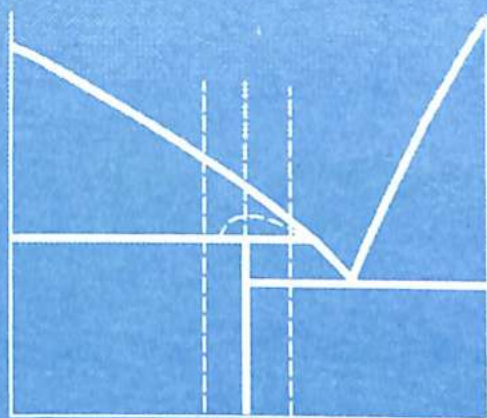


**ФИЗИК
КИМЁДАН
АМАЛИЙ
МАШҒУЛОТЛАР**



"ЎЗБЕКИСТОН"

Kitob quyidagi ko'rsatilgan
muddatda topshirilishi shart

Oldingi foydalanishlar
miqdori

--	--

egallag

Far,



ФИЗИК ҚИМЁДАН АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

Русча нашрини Қ. Б. Мишченко, А. А. Равдель,
А. М. Пономарева тахрир қилган

*КАЙТА ИШЛАНГАН ВА ТЎЛДИРИЛГАН ТЎРТИНЧИ НАШРИДАН
ТАРЖИМА*

*Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги кимё-технология институтлари
талабаларига ўқув қўлланма сифатида тавсия этган.*

ТОШКЕНТ «ЎЗБЕКИСТОН» 1998

инг
ича
да

ух-
да
бир
да
ика
иш
ши
ий-
ний
ият
ир.
да-
оча
зат

ди.
ний
син
р).
ва
инг
Бу
икт
ан.
ла-

ши
тар
ача
са-
рга
ри-
ри-
на-

541
Ф-58

Б. Н. Афанасьев, Н. М. Барон, В. И. Ганц, В. В. Данилов, И. М. Егоров, Э. И. Квят, А. А. Молохов, Н. А. Новикова, А. М. Овчинников-Сазонов, А. М. Пономарева, А. Б. Порай-Кошиц, А. А. Равдель, Г. И. Семенов, В. В. Синев, В. Н. Скобелев, Т. П. Смородина, Е. В. Строганов, З. Н. Тимофеева, И. А. Черепкова.

Русча нашри тақризчилари: Иваново кимё-технология институтининг физик ва коллоид кимё кафедраси (кафедра мудури — профессор В. В. Буданов).

Таржимонлар: кимё фанлари номзоди, доцент Х. И. Акбаров ва кимё фанлари доктори, профессор Р. С. Тиллаев.

Ўзбекча нашри тақризчилари: кимё фанлари докторлари, профессорлар Т. С. Сирлибоев, И. И. Исмоилов ва Т. М. Бобоев.

Муҳаррир Р. С. Тоирова

Физик кимё курсидан амалий машғулотлар: Институт талабаларига ўқув қўлланма/(Б. Н. Афанасьев ва бошқ. Таржимонлар: Х. И. Акбаров, Р. С. Тиллаев).— 4-русча нашр. таржима.— Т.: Ўзбекистон, 1999.— 432 б.

ISBN 5-640-01918-2

Мазкур ўқув қўлланма физик кимё курсидан амалий машғулотларни бажаришда дастуриламалдир. Унда ҳар бир амалий машғулот бўйича назарий маълумотлар тушунарли тарзда баён қилинган. Шунингдек, унда амалий машғулотларда ишлатиладиган асбоб-ускуналарнинг аниқ тавсифи, таърифлари баён этиш тартиби ва ҳисоблаш усуллари ҳам келтирилган.
Ушбу ўқув қўлланма олий ўқув юр்தларининг физик кимё дастури асосида таълим олаётган талабалари учун мўлжалланган.

24.5я73

№ 410-95
Алишер Навоий номидаги
Ўзбекистон Республикасининг
Давлат кутубхонаси

М 1708000000-76 99
М 351(04)-99

© Изд-во «Химия», 1982. Ўзбек тилига таржима.
© «Ўзбекистон» нашриёти, 1999.
XONABI
1999

«Физик кимёдан амалий машғулотлар» ўқув қўлланмасининг мазкур 4- нашри қайта ишланган ва асосан кинетика бўйича машғулотлар ҳолида талабаларнинг ўқув-илмий ишлари асосида тўлдирилган.

Китобдаги амалий машғулотлар 2 та асосий қисмга гуруҳланган: мувозанат ҳолатида бўлган ва мувозанат ҳолатида бўлмаган системалар, шунингдек, модда тузилиши бўйича ҳам бир неча ишлар таклиф қилинган. Ҳар бир бўлимнинг бошида мувозанатлар термодинамикаси асослари ва кимёвий кинетика бўйича умумий маълумотлар киритилган, ишларни бажариш тартиби баён қилинган қисмлари эса уларни тушуниш осон бўлиши учун бевосита зарур бўлган назарий маълумотлар билан бойитилган. Бундай назарий маълумотларнинг берилиши амалий машғулотларни хоҳлаган тартибда бажариш учун имконият яратади, бу эса ўқув жараёнини ташкил этиш билан боғлиқдир. Шундай қилиб, умумий назарий маълумотлар ва ишлар ифодаланган қисмларда ўқув ишларини бажаришда зарур бўлган барча маълумотлар берилган бўлиб, улар бошқа дарсликларга мурожаат этиш учун зарурият қолдирмайди.

Талабаларнинг ўқув-илмий ишлари умумий режага киради. Улар китобда майда ҳарфлар билан терилган. Баъзи ўқув-илмий ишларнинг китобда берилган ҳажмини кенгайтириш мумкин (ўлчашлар сони, бир неча ҳароратларда ўлчаш ва бошқалар). Уларнинг каттагина қисми эса қўшимча назарий билимларни ва мураккаб тадқиқот усулларини қўллашни талаб қилади, шунинг учун бундай ишларга қўшимча адабиётлар тавсия қилинган. Бу ишларга режа бўйича талабаларга ажратилган умумий вақт ҳисобидан маълум соатлар ажратилади деб мўлжал қилинган. Талабалар ўқув-илмий ишларни кафедранинг тегишли бўлимларида бажарадилар.

Ҳар бир амалий машғулотнинг охирида уларнинг бажарилиши бўйича ҳисобот намуналари тавсия қилинган. Ўқув-илмий ишлар бўйича ҳисоботларда қуйидагилар бўлиши керак: ишнинг қисқача назариясининг изохи билан асосий қонуниятлар ҳақидаги хулосалар, назарий билимларнинг асосий қонуниятлари билан бирга қисқача баёни, қурилманинг, реактивларни тайёрлашнинг, тажрибаларни олиб бориш тартибининг, жадваллар ва графиклар қўри-нишида берилган ўлчашлар натижаларининг тавсифи, ўлчаш на-

ДЕНДУ ТАДБИҚОТЛИК
VA PEDAGOGIKA
INSTITUTI ARM
№ 12248

тижаларини статистика қонунлари бўйича ишлаб чиқиш ва изла-
нишнинг янги томонларини кўрсатувчи хулосалар.

Қўлланмада фақат тадқиқот асбобларининг принципал
схемалари келтирилган, чунки уларнинг батафсил тавсифлари ва
ишлатилиши бўйича тавсиялар шу асбобларга ишлаб чиқарувчи
корхоналар томонидан бевосита илова қилинади.

Қўлланмадаги физик доимийларнинг қийматлари, атамалар
ва белгилар ИЮПАК ва КОДАТА-74 тавсияларига мос келади.

Китобни Ленинград технология институтининг физик кимё
кафедраси ва Шимоли-Гарб сиртки политехника институти
ўқитувчилари — профессорлар Б. Н. Афанасьев, А. Б. Порай-
Кошиц, А. А. Равдель, В. В. Синев; доцентлар Н. М. Барон,
В. И. Ганц, В. В. Данилов, И. М. Егоров, Э. И. Квят, Н. А. Новико-
ва, А. М. Овчинников-Сазонов, А. М. Пономарева, З. Н. Тимофее-
ва; кимё фанлари номзодлари А. А. Молохов, Г. И. Семенов,
Т. П. Смородина, И. А. Черепкова, физика-математика фанлари
номзоди Е. В. Строганов; техника фанлари номзоди В. Н. Скобелев
тўлиқ қайта ишлаб чиқишди ва тўлдиришди.

Китоб муаллифлари Иваново кимё-технология институтининг
физик кимё кафедраси мудири — профессор В. В. Будановга ва шу
кафедра аъзолари — профессорлар К. Н. Белоногов ва К. С. Крас-
новга, доцентлар А. Н. Александрова, В. Н. Васильева, В. П. Гости-
кин, С. М. Победенский, Л. К. Филиппенко ва катта ўқитувчи-
лар Г. В. Гиричев, Т. С. Казас ва Л. С. Кудинларга кўлөзмани
диққат билан ўқиб чиқиб, берган фойдали маслаҳатлари учун чин
қалбдан ташаккур билдирадилар.

Китобхонларнинг фикрлари миннатдорчилик билан қабул
қилинади.

1. 1. ЎЛЧАШ ХАТОЛАРИ

Ҳар бир ўлчаш қандай асбобда ва ким томонидан бажарилиши-
дан қатъи назар, кўпроқ ёки кичик хатолик билан боғланган
мунтазам ва тасодифий хатолар, янглишликлар фарқ қилинади.
Мунтазам хатолар такрор ўлчашларга бир хил таъсир этади,
масалан, улар реактивларнинг ёки ўлчов асбобларининг эталонга
бир-бирига боғлиқ бўлмаган, аввалдан айтиш ва кузатиш мумкин
бўлмаган ҳодисалар оқибатида келиб чиқади. *Тасодифий* хатолар
бир-бирига боғлиқ бўлмаган, аввалдан айтиш ва кузатиш мумкин
бўлгани сабабини аниқлаш ва уларни камайтириш мумкин, айрим
ҳолларда эса тасодифий хатоларга ўтказса ҳам бўлади. Масалан,
турли оғирликдаги тарози тошлари ёрдамида айнан бир массани
йиғиш мумкин. Бунда тошларнинг ноаниқлиги турлича таъсир
қилади ва тортиш хатоси тасодифий бўлиб қолади. Бу текширила-
ётган эквивалент намуналар алмаштирилганда, вақт билан боғлиқ
жараёнларни ўрганишда ўлчашлар орасидаги даврийлик ўзгарти-
рилганда ва бошқа ҳолатларда вужудга келади. Бундай ҳара-
катларни рандомизация (random — таваккал қилиб олинган)
дейлади. Хатоликлар илмий ходимнинг диққат билан ишла-
маганлиги оқибатида, яъни: шартларга (масалан, ҳарорат-
нинг ўзгармаслиги) риоя қилинмаганда, намуналар нотўғри
тайёрланганда ёки кузатишларнинг ёзилиши ва ҳисоблашларда
хато бўлганда вужудга келади.

Ўлчашларнинг аниқлигини баҳолашда хатоларнинг статистик
(эҳтимоллик) назарияси қўлланилади.

Тасодифий хатоларнинг тақсимланиши

Бирон катталиқни аниқлаш учун n марта ўлчаш ўтказиш билан
ўзаро фаркланувчи x_1, x_2, \dots, x_n ўлчовлар каторини, бошқача
айтганда, варианта (варианта — ўлчашлар сериясидаги истаган
қиймат)ни оламыз.

Бир хил усулда бир хил синчковлик билан ишлаганда ва
мунтазам хатолар бўлмаганда, бирон ўлчовни афзал кўрмай,
уларни бир хил аниқ деб ҳисоблаймиз. Тажрибага кўра
варианталар кўпроқ бирор бир қиймат атрофида гуруҳланади.

Бу қийматдан каттароқ ёки кичикроқ томонга четланувчи
варианталар сони четланиш қанчалик катта бўлса, шунча
камаяди. Бу қонунятни Гаусснинг хатоларни нормал тақсимлаш

лимити ($n \rightarrow \infty$ даги) конуни ифодалайди:

$$f(x) = 1/\sqrt{2\pi\sigma} \exp[-(x-\mu)^2/2\sigma^2]$$

Бу ифодада $f(x)$ — вариантларнинг x дан $x+dx$ гача бўлган ораликка тушиш эҳтимоли бўйича тақсимланиш функцияси; μ — ўлчашлар йиғиндисидан олинган ўртача арифметик киймат (кискача — ўртача) ёки асосий ўртача киймат, $n \rightarrow \infty$ да ва мунтазам хатолар бўлмаганда μ ўлчанаётган хақиқий катталikka тенг бўлиб қолади. x_i — μ четланиш ўлчашнинг бирламчи мутлак хатоси; σ^2 — дисперсия дейилади, дисперсиядан олинган квадрат илдиз σ — стандарт ёки ўртача квадратик четланиш дейилади; σ канчалик кичик бўлса, вариантлар асосий ўртача киймат атрофида шунча зич тўпланади, x нинг хақиқий киймати жойлашган эҳтимолий оралик эса шунча тор бўлади. Гаусс эгри чизиги остидаги юза $n=1$ дан ∞ гача чегараларда бирга тенг бўлади. $n \rightarrow \infty$ да ўлчашларни амалга ошириш мумкин бўлмаганлиги учун μ ва σ^2 лар номаълум.

Ўлчашлар сериялари сони одатда чекланган (5—10) бўлади. Шундай бўлса ҳам нормал тақсимот конунини таҳлил қилишга асосланган ҳолда ўлчашлар хатосини баҳолаш йўли мавжуд. Бунда хақиқий x эмас, балки берилган даражадаги эҳтимоллик билан жойлашган чегаралар кидирилади. Бу мақсадда ўлчаб бўлмайдиган x_i — μ четланиш ўрнига ўлчанадиган $\Delta x_i = x_i - \bar{x}$ четланиш киритилади, бу ерда \bar{x} — серия вариантларининг ўртачаси:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i \quad (1.1)$$

Σ белгиси бу ерда ва бундан кейин \sum_1^n билан айнийдир. $n \rightarrow \infty$ да $\bar{x} \rightarrow \mu$, $\mu \rightarrow x_{\text{ҳақ}}$. Ўртачага нисбатан мусбат ва манфий четланишларнинг йиғиндисидан нолга тенг бўлиши керак:

$$\Sigma \Delta x_i = 0. \quad (1.2)$$

(1.1) тенгламадаги \bar{x} нинг киймати канчалик аниқ ҳисобланса, (1.2) тенглама шунчалик аниқ бажарилади. Сериядаги бирлик ўлчашлар ўртача квадратик хато билан ифодаланади:

$$S_n = \sqrt{\Sigma (\Delta x_i)^2 / (n-1)}.$$

Серия сони истаганча катта бўлиши мумкин. Уларнинг ҳар бири ўз ўртачаси ва ўртача квадратик хатоси билан тасодифийдир:

$$S_{\bar{x}} = S_n / \sqrt{n} = \sqrt{\Sigma (\Delta x_i)^2 / n(n-1)}.$$

n ўлчашлардан келиб чиққан ўртача кийматнинг ўртача квадратик хатоси алоҳида ўлчашдаги ўртача квадратик хатодан \sqrt{n} марта кичик бўлади. Шунинг таъкидлаш лозимки, четланиш, хато ва ўлчаш хатоси тушунчалари тенг кимматлидир. Ўлчаш хатосидан, одатда, сўнгги натижани баҳолашда фойдаланилади.

$S_{\bar{x}}$ катталикни баҳолашда

$$S_{\bar{x}}^2 = 1.25 \frac{\Sigma |x_i - \bar{x}|}{n \sqrt{n-1}} \quad (1.3)$$

тахминий тенгламадан фойдаланилади. Бу тенглама $n > 4$ бўлганидагина қўлланилиши мумкин.

Ишончли оралик ва ўлчашнинг ишончли эҳтимоллиги

Ўлчанаётган катталикнинг хақиқий киймати μ ($n \rightarrow \infty$ да $\bar{x} \rightarrow \mu$) бирорта

$$\bar{x} - \Delta x < \mu < \bar{x} + \Delta x$$

ораликда жойлашган бўлсин.

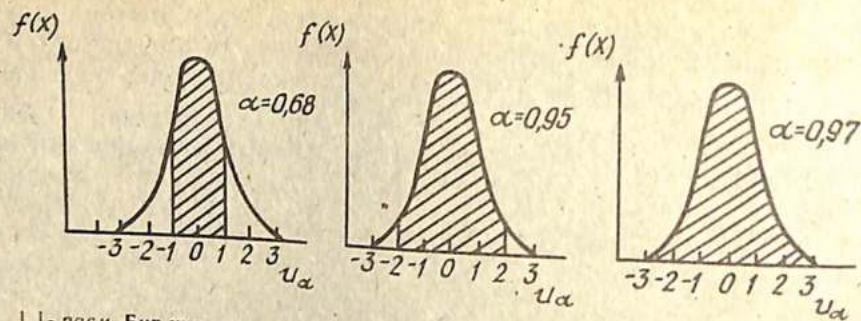
Бу оралик ишончли оралик дейилади, ўлчашлар натижасининг ишончли ораликдан чиқмаслиги эҳтимоллигини ишончли эҳтимоллик α дейилади (шунингдек ишончлилик коэффициентини ёки даражаси, содда қилиб ишончлилик ҳам дейишади). Ишончли оралик кенгайгани сари ишончлилик ортади. Шунинг учун тасодифий хатонинг катталигини баҳолашда ишончлилик ва ишончли ораликлар катталикларини биргаликда бериш керак.

Гаусс эгри чизиги (1.1-расм) симметрик бўлгани учун, санок боши учун шартли равишда нолни ($\mu=0$) қабул қиламиз, ишончли ораликни $\Delta x / \sigma = u_{\alpha}$ бирликларида ифодалаймиз, бу ерда σ — стандарт четланишдир.

1. 1-жадвал. Ўлчашларнинг ишончли эҳтимоллиги α нинг Гаусс тақсимолига биноан u_{α} бирликларида ифодаланган ишончли ораликқа боғлиқлиги

u_{α}	α	Ишончли ораликдан ташқаридаги натижалар (тахминий)	u_{α}	α	Ишончли ораликдан ташқаридаги натижалар (тахминий)
0	0	1	2	0,954	1/20
1	0,683	1/3	3	0,997	1/400

Ишончли эҳтимоллик u_{α} нинг ҳар бир нисбатиде Гаусс тенгламаси бўйича ҳисобланган. 1. 1-жадвалга кўра $u_{\alpha}=3$ ($\Delta x = 3\sigma$) бўлганда ўтказиладиган ўлчашларнинг 1000 тасидан 3 таси, $u_{\alpha}=2$ да эса уларнинг 50 таси ишонч чегарасидан чиқади (ишончли эмас).



1.1-расм. Бир хил дисперсияда ва турли четланишлардаги ишончли эҳтимоллик соҳалари (штрихланган).

1.1-расмда ишончли эҳтимолликлар абсцисса ўқида $-u_\alpha$ — $+u_\alpha$ оралик билан чегараланувчи штрихланган юзалар билан тасвирланган. Ўлчашлар хатоси канча кам талаб қилинса, ўлчаш ўтказишга шунчалик кўп марта зарурият туғилади. Бу технологияда тайёрлов аниқлиги ортиши билан яроксиз маҳсулот чиқариш эҳтимоллигининг ортишини билдиради. Гаусс қонунини кичик серияларда ($n < 30$) қўллаб бўлмайди. n нинг одатдаги қийматларида (5—7) Стюдент (В. С. Госсет) бўйича тақсимлашдан ва u_2 коэффиценти ўрнига $t_{\alpha n}$ дан фойдаланилади (1.2-жадвал).

1.2-жадвал. Стюдент коэффицентлари $t_{\alpha n}$

α	n									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15
0,70	2,0	1,3	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
0,95	12,7	4,3	3,2	2,8	2,6	2,4	2,4	2,3	2,3	2,1
0,99	63,7	9,9	5,8	4,6	4,0	3,7	3,5	3,4	3,3	3,0

Ўлчашлар сонини билган ҳолда ишончлилик даражасини аввалдан бериб, 1.2-жадвалдан Стюдент коэффиценти топилади. Уни S_x га кўпайтириб, ўлчанаётган катталиқнинг ҳақиқий қиймати жойлашган оралик (агар мунтазам хатолар бўлмаса) топилади. Хатоларнинг айнан битта оралиғи, демак $t_{\alpha n}$ нинг ҳам бир хил коэффицентлари, масалан, 3,2—3,3 олинмоқчи бўлинса, унда ишончлилик $\alpha=0,95$ бўлганда тўрт марта, $\alpha=0,99$ да эса ўн марта ўлчаш kifоя. Ишончлилик даражасини танлаш, асосан, иқтисодий ва рухий ҳолатларга ҳам боғлиқ. 1000 дона ручкадан 997 тасининг ишга яроқлилиги харидорни қаноатлантиради. Лекин харидор 1000 та самолётдан 3 тасининг манзилга етиб бормаслигини билса, у патта сотиб олишга журъат этмайди.

Зарур ўлчашлар сонини танлаш

Умумий хато $\delta = S_n + a$ дейлик, бу ерда a — мунтазам хато. Умумий хато a катталиқ билан аниқланганида n нинг сонини кўпайтириб, тасодифий хатони камайтириш мумкин. Ўртачанинг хатоси $S_x = S_n / \sqrt{n}$ бўлгани учун, $a = 1/2 S_n$ да ўлчашлар сони тўрттадан кам (одатда 5—7 та) бўлмаслиги лозим. Мунтазам хатога йўл қўйилмаган тақдирда ўлчашлар сони ўлчаш хатоси ва ўртачанинг талаб қилинган аниқлигини баҳолаш нисбати билан белгиланади:

$$\sqrt{n} = S_n / S_x$$

Кўпол хатоларни аниқлаш

Сериядаги x_i катталиқни танлашда баъзи ўлчашлар катордан тушиб қолади. Уларни кўпол хато деб чиқариб ташланса, ўртача ва танланган дисперсия S_n ўзгаради, натижада катордан чиқиб қолувчи янги сонлар пайдо бўлиши мумкин. Шунинг учун нотўғри бўлиб кўринган ўлчашларни тасодифий хатонинг пайдо бўлиш эҳтимоллиги жуда кичик бўлган ҳоллардагина олиб ташлаш керак. $\Delta x_i > 2S_n$ бўлганидаги ўлчашларни кўпол хатолар деб қабул қилиш мумкин.

Билвосита ўлчашлар хатоликлари

Кўп ҳолларда охириги натижа мустақил ўлчанувчи бир неча ўзгарувчиларнинг функциясини ташкил қилади. Бунда умумий хато алоҳида ўлчашлардаги хатолар йиғиндисига тенг бўлади. Натижани $x = f(r, s, t, \dots)$ деб ҳисоблаймиз. Бу ифодани логарифмлаб ва дифференциаллаб,

$$\frac{dx}{x} = \frac{df(r)}{f(r)} + \frac{df(s)}{f(s)} + \frac{df(t)}{f(t)}$$

тенгламани ҳосил қиламиз.

Унг томондаги ҳадлар мусбат ва манфий бўлиши мумкин. Ўлчашлар хатоси ўлчанган катталиқларникига нисбатан кам бўлганлиги учун, дифференциалларни охириги орттирма билан алмаштириш мумкин:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta f(r)}{f(r)} + \frac{\Delta f(s)}{f(s)} + \frac{\Delta f(t)}{f(t)}$$

(1.2) шартни назарда тутиб, юқоридаги ифоданинг квадратидан квадрат илдишни аниқлаймиз:

$$\frac{\Delta x}{x} = \sqrt{\left[\frac{\Delta f(r)}{f(r)}\right]^2 + \left[\frac{\Delta f(s)}{f(s)}\right]^2 + \left[\frac{\Delta f(t)}{f(t)}\right]^2}$$

Демак, натижанинг нисбий хатоси

$$e_j = \Delta x / \bar{x} \text{ ёки } e_j = \Delta x / \bar{x} \cdot 100\%$$

Агар ўрганилаётган функцияга ўзгармас катталиклар, масалан, $\lambda, k, RT/F, \dots$ лар кирса, улардаги белгилар сонини нисбий хато тартибига нисбатан бир тартибга кичик қилиб олиш керак. λ сони аниқ ҳисобланган: $\lambda = 3,141593$ ни хақиқий қиймат деб қабул қиламиз. Агар ҳисобга $\lambda = 3,14$ ни киритсак, унда нисбий хато $e_\lambda = +0,05\%$ бўлади, $\lambda = 3,142$ киритилганида эса хато $-0,01\%$ бўлади. Больцман константаси $k = 1,38054 \cdot 10^{-23}$ Ж/К ни йириклаштириб $1,40 \cdot 10^{-23}$ деб олсак, нисбий хато $e_k = 1,3\%$ бўлади. Агар ўлчашлар нисбий хатоси иккинчи тартибгача аниқлик билан ҳисобланса, барча доимий кўпайтирувчилар учинчи белгигача аниқликда олиниши керак.

Хатоликларни ҳисоблаш тартиби

Бевосита ўлчашлар:

ўлчашлар жадвали тузилади;

ўртачаси ҳисобланади $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$;

алоҳида четланиш $\Delta x_i = x_i - \bar{x}$ топилади; $\sum \Delta x_i = 0$ билан мос келиши текширилади;

$(\Delta x_i)^2$ четланишлар квадрати ҳисобланади;

ўртача квадратик хато топилади $S_n = \sqrt{\sum (\Delta x_i)^2 / (n-1)}$;

кўпол хатолар аниқланади;

кўпол хатолар йўқотилади;

ўртачасининг ўртача квадратик хатоси топилади:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}}$$

ишончлилиқ қиймати α берилди (одатда 0,95);

1, 2-жадвалга ўхшаш жадвалдан n ва α қийматлари асосида

Стъюдент коэффициенти $t_{\alpha n}$ танланади;

ўлчов натижасидаги хатолик топилади:

$$\Delta x = e_x = t_{\alpha n} S_{\bar{x}}$$

ва якуний натижа $\bar{x} \pm \Delta x$ кўринишда ёзилади; нисбий хато аниқланади: $e_x = \Delta x / \bar{x} \cdot 100\%$.

Билвосита ўлчашлар:

хар бир ўлчов қатори худди бевосита ўлчашлардаги каби ўшандай ишончлилиқ билан қайта ишланади; натижанинг функционал боғлиқлигига кўра хатоликнинг ифодаси тузилади; охириги натижа $f(x) = f(\bar{r}, \bar{s}, \bar{t}, \dots) \pm \Delta f$ кўринишда ёзилади; нисбий хато топилади: $e_x = \Delta f / \bar{f} \cdot 100\%$.

Мисол тарикасида Лоренц-Лорентц тенгламаси бўйича бензолнинг моляр рефракциясини аниқлашдаги нисбий хатонинг ҳисоблаймиз:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot M / \rho.$$

бу ерда n ва ρ — тажриба ўтказилаётган ҳароратда суюқ бензолнинг синдириш кўрсаткичи ва зичлиги. Синдириш кўрсаткичи Аббе рефрактометри (ИРФ-22) ёрдамида ўлчанади, зичлик пикнометрик усулда топилади (XXVII. 3-қисмга қаранг).

Бўш, сув ва бензол билан тўлдирилган пикнометрларнинг массалари g_0, g_{H_2O}, g_δ га тенг. Бензолнинг зичлиги:

$$\rho_\delta = m_\delta / V_\delta = (g_\delta - g_0) / (g_{H_2O} - g_0) \cdot \rho_{H_2O} \quad (m_\delta \text{ ва } V_\delta \text{ — пикнометрдаги бензолнинг массаси ва ҳажми; } \rho_{H_2O} \text{ — сувнинг зичлиги}).$$

R нинг ифодасига ρ_δ ни кўйиб, R ни эса логарифмлаб ва дифференциаллаб, куйидаги ифода топилади:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{R} &= \frac{d(n^2 - 1)}{n^2 - 1} - \frac{d(n^2 + 2)}{n^2 + 2} - \frac{d(g_\delta - g_0)}{g_\delta - g_0} + \frac{d(g_{H_2O} - g_0)}{g_{H_2O} - g_0} = \\ &= \frac{2ndn}{n^2 - 1} - \frac{2ndn}{n^2 + 2} - \frac{dg_\delta}{g_\delta - g_0} + \frac{dg_0}{g_\delta - g_0} + \frac{dg_{H_2O}}{g_{H_2O} - g_0} - \frac{dg_0}{g_{H_2O} - g_0} \end{aligned}$$

Бундан:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R} &= \sqrt{\left(\frac{2n}{n^2 - 1} \Delta n\right)^2 + \left(\frac{2n}{n^2 + 2} \Delta n\right)^2 + \left(\frac{\Delta g_\delta}{g_\delta - g_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta g_0}{g_\delta - g_0}\right)^2 + \dots} \\ &\dots \rightarrow \sqrt{\left(\frac{\Delta g_{H_2O}}{g_{H_2O} - g_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta g_0}{g_{H_2O} - g_0}\right)^2} \end{aligned}$$

Ўлчашлар натижалари ва хатоликларни ҳисоблаш I. 3 — I. 5-жадвалларда келтирилган.

Молекуляр рефракцияни ҳисоблаш учун керак бўлган ҳамма маълумотларни келтирамиз:

синдириш кўрсаткичи $n \pm \Delta n$	1,5022 ± 0,0003
пикнометр массаси, г	7,6152 ± 0,0027
бўш $g_0 \pm \Delta g_0$	14,7244 ± 0,0004
сув билан $g_{H_2O} \pm \Delta g_{H_2O}$	13,8739 ± 0,0063
бензол билан $g_\delta \pm \Delta g_\delta$	$\rho_\delta = 6,259 \cdot 0,997 / 7,109 = 0,878$

$$g_\delta - g_0 = 6,259; \quad g_{H_2O} - g_0 = 7,109$$

Юқорида қайд этилганидек ўлчашлар хатоси $\Delta x' = t_{\alpha n} S'_{\bar{x}}$ тақрибий тенглама

бўйича ҳисобланиши мумкин, бу ерда $S'_{\bar{x}}$ (I. 3) тенглама ёрдамида топилади.

Бундай ҳисоблашда кўпол хатоларнинг бўлиши эҳтимолдан холи эмас. Тақрибий ҳисоблаб $\Delta n' = 0,0033$; $\Delta g'_0 = 0,0020$; $\Delta g'_{H_2O} = 0,0014$; $\Delta g'_\delta = 0,0063$ ни оламиз.

1. 5-жадвал. Қўпол хатоларни чиқариб ташлаш

Тартиб №	I серия (n)			III серия (g _{H2O})		
	x_i	$\Delta x_i \cdot 10^4$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$	x_i	$\Delta x_i \cdot 10^4$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$
1	1,5025	+3	9	14,7247	+3	9
2	5020	-2	4	244	0	0
3	5022	0	0	250	+6	36
4	5026	+4	16	239	-5	25
5	5018	-4	16	—	—	—
6	—	—	—	240	-4	16
7	5020	-2	4	243	-1	1
Σ	9,0131	+7	49	88,3463	+9	87
\bar{x}	1,5022	-8		14,7244	-10	

$$S_{\bar{x}} \cdot 10^4 = \sqrt{49/(6-5)} = 1,2780$$

$$\Delta \bar{x} \cdot 10^4 = 2,6 \cdot 1,2780 = 3,3228$$

$$= t_{\alpha n} S_{\bar{x}} \cdot 10^4$$

$$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$$

$$e, \%$$

$$1,5022 \pm 0,0003$$

$$3 \cdot 10^{-4} \cdot 10^2 / 1,5022 = 0,02$$

$$\sqrt{87/(6-5)} = 1,7029$$

$$2,6 \cdot 1,7029 = 4,4275$$

$$14,7244 \cdot 0,0004$$

$$4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^2 / 14,7244 = 0,003$$

Шуни таъкидлашимиз керакки, ҳисоблаб чиқарилган хатолик фақат ўлчашларнинг аниқлигини кўрсатиб, уларнинг тўғрилигини билдирмайди. Тажрибалар қайта-қайта такрорланишига қарамай, бир хил мунтазам хато бўлиши мумкин. Бу ҳолатда мунтазам хато бензолга сув ва тиофенларнинг кўшилиши натижасида (уларни йўқотиш жуда қийин) унинг ифлосланишидан келиб чиқиши мумкин.

Натижаларнинг тўғрилиги бошқа усуллардаги ўлчашлар билан ёки метрологик стандартларга мос келиши билан тасдиқланади. Тасодифий хатоларнинг доимий сакланиб қолиши табиийдир. Мураккаб ҳисоблар қилмаслик учун турли ўлчашлардаги хатолар ҳиссасини (1.3) тахминий тенглама ёрдамида баҳолаш фойдалидир. Юқорида келтирилган ҳисобларга қараганда, пикнометрик ўлчашларда рефрактометрик ўлчашларга нисбатан уч баробар ортик хатоликка йўл қўйилган.

Хулоса қилиб айтганда, БЗ—18М микрокалькулятор билан тажриба натижаларини статистик қайта ишлаш учун бешта ўлчашдан иборат серияга тахминан 1—2 минут вақт талаб қиладиган программа ҳам келтирилган. Агар ўлчаш серияси 2—3 та ўлчовдан иборат бўлса, ўлчанаётган катталиқни ўлчашлардан олинган ўрта арифметик деб, четланишларнинг ўртачасини эса хато деб ҳисоблаш керак. Лекин бу ҳолда имкон борича ўлчов аниқлигини асбоблар шкалаларида баҳолаш мақсадга мувофиқдир (шкала бўлинмалари орасидаги масофани чамалаб олишга тўғри келади ва баҳолаш аниқлиги бўлинмалар орасидаги масофанинг 1/4—1/3 қисмини ташкил қилади). Баъзи ишларнинг изоҳларида нисбий хатоликларни ҳисоблаш тенгламалари келтирилган. Микродорий ҳисоблар ўлчов асбобларининг аниқлигига мос

равишда қилинган. Бу ҳисоблар асосан билвосита ўлчашларнинг умумий натижа аниқлигига қандай таъсир қилишини кўрсатади.

Ушбу ҳисоб, масалан, реакция тезлигини турли дақиқаларда ўрганаётганда вақт ва концентрациялар қийматларининг ўлчаш аниқликларини кўрсатади (274-бет).

Бажарилган ишнинг тасодифий хатосини ҳисоблаб чиқаришда битта катталиқ учун 5—6 та қийматлар (масалан, тезлик константаси ёки реакция тартиби, активланиш энергияси ва бошқалар) ни олиш муҳим аҳамиятга эга (XXV. 3-бўлимга қаранг). Бундай ишлар раҳбарнинг кўрсатмасига кўра бажарилиши керак.

1. 2. УЛЧАШ НАТИЖАЛАРИНИ ЖАДВАЛЛАР, ГРАФИКЛАР ВА ТЕНГЛАМАЛАР КЎРИНИШИДА ИФОДАЛАШ

Тажриба натижалари ва улардан ҳисоблаш йўли билан аниқланган у ёки бу катталиқларнинг қийматларини жадвал ва графиклар кўринишида ифодалаш мақсадга мувофиқдир. Графиклар тасвирлаш ёки назарий тенгламаларни текширишга хизмат қилади. Улардан аналитик тенгламалар қўлланиши мумкин бўлмаган ҳолатларда эмпирик тенгламалар тузиш учун фойдаланилади. Жадвалларда, албатта, номи, маъносини қисқача ва аниқ ифодаловчи ёзувлар бўлиши керак.

Жадваллар тузиш (1. 6 ва 1. 7-жадваллар)

Барча ўлчашлар камида иккита ўзгарувчига эга, улардан бири эркин (тажрибаларда x га аргумент сифатида қийматлар берилди), бошқалари эса эркин бўлади (y, z ва бошқа функциялар).

Жадвалда аргумент ва функциялар бир сатрда, уларнинг қийматлари эса ўз устунида туриши керак. Устун унда келтирилган

1. 6-жадвал. 25°C да калий хлориднинг сувли эритмаларининг моляр электр ўтказувчанлиги

Моляр сони		Солиғирма электр ўтказувчанлик χ , См. м ⁻¹	Моляр электр ўтказувчанлик μ , См. м ² · моль ⁻¹	Моляр сони		Солиғирма электр ўтказувчанлик χ , См. м ⁻¹	Моляр электр ўтказувчанлик μ , См. м ² · моль ⁻¹
1 л да	1 см ³ да			1 л да	1 см ³ да		
1	10 ³	11,19	0,01119	0,001	1	0,01469	0,01469
0,1	10 ²	1,289	0,01289	0,0001	10 ⁻¹	0,001489	0,01489
0,01	10	1,1413	0,01413				

катталикнинг номи ва бирлигини кўрсатувчи сарлавҳага эга бўлиши керак. Вакт, ҳарорат, босим, концентрация ва бошқа катталиклар эрки ўзгарувчилар деб қабул қилинади. Жадвалларни тузаётганда аргумент ва тегишли функцияларнинг қийматлари тўлдираётганда қийматлар тартибда жойлаштирилади. Жадвални қасрларни ажратувчи вергуллар шундай жойлаштириладики, бунда бўйича туриши керак.

Жадвалдаги ҳар бир сон, тажриба қанчалик аниқликка имконият берса, ундан кўп ҳам, кам ҳам қийматли рақамлар тутмаслиги керак. Бир неча тажрибадан ўртача сифатида ёки ҳисоблаш йўли билан олинган сонларни йириклаштиришда бу сондаги охири рақам биринчи ишончсиз рақам бўлиши керак.

1.7-жадвал. 25°C да сирказит эфирнинг кислотали муҳитда совулиниш реакциясининг тезлик константасини аниқлаш учун келтирилган катталиклар қийматлари (XIX.2 бўлимга қаранг)

t, c	V_t, cm^3 ишқор ҳажми	$V_\infty - V_t, cm^3$	$t - t_0, c$	$k \cdot 10^4, c^{-1}$
339 - t_0	26,34	13,47 = v_0	0	—
1242	27,80	12,01	903	1,27
2745	29,70	10,11	2406	1,19
4546	31,81	8,00	4207	1,24
∞	39,81 = v_∞	0	∞	—

Баъзида тажриба натижалари *хулоса* кўринишида, яъни иккита катталikli жадвалларда берилади. Масалан, фосфат кислотаси сувли эритмаларининг 20°C даги зичлиги:

H_3PO_4 концентратсияси, %	0	10	20	30	40	50	60
Зичлик, kg/m^3	998,2	1053,2	1113,4	1180,5	1254,0	1335,0	1426,0

Рақамларни яхлитлашда қуйидаги қоидаларга риоя қилиш керак:

агар олиб ташланаётган биринчи рақам бешдан кичик бўлса, қолдирилатган охири рақам ўзгартирилмайди (12,345 сони 12,3 гача яхлитлашда);

агар олиб ташланаётган биринчи рақам бешдан катта ёки унга тенг, ундан кейинги рақамлар эса нолдан катта бўлса, қолдирилатган охири рақам биттага оширилади (12,367 ни 12,4; 12,352 ни 12,4 гача яхлитлаштирилади);

агар олиб ташланаётган рақам бешга тенг бўлиб, ундан кейин фақат ноллар келса, сонлар энг яқин жуфт қийматгача яхлитлашда (12,350 ни 12,4 гача; 12,450 ни ҳам 12,4 гача яхлитлаштирилади);

(ҳамма мисолларда вергулдан кейинги биринчи рақамга ишончсиз деб қаралган);

бутун сонларда биринчи ишончсиз рақамдан кейингилари ноллар билан алмаштирилади (масалан, ёруғликнинг бўшлиқдаги тезлиги $c = 299792500$ м/с).

Ўлчанган икки қиймат *орасида* жойлашган функция қийматини аниқлашга *интерполяция* дейилади, у аналитик ёки график ҳолатда бўлади.

Катта бўлмаган хатолик билан иккита қўшни x қийматлари *орасида* y чизикли ўзгаради деб ҳисоблаш мумкин бўлса, *интерполяция* учун пропорционал қисмлар усули ишлатилади.

Аргумент x нинг берилган қийматига мос келувчи иккита x_1, y_1 ва x_2, y_2 жадвал қийматлари *орасидаги* y функция

$$y = y_1 \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1)$$

тенглама ёрдамида ҳисобланади. Умумий ҳолда y нинг ўлчанган қийматлари бўйича $y = f(x)$ эмпирик тенглама тузиш ва шу тенгламадан y нинг кидирилатган қийматини ҳисоблаш лозим*.

График усул айтарли даражада ишончлидир. Жадвал маълумотлари бўйича миллиметрли қоғозда сўнгги қийматли рақамни ҳисобга олиш мумкин бўлган масштабда $y = f(x)$ эгри чизиги чизиб олинади. Эгри чизик бўйича x нинг ҳар қандай қийматига жавоб берувчи y нинг қиймати топилади.

