишқорий гидролизи зарядланган икки қўшни карбоксил гуруҳларнинг бирламчи амид гуруҳини қуршаб олиши туфайли реакция охиригача бормади:



N,N-диметакриламиднинг амид гуруҳидаги водородлар ўрнида $-CH_3$ гуруҳлари бўлгани учун юқоридаги эффект содир бўлмайди:



Концентрацион эффектлар. Юқоримолекуляр бирикмалар иштирокида реакция тезлиги ўзгаради. Бу макромолекула атрофида реакцияга киришаётган гуруҳлар концентрациясининг ўртача концентрацияга нисбатан ошиши сабабли юз беради. Бунда макромолекула звеноси ўз атрофида қуйимолекуляр модда молекулаларини тўглаб, ўзига хос микрофаза вазифасини бажариши туфайли реакция тезлиги ошади. Бу эффектларни полистиролсулфокислота иштирокида борадиган органик моддаларнинг мураккаб эфири (этилацетат) гидролизи мисолида кўриш мумкин:

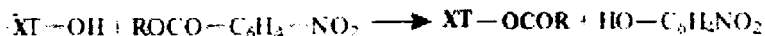


Агар поликислота концентрацияси кенг ораликда ўзгартирилса, этилацетатнинг гидролизланиш тезлиги 1000 мартагача ортади.

Шундай қилиб, макромолекула эритмада маълум бир маънода «молекуляр реактор» вазифасини бажаради, бу эса янги фазанинг туғилиши, яъни кўп компонентли системадан қуйимолекуляр модданинг танлаб ютилиши (сорбиланиши) туфайли рўй беради.

Конформацион ва устки молекуляр эффектлар полимер функционал гуруҳларининг реакцияга киришиш қобилиятига таъсир қилувчи яна бир омил ҳисобланади. Конформацион ўзгариш вақтида функционал гуруҳларнинг ташқи агентларга ҳужуми осонлашади. Бундай конформациялар айниқса, ферментатив реакциялар учун хос бўлиб, катта тезликда боради, чунки реакция давомида макромолекула-

ларнинг шакли, кимёвий таркиби, ички молекуляр ва молекулараро таъсирлар, потенциал айланиш тўсиқлари ўзгаради. Масалан, мураккаб эфирларнинг α -химотрипсин (ХТ) иштирокида гидролизи бошқа шаклдаги денатурланган ферментга нисбатан миллион марта тез боради:



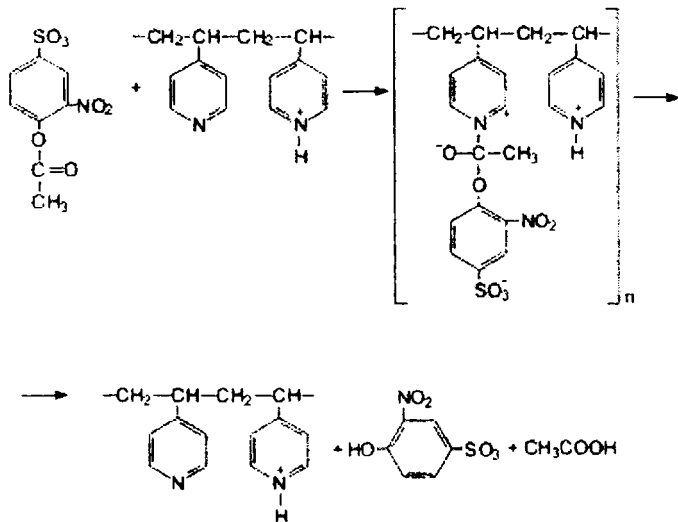
Бунда ферментларнинг асосий занжири бир хил бўлишига қарамай, реакциянинг ҳар хил тезликда бориши ферментнинг конформациясига боғлиқ. Макромолекуланинг конформацион ўзгариши жараённинг бошланишида ҳамма занжирларни керакли реагентлар билан таъминлаши жараёни тезлатиши, реакциянинг сўнгги босқичида эса уни секинлатиши ҳам мумкин. Айрим ҳолларда занжирнинг бурилиб қолиши натижасида реакция тезлашади.

Поливинил спирти толасининг дегидроланиши ва чўзилиши натижасида тола макрозанжиридаги қўшбоғлар сони кескин ортади, чунки бунда толанинг устки молекуллар қаватининг ўзгариши сабабли полиен тузилишга эга бўлган полимер ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, полимерларда турли хил кимёвий реакцияларнинг бориши кучли молекулараро таъсирларнинг намоён бўлиши, букилмас занжирли полимерларда устки молекуляр структуранинг табиатига боғлиқ.

Электростатик эффектлар. Куйимолекуляр моддалар билан зарядланган макромолекуланинг таъсири натижасида реакция тезлигининг ўзгариши электростатик эффект билан боғлиқ. Бунга мисол тариқасида 3-нитро-4-ацетоксibenзолсулфонатнинг поли-4-винилпиридин катализатори иштирокида гидролизланишини кўрсатиш мумкин.

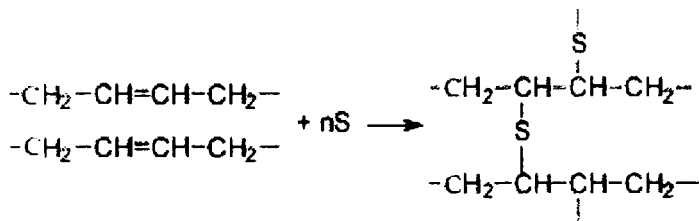
Бу реакцияда катализатор вазифасини нуклеофил реагент-зарядланмаган пиридин ҳалқаси бажаради, аммо шу билан бир қаторда зарядланган поливинилпиридин поликатионига манфий зарядланган анион субстратининг тортилиши туфайли ҳам реакция қисман тезлашади. Реакцион қобилиятли гуруҳларнинг сони муҳит рН и паст бўлганда куйимолекуляр аналог-4-пиколинга нисбатан 60-100 марта юқори бўлади.



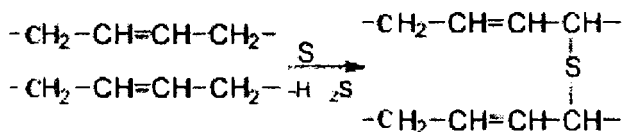
Макромолекулаларо реакциялар. Бу хил реакциялар икки ёки undan ортиқ макромолекулаларнинг кимёвий боғлар иштирокида чокланиши натижасида содир бўлади ва улар қўшимча бирикма киритмай ёки киритиш йўли билан амалга оширилади.

Макромолекулаларо реакцияларга каучукларни вулқонлаш яққол мисол бўлади. Бунда чизиксимон макромолекула чокланган шаклга айланади. Вулқонлаш олтингугурт иштирокида, олтингугуртсиз ва турли хил нурлар таъсирида бориши мумкин.