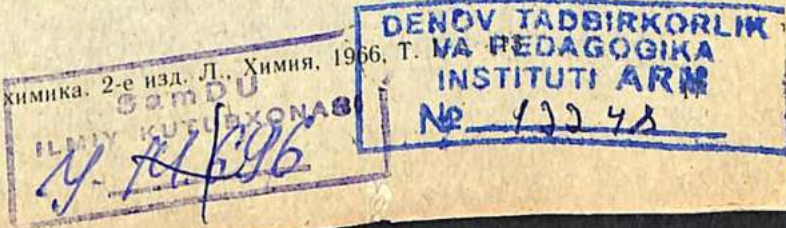
Тажриба натижаларидан ташқарида ётувчи x нинг бирон қийматига тўғри келувчи y ни топишга *экстраполяция* дейилади; *экстраполяция* аналитик ва график бўлиши мумкин. *Экстраполяция*нинг аниқлиги юқори даражада эмас (айниқса, оралик масофа катта бўлса), лекин бу усулнинг қўлланилишини бир хил ҳолларда постулатдек қабул қилинади ёки назарий асосланади (масалан, XIV бобда λ_0 нинг аниқланишига қаранг). Бундай ҳолларда 19-бетда изоҳланган қоидаларга амал қилинади.

Графиклар тузиш

Тажрибалар ва ҳисоблардан олинган натижаларни графикда тасвирлаш катталикларни солиштиришни осонлаштиради, уларнинг қандай ўзгараётганини осон пайкашга имкон беради: экстремал нуқталарнинг мавжудлигини ёки бурилиш нуқталарини, даврийликни, чегара қийматларининг пайдо бўлишини ва бошқа муҳим хоссаларни кўрсатади. Бундай хусусиятлар жадвалларда яққол кўринмайди. Ушбу графикда кўрсатилган боғланишнинг математик ифодасини билмаган ҳолда, график ёрдамида дифференциаллаш ва интеграллаш амалларини бажариш мумкин.

Графикларни тузишда қуйидаги қоидаларга амал қилинади:

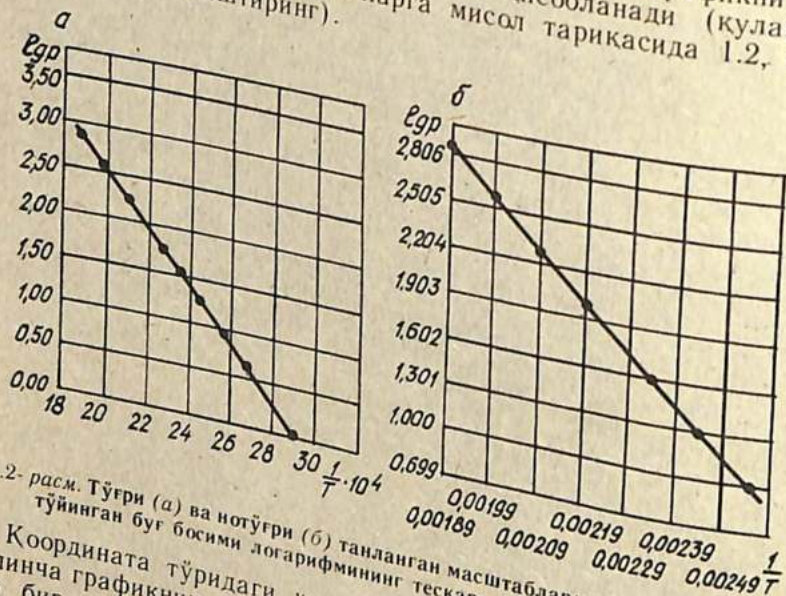
* Справочник химика. 2-е изд. Л., Химия, 1966, т. 1



Эркин ўзгарувчининг (аргументнинг) қиймати абсциссалар ўкига, функция қиймати ординаталар ўкига қўйилади. Бу икки ўзгарувчидан қайси бирини мустақил деб ҳисоблаш, одатда, тажриба-нинг ўзидан келиб чиқади. Агар тажриба давомида битта ўзгарувчининг қиймати ихтиёрий равишда белгиланса, бошқа ўзгарувчиларнинг қийматлари эса аниқ бир сонга тенг бўлиб қолса, бунда, айнан, биринчи ўзгарувчи мустақил деб ҳисобланади. Аргумент танлаш учун умумий бир қоида йўқ.

Масштабни танлаш

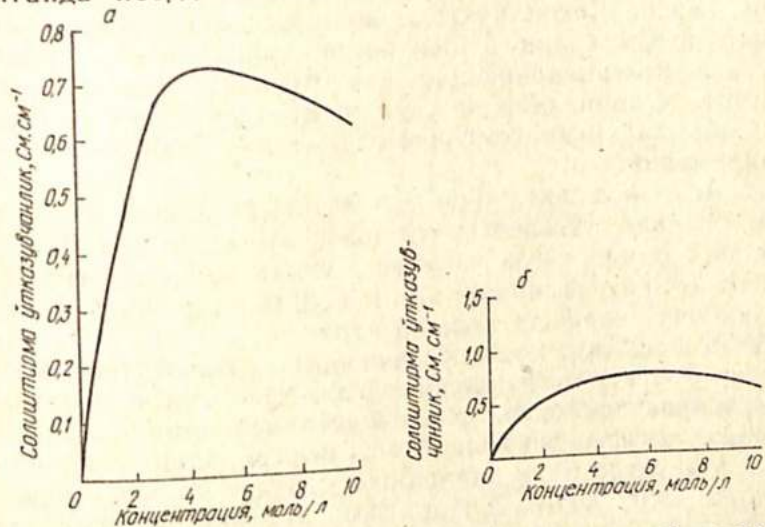
1. Масштаб графикдаги исталган нукта координаталарининг тез ва осон аниқланишини таъминлайдиган қилиб танланиши керак. Агар миллиметр қоғозида иккита асосий чизиклар оралиғи ўнга тенг қисмга ажратилган бўлса, масштаб оралиғини 1,2 ёки 5 бирликка тенг ёки бу қийматларни $10^{\pm n}$ га (n — бутун сон) кўпайтирилган ҳолда танлаш қулай бўлади. Графикни мураккаблаштирувчи масштаб ноқулай ҳисобланади (қулай ва ноқулай танланган масштабларга мисол тариқасида 1.2, а ва б-расмларни солиштиринг).



1.2-расм. Тўғри (а) ва нотўғри (б) танланган масштабларда берилган дифенил тўйинган буг босими логарифмининг тесқари ҳароратга боғлиқлиги.

Координата тўридаги ҳамма чизиклар ёзилиши шарт эмас; кўпинча графикнинг ўқирилиши қулай бўлиши учун чизиклар битта ёки бир нечта оралиқ ёзилади. Лекин белгиларнинг қайси системаси ёзиш қабул қилинишидан қатъи назар, унга графикда тўлиқ амал қилинган бўлиши керак. Иложи борича координата ўқларида ёзилган сонлар маълумотларни аниқ акс эттириши ёки эгри чизикни тўғри ўқишга имкон бериши лозим (1.2, а-расм). Графикдан фойдаланиш қулай бўлиши мақсадида ҳар икки координаталар ўкига уларда қайд этилаётган катталиқларнинг номи ва ўлчов бирлиги ёзилиши зарур (1.3, III, 5-расмлар ва бошқалар).

II. Масштаб танлашда ўлчашлар хатоси графикдаги хатолукка шундай мос қилиб олинishi керакки, бунда масштабнинг бир-икки энг кичик бўлимидан катта бўлмасин. Шкала танлаб олинаётганда координаталар ўқи албатта нолинчи қийматдан



1.3-расм. Тўғри (а) ва нотўғри (б) танланган масштаблардаги хлорид кислота солиштирма ўтказувчанлигининг концентрацияга боғлиқлиги.

бошланиши шарт эмас (агар бу махсус талаб қилинмаса — экстраполяция қилишнинг зарурлиги ва бошқа талаблар). Шу қоидага биноан ҳар бир ўзгарувчи учун шкала энг кичик йириклаштирилган қийматдан ёки бир канча пастроқдан бошланиши ва энг катта қиймат билан ёки ундан ҳам юқорирокда тамом бўлиши мумкин.

III. Агар график $y=f(x)$ боғланиши ифодаловчи коэффициентни аниқлаш учун ёки олинган боғланиши экстраполяция қилиш учун бағишланган бўлса, унда шундай функционал боғланиш танлаб олиндики, бунда чизикларнинг эгрилиги камайиши керак (одатда логарифмик, каср даражали ва ҳоказо, 1.2, а XIV, 3-расмлар ва бошқалар).

IV. Эгри чизик абсциссалар ўкига нисбатан 45° остида жойлашишини таъминлайдиган масштаб танланиши керак. Функция учун тавсифли ўзгаришларни нукталарнинг, бурилиш кўрсатиш талаб қилинса (экстремал нукталарнинг, бурилиш нукталарининг мавжудлиги ва бошқалар), функциянинг масштаби нисбатан оширилади ва аргументнинг масштаби камайтирилади (1.3, а ва б-расмлар; биринчи ҳолда солиштирма электр ўтказувчанликнинг максимуми аниқ ифодаланган).

Нукталар орқали эгри чизик ўтказиш

I. Одатда $y=f(x)$ боғланиши ифодаловчи эгри чизик бир

1.8-жадвал. Клаузиус-Клапейрон тенгласидаги А ва В доимийларни ҳисоблашда энг кичик квадратлар усулини қўллаш.

<i>i</i>	<i>T, K</i>	<i>p, Па</i>	$1/T \cdot 10^3$	$\lg p$	$(1/T)^2 \cdot 10^6$	$1/T \cdot 10^3 \lg p$	<i>p</i> ҳис. Па	Δp	$\Delta, \%$
1	323	12334	3,0959	4,0911	9,5846	12,6656	12398	-64	0,52
2	328	15737	3,0487	4,1969	9,2946	12,7951	15758	-21	0,13
3	333	19916	3,0030	4,2992	9,0180	12,9105	19884	+32	0,16
4	338	25003	2,9585	4,3980	8,7527	13,0115	24919	+84	0,34
5	343	31157	2,9154	4,4936	8,4996	13,1006	31025	+132	0,42
6	348	38544	2,8735	4,5860	8,2570	13,1779	38383	+161	0,42
7	353	47343	2,8328	4,6753	8,0248	13,2442	47201	+142	0,30
8	358	57809	2,7932	4,7620	7,8020	13,3012	57711	+98	0,17
9	363	70101	2,7548	4,8457	7,5889	13,3489	70171	-70	0,10
10	368	84518	2,7173	4,9269	7,3837	13,3879	84869	-356	0,42
	Σ		28,9931	45,2747	84,2059	130,9434		-511	
								+649	

Бу ерда $x_i = 1/T \cdot 10^3$; $y_i = \lg p$; $x_i^2 = (1/T)^2 \cdot 10^6$; $x_i y_i = 1/T \cdot 10^3 \lg p$.

Изланаётган тенглама: $\lg p = 10,9250 - \frac{2206,62}{T}$.

Тузилган тенгламанинг тўғрилигини текшириш учун бу тенглама бўйича ҳисобланган y нинг кийматлари тажрибадаги кийматлар билан солиштирилиши ва четланиш баҳоланиши керак.

Бундай натижалар жадвалнинг сўнгги уч устунида келтирилган. Булардан эмпирик тенглама асосида ҳисобланган босим тажрибада аниқланганига нисбатан 0,52% дан кўп фарк килмаслиги кўриниб турибди.

Эмпирик тенглама параметрларини ҳисоблашнинг соддарок усули ҳам мавжуд, бироқ унинг аниқлиги камроқ бўлади ва унда четланишларнинг алгебраик йиғиндиси нолга тенг деб қабул қилинади:

$$\sum_1^n [y_i - (a + bx_i)] = 0.$$

Бу ягона шартдан a ва b параметрларни аниқлаш учун юқоридаги шарт иккита тенг кучли шарт билан алмаштирилади:

$$\sum_1^k (y_i - a - bx_i) = 0; \quad \sum_{k+1}^n (y_i - a - bx_i) = 0.$$

Бу ерда $k \approx n/2$, яъни ҳамма ўлчашларнинг тахминан ярмига тенг.

Тенгламалар жамланганда иккита тенгламадан иборат система ҳосил бўлади:

$$\sum_1^k y_i = ka - b \sum_1^k x_i; \quad \sum_{k+1}^n y_i = (n-k)a + b \sum_{k+1}^n x_i \quad (1.7)$$

Бу тенгламалар системасини ечиш билан a ва b нинг кийматлари аниқланади.

Мисол тариқасида яна Клаузиус — Клапейрон тенгласидан сув буғи учун A ва B доимийларнинг ҳисобини келтирамиз, бу ерда ҳам аввал олинган натижаларни ишлатамиз; $k = 10/2 = 5$:

1.9-жадвал. Клаузиус — Клапейрон тенгласидаги доимийларни ҳисоблашда четланишларнинг алгебраик йиғиндилари усулини қўллаш

<i>i</i>	<i>T, K</i>	<i>p, Па</i>	$1/T \cdot 10^3$	$\lg p$	<i>p</i> ҳис. Па	Δp	$\Delta, \%$
1	323	12334	3,0959	4,0911	12396	-62	0,50
2	328	15737	3,0487	4,1969	15756	-19	0,12
3	333	19916	3,0030	4,2992	19882	34	0,17
4	338	25003	2,9585	4,3980	24917	86	0,34
5	343	31157	2,9154	4,4936	31023	134	0,43
6	348	38544	2,8735	4,5860	38382	162	0,42
7	353	47343	2,8328	4,6753	47202	141	0,30
8	358	57809	2,7932	4,7620	57714	95	0,16
9	363	70101	2,7548	4,8457	70177	-76	0,11
10	368	84513	2,7173	4,9269	84879	-366	0,43
						652	
						-523	

(1.7) тенгламага биноан кўшишни амалга оширсак,
 $21,4788=5A-15,0215 \cdot 10^{-3}B$; $23,7959=5A-13,9716 \cdot 10^{-3}B$ ни
оламиз.

Иккинчи тенгламадан биринчисини айирсак, $2,3171=1,0499 \cdot 10^{-3}B$ келиб чиқади, бундан: $B=2,3171/1,0499 \cdot 10^3=2206,97$.

B нинг қийматини истаган тенгламага, масалан, биринчисига қўйиб, $21,4788=5A-2206,97 \cdot 15,0215 \cdot 10^{-3}=5A-33,1520$ эканлигини топамиз. Бундан:

$$A = \frac{21,4788 + 33,1520}{5} = \frac{54,6308}{5} = 10,926.$$

Изланаётган тенглама: $\lg p = 10,926 - 2206,97/T$.

Бу тенглама бўйича ҳисобланган p нинг қийматлари ва тажрибада олинган натижалардан четланишлар жадвалнинг сўнги уч устунида келтирилган. Четланишлар 0,50% дан ошмайди.

Чизикли тенгламалар коэффициентларини топишнинг келтирилган усуллари, масалан, моляр электр ўтказувчанликнинг концентрация квадрат илдизига ёки водород ажралиб чиқишидаги ўта кучланишга боғлиқлигини ифодалашда қўлланилади. Ҳисоблашлар ҳамма тажрибада аниқланган нуқталар бўйича ёки статистик қайта ишлаш натижасида қўпол хатолар чиқариб юборилгандан кейин қолган нуқталар бўйича олиб борилади.

МУВОЗАНАТДАГИ СИСТЕМАЛАР

ТЕРМОДИНАМИКА ВА ТЕРМОКИМЕ

II боб. ТЕРМОДИНАМИКА АСОСЛАРИ

Физик-кимё бўйича бажариладиган амалий ишларнинг кўп қисми кимёвий термодинамиканинг асосий қондаларига таянади. Буларга кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффектлари (III-боб), кимёвий (IV, V-боблар) ва электрокимёвий (XII, XIII-боблар) мувозанатларни ўлчаш тааллуқлидир.

Ушбу бобда юқорида қайд этилган ўлчаш натижаларини назарий асослаш ва уларни қайта ишлаш учун зарур бўлган кимёвий термодинамика маълумотлари қисқача изоҳланган.

II. 1. ТУШУНЧАЛАР ВА ТАЪРИФЛАР

Бошқа жисмлардан (атроф муҳитдаги) шартли равишда ажратилган жисмлар гуруҳини *термодинамик система* (қисқача *система*) деб атаймиз.

Ташки муҳит билан энергия (иссиқлик ва иш кўринишида) ва модда алмашинувчи системалар *очиқ системалар*, фақат энергия алмашинувчилар — *ёпиқ*, энергия билан ҳам, модда билан ҳам алмашмайдианлари эса ташки муҳитдан тўлиқ ажратилган (*изоляцияланган*) системалар дейилади.

Муҳит билан иссиқлик ва механик мувозанатда турувчи ёпиқ системаларни қараб чиқамиз (харорат ва босим* системанинг ҳамма қисмларида ва муҳитда бир хил). Масалан, физик ёки кимёвий жараёнлар натижасида система бир ҳолатдан (бошланғич) бошқасига (охирги) ўтиши мумкин.

Термодинамикада ўтиш тезликлари кўриб чиқилмайди, шунинг учун ҳам вақт (демак, фазовий координаталар ҳам) термодинамик муносабатларга кирмайди.

Ҳолат параметрлари ва ҳолат тенгламаси. Масала шартларида маълум бир қийматни қайд этувчи ўзгарувчан катталikka *параметр* дейилади. Термодинамикада параметрлар системанинг ҳолатини ифодалаш учун хизмат қилади. Харорат (T), босим (p) ва ҳажм (V) параметрлардир. Системанинг бошланғич

* Системага босимдан ташқари бошқа ташки кучлар, масалан, гравитацион кучлар ҳам таъсир қилиши мумкин. Кимёвий жараёнларда бундай таъсирларни айтарли даражада ўзгармас деб ҳисоблаб, улар система ҳолатининг ўзгаришига таъсир этмайди деса бўлади.

холатдан охиргисига ўтиши қандай ҳолатда содир бўлишидан катъи назар исталган параметрнинг ўзгарувчанлиги шундайлиги-ча қолади. Ҳолат параметрлари ўзаро боғланган. Улар орасидаги боғланиш ҳолат тенгламаси орқали ифодаланади. Термодинамика-да идеал газнинг ҳолат (Менделеев — Клапейрон) тенгламаси кенг қўлланилади:

$$pV = nRT, \quad (11.1)$$

бу ерда n — газнинг моль лар сони ва R — универсал газ доимийси.

Бу тенгламадаги 4 та ўзгарувчи (p, V, n, T) дан иккитасини ўзгармас қилиб сақлаш мумкин, бу ҳолда қолган эркин ўзгарувчилардан бирининг сон қиймати берилган микдорга ўзгариши, иккинчисининг (эрксиз ўзгарувчининг) аниқ бир қийматга ўзгаришига олиб келади. Ўзгармас сақланадиган параметрларни ва эркин ўзгарувчини ихтиёрий танлаш мумкин, лекин бу тадқиқот ўтказиш имкониятларига боғлиқ.

11.2. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИРИНЧИ ҚОНУНИ

Ташки муҳитдан тўлиқ ажратилган системалар энергиясининг сақланиш қонунига *термодинамиканин*г биринчи қонуни дейилади. Бу қонун биронта нисбатан содда ҳолатлардан келтириб чиқарилмаган, у кўп сонли (унга зид бўлмаган) кузатишлар йиғиндисидан иборатлар. Унга ташки муҳитдан тўлиқ ажратилган исталган системага зид бўлмаган постулат сифатида қараш керак. Биринчи қонунни ёпик системаларга қўллаётганда, иссиқлик ташиб ўтилганидан сўнг ёпик системада содир бўладиган жараёнлар худди ташки муҳитдан тўлиқ ажратилган система-лардагидек кечади, деб назарда тутилади. (Ташки муҳит билан энергия алмашишни бир зумда боради деб ҳисоблаш мумкин: термодинамик жараёнларда вақт ҳисобга олинмайди).

Термодинамиканин биринчи қонунда таъкидланишича, системага берилган иссиқлик δQ , унинг ички энергияси dU ни оширишга ва ташки босимга қарши иш $\delta A = pdV$ бажаришга сарф бўлади:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (11.2)$$

Ички энергия системага қирувчи заррачаларнинг кинетик ва потенциал энергияларининг йиғиндисидан иборат бўлади. Термо-динамикада ички энергия фақат заррачаларнинг табиатига ва ҳароратга боғлиқ бўлади деб қифояланса бўлади. Лекин ички энергиянинг хоссаларини тушунтириш учун унда заррачаларнинг ички энергетик ҳолатларига боғлиқ ўлчаб бўлмайдиган мутлак қийматлар ҳам мавжудлигини қайд этиш лозим, яъни $U_{\text{тўла}} = U_T +$

* Таржимонлардан: бу тенгламада фақат ички энергия ҳолат функцияси бўлгани учун, у тўлиқ дифференциал dU тарзида ёзилади. Иссиқлик δQ ва иш δA ҳолат функциялари эмас, шунинг учун улар *тўлиқмас дифференциал* ҳисобланади.

$+ \text{const}$. Бу ерда ўзгармас қийматни $T=0$ даги «нолинчи энергия» U_0 деб қабул қилиш мумкин, фақат бунда «нолинчи энергия» ҳароратга боғлиқ бўлмаслиги керак. Ўзгармас қийматнинг дифференциали нолга тенг бўлгани учун $dU_{\text{тўла}} = dU_T$.

Ички энергия фақат ҳолат параметрларига боғлиқ бўлади, шунинг учун унинг жараён давридаги ўзгариши, ҳар қандай ўтар ҳолатлардан содир бўлишидан катъи назар, бошланғич ва охири ҳолатлар билан тўлиқ ифодаланади. Демак, ички энергия ҳолат функциясидир, бундай функциянинг дифференциали тўлиқ диффе-ренциал бўлади:

$$\int_{\text{бошл.}}^{\text{охирги}} dU = U'_{\text{охирги}} - U_{\text{бошл.}} = \Delta U. \quad (11.3)$$

Аксинча, бирон бошланғич ҳолатдан охири ҳолатга ўтиш иши мазкур жараён олиб борилаётган шароитга боғлиқ (газнинг изотермик ва изобарик кенгайишини солиштиринг*). Математик

нуктаи назардан $\int_{\text{бошл.}}^{\text{охирги}} \delta A = \int_{\text{бошл.}}^{\text{охирги}} pdV$ интегрални $p=f(V, T)$

боғланиш маълум бўлган такдирдагина ечиш мумкин. Демак, (11.2) тенгламанин

Иссиқлик эффектлари

(11.2) тенгламанин қўлланилишидаги алоҳида ҳолатларни кўриб чиқамиз: $V = \text{const}$, бунда $\delta Q_v = dU$ $Q_v = \Delta U$.

$p = \text{const}$, унда $\delta Q_p = dU + pdV = d(U + pV)$,

$$Q_p = \Delta(U + pV).$$

$H = U + pV$ тенгликни қиритиб, H — энтальпия деб аталувчи ҳолат функцияси, тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$Q_p = \Delta H.$$

* Газнинг изотермик кенгайиш иши:

$$A_M = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Изобарик кенгайиш иши: $A_M = p(v_2 - v_1)$.

Агар реакция иштирокчилари 25°C да стандарт ҳолатда мавжуд бўлса, (11.6) тенглама куйидагича ёзилади:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\nu_i \Delta H_{f,i,298}^0)_{\text{охирги}} - \sum (\nu_i \Delta H_{f,i,298}^0)_{\text{бошл.}} \quad (11.6a)$$

25°C дан бошқа ҳароратдаги иссиқлик эффектини ҳисоблаш учун, дастлаб иссиқлик эффектнинг ҳароратга қандай боғланганлигини билиш керак. Бу боғланиш куйидагича аниқланиши мумкин.

Модданинг ўзгармас босим остидаги ҳақиқий моляр иссиқлик сифими энтальпиянинг ҳарорат бўйича олинган ҳосиласига тенг бўлади:

$$C_p = dH/dT$$

Мазкур $2\text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ реакция бораётганда иссиқлик сифимининг ўзгариши:

$$\Delta C_p = 2C_{p,\text{CO}_2} - 2C_{p,\text{CO}} - C_{p,\text{O}_2} = 2 \frac{dH_{\text{CO}_2}}{dT} - 2 \frac{dH_{\text{CO}}}{dT} - \frac{dH_{\text{O}_2}}{dT}$$

Дифференциал белгини кавсдан ташқарига чиқариб,

$$\Delta C_p = d(2H_{\text{CO}_2} - 2H_{\text{CO}} - H_{\text{O}_2})/dT$$

ни келтириб чиқарамиз.

Кавс ичидаги ифода охирги ва бошланғич моддалар энтальпияларининг стехиометрик коэффициентларга кўпайтирилган фарқини кўрсатади, яъни бу ифода реакциянинг иссиқлик эффекти ΔH дир.

Шундай қилиб,

$$d(\Delta H)/dT = \Delta C_p \quad (\text{Кирхгоф қонуни}) \quad (11.7)$$

Бу тенгламани $T=298\text{ K}$ дан T ҳарорат оралиғида интеграллаб,

$$\Delta H_T - \Delta H_{298} = \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

тенгламани оламиз.

Стандарт шароитларда, яъни $p=1\text{ атм}$ ($1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$) бўлганда:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT \quad (11.8)$$

Ўзгармас ҳажмда боровчи реакциялар учун иссиқлик эффектнинг ҳароратга боғлиқлиги

$$\Delta U_T = \Delta U_{298} + \int_{298}^T \Delta C_v dT \quad (11.9)$$

тенглама билан ифодаланади.

(11.8) ва (11.9) тенгламалардаги интегралларни ечишда иссиқлик сифимининг ҳароратга боғлиқлигини ҳисобга олиш керак.

II. 3. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОНУНИ

Термодинамиканинг иккинчи қонунида жараёнларнинг йўналиши ва содир бўлиши чегаралари ҳақидаги масалалар кўриб чиқилади. У ҳам худди термодинамиканинг биринчи қонуни каби, фақат таъриба орқали тасдиқланган.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни турлича таърифланади, аммо нисбатан умумийроқ баён этилгани Клаузиусга тегишлидир: *иссиқлик совуқроқ жисмдан иссиқроқ жисмга ўз-ўзидан ўтиши мумкин эмас.*

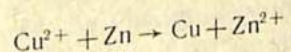
Қайтар ва қайтмас жараёнлар

Фақат бир йўналишда ўз-ўзидан боровчи ва мувозанат ўрнатилиши билан тўхтайдиган жараёнлар мавжуд. Бундай жараёнларга мисол қилиб иссиқликнинг ўз-ўзидан иссиқ жисмдан совуқ жисмга ўтишидан ташқари газнинг бўшлиқда кенгайиши, жисмнинг юқоридан пастга томон эркин ҳаракати, диффузия, кимёвий реакциялар ва бошқаларни кўрсатиш мумкин. Буларнинг тесқари йўналишда, ташқи таъсир бўлмаса, ўз-ўзидан бориши тесқари йўналишда, ташқи таъсир бўлмаса, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ (г) реакцияси асло мумкин эмас. Маълумки, бу иссиқликни система ҳароратида термостатга «олиб ўтиш» мумкин. Агар сув кўп бўлса, унинг иссиқлик чиқиши билан боради, бу иссиқликни система ҳароратида термостатга «олиб ўтиш» мумкин. Агар сув кўп бўлса, унинг ҳарорати деярли ўзгармайди.

Энергиянинг сақланиш қонунига кўра тесқари реакция учун ҳам шунча иссиқлик миқдори талаб қилинади. Лекин, системани бошланғич ҳолатга келтириш учун реакция маҳсулотларига иссиқлик берилиши керак (уни фақат ҳарорати системаникига нисбатан юқори термостатдан олиш мумкин). Бундай термостатни яратиш учун иссиқлик атроф муҳитдан олиниши керак, бунда реакция системани бошланғич ҳолатига қайтади, лекин муҳитда термостатни иситиш учун олиб ўтилган иссиқлик билан боғлиқ бўлган ўзгаришлар албатта содир бўлади.

Атроф муҳитда ўзгаришлар кузатилиши билан боровчи тўғри ва тесқари йўналишдаги жараёнлар *термодинамик жиҳатдан қайтмасдир*. Бундай жараёнларга ҳамма табиий ўз-ўзидан боровчи (спонтан) жараёнларни кўрсатиш мумкин.

Лекин баъзи шароитларда реакцияни у ёки бу даражада қайтар ҳолатда олиб бориш мумкин. Масалан, қайтмас ўрин олиш реакциясини



гальваник элементда бажариш мумкин (XII. 2-қисмга қаранг), унинг ярим элементларида $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ ва $\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ реакциялари боради. Элемент тўғридан-тўғри уланганда энталь-

пия ΔH нинг ўзгариши билан боровчи қайтмас жараён кечади. Бунда факат ташки босимга нисбатан қарши иш (у ΔH нинг қийматига қиради) бажарилади.

Элементда электр ишини олиш учун, унга биронта асбооб (двигатель, электр лампа) улаш керак, бошқача айтганда, R қаршилиқ уланиши керак. Қаршилиқ ортиб бориши билан элементнинг кутблари орасидаги кучланиш камайиб боради. $R \rightarrow \infty$ га интилганда кучланиш жуда камайиб кетади, у элементнинг электр юритувчи кучига (ЭЮК) тенг бўлиб қолади. Агар элементнинг ЭЮК дан чексиз кичик қийматга фарк қилувчи ЭЮК га эга бўлган электр токи манбаини карама-қарши йўналишда уласак, жараён тўғри ва тесқари йўналишларда динамик мувозанат ҳолатига мос келувчи чексиз кичик қийматий ўзгаришлар билан олиб борилиши мумкин. Тўғри ва тесқари жараёнларнинг бир-биридан вақт бўйича ажратилганлиги аҳамиятсиз. Бундай жараён *квазистатик* деб аталиб, унда мувозанат ҳолатларининг вақтга боғлиқ эмаслиги алоҳида таъкидланади. Квазистатик жараён системада ҳам, атроф муҳитда ҳам ўзгаришлар ҳосил қилмайди ва таърифи бўйича *термодинамик қайтар* (квазиқайтар) бўлади.

Худди шунга ўхшаш, иссиқликнинг қайтар узатилиши термостат ва система орасидаги ҳароратлар фарқи йўқ даражада кичик бўлган тақдирдагина содир бўлиши мумкин.

Қўпинча квазистатик жараён чексиз секин боради, деб айтишади. Бу фикр қатъий эмас, у фақат тушунча ҳосил қилиш учун айтилгандир. Бунинг ўрнига жараённинг давомийлигига боғлиқ бўлмаган мувозанат ҳолатларининг ўрин алмаштириши ҳақида гапирилса тўғри бўлади. Тўла қайтар жараён идеаллаштирилган жараёндир. Бир йўналишда боровчи бундай жараёнда қийматий реакция ҳисобига бажарилган иш энг катта қийматга эга бўлиши мумкин эди. Бундай иш системанинг ишлаш қобилияти ўлчови бўлиб, у *максимал иш* деб аталади.

Изобар жараёнда:

$$A_{\text{макс.}} = A_{\text{қийм. макс.}} + A_{\text{мех. макс.}}$$

бу ерда: $A_{\text{қийм. макс.}}$ — *максимал фойдали иш* деб ҳам аталади, $A_{\text{макс. мех.}}$ — ташки босимга қарши бажарилган иш.

Қийматий ва *термодинамик* қайтар жараёнлар тушунчаларини аралаштириб юбориш керак эмас. Биринчи ҳолда жараённинг йўналиши ҳақида, иккинчисида эса уни олиб бориш *усули* ҳақида сўз юритилади. Қийматий қайтар жараён тўғри ва тесқари йўналишларда бориши мумкин, лекин термодинамик нуқтан назардан қайтмас бўлади ($H_2 + Cl_2$ реакция ҳақида ёзилган фикрларга қараган). Термодинамик қайтар жараён фақат динамик мувозанат ҳолатларида олиб борилиши мумкин.

Иш, иссиқлик ва энтропия

Термодинамиканинг II қонунда таъкидланишича, қайтар

жараёнда иссиқликнинг фақат бир қисми ишга ўтиши мумкин, қолган қисми эса системанинг иссиқроқ қисмларидан нисбатан совуқроғига иссиқлик тарикасида ўтади. Бу ҳодиса *энергиянинг сочилиши* (*диссипацияси*) дейилади. Ҳароратлардаги фарк чексиз кичик бўлганда (бу ҳолда иссиқлик ўзгармас ҳароратда узатилади дейиш мумкин) жараён қайтар бўлишини эслатиб ўтамиз.

Жараённинг тўлиқ иссиқлиги билан унинг узобар-изотермик жараёндаги ишга ўтиши мумкин бўлган қисми орасидаги боғланиш

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (II.10)$$

тенглама билан ифодаланади, бу ерда ΔH — қайтмас реакция иссиқлик эффектига тенг бўлган жараённинг жами иссиқлиги; ΔG — қайтар жараёнда фойдали ишга ўтиши мумкин бўлган умумий энергиянинг бир қисми; *у изобар ишга қобилиятлилик*, узобар эркин энергия ёки эркин энтальпия деб номланади; ҳозирги вақтда G учун *Гиббс энергияси* деган атама қабул қилинган.

Гиббс энергиясининг камайиши ҳисобига система $A_{\text{қийм. макс.}}$ муносабат ишни бажаргани учун, улар орасида — $\Delta G = A_{\text{қийм. макс.}}$ муносабат мавжуддир. Тўлиқ иссиқликнинг бир қисми $T\Delta S$ бўлиб, қайтар жараёнда ҳам ишга айланмайди, балки иссиқлик кўринишида ўтиб кетади ($T\Delta S = Q$ қайтар), уни боғланган энергия деб аталади.

Бу ерда S — *энтропия*, ΔS эса иссиқлик қайтар узатилгандаги система энтропиясининг ўзгариши. У узатилаётган иссиқликнинг ҳароратга нисбатига тенг:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{қайтар}}}{T} \quad (II.11)$$

Энергия ва энтальпиялар каби энтропия S ҳам ҳолат функцияси ҳисобланади. Энергия сингари энтропияни ҳам $S_T + S_0$ кўринишида келтириш мумкин, алоҳида ҳолатларни ҳисобга олмаганда $S_0 = 0$, шунинг учун энтропияларнинг мутлақ қийматлари маълум.

Ўз-ўзидан боровчи (табiiй) жараёнлар ҳар доим система иш қобилиятининг камайиши йўналишида содир бўлади, яъни ўз-ўзидан боровчи жараёнда $\Delta G < 0$. Шундай қилиб, ΔG нинг ишорасига қараб жараённинг йўналиши аниқланади, абсолют қиймати бўйича эса унинг «харакатга келтирувчи кучи» ёки «қийматий мойиллиги» баҳоланиши мумкин.

Гиббс энергияси G ҳам ҳолат функциясидир, яъни унинг ўзгариши жараённинг йўлига боғлиқ бўлмайди ва Гесс қонунига ўхшаш қонун ёрдамида ҳисобланиши мумкин. Оддий моддалардан бирикмалар ҳосил бўлишидаги Гиббс энергиясининг ўзгариши $\Delta G_{f, 298}^0$ ва моддаларнинг абсолют энтропиялари S_{298}^0 аввал эслатиб ўтилган термодинамик жадвалларга киритилган. Реакция давомида ΔG_{298}^0 ва ΔS_{298}^0 ларни, худди иссиқлик эффекти ΔH_{298}^0 каби [(II.6a) тенглама бўйича], ҳисоблаб топиш мумкин.

Газларнинг кимёвий потенциали, активлиги ва активлик коэффиценти

Хар қандай модданинг Гиббс энергияси босим ва ҳароратга қуйидагича боғланган:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (II.12)$$

$T = \text{const}$ да

$$dG = Vdp \quad (II.13)$$

Агар кўриб чиқилаётган модда идеал газ бўлса, (II.1) тенгламадан V нинг қийматини қўйиб, қуйидаги

$$dG = nRT(dp/p)$$

тенгламани оламиз.

Модда Гиббс энергиясининг мутлақ қиймати номаълум, шунинг учун интеграллаш *стандарт* ҳолат деб аталувчи шартли танланган бошланғич ҳолатдан берилган ҳолатгача олиб борилади

$$G - G^0 = nRT \ln(p/p^0) \quad (II.14)$$

Аввал айтилганидек, $p = 1$ атм босим ($1,013 \cdot 10^5$ Па) даги ҳолат стандарт деб қабул қилинади. *Логарифм белгиси остида ўлчовсиз p/p^0 бирлиги туради*; унинг қиймати танланаётган бирликка боғлиқ эмас. Шунинг учун (II.14) ўрнига

$$G = G^0 + nRT \ln p \quad (II.14a)$$

деб ёзиш мумкин, бу ерда p — ўлчов бирлиги бўлмаган босим. (II.14a) тенгламани мольлар сони бўйича $T = \text{const}$ ва $p = \text{const}$ ларда дифференциаллаб, қуйидаги:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial G^0}{\partial n}\right)_{p,T} + RT \ln p \quad (II.15)$$

тенгламани оламиз.

Агар факат *битта* модда қараб чиқилаётган бўлса, $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = \mu$ ҳосиласи кимёвий потенциал дейилади, у ҳамма газга $p = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ бўлганида шу газдан 1 моль қўшилганда Гиббс энергиясининг ўзгаришини, яъни моляр иш қобилятини билдиради.

Умумфизик маънода 1 моль нинг иш қобиляти потенциални ифодалайди (интенсивлик фактори), яъни жараён (масалан, кенгайиш ёки сиқилиш)нинг ҳаракатлантувчи кучини белгилайди. Потенциални моль лар сонига (ҳажм фактори) кўпайтириш билан унинг аини шу қийматда бажарган иши аниқланади.

Газ аралашмаси компонентининг кимёвий потенциали

Агар бирон бир газ ўзаро таъсирлашиб кетиши мумкин бўлган бошқа газлар билан аралашган ҳолда бўлса, унинг кимёвий потенциали μ_i қараб чиқилаётган модданинг моль лар сони чексиз кичик ўзгарганда (1 моль га ҳисобланган), шунингдек, ўзгармас ҳарорат, босим ва бошқа реагентлар микдори (таркиби) ўзгармас бўлганда, бутун система (газлар аралашмаси) Гиббс энергиясининг ўзгаришига тенг бўлади, яъни

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n} \quad (II.16)$$

ва бунга мос равишда

$$\mu_i^0 = \left(\frac{\partial G^0}{\partial n_i}\right)_{p^0,T,n} \quad (II.16a)$$

n индекси системанинг n_i дан ташқари бошқа ҳамма компонентларининг микдори ўзгармас эканлигини кўрсатади («компонент» тушунчасини II.4 қисмдан қаранг).

Бошқача айтганда газлар аралашмасидаги компонентларнинг кимёвий потенциали шу компонентдан яна 1 моль микдорда аралашманинг шунчалик кўп микдорига қўшганда унинг таркиби ўзгармаса, бутун туркум Гиббс энергиясининг ўзгаришини ифодалайди (ўзгармас ҳарорат ва босимда). Кимёвий потенциал *парциал моляр катталиқ* ҳисобланади.

(II.16) ва (II.16a) тенгламаларни (II.15) га қўйиб

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (II.17)$$

тенгламани оламиз.

μ_i катталиқ ҳарорат ва босимга боғлиқ бўлса, μ_i^0 — факат ҳароратга боғлиқ. Босим $p = 1$ атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па) бўлганда кимёвий потенциал ўзининг стандарт қийматини μ_i^0 қабул қилади.

Юқори босимларда газ Менделеев — Клапейрон тенгламасига бўйсинмайди. Бу ҳолда ҳажм босимнинг мураккаб функциясига айланади ва уни газ ҳоссаларини юқори босимларда амалий ўрганиш асосида топиш мумкин. Реал газлар учун изобар ва кимёвий потенциаллар тенгламаларининг содда кўринишини сақлаб қолиш учун босим ўрнига *учувчанлик* (фугитивлик) f деб аталувчи катталиқ қўйилади. Бу катталиқ ҳолат параметрларига боғлиқ:

$$f = \gamma p \quad (II.18)$$

бу ерда γ — учувчанлик, фугитивлик (активлик) коэффиценти, у газнинг идеал газдан четланиш ҳолатининг ўлчови бўлиб хизмат қилади. Бу коэффицент ҳарорат ва босимга боғлиқ бўлади ва кичик босимларда 1 га интилади.

(II.14) тенгламадаги босим ўрнига учувчанликни киритиб,

$$G = G^0 + nRT \ln(f/f^0) \quad (II.14b)$$

тенгламани оламиз.

Бу ерда ҳам стандарт ҳолат сифатида газнинг атмосфера босимидаги ҳолати қабул қилинган, бунда газ ўзини идеал газдек тутайди ($\gamma = 1$), яъни $f^0 = p^0 = 1$ атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па).

Бунда $f/f^0 = \gamma(p/p^0)$. f/f^0 нисбатни газнинг *активлиги* дейилади ва a деб белгиланади. Активлик, худди активлик коэффициенти каби ўлчов бирлиги бўлмаган катталиқ, учувчанлик эса босим бирлигига эга. Лекин (II.14a) тенгламадаги каби

$$G = G^0 + nRT \ln f \quad (II.14b)$$

деб ёзилади, бу ерда f — ўлчов бирлиги бўлмаган учувчанлик.

Худди шундай йўл билан реал газ кимёвий потенциалнинг ифодасини ҳам олиш мумкин, бунда босим ўрнига (II.17 тенглама) учувчанлик (ёки активлик) киритилади (катталиқларни ҳисоблаб чиқариш усулларига тўхтамаймиз):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (II.17a)$$

Хатто $50 \cdot 10^5$ Па босим остида ҳам қийин суюқланувчи газларни ҳоссалари жихатидан идеал газларга яқин деса бўлади ва шунга кўра ҳисобларни идеал газлар учун келтириб чиқарилган тенгламалар ёрдамида олиб борса бўлади, яъни $a = p$ деб қабул қилиш мумкин.

Эритма компонентининг кимёвий потенциали, активлиги ва активлик коэффициенти

(II.17) тенгламани суюқлик билан ёки ҳар қандай концентрациядаги эритма билан, шу жумладан, тўйинган кристаллар билан мувозанатда турган тўйинган бугга ҳам татбиқ қилиш мумкин. Бундай мувозанатларда бугнинг кимёвий потенциали суюқликнинг кимёвий потенциалига тенг (II.4 бўлимга қара). Буг билан мувозанатда турган яқка i суюқ моддада

$$\mu_{i,0}^{\text{суюқ}} = \mu_{i,0}^{\text{буг}} = \mu_{i,0}^0 + RT \ln p_{i,0} \quad (II.19)$$

(сатр остидаги «0» индекс тоза моддани кўрсатади). Бу ерда $p_{i,0}$ ҳароратга боғлиқ бўлади.

Айнан шу модданинг ўзи учун эритмада:

$$\mu_i^{\text{эритма}} = \mu_i^{\text{буг}} = \mu_{i,0}^0 + RT \ln p_i \quad (II.20)$$

(II.20) тенгламадан (II.19) ни айириб, 1 моль тоза моддани эритмага ўтказиш билан боғлиқ бўлган кимёвий потенциалнинг ўзгаришини аниқлаймиз:

$$\mu_i^{\text{эритма}} - \mu_{i,0}^{\text{суюқ}} = RT \ln(p_i/p_{i,0})$$

Бундан модданинг тўйинган ёки тўйинмаган эритмадаги кимёвий потенциали

$$\mu_i^{\text{эритма}} = \mu_{i,0}^{\text{суюқ}} + RT \ln(p_i/p_{i,0}) \quad (II.21)$$

га тенглиги келиб чиқади.

(II.20) ва (II.21) тенгламаларда p_i эритма ҳарорати ва концентрациясига боғлиқ бўлади.

Идеал газ тушунчаси билан бир каторда *идеал эритма* тушунчасини ҳам киритамиз. Агар эритма ҳоссалари ўхшаш бўлган ва бир-бирида чексиз эрий оладиган суюқликлардан ташкил топган бўлса, эритмадаги заррачалар орасидаги таъсир кучлари тоза суюқликлардаги худди шундай кучлардан айтарли фарк қилмайди. Бунда эритма ҳосил бўлиши иссиқлик эффекти билан бормайди ва унинг ҳажми компонентлар ҳажмларининг йиғиндисига тенг.

Бундай эритмалар идеал эритмалар дейилади ва концентрацияларнинг ҳамма соҳасида Рауль қонунига бўйсинади: эритма истаган компоненти бугнинг босими шу компонент тоза ҳолдаги буги босимини унинг эритмадаги X_i моль улуши кўпайтмасига тенг:

$$p_i = p_{i,0} X_i \quad (II.22)$$

(II.22) ни (II.21) га қўйиб,

$$\mu_i^{\text{эритма}} = \mu_{i,0}^{\text{суюқ}} + RT \ln X_i$$

тенгламани оламиз ёки юқоридаги индексларини тушириб ёзсак:

$$\mu_i = \mu_{i,0} + RT \ln X_i \quad (II.23)$$

Бу ерда «эритувчи» ёки «эритилган модда» деб айтишга ҳожат қолмайди, чунки эритманинг иккала компоненти ҳам бир хил ҳоссаларга эгадир.

Кўпинча эритмалар ноидеал системаларни ташкил қилади, уларда турли жинсли заррачалар орасидаги таъсир кучлари бир турли заррачалар орасидаги таъсир кучларидан сезиларли фаркланади. Ноидеал эритмалар ҳосил бўлаётганда, одатда иссиқлик эффекти кузатилади ва эритманинг ҳажми компонентлар ҳажмларининг йиғиндисига тенг бўлмайди. Бундай эритмаларда компонентларни «эритувчи» ва «эриган модда» ларга ажратиш мақсадга мувофиқдир. Ноидеал эритмаларда Рауль қонуни концентрациянинг ҳамма соҳаларида бажарилмайди, аммо жуда суюлтирилган (эритувчига нисбатан идеал бўлган) эритмаларда қўлланилиши мумкин. Унда $X_1 \rightarrow 1$ да $p_1 = p_{1,0} X_1$. (Икки компонентли эритмада 1 индекси эритувчига ва 2 индекси эриган моддага татбиқ қилинади).

* Компонентнинг моль қисми шу компонент моль лар сони n_i нинг ҳар қандай системадаги умумий моль лар сони $\sum n_i$ га нисбатига тенг

Юкори концентрацияли эритмаларда компонентларга Рауль конунини қўллаб бўлмайди, $p_i/p_{i,0}$ нисбат эса моляр кисмдан катта ва кичик бўлиши мумкин. Реал эритмаларда бу нисбат эритма компонентининг активлиги a_i деб аталади:

$$p_i/p_{i,0} = a_i \quad (II.24)$$

Газнинг активлиги худди эритма компонентининг активлиги каби нисбат билан ифодаланади. Лекин газларда p_i/p_i^0 — газ босимининг стандарт босимга нисбатини ифодалайди, эритмаларда эса $p_i/p_{i,0}$ — i компонентнинг эритма устидаги буғ босимини шу модданинг тоза ҳолдаги буғ босимига нисбатини кўрсатади.

Компонентнинг a_i активлиги $\gamma_i X_i$ кўпайтма билан ифодаланади. γ_i активлик коэффициенти деб аталади. У реал эритма компоненти хулқининг идеал эритма компоненти хулқидан қанчалик четланишини кўрсатади. Активлик коэффициенти эритмадаги шу компонентнинг моляр концентрациясига боғлиқ бўлади.

(II.24) муносабатни (II.21) тенгламага қўйсақ, реал эритмадаги i компонентининг кимёвий потенциали ифодасини оламиз:

$$\mu_i = \mu_{i,0} + RT \ln a_i = \mu_{i,0} + RT \ln \gamma_i X_i \quad (II.25)$$

Газсимон моддалар стандарт ҳолатлари каби эритма компонентларининг стандарт ҳолатлари деган тушунчани киритамиз. (II.25) тенгламага биноан, агар $\gamma_i = 1$ бўлса, эритма компонентининг кимёвий потенциали шу модданинг тоза ҳолдаги ($X_i = 1$, $\mu_i = \mu_{i,0}$) кимёвий потенциалига тенг бўлади. Бу шарт ($\gamma_i = 1$) идеал эритманинг исталган компоненти учун бажарилади, худди шундай эритманинг реал эритмалардаги эритувчи учун ҳам бу шарт бажарилади, чунки юкорида кайд этилганидек, $X_i \rightarrow 1$ бўлганида эритма эритувчига нисбатан идеал ($\gamma_i = 1$) бўлади.

Бир-бирида чекланмаган равишда эрувчи суюкликлардан ташкил топган эритманинг исталган компонентининг стандарт ҳолати сифатида алоҳида суюқ модданинг айнан шу ҳароратдаги ҳолати қабул қилинган.

У ҳолда юкорида кўрсатилгани бўйича, $\gamma_i = 1$ ва $a_i = X_i = 1$ бўлади. Бунда $\mu_{i,0}$ стандарт потенциал μ_i^0 маъносига эга бўлади:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (II.26)$$

Бу ифода μ_i^0 ни газнинг стандарт кимёвий потенциали билан айнийлаштириш мақсадга мувофиқ эмас [(II.17 а) тенгламага қаранг].

Модданинг эритмадаги активлиги (II.24) ифода ёрдамида топилади. Шу ифодадан алоҳида (индивидуал) суюқ модданинг активлиги бирга тенг эканлиги келиб чиқади.

Шунга ўхшаш мулоҳазаларни каттик эритмаларга (...бетдаги IX.4 бўлимга қаранг) қўллаб, кристалл модда алоҳида кўриниши-да стандарт ҳолатда бўлади ва унинг активлиги бирга тенг бўлади, деган хулосага келиш мумкин.

Қаттик моддаларнинг суюкликлардаги эритмаларида эритувчи учун стандарт ҳолат сифатида тоза модданинг ҳолатини қолдириш мақсадга мувофиқдир. Аммо, эриган модда учун стандарт ҳолатни бундай танлаш қулай эмас, чунки каттик моддаларнинг эрувчан-бундай танлаш қулай эмас, чунки каттик моддаларнинг эрувчанлиги чегараланган ва $X \rightarrow 1$ да эритма мавжуд бўлмайди. Худди шундай чексиз суюлтирилган эритма ҳолатини ҳам стандарт ҳолат сифатида қабул қилиш қулай эмас. Бундай эритмада $\gamma_2 \rightarrow 1$, лекин $X_2 \rightarrow 0$ бўлгани учун кимёвий потенциал манфий чексизликка айланади ва уни аниқлаб бўлмайди.

Эриган модданинг стандарт ҳолати сифатида берилган ҳарорат ва босимда ўзини идеал эритма каби тутувчи бирлик концентрацияли (концентрацияларнинг айни бир шкаласида ўлчанган) гипотетик (хаёлий) эритма танланади.

Стандарт ҳолат сифатида исталган ҳолатни танлаб олиш мумкин. Шунинг учун бир хил мақсадлар учун бошқа стандарт (масалан, тўйинган эритма ёки хоҳлаган концентрацияли эритмалар) ҳолатлардан фойдаланилади.

Одатда, концентрацияларнинг куйидаги шкалалари ишлатилади: моляль концентрация (m — эритилган модданинг 1 кг эритувчидаги мольлар сони); моляр концентрация (C — эритилган модданинг 1 л эритмада мольлар сони); моляр кимс шкаласи (X_2 — эриган модда мольлар сонининг эритмадаги умумий мольлар сонига нисбати).

Стандарт ҳолатнинг таърифи бўйича бир бирлик концентрацияда ва $\gamma = 1$ бўлганида барча ҳарорат ва босимларда эриган модданинг активлиги бирга тенг бўлади, яъни эритма ўзини идеалдек тутати. Бунда реал эритмада эриган модданинг кимёвий потенциали μ билан стандарт ҳолатдаги кимёвий потенциал орасидаги фарк (моляль концентрацияда ифодаланган)

$$\mu - \mu_m^0 = RT \ln (a/a^0) = RT \ln (\gamma_m m/m^0),$$

бу ерда $a^0 = m^0 = 1$, чунки $\gamma^0 = 1$.
Эки

$$\mu = \mu_m^0 + RT \ln (\gamma_m m/m^0).$$

Эритилган модданинг кимёвий потенциали, маълумки, қандай концентрация шкаласини танлашга боғлиқ эмас, лекин стандарт кимёвий потенциал, активлик ва активлик коэффициенти концентрация қандай бирликларда ифодаланганлигига боғлиқ бўлади:

$$\mu = \mu_m^0 + RT \ln \frac{\gamma_m m}{m^0} = \mu_c^0 + RT \ln \frac{\gamma_c c}{c^0} = \mu_x^0 + RT \ln \frac{\gamma_x X}{X^0} \quad (II.27)$$

μ^0 ва активлик коэффициентларининг концентрация бирлигини танлашга боғлиқлигини кўрсатиш мақсадида бу катталиклар тегишли сатр ости индекслари билан ёзилган.

Логарифм белгиси остидаги барча махраж кийматлари стандарт ҳолатларда бирга тенг бўлади, шунинг учун (II.27) тенглама, одатда, куйидаги кўринишда ёзилади:

$$\mu = \mu_m^0 + RT \ln \gamma_m m = \mu_c^0 + RT \ln \gamma_c c = \mu_x^0 + RT \ln \gamma_x X. \quad (\text{II.28})$$

Активлик коэффициенти ўлчов бирлиги бўлмаган каттиликдир, эритмаларнинг активлиги эса концентрация бирлигида ўлчанади (моляр қисмлар шкаласида ўлчов бирлиги йўқ). Лекин шуни ёдда тутиш зарурки, логарифм белгиси остида доимо ўлчов бирлиги бўлмаган концентрация ёки активлик туради, чунки у стандарт бирлик киймати учун олингандир.

Электролит эритмалар учун (II.27) ва (II.28) тенгламалар ўринли, лекин электронейтраллик шarti алоҳида ионларнинг активлиги ва активлик коэффициентини тажрибада аниқлашга имкон бермайди.

Шунинг учун активлик, активлик коэффициенти ва концентрацияларнинг ўртача ион катталиклари деган тушунчалари киритилган. Ўртача ион катталик алоҳида ионларнинг ўрта геометрик катталикларидан иборат бўлиб, \pm индекси билан белгиланади.

Унда эритмадаги электролитнинг кимёвий потенциали

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a_{\pm} = \mu^0 + RT \ln \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (\text{II.29})$$

тенглама оркали ифодаланади, бу тенгламада:

$$a_{\pm} = (a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \text{ ўртача ион активлик,} \quad (\text{II.30})$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \text{ ўртача ион активлик коэффициенти,} \quad (\text{II.31})$$

$$m_{\pm} = (m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} = m (\nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \text{ ўртача ион моляллик} \quad (\text{II.32})$$

(чунки $m_{+} = \nu_{+} m$ ва $m_{-} = \nu_{-} m$).

Бу тенгламаларда ν_{+} ва ν_{-} — электролитдан ажраладиган катион ва анионлар сони: $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$.

Ҳозирги вақтда электролит эритмаларида активлик коэффициентларини куйидагича белгилаш қабул қилинган:

Концентрация ифодаси c	m	X
Активлик коэффициенти y_{\pm}	γ_{\pm}	i_{\pm}

Бунда f_{\pm} ни, одатда, рационал, γ_{\pm} ва y_{\pm} ларни эса тажрибавий активлик коэффициентлари дейилади (γ_{\pm} — моляль, y_{\pm} — моляр). Маълумотномаларда эритмаларнинг ҳар хил концентрацияла-

ридаги ўртача ион активлик коэффициентлари келтирилади.

Шундай қилиб, электролит эритмаларининг стандарт ҳолатини аниқлашда тузатиш киритилиши керак: *стандарт сифатида ўртача ион моляллиги (молярлиги, моляр қисми) ва ўртача ион активлик коэффициенти бирга тенг бўлган гипотетик (хаёлий) идеал эритманинг ҳолати танланади*. Бу тушунча ҳар қандай ҳарорат ва босимларда ҳам ўз кучини саклаб қолади.

Стандарт ҳолатда $a_{\pm} = 1$. Лекин $\gamma_{\pm} m_{\pm}$ кўпайтмаси бирга тенг бўлган реал эритманинг бундай ҳолати стандарт ҳисобланмайди. Стандарт ҳолатда $m_{\pm} = 1$ ва $\gamma_{\pm} = 1$.

Реакциянинг изотерма тенгламаси

Агар кимёвий реакция ўзгармас босим ва ҳароратда бораётган бўлса, Гиббс энергиясининг ўзгариши реакциянинг табиатига, реакцияга киришаётган моддалар ва реакция маҳсулотлари таркибининг ўзгаришига боғлиқ бўлади.

Гиббс энергиясининг тўлиқ ўзгаришини ҳар бир модда мольлар сонининг ўзгаришидан келиб чиққан хусусий ўзгаришларнинг йиғиндиси ҳолида кўрсатиш мумкин:

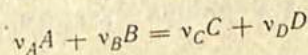
$$\Delta G_{p,T} = \sum (\partial G / \partial n_i)_{p,T,n} dn_i = \sum \mu_i \Delta n_i. \quad (\text{II.33})$$

Тугалланган ўзгаришлар учун

$$\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i \quad (\text{II.34})$$

деб ёзиш мумкин.

Масалан,



реакцияда А ва В моддаларнинг ν_A ва ν_B моль и йўқолади, С ва Д моддаларнинг ν_C ва ν_D моль и пайдо бўлади, яъни $\Delta n_A = -\nu_A$; $\Delta n_B = -\nu_B$; $\Delta n_C = \nu_C$ ва $\Delta n_D = \nu_D$

Шундай қилиб,

$$\Delta G_{p,T} = \mu_C \nu_C + \mu_D \nu_D - \mu_A \nu_A - \mu_B \nu_B. \quad (\text{II.35})$$

яъни (II.34) тенгламадаги $\sum \mu_i \Delta n_i$ кўпайтманинг алгебраик йиғиндисидир.

Реакция қатнашчиларининг кимёвий потенциаллари ўрнига уларнинг (II.17а) ёки (II.26) тенгламалардаги кийматларни кўйиб,

$$\Delta G_{p,T} = \mu_C^0 \nu_C + \mu_D^0 \nu_D - \mu_A^0 \nu_A - \mu_B^0 \nu_B + RT \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$$

ёки

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \quad (\text{II.36})$$

тенгламани оламиз, бу ерда

$$\Delta G_T^0 = \mu_C^0 \nu_C + \mu_D^0 \nu_D - \mu_A^0 \nu_A - \mu_B^0 \nu_B$$

Реакция ўз-ўзидан борганида системанинг Гиббс энергияси камайди ва мувозанат ҳолатида минимал қийматга эришади, бунда унинг ўзгариши нолга тенг бўлади.

$\Delta G_{p,T} = 0$ деб қабул қилиб,

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{a_{C, муv}^{\nu_C} a_{D, муv}^{\nu_D}}{a_{A, муv}^{\nu_A} a_{B, муv}^{\nu_B}}$$

Қуйидаги белгилашларни

$$a_{C, муv}^{\nu_C} a_{D, муv}^{\nu_D} / a_{A, муv}^{\nu_A} a_{B, муv}^{\nu_B} = K$$

киритиб

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a$$

ни оламиз.

Бу ифодада K_a катталиги мазкур реакция учун аини шу ҳароратда доимий бўлади, у мувозанатнинг термодинамик константаси деб аталади. Термодинамик константа ифодасига кирувчи активликларда ўлчов бирлиги бўлмайди, шунинг учун K_a — ўлчов бирлиги бўлмаган катталик, бу (II.38) тенгламани $K_a = \exp(-\Delta G^0/RT)$ кўринишда ёзганимизда ҳам кўришиб ту-

(II.37) тенглама массалар таъсири қонунини ифодалайди: мувозант ҳолатда берилган ҳароратда охириги моддалар активликларининг кўпайтмасини бошланғич моддалар активликларининг кўпайтмасига нисбати ўзгармас катталикдир. Барча активликлар стехиометрик коэффициентларга мос равишда даражага кўтарилган.

(II.38) тенгламани (II.36) тенгламага, кўйиб,

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$$

ни оламиз.

(II.38) тенглама ҳамма бошланғич ва охириги моддаларнинг активликлари бирга тенг бўлиши шarti бажарилганида берилган реакция Гиббс энергиясининг ўзгаришини характерлайди, (II.39) тенглама эса ҳар қандай активликлардаги Гиббс энергиясининг ўзгаришини кўрсатади. Бу тенгламалар кимёвий реакцияларнинг изотермалари деб аталади.

Гиббс — Гельмгольц ва изобара тенгламалари

Қайтмас жараённинг иссиқлик эффекти, системанинг иш қобилияти ва реакция бораётганда узатилаётган иссиқлик орасидаги боғланишни ифодаловчи (II.10) тенгламани $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ кўринишида ёзиш мумкин.

(II.12) тенгламадан $p = \text{const}$ бўлганда $(\partial G/\partial T)_p = -S$ ва $d(\Delta G)/dT = -\Delta S$ эканлиги келиб чиқади.

(II.10) тенгламага тегишли ўзгартириш киритиб, Гиббс — Гельмгольц тенгласини оламиз:

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d}{dT} (\Delta G) \quad (\text{II.40})$$

ΔG нинг ҳароратга боғлиқлигини фақат энтропиянинг ўзгариши билан эмас, балки иссиқлик эффекти ΔH билан ҳам боғлаш мақсадга мувофиқ бўлади. Бунинг учун $\Delta G/T$ нисбатни ҳарорат бўйича дифференциаллаймиз.

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = \frac{Td(\Delta G)/dT - \Delta G}{T^2}$$

ёки

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = -\frac{T\Delta S - \Delta G}{T^2}$$

бундан (II.10) тенглама асосида:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (\text{II.41})$$

(II.38) ва (II.41) тенгламалар ёрдамида мувозанат константасининг ҳароратга боғлиқлигини топиш мумкин. (II.41) тенгламага (II.38) тенгламадаги ΔG^0 ни кўйиб,

$$d \ln K_a / dT = \Delta H^0 / RT^2$$

тенгламани оламиз ёки $\gamma = 1$ ва $a \approx p$ даги жуда катта бўлмаган босимларда

$$d \ln K_p / dT = \Delta H^0 / RT^2 \quad (\text{II.42a})$$

бу ерда K_p — парциал босимларда ифодаланган мувозанат константаси.

Мувозанат константасини парциал босимларда ифодалаётганда, унга ҳар бир газнинг ўлчов бирлиги бўлмаган парциал босимлари киришини эсдан чиқармаслик керак (34-бетга қаранг).

(II.42) [ёки (II.42a)] тенглама кимёвий реакция изобараси деб аталади. Бу тенгламага реакциянинг иссиқлик эффекти (энтальпиянинг ўзгариши) ΔH^0 киради, у ҳароратга боғлиқ. Ҳароратларнинг кичик оралигида иссиқлик эффекти жуда кам ўзгарганлиги учун

уни доимий дейиш мумкин. Шундай экан, (II.42a) тенгламани интегралласак,

$$\lg K_p = -\Delta H^0/2,3RT + \text{const} = A - B/T \quad (\text{II.43})$$

келиб чиқади, бу ерда $A = \text{const}$; $B = \Delta H^0/2,3 R = \Delta H^0/19,15$ ($R = 8,314 \text{ Ж/моль} \cdot \text{K}$). (II.42a) тенгламани T_1 даги $K_{p,1}$ дан T_2 даги $K_{p,2}$ гача ораликда интегралласак куйидаги

$$\lg \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H^0(T_2 - T_1)}{19,15 T_1 T_2} \quad (\text{II.44})$$

ифода келиб чиқади.

(II.44) тенглама куйидагиларни ҳисоблашга имкон беради: иккита ўзаро якин бўлган ҳароратларда мувозанат константаси айик бўлган реакциянинг исиклик эффекти; агар бошқа бирор ҳароратдаги мувозанат константаси маълум бўлса, берилган ҳароратдаги мувозанат константаси ва реакциянинг исиклик эффекти. (II.37) — (II.39), (II.42), (II.44) тенгламалар ҳар турли кимёвий мувозанатларга, хусусан, электролит эритмалардаги мувозанатлар учун қўлланилиши мумкин (молекулалар ва ионлар ўртасида ҳам).

II.4. ГИББСНИНГ ФАЗАЛАР ҚОИДАСИ

Хакикий динамик мувозанат жараённинг тўғри ва тескари йўналишларда бир хил тезликда бориши билан тавсифланади. Шунга кўра, ўзгармас ташки шароитда мувозанатдаги система вақт ўтиши билан ўзгармайди. Чексиз кичик ташки таъсир шу ондаёқ системада чексиз кичик ўзгаришларга сабаб бўлади; ташки таъсир тўхтатилгач, система ўз-ўзидан аввалги ҳолатига қайтади (бу ҳодисага *релаксация* дейилади).

Хакикий мувозанат ҳолатида бўлган берк системага термодинамикнинг 2-қонуни маҳсули бўлган *Гиббснинг фазалар қоидаси*ни қўллаш мумкин.

Фазалар тенгламаси (қоидаси) мувозанат ҳолатидаги системада нечта фазанинг биргаликда мавжуд бўла олиш шартларини аниқлашга имкон беради.

Куйидаги таърифни киритамиз. Ҳамма ҳажм элементларида бир хил кимёвий ва термодинамик хоссаларга эга бўлган, бошқа фазалардан чегара сиртлари билан ажратилган бир жинслилик *фаза* дейилади. Фаза айрим қисмларга бўлиниши мумкин, лекин бу системадаги фазалар сонини кўпайтирмайди. Масалан, ош тузининг тўйинган эритмаси солинган идиш тубида исталган микдорда туз ва эритма устидаги буғнинг микдоридан катъи назар, биз битта кристалл, битта суюқ ва битта буғ фазаларига эга бўламиз. Бу ерда кристалл ва буғ фазалар — тоза (бир компонентли), эритма эса аралаш (кўп компонентли) фаза.

Биттадан кўп фазага эга бўлган система *гетероген* деб аталади. Системани ташкил қилган ва ундан ташқарида барқарор мавжуд бўла оладиган зарра турларининг сони *ташқил қилувчи моддалар сони* дейилади. Ош тузининг сувдаги эритмасида заррачаларнинг кўп турларини санаш мумкин (сув, туз молекулалари, Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- ларнинг гидратланган ионлари). Аслида эса системада фақат иккита ташқил қилувчи модда бор: сув ва ош тузи; улардан шу система ташқил топган, чунки юқорида айтилган ионларнинг биттасини ҳам системадан ажратиб олиш мумкин эмас.

Системанинг мушакил ташқил қилувчи қисмларига ҳамма *нентлар* дейилади. Мувозанат ҳолатидаги системанинг ҳамма фазаларини ҳосил қилиш учун етарли бўлган ташқил қилувчи моддаларнинг энг кичик сонига *компонентлар сони* деб аталади.

Агар системани ташқил қилувчи моддалар орасида ҳеч қандай кимёвий реакциялар содир бўлмаса, унда компонентлар сони ташқил қилувчи моддалар сонига тенг бўлади. Кимёвий реакциялар мавжуд бўлганида эса, компонентлар сони маълум бир фазадаги моддаларнинг концентрациясини боғлаб турувчи тенгламаларнинг сонига камаяди (массалар таъсири қонуни ва бошқалар). Куйида компонентлар сонини ҳисоблаш бўйича мисоллар келтирилган.

Системанинг ҳолатини аниқлаб берувчи ва ундаги фазалар сонини ўзгартирмасдан туриб, истаганча ўзгартриш мумкин бўлган термодинамик параметрлар сонига *эркинлик даражалари сони* дейилади.

Фазалар тенгламаси берилган мувозанат ҳолатидаги системада эркинлик даражалари сони, компонентлар сони ва фазалар сони орасида боғланиш ўрнатади.

Тенгламани келтириб чиқариш учун (алгебрадан бизга маълум бўлган) тенгламалар системасининг хоссасидан фойдаланса бўлади. Бу хосса бўйича агар ўзгарувчилар сони тенгламалар сонига тенг бўлса, системанинг ечими бир қийматли бўлади; бу ҳолда ҳеч қайси ўзгарувчи учун исталган қийматни бериш мумкин эмас. Агар ўзгарувчилар сони тенгламалар сонидан битта кўп бўлса, ўзгарувчилардан бирининг қийматини истаганча танлаб олиш мумкин. Умумий ҳолда, исталганча танлаб олинган ўзгарувчиларнинг сони ўзгарувчиларнинг умумий сони билан уларни боғлаб турувчи тенгламалар сонининг айирмасига тенг бўлади.

k компонентлардан ва j фазалардан тузилган система бўлсин ва ҳар бир компонент ҳамма фазаларнинг таркибига кирсин.

Мувозанат ҳолатида $\Delta G = \sum \mu \Delta n = 0$. Масалан, суюқлик билан буғ ўртасидаги мувозанат ҳолатида $\Delta G = \mu_{\text{суюқ}} \Delta n_{\text{суюқ}} + \mu_{\text{буғ}} \Delta n_{\text{буғ}} = 0$. Лекин буғланганда ёки конденсатланганда суюқлик *моль* лари сонининг ўзгариши буғ моль лари сонининг тескари ишора билан олинган ўзгаришига тенг, яъни $\Delta n_{\text{суюқ}} = -\Delta n_{\text{буғ}}$, шунинг учун $\mu_{\text{суюқ}} = \mu_{\text{буғ}}$. Шундай қилиб, *мувозанат ҳолатида ҳар бир компонентнинг кимёвий потенциали ҳамма фазаларда бир хил бўлиши керак*.

Агар суюкликнинг кимёвий потенциали $\mu_{\text{суюк}}$ буғникидан катта бўлса, суюклик буғга айланади, буғ ва суюкликнинг кимёвий потенциаллари тенг бўлгунга қадар буғ босими ортиб боради. Бунинг акси, агар буғнинг кимёвий потенциали юқори бўлса, конденсация кузатилади ва $\mu_{\text{буғ}}$ суюклик кимёвий потенциалининг кийматигача камаяди. Умумий ҳолда:

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^f,$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^f,$$

$$\mu_k^I = \mu_k^{II} = \mu_k^{III} = \dots = \mu_k^f.$$

(Бу ерда пастдаги индекслар билан компонентлар, юқоридагилари билан эса фазалар белгиланган).

Системадаги ҳамма ўзгарувчиларнинг умумий сонини ҳисоб-нентларнинг микдорига боғлиқ бўлган компонентларнинг кимёвий потенциаллари киради. Агар концентрацияларни моляр ва масса қисмларида ифодаласак, ҳар бир фазадаги мустақил концентрациялар (вертикал устунлар) $k-1$ бўлади, чунки охириги концентрация бир билан бошқа концентрациялар йиғиндиси орасидаги фарқ бўйича аниқланади. Фазаларнинг биридаги компонентларнинг кимёвий потенциалларининг мустақил кийматлари ҳам шунча бўлиши керак, ҳамма фазаларда эса $f(k-1)$ мустақил кийматлар бўлади.

Шундай қилиб, ўзгарувчиларнинг умумий сони, ҳарорат ва босимни ҳисобга олсак, $f(k-1) + 2$ бўлади.

Барча фазалардаги компонентлар кимёвий потенциалларининг тенглигини ифодаловчи тенгламалар сони (горизонтал сатрлар) фазалар сонидан биттага кам, чунки, агар $\mu_1^I = \mu_1^{II}$, $\mu_1^{II} = \mu_1^{III}$ бўлса, $\mu_1^I = \mu_1^{III}$ ва шунга ўхшаш. Шундай қилиб, f фазаларда бўлган ҳар бир компонент учун $(f-1)$ тенгламаларни ёзиш керак, k та компонентлардан ташкил топган системалар учун эса $k(f-1)$ тенгламалари ёзилади.

Эркинлик даражалари сонини (системанинг вариантлиги) ўзгарувчиларнинг умумий сони билан тенгламалар сонининг фарқи тарикасида ифодалаш мумкин:

$$s = f(k-1) + 2 - k(f-1) = k + 2 - f \quad (II.45)$$

Ушбу тенглама Гиббснинг фазалар қондасининг тенгламасидир.

Келтириб чиқарилган муносабат қандайдир компонентнинг баъзи бир фазалар таркибига кирмаган тақдирда ҳам тўғри бўлиб қолади, чунки унда ўзгарувчиларнинг сони ва тенглама-

ларнинг сони бир хил камаяди ва улар ўртасидаги фарқ ўзгармайди.

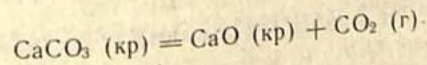
Энди фазалар қондасининг тенгламасини энг содда мувозанатларга қўллашлик.

Сув ўзининг тўйинган буғи билан мувозанатда бўлса, компонентлар сони $k=1$, фазалар сони $f=2$ ва эркинлик даражалари сони $s = k + 2 - f = 1 + 2 - 2 = 1$, яъни система битта эркинлик даражасига эга (моновариантли) бўлади. Демак, фақат битта ўзгарувчини ихтиёрий равишда ўзгартириш мумкин, фақат битта эса бир кийматли бўлар экан. Ҳақиқатдан ҳам ҳар бир иккинчиси эса бир кийматли бўлар экан. Ҳақиқатдан ҳам ҳар бир ҳароратда сув устидаги буғнинг аниқ босими тўғри келади ёки ҳар бир ташки босимга аниқ бир қайнаш ҳарорати тўғри келади, чунки қайнаш ҳарорати бу шундай ҳароратки, унда суюклик устидаги тўйинган буғ босими ташки босимга баробар бўлиб қолади.

Сув буғи ўта қиздирилганда компонентлар сони $k=1$, фазалар сони $f=1$ ва $s = k + 2 - f = 1 + 2 - 1 = 2$, яъни система иккита эркинлик даражасига эга (бивариантли) бўлади. Ҳақиқатдан, ўта қиздирилган буғ ҳолатини аниқлаш учун унинг босим ва ҳароратини билиш керак, улар эса исталган кийматни (албатта, ҳар бир фазали системада ўта қиздирилган буғнинг мавжуд бўлиши бир фазали системада) қабул қилиши мумкин.

Суюк ҳолатдаги сув, муз ва буғ ўртасида мувозанат бўлган ҳолда компонентлар сони $k=1$, фазалар сони $f=3$, эркинлик даражалари сони $s = 1 + 2 - 3 = 0$, яъни система эркинлик даражаларига эга бўлмайди (нонвариантли) ва мувозанатни бузмасдан туриб ҳеч бир ўзгарувчиларни хоҳлаганча ўзгартириш мумкин эмас. Бундай мувозанат фақат битта ҳарорат $0,0099^\circ\text{C}$ ва тўйинган буғ босимида $610,5 \text{ Па}$ ($4,58 \text{ мм симоб устун}$) ва ҳаво бўлмаганда) мавжуд бўла олади.

CaCO_3 (кр), CaO (кр) ва CO_2 (г) лардан ташкил топган системада



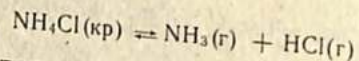
реакцияси бориши мумкин.

Бу ерда ташкил қилувчи моддалар учта, лекин мустақил компонентлар иккита, чунки газ фазадаги модданинг концентрацияси мувозанат константаси билан белгиланади. Мувозанат константаси $K_a = a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{CO}_2} / a_{\text{CaCO}_3}$ тенгламаси билан ифодаланади, бу ерда a — тегишли моддаларнинг активлиги.

Лекин кристалл моддаларнинг активлиги бирга тенг, шунинг учун $K_a = a_{\text{CO}_2} = f_{\text{CO}_2} / f^0$. Унча катта бўлмаган босимларда учувчанликни газ босими p билан алмаштириш мумкин (ўлчов бирлиги бўлмаган босимларда). Унда $K_p = p_{\text{CO}_2}$ яъни CO_2 нинг босими (концентрацияси ҳам) ҳар бир ҳароратда ўзгармас катталиқдир.

Фазалар сони $f=3$ (иккита кристалл ва битта газсимон). Эркинлик даражалари сони $s = k + 2 - f = 2 + 2 - 3 = 1$, яъни система битта эркинлик даражасига эга: ҳар бир ҳароратга аниқ CO_2 нинг концентрацияси (ёки босими) тўғри келади.

Ихтиёрий микдорда NH_4Cl (кр), NH_3 (г) ва HCl (г) лардан ташкил топган системада



мувозанат ташкил топади.

Газ фазадаги моддалар концентрацияси (бу ерда ҳам массалар таъсири конуни билан боғланган) шунинг учун кўриб чиқиладиган система учта ташкил қилувчи модда бўлишига қарамадан икки компонентли ($k = 2$) дир. Фазалар сони $f = 2$ (кристалл ва газсимон) ва $s = k + 2 - f = 2 + 2 - 2 = 2$. Система иккита эркинлик даражасига эга, яъни ҳароратни ва газлардан бирининг концентрациясини ихтиёрий равишда ўзгартириш мумкин, иккинчи газнинг концентрацияси мувозанат константасидан аниқланади.

Агар система NH_4Cl (кр) ни термик парчалаш натижасида олинган бўлса, унда мувозанат тенгламасидан ташқари яна бир қўшимча шарт қўшилади: газ фазада NH_3 ва HCl концентрациялари тенг бўлиши шарт, чунки бу икки модда эквимолекуляр моддадан иборат иккита тенглама ҳосил бўлади, яъни система бир компонентли системанинг ҳоссаларига эга бўлиб қолади. Фазалар сони $f = 2$ ва $s = k + 2 - f = 1 + 2 - 2 = 1$. Система битта эркинлик даражасига эга ва ҳар бир ҳароратга иккала газнинг аниқ (бир-бирига тенг) концентрациялари тўғри келади. Бундай системани квази бир компонентли деб аташ мумкин.

Шунга эътиборни қаратиш керакки, CaCO_3 ни термик парчалаганда система бир компонентли системанинг ҳоссаларига эга бўла олмайди, чунки CaO ва CO_2 ларнинг мольлар сони тенг бўлиши, уларнинг газсимон фазадаги концентрацияларининг тенглигини билдирмайди.

III боб. КАЛОРИМЕТРИК УЛЧАШЛАР

Калориметрик ўлчашларнинг асосида Гесс ва Кирхгоф конунлари ётади.

Калориметрия — бу турли таркибли системаларнинг иссиқлик сифимларини, кимёвий реакцияларнинг ва физик-кимёвий жараёнларнинг иссиқлик эффектларини ўлчаш, иссиқлик эффектларининг ҳолат параметрларига боғлиқлигини аниқлаш демакдир.

0 дан T К гача оралиқларда иссиқлик сифимларини ва иссиқлик эффектларини билиш технологик жараёнлардаги мувозанатларга тегишли ҳамма ҳисобларни олиб боришга имкон беради.

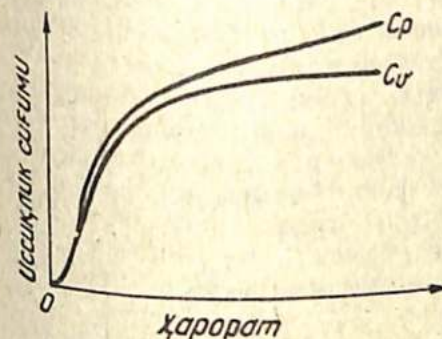
III. 1. ИССИҚЛИК СИҒИМИ

Бир бирлик масса ёки ҳажмга эга бўлган моддани 1 градусга қиздирганда ютилувчи иссиқлик микдори шу модданинг иссиқлик сифими дейилади. Массанинг ўлчов бирлиги сифатида 1 г (кг) ёки 1 моль қабул қилинади. Шунга кўра, солиштирма ва мольлар

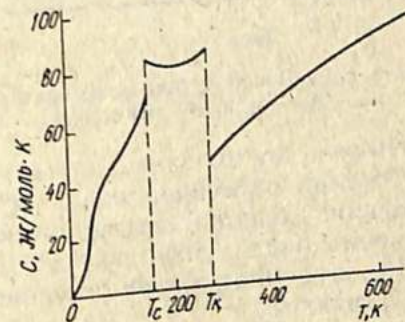
иссиқлик сифимларига ажратилади. Чин ва ўртача иссиқлик сифимлари фаркланади. Чин иссиқлик сифими ҳароратнинг чёксиз кичик ўзгаришига $C = \delta Q/dT$, ўртача иссиқлик сифими — ҳароратнинг охириги ўзгаришига $\bar{C} = Q/\Delta T$ мос келади.

Иситиш шароитларига боғлиқ равишда қуйидаги иссиқлик сифимлари фаркланади:

Ўзгармас босимдаги ($p = \text{const}$ бўлганида изобар иссиқлик сифими $C_p = dH/dT$);



III. 1- расм. Агрегат ўтишлар содир бўлмаганда каттик модданинг изохор ва изобар иссиқлик сифимларининг ҳароратга боғлиқлиги.



III. 2- расм. Этилен оксиди мольлар иссиқлик сифимининг ҳароратга боғлиқлиги.

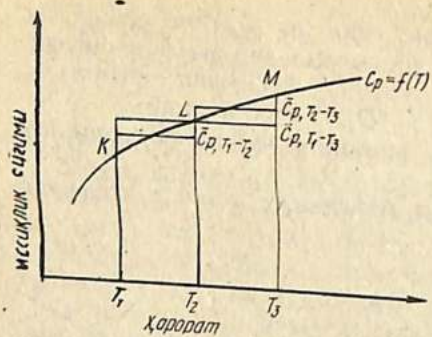
Ўзгармас ҳажмдаги ($V = \text{const}$ бўлганида изохор иссиқлик сифими $C_v = dU/dT$).

Суюқлик ва кристалларда ҳона ҳароратига яқин ҳароратларда C_p ва C_v орасидаги фарк тажриба хатоси чегарасида ётади, юкори ҳароратларда (> 1000 К) 5—10% га етади. 1 моль идеал газ учун $C_p - C_v = R$.

Модданинг ҳар бир агрегат ҳолатидаги чин иссиқлик сифимлари ҳарорат кўтарилиши билан одатда ортади, лекин бир хил моддаларда минимумдан ўтади (сув учун 313 К да, симоб учун 373 К да минимум кузатилади), бу эса қиздириш натижасида юз бераётган структура ўтишларига боғлиқ бўлади. Элементар каттик жисмлар ва газларнинг изохор (лекин изобар эмас) иссиқлик сифими юкори ҳароратларда чегара кийматга эга бўлади (III. 1-расм). Агрегат ҳолат ёки кристалл модификация ўзгарган пайтда иссиқлик сифими кескин ўзгаради (III. 2-расм).