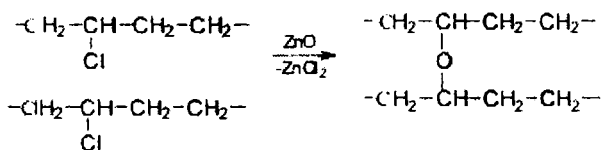
Олтингугурт билан вулқонлаш иккиламчи боғ тутган каучук ва олтингугурт аралашмасини $130-160^\circ\text{C}$ да қиздириш билан олиб борилади:



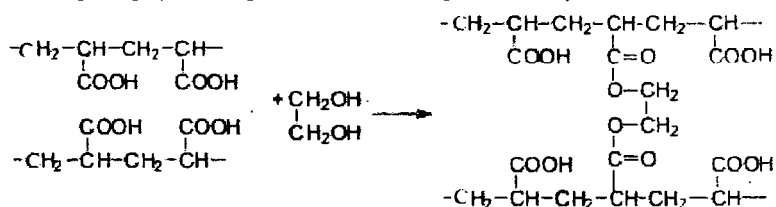
Бундан ташқари олтингугурт иккиламчи боғга нисбатан α -ҳолатда турган ҳаракатчан водород атоми билан ҳам реакцияга киришиши мумкин:



Олтингугуртсиз вулқонлашга иккиламчи боғ тутмаган каучуклар ҳам учрайди. Мисол тариқасида металл оксиди иштирокида хлорланган полиэтиленнинг вулқонланиши-ни кўрсатиш мумкин:



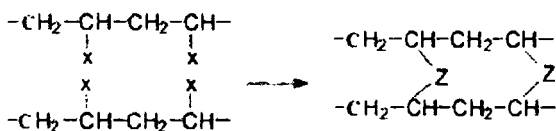
Икки макромолекула бифункционал бирикма ўзаро бирикиб макромолекулалараро кимёвий боғлар ҳосил қилганда, занжирлар ўзаро чокланиб, чизиқсимон полимер фазовий (тўрсимон) тузилишга эга бўлган полимерга айланади; масалан, полиакрил кислотасига икки атомли спиртлар таъсир эттириб, молекулалари бир-бири билан мураккаб эфир боғлари орқали бириккан полимер олиш мумкин:



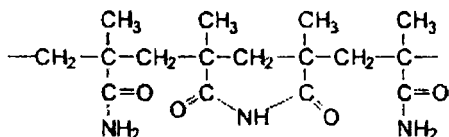
Полимер чизиқсимон ҳолатдан чокланган ҳолатга ўтганда унинг молекуляр массаси ортади, эрувчанлиги ва суюқланиш ҳарорати йўқолади, полимернинг физик-кимёвий ва механикавий хоссалари ўзгаради. Чокланган полимернинг хоссалари унинг тузилишига ва молекулалараро боғларнинг сонига боғлиқ. Кўндаланг боғлар сонининг ортиши полимернинг қаттиқлиги, иссиққа чидамлилиги ва юмшаш ҳароратини оширади, эрувчанлигини эса камай-

тиради. Бу хоссалар полимер материалларини турли шаклларга солишни мураккаблаштира ҳам, тайёр буюмлар олиш учун катта аҳамиятга эга.

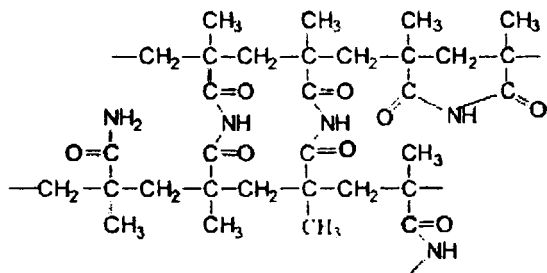
Полимер функционал гуруҳларининг молекулалараро бирикиши туфайли ҳам тўрсимон полимер ҳосил бўлади:



Кўпинча реакция бир вақтнинг ўзида икки йўналишда боради. Жумладан, метакриламид полимерланишида ўзида метакриламид звеноси тутган чизиқсимон полимер билан бирга таркибда циклик амид боғи тутган звенолар ҳам ҳосил бўлади:



Полимерланишнинг сўнги босқичида молекулалари имид боғлари тутган тармоқланган, эримайдиган полимер ҳосил бўлади:



Хулоса қилиб шуни айтиш мумкинки, синтетик полимерлардаги полимераналогик ўзгаришлар катта амалий аҳамиятга эга. Масалан, стирол ва дивинилбензол сополимерларини хлорметиллаб аминлар билан ишлов берилса, анионит сифатида ишлатиладиган смола ҳосил бўлади.

Аминларни оптик фаол аминокислоталар, алкалоидлар ва ҳ.к. ларга алмаштириб, рацемик аралашмаларни ажратишда муҳим аҳамиятга эга бўлган дисимметрик ионитлар олинади.

Поливинил спирти ва целлюлозани полимераналогик ўзгартиришлардан толалар, жарроҳлик иплари, бактерицид ва оксидловчи-қайтарувчи хоссаларга эга бўлган тўқима ва нотўқима матолар олишда фойдаланилади.

Кўпроқ керак пайтда (буюмга шакл бергандан сўнг ёки қопловчи қават ё елим суртилгандан кейин) ва чокловчи омиллар табиати ва миқдорини ҳоҳлаганча ўзгартириш мумкин бўлган макромолекулалараро реакциялар ишлатилади. Макромолекулалар структураси ва чокловчи омилга қараб фақат кўндаланг йўналишда, ёки бир йўла ҳам кўндаланг, ҳам бўйлама (занжир узайиши) йўналишларида кўприкчалар ҳосил бўлади. Бундай усул макромолекулаларни ўзаро чоклашда ҳамда олигомерлардан, масалан суюқ каучуклардан тўрсимон полимерлар олишда жуда қўл келади.

Каучукни вулқонлашда асосий реакция фазовий структура ҳосил бўлишидан иборат эканлигини исботловчи омил шундан иборатки, каучукка 0,16% олтингургут бирикканида унинг физик-кимёвий хусусиятлари бутунлай ўзгаради. Каучук таркибига кирган олтингургут миқдори ортиши билан ҳосил бўлган маҳсулот (резина)нинг зичлиги ва қаттиқлиги ҳамда бошқа физик-механик хоссалари ўзгаради. Агар олтингургут миқдори 32% га етса, ҳосил бўлган маҳсулот эбонит деб аталади ва у механик хоссалари билан кристаллга яқинлашади.

9-§. Полимерлар деструкцияси ва уларни стабиллаш.

Полимер материалларида уларни қайта ишлаш ва фойдаланиш жараёнида иссиқлик, нур, ҳаводаги кислород, кимёвий реагентлар, механик кучлар, микроорганизмлар ва бошқа омилларнинг таъсири натижасида турли хил физикавий ва кимёвий ҳодисалар содир бўлади. Бунинг натижасида полимерларнинг физикавий ва физик-кимёвий хоссалари ёмонлашади. Бу жараён кўпинча полимер макромолекулаларидаги асосий боғларнинг узилиши оқибатида молекуляр массанинг камайиши ҳисобига содир бўлади. Макромолекуланинг турли хил физикавий ва кимёвий аген-

тлар таъсирида парчаланиши **деструкция** дейилади. Шундай қилиб, деструкция натижасида полимернинг молекуляр массаси камаяди, кимёвий тузилиши, физикавий ва механик хоссалари ўзгаради.