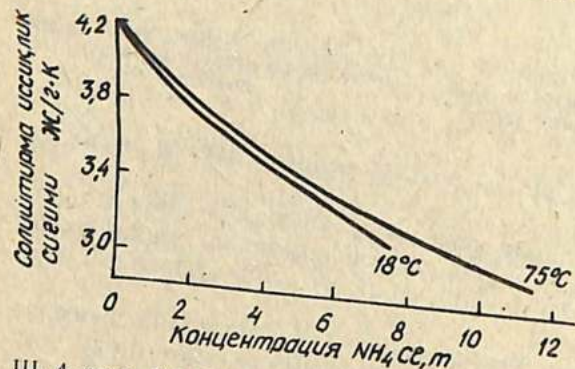
Чин мольлар (ёки солиштирма) иссиқлик сифимининг ҳароратга боғлиқлиги, одатда, $C = f(T)$ даражали каторлар билан ифодаланади. Улардан турли ҳароратлар оралигидаги ўртача иссиқлик сифимларини $\bar{C}_p = 1/(T_2 - T_1) \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$ тенглама бўйича

ҳисоблаш мумкин. Ҳар бир оралиқда ўртача иссиқлик сифимлари ўзгармас бўлади. Кирхгоф конуни (30-бет) бўйича ҳисоблашларда



III. 3-расм. Чин ва ўртача иссиқлик сиғимлари орасидаги муносабат.

кўпинча, шу модданинг суюқлиниш ҳароратига яқин ҳароратдаги иссиқлик сиғимидан кичик бўлади. Лекин юқори ҳароратларда газнинг иссиқлик сиғими каттик ва суюқ моддаларнинг иссиқлик сиғимларидан анча катта бўлиши мумкин. Бу боғланишлар III. 2-расмда этилен оксидининг иссиқлик сиғими мисолида кўрсатилган.



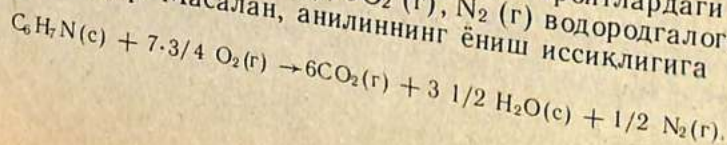
III. 4-расм. NH₄Cl эритмаси солиштирма иссиқлик сиғимининг концентрация ва ҳароратга боғлиқлиги.

бўйсунди. Эритмаларнинг иссиқлик сиғими ҳарорат кўтарилиши билан ортиб боради (III. 4-расмга қаранг).

III. 2. ИССИҚЛИК ЭФФЕКТЛАРИ

Мухим иссиқлик эффектларига стандарт ёниш ва ҳосил бўлиш иссиқликлари, эриш, нейтралланиш, кристаллогидрат ҳосил қилиш иссиқликлари қиради.

Стандарт ёниш иссиқлиги $\Delta H^0_{\text{ёниш}, 298}$ — 25°C да кислотарод иштирокида 1 моль модданинг ёниши натижасида чиқариладиган иссиқлик (кўпинча органик модда). Бу шароитлардаги ёниш маҳсулотлари CO₂ (г), H₂O (с), SO₂ (г), N₂ (г) водородгалогенлар ва бошқалардир. Масалан, анилиннинг ёниш иссиқлигига



чин ва ўртача иссиқлик сиғимлари ишлатилади. Бу эса ҳисобларни соддалаштиради. Чин ва ўртача иссиқлик сиғимлари орасидаги муносабат III. 3-расмда кўрсатилган.

Алоҳида модданинг суюқ ҳолатдаги иссиқлик сиғими кристалл ҳолатидан донмо катта ва ҳароратга боғлиқлиги нисбатан кам бўлади. Нормал кайнаш ҳароратига яқин ҳароратда газнинг иссиқлик сиғими суюқликниқидан анча кам ва, суюқликниқидан кичик бўлади. Лекин юқори ҳароратларда газнинг иссиқлик сиғими каттик ва суюқ моддаларнинг иссиқлик сиғимларидан анча катта бўлиши мумкин. Бу боғланишлар III. 2-расмда этилен оксидининг иссиқлик сиғими мисолида кўрсатилган.

Сувдаги эритмаларнинг иссиқлик сиғими, одатда, тоза сувнинг иссиқлик сиғимидан кичик бўлади, эритма концентрацияси ортган сари иссиқлик сиғими камаяди (III. 4-расм). Агар эритма сезиларсиз иссиқлик эффекти билан ҳосил бўлса, унинг иссиқлик сиғими аддитивлик қонунига таъсир қилмайди.

реакция энтальпиясининг ўзгариши тўғри келади. Ёниш иссиқликларини жуда катта аниқлик билан ($\pm 0,01\%$) калориметрик бомбаларда ўлчанади.

Стандарт ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H^0_{f, 298}$ (29-бетга қаранг) фақат баъзи ҳолатлардагина бевосита калориметрик ўлчаш билан аниқланиши мумкин. У, одатда, Гесс қонуни бўйича ёниш (органик моддалар) ёки эриш (анорганик моддалар) иссиқликларини ўлчаш асосида ҳисобланади.

Мисоллар.

1. Газсимон метаннинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқлаш. Метаннинг ёниш реакцияси: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(c)$. Гесс қонунига биноан:

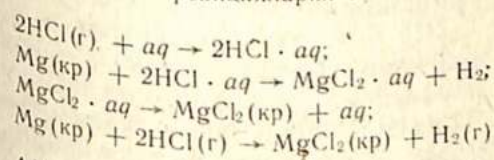
$$\Delta H_{\text{ёниш}} = \Delta H_{f, CO_2} + 2\Delta H_{f, H_2O(c)} - 2\Delta H_{f, O_2} - \Delta H_{f, CH_4}.$$

Бундан:

$$\Delta H_{f, CH_4} = \Delta H_{f, CO_2} + 2\Delta H_{f, H_2O(c)} - \Delta H_{\text{ёниш}}.$$

CO₂ ва H₂O (с) ларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги — тажрибада аниқланиши мумкин бўлган углерод ва водородларнинг ёниш иссиқлигидир.

II. MgCl₂ (кр.) нинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқлаш. Қуйидаги реакцияларни ёзамиз:



ΔH_1 — 2HCl(г) нинг сувда эриш энтальпияси;
 ΔH_2 — Mg нинг HCl нинг сувдаги эритмасида эриш энтальпияси;
 ΔH_3 — MgCl₂ нинг эритмадан кристалланиб чиқиш энтальпияси, унинг ишораси MgCl₂ (кр.) нинг сувда эриш иссиқлигига тесқаридир.

ΔH_4 — магний кристалларининг газсимон водород хлорид билан таъсирланиш энтальпияси.

Реакцияларнинг ва уларга мос келувчи иссиқлик эффектларининг йиғиндисини $\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ни беради.

Гесс қонуни бўйича:

$$\Delta H_4 = \Delta H_{f, MgCl_2} + \Delta H_{f, H_2} - \Delta H_{f, Mg} - 2\Delta H_{f, HCl}.$$

Бундан:

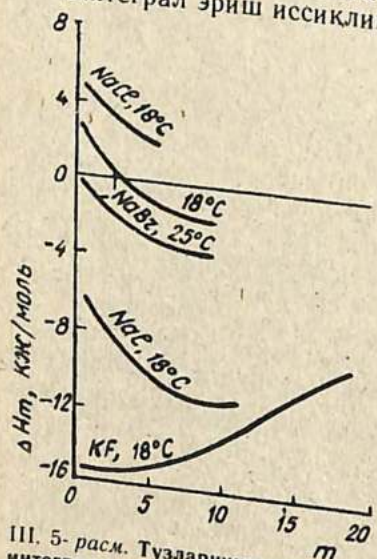
$$\Delta H_{f, MgCl_2} = \Delta H_4 + 2\Delta H_{f, HCl}.$$

HCl нинг ҳосил бўлиш иссиқлигини махсус калориметрик қурилмада (бомбада) аниқланади ($H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$). Оддий моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари нолга тенг.

Эриш иссиқлиги. Эриш ва суюлтириш иссиқликларининг бир неча хили мавжуд.

Интеграл эриш иссиқлиги ΔH_m деб 1 моль модда m концентрацияли эритма ҳосил қилувчи эритувчи массасида эритилаётганида чиқадиган (ютилаётган) иссиқликка айтилади. Эритилаётган модданинг ва эритувчининг табиатига боғлиқ равишда унинг қиймати 1 моль эритилган модда учун ўнлаб киложулларга етиши мумкин. Газларнинг эриш иссиқлиги уларнинг конденсатланиш иссиқлигига, бир хил қаттиқ моддаларнинг эриш иссиқлиги эса, уларнинг суюқланиш иссиқлигига яқин.

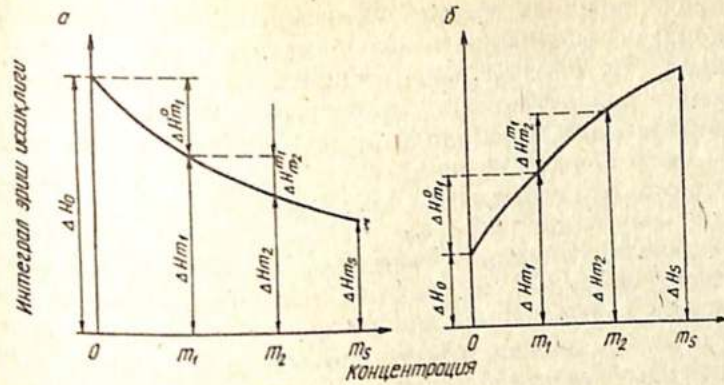
Қаттиқ моддаларнинг эриш иссиқлиги, шу қаторда ион кристалларнинг ҳам, кристалл панжаранинг бузилиши ва ҳосил бўлган заррачаларни эритма ҳажмига тарқатилиши туфайли ютилаётган иссиқлик ва ионларнинг эритувчи молекулалари билан сольватланиш натижасида чиқётган иссиқликдан (хусусий ҳолда — сув эритмаларида ионларнинг гидратланиши) ташкил топган бўлади. Бу эффектларнинг ҳар бири юзлаб ва минглаб кЖ/моль ларга эга бўлади. Уларнинг йиғиндиси бир неча йиғиндисининг ифодаси қўшилувчиларнинг қайси бири абсолют миқдор бўйича қатта эканлигига боғлиқ. Агар эритилаётган алоҳида модда молекулалардан тузилган бўлса, эритмада эса ионларга диссоциланса (минерал ва органик кислоталар, асослар), унда эриш иссиқлигига диссоциланиш иссиқлиги ҳам қиради.



III. 5-расм. Тузларнинг сувда эриш интеграл иссиқликларининг концентрация ва ҳароратга боғлиқлиги.

Улардан бирини топиш учун ΔH_m ни чексиз суюлтиришга экстраполяция қилинади ёки ΔH_m аниқланади. Иккинчиси ΔH_m ва тўйинган эритманинг суюлтириш иссиқликларидан ҳисобланади.

Чексиз суюлтирилган ($m \rightarrow 0$) ва тўйинган ($m \equiv S$ эрувчанлиги) ҳолларда интеграл эриш иссиқликлари алоҳида номланадилар: *биринчи* эриш иссиқлиги $\Delta H_{m \rightarrow 0} = \Delta H_0$ ва *тўлиқ* эриш иссиқлиги $\Delta H_{m=S} \equiv \Delta H_S$ (III. 6-расм). Уларнинг ҳеч бирини бевосита ўлчаш мумкин эмас.



III. 6-расм. Интеграл эриш ва суюлтириш иссиқликлари орасидаги муносабат.

Модда ўз эритмасига қўшилганда *оралиқ* эриш иссиқлиги $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ чиқади ёки ютилади (m_1 — эритманинг бошланғич, m_2 — охириги концентрациялари). Концентрация m_2 бўлгандаги интеграл эриш иссиқлиги

$$\Delta H_{m_2} = \frac{g_1 \Delta H_{m_1} + g_2 \Delta H_{m_1}^{m_2}}{g_1 + g_2} \quad (III.1)$$

га тенг бўлади, бу ерда g_1 ва g_2 — тоза эритувчида ва m_1 концентрацияли эритмада эритилган модданинг оғирликлари. Чеғаравий концентрацияли тегишли эритмаларга эритувчининг қўшилиши ҳам иссиқлик эффекти билан боради, чунки бунда зарраларо таъсирлар ўзгаради.

Қуйида суюлтириш иссиқликларининг бир-бирдан фарқи келтирилган: таркибида 1 моль эриган модда тутган m концентрацияли эритманинг чексиз суюлтирилишига $m \rightarrow 0$ мос келган иссиқликни *интеграл* суюлтириш иссиқлиги ΔH_m^0 ва таркибида 1 моль модда тутган m_2 концентрацияли эритмани m_1 гача ($m_2 > m_1$) суюлтириш *оралиқ* суюлтириш иссиқлиги $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ дейилади.

Суюлтириш иссиқликлари билан эриш иссиқликлари орасидаги муносабатлар

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_0 - \Delta H_m \quad (III.2)$$

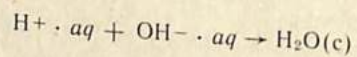
$$\Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2} \quad (III.3)$$

тенгламалар орқали ифодаланади. III.6-расмда юқорида айtilган иссиқлик эффектлари орасидаги муносабатнинг чизмаси кўрсатилган.

Хисоблашларда парциал (дифференциал) моляр эриш ва суюлтириш иссиқликлари ҳам ишлатилади, улар интеграл иссиқликлардан топилади. Концентрацияси m бўлган чексиз катта микдордаги эритмага 1 моль эритувчининг қўшилишига *парциал моляр суюлтириш иссиқлиги* $\lambda_{1,m}$ тўғри келади, m концентрацияли чексиз катта микдордаги эритмага 1 моль эриган модданинг қўшилишига эса *парциал моляр эриш иссиқлиги* $\lambda_{2,m}$ жавоб беради.

Жуда суюлтирилган эритмаларда $\lambda_{2,m}$ биринчи интеграл эриш иссиқлиги ΔH_0 билан мос келади. Концентрланган эритмаларда интеграл ва дифференциал эриш иссиқликлари, кўпинча, қиймати билангина эмас, балки ишораси билан ҳам фарк қилади. Энг ахамиятлиси тўйинган эритмадаги дифференциал эриш иссиқлиги $\lambda_{2,s}$ дир, у *охирги эриш иссиқлиги* деб аталади. $\lambda_{2,s}$ белгиси каттик жисмлар ва газлар эрувчанлигининг хароратга боғлиқлигини кўрсатади.

Нейтралланиш иссиқлиги. 1 моль хар қандай бир асосли кучли кислотанинг (HCl, HNO₃ ва бошқалар) кучли асослар (NaOH, KOH ва бошқалар) билан нейтралланиш реакцияси етарли даражада суюлтирилган сувли эритмаларда деярли бир хил экзотермик иссиқлик эффекти билан боради (298 K да — 55,900 дан 291 K да — 57,363 кЖ/моль дан оз фаркланади). Бу иссиқлик эффекти гидратланган водород ионлари* ва гидроксилдан суюк сув ҳосил бўлиш реакциясига мос келади:



HCl ва NaOH лар ўртасида суюлтирилган-сувли эритмаларда борувчи реакцияни $Na^+ \cdot aq + OH^- \cdot aq + H^+ \cdot aq + Cl^- \cdot aq \rightarrow Na^+ \cdot aq + Cl^- \cdot aq + H_2O(c)$ кўринишда ёзиш мумкин.

Бу реакция юқорида келтирилган водород ионлари ва гидроксилдан сув ҳосил бўлишига олиб келади, чунки $Na^+ \cdot aq$ ва $Cl^- \cdot aq$ ионлари ўзгармас кўринишда қолади.

Кучсиз кислотани кучли асос билан (ёки кучсиз асосни кучли кислота билан) нейтраллаш реакцияси кучсиз электролитнинг диссоциланиш иссиқлик эффекти $\Delta H_{дисс.}$ билан биргаликда кузатилади. Бу иссиқлик диссоциланишнинг эндотермик эффекти билан ионлар гидратланишининг экзотермик эффектларидан ташкил топади. Бу икки иссиқлик эффектларининг йиғиндиси электролитларнинг табиатига боғлиқ равишда ҳам ишораси, ҳам қиймати билан фарк қилади. Шунинг натижасида нейтралланиш иссиқлиги сувнинг ионларидан ҳосил бўлиш реакцияси иссиқлигидан фаркланади (HCN нинг NaOH билан нейтралланиш иссиқлиги — 10, 290 кЖ/моль, H₃PO₄ нинг KOH билан нейтралланиш иссиқлиги — 63,850 кЖ/моль га тенг). Диссоциланиш

*Сувли эритмада водород иони, яъни протон гидроксонийнинг гидратланган ионлари H₃O⁺·aq кўринишида ёки бошқа комплекслар кўринишида бўлади. Протоннинг сув эритмасидаги аниқ ҳолати маълум эмас.

иссиқлиги куйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$\Delta H_{дисс.} = \Delta H_{кучсиз} - \Delta H_{кучли}$$

Сувсиз тузнинг кристалланган сув билан таъсири натижасида ажралиб чикувчи иссиқликка *кристаллогидратларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги* деб айтилади. У сувсиз туз ва кристаллогидратларнинг интеграл эриш иссиқликларидан топилади, бунда иккала ҳолда ҳам ҳосил бўлаётган эритмаларнинг концентрациялари тенг бўлиши учун олинаётган сувнинг микдорини ҳисоблаш керак.

Кўпгина бошқа иссиқлик эффектлари ҳам маълум: полиморф ва агрегат ўзгариш иссиқликлари (IV бобга қаранг), сув эритмаларида ионларнинг ҳосил бўлиши, газларнинг ионланиши, боғларнинг узилиши ва газсимон ҳолатдаги молекулаларнинг диссоциланиши, адсорбция иссиқликлари ва бошқалар.

III.3. КАЛОРИМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

Калориметрлар ва уларнинг қўлланилиши

Иссиқлик эффектлари калориметрлар (ёки калориметрик системалар) ёрдамида ўлчанади. Калориметрик система бу устки қобигга эга бўлган реактордир. Калориметрик системаларда куйидаги икки ҳолат фаркланади: қобиг реактор билан ташки мухит орасида иссиқлик алмашилиши ҳолатининг олдини олади (ташки мухитдан ажратилган система) ёки иссиқлик алмашилишини ҳисобга олиш жараёнини осонлаштиради (ёпик система).

Реакторда жойлашган моддалар энтальпиясининг ўзгариши реактор хароратини кўтаради ёки пасайтиради. Хароратнинг ўзгариши ΔT махсус асбоб ёрдамида қайд этилади. ΔT ни калориметрик системанинг ўртача иссиқлик сифими C_k га кўпайтириб, ΔH катталиқ топилади. Аксинча, реакторга аниқ бир микдордаги иссиқлик юбориб, реакторнинг иссиқлик сифими C_k ни ҳам аниқлаш мумкин. ΔT оралик қанчалик кичик бўлишига ва қанчалик аниқ ўлчанишига қараб, ΔH ва C_k катталиқлар берилган хароратларга шунчалик мос келади.

Калориметрлар, одатда, ўзгармас ва ўзгарувчан хароратли бўлади. Ўзгармас хароратни калориметр қобигида суюкланувчан каттик жисмлар («муз» калориметрлари деб ҳам аталади) ёки буғланувчан суюклик сақланади. Тажриба давомида бундай калориметрда харорат ўзгармас қолади, чунки системага берилган сарфланади. Иссиқлик модданинг агрегат ҳолатини ўзгартиришга модда микдорига қараб фикр юритилади.

Ўзгарувчан хароратли калориметрларда ўлчовлар асосан икки хил усулда олиб борилиши мумкин: *адиабатик усул* — тажриба давомида устки қобикнинг харорати шундай ўзгартирилиши керакки, бунда у исталган дақиқада

реакторнинг хароратига мос-келиши керак; бу ҳолатда иссиқлик алмашиш бўлмайди, демак, реактор ташки муҳитдан тўлиқ ажратилган система ҳисобланади; бундай калориметрлар кичик иссиқлик эффектларини ёки секин боровчи жараёнларнинг иссиқлик эффектларини ўлчаш учун қўлланилади;

диатермик усул — реактор изотермик устки кобик билан иссиқлик алмашади (реактор — ёпик система); устки кобикда нисбатан катта солиштирма иссиқлик сифмига эга бўлган катта микдордаги сув бўлади ва шу сабабли харорат ўзгармас бўлиб туради; иссиқлик алмашиши махсус усуллар ёрдамида ҳисобга олинади.

Иссиқлик сифимларини, эриш, суюлтириш, нейтраллаш иссиқликлари, агрегат ҳолатларнинг ўзгариши ва ёнишни ўлчашда, одатда, худди шу хилдаги калориметрлар қўлланилади. Ёниш иссиқлигини ўлчаш учун реакциялар махсус калориметрик қурилмада (ўзгармас ҳажмда) олиб борилади.

Калориметрик системанинг иссиқлик сифимини ўлчаш

Калориметрик системанинг иссиқлик сифими C_k деб, уни бир градус иситиш учун талаб қилинган иссиқлик микдорига айтилади:

$$C_k = \Delta H / \Delta T \quad (III.4)$$

Агар иссиқлик эффектини ўлчаш жараёнида бир неча фоизни ташкил этган хатоликка йўл қўйилса, C_k калориметрик суюқликнинг ва унга тегиб турган калориметр қисмларининг иссиқлик сифимлари йиғиндиси сифатида ҳисобланиши мумкин: шиша идиш, аралаштиргич, термометр ва бошқалар. Буларнинг ҳар бири учун иссиқлик сифими тегишли солиштирма иссиқлик ва масса кўпайтмаси $c_p \cdot m_i$ га тенг, шунинг учун:

$$C_k = \sum c_p \cdot m_i \quad (III.5)$$

Симоб билан шиша бир-бирига яқин ҳажмий солиштирма иссиқлик сифимларига эга бўлганлиги учун (1,966 ва 1,883 Ж/см³·К), термометрнинг иссиқлик сифими унинг калориметрик суюқликка тушаётган ҳажмини ўртача иссиқлик сифими 1,925 Ж/см³·К га кўпайтириш билан ҳисобланади. Термометрнинг суюқликка тушириладиган ҳажми ўлчов цилиндрида топилади. Термометрнинг иссиқлик сифимини аниқлаётгандаги нисбий хатолик бир неча фоизни ташкил қилади, лекин унинг C_k га қўшган ҳиссаси оз бўлади. Материалларнинг солиштирма иссиқлик сифимлари 1-иловада берилган.

Жуда ҳам юқори аниқликдаги ўлчашларда C_k алоҳида тажрибалар орқали топилади. Электр иситгич ёрдамида ёки иссиқлик эффекти аниқ бўлган реакцияни олиб бориш билан

калориметрга аниқ микдордаги иссиқлик киритилади. Стандарт сифатида калий хлориднинг эриш иссиқликларидан фойдаланилади. Ўлчашларнинг тўғрилиги, аввал кўрсатилганидек (14-бет), уларни тубдан фаркланувчи усулда олиб борилиши билан тасдиқланади. Юқорида кўрсатилган C_k ни аниқлаш усуллари ҳам худди шундайдир.

Тажрибани тайёрлаш

1. Калориметрнинг ҳамма қисмлари 0,2% аниқликгача тортилади ва C_k ҳисобланади (тажрибада C_k аниқланаётганда факат шиша идиш тортилади).

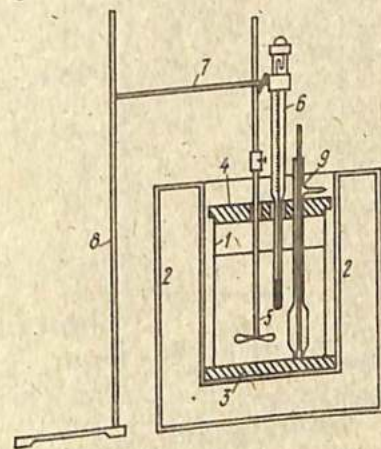
2. Худди шу аниқлик билан реактордаги суюқликни ёки эритма ва реакторга киритилаётган таъсирлашувчи моддалар идишлари билан бирга тортилади.

3. Бекманнинг метастатик* термометридаги (89-бетга қаранг) симобнинг сатҳи калориметрик суюқликка туширилган термометр шкаласининг ўрта қисмида бўлиши керак (экзотермик жараёнларда симоб сатҳининг шкаладан пастда, эндотермик жараёнларда эса — ундан юқорида ўрнатилиши мақсадга мувофиқдир. Термистор** билан ўлчашда термистор кўприги баланслаштирилади (А иловага қаранг).

4. Асбоб III.7-расмда кўрсатилганидек йиғилади. Агар системанинг иссиқлик сифими тажрибада аниқланса, идишга иситгич киритилади ва уни ўзгармас ток манбаига занжирдан ажратган ҳолатда уланади. Қопкок орқали таъсирлашувчи моддалар солинган идишчалар, термометр ва аралаштиргич киритилади.

5. Калориметрик суюқлик ва кобик учун талаб қилинган хароратлар ўрнатилади (кобик харорати калориметрик суюқликнинг хароратидан экзотермик жараёнларда +2°C ва эндотермик жараёнларда -2°C дан кўп фарк қилмаслиги керак).

6. Аралаштиргич қўл билан айлантириб кўрилади, унинг калориметрнинг бошқа қисмларига тегаётганлигига ишонч ҳосил



III. 7 - расм. Изотермик устки қаватли калориметр:

1 — калориметрик идиш; 2 — изотермик устки қават; 3 — тагига қўйилган мослама; 4 — қопкок; 5 — аралаштиргич; 6 — Бекман термометри; 7 — ушлағич қўлча; 8 — штатив; 9 — кислота учун пипетка.

*Таржимонлардан: метастатик — статик (ўзгармас) ҳолатга яқин бўлиш ва берилган шароитларда бир ҳолатда узок мавжуд бўла олиш.
**Яримўтказгич қаршиликлар бўлиб, хароратни ўлчашга ва бир текис ушлаб туришга мўлжалланган.

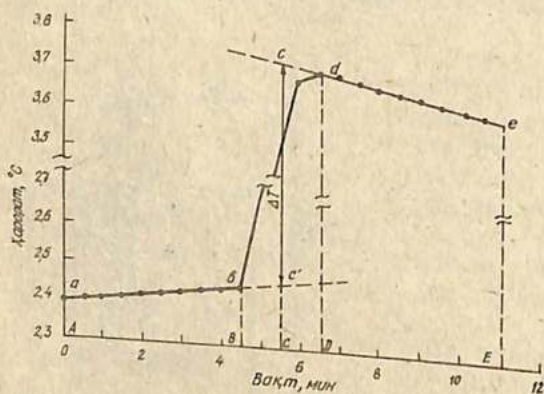
килингач мотор киска вақтга уланади, сўнгра яна текшириб кўрилади.

7. Реостат ёрдамида аралаштириш тезлиги меъёрига етказилади; ҳар қандай ўрнатилган тезлик бутун тажриба давомида бир хил бўлиши керак.

Тажрибани ўтказиш ва ҳароратнинг ўзгаришини аниқлаш

Тажриба давомида жараён иссиқлиги ва муҳитнинг устки қобик билан иссиқлик алмашилиши, шунингдек, аралаштириш даврида исиши ҳисобига калориметрик системанинг ҳарорати ўзгариб туради. Шундай қилиб, ҳарорат ўзгаришининг ўлчанган ΔT қиймати ўрганилаётган жараённинг ҳақиқий ΔT қийматидан фарқ қилади.

Иссиқлик алмашилишининг бориши ҳар бир тажриба давомида вақт ўтиши билан ҳароратнинг ўзгаришини кузатиш орқали аниқланади. Иссиқлик алмашилишига тузатиш аналитик йўл билан ёки қуйида келтирилган Ланге — Мишченконинг чизма усули ёрдамида киритилади. 20 минутдан ортиқ давом этмайдиган тажрибалар учун иккинчи усул қўлланса мақсадга мувофиқ бўлади.



Ҳамма тажриба уч давра бўлинади (III.8-расм): 5 (!) минутдан кам давом этмайдиган бошланғич давр; реакция тезлигига ва аралаштириш тезлигига боғлиқ бўлган асосий давр; 5 (!) минутдан кам давом этмайдиган охири давр.

Ҳарорат ўзгаришининг вақтга боғлиқлиги чизмаси келтирилади ва ҳар 30 секунд (с) да термометр (термистор) нинг кўрсатиши ёзиб

III. 8- расм. ΔT ни чизма усулида топиш.

ни олиш учун аралаштиргич ҳаракатга келтирилади ва ҳар 30 секунд (с) да термометр (термистор) нинг кўрсатиши ёзиб

Бошланғич давр ҳарорати ўзгармас бўлиб қолганда ва реактор билан устки қобиклар ҳароратларидаги фарқ ўзгарилиши керак). Ҳарорат бир хил бўлиб турганида 10 марта ўлчаш ўтказилади. 11-ўлчаш билан реакция бошлаб юборилади (масалан, суюқликлар аралаштирилади) ёки иситгич ток манбаига уланади. Буларни амалга ошираётганда ҳароратни қайд этиш вақти ўтказиб юборилиши мумкин. Ўтказилган вақт белгилаб

қўйилади, кейинги ёзув эса вақт келганда қилинади. Ҳарорат тез ўзгараётган даврда, уни $0,01^\circ$ аниқликкача ёзиб борилади.

Агар ўрганилаётган жараён экзотермик бўлса ҳарорат тез кўтарилади, сўнгра аста-секин ҳароратнинг бир текис ўзгариши ўрнатилади. Бу охири даврнинг бошланишини кўрсатади. Охири даврда ҳарорат яна 5 минут давомида ўлчанади. Агар ўрганилаётган жараён тугагандан сўнг ҳам устки қобикнинг ҳарорати реакторниқидан юқори бўлса, охири даврда ҳарорат (бошланғич даврга нисбатан кичик тезлик билан) орта бошлайди. Мабодо, аксинча, реакторнинг ҳарорати устки қобикниқидан ошиб кетса, охири даврда ҳарорат камаяди.

Чизмада 1—2 мм $0,01^\circ\text{C}$ га мос келиши керак (III.8-расмга қараң). Ҳароратлар ўқида узилиш қилиш мумкин. III.8-расмда ўлчаш b нуктага мос келган дақиқада бошланган. Агар реакторда иссиқлик эффекти вужудга келмаса, ab тўғри чизик бўйлаб ҳароратнинг ортиши давом этар эди.

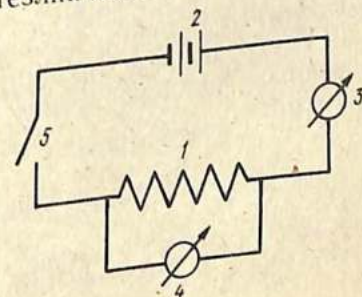
d нуктада охири давр бошланиб, ҳарорат тўғри чизик бўйича камаё бошлайди. Асосий даврнинг биринчи ярмида тўғри чизикнинг ётиқлиги дастлабки даврнинг иссиқлик узатилиши қонунига, иккинчи ярмида эса охири давр қонунига жавоб беради, деб ҳисобланади. Шунинг учун ab ва de тўғри чизиклар c ва c' нукталарда асосий даврнинг ўртасидан ўтказилган вертикал билан кесишгунча давом эттирилади. Шундай йўл билан иссиқлик алмашилиш натижасида йўқотилган катталиқ ΔT га қўшилади (c нукта d нуктадан юқорида), ва иссиқлик алмашилиш ва аралаштириш ҳисобига қиздирилган катталиқ айириб олинади (c' нукта b нуктадан юқорида). Шу йўл билан $\Delta T = cc'$ топилади.

III. 4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Суюқликнинг иссиқлик сифимини ўлчаш

Калориметрик суюқликнинг иссиқлик сифимини ўлчашда электр иситгичдан фойдаланилади (III.9-расм). Бу мақсадда пластмасса пластинка ёки цилиндрга ўралган изоляцияланган константан сими ишлатган қулайдир. Иситгичнинг қаршилиги суюқлик ҳароратининг $0,2—0,3^\circ\text{C}/\text{мин}$ тезлик билан ошиб бориши-ни таъминлаши керак.

Ток манбаи сифатида каттагина сифимга эга бўлган аккумулятор батареяси ёки муаллақ кучланишли ток тўғрилагич (выпрямитель) хизмат қилади. Қиздиргичдаги кучла-



III. 9- расм. Системанинг иссиқлик сифимини ўлчаш учун мўлжалланган электр схемаси:
1 — иситгич; 2 — ўзгармас ток манбаи; 3 — амперметр;
4 — вольтметр; 5 — қалит.

нишининг пасайиши U юкори каршиликка эга бўлган вольтметр (яхшиси рақамли вольтметр) да, ток кучи I эса кўзгу шкалалик амперметрда ўлчанади. Агар вольтметрнинг каршилиги иситгич ва уланган симлар каршилигига нисбатан катта бўлмаса, иситгич оркали $I = I_A - U/R_B$ ток ўтади, бу ерда I_A ва U — амперметр (А) ва вольтметрнинг (В) кўрсатишлари; R_B — вольтметр каршилиги. Қиздириш вақти секундомер ёрдамида 1 с гача аниқликда ўлчанади.

Жоуль — Ленц қонуни бўйича системага берилган исиклик $\Delta H = IUt$ га тенг, бу ерда t — киздириш вақти (200—300 с). Барча ўлчашларда қиздириш вақти бир хил бўлиши керак. Тажибадан мақсад калориметрнинг сув сонини ва ўрганилаётган суюкликнинг исиклик сифимини топиш. Калориметрнинг суюклик бўлмаган ҳолдаги барча қисмларининг исиклик сифими га сув сони — C_c дейилади.

Сув сонини аниқлаш учун реакторга суви билан тортилган қолбадан 500 см³ микдорида дистилланган сув олинади. Реактордаги сув массаси қолбанинг ва қолба билан сувнинг массалари фарқи тарикасида аниқланади.

Бошланғич давр тугагач ҳароратни 11 марта ўлчаш билан ток манбаини ва секундомерни бир вақтнинг ўзида ёкилади. Ҳарорат 0,5—0,6° га кўтарилганда улар яна бир вақтнинг ўзида ўчирилади. Асосий давр давомида термометрнинг кўрсатишини ёзиб бориш давом эттирилади ва бир неча марта амперметр ва вольтметрларнинг кўрсатишлари текширилади. Асосий даврнинг давомийлиги (системанинг инерцияси натижасида) одатда токни иситгичдан ўтказиш вақтидан кўп бўлади. Охириги даврда термометрнинг кўрсатишларини 10—11 марта ўлчанганда ҳам бир текис ўзгарувчи қийматлар олинмагунча тўхтатилмайди.

Калориметрик системанинг сув билан биргаликдаги исиклик сифимини

$$C_{k,c} = \Delta H_c / \Delta T_c = I_c U_c t_c / \Delta T_c \quad (III.6)$$

аниқлаб,

$$C_c = C_{k,c} - c_{p,H_2O} g_{H_2O} \quad (III.7)$$

тенгламадан сув сони топилади, бу ерда c_{p,H_2O} ва g_{H_2O} тажиба ҳароратидаги сувнинг изобар солиштирма исиклик сифими (II иловага қаранг) ва сувнинг массаси.

Реакторда сув текширилаётган эритманинг (суюкликнинг) тортилган микдори билан (500 см³) алмаштирилади. Ўлчашни такрорлаб,

$$C_{k,суюк} = \Delta H_{суюк} / \Delta T_{суюк} = I_{суюк} U_{суюк} t_{суюк} / \Delta T_{суюк} \quad (III.8)$$

$$c_{p,суюк} = (C_{k,суюк} - C_c) / g_{суюк} \quad (III.9)$$

бу ерда $C_{k,суюк}$ — калориметрнинг текширилаётган суюклик билан биргаликдаги исиклик сифими; $g_{суюк}$ ва $c_{p,суюк}$ — унинг массаси ва изобар солиштирма исиклик сифими.

Реакторнинг аввалги тажибада ўлчанган ҳароратидан бошлаб ҳар бир аниқлаш 2—3 марта такрорланади. Солиштирма исиклик сифимининг қийматини $J/g \cdot K$ да ифодаланади.

Тузнинг сувда эриш интеграл исиклигини ўлчаш

Реактор тортилган (500 г) дистилланган сув билан тўлдирилади. Пробиркага, m концентрацияли эритма олиш учун курук, яхшилаб майдаланган тузнинг тортилган микдори солинади. Пробирка калориметр қопқоғига шундай маҳкамланадики, бунда суюклик сатҳи туз сатҳидан юкори бўлсин. Туз 10—15 мин давомида сув ҳароратини ўзига қабул қилади. Ҳароратнинг ҳисоби бошланади. 11-марта ўлчангандан сўнг пробирка чиқариб олинади ва туз сувга ташланади. Бўш пробиркани қайта тортиш билан тузнинг аниқ массаси аниқланади. Бўш пробирка эритмага туширилмайди, шунинг учун C_k (III.5) тенглама ёрдамида ҳисобланаётганда унинг исиклик сифими назарга олинмайди.

Интеграл эриш исиклиги

$$\Delta H_m = C_k \Delta T M / g \quad (III.10)$$

га тенг, бу ерда M — тузнинг молекуляр массаси; g — тузнинг тортилган микдори.

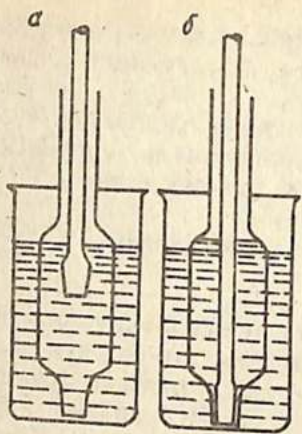
Агар тузнинг иккинчи ва ундан кейинги тортилган микдорини тоза сувга эмас, балки эритмага солинса, (III.10) тенглама ёрдамида ҳисобланган эриш исиклиги оралик эриш исиклиги бўлади (53-бет). Оралик эриш исиклигидан (III.1) тенглама ёрдамида интеграл эриш исиклиги ҳисобланади. ΔH_m исикликни 2—3 ўлчашлардан олинган натижаларнинг ўртача микдори сифатида аниқланади ва $J/моль$ ларда ифодаланади.

Кристаллогидратларнинг ҳосил бўлиш исиклигини ўлчаш

Сувсиз туз ва кристаллогидратнинг интеграл эриш исиклиги ўлчанади, сўнгра Гесс қонуни бўйича кристаллогидратнинг ҳосил бўлиш исиклиги ҳисобланади (28-бет). Сувсиз туз ва кристаллогидратнинг ўлчанган микдори шундай танлаб олинадики, ҳосил бўлаётган эритмаларда тузнинг концентрациялари бир хил бўлиши керак. Сувсиз туз намланиб қолмаслиги учун у солинган идишнинг усти пўкак тикин билан беркитилиши керак.

Нейтраллаш исиклигини ўлчаш

Кислотанинг ишқор билан нейтраллаш солиштирма (1 г кислота эритмаси учун) ва моляр (1 моль кислота учун) исикликлари аниқланади.



III. 10- расм. Пипеткани кислота билан тўлдириш:

a — пипетка очик; б — пипетка тўлдирилган.

Ишқор стехиометрик микдорга нисбатан кўпроқ олинди. 100 см³ микдордаги 10 % ли NaOH эритмасини ўлчов қолбасида 500 см³ гача суюлтириш билан тайёрланади. Калориметрдаги ишқор эритмасининг массаси калориметрик станкани бўш ва тўлдирилган ҳолатида 0,1 г аниқликгача

тортиш билан топилади. Пипеткани тўлдириш учун унинг очик шлифланган томонини кислота солинган тор стаканга туширамиз (III.10-расм). Пипетканинг шлифланган учи шлифланган шиша таёқча билан ёпилади. Пипетка учи сув билан тозалаб ювилади ва куригунча артилади. (Пипетканинг учини ёпган ҳолда юқори тарафдан ҳам кислотани куйиш мумкин). Пипетканинг кенг қисми тўла бўлиши керак. Кислота массаси g_{HA} массалар фарқи бўйича топилади (0,05 г гача аниқликда). Пипеткани калориметрик суюкликка (ишқор эритмасига) туширилади.

Асосий даврнинг бошланишида шиша таёқча кўтарилиб, пипетканинг учи очилади. Калориметрдаги пипетка бир неча марта кўтарилади ва туширилади, бундай қилишдан мақсад унинг ичидаги кислота тўлик оқиб чиқиши ва пипетканинг ишқор билан ювилишини таъминлашдир, сўнгра пипетка таёқча билан ёпилади ва эритмада қолдирилади. Агар тажрибада фақат шиша таёқчани кўтариш билан каноатланилса, кислотанинг бир қисми ишқорга оқиб тушади, пипеткага эса, туташтирилган идишлар қонунига кўра, маълум микдордаги ишқор кириб қолади ва бу тўлик нейтраллаш учун етмай қолиши мумкин. Тажриба бузилади.

Кислота эритмасини асос эритмасига куйганда ажраладиган нейтралланиш иссиқлигидан ташқари, умумий иссиқлик эффектига кислотани ишқор билан ва ишқорни кислота билан суюлтириш иссиқликлари ҳам қиради. Ишқор ҳажми катта бўлганлиги ва унга кислота куйилганида кам ўзгарганлиги учун, ишқорни кислота билан суюлтириш иссиқлигини жуда кичик деб, уни ҳисобга олмасам бўлади. Ақсинча, кислотани ишқор билан суюлтириш иссиқлиги нейтраллаш иссиқлигининг 10% ини ташкил қилиши мумкин ва шунинг учун ҳам уни ҳисобга олиш керак.

Суюлтириш иссиқлиги $\Delta H_{суюл.}$ кислота эритмасини (нейтраллашда олинган микдордагидек) тоза сувга (сув ва ишқор ҳажми тенг бўлади) куйиш билан аниқланади. Хлорид кислотани суюлтириш реакцияси экзотермик бўлгани учун, суюлтириш иссиқлигини умумий нейтралланиш иссиқлигидан айириб ташлаш лозим.

Солиштирма нейтралланиш иссиқлигини

$$\Delta h = \frac{\Delta H_k - \Delta H_{суюлт.}}{g_{HA}} \quad (III.11)$$

тенгламадан ҳисоблаймиз, бу ерда $\Delta H_k = C_k \Delta T$ — ўлчанган аралаштириш иссиқлиги.

C_k иссиқлик сифимни (III.5) тенгламадан ҳисобланади ёки ўлчанади (56-бетга қаранг). 1 моль кислотанинг нейтралланиш иссиқлиги

$$\Delta H = \Delta h \frac{100M}{p} \quad (III.12)$$

га тенг, бу ерда p — эритмадаги кислота микдори [(масса) %]; M — кислотанинг моляр массаси, ёки

$$\Delta H = \frac{\Delta H_k - \Delta H_{суюлт.}}{v_{сHA}} \quad (III.13)$$

бу ерда v ва c_{HA} — кислота ҳажми ва моляр концентрацияси. Хлорид кислота нейтралланаётганда унинг зичлиги сувникидан 10% гача юқори бўлади, суюлтириш иссиқлиги $\Delta H_{суюлт.}$ эса ΔH_k нинг 4—10% ини ташкил қилади, шунинг учун (III.13) ифодани тахминан

$$\Delta H \approx \frac{\Delta H_k}{g_{HA} c_{HA}} \quad (III.14)$$

кўринишда ёзиш мумкин.

Бундай соддалаштириш натижасида келиб чиққан хато 6% дан ошмайди.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

(III.8) тенгламага биноан ўрганилаётган суюклик куйилган калориметрик системанинг иссиқлик сифимини ўлчашдаги максимал нисбий хато

$$\frac{\Delta C_{к. суюк.}}{C_{к. суюк.}} = \frac{\Delta J_{суюк.}}{J_{суюк.}} + \frac{\Delta U_{суюк.}}{U_{суюк.}} + \frac{\Delta t_{суюк.}}{t_{суюк.}} + \frac{2(\Delta T)'}{\Delta T_{суюк.}}$$

тенглама ёрдамида баҳоланади, бу ерда $(\Delta T)'$ — термометр кўрсатишлари ҳисобининг аниқлиги. Сув ва эритмани тортишдаги хатолик нисбатан кам бўлгани учун, уни ҳисобга олмасдан ва калориметрга солинган сувнинг иссиқлик сифимини ишончли деб ҳисоблаб, суюкликнинг солиштирма иссиқлик сифимини ўлчашдаги максимал хатоликни куйидаги

$$\frac{\Delta C_{р. суюк.}}{\Delta C_{р. суюк.}} = \frac{\Delta C_{к. суюк.} + \Delta C_{сув}}{C_{к. суюк.} - C_{сув}}$$

тенглама ёрдамида баҳолаш мумкин, бу ерда $\Delta C_{к. суюк}$ ва $C_{суб}$ — калориметрнинг суюклик билан $\Delta C_{к. суюк}$ ва $C_{суб}$ аниқлашдаги мутлақ хато ва сув сони ($\Delta C_{суб}/C_{суб} \approx \Delta C_{к. суюк}/C_{к. суюк}$).

Интеграл эриш иссиқлиги ёки нейтралланиш иссиқлигини ўлчашдаги хатолик:

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{\Delta C_{к. суюк}}{C_{к. суюк}} + \frac{2(\Delta T)}{\Delta T} + \frac{2\Delta g}{g}$$

бу ерда g — туз ёки кислота массаси.

Техник тарозидида тортилганда $\pm 0,02$ г, Бекман термометри бўйича бевосита ҳисоблар килинганда эса $\pm 0,003^\circ\text{C}$ хатоликка йўл қўйилади. ΔT ни аниқлашда чизмалардан фойдаланиш бу аниқликни пасайтиради, шунинг учун ҳисобларда $\pm 0,005^\circ\text{C}$ қийматни олиш керак. Ўлчанилаётган модданинг миқдори кам бўлиб, ҳароратнинг ўзгариши $0,5^\circ\text{C}$ дан ошмаган энг ноқулай ҳолда бу қийматдан келиб чиққан хатолик $2(\Delta T)/\Delta T = 2 \cdot 0,005/0,5 = 0,02$, яъни 2% бўлади. Бу шароитларда ΔT ва g ни ўлчайётганда ΔH га киритилаётган максимал хатолик $\sim 3\%$ ни ташкил қилади.

Системанинг иссиқлик сифими киритаётган хатоликни баҳолаш, C_k ни ўлчамасдан, калориметрик системанинг ҳамма қисмлари иссиқлик сифимларининг йиғиндиси сифатида олинганда, қийин бўлади. Асосий хатолик калориметрик суюклик билан иссиқлик мувозанатида бўлган системанинг чегараларини аниқ билиш мумкин эмаслигидан келиб чиқади. Тажрибада олинган натижалар асосида калориметрик система иссиқлик сифимининг нисбий хатоси, C_k ни ҳисоблаш билан аниқланган тақдирда 0,03 дан ошмайди, яъни $\sim 3\%$ ни ташкил қилади.

Шундай қилиб, ΔH ни ўлчашдаги максимал хато $\sim 6\%$ ни ташкил қилади. (III.14) тахминий тенглама бўйича ҳисобланганда бу хато янада кўпаяди.

Топшириқлар

1. Эритманинг иссиқлик сифимини аниқлаш.
2. Тузнинг интеграл эриш иссиқлигини аниқлаш.
3. Сувсиз туз ва сувдан кристаллогидратнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқлаш.
4. Кучли кислотанинг солиштирма ва тўлик нейтралланиш иссиқлигини аниқлаш.
5. Тузнинг сувда эриш иссиқликларининг изотермасини тузиш.
6. Электролитнинг гидратланиш иссиқлигини аниқлаш.
7. Охирги эриш иссиқлигини аниқлаш.
8. Турли m концентрацияларда парциал моляр эриш иссиқликларини топиш.
9. Оралиқ иссиқликлар асосида интеграл эриш иссиқлигини аниқлаш.
10. $c_p = f(m)$ чизмани тузиш.

Ҳисобот намунаси

1. Ҳарорат ... $^\circ\text{C}$.
2. Ўлчаш натижалари. Жадвал

Ўлчаш №	Бекман термометрининг кўрсатиши	Шкала бўлимларида амперметрининг кўрсатиши*	Шкала бўлимларида вольтметрининг кўрсатиши*	Секундомернинг кўрсатиши* мин ва с
	$\Delta T = \dots$	$J_{ур} = \dots$ $J_{ур} = \dots A$	$U_{ур} = \dots$ $U_{ур} = \dots B$	$t = \dots$ $t = \dots c$

3. Калориметрик системанинг иссиқлик сифимини ҳисоблаш*:

Системанинг қисмлари	Масса, г	Иссиқлик сифими	
		солиштирма, Ж/г.К	умумий, Ж/К
			$C_k = \dots Ж/К$

4. Чизмадан ΔT ни топиш.
5. Ўрганилаётган иссиқлик эффектини ёки иссиқлик сифимини ҳисоблаш.
6. Ўлчаш хатолигини баҳолаш.

III. 5. МАШҚЛАР

1. Калориметрга туширилган иситгич оркали 5 мин давомида 1 А куч ва 4 В кучланишга эга бўлган ток ўтказилган. Калориметрик системанинг ҳарорати $0,5^\circ\text{C}$ га ошган. Калориметрик системанинг умумий иссиқлик сифими қандай?

Жавоб: $C_k = 2400 Ж/К$.

2. 1,473 г NH_4Cl ни 528,5 г H_2O да эритилганда ҳароратнинг пасайиши $\Delta T = 0,174^\circ\text{C}$ ни ташкил қилди. Ҳосил бўлган эритманинг солиштирма иссиқлик сифими $c_p = 4,163 Ж/г.К$. Сув сони 181,2 Ж/К. NH_4Cl нинг интеграл эриш иссиқлигини аниқланг.

Жавоб: $\Delta H_m = -15,09 кЖ/моль$.

3. 14,88 г 16,7% ли HCl эритмасини ишқорнинг ортиқча миқдори билан нейтраллаганда калориметрнинг ҳарорати $1,86^\circ\text{C}$ га кўтарилди. Калориметрик системанинг умумий иссиқлик сифими 2218 Ж/К. Кислотани суюлтириш иссиқлиги $\Delta H_{суюлт.} = -314 Ж$. 1 г ва 1 моль кислотанинг нейтралланиш иссиқлигини топинг.

Жавоб: $\Delta h = -256 Ж/г$; $\Delta H = -55952 Ж/моль$.

4. 9,3413 г KCl 445,38 г H_2O да эриганда ҳарорат куйидагича ўзгарган:

* Суюкликнинг иссиқлик сифимини ўлчаш учун.
* Тузнинг сувдаги интеграл эриш иссиқлигини, кристаллогидратнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини ва нейтралланиш иссиқлигини ўлчаш учун.

Ўлчаш №	Бекман термометрининг кўрсатиши	Ўлчаш №	Бекман термометрининг кўрсатиши	Ўлчаш №	Бекман термометрининг кўрсатиши
1	3,620	9			
2	620	10	3,611	16	2,518
3	619		610	17	524
4	617	11	(туз солинади)	18	530
5	616	12	2,700	19	536
6	615	13	504	20	541
7	614	14	500	21	547
8	612	15	506	22	554
			512		

КСІ нинг сувдаги интеграл эриш иссиқлигини аниқланг. Ҳосил қилинган эритманинг солиштирма иссиқлик сифими $c_p=4,063$ Ж/г·К. Калориметрик идишнинг иссиқлик сифими (сув сони) 122,6 Ж/К.

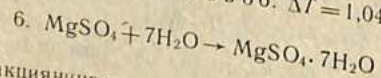
Ж а в о б: $\Delta T=1,155^\circ$; $\Delta H_m=17520$ Ж/моль.

5. 9,3754 г КСІ ни 446,55 г сувдаги солиштирма иссиқлик сифимини топиш учун эритмага туширилган иситгичдан 1,39 А кучга ва 9,65 В кучланишга эга бўлган ток 2 мин 33,3 с давомида ўтказилди. Калориметрик идишнинг иссиқлик сифими $C_D=122,80$ Ж/К. Тажриба давомида ҳарорат қуйидагича ўзгарган:

Ўлчаш №	Бекман термометрининг кўрсатиши	Ўлчаш №	Бекман термометрининг кўрсатиши	Ўлчаш №	Бекман термометрининг кўрсатиши
1	2,290	11			
2	291	12	2,441	19	3,323
3	293	13	—	20	320
4	294	14	2,854	21	316
5	296	15	3,060	22	311
6	297		267	23	308
7	298		(ўчирилади)	24	304
8	300	16	337	25	300
9	301	17	332	26	296
10	302	18	328		

Эритманинг солиштирма иссиқлик сифимини топинг.

Ж а в о б: $\Delta T=1,044^\circ\text{C}$; $c_p=4,050$ Ж/г·К.



реакциянинг иссиқлик эффектини топинг. $m=0,14$ моль/кг концентрацияда MgSO_4 учун интеграл эриш иссиқлиги $\Delta H_m=-84,935$ Ж/моль, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ учун $\Delta H_m=16,108$ Ж/моль.

Ж а в о б: $\Delta H=-101,044$ Ж/моль.

БИР ВА ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР

IV боб. ТҮЙИНГАН БУҒ БОСИМИ

IV.1. ҚАТТИҚ ЖИСМ — СУЮҚЛИК — БУҒ СИСТЕМАДАГИ МУВОЗАНАТ

Суюқлик ёки қаттиқ жисм билан мувозанатда турган буғга тўйинган буғ дейилади. Бирон модданинг тўйинган буғ босими унинг табиатига ва ҳароратига боғлиқ бўлиб, буғнинг ҳажмига, шунингдек бошқа газсимон аралашмалар босимига (агар улар шу суюқликда ёки қаттиқ жисмда қийин эрувчан бўлса) боғлиқ эмас (Рауль қонунига қаранг, ... -бет).

Суюқлик (ёки қаттиқ жисм) ва буғ орасидаги мувозанат динамик мувозанатдир: фазалар узлуксиз равишда заррачалар (атомлар, молекулалар) билан алмашилиб туради, бунда вақт бирлигида бир бирлик чегара сиртдан буғга канча заррача ўтса, шунчаси суюқликка қайтади.

Ҳарорат билан суюқликнинг тўйинган буғ босими ўртасидаги муносабатини келтириб чиқарамиз.

(II.17) тенглама асосида тўйинган буғнинг кимёвий потенциали

$$\mu_\delta = \mu_\delta^0 + RT \ln P_{\text{тўй}}$$

га тенг.

Мувозанат ҳолида тоза суюқликнинг ва унинг буғи кимёвий потенциаллари тенг [(II.19), (II.25) ва (II.26) тенгламаларга қаранг]:

$$\mu_\delta = \mu_c = \mu_c^0$$

Унда:

$$\mu_\delta = \mu_\delta^0 + RT \ln p_{\text{тўй}} = \mu_c^0; \mu_c^0 - \mu_\delta^0 = RT \ln p_{\text{тўй}}$$

Ўз навбатида, (II.34) тенгламага мувофиқ суюқлик ва буғларнинг стандарт кимёвий потенциалларининг фарқи конденсатланиш жараёнидаги изобар потенциалнинг ўзгаришига тенг

$$RT \ln p_{\text{тўй}} = \Delta G_{\text{конд}}^0$$

бундан:

$$R = \frac{d \ln p_{\text{тўй}}}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_{\text{конд}}^0}{T} \right)$$

(II.41) тенглама асосида

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_{\text{конд}}^0}{T} \right) = - \frac{\Delta H_{\text{конд}}^0}{T^2}; d \ln p_{\text{тўй}} / dT = - \Delta H_{\text{конд}}^0 / RT^2$$

бу ерда $\Delta H_{\text{квд}}^0$ — конденсатланиш (буғ ҳолатдан суюқ ҳолатга ўтиш) энтальпиясининг (иссиқлиги) ўзгариши.

Конденсатланиш иссиқлигини, мутлақ қиймати бўйича унга тенг бўлган, лекин қарама-қарши ишорали моляр *буғланиш иссиқлиги* $\Delta H_{\text{буғл}}$ билан ўзгартириб

$$d \ln p_{\text{тўй}} / dT = \Delta H_{\text{буғл}} / RT^2 \quad (IV.1a)$$

ни оламиз.

Худди шундай каттик модда тўйинган буғ босимининг хароратга боғлиқлиги ифодасини чиқариш мумкин:

$$d \ln p_{\text{тўй}} / dT = \Delta H_{\text{хайдаш}} / RT^2 \quad (IV.1b)$$

Бу тенгламага моляр буғланиш иссиқлиги ўрнига моляр *хайдаш* (каттик ҳолатдан буғ ҳолатига ўтиш) *иссиқлиги* $\Delta H_{\text{хайдаш}}$ (сублиматланиш — буғ ҳолатдан каттик ҳолатга ўтиш) киради.

(IV.1a) ёки (IV.1b) тенгламалар тўйинган буғ босимининг хароратга боғлиқлигини ифодалайди. Суюқликнинг қайнашида (ёки каттик жисмни буғ ҳолатига ўтишида) тўйинган буғ босими ташқи босимга тенг бўлади: шунинг учун шу тенгламаларнинг ўзи қайнаш (хайдаш) хароратининг ташқи босимга боғлиқлигини ифодалайди.

(IV.1a) ва (IV.1b) тенгламалар

$$\text{суюқлик} \rightleftharpoons \text{газ} \quad (a)$$

$$\text{кристалл} \rightleftharpoons \text{газ} \quad (б)$$

мувозанатларига тегишли.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни асосида олинган умумий-рок тенглама бу мувозанатлардан ташқари қуйидаги мувозанатларни ҳам ўз ичига олади:

$$\text{кристалл} \rightleftharpoons \text{суюқлик} \quad (в),$$

$$\text{кристалл (I хил)} \rightleftharpoons \text{кристалл (II хил)} \quad (г)$$

ва

$$dp/dT = \Delta H / T \Delta V \quad (IV.2)$$

кўринишига эга бўлади.

Бу тенглама кўрсатилган тўртта ўтишлардан ҳар бирининг хароратини ташқи босимга боғлиқлигини ифодалайди. Унда $\Delta V = V_2 - V_1$ мувозанат ҳолатидаги иккита модданинг моляр ҳажмлари фарқидир, масалан, (а), (б), (в) ёки (г).

V_2 ҳажми шундай ҳолатга тегишлики, бу ҳолатга ўтиш иссиқлик ютилиши билан кузатилади, яъни ΔH (Ж/моль) — ютилган иссиқлик.

(а) ва (б) ҳолатлардаги мувозанатларда ҳамиша $V_2 \gg V_1$ бўлади. Хона хароратида 1 моль сувнинг ҳажми $V_1 \approx 18 \text{ см}^3$, 1 моль сув буғининг ҳажми $V_2 > 24000 \text{ см}^3$. Шунинг учун (IV.2) ўрнига $dp/dT = \Delta H / TV_2$ дейиш мумкин.

Газни хоссаларига кўра идеал газга яқин деб ҳисоблаб, Менделеев — Клапейрон тенгламасига асосланиб, $V_2 = RT/p$ ни қиритамиз, бундан эса (IV.1a) ёки (IV.1b) тенгламалари келиб чиқади.

(IV.2) тенглама мувозанатнинг мавжуд тўртта хили учун қўлланилиши мумкин, лекин бу тенгламадаги V_2 ва V_1 ҳажмлар бир-бирига яқинроқ бўлган (в) ва (г) ҳолатларда фойдаланилади. (IV.1a), (IV.1b) ва (IV.2) тенгламаларга Клаузиус — Клапейрон тенгламалари дейилади.

Битта модда учун айни бир хароратдаги хайдаш иссиқлиги буғланиш ва суюқланиш иссиқликлари йиғиндисига тенг:

$$\Delta H_{\text{хайдаш}} = \Delta H_{\text{буғл}} + \Delta H_{\text{суюқланиш}}$$

Буғланиш ва хайдаш иссиқликлари хароратга боғлиқ: харорат ортиши билан уларнинг иккаласи ҳам камаяди. Критик хароратда иссиқлик $\Delta H_{\text{буғл}} = 0$. Лекин критик хароратдан кескин фаркланувчи хароратларда $\Delta H_{\text{буғл}}$ нинг хароратга қараб ўзгариши унча катта эмас. Жуда катта бўлмаган хароратлар оралиғида $\Delta H_{\text{буғл}}$ ва $\Delta H_{\text{хайдаш}}$ ларни ўзгармас деб ҳисобласа бўлади.

$\Delta H_{\text{буғл}} = \text{const}$ деб ҳисоблаб, (IV.1a) тенгламани интегралласак

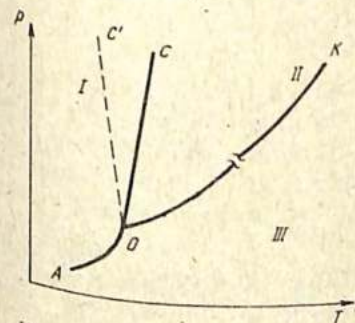
$$\lg p = -\Delta H_{\text{буғл}} / RT + \text{const} \quad (IV.3);$$

тенгламани келтириб чиқарамиз.

Унга кўпинча

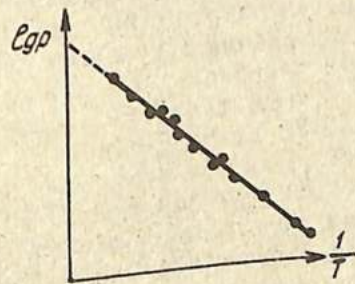
$$\lg p = A - B/T \quad (IV.3a)$$

кўриниш берилади, бу ерда $A = \text{const} / 2,303$; $B = \Delta H_{\text{буғл}} / 2,303R = \Delta H_{\text{буғл}} / 19,15$; $R = 8,314 \text{ Ж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$. (IV.1a) (IV.1b) ва (IV.2) тенгламалар билан ифодаланувчи муносабатлар IV.1-расмда келтирилган.



IV. 1-расм. Бир компонентли системанинг ҳолат диаграммаси:

I — кристалл; II — суюқ; III — буғ соҳалари. АО — хайдаш; ОК — буғланиш; ОС (ОС') — суюқланиш эгриси. О — уқламчи; К — критик нуқталар.



IV. 2-расм. $\lg p - 1/T$ координатларда тўйинган буғ босимининг хароратга боғлиқлиги.

ОК эгриси суюқланиш хароратидан бошланади ва критик хароратда (шунга мос равишда критик босимда) тугайди.

копкокга эга бўлган конуссимон қолбачалар 0,01 г аниқликкача тортилади. Агар қолбачалар кучланиш берилгунга қадар аввалдан тортилган бўлса, киздиришни тезлаштириш учун кучланишни 6—10 В га ошириш мумкин. Суюқлик жадал қайнай бошлаши билан кўпол (7) ва аниқ (8) реостатлар ёрдамида кучланиш 1-тажрибада берилган қийматгача камайтирилади.

Тахминан икки минутдан кейин, конденсатланаётган томчилар қолбага бир хил тезликда оқиб туша бошлаганда*, совутгич остидаги қолба аввалдан тортиб қўйилган қолбача билан алмаштирилади ва бир вақтнинг ўзида секундомер ҳам иш ҳолатига келтирилади. Конденсат 300 с давомида (аниқ!) йиғилади. Бу вақт ичида реостат (8) ёрдамида кучланишни созлаб турган ҳолда — вольтметр (9) ва амперметр (10) ларнинг кўрсатиши ёзиб борилади. 300 сек дан сўнг тортилган қолба биринчи (ёрдамчи) қолба билан алмаштирилади ва реостатлар (7 ва 8) ёрдамида кучланиш 2-тажрибадаги қийматга етгунча оширилади.

Тахминан 2 мин дан кейин, оширилган қувватда конденсатланаётган томчиларнинг оқиб тушиш тезлиги ўзгармас бўлиб қолганда, ёрдамчи қолба иккинчи (тортилган) қолба билан алмаштирилади, бир вақтнинг ўзида секундомер ҳам ишга солинади. 300 сек. давомида асбобларнинг кўрсатиши яна ёзиб олинади, конденсатланган томчилар эса йиғилади. Кейин тортилган қолба ёрдамчи қолба билан яна алмаштирилади ва шу захоти ток ўчирилади.

Ток ўчирилгач, конденсатланган томчилар йиғилган қолбалар 0,01 г аниқлик билан тортилади ва конденсатланган суюқлик қайнатига солиниб кейинги тажриба учун сақлаб қўйилади.

Илова. Тажриба охирида суюқликнинг сатхи иситгичдан 3 см юқорида бўлиши керак. Агар бирон сабабга кўра жуда кўп микдордаги суюқлик қайнаш жараёнида йўқолса, токни ўчириш ва тажрибани тўхтатиш лозим.

Бугланиш исиклигини (IV.5) тенглама ёрдамида ҳисобланади.

Ўлчаш ҳатоликларини баҳолаш

1. CCl_4 нинг буг босими натижаларидан олинган бугланиш исиклиги $\Delta H_{\text{буг}}$ Нисбий ҳатолик (IV.4) тенглама логарифмлангандан ва дифференциаллангандан сўнг:

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{\Delta T_1}{T_1} + \frac{\Delta T_2}{T_2} + \frac{\Delta T_2 + \Delta T_1}{T_2 - T_1} + \frac{\Delta p_1}{2,303 p_1 \lg p_1} + \frac{\Delta p_2}{2,303 p_2 \lg p_2}$$

* Точмиларнинг қолбага оқиб тушиш тезлиги ўзгармас бўлиб қолганини 20—30 томчининг оқиб тушиш вақтини 2 марта ўлчаб, уни бир хил эканидан билиш мумкин.

$T_1=313$ К бўлганда; $T_2=323$ К; $p_1=2,87 \cdot 10^4$ Па (216 мм симоб устуни); $p_2=4,22 \cdot 10^4$ Па (317 мм симоб устунида).

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{0,5}{313} + \frac{0,5}{323} + \frac{0,5+0,5}{10} + \frac{0,5 \cdot 133}{2,303 \cdot 2,87 \cdot 10^4 \cdot 4,458} + \frac{0,5 \cdot 133}{2,303 \cdot 4,22 \cdot 10^4 \cdot 4,626} = 0,0016 + 0,0015 + 0,1 + 0,0002 + 0,0002 \approx 0,1$$

Тенгламага кўра, ҳароратни ўлчаш аниқлиги $\pm 0,5^\circ$ бўлганда ҳатолик ҳароратлар оралиғи билан белгиланади ва $\pm 10\%$ га етади. Шунинг учун тажриба шароитларида $\Delta H_{\text{буг}}$ нинг ҳисобларини нисбатан катта ҳароратлар оралиғида, $40-50^\circ$ атрофида олиб бориш керак, бу эса ҳатолик 2—3% ни ташкил этишини таъминлайди. Бунда берилган ҳароратлар оралиғидаги ўртача бугланиш исиклиги олинади.

II. Бевосита ўлчашлардан олинган бугланиш исиклиги $\Delta H_{\text{буг}}$ Нисбий ҳатолик қуйидаги тенглама бўйича аниқланади:

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{\Delta J(U_1 + U_2) + \Delta U(J_1 + J_2)}{U_2 J_2 - U_1 J_1} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{4\Delta g}{g_2 - g_1}$$

Агар, масалан, ток кучи $\pm 0,01$ А; кучланиш $\pm 0,2$ В; вақт $\pm 0,2$ с ва масса $\pm 0,01$ г аниқликда ўлчанса, $U_1=35$ В; $J_1=1$ А; $U_2=45$ В, $J_2=1,5$ А; $g_1=5,0$ г ва $g_2=15,0$ г бўлганда, бугланиш исиклигини аниқлашдаги нисбий ҳатолик

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{0,01(35+45) + 0,2(1,0+1,5)}{45 \cdot 1,5 - 35 \cdot 1,0} + \frac{0,2}{300} + \frac{0,04}{15-5} = 0,045 (4,5\%)$$

Исикликнинг тарқалиш шароитларидаги фарк туфайли (иккита тажрибада X қийматларнинг тенг эмаслиги) ўлчаш ҳатолиги 10% гача етиши мумкин.

Топшириқлар

1. $p=f(t)$ чизмани чизиш.
2. $\lg p = \varphi(1/T)$ чизмани чизиш.
3. Клаузиус — Клапейрон тенгламасидан бугланиш исиклигини ҳисоблаш.
4. $\lg p = A - B/T$ тенгламани тузиш.
5. Суюқликнинг бугланиш исиклигини ўлчаш.

Ҳисобот намунаси

1. Буг босимининг ҳароратга боғлиқлиги: Атмосфера босими Рв, мм сим. уст...

Тажриба тартиби	t (термометр бўйича), °C	T, K	1/T · 10 ³	h ₁	h ₂	p	lg p

2. Буеланиш иссиқлигини ўлчаш

Тажриба натижалари	1-тажриба	2-тажриба
Шкала бўлинмалари бўйича вольтметрнинг кўрсатишлари		
Кучланиш U, В		
Шкала бўлинмалари бўйича амперметрнинг кўрсатиши		
Ток кучи J, А		
Қувват W=UJ, Вт		
Колбанинг конденсат билан биргаликдаги массаси, г		
Бўш колбанинг массаси, г		
Конденсатнинг массаси g, г		
Δh=		
Δh _{буғл.} =		

3. Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

IV. 3. МАШҚЛАР

Жадвал ёрдамида келтирилган моддаларнинг буғланиш иссиқликларини турли ҳароратлар оралиқлари учун ҳисоблаш, $lg p = A - B/T$ кўринишдаги тенгламаларни тузиш, улар орқали нормал босимдаги қайнаш ҳароратларини ҳисоблаш ва жадвалдаги рақамлар билан солиштириш.

Турли моддалар қайнаш ҳароратларининг (°C) босимга боғлиқлиги:

Босим, кПа	1,333	7,999	13,332	53,328	101,325
Метил спирти					
Ацетон	-16,2	12,1	21,2	49,9	64,7
Бром	-31,1	-2,0	7,7	39,5	56,5
		-0,6	9,3	41,0	58,2

V боб. ДИССОЦИЛАНИШ БОСИМИ

V. 1. ҚАТТИҚ ЖИСМ — ГАЗ СИСТЕМАДАГИ МУВОЗАНАТ

Қаттиқ кимёвий бирикмаларни киздириш уларни фақат газсимон ёки қаттиқ ва газсимон моддаларга парчаланишига олиб келади. Ҳар қайси ҳароратда дастлабки моддалар ва реакция маҳсулотлари орасида термик мувозанат қарор топади. Мувозанатнинг термодинамик константаси охириги газсимон маҳсулотларнинг стехиометрик коэффициентларига тенг бўлган даражадаги активларнинг кўпайтмасига эга, чунки алоҳида ҳолдаги кристалл ва суюқ моддаларнинг активликлари бирга тенгдир (II бобга қarang). Унча катта бўлмаган босимларда активликни парциал босим билан алмаштириш мумкин. Газларнинг умумий босими ҳароратга боғлиқ бўлади, уни диссоциация босими дейишади.

Фазалар қондаси бўйича (II боб) қуйидаги системаларнинг эркинлик даражалари сонини аниқлаймиз:

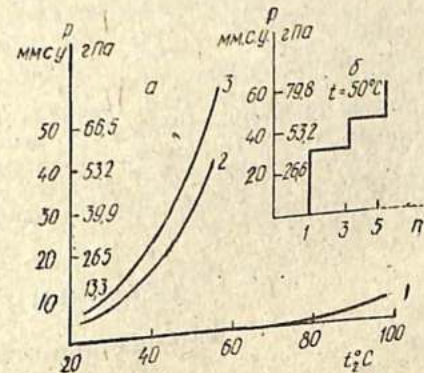
Сис-тем	Реакция	Сон					Мувозанат константаси, K _p
		Мувозанатдаги моддалар сони	Боғловчи тенгламалар сони	Компонентлар сони, k	Фазалар сони, f	Эркинлик даражалари сони, S	
1	$NH_4Cl \rightleftharpoons HCl + NH_3$	3	2	1	2	1	$P_{HCl} \cdot P_{NH_3}$
2	$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$	3	1	2	3	1	P_{CO_2}
3	$BaCl_2 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons BaCl_2 + 2H_2O$	3	1	2	3	1	P_{H_2O}
4	$2NaHCO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$	4	2	2	3	1	$P_{H_2O} \cdot P_{CO_2}$
5	$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons MgO + H_2O$	3	1	2	3	1	P_{H_2O}
6	$BaSO_4 \rightleftharpoons BaSO_3 + 1/2 O_2$	3	1	2	3	1	P_{O_2}

И л о в а: Мувозанатнинг термодинамик константалари ифодасида барча парциал босимларнинг ўлчов бирлиги йўқ (II боб); $s = k + 2 - f$ (II боб).

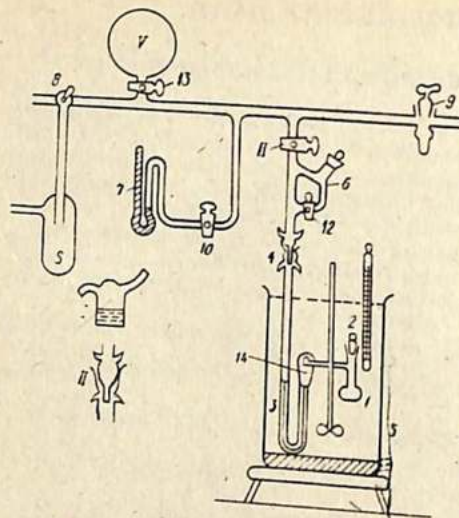
V. 1-расм. CuSO₄ · 5H₂O нинг диссоциланиш босими.

Диссоциланиш босимининг мувозанатнинг турли ҳолатларида ҳароратдан боғлиқлиги (а):

1 — CuSO₄ + CuSO₄ · H₂O; 2 — CuSO₄ · H₂O + 2CuSO₄ · 3H₂O; 3 — CuSO₄ · 3H₂O + CuSO₄ · 5H₂O. Диссоциланиш босимининг кристаллогидратдаги сувнинг моллар сонига л боғлиқлиги (б).



Биринчи системадан ташқари барча системалар икки компонентлидир. Биринчи



V. 2-расм. Диссоциланиш босимини ўлчаш учун мослама:

1 — реактор; 2 — моддани реакторга киритиш учун мўлжалланган шлифли копкок; 3 — ноль-асбоб, унинг ўзи беркитувчи (U — симон капилляр най); 4 — реакторни улаш учун шлиф; 5 — термостат; 6 — беркитувчини симоб билан тўлдириш учун чиқарилган шлифли копкоги бор қисм; 7 — беркитувчи мўлжалланган уч йўлли жўмрак; 8 — хавонин сўриб олиш ва киргизиш учун мўлжалланган жўмрак; 9 — хавонин улашлар билан киргизиш учун мўлжалланган жўмрак; 10, 11, 12 ва 13 — бўлиб ўтказувчи жўмрақлар; 14 — симобни тутиб олувчи; V — хаво киритилаётганда компенсацияловчи босимни керакли аниқлик билан ўзгаришини таъминловчи 1—2 л ҳажмли идиш; S — насосдаги мой чиқиб кетганда ушлаб қолиш учун мўлжалланган ~ 1 л ҳажмли сепаратор; Г — симобни саклаш учун ва чиқарилган қисмини тўлдириш учун идиш; П — 4 — шлифнинг тузилиши.

Жўмраклар очишлигининг ҳолатлари системанинг хавосини сўриш; насоснинг хаво билан бирлашиши; системага хаво кириш тилиши (8-жўмрак); компенсацияловчи хаво улушини киритиш; компенсациялаш (9-жўмрак). Системани квази бир компонентли дейиш керак (48-бет). Иккинчи боғловчи

тенглама газсимон моддалар стехиометрик нисбатларда (тўртинчи системада йўналишда ҳар қандай p_{H_2O}/p_{H_2} нисбатда мувозанат қарор топади; мувозанат константаси бу нисбатга боғлиқ эмас ва тўғри реакциянинг мувозанат константасининг тесқарисига тенг. Диссоциланиш босимларини аниқлашда реакторда барча каттик жисмларнинг аралашмаси бўлиши керак.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ва $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ кристаллгидратларининг диссоциланиш босимини ўлчаш билан сув буғлари босимларининг эгрлари ҳосил қилинади (V. 1, а-расм).

$p \approx 0$ дан диссоциланиш босимининг эгрисига қадар сув буғи қўшиб борилганда (V. 1, а, б-расмлар) кристаллгидрат (1) мавжуд эмас, фақат кесишган нуктада учта моддадан иборат икки компонентли система ҳосил бўлади. 1-эгрдан 2-га ўтиш соҳасида ҳам худди шундай бўлади. Диссоциланишнинг мувозанат константасини ўлчаб,

$$\Delta H_{дисс} = \frac{9,147 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{p, T_2}}{K_{p, T_1}}$$

тенгламага бўйича диссоциланиш ёсиқлигини (Ж/моль) ҳисоблаш мумкин. Улчаш учун статик компенсациялаш усули қўлланилади: диссоциланувчи модда ва газлардан иборат бўлган беркитувчи системадаги диссоциланиш босими асбобнинг ўлчовчи қисмида аниқланувчи хавонинг ташки босими билан тенглаштирилади. Тенглаштирилган ҳолат симоб билан тўлдирилган U-симон капилляр найча ноль-асбоб ёрдамида аниқланади. Ноль-асбоб реактор учун гидравлик беркитувчи сифатида ҳам хизмат қилади. Улчаш мосламасининг асосий қисмлари (V. 2-расм): ноль-асбобга ва ноль-асбобни симоб билан тўлдириш учун чиқарилган қисмдан иборат реактор; кўзгули шкаласи бўлган беркитувчи манометр ва V. 2-расмда кўрсатилмаган катетометр ёки дурбин (микроскоп МИР-10).

V.2 ишнинг Бажарилиши

Диссоциланиш босимини ўлчаш

1-ҳажмдан чиқарилган қисм (6) белгисигача симоб билан тўлдирилади ва туртиб чиққан қисмини шлифланган копкок билан беркитилади. 2-найча орқали реакторга майдаланган туз киритилади ва йўлни шлифли копкокка мос келувчи

мой (сурғич) суриб ёпилади (Б илова); ўлчашлар юқори ҳароратда олиб борилганда йўл умуман ёпилади.

Реактор 4-шлифга уланади, уланиш жойи маҳкамлаб қўйилади. Музлатувчи аралашма билан тўлдирилган Дьюар идиши реактор тагига келтирилади (В илова). Совутилгандан кейин (5—10 мин) 8-жўмрак (Г) орқали насос ёрдамида системадан хаво сўриб олинади (10^{-2} — 10^{-3} мм сим. уст.), бунда 9 ва 12-жўмраклар ёпик (Г), 10, 11 ва 13-жўмраклар эса очик бўлади.

Системада хаво қолмагач 7-беркитувчи манометрининг устунлари тенглашади. Насос 8-жўмрак ташки муҳит билан уланганидан (→) кейин ўччирилади.

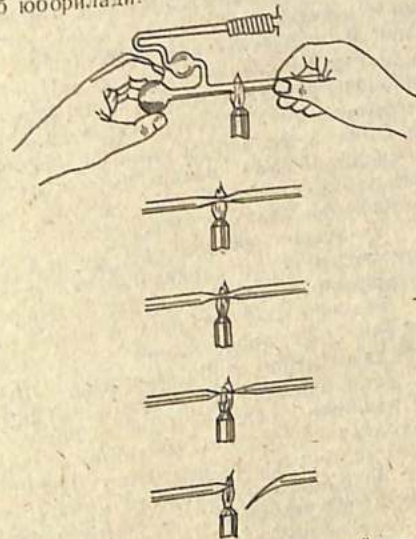
(Агар хаво сўриб олинмиши билан насос тўхтатилса, ундаги мой мосламага ўтиб кетади!).

Мослама қисмларининг герметиклигига ишонч ҳосил қилиш учун манометрдаги симоб сатҳи 10 мин давомида қузатилади. Агар симоб сатҳи ўзгармаса, демак мослама ишга тайёр бўлади. Агар мосламага хаво ўтса, 8-жўмракдан хаво киритилади (↑), жўмраклар ва шлифларга янгитдан мой суртилади. Мой суртилганда сирт тиник бўлиши ва чизикчадар пайдо бўлмаслиги керак. Эски мой бензолга бўкитирилган пахта билан артилади ва тоза сиртга (шлифнинг 3/4 баландлигига қадар) янгитдан мой суртилади. Мойда чанг ёки бошқа заррачалар бўлмаслиги керак. Шлифни жойига туширишда унга суртилган мой тиниклашунча шлиф айлантириб турилади. 4-шлифнинг яхши жойлашмаслиги эҳтимоллиги каттароқдир. 11-жўмрак беркитилади. Дьюар идиши туширилади ва термостатни эса ундаги суюқлик сатҳини 2-йўлдан юқорироқ қилиб ўрнатилади (пунктир чизик билан кўрсатилган). 4-ни зичлаштиришда ёки симобни 6-дан қуйиб олишда синамаслик максималда 3-беркитувчи (затвор) нинг пастки қисми таянч текисликка ўрнатилиши керак. 12-жўмрак орқали 6-дан беркитувчига эҳтиётлик билан симоб найчаларнинг деворларида симоб томчилари пайдо бўлса, улар най кўринишида буралган қоғоз билан аста-секин тушириб юборилади.

U-симон найнинг ҳар икки томонидаги симоб сатҳи бир хил бўлиши керак (чап томонида ўнгдагисига нисбатан бир оз юқори бўлиши мумкин). Термостатда $25^\circ C$ ҳарорат ўрнатилади. 11-жўмрак очилади, 9-жўмракдан ноль-асбобдаги симоб сатҳлари тенглашунча хаво киритилади (компенсацияланганга қадар), кўрувчи най (дурбин) ёрдамида қузатилади. 10-жўмрак беркитилади ва манометрдаги симоб устунларининг фарқи ва ҳарорати ёзилади. Кейин 10-жўмрак очилади ва ноль-асбобдаги симоб сатҳи текширилади.