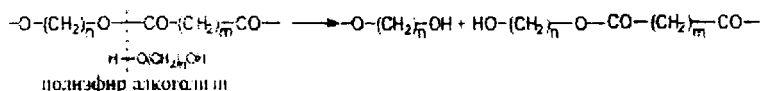
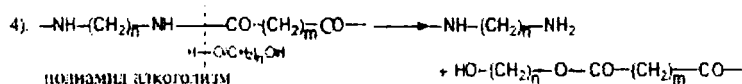
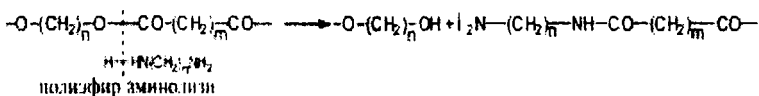
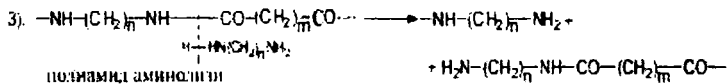
Демак, полимерларни қайта ишлашда ва улардан фойдаланишда, кимёвий усуллар билан хоссаларини ўзгартирганда деструкция жараёнининг содир бўлиши салбий оқибатларга олиб келади. Шу билан бир қаторда бу жараён юқоримолекуляр бирикмалар кимёсида ижобий аҳамият ҳам касб этади. Деструкция ёрдамида, одатда, табиий полимерлардан керакли қуйимолекуляр моддаларни ҳосил қилишда фойдаланиш мумкин. Бундай деструктив реакциялар ёрдамида полимерларнинг кимёвий қурилишини аниқлашда ҳамда улар хоссаларини яхшилашда фойдаланиш мумкин.

Полимерлар кимёвий ва физикавий таъсирлар остида деструкцияга учрайди. Кимёвий деструкцияни турли кимёвий реагентлар (сув, кислота, ишқор, туз, спирт, кислород ва ҳ.к. лар), физикавий деструкцияни эса физикавий таъсирлар (иссиқлик, ёруғлик, механик энергия, турли нурлар ва ҳ.к) келтириб чиқаради.

Кимёвий деструкция, одатда, гетерозанжирли полимерларга тааллуқли ва охириги маҳсулот сифатида бошланғич моддалар ҳосил бўлади. С-С боғи кимёвий агентлар таъсирига чидамли бўлгани учун тўйинган карбозанжирли полимерлар деструкцияга нисбатан кам учрайди. Деструкциянинг барча турларида энг аввало, полимернинг ўртача молекуляр массаси ва унга боғлиқ бўлган физик-механик хоссалари ўзгаради. Молекуляр массанинг ўзгариши деполимерланиш ва кимёвий боғларнинг тасодифий узилиш реакциялари туфайли содир бўлади.

Деструктив жараёнларни текширишда физик-кимёвий усуллар, спектроскопик, газохроматографик, дифференциал термик анализ, масс-спектроскопик, термогравиметрик анализ ва бошқа усуллардан фойдаланилади.

Полимерларнинг кимёвий деструкцияси. Кимёвий деструкция асосан қутбли реагентлар таъсирида боради. У реагентларнинг белгиларига қараб гидролиз, алкоголиз, аминолиз, ацидолиз ва ҳ.к. ларга бўлинади. Гидролиз энг кўп тарқалган кимёвий деструкциянинг биридир. Масалан, сув иштирокида гидролиз H^+ ва OH^- ионлари таъсирида бора-



Юқорида полиэфирлар гидролитик деструкцияга учраганда янги -ОН ва -COOH гуруҳлар тутган қуйимолекуляр моддалар ҳосил бўлишини кўрдик. Одатда, дикарбон кислоталари ва гликоллардан ҳосил бўлган полиэфирлар алифатик дикарбон кислоталари билан гликоллардан тузилган полиэфирларга қараганда гидролизга осон учрайди.

Деструкцияланиш даражасини деструкция маҳсулотининг кислоталар сони, гидроксил сони, эфир ёки бром сонини аниқлаш, суюлтирилган эритманинг қовушқоқлигини аниқлаш, сувда эрувчан қуйимолекуляр бирикмаларнинг миқдорини ўлчаш орқали аниқлаш мумкин.

Полимерларнинг оксидланиш деструкцияси. Полимерларнинг оксидловчи моддаларга чидамлилиги унда осон оксидланадиган гуруҳлар бўлиши ёки бўлмаслигига боғлиқ. Оксидланиш деструкцияси ултрабинафша (УБ) нури, радиация, иссиқлик, кислород, кучли оксидловчилар (HNO_3 , KMnO_4 , хром кислотаси, озон) ва металллар (Fe, Cu, Mn, Ni) таъсирида сезиларли тезлашади.

Оксидланиш деструкцияси занжирли механизмда боради:

1. Иницирлаш:

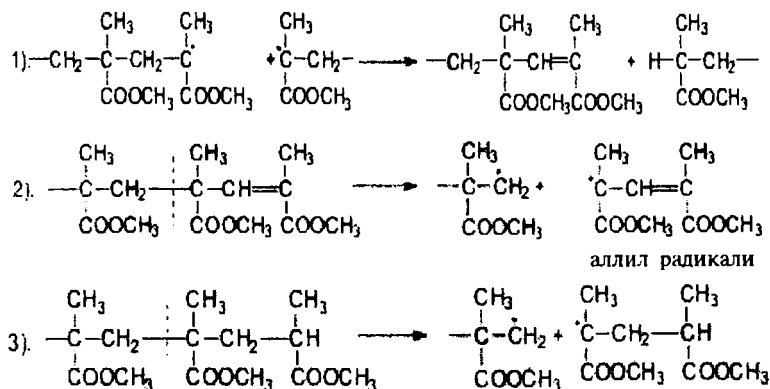


2. Занжир ўсиши:

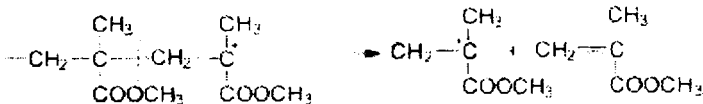
Полимерларнинг термик деструкцияси. Бу хил деструкция инерт газ атмосферасида ёки вакуумда қиздириш йўли билан олиб борилади. Деструкция газ атмосферасида олиб борилганда кичик тезликдаги диффузияга эга бўлган полимердан ҳосил бўлган мономер ва реакция натижасида ҳосил бўлган қуйимолекуляр моддалар билан реакцияга киришиши мумкин.

Термик деструкция нафақат макромолекуланинг полимерланиш даражасини пасайтиради, балки унинг структурвий ўзгаришига, шунингдек, деполимерланишига ҳам олиб келади. Мономергача парчаланиш деструкция шароитига ва полимернинг синтез усулига ҳамда макромолекула табиатига боғлиқ.

Деполимерланиш асосида реакциянинг қайтарлиги ётади, у ҳам бўлса, иницирлаш, полимер радикалидан мономер ажралиши (жараён макромолекуляр занжирнинг ўсишига тесқари), занжир узилиши ва занжир узатилиши реакцияларидан иборат бўлади. Агар метилметакрилатнинг полимерланишида занжир узилиши диспропорцияланиш билан тугаса, макромолекуланинг сўнгги звеноларида 50% га яқин қўшбоғ тутган полимер ҳосил бўлади. Бундай полиметилметакрилат деструкцияси тўйинган макромолекулага нисбатан кам энергия талаб қилади (2-реакция), чунки бунда барқарор аллил радикали ҳосил бўлади.

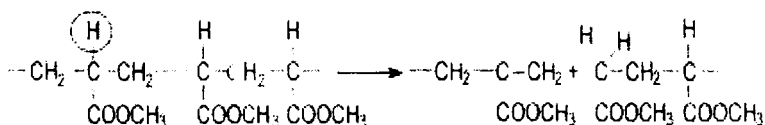


Деполимерланиш реакциясининг бориши натижасида деструкция маҳсулотининг асосий қисми (80%) мономердан иборат бўлиши полиметилметакрилат учун хосдир:



Деструкция маҳсулотининг анчагина қисмини спирт, CO_2 ва бошқа моддалар ташкил қилади.

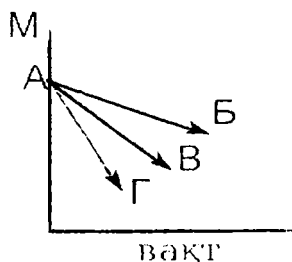
Демак, полиметилметакрилатнинг термик деструкцияси боғларнинг тасодифий жойлардан узилмасдан, реакция қобилиятли макромолекулалар ҳосил бўлиши ва кимёвий боғларнинг тасодифий узилган жойига водород атоми-нинг ўтишидан иборат бўлади деб, уни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Полимер ўртача молекуляр массасининг ўзгаришига қараб термодеструкция механизми ҳақида фикр юри-тиш мумкин.

1. Кимёвий боғларнинг тасодифий узилиши билан бо-радиган реакцияларда полимернинг деполимерланиши ўр-тача молекуляр массанинг тез камайиши АГ чизиғи билан ифодаланади (100-расм).

2. Погонали деполимерланишда ўртача молекуляр масса секин камаяди, аммо жараённинг тезлиги ҳосил бўлган моно-мернинг миқдорига мутаносиб бўлади (100-расм, АВ чизиқ).



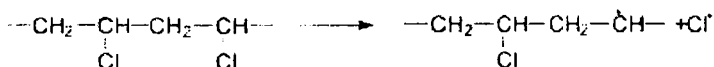
100-расм. Термик деструкциянинг вақтга боғлиқлиги.

3. Фақат деполимерланиш жараёни содир бўлса, ўртача молекуляр масса секинроқ камаяди ва умумий тезлик АВ чизиғи орқали ифодаланади. Масалан, полиметилметакрилат учун молекуляр масса ортиши билан погонали деполимерланиш унуми ортади.

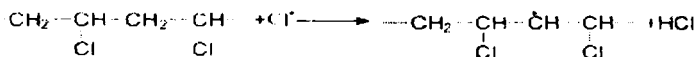
Термик деструкцияда учувчан маҳсулотнинг ҳосил бўлиш тезлиги жараённинг механизми ҳақида фикр юритишга имкон беради. Худ-

ди шунингдек, ўртача молекуляр массанинг камайиши билан деполимерланишга учраётган полимер бошланғич тезлигининг ортиши охириги звеноларнинг миқдори ва табиати билан боғлиқдир. Кўпчилик карбозанжирли полимерлар, жумладан поливинилхлорид ва поливинил спирти юқори ҳароратларда парчаланганда ҳар хил қуйимолекуляр бирикмалар (HCl , H_2O , CH_3COOH ва бошқалар) ҳосил бўлади. Поливинилхлориднинг дегидрохлорланиши қуйидаги босқичлар орқали амалга ошади:

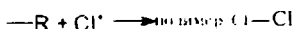
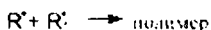
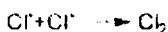
1) Иницирлаш



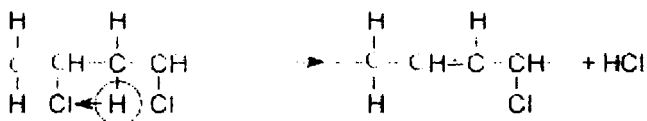
2) Занжир ривожланиши



3) Занжир узилиши

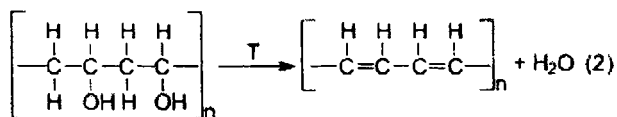
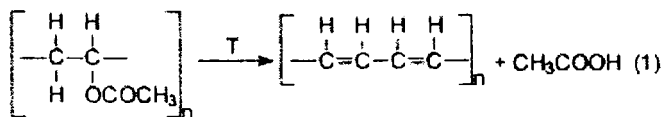


Поливинилхлоридни дегидрохлорлаш реакцияси 300°C дан паст ҳароратда қуйидагича боради:



C-Cl боғи бўш боғ бўлганлиги учун Cl радикалини ҳосил қилиб парчаланади, натижада қўшни водород атоми узилиб макрозанжирда қўшбоғ ҳосил бўлади, учламчи ҳолатда жойлашган хлор атоми иккиламчи боғни фаоллаштиради. Худди

шундай фаолланиш поливинилацетат (1) ва поливинил спиртининг (2) термик деструкциясида ҳам кузатилади:



Бундай занжирли жараёнларда тўйинмаган боғ тугган макрозанжирнинг ҳосил бўлиши углерод-гетероатом ўрта-сидаги β-ҳолатга нисбатан тўйинмаган боғ узилишини осонлаштиради. Деструкция натижасида полиен структурали, рангли, эрмайдиган ва физик-механикавий хоссалари ўзгарган маҳсулот ҳосил бўлади.

Гетерозанжирли полимерларнинг термик деструкцияси гетероатом-углерод боғининг узилиши билан карбозанжирли полимерлардан фарқланади. Худди шунингдек, углерод-гетероатом боғи миқдорининг кўпайиши бир вақтда занжирда учламчи ва тўртламчи углерод атоми борлиги билан боғлиқ бўлиб, полимер термостабиллигини пасайтиради.

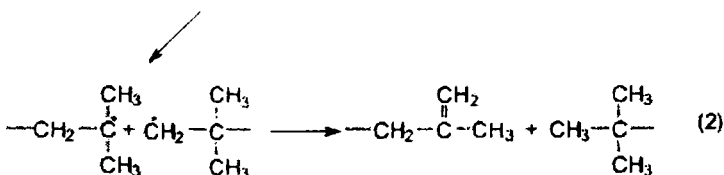
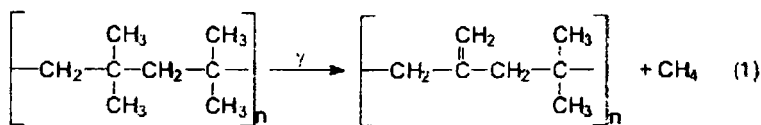
Полимерларнинг фотохимёвий деструкцияси. Ҳар хил тўлқин узунлигига эга бўлган нурлар таъсирида макромолекула деструкцияга учраши кимёвий реакцияда қатнашиши мумкин бўлган озод радикаллар ва макрорадикаллар ҳосил бўлиши молекуляр масса, эрувчанлик, занжир қаттиқлиги, мустаҳкамлик ҳамда бошқа хоссаларининг ўзгаришига олиб келади.

Нур ютилганда макромолекуланинг кимёвий боғлари узилиб, эркин радикаллар ҳосил бўлади. Иницирлаш натижасида макромолекуланинг молекуляр массаси, тузилиши ва хоссалари ўзгаради. Масалан, каучукнинг суюлтирилган эритмасини азот атмосферасида ултрабинафша нурлар билан нурлантирилса, унинг молекуляр массаси камаяди. Агар шу полимер 150°C дан юқорида нурлантирилса, деполимерланиш кетиб, каучукдан изопрен ҳосил бўлади.

Нурлар таъсирида борадиган кимёвий деструкция жараёни фотолиз дейилади. Бир вақтнинг ўзида нурлар, кислород, намлик, кимёвий агентлар таъсир этса, макромолекулада мураккаб жараёнлар, яъни уларнинг фотооксидланиши ва гидролизи содир бўлади. Полимерларнинг фотокимёвий деструкцияси фотосенсибилизаторлар иштирокида тезлашади.