Термостат ҳарорати $5^\circ C$ га оширилади, яна ноль-асбобдаги симоб сатҳлари тенглаштирилади, 10-жўмрак ёпилади ва ҳарорат билан манометрнинг кўрсатишлари ёзилади ва ҳоказо.

Маълум улушлар билан хаво киритувчи 9-жўмрак шундай тузилганки, унинг ҳар бураганда пастки қисмининг $2,0$ — $2,5$ см³ ҳажми тўлади. Система билан улаганда бу босимни жуда кичик ноль-асбобда ортишига олиб келади ва бўлса жўмрак бир ҳолатдан (Г) иккинчисига (Г) иккинчисига (Г) бир неча бор ўтказилади. Қулайлик учун жўмракка шиша капилляр билан тугалланувчи резина шланг улаб, 9-жўмракка хавонинг киришини бармоқ билан бошқариб туриш мумкин.



V. 3-расм. Реактор найини узиш босқичлари.

Хамма шифларни (2-дан ташқари) вакуум мойи билан зичлаштирилади (Билова). Иситиш билан олиб борилувчи тажрибаларда 13-жўмрак очик бўлади.

Кристалгидратларнинг диссоциланиш босимини аниқлашда ҳароратни 50—55°C гача кўтариш кифоя. Шундан сўнг 11-таксимловчи жўмрак беркитилади ва 9-жўмракни беркитган ҳолда баллон V даги ҳаво сўриб олинади. Сўнгра термостатдаги иссик сув секин-аста тўкилади ва совуқ сув солиш билан совутилади. Бунда U-симон найнинг ўнг томонидаги симоб сатҳи кўтарила бошлайди. Бу ҳол кузатишмаслиги учун 11-таксимловчи жўмрак биз оз буралади ва U-симон найдаги симоб сатҳлари тенглаштирилади. Шу йўл билан термостатдаги сувнинг ҳарорати 25°C гача туширилади ва барча ўлчашлар янгитдан такрорланади.

Барча ўлчашлар қилиб бўлингач хона ҳароратида 8-жўмрак оркали (\perp), 10,11 ва 13-жўмраклар очик ва 9,12-жўмраклар берк бўлган ҳолда, системага ҳаво киритилади. Ҳаво U-симон най оркали ўта бошлайди, лекин симоб реакторга тушмайди, чунки унинг томчилари 14-тутгичда ушланиб қолади. Системада атмосфера босими ўрнатилгач, симоб тутгичдан U-симон найга оқиб ўтади. Шундан сўнг термостат олиб ташланади ва реактор 4-дан ажратилади. Шлиф бензол куйилади. Кейин 2-найчанинг шлифи иссик сувда қиздирилади ва қопкоғи чиқарилади.

60—70°C дан юқори ҳароратда шлифи қопкоғи бўлган найчали реакторни ишлатиб бўлмайди, чунки мой суюқланиб кетиши мумкин. Шунинг учун узун ва ингичка найчага эга бўлган реакторлар ишлатилади.

Реакторга таркибидан ~80% бошланғич ва ~20% охириги модда тутган маҳсулоти тузани ҳисобланган массагача — 0,02—0,03 г (+0,02 эмас!) аниқликда куйиш билан олинади. Шундан сўнг 2-найча қайтадан кавшарланади.

Бунинг учун идишнинг шлифи асбест боғич (шнур) билан ўралади (аланга теғмаслиги учун) ва кавшарланадиган жой горелка алангасига тутилади. Асбобни, чап қўл билан қолбачадан, ўнг қўл билан узлаётган найчанинг учидан ушлаб, айлангани найчанинг кавшарланаётган юзасига бир текис тегиши учун узлуксиз ва найча деворлари шаклини йўқота бошлайди. Найни икки томонга тортмай деворларини тўлик ботиши кузатилади. Сўнгра най оловдан чап томонга сурилади ва ботик жойининг ўнг тарафи киздирилади. Мўлжаллаб киздирилаётган жой яхшилаб кизигач, найни ўнгга тортиб узилади, қолган ингичка шиша ипни суюклантирилади ва най учидан кичкина шарча ҳосил қилинади. Кавшарлаш босқичлари 3-расмда тасвирланган.

Ўлчашлар реактор ҳар 5—10°C га исиганда ўтказилиши мумкин. Улар манометр кўрсатишларининг фарқи аниқ кўришиб турадиган хона ҳароратига яқин ҳароратлардан бошлаб, амалга оширилади.

Реакция олиб борилаётган идишнинг ҳарорати сув ҳаммомининг ҳароратига бирдан эришмайди, шунинг учун киздиришни жуда секин, даврий равишда плиткани ўчириб олиб бориш керак. Плитка ўчирилгандан кейин ҳам ҳаммомда суюқлик исийда давом этади ва диссоциланиш босими ортади. Ҳароратнинг кўтарилиши тўхтагач симоб устунлари тенглаштирилади, термометр ва манометрларнинг кўрсатишлари ёзиб олинади. Шундан сўнг яна плитка ёкилади ва нисбатан юқори ҳароратдаги кўрсатишлар ёзилади.

Бошқача йўл тутиш ҳам мумкин: манометр устунларида фарк ҳосил қилиш мақсадида реакция идиш ўта киздирилади, кейин симоб устунлари тенглашгунча идиш совутилади.

Иш охирида юқорида қайд этилган амаллар бажарилади. Реакторни очиш учун найчанинг кавшарланган жойи ёнидан уч қирралик эгов ёрдамида катта (2—3 мм) чизик ҳосил қилинади ва шу чизиққа ёнига ўта киздирилган шиша таёқча теккизилади.

110°C дан юқори ҳароратларда диссоциланиш босимини ҳисоблаш учун манометрдаги босимдан симоб буғларининг босимини айланиш керак (III илова)

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Мувозанат константасини аниқлашдаги нисбий хатолик

$$\Delta K_p / K_p = 2n \Delta h / (h_1 - h_2)$$

га тенг, бу ерда n — газлар активликларининг (босимлар) даража кўрсаткичлари йиғиндиси.

Симоб устунларини ўлчаш $\pm 0,5$ мм симоб устунига аниқлик билан олиб борилади; p катталиги ~ 10 дан 100 мм симоб устунига бўлган қийматларни қабул қилади.

Бундай нисбий хатоликнинг энг катта қиймати ($n=1$ да)

$$\Delta K_p / K_p = 2 \cdot 0,5 / 10 \approx 10\%$$

энг кичик қиймати:

$$\Delta K_p / K_p = 2 \cdot 0,5 / 100 \approx 1\%$$

бўлади.

Топшириқлар

- $p=f(t)$ чизмани тузиш.
- $\lg K_p = \varphi(1/T)$ чизмани тузиш.
- $\lg K_p = A - B/T$ тенгламанинг коэффициентларини топиш.
- Модданинг диссоциланиш иссиқлигини топиш.
- NaHCO_3 ёки Mg(OH)_2 ларнинг диссоциланиш босимини ўлчаш (5—7 марта). Иккита ҳароратда мувозанат константаларини статистик қайта ишлаш ва диссоциланиш иссиқлигини ҳисоблаш. Олинган натижани термодинамик жадваллар ёрдамида текшириш.
- Диссоциланишнинг турли босқичлари учун диссоциланиш босими эгриларини тузиш. $p=f(t)$ эгрилардан фойдаланиб, иккита ҳарорат учун $p=f(p_{\text{H}_2\text{O}})$ чизмасини тузиш (V.1, б-расмга қаранг).

Ҳисобот намунаси

1. Диссоциланиш босимининг ҳароратга боғлиқлиги:

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	h_1	h_2	$p_{h_1-h_2}$	K_p

2. Ўлчашлар хатоликларини баҳолаш.

V.3. МАШҚЛАР

1. CaCO_3 нинг CO ва CO_2 га диссоциланиш иссиқлигини куйидаги маълумотлар ёрдамида топинг:

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кПа}$
808	26,664
854	53,329
884	79,993

Жавоб: $\Delta H_{1140} = 145,60 \text{ кЖ/моль}$.

2. $p_{\text{CO}_2} = 101,325 \text{ кПа}$ бўлгандаги ҳароратни ҳисобланг (тажрибадаги қиймати 898°C).
3. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} (\text{кр}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} (\text{кр}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{г})$ реакциясининг 25°C даги мувозанат константасини ҳисобланг. Бу ҳароратда диссоциланиш босими $2,560 \text{ кПа}$ га тенг.

Ж а в о б: $K_{p,298} + 1,037 \cdot 10^{-8}$.

4. Худди шу реакциянинг иссиқлигини қуйдаги маълумотлар асосида топинг:

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кПа}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кПа}$
15	1,200	25	2,560
20	1,724	30	3,606

Ж а в о б: $\Delta H_{293} = 54,5 \text{ кЖ}$.

VI боб. КРИОМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

Эритма — камида иккита модда (компонент) дан иборат бўлган бир жинсли системадир. Шартли равишда улардан бирини эритувчи, иккинчисини эса эриган модда дейилади. Термодинамикада қайси бир компонентни эритувчи сифатида танлаб олиш фарқсиздир. Каттик модда ёки газ эритилганда суюқлик эритувчи деб қабул қилинган.

Эритма ҳосил қилишда компонентларнинг ҳар қандай нисбатида сиқилиш ёки кенгайиш, шунингдек, иссиқлик чиқиши ёки ютилиши кузатилмаса, бундай эритмага *идеал эритма* дейилади. Ассоциланиш, диссоциланиш, сольватланиш ва бошқаларга натижада ҳеч бир *реал эритма* юқорида айтилган хоссаларга эга бўлмайди. Лекин кимёвий таркиби ва физик хоссалари ўхшаш бўлган моддалардан ташкил топган эритмалар (масалан, оптик актив изомерлар), шунингдек, *чексиз суюлтирилган эритмалар* идеал эритмаларга яқин бўлади.

Чексиз суюлтирилган эритмалар, аслида, эритувчига нисбатан идеалдир (уларга эритувчи қўшилганида сиқилиш, кенгайиш ва иссиқлик эффекти ҳодисалари кузатилмайди). Идеал эритмалар учун келтириб чиқарилган ва чексиз суюлтирилган эритмаларга қўллаш мумкин бўлган оддий қонуниятларни кўриб чиқамиз.

VI. 1. ЭРИТМА УСТИДАГИ ЭРИТУВЧИ БУҒ БОСИМИНИНГ КАМАЙИШИ

Суюқлик ва буғ орасида мувозанат қарор топганда (67-бет ва кейинги бетлар) вақт бирлигида буғланаётган ва конденсатланаётган молекулалар сони бир-бирига тенг бўлади. Агар учувчан суюқликда учмайдиган бирон моддадан оз миқдорда эритилса, эритувчи молекулаларининг концентрацияси камайди, шунга мос равишда буғланаётган молекулаларнинг сони ҳам, яъни тўйинган буғ босими ҳам камайди. Тўйинган буғ босими эритувчининг

эритмадаги моляр қисмлар кўринишида ифодаланувчи миқдорига пропорционалдир.

Икки компонентли эритмада

$$X_1 = n_1 / (n_1 + n_2); X_2 = n_2 / (n_1 + n_2); X_1 + X_2 = 1,$$

бу ерда X_1 ва X_2 — эритувчи ва эриган модданинг моляр қисми; n_1 ва n_2 — эритувчи ва эриган модданинг *моль* лар сони.

Эритма устидаги эритувчининг тўйинган буғ босими p_1 тоза эритувчи устидаги буғ босими $p_{0,1}$ билан унинг эритмадаги моляр қисми кўпайтмасига тенг:

$$p_1 = p_{0,1} X_1 = p_{0,1} (1 - X_2) \quad (\text{VI.1})$$

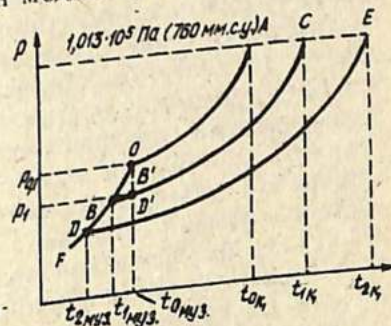
тенгламани X_2 га нисбатан ечиб, қуйдагини оламиз:

$$(p_{0,1} - p_1) / p_{0,1} = X_2, \quad (\text{VI.1a})$$

Бу муносабат Рауль томонидан эмпирик (тажриба) йўл билан ўрнатилган бўлиб, у *ўзгармас ҳароратда эритма устидаги эритувчи тўйинган буғининг нисбий пасайиши эритилган модданинг моляр қисмига тенг эканлигини* кўрсатади.

VI. 2. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМА ҚАЙНАШ ҲАРОРАТИНИНГ КЎТАРИЛИШИ

Турли концентрациядаги эритувчи ва эритмалар учун тўйинган буғ босими билан ҳарорат орасидаги боғлиқлишлар VI.1-расмда келтирилган. *OA* эгриси тоза эритувчи устидаги тўйинган буғ босимининг ҳароратга боғлиқлигини, *BC* ва *DE* эгрилари эса турли концентрациядаги учувчан бўлмаган моддалар эритмалари устидаги эритувчининг буғ босимини ифодалайди. Эриган модда концентрацияси канчалик юқори бўлса, ҳар бир температурадаги эритма устидаги буғ босими ҳам шунчалик паст бўлади, яъни тегишли эгри шунчалик пастроқда жойлашади.



VI. 1- расм. Эритмалар устидаги буғ босимининг ҳароратга боғлиқлиги.

Устидаги тўйинган буғ босими ташқи босимга тенг бўлган ҳароратда суюқлик қайнайди. Шунинг учун суюқликнинг ёки эритманинг нормал қайнаш нуқтасини топиш учун, нормал атмосфера босимига ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) мос келувчи изобарани ўтказиш керак. Унинг *OA*, *BC* ва *DE* эгрилари билан кесишган нуқталари эритувчи (t_0) ва турли концентрацияли эритмалар (t_1 ва t_2) нинг қайнаш ҳароратларига мос келади. VI. 1-расмга кўра,

эритма эритувчига нисбатан юкори хароратда кайнайди ва кайнаш нуктасининг кўтарилиши $\Delta t = t - t_0$ эгри канчалик паст жойлашган бўлса, яъни эриган модданинг концентрацияси канчалик юкори бўлса, шунчалик катта бўлади. Кайнаш нуктасининг ортиши билан эритма концентрацияси орасидаги микдорий боғланишни ҳам мувозанат шартларидан, яъни эритувчининг суюк фаза (эритмада) ва буғдаги кимёвий потенциалларининг тенглигидан (45-бет) фойдаланиб, келтириб чиқариш мумкин.

VI. 3. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМА МУЗЛАШ ХАРОРАТИНИНГ ПАСАЙИШИ

Суюклик ва унинг тўйинган буғи орасидаги мувозанатни ифодаловчи OA эгриси (VI.1-расм) суюкликнинг музлаш нуктасидан бошланади. Музлаш хароратидан паст хароратда суюклик мавжуд бўлмайди ва буғ каттик фаза билан мувозанатда бўлади. FO эгриси каттик фаза устидаги тўйинган буғ босимининг хароратга боғликлигини кўрсатади. Бу эгри хар доим суюклик — буғ мувозанатини ифодаловчи OA эгрисига нисбатан тикрок [(IV.1a) ва (IV.1б) тенгламаларини солиштиринг].

Суюкликнинг музлаш нуктаси суюк, кристалл ва газ фазалари орасида мувозанат мавжудлиги билан тавсфиланади, бунда учала фазадаги кимёвий потенциаллар, шунингдек, улар устидаги тўйинган буғ босимлари ҳам тенг бўлиши керак, яъни музлаш харорати FO ва OA эгрилари кесишган нуктада ётиши керак.

Суюлтирилган эритма музлатилганида ундан тоза эритувчи* кристаллана бошлайди. Бошқа сўз билан айтганда, музлаш нуктасида эритувчининг эритмадаги кристалл ҳолатидаги кимёвий потенциалларигина эмас, балки эритма ва кристалл эритувчи устидаги (муз устидаги сувли эритма) буғ босимлари ҳам тенг бўлиши керак. Тоza эритувчининг музлаш харорати t_0 да эритма устидаги буғ босими p_1 (B' нукта) каттик эритувчи билан эритма орасида мувозанат бўлмайди. Юқорироқ буғ босимига эга бўлган муз бекорор бўлиб, эритмага ўтади, яъни эрийди. Мувозанатга фақат нисбатан пастроқ хароратдагина (B нукта) да. Эритилган модданинг концентрацияси канча катта бўлса (DE эгри), эритманинг музлаш харорати шунчалик паст бўлади (D нукта).

Эритувчи кристалларининг ажралиши билан эритмада эритилган модданинг концентрацияси ортиб боради, эритманинг музлаш харорати эса пасайиб боради.

* Масалан, денгиз суви музлаганда муз кристаллари ажралади, уни суюлтириш билан ичимлик суви олиш мумкин. Каттик эритмалар бундан мустаснодир (IX.4-кисмга қаранг).

Совутишни давом эттирсак, эритма концентрацияси ва харорати эвтектик нуктага эришади, бу нуктада бир вақтнинг ўзида эритувчи ҳам, эриган модда ҳам кристаллана бошлайди (IX боб).

Берилган концентрациядаги эритманинг музлаш харорати сифатида эритувчининг кристалланиши бошланган харорати қабул қилинган.

IV.1-расм музлаш хароратининг пасайиши билан эритилган модда концентрацияси орасида пропорционалликнинг мавжудлиги ҳақида хулоса чиқаришга имкон беради. Жуда суюлтирилган эритмалар ҳақида гап бораётганлиги сабабли, OB, BB', OD ва DD' эгриларининг жуда кичик қисмларини тўғри чизик деб ҳисобласак, миз мумкин. BOB' ва $DO D'$ ларни учбурчаклар деб ҳисоблаш бунда музлаш хароратининг пасайиши буғ босимининг камайишига тўғри пропорционал эканлиги келиб чиқади, буғ босимининг камайиши эса Рауль қонуни бўйича эритилган модданинг концентрациясига пропорционалдир. Шундай қилиб:

$$(VI.2)$$

$$\Delta T_{\text{муз}} = K_{\text{муз}} m.$$

Бу ерда, m — молял концентрация бўлиб, $m = g_2 \cdot 1000 / M_2 g_1$ га тенг*, бунда g_1 ва g_2 эритувчи ва эриган модданинг массалари; M_2 — эриган модданинг моляр массаси.

Музлаш константаси (криоскопик доимий) $K_{\text{муз}}$ ёки музлаш хароратининг молял пасайиши ушбу эритувчи учун тавсифли катталиқ бўлиб, эриган модда табиатига боғлиқ эмас. Унинг физик маъноси келтирилган тенгламадан кўриниб турибди: $K_{\text{муз}}$ — бу 1000 г эритувчида 1 моль модда тутган эритма музлаш хароратининг пасайиши бўлиб, ушбу концентрацияли эритма идеал эритма ҳоссаларига эга ва эриган модда диссоциллиши ҳамда ассоциллинишига учрамайди, деган шартлар бажарилиши керак. $K_{\text{муз}}$ ни тажрибада аниқлаш учун суюлтирилган эритмаларнинг музлаш хароратининг пасайишини ўлчаб, олинган натижаларни 1 моль учун қайта ҳисоблаш лозим.

Тоza эритувчининг музлаш хароратини T_0 ва унинг солиштирма суюкланиш хароратини Δh (J/g) билган ҳолда музлаш константасини назарий ҳисоблаш мумкин:

$$(VI.3)$$

$$K_{\text{муз}} = RT_0^2 / 1000 \Delta h.$$

бу ерда $R = 8,314 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$.

Ушбу боғланишни ҳисоблаш куйида келтирилган.

Чексиз суюлтирилган эритмада эритувчининг кимёвий потенциали $\mu_1^{\text{эритувчи}} = \mu_{0,1}^{\text{суюклик}} + RT \ln X_1$ га тенг. Музлаш нуктасида эритма билан мувозанатда

* Концентрацияни бу усулда ифодалашнинг аналитик кимёда қабул қилинган ҳажмий концентрацияга нисбатан (моль/л) афзалроқ томони шундаки, масса концентрацияси хароратга боғлиқ бўлмайди.

турган кристалл ҳолатидаги эритувчининг кимёвий потенциали учун $\mu_1^{кр} = \mu_{0,1}^{кр}$ муносабат мосдир, чунки эритувчи соф модда ҳолида кристалланади. Эритувчининг эритмадан кристалланиши ҳароратида унинг эритмадаги ва кристалл ҳолатидаги кимёвий потенциали бир хил бўлади (45-бет), яъни:

$$\mu_1^{\text{эритувчи}} = \mu_{0,1}^{кр} = \mu_{0,1}^{\text{суюк}} + RT \ln X_1.$$

Бу ерда, $\mu_{0,1}^{\text{суюк}}$ музлаш ҳароратигача ўта совитилган соф эритувчининг кимёвий потенциали. Бундан.

$$RT \ln X_1 = \mu_{0,1}^{кр} - \mu_{0,1}^c.$$

Эритувчининг кристалл ва суюк ҳолатларидаги кимёвий потенциаллари кийматларининг айирмаси 1 моль эритувчининг кристалланишидаги Гиббс энергиясининг ўзгаришига тенг:

$$\mu_{0,1}^{кр} - \mu_{0,1}^c = \Delta G_{кр}.$$

Шундай қилиб: $R \ln X_1 = \Delta G_{кр} / T$.

Ҳарорат бўйича дифференциалаб (II бобга қаранг) қуйидагини оламиз:

$$R \left(\frac{d \ln X_1}{dT} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta G_{кр}}{T} \right) = - \frac{\Delta H_{кр}}{T^2} = \frac{\Delta H_{\text{суюкланиш}}}{T^2}$$

ёки

$$d \ln X_1 / dT = \Delta H_{\text{суюкланиш}} / RT^2, \quad (VI.4)$$

бу ерда $\Delta H_{\text{суюкланиш}}$ — 1 моль кристалл ҳолатдаги эритувчининг суюкланиш иссиқлиги; кичик ҳароратлар оралиғида уни доимий дейиш мумкин.

(VI.4) тенгламани T дан (эритувчининг эритмадан кристалланиш нуктаси) T_0 гача ($X_1 = 1$ бўлганда эритувчининг кристалланиш нуктаси) интеграллаб,

$$\begin{aligned} \ln \frac{1}{X_1} = - \ln X_1 = - \ln(1 - X_2) &= \int_T^{T_0} \frac{\Delta H_{\text{суюкланиш}}}{RT^2} dT = \\ &= \frac{\Delta H_{\text{суюкланиш}}}{R} \left(- \frac{1}{T_0} + \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_{\text{суюкланиш}} (T_0 - T)}{RT_0 T} \end{aligned}$$

ни келтириб чиқарамиз.

Бу ерда X_2 — эриган модданинг моль қисми, $T_0 - T = \Delta T_{\text{муз}}$ эритувчининг эритмада музлаш ҳароратининг пасайиши.

Суюлтирилган эритмаларда $T_0 T \approx T_0^2$ ва $-\ln(1 - X_2) \approx X_2$, чунки $X_2 \ll 1$ бўлганда

$$-\ln(1 - X_2) = X_2 + \frac{X_2^2}{2} + \frac{X_2^3}{3} + \dots + \frac{X_2^n}{n} \approx X_2.$$

У ҳолда: $\Delta H_{\text{суюкланиш}} \cdot \Delta T_{\text{муз}} / RT_0^2 = X_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$.

Жуда суюлтирилган эритмаларда эриган модданинг моль лар сони n_2 эритувчи мольлар сони n_1 га нисбатан жуда ҳам кичик кийматга эга бўлганлиги сабабли тенгламанинг махражидаги n_2 ни ҳисобга олмасамиз ҳам бўлади.

Тенгламани $\Delta T_{\text{муз}}$ га нисбатан ечиб,

$$\Delta T_{\text{муз}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{суюкланиш}}} \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

эканлигини топамиз.

Агар $n_2 = m$ (молялик) бўлса, $n_1 = 1000/M_1$, бу ерда, M_1 — эритувчининг моляр массаси. Моляр суюкланиш иссиқлиги $\Delta H_{\text{суюкланиш}} = \Delta h M_1$, бу ерда Δh — солиштирма суюкланиш иссиқлиги. Кийматларни ўрнига қўйганда,

$$\Delta T_{\text{муз}} = \frac{RT_0^2}{\Delta h M_1} \cdot \frac{m M_1}{1000} = \frac{RT_0^2}{1000 \Delta h} \cdot m \quad (VI.5)$$

тенгламани ҳосил қиламиз.

Бу тенгламани (VI.2) билан солиштириш, (VI.3) ифоданинг тўғри эканлигини кўрсатади.

Агар эриган модда ионларга ажралса, эритмада заррачалар сони кўпаяди. Шунинг учун электролит эритмада буг босимининг камайиши, қайнаш нуктасининг кўтарилиши ва музлаш ҳароратининг пасайиши худди шундай молял концентрацияли нозлектролит эритмалардагига нисбатан юқори бўлади. Музлаш ҳароратининг пасайиши, қайнаш нуктасининг кўтарилиши ва буг босимининг камайиши орқали эритилган кучсиз электролитнинг диссоциланиш даражаси ҳақида фикр юритиш мумкин (агар бу катталик 0,1 дан кичик бўлмаса).

Агар α — диссоциланиш даражаси, яъни модданинг ионларга ажралган қисми ва ν — битта молекуладан ҳосил бўлаётган ионлар сони бўлса, эриган модданинг n та молекуласидан $n\nu$ та ионлар пайдо бўлади ва диссоциланмаган ҳолатда $n(1 - \alpha)$ та молекула қолади. Эритмадаги ҳамма заррачаларнинг умумий сони:

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

га тенг бўлади.

Бу ерда $i = 1 + \alpha(\nu - 1)$ — Вант-Гоффнинг изотоник коэффициенти бўлиб, диссоциланиш натижасида эритмадаги зарралар сони неча марта ортганини кўрсатади. Шунга биноан кузатилаётган эффект (масалан, музлаш ҳароратининг пасайиши, қайнаш нуктасининг ортиши) назарийга нисбатан i марта ортиши керак, яъни:

$$\Delta T_{\text{муз}} = K_{\text{муз}} \cdot i \cdot m \quad (VI.6)$$

$\Delta T_{\text{муз}}$ ни ўлчаб, m ни билган ҳолда Вант — Гофф коэффициенти i ни ва ўз навбатида диссоциланиш даражаси α ни биринчи босқич бўйича ҳисоблаб чиқариш мумкин:

$$i = \Delta T_{\text{муз}} / K_{\text{муз}} m \quad (VI.7)$$

$$\alpha = (i - 1) / (\nu - 1) \quad (VI.8)$$

Бир хил моддалар диэлектрик синдирувчанлиги паст бўлган

эритувчиларда, аксинча, ассоциланади. Масалан, бензой кислота бензол эритмасида димерлар ҳосил қилади. Бу ҳолда $i < 1$ ва i нинг киймати бўйича ассоциланиш даражасини ҳисоблаш мумкин.

Кучли электролитларнинг суюлтирилган эритмаларида диссоциланиш даражаси $\alpha = 1$, яъни зарралар сони ν марта ортиши керак ($i = \nu$). Бу ҳолда электролит эритмаси идеал бўлади. Лекин аслида Вант — Гофф коэффициенти ҳар доим ν дан кичик бўлади, чунки эритмадаги ионлар электростатик таъсир кучлари билан боғланган бўлади ва ўзини озод зарралар каби тута олмайди. Ионлараро таъсир кучлари қанчалик катта бўлса, ушбу реал эритма электролитнинг идеал эритмасидан шунчалик четланади ва i шунчалик кичик бўлади. Комплекс бирикмаларда i комплекс ионнинг бекарорлик константасига боғлиқ бўлади.

Реал эритманинг идеал ҳолатдан четланишининг ўлчови сифатида *осмотик коэффициент* ϕ қабул қилиниб, у тўла диссоциланиш ва ионлараро таъсир кучларининг йўқ бўлиши шarti билан i нинг ҳақиқий киймати ва чегара киймати ν нинг нисбатига тенг бўлади:

$$\phi = i/\nu \quad (VI.9)$$

Эритмани суюлтириш билан (суюлтирилган эритмалар соҳасида) осмотик коэффициент бирга интилади.

VI. 4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Бекман термометри

Ҳароратнинг унчалик катта бўлмаган ўзгаришларини аниқлашда Бекманнинг метастатик* термометридан фойдаланилади (VI.2, a расм). У оддий термометрдан капиллярининг (3) юқори қисмидаги симоб учун қўшимча уланган резервуари (4) билан фарқ қилади. Бу мослама термометрнинг пастки резервуаридаги (1) симоб микдорини ўзгартиришга ва шу сабабли термометр хароратларнинг ўзгаришини кенг соҳада ўлчашга имкон беради. Бундай термометрнинг шкаласи, одатда, 5—6 градусга бўлинган бўлиб, бўлимларнинг киймати 0,01 градусга тенг, шунинг учун лупадан (катталаштирувчи шишадан) фойдаланиб ўлчовларни лупадан (катталаштирувчи шишадан) фойдаланиб ўлчовларни 0,002—0,003 градусгача аниқлик билан олиб бориш мумкин.

Ишдан аввал термометр шундай созланиши керакки, тажриба олиб борилаётган хароратларда капиллярдаги симоб сатҳи термометр шкаласи чегараларида бўлсин. Криометрик ўлчовларда ўлчаниши керак бўлган энг юқори харорат эритувчининг музлаш хароратидир. Шунинг учун термометрнинг пастки резервуаридаги симоб микдори шу хароратда капиллярдаги симоб сатҳи шкаланинг юқори қисмида тўхташини таъминлаши керак.



VI. 2-расм. Бекманнинг метастатик термометри (a) ва уни созлаш усули (б):

1 — термометрнинг пастки резервуари; 2 — шкала;
3 — капилляр; 4 — термометрнинг юқори резервуари;
5 — капиллярнинг юқори резервуар билан бирлашган жойи.

Сувли эритмалар билан ишлаганда симоб менискининг термометрнинг юқори қисмида тўхтаб қолган ҳолати 0°C га жавоб бериши керак. Ноль нуқтани ўрнатиш учун термометр эриётган музга жойлаштирилади ва капиллярдаги симоб сатҳи белгиланади. Агар у шкаланинг пастки қисмида ёки шкала бўлимларидан пастда туриб қолса, юқори резервуардан пастдагига симоб кўшиб кўйилади.

Бунинг учун термометрни тескари айлантириб, унинг юқори қисмини кафт орасида сиқиб турган ҳолда уни столга секин-аста уриш керак, бунда термометрнинг пастки қисми иккинчи қўл билан ушлаб турилиши лозим. Бунда симоб пастки резервуардан юқоридагига оқиб ўта бошлайди. Симоб капиллярни тўлдириб юқоридаги резервуар билан бирлашганда, термометрни эҳтиётлик билан ўнгига айлантирилади, бунда резервуар (4) пастдаги резервуар (1) дан бир оз юқори бўлиши керак ва капилляр (5) билан резервуар (4) уланган ерида симобнинг узилиб қолишига йўл қўймаслик керак. Бу ҳолатда симоб юқори резервуардан пастқисига оқиб ўта бошлайди. Бу жараёни тезлаштириш мақсадида пастки резервуар (1) ни совитиш мумкин (масалан, жўмракдан оқиб турган сув билан), кейин эса резервуар (4) да озгина симоб қолганда, термометрни эҳтиётлик билан тик ҳолатга келтирилади ва музга туширилади.

*Таржимонлардан: берилган шароитда мувозанат ҳолати узок вақт мавжуд бўла оладиган термометр.

эритувчиларда, аксинча, ассоциланади. Масалан, бензой кислота бензол эритмасида димерлар ҳосил қилади. Бу ҳолда $i < 1$ ва i нинг киймати бўйича ассоциланиш даражасини ҳисоблаш мумкин.

Кучли электролитларнинг суюлтирилган эритмаларида диссоциланиш даражаси $\alpha = 1$, яъни зарралар сони ν марта ортиши керак ($i = \nu$). Бу ҳолда электролит эритмаси идеал бўлади. Лекин аслида Вант — Гофф коэффициентлари ҳар доим ν дан кичик бўлади, чунки эритмадаги ионлар электростатик таъсир кучлари билан боғланган бўлади ва ўзини озод зарралар каби тута олмайди. Ионлараро таъсир кучлари канчалик катта бўлса, ушбу реал эритма электролитнинг идеал эритмасидан шунчалик четланади ва i шунчалик кичик бўлади. Комплекс бирикмаларда i комплекс ионнинг бекарорлик константасига боғлиқ бўлади.

Реал эритманинг идеал ҳолатдан четланишининг ўлчови сифатида осмотик коэффициент ϕ қабул қилиниб, у тўла диссоциланиш ва ионлараро таъсир кучларининг йўқ бўлиши шарти билан i нинг ҳақиқий киймати ва чегара киймати ν нинг нисбатига тенг бўлади:

$$\phi = i/\nu$$

(VI.9)

Эритмани суюлтириш билан (суюлтирилган эритмалар соҳасида) осмотик коэффициент бирга интилади.

VI. 4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Бекман термометри

Ҳароратнинг унчалик катта бўлмаган ўзгаришларини аниқлашда Бекманнинг метастатик* термометридан фойдаланилади (VI.2, а расм). У оддий термометрдан капиллярнинг (3) юқори қисмидаги симоб учун қўшимча уланган резервуари (4) билан фарқ қилади. Бу мослама термометрнинг пастки резервуаридаги (1) симоб микдорини ўзгартиришга ва шу сабабли термометр Бундай термометрнинг шкаласи, одатда, 5—6 градусга бўлинган бўлиб, бўлимларнинг киймати 0,01 градусга тенг, шунинг учун лупадан (катталаштирувчи шишадан) фойдаланиб ўлчовларни 0,002—0,003 градусгача аниқлик билан олиб бориш мумкин.

Ишдан аввал термометр шундай созланиши керакки, тажриба олиб борилаётган ҳароратларда капиллярдаги симоб сатҳи термометр шкаласи чегараларида бўлсин. Криометрик ўлчовларда ўлчаниши керак бўлган энг юқори ҳарорат эритувчининг музлаш ҳароратидир. Шунинг учун термометрнинг пастки резервуаридаги симоб микдори шу ҳароратда капиллярдаги симоб сатҳи шкала-нинг юқори қисмида тўхташини таъминлаши керак.



VI. 2- расм. Бекманнинг метастатик термометри (а) ва уни созлаш усули (б):

1 — термометрнинг пастки резервуари; 2 — шкала;
3 — капилляр; 4 — термометрнинг юқори резервуари;
5 — капиллярнинг юқори резервуар билан бирлашган жойи.

Сувли эритмалар билан ишлаганда симоб менискининг термометрнинг юқори қисмида тўхтаб қолган ҳолати 0°C га жавоб бериши керак. Ноль нуқтани ўрнатиш учун термометр эриётган музга жойлаштирилади ва капиллярдаги симоб сатҳи белгиланади. Агар у шкаланинг пастки қисмида ёки шкала бўлимларидан пастда туриб қолса, юқори резервуардан пастдагига симоб кўшиб қўйилади.

Бунинг учун термометрни тескари айлантириб, унинг юқори қисмини кафт орасида сиқиб турган ҳолда уни столга секин-аста уриш керак, бунда термометрнинг пастки қисми иккинчи қўл билан ушлаб турилиши лозим. Бунда симоб пастки резервуардан юқоридагига оқиб ўта бошлайди. Симоб капиллярни тўлдириб юқоридаги резервуар билан бирлашганда, термометрни эҳтиётлик билан ўнгига айлантирилади, бунда резервуар (4) пастдаги резервуар (1) дан бир оз юқори бўлиши керак ва капилляр (5) билан резервуар (4) уланган ерида симобнинг узилиб қолишига йўл қўймаслик керак. Бу ҳолатда симоб юқори резервуардан пасткисига оқиб ўта бошлайди. Бу жараённи тезлаштириш мақсадида пастки резервуар (1) ни совитиш мумкин (масалан, жўмракдан оқиб турган сув билан), кейин эса резервуар (4) да озгина симоб қолганда, термометрни эҳтиётлик билан тик ҳолатга келтирилади ва музга туширилади.

*Таржимонлардан: берилган шароитда мувозанат ҳолати узок вақт мавжуд бўла оладиган термометр.

модда солингандан сўнг яна тортилади. Тортиш жараёни аналитик тарозида 0,0002 г аниқликда бажарилади.

Киритилган модда эригандан кейин пробирка совитувчи аралашмага жойлаштирилади ва аралаштириб турган ҳолда эритманинг ҳарорати кузатилади. Эритувчининг эритмадан кристалланиши кристалланиш иссиқлиги ажралиши билан кузатилади туфайли совитиш тезлиги камаяди. Кўп ҳолларда ҳароратнинг ўзгариши бир оз тўхтаб қолади. Бу ҳарорат берилган концентрацияда эритмадаги эритувчининг музлаш ҳарорати деб ҳисобланади. Эритувчининг кристалланиши натижасида эритма концентрацияси ортиб боради, бу эса музлаш ҳароратининг пасайишига олиб келади. Эритма узок вақт музлатилса (бунга йўл қўйиш керак эмас!), эритувчи кўп миқдорда кристалланади ва термометр муз орасида қолиши мумкин. Бундай ҳолда муз эритилганидан кейингина термометрни эритмадан чиқариш мумкин.

Агар кристалланиш эритма ўта совитилгандан кейин бошланса, унда ҳарорат тез кўтарила бошлайди ва у берилган концентрацияда эритманинг ҳақиқий музлаш ҳароратига тенглашади, эритма кристалланиши билан эса пасая бошлайди. Эритувчининг кўп миқдори тез кристалланиши ва эритма концентрациясининг сезиларли ўзгариши туфайли кучли ўта совитиш керак эмас.

Музлаш ҳарорати икки ёки уч марта (бир хил натижалар олингунга қадар) аниқланади, бунда муз кристаллари эритилади ва эритма яна совитилади. Бир неча концентрациядаги эритманинг музлаш ҳароратини аниқлаш учун эритмага модданинг янги миқдорлари қўшилади. Бу маълум бир чегарагача мумкин, чунки келтириб чиқарилган боғланиш концентрланган эритмаларда бажарилмайди.

Тасвирланган криостат ўрнига ТЛМ типидagi яримўтказгич микросовитгичдан фойдаланиш қулайроқдир. У Пельтье эффектига асосланган: икки тур ўтказгичларнинг уланган жойидан электр токи ўтаётганда, уланган ердан иссиқлик* (тоқ йўналишига боғлиқ равишда) чиқади ёки ютилади. ТЛМнинг асосий қисми электрон ва тешик ўтказувчанликка эга бўлган икки хил яримўтказгичдан тузилган; ўтказгичлар металл улагич ёрдамида бириктирилган бўлади.

Термоэлемент ишлаётганда (иссиқликнинг) паст ҳароратдан (совуқ пайвандланган) нисбатан юқори даражага (иссиқ калайланган) «хайдалади». Иссиқликни термоэлементнинг ёки термобариянинг иссиқ пайвандланган қисмидан бошқа жойга кўчиришда оқарсув билан совутиладиган иссиқлик алмаштиргичдан (теплообменник) фойдаланилади.

Микросовитгичнинг ишчи ҳажми 120 см³ бўлиб, ўзгармас ток манбаидан озука олади (асбобга тўғрилагич ўрнатилган).

ТЛМ микросовитгичдан фойдаланишдаги иш тартиби худди оддий криостат билан ишлашдек бўлади, бунда факат пробирка

*Термопара оркали ҳароратни ўлчаш асосида карама-қарши ходиса (Зеебек эффекти) ётади (IX. 6-қисмга қarang).

ўрнига ҳажми ~100 см³ бўлган стаканча олинади ва унга ~50 см³ эритувчи қуйилади. Тортиш техник тарозида 0,05 г аниқликгача бажарилади.

Топшириқлар

Эритма музлаш ҳароратининг пасайиши $\Delta T_{\text{муз}}$ ҳақидаги маълумотлари асосида қуйидаги катталиқлардан бирини ҳисоблаш мумкин:

I. Ноэлектрولит эриган модданинг моляр массаси M_2 маълум бўлганида эритувчининг музлаш константаси—

$$K_{\text{муз}} = \Delta T_{\text{муз}} / m \quad (m = g_2 \cdot 1000 / M_2 g_1)$$

II. Эритувчининг музлаш константаси маълум бўлганида (IV илова) ноэлектрولит эриган модданинг моляр массаси—

$$M_2 = K_{\text{муз}} g_2 \cdot 1000 / g_1 \Delta T_{\text{муз}}$$

III. α қиймати унчалик кичик бўлмаган кучсиз электрولитларнинг Вант—Гофф коэффициентини i ва диссоциланиш даражаси α —

Ҳисобот намунаси

	Масса, г	Музлаш ҳарорати, Θ (Бекман термометри бўйича)
Эритувчи		
Эритувчилик стакан (пробирка)		1 ўлчаш
Бўш стакан (пробирка)		2 —
Тортилган модда миқдори		3 —
Тортилган модда		Ўртача Θ_0
Эритма		
1-тажриба		
Моддали пробирка		1 ўлчаш
Пробирка 1-солингандан кейин		2 —
Тортилган модда миқдори		3 —
		Ўртача Θ_1 $\Delta T_1 - \Theta_0 - \Theta_1$
2-тажриба		
Пробирка 2-солишдан кейин		1 ўлчаш
Тортилган модда (умумий) миқдори		2 ўлчаш
		3 —
		Ўртача Θ_2 $\Delta T_2 - \Theta_0 - \Theta_2$

ўрганаётганда ўзгармас ҳароратда босим — концентрация координатларида текис диаграммалар тузилади. Концентрациялар ўқи чегара кийматларга эга, чунки ҳар бир компонентнинг таркиби 0 дан 100% гача ўзгаради.