Полимерларнинг радиоактив нурлар таъсирида деструкцияси. Радиоактив нурлар таъсирида полимер сиртида эркин радикаллар ҳосил бўлиши электрон парамагнит резонанс (ЭПР) усули ва нурлатилган полимернинг полимерланиши иницирлаш орқали кўрсатилган. С-С ва С-Н боғларнинг узилиши макрорадикал ва қуйимолекуляр радикаллар ҳосил бўлишига олиб келади.

Радиоактив нурлар таъсирида полимерларда эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши занжирларнинг ўзаро чокланиши, деструкцияси, оксидланиши, тўйинмаган боғларнинг табиати ва сонига боғлиқ бўлади. Ўзида тўртламчи углерод атоми тутган полимерлар радиоактив нурлар таъсирида қуйидаги механизм бўйича деструкцияга учрайди:



Бундан кўриниб турибдики, (1) схема бўйича қуйимолекуляр бирикмалар ажралиши, (2) да эса макрозанжирнинг узилиши содир бўлади.

Қаттиқ занжирли полимерлар юзасида макрорадикаллар ҳосил бўлишининг аҳамияти катта. Массада ҳосил бўлган радикаллар диффузия жиҳатидан чегараланган бўлиб, ўзининг реакцияга киришиш қобилиятини сақлаган ҳолатда бўлади. Бундай макрорадикалларни полимерларни модификациялашда, масалан, пайвандли сополимерлар олишда ишлатиш мумкин.

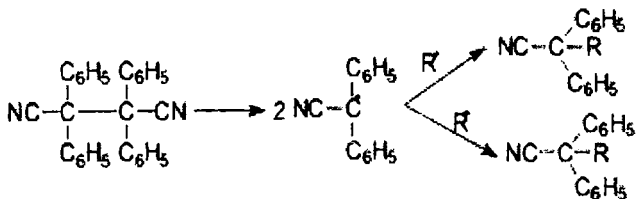
Полимерларнинг механик энергияга сезимдорлиги. Полимерлар ёки уларнинг аралашмаси механик куч таъсирида ҳам механик энергияга сезимдорлиги учрайди. Агар целлюлоза, крахмал, полистирол, поливинилхлорид сингари полимерлар майдаланса, ёки куч остида сиқилса, турли хил деструктив жараёнлар юз беради. Механик энергия таъсирида биринчи навбатда уларнинг молекуляр массаси камаяди. Механик энергияга сезимдорлигидан фойдаланиб, саноатда ишлатиладиган турли хил маҳсулотлар олиш мумкин. Полимерлар механик куч таъсирида парчаланганида ҳам эркин радикаллар ҳосил бўлади. Булар ташқаридан киритилган мономерни полимерланишга учратиши мумкин. Бу йўл билан пайвандли ва блок-сополимерлар олиш мумкин. Худди шунингдек, полимер эритмасига ултратовуш таъсир қилганда ҳам полимер деструкцияга учрайди. Масалан, молекуляр массаси 300000 ва 100000 бўлган полистирол эритмасини 20 дақиқа давомида нурлатилса, бу қийматлар 40000 ва 30000 гача камаяди.

Полимерларнинг молекуляр массаси қанча катта бўлса, у шунча тез деструкцияга учрайди, чунки молекула қанча узун бўлса, ундаги боғларни узишга шунча кам энергия сарф бўлади.

10-§. Полимерларнинг эскириши ва унга қарши курашиш йўллари.

Турмушда ва техникада полимер материалларининг эскириши, кўпинча турли ташқи омилларнинг биргаликда таъсири натижасида деструкциянинг тезлашиши билан рўй беради. Полимер материаллари қуёш ва радиация нурлари, микроорганизмлар, ёмғир, совуқ, иссиқ, механик кучлар ва бошқалар таъсирини учрайди. Булар таъсирида полимер деструкцияси тезлашади. Шунинг учун полимер материалларига бу асоратлар таъсирини камайтириш ва эскиришнинг олдини олиш вазифалари долзарб масала ҳисобланади.

Полимерлардаги деструкция жараёнининг олдини олиш мақсадида, уларнинг таркибига турли хил қуйимолекуляр бирикмалар-стабилизаторлар, пластификаторлар, тўлдирувчи моддалар киритилади.



Стабилизаторлар-антиоксидантларнинг деструкцияни секинлатиш таъсири, уларнинг эркин радикаллар билан боғланишига, асосий занжирнинг оксидланишига асосланади:



Водороднинг узилиши натижасида ҳосил бўлган RCOOH гидропероксида қуйидаги схема бўйича парчланади:



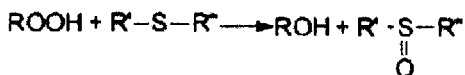
Оксид радикали антиоксидантлар билан ўзаро бирикиб, барқарор маҳсулотлар ҳосил қилади:



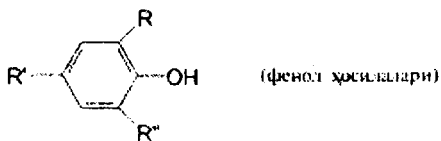
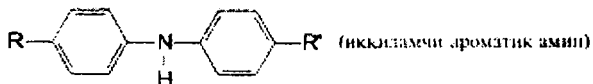
Деструкция давомида ҳосил бўлган радикаллар, рекомбиланиш йўли билан ҳам фаолсизланади:



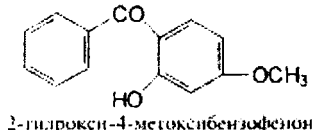
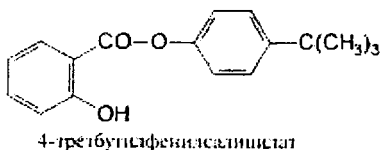
RO₂ ва RO· радикаллари билан сульфидлар, сулфоксидлар реакцияга осон киришиб уларни парчалаши мумкин. Шунинг учун улар антиоксидант вазифасини бажаради:



Антиоксидантлар сифатида ҳар хил ароматик аминлар, фенол бирикмалари, таркибида олтингугурт тутган органик бирикмалар ишлатилади. Булардан ташқари, таркибида ҳаракатчан водород атоми бўлган органик моддалар ҳам ишлатилади. Масалан:



Нур стабилизаторлари сифатида салицил кислотасининг ароматик эфирлари, бензофенон бирикмалари ва бошқалар қўлланилади.



Стабилизаторларнинг унуми: моляр нур ютиш коэффициенти, нур ўтказиш чегараси, нур таъсирига чидамлиги, полимерга мойиллиги, ютилган энергияни ютиш қобилияти билан белгиланади.

Саволлар ва машқлар

1. Поликислота, полиасос ва полиамфолитлар нима? Уларга мисоллар келтиринг.
2. Оқсиллар ва нуклеин кислоталарнинг полиэлектролитлик хусусиятларини тушунтириб беринг.
3. Полиэлектролитлар эритмаларининг ўзига хос қандай хусусиятларини биласиз?
4. Полиэлектролит молекуляр массасини вискозиметрик усулда аниқлаш мумкинми?
5. Полиэлектролитларнинг эритмадаги конформацион ўзгаришлари ҳақида маълумот беринг.
6. Потенциометрик усул нима мақсадда қўлланилади?
7. Макромолекулалардаги кооператив таъсирлар қандай кечади?
8. Полиамфолитларнинг изоэлектрик нуқтаси нима?

9. Оқсил структурасини полиамфолитлик нуқтаи назаридан тушунтиринг?
10. Оқсил электрофорези нима?
11. Юқоримолекуляр бирикмалар ва оддий моддалар кимёвий хоссаларида қандай фарқ бор?
12. Юқоримолекуляр бирикмалардаги кимёвий реакциялар неча гуруҳга бўлинади?
13. Полимераналогик ўзгаришлар нима?
14. Поливинил спиртининг олиниш реакциясини ёзинг.
15. Полимерлардаги реакциялар тезлиги қандай омилларга боғлиқ?
16. «Кўшни» эффекти нима?
17. Имобилланган ферментлар нима ва улар қандай аҳамиятга эга?
18. Макромолекулалараро реакциялар нима?
19. Полимерлардаги деструкцияланиш ва деполимерланиш жараёнлари нимадан иборат?
20. Полимерлар деструкцияси хилларини сананг ва тахлил қилинг.
21. Полисахаридларни гидролизлаб нималар олинади?
22. Полимерлардаги эскириш жараёни нимадан иборат?
23. Полимерлар нима учун чарчайди?
24. Эскириш ва чарчаш жараёнларининг олдини олиш усуллари нималардан иборат?

Хотима

Ушбу дарслиқда келтирилган физикавий ва коллоид ҳамда юқоримолекуляр бирикмалар кимёси асослари университетларнинг биология-гупроқшунослик факултетлари ва қатор институтлар талабалари учун ёзилган бўлиб, талабага табиат ҳақидаги назарий ва амалий тасаввурларнинг ривожланишига оид пухта маълумот беради. Физикавий, коллоид ва юқоримолекуляр бирикмалар кимёси назарий масалаларини атом-молекуляр таълимот ва термодинамика қонунлари асосида ёритади. Кимёвий реакцияларнинг содир бўлиш қонуниятлари, уларнинг турли шароитларда йўналиши, реакциянинг амалга ошиш ёки ошмаслигини олдиндан айтишга физикавий ва коллоид кимё назарий жиҳатдан йўллар кўрсатиш имкониятига эга. Бу билимлар

асосида инсоният кимёвий жараёнларни бошқариш имкониятига эга бўлган ва бўлмоқда.

Ҳозирги замон фан ва технологиясида бошқариш иши ниҳоятда муҳим аҳамият касб этмоқда. Физикавий, коллоид ва юқоримолекуляр бирикмалар кимёсига оид билимлар кимё, биология ва техника соҳаларида мутахассис бўлувчиларга кимё технологияси ва кимёвий ҳамда физикавий таҳлил усуллари тушунишда, турли соҳаларда содир бўладиган физикавий ва коллоид кимёвий жараёнларни амалга ошириш учун зарур бўлган илмий ҳамда техникавий масалаларни ҳал этиш учун зарурий бошқариш йўллари аниқлашда катта ёрдам беради. Ундан ташқари, масалан, биология соҳасида таълим олувчи талабаларга агрокимё, агрономия, ўсимлик ва ҳайвонлар физиологияси, биофизика, биотехнология каби махсус фанларни ўрганишда физикавий ва коллоид кимё пойдевор бўлиб хизмат қилади. Кимё технологиясида таълим олувчи талабаларга ҳам физикавий ва коллоид кимёнинг асосларини билиш ниҳоятда катта аҳамиятга эга, чунки кўпчилик технологик жараёнлар эритмаларда, катализатор ва адсорбентлар иштирокида электр ва ёруғлик нури таъсирида содир бўлади. Шунинг учун техника университетларининг талабалари катализ, адсорбланиш, фотокимё асосларини билишлари жуда муҳим аҳамиятга эга.

Технологияда электролиз ва электр энергияси билан боғлиқ бўлган бошқа ишлар ҳам тез-тез учраб туради. Шу сабабдан электрокимё асосларини билиш ҳам катта аҳамиятга эга. Қишлоқ хўжалик соҳасида билим олувчи талабалар учун ҳам физикавий ва коллоид кимё асосларини билиш лозим, чунки бу соҳанинг мутахассислари келажакда қўлланиладиган муҳим технологияни ўзлаштиришларида физикавий ва коллоид кимёвий билимлар албатта ёрдам беради.

Замонавий коллоид кимё кенг ривожланган сиртларда содир бўладиган икки йирик системалар синфини ўрганиши лозим: буларнинг биринчиси лиофоб коллоидлар бўлиб, иккинчиси-юқоримолекуляр бирикмаларнинг эритмаларидир. Бу системаларнинг аҳамияти кўпчиликка маълум. Масалан, оқсиллар ва полиэлектrolитлар коллоид кимёда батафсил ўрганилади. Коллоид кимёни «реал борликлар» ҳақидаги билимлар десак, муболаға қилмаган бўламиз. Бу ерда баён этилган суспензия, эмулсия, кўпик, ярим кол-

лоид,, аэрозол, юқоримолекуляр бирикмалар ва уларнинг эритмалари-дисперс системаларнинг муҳим вакилларини ташкил этади. Экологик масалаларни ечишда ҳам коллоид кимё ниҳоятда катта рол ўйнайди. Ундан ташқари, биз яшаётган даврни «атом ва полимерлар» даври деб ҳам аташади, аммо бу давр «туташ билимлар» даври деб юритилса ҳам янглишмаган бўламиз, чунки бу даврда биофизика, биотехнология, биополимерлар, геокимё ва бошқа бир таллай туташ билимлар соҳалари рўёбга чиқди. Буларни бири-бири билан қовуштиришда физик ва коллоид кимё жуда муҳим аҳамиятга эга бўлди.

ФЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1978, 624с.
2. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1988
3. Лукьянов А.Г. Физическая и коллоидная химия. М.:Химия, 1988
4. Рустамов Х.Р. Физик химия. Тошкент, Ўқитувчи, 1983
5. Довыгин Д.П., Каданер Л.И. и др. Физическая и коллоидная химия. М.:Просвещение, 1986
6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М. :Высшая школа, 1988
7. Ахмедов К.С., Рахимов Х.Р. Коллоид химия. Тошкент. Ўқитувчи, 1992
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М. :Химия., 1982, 400 с.
9. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. Перев. с англ. М. :Мир, 1980
10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М. :Химия, 1976
11. Усмонов Х.У., Рустамов Х.Р, Рахимов Х.Р. Физикавий химия. Тошкент. Ўқитувчи, 1974
12. Курс физический химии. Под ред. Герасимова Я.И. М. :1963 1 том. 1966 2 том.
13. Кульман А.Г. Физическая и коллоидная химия. М. :1949.
14. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев, 1976
15. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. М.: Химия 1984, 368 с.
16. Рахимов Х.Р. Физик ва коллоид химия. Тошкент. Ўқитувчи, 1978, 412 б.
17. Шур А.М. Высокмолекулярные соединения, М.:Высшая школа, 1981.
18. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомлекулярных соединений, М.:Химия, 1967.

19. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров, М.: Химия, 1964.

20. Оудиан Дж. Основы химии полимеров, М.: Мир, 1974.

21. Тагер А.А. Физико-химия полимеров, М.: Госхимиздат, 1963.

22. Равич-щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1975, 255 с.