Охирги ҳолатда фазалар қондасининг тенгламаси $s = k + 1 - f$ (ўзгарувчилар сони биттага камайтирилган) кўринишда ёзилади ва бу тенглама ёрдамида системанинг шартли вариантлилиги ҳисобланади.

VII. 2. ИДЕАЛ ЭРИТМАЛАР

Агар A ва B суюқликлар кимёвий хоссалари бўйича яқин бўлсалар (масалан, изомерлар ёки гомологлар аралашмалари), $B - V$ ҳар хил турдаги заррачалар орасидаги таъсир кучлари ($A - A$, $B - B$) ҳар хил турдаги заррачалар орасидаги ($A - B$) таъсир кучлари тартиби билан бир хил бўлади. Бу ҳолда эритманинг ҳосил бўлиши ҳажм ўзгариши ва сезилари иссиқлик эффекти билан бормайди, система энтропиясининг ўзгаришини эса худди идеал газлар аралашгандаги каби, деб ҳисоблаш мумкин: $\Delta S = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$ бу ерда X_1 ва X_2 — эритма компонентларининг моляр қисмлари.

Ҳосил қилинган эритма идеал дейилади ва концентрацияларнинг ҳамма соҳасида Рауль қонунига бўйсунди, яъни ҳар бир компонентнинг парциал буғ босими истаган ҳароратда унинг эритмадаги моляр қисмига пропорционалдир (37-бет).

$$p_A = p_{0,A} X_A \quad (VII.1a)$$

$$p_B = p_{0,B} X_B \quad (VII.1b)$$

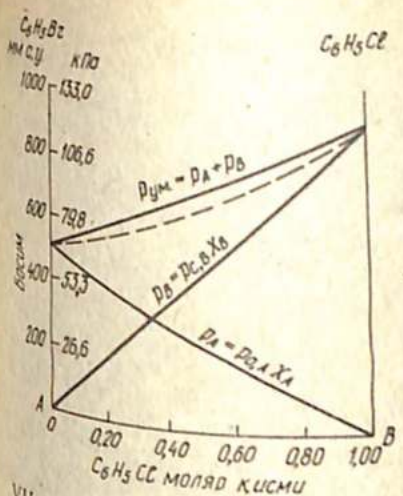
бу ерда $p_{0,A}$ ва $p_{0,B}$ — тоза моддалар устидаги буғ босимлари. Эритма устидаги буғнинг умумий босими парциал босимлар йиғиндисига тенг:

$$P = p_{0,A} X_A + p_{0,B} X_B = p_{0,A}(1 - X_B) + p_{0,B} X_B = p_{0,A} + (p_{0,B} - p_{0,A}) X_B \quad (VII.2)$$

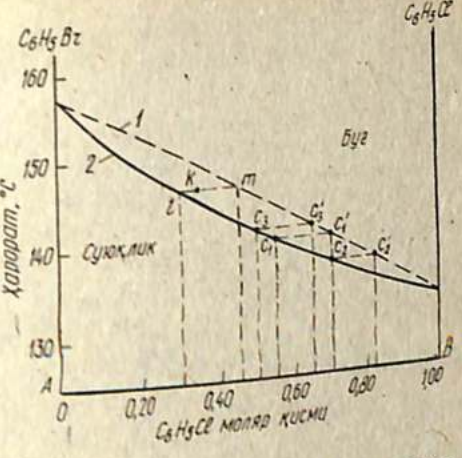
VII.1-расмда идеалга яқин бўлган $C_6H_5Br - C_6H_5Cl$ система учун, доимий ҳароратда парциал босимлар ва умумий босимнинг эритма таркибига боғлиқлиги келтирилган.

Бромбензолнинг (A компонент) парциал босими $p_{0,A}$ дан (тоза бромбензол, $X_A=1$) нолгача ($X_A=0$ бўлганда) деярли чизикли ўзгаради. Хлорбензолнинг (B компонент) парциал босими ҳам $p_{0,B}$ дан ($X_B=1$) нолгача ($X_B=0$) худди шундай ўзгаради. Шуларга мос равишда буғнинг умумий босими ҳам чизикли ўзгаради.

Буларга идеал газлар қонуни билан қўллаб (унча катта бўлмаган босимлар учун мумкин), компонентлар буғларнинг парциал босимларидан буғ таркибини ҳисоблаб чиқариш ва шу йўл билан суюқлик ва буғ таркибини ҳисоблаб чиқариш мумкин.



VII.1-расм. $C_6H_5Br - C_6H_5Cl$ система устида $140^\circ C$ даги умумий ва парциал босимлар.



VII.2-расм. $C_6H_5Br - C_6H_5Cl$ системанинг атмосфера босимидаги қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммаси: 1 — конденсатланиш эгриси, 2 — буғланиш эгриси.

Буғсимон фазадаги (газ) i компонентнинг моляр қисми Y_i унинг парциал босимини аралашмадаги ҳамма газларнинг умумий босими нисбатига тенг

$$Y_i = p_i / p \quad (VII.3)$$

ёки (VII.1) тенглама ҳисобга олинса:

$$Y_i = p_{0,i} X_i / p \quad (VII.4)$$

(VII.4) тенгламани бинар системанинг иккала компонентига қўллаб,

$$Y_A / Y_B = p_{0,A} X_A / p_{0,B} X_B \quad (VII.5)$$

ни оламиз. Идеал эритмаларда буғ таркиби суюқлик таркибидан фарқлангани (VII.5) тенгламадан келиб чиқади (агар тоза моддалар устидаги буғ босимларининг катталиклари бир-бирига тенг бўлмаса). Ноидеал эритмаларда ҳам буғнинг таркиби суюқликникидан фарқ қилади, фақат азеотроп эритмаларнинг ҳосил бўлиши ҳолатлари бундан мустаснодир (102-бет).

Бир неча эритмалар учун буғ босими ва таркибини ҳисоблаб чиқиб, VII.1-расмда узлукли (штрихланган) эгрини ўтказиш мумкин. У буғ таркиби билан система устидаги буғнинг умумий босими орасидаги боғланишни кўрсатади.

Ҳар қандай суюқ аралашмаларга (идеал ва ноидеал) қонуноваловнинг биринчи қонунини қўллаш мумкин: буғ ўзи билан мувозанатда турган суюқликка нисбатан шу суюқликка қўшилганда унинг умумий буғ босимини оширувчи (ёки берилган босимда эритманинг қайнаш ҳароратини пасайтирувчи) компонент билан бойиган бўлади.

Икки компонентли системаларда буғ ва суюклик таркибининг турличалигига асосланган ҳолда улар ҳайдаш йўли билан ажратилади. Бир мартаба буғлатиш йўли билан икки учувчан модданинг аралашмасини ажратиш мумкин эмас, чунки буғда икки компонент ҳам мавжуддир. Аралашмани ажаратиш учун, одатда, ўзгармас босимда фракциялаб ҳайдаш усулидан фойдаланиш лозим.

VII.2- расмда худди ўша $C_6H_5Br - C_6H_5Cl$ идеал система учун атмосфера босимидаги эритма кайнаш ҳароратининг унинг таркибига боғлиқлиги кўрсатилган. Агар ҳар бир тоза суюклик учун уларнинг нормал кайнаш нуқталари орасидаги буғ босимининг ҳароратга боғлиқлиги маълум бўлса, бу диаграммани назарий келтириб чиқариш мумкин.

Ҳисоблаш намунаси. Одатда, маълумотномаларда моддаларнинг турли ташқи босимлардаги кайнаш ҳароратлари келтирилади. C_6H_5Br (A компонент) ва C_6H_5Cl (B компонент) учун турли ташқи босимлардаги кайнаш ҳароратларини топамиз:

Модда	Босим				
	p мм сим. уст	100	200	400	760
C_6H_5Br (A)	p , кПа	13,33	26,66	53,33	101,33
	$lg p$	1,125	1,426	1,727	2,006
	t , °C	90,8	110,1	132,3	156,2
C_6H_5Cl (B)	T , К	364,0	383,3	405,5	429,4
	$1/T \cdot 10^3$	2,747	2,609	2,466	2,329
	t , °C	70,7	89,4	110,0	132,2
	T , К	343,9	362,6	383,2	405,4
	$1/T \cdot 10^3$	2,907	2,758	2,610	2,467

Охириги устундаги сонлар нормал кайнаш ҳароратларига мос келади.

Бу маълумотлар бўйича $lg p - 1/T$ координатларида тўғри чизиклар тузилади, интерполяция (C_6H_5Br учун) ва экстраполяция (C_6H_5Cl учун) воситалари ёрдамида ҳар бир суюкликнинг нормал кайнаш ҳароратлари орасидаги уч-тўрт ҳарорат учун буғ босими топилади, масалан, 138, 144 ва 150°C ларда. Топилган қийматларни жадвалга йиғиш мақсадга мувофиқдир:

Модда	t , °C	138	144	150
		T , К	411,2	417,2
C_6H_5Br (A)	$1/T \cdot 10^3$	2,432	2,397	2,363
	$lg p_{O,A}$	1,79	1,87	1,94
C_6H_5Cl (B)	$p_{O,A}$ кПа	61,7	74,1	87,1
	$lg p_{O,B}$	2,09	2,15	2,22
	$p_{O,B}$ кПа	123,0	141,3	166,0

Кейин танланган ҳароратларда ва атмосфера босимида кайнайдиган эритмаларнинг таркиблари (компонентлардан бирининг, масалан, C_6H_5Cl нинг моляр қисмини) топилади. Буни икки усул билан бажариш мумкин:

аналитик усулда, (VII.2) тенгламадан фойдаланиб ва умумий босим $P = 101,33$ кПа деб ҳисоблаб $[X_B = (P - p_{O,A}) / (p_{O,B} - p_{O,A})]$;

чизма усулида, худди VII.1- расмда тасвирлангандек, берилган ҳароратларда умумий буғ босими изотермаларини тузиб, изобарларнинг ($P = 101,33$ кПа) ушбу изотермалар билан кесишган нуқталари 138,144 ва 150°C да кайнайдиган эритмалар таркибларини кўрсатади.

Эритмалар билан 138,144 ва 150°C да мувозанатда бўлган C_6H_5Cl нинг буғдаги моляр қисмини аниқлаш учун, ушбу ҳароратларнинг ҳар бирида C_6H_5Cl нинг парциал босимлари (VII.16) тенглама бўйича ёки чизмадан топилади ва уларнинг умумий босимга нисбати олинади [(VII.3) тенглама].

Ҳисоблар ва кайнаш ҳарорати — таркиб диаграммасини тузиш учун керак бўлган катталикларнинг қийматлари жадвалга йиғилади:

Ҳарорат, °C	132,2	138	144	150	156,2
X_B	1,0	0,65	0,40	0,18	0
$p_B = X_B \cdot p_{O,B}$ кПа	101,33	79,9	56,5	29,9	0
$y_B = p_B / P$	1,0	0,79	0,56	0,30	0

Тажриба натижалари келтирилган VII.2- расм ва жадвал орасидаги фарк жуда кичик.

Учувчанлиги юқорирок бўлган компонент (бу ҳолда C_6H_5Cl)нинг кайнаш ҳарорати кичик бўлади. Ҳар қандай ҳароратда суюклик билан мувозанатда турган буғ таркиби 1-эгри орқали тасвирланапти, 2-эгри эса кайнаш ҳароратининг суюк фазанинг* таркибига боғлиқлигини ифодаляпти. Бу икки эгри орасидаги соҳа суюклик — буғ гетероген мувозанатига мос келади. Бу соҳада жойлашган исталган нуқтага (масалан, k нуқтага) суюкликнинг l ва буғнинг m таркиби жавоб беради. Суюк ва буғсимон фазаларнинг нисбий миқдорини пишанг (ричаг) кондаси бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$\frac{\text{Суюклик массаси (моль)}}{\text{Буғ массаси (моль)}} = \frac{k m}{l k}$$

Суюкликнинг кайнашида олинаётган буғ аста-секин совитилди, натижада, буғ учувчанлиги юқорирок компонент билан бойийди.

*Барча расмларда суюклик таркиби узлуксиз чизиклар билан белгиланган, буғ таркиби эса-узлукли чизиклар орқали кўрсатилган.

Фараз килайлик, C_6H_5Cl (B компонент) нинг бошланғич суюқликдаги моляр, кismi $X_B=0,55$ (c_1 нукта). Бу эритма $t_1=141^\circ C$ да кайнайди. Хосил бўлган буғнинг биринчи улуши c_1' нукта билан белгиланган эритманинг дастлаб олинган таркибига ($U_B=0,70$) нисбатан C_6H_5Cl нинг миқдори кўпроқ бўлган таркибга эга бўлади. Буғ ажратилади ва совитилади, бунинг натижасида у конденсатланади (c_2 нукта). Олинган конденсат бошланғич эритмага нисбатан пастроқ хароратда ($t_2=137^\circ C$) кайнайди. Бу хароратда янада C_6H_5Cl билан бойиган буғ ажралиб чиқади (c_2' нукта, $U_B=0,82$).

Кетма-кет совитиш ва мувозанатда турувчи турли таркибли икки фазанинг буғидан ажратиш натижасида, таркиби соф C_6H_5Cl га якин бўлган конденсат олиш мумкин.

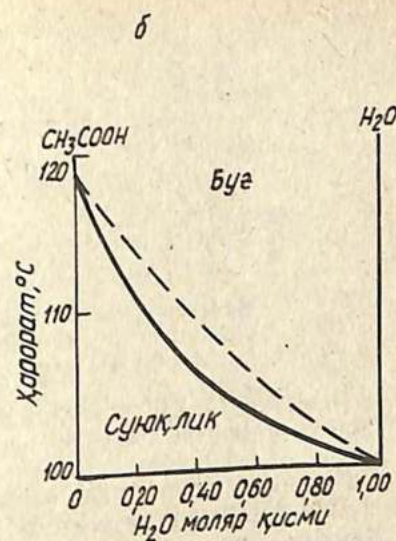
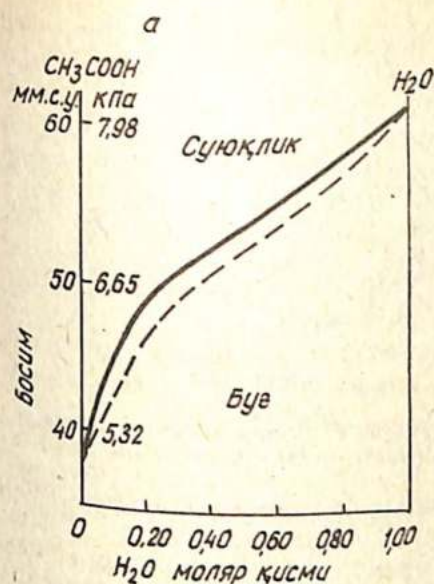
Буғ ажратиб олингандан сўнг суюқликда C_6H_5Br нинг нисбий таркиби ортади (масалан, c_3 нукта, $X_A=0,5$), оқибатда суюқликнинг кайнаш харорати бошланғич эритманикига нисбатан ортади ($t_3=142^\circ C$). Буғни кетма-кет ажратиш натижасида хайдаш қолбасидаги суюқлик секин-аста тоза компонентга якинлашгунча C_6H_5Br билан бойиб боради.

Аралашмаларни бундай ажратиш усулидан ректификацион колонкаларда фойдаланилади. Бунда юқорига кўтарилаётган буғ учувчанлиги юқорирақ компонент билан бойиб борган ҳолда совитувчи мослама (таксимча)ларда конденсатланади, камроқ учувчан компонент билан бойиган суюқлик эса пастга оқиб тушади ва хайдаш идиши кубида йиғилади. Ажратиш даражаси икки компонент (суюқлик ва буғ) нинг кайнаш хароратлари орасидаги фарқларга, шунингдек хароратга ва совитувчи мосламаларнинг сиртига (таксимчалар сонига) боғлиқ бўлади.

VII.3 НОИДЕАЛ ЭРИТМАЛАР

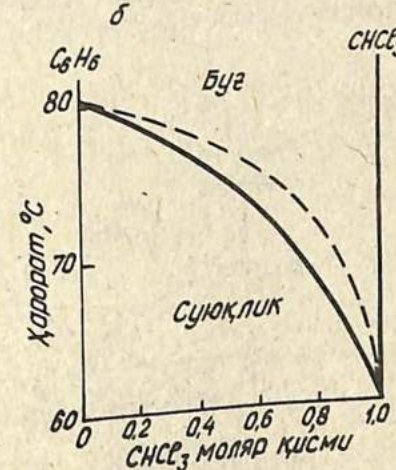
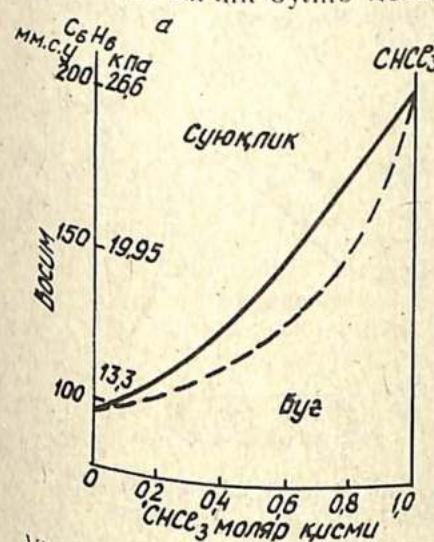
Эритмани ташкил қилган заррачалар орасидаги у ёки бу даражадаги ўзаро таъсирлар, эритмаларда идеал ҳолатдан четланишни келтириб чиқаради. Рауль қонунидан мусбат четланишлар бир турдаги заррачалар орасидаги таъсир кучлари ($A - A$ ёки $B - B$) турли хил заррачалар орасидаги таъсирлардан ($A - B$) катта бўлган тақдирдагина кузатилади. Бу ҳол эритма компонентлари турли кутбликка эга бўлганда, айниқса, моддаларнинг бирида ассоцилланиш кузатилганда содир бўлади. Унда эритманинг хосил бўлиши, одатда, иссиқлик ютилиши билан боради; натижада эритмада компонентларнинг буғланиш иссиқлиги камаяди, бу эса буғланишни осонлаштиради. Шунинг учун система устидаги буғ босими Рауль қонуни бўйича ҳисобланган кийматдан катта бўлади. Рауль қонунидан мусбат четланишлар кўпгина гомоген суюқ системаларга хосдир (VII.3-расм).

Рауль қонунидан манфий четланишлар анча кам учрайди. Бундай четланишлар бир турдаги зарралар орасидаги таъсир кучлари ($A - A$ ёки $B - B$) турли хил зарраларниқидан ($A - B$) кичик бўлгандагина кузатилади. Бунда эритманинг хосил



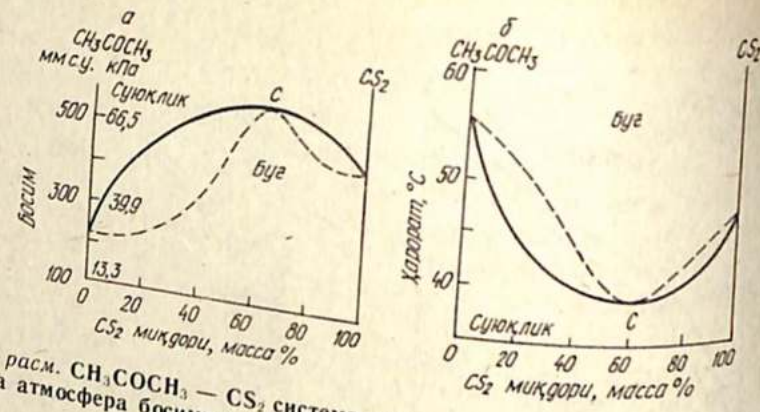
VII. 3-расм. $CH_3COOH - H_2O$ системаси устида $42^\circ C$ даги умумий буғ босими (а) ва атмосфера босимидаги кайнаш харорати — таркиб диаграммаси (б).

бўлиши иссиқлик чиқниши билан боради, натижада буғланиш иссиқлиги ортади. Бу эса буғланиш жараёнини кийинлаштиради ва система устидаги буғ босими Рауль қонуни бўйича ҳисобланган кийматдан кичик бўлиб қолади (VII. 4-расм).



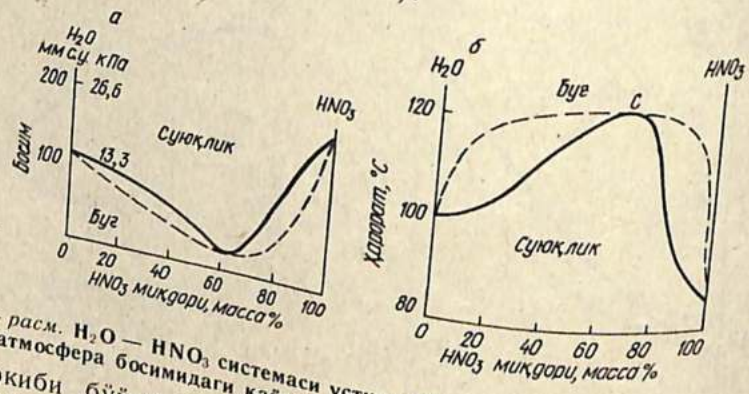
VII. 4-расм. $C_6H_6 - CHCl_3$ системаси устида $25^\circ C$ даги умумий буғ босими (а) ва атмосфера босимидаги кайнаш харорати — таркиб диаграммаси (б).

Агар идеал ҳолатдан анчагина четланиладиган бўлса, буғ босими таркиб эгриларида Рауль қонунидан мусбат четланишда максимум (масалан, $CH_3COOH - CS_2$ системаси, VII.5-расм)



VII. 5- расм. $\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{CS}_2$ системаси устида 25°C даги умумий буғ босими (а) ва атмосфера босимидаги кайнаш харорати — таркиб диаграммаси (б).

ёки манфий четланишда минимум пайдо бўлиши мумкин (масалан, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ системаси, VII.6- расм). Агар соф ҳолдаги моддаларнинг буғ босимлари яқин бўлса, идеал ҳолатдан кам пайдо бўлиши мумкин. Бундай системаларга Коноваловнинг *иккинчи қонуни*ни қўллаш мумкин: умумий буғ босими эгрисидаги максимум ёки минимум нукталарда эритманинг таркиби у билан мувозанатда турган буғнинг таркибига мос келади. Бунда босим эгрисидаги максимум (VII.5, а- расмдаги с нукта) кайнаш харорати — таркиб эгрисидаги минимумга (VII.5, б- расмдаги с нукта) мос келади ва унинг аксича бўлади (VII.6- расм).



VII. 6- расм. $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ системаси устида 50°C даги умумий буғ босими (а) ва атмосфера босимидаги кайнаш харорати — таркиб диаграммаси (б).

Таркиби бўйича бу экстремал нукталарга жавоб берувчи эритмалар ажралмасдан қайновчи ёки ўзгармасдан қайновчи, азеотроп, эритмалар дейилади. Қайнаётганда уларнинг таркиби ўзгармайди ва худди тоза моддалардагидек берилган ташки босимда кайнаш харорати ҳам ўзгармас бўлади. Ташки босимнинг ўзгариши азеотроп эритма таркибининг ўзгаришига олиб келади,

бу эса ушбу нукталарда кимёвий бирикманинг йўқлигидан далолат беради.

VII.5 а- расмга қараганда, Коноваловнинг 1- қонунига биноан бу ҳолатда ҳам буғ суюқликка нисбатан эритмага қўшилиши билан умумий буғ босимини оширадиган (қайнаш хароратини пасайтирадиган) компонент билан бойиган. Масалан, ацетонга CS_2 нинг қўшилиши билан буғнинг умумий босими ошади ва CS_2 нинг микдори экстремал с нуктага етгунча эритманинг қайнаш харорати пасаяди. Концентрацияларнинг ушбу соҳасида буғ суюқликка нисбатан CS_2 билан бойиган, яна CS_2 қўшилиши билан буғнинг умумий босими пасаяди (қайнаш нуктаси ошади), шунинг учун с азеотроп нуктаси билан соф CS_2 оралиғидаги концентрациялар соҳасида буғ суюқликка нисбатан ацетон билан бойиган бўлади. CS_2 га ацетон қўшилган ҳолатда ҳам худди шундай хулосага келамиз. Азеотроп с нуктада ўзаро мувозанатда турган суюқлик ва буғ таркиблари тенг бўлади.

VII. 5, б ва VII.6, б- расмларга қараганда, экстремал нукталар бўлганида ҳайдаш йўли билан аралашмани тўла ажратиш мумкин эмас экан. Қайнаш харорати — таркиб эгрисида минимум бўлган системаларни фракциялаб ҳайдаганда ҳайдалаётган суюқликнинг таркиби азеотроп эритманинг таркибига яқинлашиб боради, ҳайдаш қолбасида қолган суюқлик эса, бошланғич эритмада азеотропга нисбатан ортикча бўлган компонент билан бойийди. Дастлабки таркибида 0 дан 63% гача CS_2 бўлган аралашмаларни фракциялаб ҳайдаганда, ҳайдалмай қолган суюқликнинг таркиби соф ацетоникига яқинлашади, бошланғич таркибида 63 дан 100% гача CS_2 тутса, ҳайдалмай қолган суюқликда CS_2 йиғила бошлайди.

Қайнаш харорати — таркиб эгрисида максимум бўлган системаларда ҳайдалган суюқлик азеотропга нисбатан ортикча микдордаги компонент билан ортикча (0 дан 68% гача HNO_3 тутган эритмалар сув билан, 68 дан 100% гача HNO_3 тутган эритмалар азот кислотаси билан) бойийди. Ҳайдайдиган қолбада таркиб бўйича азеотропга яқин бўлган эритма йиғилади.

Суюқлик — буғ мувозанатига фазалар қондасини қўллаб, $p = \text{const}$ бўлганида, эркинлик даражалари сонини топамиз: $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 2 = 1$, яъни суюқ фазанинг ҳар бир таркибига маълум қайнаш харорати ва буғ таркиби мос келади.

Азеотроп нуктада эркинлик даражалари сони ҳисобланаётганда ўзгарувчиларнинг умумий сонидан айриладиган тенгламалар сонига яна битта тенгламани қўшиш керак: суюқлик ва буғ таркибларининг тенглиги. Бунда эркинлик даражалари сони нолга тенг бўлиб қолади, яъни берилган ташки босимда система нонвариантдир (қайнаш харорати, суюқлик ва буғ таркиби қайд этилган).

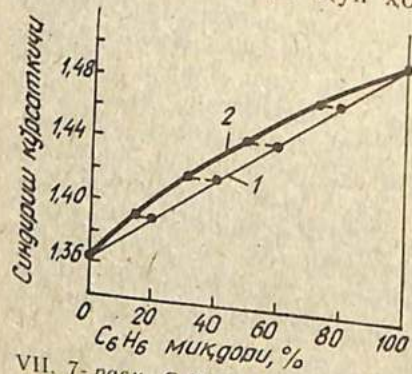
VII.4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ишдан мақсад қайнаш харорати — таркиб координатларида икки компонентли системанинг суюқлик — буғ мувозанат диаграммасини тузишдир. Бунинг учун эритмалар ва соф моддаларнинг

кайнаш хароратларини, шунингдек, кайнаш хароратидаги маълум таркибли суюклик билан мувозанатда турувчи буғнинг таркибини аниқлаш керак.

Эритмаларни тайёрлаш ва уларнинг таркибини аниқлаш

Курук, конуссимон, оғзи яхши беркитиладиган қолбаларда бир неча эритмалар (топширик бўйича) 30—40 см³ ҳажмда тайёрланади. Агар концентрацияси номаълум бўлган эритмаларни ишла-тишга тўғри келса, дастлаб уларнинг таркибини аниқлаш керак. Бунинг учун турли усуллардан фойдаланиш мумкин. Масалан, агар компонентлардан бири кислота бўлса, унинг концентрацияси титрлаш билан топилади. Лекин кўпинча синдириш кўрсаткичини аниқлаш билан кифояланилади (XXVII боб). Соф суюкликларнинг ва таркиби маълум бўлган икки-уч эритманинг синдириш кўрсаткичини аниқлаб, синдириш кўрсаткичининг таркибга боғлиқлик эгриси чизилади. Кўп ҳолат-



VII. 7-расм. C₂H₅OH — C₆H₆ эритмаси синдириш кўрсаткичининг ҳажм % ларида (1) ва моляр % ларида (2) ифодаланган C₆H₆ нинг таркибига боғлиқлиги.

= M_i/ρ_i шу компонентнинг соф ҳолдаги ҳажми (M — моляр масса; ρ — зичлик, г/см³). Эритмадаги компонентнинг моляр

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{v_B/V_B}{v_A/V_A + v_B/V_B} = \frac{v_B V_A}{v_A V_B + v_B V_A} \quad (\text{VII.6})$$

тенгламадан топилади.

Бундай ўтиш ҳисоби бир неча концентрациялар учун бажарилади [масалан, 20, 40, 60, 80 (ҳажм) % даги таркибларга], сўнгра чизмадаги тўғри чизикдан бу таркибларга мос келувчи синдириш кўрсаткичларини топиб, уларнинг қаршисига ҳисобланган ва моляр фозларда ифодаланган таркибларни қўйиб чиқилади ва улар эгрига бирлаштирилади.

Ҳисоблаш намунаси. Қуйида келтирилган маълумотлардан фойдаланамиз:

Модда	Синдириш кўрсаткичи, n _D	Зичлик ρ, г/см ³	Моляр ҳажм V, см ³ /моль
C ₂ H ₅ OH	1,3613	0,7895	58,33
C ₆ H ₆	1,5011	0,8790	88,80

20% (ҳажм) C₆H₆ ва 80% (ҳажм) C₂H₅OH таркибли эритма учун (VII.6) тенгламадан бензолнинг моляр қисмини топамиз:

$$X_{C_6H_6} = 0,2 \cdot 58,33 / (0,2 \cdot 58,33 + 0,8 \cdot 88,8) = 0,141$$

Бошқа таркибларнинг ҳисоби ҳам шундай бажарилади:

C ₆ H ₆ нинг ҳажми, см ³	0,2	0,4	0,6	0,8
C ₆ H ₆ нинг моляр қисми, X _{C₆H₆}	0,141	0,305	0,496	0,724

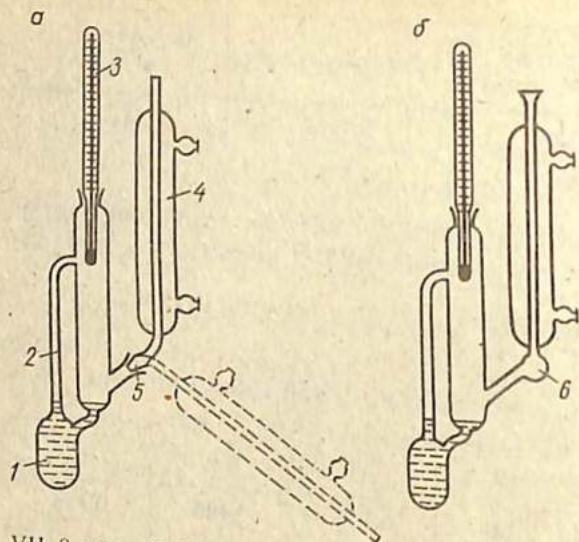
1-эгри (VII.7-расм) синдириш кўрсаткичининг (ҳажм) % ларда ифодаланган таркибга боғлиқлигини кўрсатади. Танлаб олинган маълум ҳажмий таркибли бензол тутган эритмаларда бензолнинг ҳисоблаб чиқарилган моляр фозларининг қийматларини чизмага тушириб, 2-эгри ўтказилади, ушбу эгри эса синдириш кўрсаткичининг (моль) % лардаги таркибга боғлиқлигини ифода-лайди.

Бу эгридан фойдаланиб, номаълум концентрацияли эритманинг синдириш кўрсаткичи орқали унинг моляр фозлардаги таркибини аниқлаш мумкин.

Кайнаш харорати — таркиб диаграммасини тузиш

Кайнаш хароратини аниқ топиш қийин, чунки суюклик ўта кизиши, яъни унинг харорати ҳақиқий кайнаш хароратидан юкори бўлиши, буғ эса совиши мумкин (айниқса, асбобнинг юкори қисмларида). Свентославский асбобидан фойдаланганда яхши натижалар олинади (VII.8, а-расм), унда термометрнинг симобли резервуарига кайнаётган суюклик томчилари сачраб туради, яъни буғ билан ҳам; суюклик билан ҳам термик бирликда бўлади.

Кайнатиш учун мўлжалланган идиш (1) нинг сатхи вертикал бирлаштирувчи найча (2) нинг уланган еридан тахминан 1 см юкори бўлишини таъминлаб, суюклик билан тўлдирилади ва қолба иситгичда қиздирилади. Асбобни каттик совиб кетмаслиги учун унинг атрофи асбест цилиндри билан ўралади. Жадал кайна-ётганда суюклик бирлаштирувчи найча (2) орқали кўтарилади ва термометр (3) га сочилади. Харорат 0,1 градус аниқликгача ўлчанади. Совитгич (4) шлиф (5) да бемалол ҳаракатланиши мумкин, у вертикал ҳолатда тескари (қайтар) совитгич сифатида хизмат қилади, бураб пастга қаратиб жойлаштирганда эса, ундан



VII. 8- расм. Қайнаш ҳароратини аниқлаш учун мўлжалланган асбоб:

а — айланувчи совуткич билан; б — конденсат йиғиладиган чўнтак билан;
 1 — қайнашиш учун идиш; 2 — бирлаштирувчи най; 3 — термометр;
 4 — совуткич; 5 — шиф; 6 — конденсат йиғиладиган чўнтак.

эритма қайнаш ҳарорати ўзгармас бўлгунча киздирилади, сўнгра совитгич буралади ва пробиркага 0,2—0,4 см³ эритма хайдади. Агар суюқликни ажратиб олиш даврида қайнаш ҳарорати ўзгарса, уни қайд этиб туриб, диаграммага ҳароратнинг ўртача қиймати қўйилиши керак.

Бир эритмадан иккинчисига ўтишда идиш ва совуткичдан илик ҳаво оқимини ўтказиш керак*.

Хайдалган суюқликнинг синдириш кўрсаткичини ўлчаб, унинг таркибга боғлиқлик эгрисидан фойдаланиб буғ таркиби аниқланади. Рефрактометр призмаларини ҳар бир ўлчашдан аввал юмшоқ латта ёки пахта билан куритиш лозим. Призманинг сиртига шикаст етказмалик мақсадида фильтр қоғоздан фойдаланишга руҳсат этилмайди.

Тажриба натижалари жадвалга йиғилади.

Қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммасини тузиш учун абсцисса ўқига (моляр) % лардаги таркиб, ордината ўқига эса соф ва текширилган суюқликларнинг қайнаш ҳароратлари қўйилади. Ҳар бир ҳароратга (соф суюқликларнинг қайнаш ҳароратларидан ташқари) суюқлик ва у билан мувозанатдаги буғнинг таркибларини аниқловчи икки нукта мос келади. Тегишли нукталарни бирлаштириб, иккита эгри олинади: суюқлик ва буғ эгрилари.

*VII.8, б-расмда кўриниши ўзгартирилган хайдаш асбоби тасвирланган. Конденсатланувчи суюқлик чўнтак (б) да йиғилади, ундан узун пипетка ёрдамида буғнинг таркибини аниқлаш учун суюқлик олинади.

хайдалган суюқликни йиғиб олиш учун фойдаланилади. Тескари совитгичнинг қўлланилиши ва хайдалган суюқликнинг оз қисмининг ажратиб олиниши суюқлик таркибининг бошланғич таркибига нисбатан сезиларли даражада ўзгаришига йўл қўймайди. Совитгич асбобнинг пастки қисмига уланади, у ерда буғ хали совишга улгурмаган ва шунинг учун ўзининг бошланғич таркибини ўзгартирмаган бўлади.

Совитгич вертикал ҳолда турганда

Топширик

Қайнаш ҳарорати — таркиб координатларида ҳолат диаграммасини тузиш.

Ҳисобот намунаси

Тажриба №	Қайнаш ҳарорати			Синдириш кўрсаткичи		Таркиб	
	суюқлик ажратилмагунча	суюқлик ажратиб олингандан кейин	ўртача	суюқликнинг	хайдалган суюқликнинг	суюқликнинг ХВ	буғнинг УВ

VIII боб. ЧЕКЛАНГАН МИҚДОРДА АРАЛАШУВЧИ СУЮҚЛИКЛАР

VIII. 1. СУЮҚЛИКЛАРНИНГ УЗАРО ЭРУВЧАНЛИГИ

Ҳамма суюқликлар у ёки бу даражада бир-бирида эрийди. Бирок бу эрувчанлик шу даражада фаркланадики, унга қараб системаларни бир нечта гуруҳга бўлиш мумкин.

I. Бир-бирида деярли эрмайдиган суюқликлар: бензол — сув, симоб — сув ва бошқалар.

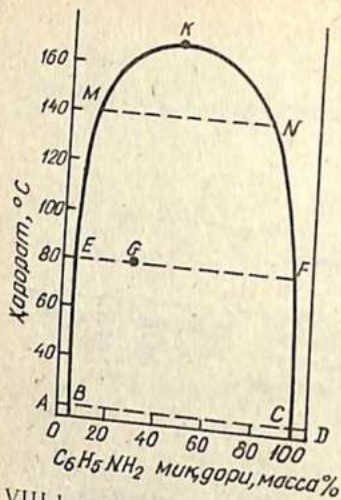
II. Ўзаро чекланган миқдорда эрувчи суюқликлар. Икки компонентли системалар: анилин — сув, метил спирти — гексан ва бошқалар. Уч компонентли системалар: сув — эфир — янтар кислота нитрили; бензол — бромформ — чумоли кислота; сув — ацетон — ксилол ва бошқалар. Уч компонентли системалар ўзаро мувозанатдаги иккита ёки учта суюқ кават ҳосил қилиши мумкин.

III. Бир-бирида чексиз эрувчи суюқликлар. Икки компонентли системалар: метил спирти — сув; бензол — хлороформ ва бошқалар. Уч компонентли системалар: бензол — хлороформ — углерод-тўрт хлорид; 420°C дан юқори ҳароратда Bi — Cd — Zn — суюқланиши юқори бўлган компонентнинг ҳароратидан юқори ҳароратда.

Икки компонентли системадаги чекли эришни сув — анилин мисолида кузатиш мумкин.

Агар, масалан, 20°C да олинган маълум сув миқдорига (VIII.1-расм, А нукта) уни аралаштириб турган ҳолда кичик улушларда анилин қўшиб борилса, қандайдир чегарагача анилиннинг сувдаги бир жинсли эритмаси ҳосил бўлади. Берилган ҳароратда сув анилин билан тўйинганидан (В нукта) кейин ҳам эритмага анилинни қўшиш давом эттирилса янги кават, яъни сувнинг анилиндаги тўйинган эритмаси кавати (С нукта) пайдо бўлиши мумкин.

Дастлаб бу эритманинг миқдори кам бўлади, лекин анилиннинг янги улушларини қўшиб бориш билан каватларнинг



VIII.1-расм. Эришнинг юкори критик хароратига эга бўлган система (сув — анилин).

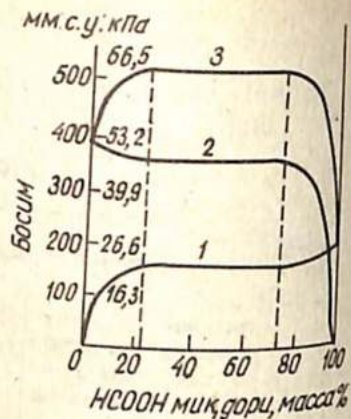
таркиби ўзгармайди, балки уларнинг нисбий миқдоригина ўзгаради: анилиннинг сувдаги эритмаси миқдори камайди, сувнинг анилиндаги эритмасининг миқдори эса кўпаяди. Охирида анилиннинг сувдаги тўйинган эритмасидан тузилган кават тўлик йўқолади. Сувнинг анилиндаги эритмаси қолади, унга анилин кўшиб бориш билан охирида соф анилинга (D нукта) яқинлашиш мумкин.

Шундай қилиб, анилин билан сувнинг, анилиннинг сувдаги ва сувнинг анилиндаги (BC нодаси) тўйинган эритмалари орасидаги концентрацияларга жавоб берувчи инсталган нисбатларда араштиралиши, иккита ўзаро мувозанатда бўлган берилган хароратда ҳар бири маълум ва ўзгармас таркибли суюк фазалар ҳосил бўлишига олиб келади. Бундай эритмаларни битта хароратда иккита таркибга жавоб берувчи эритмалар дейилади. Иккала суюк кават устидаги бугсимон фаза умумийдир.