МУНДАРИЖА

Сўз боши.....	3
Б и р и н ч и қ и с м	
Физикавий кимё	
Кириш.....	5
I боб. Моддаларнинг агрегат ҳолатлари.....	10
Кириш.....	10
А. Газ ҳолати.....	10
1-§. Клапейрон-Менделесв тенгламаси.....	13
2-§. Газларнинг молекуляр-кинетик назарияси.....	15
3-§. Газлар молекуляр-кинетик назариясининг асосий тенгламаси.....	16
4-§. Реал газлар.....	20
5-§. Жоул-Томсон эффекти.....	21
Саволлар ва машқлар.....	22
Б. Суюқликлар.....	22
6-§. Суюқликларнинг умумий тавсифи.....	22
7-§. Суюқликларнинг сирт таранглиги.....	24
8-§. Суюқликларнинг қовушқоқлиги (ички ишқаланиш).....	30
В. Моддаларнинг қаттиқ ҳолати.....	34
9-§. Моддаларнинг кристалл ҳолати. Кристаллар структураси ва пухталиги. Полиморфизм.....	34
10-§. Тупроқ маъданлари, уларнинг тузилиши, хоссалари ва тупроқшуносликдаги аҳамияти.....	38
Саволлар ва машқлар.....	40
II боб. Кимёвий термодинамика асослари.....	41
Кириш.....	41

1-§. Термодинамикадаги асосий тушунчалар.....	42
2-§. Термодинамиканинг биринчи қонуни.....	45
3-§. Термодинамика биринчи қонунининг математик ифодаси.....	47
4-§. Термодинамик жараёнлар.....	49
5-§. Моддаларнинг иссиқлик сизими.....	52
6-§. Газларнинг иссиқлик сизимлари.....	53
7-§. Термоқимё асослари.....	58
8-§. Гесс қонуни.....	59
9-§. Стандарт иссиқлик эффектлар (стандарт энтал- пиялар).....	61
10-§. Реакция иссиқлик эффектининг ҳароратга боғ- лиқлиги.....	62
11-§. Эриш иссиқлиги.....	64
12-§. Моддаларнинг ёниш иссиқликлари.....	68
13-§. Нейтралланиш иссиқлиги.....	70
Саволлар ва машқлар.....	72

III боб. Термодинамиканинг иккинчи ва учинчи қонунла- ри.....

1-§. Термодинамиканинг иккинчи қонуни.....	73
2-§. Термодинамика иккинчи қонуни учун турли таъ рифлар.....	74
3-§. Қайтар ва қайтмас жараёнлар. Карно цикли	75
4-§. Энтропия.....	79
5-§. Термодинамиканинг иккинчи қонуни ва тирик орга низмлар.....	83
6-§. Термодинамика иккинчи қонунининг татбиқи.....	86
7-§. Энтропиянинг турли жараёнларда ўзгариши.....	88
8-§. Эркин ва боғланган энергия.....	89
9-§. Термодинамик потенциаллар.....	90
10-§. Кимёвий потенциал.....	92
11-§. Системанинг эркин энергияси билан унинг муво- занат ҳолати орасидаги боғланиш.....	93
12-§. Термодинамиканинг учинчи қонуни.....	93
13-§. Мутлоқ энтропияни ҳисоблаш.....	96
14-§. Кимёвий реакцияларнинг йўналиши.....	97
Саволлар ва машқлар.....	98

IV боб. Кимёвий мувозанат.....100

1-§. Гомоген системаларда бўладиган мувозанат.....	100
2-§. Ле-Шателье принципи.....	102
3-§. Гетероген системаларда бўладиган мувозанат.....	103
4-§. Фазавий ўзгаришлар.....	105
5-§. Фазалар қоидаси.....	107
6-§. Клаузиус-Клапейрон тенгламаси.....	112
Саволлар ва машқлар.....	114

V боб. Эритмалар.....116

1-§. Эритмаларнинг умумий тавсифи.....	116
2-§. Эриш жараёни.....	118
3-§. Солиштирма эриш иссиқлигини тажрибада аниқлаш.....	120
4-§. Эритмаларнинг концентратсияси.....	121
5-§. Газларнинг суюқликларда эриши. Генри қонуни.....	123
6-§. Нозлектролитлар эритмаларининг хоссалари.....	125
7-§. Рауль қонуни.....	127
8-§. Идеал ва идеалмас эритмалар.....	130
9-§. Суюлтирилган эритмаларнинг қайнаш ва музлаш ҳароратлари.....	132
10-§. Эритмалардаги диффузия ҳодисаси.....	135
11-§. Диффузиянинг биологик жараёнлардаги аҳамияти.....	137
12-§. Осмос ҳодисаси ва осмотик босим.....	138
13-§. Осмотик босим қонунлари.....	141
14-§. Осмотик жараёнларнинг биологик аҳамияти. Тургор ҳодисаси.....	142
Саволлар ва машқлар.....	145

VI боб. Электролитларнинг эритмалари.....147

1-§. Электролит эритмаларининг умумий хоссалари.....	147
2-§. Кучли электролитлар назарияси.....	156
3-§. Сувнинг электролитик диссоциланиши.....	160
4-§. Водород кўрсаткич (рН-шкала).....	161
5-§. Водород ионлари концентратсиясининг биологик аҳамияти.....	164

6-§. Буфер эритмалар.....	166
7-§. Буфер системаларнинг биологиядаги аҳамияти....	171
Саволлар ва машқлар.....	173
VII боб. Электрокимё.....	174
1-§. Электр ўтказувчанлик ҳақида умумий тушунчалар.....	174
2-§. Моляр (эквивалент) электр ўтказувчанлик.....	177
3-§. Ионларнинг электр ташиш сонлари.....	181
4-§. Кольрауш қонуни.....	183
5-§. Электр ўтказувчанликнинг амалий аҳамияти.....	185
6-§. Электр ўтказувчанликнинг биологик аҳамияти.....	186
7-§. Электр юритувчи кучлар. Электр оқимининг кимёвий манбалари.....	188
8-§. Галваник элементнинг электр юритувчи кучи ва реакциянинг мувозанат константаси.....	196
9-§. Галваник элементларнинг электр юритувчи кучини ўлчаш усули.....	197
10-§. Вестон элементи.....	199
11-§. Электрод потенциаллар. Стандарт электрод потенциаллар.....	199
12-§. Газ электродлар потенциаллари.....	203
13-§. Диффузион потенциаллар.....	205
14-§. Диффузион потенциалнинг биологиядаги аҳамияти.....	206
15-§. Концентрацион элементлар.....	207
16-§. Оксидланиш-қайтарилиш (ред-окс) потенциаллари.....	208
17-§. Водород ионларининг концентрациясини электрометрик усулда аниқлаш.....	213
18-§. Потенциометрик титрлаш.....	218
19-§. Ред-окс потенциалнинг биологик аҳамияти.....	220
Саволлар ва машқлар.....	222
VIII боб. Физик-кимёвий кинетика элементлари.....	224
1-§. Кимёвий реакция тезлиги.....	224
2-§. Реакция тезлигининг концентрацияга боғлиқлиги.....	226

3-§. Кимёвий реакцияларнинг кинетик синфланиши..	227
4-§. Биринчи ва иккинчи тартибли реакциялар.....	229
5-§. Мураккаб реакциялар.....	231
6-§. Гетероген реакциялар.....	234
7-§. Реакция тезлигига ҳароратнинг таъсири.....	235
8-§. Фаолланиш назарияси.....	238
9-§. Узлуксиз (занжир) реакциялар.....	241
10-§. Ферментлар ёрдамида борадиган реакциялар.....	243
11-§. Фотокимёвий реакциялар.....	246
12-§. Флюоресценция, фосфоресценция, хемиолюми- несценция ва сенсibiliзация.....	247
13-§. Ўсимликлар фотосинтези.....	248
14-§. Катализ ва унинг аҳамияти.....	251
Саволлар ва машқлар.....	259

И к к и н ч и қ и с м

Коллоид кимё

I боб. Коллоид системаларнинг умумий тавсифи, олини ши, тозаланиши ва хоссалари.....	260
1-§. Дисперс системалар ва коллоид эритмалар.....	260
2-§. Коллоид кимё тарихи ҳақида қисқача маълумот..	265
3-§. Коллоид эритмаларни тайёрлаш усуллари.....	267
4-§. Коллоид эритмаларни тозалаш.....	272
5-§. Коллоид эритмаларнинг хоссалари.....	275
6-§. Коллоидларнинг диффузияси.....	277
7-§. Коллоид эритмаларнинг осмотик босими.....	280
8-§. Доннаннинг мембрана мувозанати.....	281
9-§. Седиментацион мувозанат.....	284
10-§. Ультрамикроскопия.....	288
11-§. Нефелометрия.....	290
12-§. Коллоидларнинг аҳамияти.....	293
Саволлар ва машқлар.....	295
II боб. Адсорбция.....	297
1-§. Фазаларга ажралиш юзасининг эркин энергияси..	297
2-§. Хўлланиш.....	299

3-§. Капилляр ҳодисалар.....	301
4-§. Адсорбцион ҳодисалар.....	302
5-§. Қаттиқ жисм сиртидаги энергия.....	304
6-§. Фрейндлих формуласи.....	306
7-§. Ленгмюр назарияси.....	308
8-§. Суюқлик сиртида бўладиган адсорбиланиш.....	311
9-§. Гиббс тенгламаси.....	312
10-§. Икки суюқлик чегарасида бўладиган адсорбила ниш.....	316
11-§. Кимёвий адсорбиланиш.....	317
12-§. Ионлар адсорбиланиши.....	319
13-§. Коллоид сирт-фаол моддаларнинг гидрофил-липо фил баланси (ГЛБ).....	324
14-§. Мицелляр эритмалар ва мицелла ҳосил қилувчи сирт-фаол моддалар.....	325
15-§. Қаттиқ жисм мустаҳкамлигининг адсорбиланиш туфайли пасайиши. П.А. Ребиндер эффекти.....	327
16-§. Адгезивлар.....	328
17-§. Адсорбиланишнинг танланиши ва унинг биологи ядаги аҳамияти.....	329
18-§. Адсорбиланиш ва биологик жараёнлар.....	330
Саволлар ва машқлар.....	332

III боб. Коллоидларнинг электр хоссалари ва тузилиши..... 333

1-§. Қўш электр қават. Электрокинетик потенциал.....	333
2-§. Электрофорез ва электроосмос.....	335
3-§. Коллоид заррачаларнинг тузилиши.....	337
4-§. Коллоидларнинг коагулланиши.....	340
5-§. Шульце-Гарди қондаси.....	342
6-§. Пептизация.....	347
7-§. Коацерватланиш ҳодисаси.....	349
Саволлар ва машқлар.....	350

IV боб. Дағал дисперс микрогетероген системалар..... 353

1-§. Эмулсиялар.....	353
2-§. Эмулсияларнинг емирилиши ва эмулсия фазала рининг алмашиниши.....	357

3-§. Эмулсияларнинг биологик аҳамияти.....	358
4-§. Кўпиклар.....	359
5-§. Аэрозоллар.....	363
6-§. Ярим коллоидлар.....	367
7-§. Тупроқ коллоидлари.....	368
Саволлар ва машқлар.....	370

У ч и н ч и қ и с м

Юқоримолекуляр бирикмалар кимёси

Кириш.....	371
------------	-----

I боб. Юқоримолекуляр бирикмалар кимёсининг асосий тушунчалари.....	375
--	------------

1-§. Юқоримолекуляр бирикмалар ва полимерлар тушунчаси.....	375
2-§. Табiiй ва синтетик полимерлар.....	376
3-§. Юқоримолекуляр бирикмаларнинг куйимолекуляр бирикмалардан асосий фарқлари.....	378
4-§. Полимерларнинг синфланиши.....	382
Саволлар ва машқлар.....	386

II боб. Полимерларни синтез қилиш усуллари.....	387
--	------------

1-§. Полимерланиш реакциялари.....	387
2-§. Радикал полимерланиш.....	388
3-§. Сополимерланиш реакциялари.....	393
4-§. Ионли полимерланиш.....	396
5-§. Полимерланиш реакцияларининг амалий усуллари.....	400
6-§. Поликонденсатланиш.....	402
Саволлар ва машқлар.....	407

III боб. Макромолекулаларнинг хоссалари.....	409
---	------------

1-§. Конфигурацион изомерия ва макромолекула конфигурацияси.....	409
2-§. Полипептидлар, оқсиллар ва нуклеин кислоталар макромолекулаларидаги стереоизомерия.....	412

3-§. Конформацион изомерия ва макромолекула конформацияси.....	417
Саволлар ва машқлар.....	420
IV боб. Полимер эритмаларининг хоссалари.....	421
1-§. Полимерлар эриш жараёнининг ўзига хос тарафлари.....	421
2-§. Полимер молекуляр массасини, макромолекула шакли ва ўлчамини аниқловчи усуллар.....	429
3-§. Эритмадаги полимер макромолекуласининг қўзғалмаган ўлчами ва букилувчанлигини баҳолаш.....	433
Саволлар ва машқлар.....	441
V боб. Полиэлектрولитлар.....	442
1-§. Полиэлектрولитларнинг сифланиши.....	442
2-§. Полиэлектрولитлар эритмаларининг гидродинамик хоссалари.....	444
3-§. Макромолекулалардаги кооператив таъсирлар.....	448
4-§. Потенциометрик титрлаш.....	452
5-§. Полиамфолитлар.....	453
6-§. Оқсил электрофорези.....	458
7-§. Полиэлектрولитларнинг ион алмашиш хусусиятлари.....	460
8-§. Юқоримолекуляр бирикмаларнинг кимёвий хоссалари.....	465
9-§. Полимерлар деструкцияси ва уларни стабиллаш.....	476
10-§. Полимерларнинг эскириши ва унга қарши курашиш йўллари.....	486
Саволлар ва машқлар.....	489
Хотима.....	490
Фойдаланилган адабиётлар.....	493

Физикавий ва коллоид кимё

Тошкент — 2004

Нашр учун масъул Н. Халилов
Таҳририят мудирини М. Миркомиллов
Муҳаррир
Мусаҳҳиҳ
Компьютерда саҳифаловчи Ш. Хазратова

Босишга рухсат этилди 08. 07. 2004 й. Бичими 84x108 мм.
Офсет қоғози. Шартли босма табоғи 35,0.
Нашр табоғи 31,5. Адади 500. 268 - буюртма

**TOSHKENT AXBOROT
TEKNOLOGIYALARI UNIVERSITETINING**
матбаа бўлими. Тошкент ш., Юнусобод т.,
Амир Темур кўчаси, 108-уй

«ЎАЖБНТ» Маркази, 700078, Тошкент,
Мустақиллик майдони, 5

Андоза нусхаси Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта
махсус таълим вазирлиги «ЎАЖБНТ» Марказининг
компьютер бўлимида тайёрланди.