Термодинамик мувозанат, хусусан, ҳамма биргаликда мавжуд бўлган фазаларда ҳар бир компонент кимёвий потенциалларининг тенглиги билан тавсифлангани учун (II бобга қаранг), сувнинг (анилиннинг) кимёвий потенциаллари иккала суюк каватларда бир хил бўлиб, суюк фазалар билан мувозанатда бўлган буг фазадаги шу моддаларнинг кимёвий потенциалларига тенг бўлади:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ic}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{IIc}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{б}}; \mu_{\text{ан}}^{\text{Ic}} = \mu_{\text{ан}}^{\text{IIc}} = \mu_{\text{ан}}^{\text{б}}$$

(II.17) ва (II.19) тенгламаларга биноан биргаликда мавжуд бўлган ҳар бир фаза устидаги айнан бир модданинг парциал буг босимлари тенг бўлиши керак. Умумий буг босими компонентлар парциал босимларининг йиғиндисига тенг бўлиб, берилган хароратда иккита суюк фазанинг мавжудлик соҳасида ўзгармас бўлади (VIII.2-расм).



VIII. 2-расм. Бензол — чумоли кислота (чекли аралашувчи) суюқликларнинг 60°C даги буг босими: 1 ва 2 — компонентларнинг парциал буг босимлари; 3 — аралашманинг буг босими.

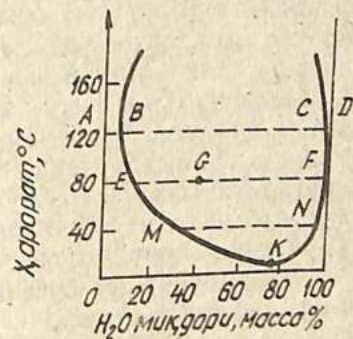
Хароратнинг ўзгариши моддаларнинг эрувчанлигини ошириши ёки камайтириши мумкин. Бу бир моль модда чексиз кўп миқдордаги тўйинган эритмада эритилганида кузатиладиган иссиқлик эффектнинг, яъни охириги эриш иссиқлигининг ишорасига боғлиқ, (III бобга қаранг). Агар бундай эритишда иссиқлик ютилса, Ле-Шателье принципига биноан, системага қилинаётган ташки таъсирни, яъни модданинг янада эришини, бўшаштиради. Акс ҳолда иссиқлик эриган модданинг қисман ажралиб чиқишига сабаб бўлади, яъни унинг эрувчанлигини камайтиради, бу ҳам харорат ўзгариши билан туркумга қилинаётган ташки таъсирни бўшаштиради. Иссиқлик эффектнинг белгиси ҳам ўзгариши мумкин, яъни унинг экзотермикдан ноль орқали эндотермикка ўтиши ёки бунинг акси. Бунга мос равишда берилган модда эрувчанлигининг хароратга боғлиқлиги ҳам ўзгариши керак.

Бир неча мисолларни кўриб чиқамиз: анилин — сув системасидан бошлаймиз. Охириги эриш иссиқлиги эндотермик бўлгани учун хароратнинг кўтарилиши тўйинган эритмалар концентрацияларига жавоб берувчи нукталарнинг яқинлашишига олиб келади [(VIII.1-расм). B ва C, E ва F, M ва N нукталар] ва натижада 167°C га етганда икки нукта бирлашиб, битта K нукта ҳосил қилади. Эришнинг юкори критик харорати деб номланувчи бу хароратдан юкорида анилин ва сув ўзаро чексиз эрийди, яъни битта суюк фаза ҳосил қилади.

Бошқа системалар, масалан γ — коллидин — сув (VIII.3-расм), қараб чиқилган ҳолларнинг иккинчисига қарайди; бу ерда харорат 120°C дан пасайиб бориши билан эрувчанлик ортади. Битта хароратдаги иккита таркибга жавоб берувчи эритмаларнинг нукталари (B ва C, E ва F, M ва N) харорат камайиши билан яқинлашади ва 5,7°C да эришнинг куйи критик харорати деб аталувчи битта K нуктада бирлашади. Харорат яна ҳам пасайтирилса, γ — коллидин ва сув ўзаро чексиз эрийдиган бўлиб қолади.

Шу системанинг ўзи мисолида харорат ортиши билан эрувчанлиги кўпайиб борувчи 120°C дан юкорида маълум шароитларда эришнинг куйи ва юкори критик хароратларига эга бўлган системаларнинг мавжуд бўлиши мумкинлиги кўринмоқда. Бундай системалар ҳақиқатан ҳам топилди: никотин — сув, глицерин-м-толуидин ва бошқалар.

Шундай системалар ҳам мавжудки, улар учун, эришнинг на юкори, на куйи критик хароратларига эришиш мумкин эмас. Этил эфири — сув системаси бунга типик мисол бўла олади. Эфирнинг сувдаги тўйинган эритмасидан тузилган кават — 3,83°C да музлайди ва бу хароратдан пастда фақат эфирда ~1 (масса)%



VIII. 3-расм. Эришнинг куйи критик хароратига эга бўлган δ — коллидин — сув системаси.

сув тутган эритма мавжуд бўлиши мумкин. Шундай қилиб, бу ҳолда қуйи критик ҳароратга эришиш мумкин бўлмайди. Бошқа тарафдан, ~2 (масса) % сув тутган эфир фазаси 201°C да критик ҳароратга етади, ундан юқорида суюк ҳолда факат эфирнинг сувдаги эритмаси мавжуд бўлиши мумкин. Кўрсатилган ҳароратлар оралиғида, битта ҳароратда иккита таркибга жавоб берувчи, таркиби ҳароратга боғлиқ бўлган иккита эритма мавжуд бўлиши мумкин.

Ўзаро тўйинган эритмаларнинг нисбий миқдорлари ҳамма кўриб чиқилган ҳолларда пйшанг (ричаг) коидаси бўйича аниқланиши мумкин. Масалан, агар ҳамма системанинг таркиби G нукта билан аниқланса (VIII.1 ва VIII.3-расмлар), унда:

$$\frac{E \text{ таркибли эритма массаси}}{F \text{ таркибли эритма массаси}} = \frac{GF}{GE}$$

VIII.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Иккита суюқликнинг чекли эрувчанлигини ўрганувчи энг машхур усул Алексеев усулидир.

Ўрганилаётган аниқ таркибли иккала модда солинган қатор ампулалар тайёрланади ва уларнинг учи қавшарланади. Ампулалар суюқлик ҳаммомига жойлаштирилади, унинг ҳарорати секин-аста (0,5°/мин) оширилади ва система бир жинсли бўлиб қолган ҳарорат аниқланади. Моддаларни аралаштириш максатидан ампулалар даврий равишда силкитиб турилади.

Иккинчи суюқ фаза (ампуладаги суюқликнинг лойқаланиши) ҳосил бўлгунча системани аста совитиш йўли билан топилган ҳарорат киймати текширилади. Термометрнинг кўрсатишлари орасидаги фарқ 1 градусдан ошмаслиги керак. Натижаларнинг ўртача киймати ўрганилаётган моддаларнинг олинган нисбатидан бир-бирида эриш ҳароратини беради.

Топшириққа сув-органик модда системаларида фазалар таркибини аниқлаш қиради.

Ҳисобот намунаси

Ампула №				
Суюқлик таркиби, масса %				
Ҳарорат, °C	гомогенлаш			
	гетерогенлаш ўртача			
Температура — таркиб диаграммаси тузилади.				

IX. боб. ҚОТИШМАЛАР. ТЕРМИК АНАЛИЗ

Металларни, ўрганишда, галургияда фазалар коидасининг $s = k + 1 - f$ кўриниши қотишмалар ҳолатини тавсифлашда кенг қўлланилади, бунда ўзгарувчилар сони биттага камайтирилган (босим ёки ҳарорат ўзгармас).

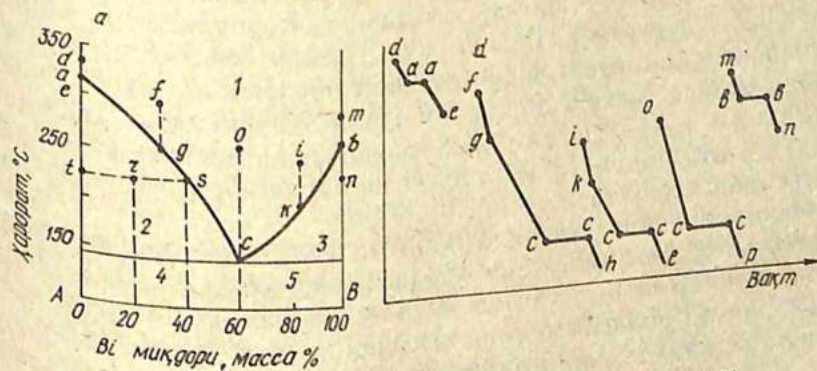
Кристалланиш жараёнлари, одатда, ўзгармас босимда ўрганилади. Ташки босимнинг кам ўзгариши кристалланиш ҳароратига* жуда кам таъсир қилади ва, ҳаттоки, босим бир неча ўн атмосферага ўзгарган ҳолатларда ҳам атмосфера босимида олинган натижалардан фойдаланса бўлади.

Таркиб — кристалланиш ҳарорати координаталаридаги диаграммалар мазкур моддалар жуфти учун ҳолат диаграммасининг хусусий ҳолатидир; уларни эрувчанлик диаграммалари деб ҳам аталади. Бундай диаграммалар бўйича у ёки бу фазанинг борлиги, уларнинг сони, маълум таркибли аралашманинг кристалланиш ҳарорати ва бошқалар ҳақида фикр юритиш мумкин.

Турли системаларнинг ҳолат диаграммалари тажрибалар орқали олинган натижалар асосида тузилади. Суюқланиш диаграммаларини тузишнинг энг кенг тарқалган усулларида бири термик анализ бўлиб, унинг асосида суюқлантирилган соф моддалар ва турли қотишмаларнинг совитиш тезлигини кузатиш ётади. Совитиш эгриларидаги синишлар системадаги фазалар сонининг ўзгарганлигини билдиради.

IX.1. СУЮҚ ҲОЛАТДА ЧЕКСИЗ ЭРУВЧИ ВА КРИСТАЛЛ ҲОЛАТДА ЭРИМАЙДИГАН МОДДАЛАР

IX.1, a-расмда Cd—Bi системасининг ҳолат диаграммаси келтирилган. Абсцисса ўқларида шу моддаларнинг таркиби қайд этилган. A ординатаси 100% Cd га, B — 100% Bi га жавоб беради, a ва b нукталар соф ҳолдаги кадмий ва висмутларнинг кристалланиш ҳароратларига (ёки суюқланиш) мос келади. Турли фазаларнинг ҳарорат ва таркибга боғлиқ бўлган мавжудлик соҳалари IX.1, a-расмда араб рақамлари билан кўрсатилган. Агар соф ҳолдаги кадмийни суюқланиш ҳароратидан юқори



IX.1-расм. Cd — Bi системаси суюқланиш диаграммаси:

1 — иккала модданинг суюқ қотишмаси; 2 — Cd кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 3 — Bi кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 4 — ортқча Cd кристаллари бўлган каттик эвтектик таркиб; 5 — ортқча Bi кристаллари бўлган каттик эвтектик таркиб.

*Масалан, босимнинг 1 атм га ортиши музнинг эриш ҳароратини 0,0076 градуса пасайтиради.

хароратгача киздирилиб (d нукта), кейин совиш учун кўйилса, мухитнинг ўзгармас хароратида вақт бўйича хароратнинг ўзгариши da ораликда чизикли бўлади (IX.1, б-расм). Харорат кадимийнинг кристалланиш нуктасигача пасайганида (a нукта), иссиқлик ажралиши билан боровчи кристалланиш жараёни бошланади, у ташки мухитга сарфланган иссиқлик ўрнини тўлдиради; натижада кристалланиш тугагунча иссиқлик ўзгармайди (aa оралик); кейин кристалл фазанинг совиши содир бўлади (ae оралик).

Кадмий совиш эгрисининг турли жойларидаги эркинлик даражалари сонини ҳисоблаймиз. Битта суюқ фазани совитишда da ораликдаги эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 1 + 1 - 1 = 1$, шунинг учун харорат эркин ўзгариши мумкин. Бу ерда таркиб ўзгармайди (соф модда) ва босим доимий бўлади. a нуктада кристалланиш бошланади ва иккита фаза (суюқ ва кристалл) бўлгани учун эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 1 + 1 - 2 = 0$, яъни система нонвариант — икки фаза мавжуд экан, харорат ўзгармас бўлиб туриши керак (aa оралик). Кристалланиш тугаганда, яъни суюқ фаза йўқолганда, яна битта эркинлик даражаси пайдо бўлади ($s = 1 + 1 - 1 = 1$), бунда кадимий кристалларининг совиши кузатилади (ae оралик).

Кадмийга оз микдорда висмут қўшилганда кадимийнинг котишмадан кристалланиш харорати (бу ерда кадимийни эритувчи деб ҳисобласа бўлади) соф ҳолдаги кадимийнинг кристалланиш хароратига нисбатан пасаяди. Бу Рауль қонунининг маҳсулидир (VI бобга қараңг). Эриган модданинг кичик концентрацияларида кристалланиш хароратининг пасайиши қўшилган модда микдори га тўғри пропорционалдир, юқорирок концентрацияларда чизикли боғланиш бўлмайди.

Агар кадимий ва висмут котишмалари (масалан, 70 % Cd ва 30 % Bi) суюқланиш хароратидан юқорирокда киздирилса (масалан, f нуктагача, IX.1 a -расм), кейин совитилса, fg оралик орқали икки компонентли системанинг бир фазали суюқ котишмасининг совиши тавсифланади. Бу ораликда эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 1 = 2$, яъни битта суюқ фазани сақлаган ҳолда иккита параметрни харорат ва таркибни ($p = \text{const}$) эркин ўзгартириш мумкин.

Иккита эркинлик даражасининг мавжудлиги ҳолат диаграммаси текислигида чизма ҳолида ифодаланади. Ушбу ҳолда пастдан ac ва bc эгрилар билан, чап ва ўнгдан A ва B ординаталар билан чегараланган диаграмманинг қисмидир. Агар ташки босим суюқ котишма устидаги мувозанат буғ босимидан катта бўлса, бу соҳада буғ бўлмайди. Буни тушуниш учун хоҳлаган хароратда бегона газларсиз ўзининг тўйинган буғи билан мувозанатда турган поршеньли цилиндр ичидаги суюқликни кўриб чиқамиз (бундай система ортобарик деб аталади). Ташки босим тўйинган буғ босими га тенг бўлганида поршень силжймайди. Агар ташки босим поршень остидаги тўйинган буғ босимидан ортиб кетса, поршень

суюқлик сатҳигача тушади, буғ эса конденсатланади. Бошқача айтганда, ташки босим тўйинган буғ босимидан катта бўлганида система фақат суюқликдан иборат бўлади ва эркинлик даражалари сонини ҳисобланганда газ фазасини ҳисобга олмаслик керак. Агар ташки босим хаво билан яратилаётган бўлса (атмосфера босими), унда аниқ қарашларда уч компонентли система билан ишланапти деб ҳисобланиши керак (учинчи компонент хаво). Лекин эркинлик даражалари сонини ҳисоблашда натижани ўзгартирмайди, чунки компонентлар сони ҳам, фазалар сони ҳам биттага кўпаяди (газ фазаси пайдо бўлади). Буғнинг мувозанат босими ташки босимга етган янада юқорирок хароратларда буғнинг мавжудлик соҳаси пайдо бўлади (диаграммада кўрсатилмаган).

g нукта котишманинг чегаравий совишига мос келади. Хароратнинг жуда кичик микдорга пасайтирилиши кадимий кристалларининг пайдо бўлишига олиб келади, бунда котишма висмут билан бойий бошлайди. Котишмада висмутнинг нисбий таркиби кўпайиши туфайли кадимийнинг кристалланиши фақат хароратни яна ҳам пасайтирганда давом этиши мумкин. Шундай килиб, кадимийнинг котишмадан кристалланиши жараёни соф моддадан кристалланишидан хароратнинг ва котишма таркибининг узлуксиз ўзгариб бориши билан фарк қилади (IX.1- a -расмдаги gc эгриси бўйича). Агар бу жараён вақт ўтиши билан кузатилса, gc оралик (XI.1. б-расм) fg ораликка нисбатан камроқ қияликка эга эканлиги кўринади, чунки кристалланиш иссиқлиги чиқиши натижасида совиш тезлиги камаёди. Бу ерда фазалар сони $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 2 = 1$, яъни фақат битта параметрни (харорат ёки таркибни) эркин ўзгартириш мумкин. Ҳар бир котишма концентрациясига аниқ бир кристалланишнинг бошланиш харорати жавоб беради.

Битта эркинлик даражасининг борлигини чизма кўринишида диаграммадаги чизик тавсифлайди (бу ҳолда IX.1, a -расмдаги кристалланиш хароратининг котишма таркибига боғлиқлигини берувчи ac эгриси).

Худди шундай фикрлашларни соф висмут ($mbbn$ эгриси) ва унинг кадимий тутган котишмаларидан кристалланиши ҳолатлари учун ҳам қўллаш мумкин (масалан, $ikccl$ эгриси).

Эвтектик (грекча «яхши қурилган») деб аталувчи кадимий ва висмутнинг кристалланиш эгрилари кесишган нуктасида (c нукта) висмутнинг кристалланиш майда донадар аралашмаси кўринишида кадимий ва висмутнинг майда донадар аралашмаси кўринишида кристалланиши кузатилади, унда ҳар бир компонентнинг кристалланиши ажратиш мумкин. Шундай килиб кристалланиш вақтида c нуктада бир вақтнинг ўзида учта фаза мавжуд бўлади: иккита кристалл битта суюқ. Эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 3 = 0$. Учта фаза мавжуд бўлганида хароратни ҳам, таркибни ҳам эркин ўзгартириш мумкин эмас, яъни кристалланиш доимий харорат ва таркибда бориши керак.

Харорат — таркиб диаграммасида бу нукта (*c* нукта) билан, харорат — вақт диаграммасида горизонтал чизик билан (*cc* чизик) ифодаланади. Кристалланиш тугагач, иккита кристалл фаза қолади ва янгитдан битта эркинлик даражаси пайдо бўлади ($s=2+1-2=1$), яъни харорат ўзгариши мумкин (*ch, cl* ва *cp* ораликлар).

Келтирилган эгрилар хар қандай таркибли қотишмани совитганда, аввалига моддалардан бирининг кристалларини қотишма таркиби эвтектик таркибга етгунча ажралиб чиқишини (эвтектик таркибга нисбатан ортиқча бўлган модданинг), ундан сўнг кристалланиш қотишманинг таркиби ва харорати ўзгармас бўлган ҳолда боришини кўрсатади.

Кристалланиш бошланган (суюкланиш тугаган) хароратларга мос келувчи *acb* чизикка *ликвидус* чизиги дейилади, *c* нуктадан ўтувчи, кристалланишнинг тамом бўлиши (суюкланишнинг бошланиши) хароратларига мос келувчи горизонтал чизикка эса, *солидус* чизиги дейилади.

Эвтектик хароратига етганда эвтектик таркибга тўлиқ жавоб берувчи қотишмадан бир вақтнинг ўзида ўзгармас хароратда иккала модданинг кристаллари ажралиб чиқади (*осср* эгриси, IX.1. б-расм).

Эвтектик қотишма энг паст суюкланиш хароратига эга (бу қотишма учун мумкин бўлган) ва майда доналиги сабабли шу системанинг бошқа таркибли қотишмаларига нисбатан ўзининг алоҳида механик хоссалари билан фаркланади. Бу системанинг ҳамма қотишмалари ҳам (соф моддалардан ташқари) эвтектик хароратда суюклана бошлайди, лекин суюкланиш жараёнида қотишманинг харорати ва таркиби ўзгаради. Берилган таркибли қотишма суюкланишининг тамом бўлиш хароратини *ликвидус* чизигидан топиш мумкин.

Кўриб чиқилган диаграмма берилган моддалар жуфтидан ҳосил бўлган системанинг турли хароратлардаги ҳолатини билишга имкон беради.

Маълум фазаларни тутган ҳолда мувозанат ҳолатида биргаликда мавжуд бўлган соҳаларнинг тақсимланишини IX.1. *a*-расмдан кўриш мумкин. Масалан, 20% Вi ва 80% Cd тутган қотишма 225°C да (*r* нукта) гетероген система бўлиб (2), кристалл ва суюқ фазалардан иборат. Бу фазаларнинг таркибини аниқлаш учун, *r* нукта орқали у ётган соҳа чегараларига ҳоризонтал чизик (нода) ўтказиш керак. *t* нуктадан туширилган перпендикуляр кристалл фаза таркибини (ушбу ҳолда тоза кадмий кристаллари), *S* нуктадан абсциссалар ўқиға туширилган перпендикуляр эса, бошланғич аралашмага (40% Вi ва 60% Cd) нисбатан висмут билан бойиган суюлтирилган фаза (қотишма) нинг таркибини кўрсатади.

Мувозанатда турган фазаларнинг нисбий миқдорларини, худди аввалгидек (99- ва 100-бетлар), *пишанг* қондаси орқали топиш мумкин. Суюлтирилган g_c ва кристалл $g_{кр}$ фазалар массаларининг нисбати *tr* ва *rs* кесмалар нисбатига тенг: $g_c/g_{кр} = tr/rs$.

Кўриб чиқилган турдаги диаграммалар фақат металл қотишмаларигагина эмас, балки айрим тузларнинг (масалан, AgCl—KCl, NaCl—Na₂SO₄), органик моддаларнинг (нафталин—бензой кислотаси, нафталин—дифениламин ва бошқалар) қотишмаларига ва тузларнинг сувдаги эритмаларига ҳам тегишли. Охирги ҳолда диаграмма шохларидан бири сувнинг кристалланиш эгрисини, иккинчиси — тузнинг кристалланиш эгрисини ифодалайди. Таркибга тегишли ўқ туз таркибини 100% бўлгунча етмайди, чунки тузларнинг суюкланиш хароратлари, одатда, уларнинг сувдаги эритмаларининг атмосфера босимида қайнаш хароратларидан, хатто уларнинг критик хароратларидан ҳам, анча юқори бўлади.

Лекин бундай диаграммалар моддалар эрувчанлигининг хароратга боғлиқлигини ҳам тавсифлайди. Бунда *ликвидус* чизигининг чап шохида ётувчи нукталар турли хароратлар учун А модданинг унинг тўйинган эритмасидаги таркибини кўрсатади, яъни унинг В моддадаги эрувчанлигини, ўнг шохда ётувчи нукталар эса В модданинг А да эрувчанлигини кўрсатади. Каттик моддаларнинг мутлак (идеал) эрувчанлиги тушунчасидан фойдаланиб, каттик моддаларнинг эрувчанлигини ҳисобловчи Шредер тенгламасини қўллаб, мутлак системаларнинг* суюкланиш диаграммасини назарий қуриш мумкин:

$$\lg X_i = \frac{\Delta H_{c,i}}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_{0,i}} - \frac{1}{T} \right)$$

бу ерда X_i — моддани унинг тўйинган эритмасида *T* хароратдаги моляр қисми; $T_{0,i}$ ва $\Delta H_{c,i}$ тоза ҳолдаги айнан шу модданинг харорати ва суюкланиш иссиқлиги.

Тоза моддаларнинг суюкланиш хароратларидан паст хароратларни бериб, уларнинг ҳар бири учун эрувчанликни (тўйинган эритмадаги моляр қисми) топамиз. Нукталарни диаграммага қўйиб, иккала шохнинг кесишган нуктасини, яъни эвтектик нуктани топамиз.

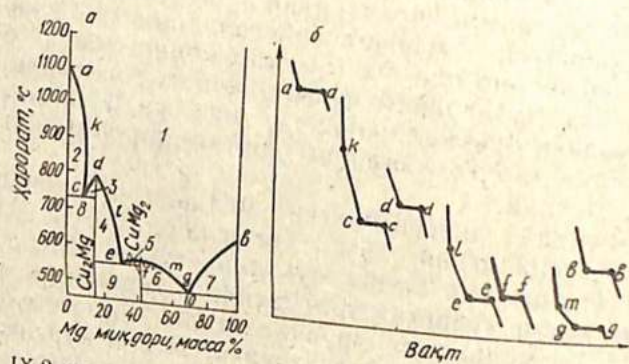
Мутлаққа яқин бўлган системалар учун олинган диаграмма тажрибада олинган диаграммадан кам фарк қилади.

IX.2. БАРҚАРОР КИМЁВИЙ БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ МОДДАЛАР

Айрим ҳолларда *A* ва *B* моддалар маълум суюкланиш нуктасига эга бўлган бир ёки бир неча кимёвий бирикмалар ҳосил қилади. Агар кимёвий бирикма барқарор бўлса, яъни парчаланмасдан ёки қисман диссоциланиб, лекин таркиби ўзгармасдан (конгруэнт равишда) суюкланса, ҳолат диаграммаси IX.2. *a*-расмда кўрсатилган кўринишда бўлади. Cu—Mg системасида иккита кимёвий бирикма ҳосил бўлади: парчаланмасдан суюк-

* «Идеал (мутлак) эритма» тушунчасини 37-бетдан кўринг.

нувчи Cu_2Mg ва қисман диссоциланиб суюкланувчи CuMg_2 . Кимёвий бирикма ўз хусусияти билан тоза моддadan фарқ қилмайди ва кристалланиш жараёнида ҳароратнинг ўзгармай қолиши кузатиладиган (IX.2, б-расм, dd ва ff ораллиқлар) худди шундай совиш эгрисини беради.



IX.2-расм. Cu — Mg системаси суюкланиш диаграммаси: а — ҳолат диаграммаси; б — совиш эгрилари.

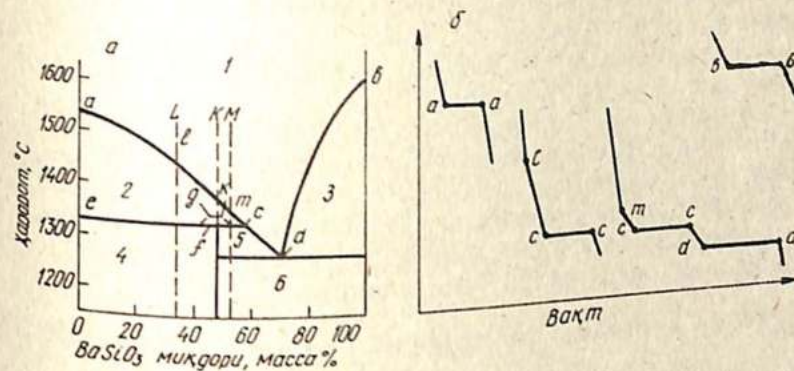
1 — иккала модданинг суюқ қотишмаси; 2 — Cu кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 3, 4 — Cu_2Mg химиявий бирикманинг кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 5, 6 — Cu_2Mg химиявий бирикманинг кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 7 — Mg кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 8 — Cu кристаллари + Cu_2Mg кристаллари; 9 — Cu_2Mg кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 10 — Cu кристаллари + Mg кристаллари (d ва f нукталарининг дистриктик нукталар дейилади).

Бутун диаграммани кимёвий бирикмалар таркибига мос келувчи ординаталар билан уч қисмга бўлиш мумкин. Бу диаграммаларнинг ҳар бири юқорида кўриб чиқилганларга ўхшаш бўлиб, ўзининг эвтектик нуктаси билан тавсифланади. Чап диаграмманинг эвтектик нуктасида (с нукта) Cu ва Cu_2Mg кимёвий бирикмалари кристалланади, e эвтектикаси Cu_2Mg ва Mg кристалларидан тузилган. Систепадаги кимёвий бирикма совиш эгрилари асосида термик анализ ёрдамида топилиши мумкин (IX.2, б-расм). Совиш эгрилари бўйича ҳарорат — таркиб диаграммалари тузилади.

IX.3. БЕҚАРОР КИМЁВИЙ БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ МОДДАЛАР

Баъзи бир кимёвий бирикмалар маълум бир ҳароратга эришгач турли таркибли кристалл ва суюқ фазалар ҳосил қилиб парчаланadi (инконгруэнт суюқланиш). Бу ҳолда суюқланиш диаграммасида максимум бўлмайди, парчаланish ҳароратига эса ликвидус эгрисидаги ўта эгрилик мос келади. Бунга CaSiO_3 — BaSiO_3 системаси мисол бўлади, унда $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмаси ҳосил бўлади (IX.3-расм). Ушбу бирикма тахмин қилинган суюқланиш ҳароратига эришмасидан (узлукли эгридаги g нукта) 1320°C (f нукта)да CaSiO_3 кристаллари (e нукта) ва суюқ қотишмага (c нукта) парчаланadi.

Суюқ қотишманинг кристалланиш жараёнини кўриб чиқамиз (IX.3-расм):



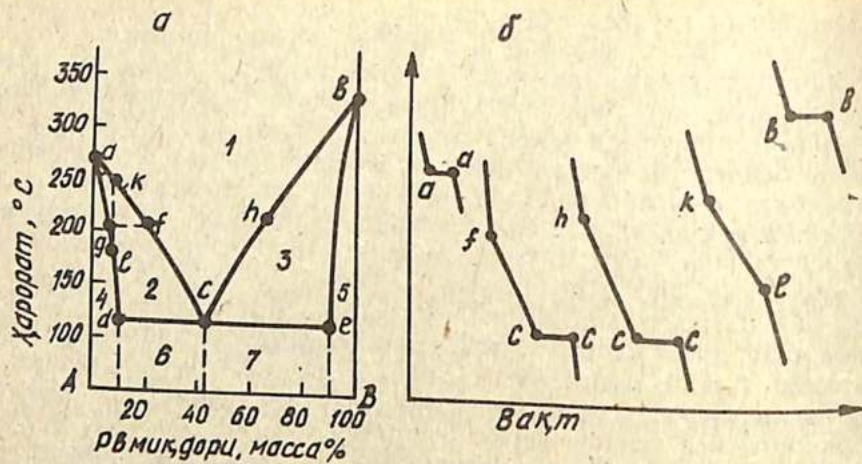
IX.3-расм. CaSiO_3 — BaSiO_3 системасининг суюқланиш диаграммаси:

а — ҳолат диаграммаси; б — совиш эгрилари; 1 — қотишма; 2 — CaSiO_3 кристаллари қотишма; 3 — BaSiO_3 кристаллари + қотишма; 4 — CaSiO_3 кристаллари + $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кристаллари; 5 — $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кристаллари + қотишма; 6 — BaSiO_3 кристаллари + $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кристаллари.

I. Бошланғич қотишманинг таркиби $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмага мос келади (K нукта). Система f нукта давом белгиланувчи ҳароратга эришганда ва яна ҳам совиштиш давом эттирилганда CaSiO_3 кристаллари ажралиб чиқади, қотишма эса BaSiO_3 билан бойиб, кристалланиш ҳарорати пасаяди. 1320°C да $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмасининг кристалланиши бошланади ва аввалроқ ажралиб чиққан CaSiO_3 кристаллари унинг таркибига қиради. Кристалланиш давом этаётганда система 3 фазали: CaSiO_3 нинг кристаллари (e нукта), кимёвий бирикманинг кристаллари (f нукта) ва суюқ қотишма (c нукта). Бунда ҳарорат ўзгармасдир, эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 3 = 0$. Суюқ фазанинг ва аввал ажралиб чиққан CaSiO_3 кристалларининг йўқолиши билан битта кристалл фаза — $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикма қолади.

II. Кимёвий бирикмадаги нисбатан, бошланғич қотишма таркибида CaSiO_3 кўпроқ бўлади (L нукта). l нукта билан белгиланувчи ҳароратга эришилганида ва совиштиш давом эттирилганда, аввало CaSiO_3 кристалланади, 1320°C да эса кимёвий бирикма кристаллана бошлайди, бунда худди I ҳолдагидек, суюқ фаза мавжуд экан, ҳарорат ўзгармайди. Кристалланиш тугагач иккита фаза қолади — $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмаси ва ортикча микдордаги CaSiO_3 кристаллари; совиштиш давом эттирилганда уларнинг таркиби ўзгармайди.

III. Бошланғич қотишманинг таркибида CaSiO_3 микдори кимёвий бирикмадагидан кам бўлади (M нукта). Худди I ва II ҳоллардаги каби, дастлаб CaSiO_3 кристаллари ажралиб чиқади (m нукта), 1320°C да эса кимёвий бирикма кристалланади. Аввал ажралган CaSiO_3 кристаллари кимёвий бирикманинг ҳосил бўлиши учун сарф бўлади. Кимёвий бирикма ҳосил бўлгач икки



IX. 5- расм. Вi — Pb системасининг суюкланиш диаграммаси:

a — ҳолат диаграммаси; б — совуш эгрилари;

1 — иккала модданинг суюқ қотишмаси; 2 — Pb нинг Вi даги каттик эритмаси + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 3 — Вi нинг Pb даги каттик эритмаси + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 4 — Pb нинг Вi даги каттик эритмаси; 5 — Вi нинг Pb даги каттик эритмаси; 6, 7 — Pb нинг Вi даги ва Вi нинг Pb даги каттик эритмаларининг тегишли каттик эритманинг ортқча миқдорини тутган эвтектикалари, асб — ликвидус чизиги; a d c e b — солидус чизиги.

эмас, балки висмутдаги кўрғошиннинг каттик эритмаси кристалланади.

Таркибида 20% кўрғошин бўлган қотишмага (f нукта) 4% миқдорда кўрғошин тутган кристаллар мос келади (g нукта). Худди шундай, кўрғошиннинг таркиби эвтектик нуктадан юқори бўлган қотишмалардан (c нуктадан ўнгротда) тоза кўрғошиннинг ўзи эмас, балки висмутнинг кўрғошиндаги каттик эритмаси кристалланади. Суюқ фаза билан мувозанатда бўлган кристалларнинг таркиби *bc* эгри билан кесишгунча горизонтал чизиклар ўтказиб аниқланади. Кристаллар ажралиб чиқишиди ва эвтектик ҳароратга етгандан кейинги кристалланиш ўзгармас ҳарорат ва таркибда боради (c нукта). Бу ерда эвтектик аралашма тоза моддаларнинг кристалларидан тузилмаган, балки таркиби *d* ва *e* нукталар билан аниқланувчи кўрғошиннинг висмутдаги ва висмутнинг кўрғошиндаги кристалл эритмаларидан ташкил топган.

Таркиби *d* ва *e* нукталар орасида жойлашган қотишмаларнинг совуш эгрилари кўриниши ва тузилиши бўйича суюқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва кристалл ҳолатда эримайдиган бошқа моддаларнинг совуш эгриларидан фарқланмайди (масалан, IX.5, б- расмдаги *fsc* ва *hsc* эгриларини IX.1, б- расмдаги *jgch* ва *ikkcl* эгрилари билан солиштиринг). *d* нуктадан чапроқда ва *e* нуктадан ўнгротда жойлашган қотишмаларнинг совуш эгрилари суюқ ҳолатда ҳам, кристалл ҳолатда ҳам чексиз эрувчи икки модда қотишмаларининг совуш эгрилари билан бир хилдир (масалан,

IX.5, б- расмдаги *kl* эгрисини IX.4, б- расмдаги *ce* эгрисини билан солиштиринг).

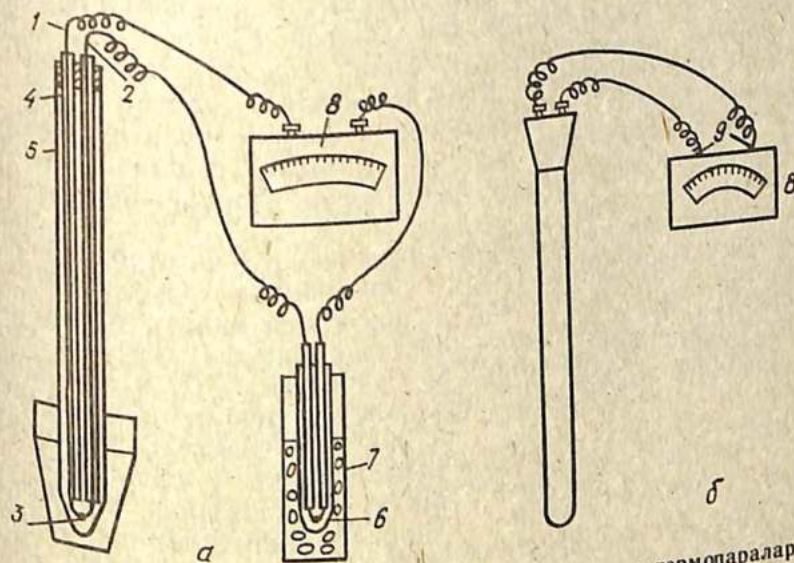
Кўриб чиқилган ҳолат диаграммалари энг содда диаграммалардир, кўп ҳолларда асосий турларни ўз ичига олган мураккаброк диаграммалар ҳосил бўлади.

IX.6. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ишнинг мақсади бинар системанинг суюкланиш диаграммасини тузишдир. Бунинг учун иккита тоза модданинг ва бир неча берилган таркибли қотишмаларининг совуш эгриларини олиш керак бўлади.

Термопара

Юқори суюкланиш ҳароратига эга бўлган металл қотишмаларни ўрганаётганда ҳароратларни ўлчаш учун юқори ҳароратли кварц термометрлар, каршилик термометрлари ёки термопаралар қўлланилади.



IX. 6- расм. Совуқ пайвандли (а) ва совуқ пайвандсиз термопаралар:

1, 2 — мис ва константан симлар; 3 — иссиқ пайванд; 4 — изоляция; 5 — найсимон ташки қават; 6 — совуқ пайванд; 7 — эрийётган муз; 8 — милливольметр; 9 — термопаранинг клеммалари.

Термопара (IX.6, а- расм) 3-нуктада пайвандланган (иссиқ пайванд) иккита (1, 2) металл симдан (масалан, мис ва константан) * иборат бўлади. Симларни бир-биридан фарфор ёки шиша найлар (4) ёрдамида ажратиб қўйилади ва фарфор ёки металлдан иборат найсимон ташки қаватга (5) жойлаштирилади, бунда пайванд қилинган жой идишнинг тагига тегмаслиги керак.

* Константан — қотишма бўлиб, унинг хоссаси *t* га деярли бундай эмас.

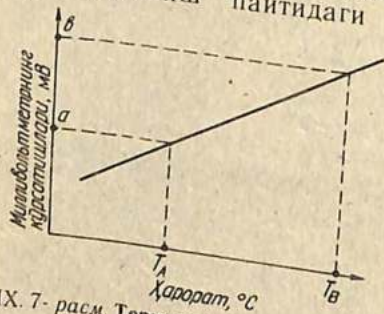
Симларнинг учлари ташкарига чиқарилади ва константан билан мисдан иборат совук пайванд (6) эриб турган музга (7) туширилади. Иссиқ ва совук пайвандлар орасидаги ҳароратлар фаркига пропорционал равишда вужудга келаётган электр юритувчи кучни милливольтметр (8) ёрдамида ўлчанади.

Катта аниқлик талаб қилинмайдиган ишларда пайвандни (2) музли идишга чиқарилмайди. Бунга юқори ҳароратлардаги ўлчашлардагина йўл қўйиш мумкин, чунки хона ҳароратининг ўзгаришлари ўлчашлар натижасига кам таъсир қилади. Унда совук пайванд бўлиб, клеммалар (9) хизмат қилади (IX.6, б-расм). Константан симни милливольтметрнинг манфий клеммасига уланади.

Кўпинча термопара ва милливольтметрларнинг шкаласида фақат милливольтларгина эмас, балки ҳароратлар ҳам белгилаб қўйилган бўлади. Лекин бунда совук пайванд шкала белгилаб қўйилганда қандай ҳароратга эга бўлса, худди шундай ҳароратда бўлиши шарт (албатта бунда термопара асбоб шкаласида кўрсатилган материаллардан ишланган бўлиши керак).

Тасвирланган термопаранинг шкаласи тажриба шароитларига яқин бўлган шароитларда белгиланган бўлиши шарт, яъни асбобларнинг жойлашиши, тигелнинг иссиқлик изоляцияси ва бошқалар бир хил бўлиши керак. Шу нуктаи назардан термопаранинг шкаласини тоза моддаларнинг суюқланиш (ёки қайнаш) нукталари бўйича градуирланади. Бу ҳолда суюқланиш ҳарорати маълум бўлган тоза моддаларнинг совиш эгриларидан фойдаланиш керак.

Катта аниқлик талаб қилмайдиган ишлар учун ҳароратларнинг кичик оралиғида потенциаллар фарқи билан ҳарорат ўртасида тўғри пропорционаллик мавжуд, деб қабул қилса бўлади. Унда абсциссалар ўқи бўйича тоза моддаларнинг ҳақиқий суюқланиш ҳароратларини, ординаталар ўқи бўйича эмас, бу моддаларнинг кристалланиш пайтидаги милливольтметрнинг кўрсатишлари кўйилади. Олинган нукталарни тўғри чизикка туташтирилса, у асбоб кўрсатишларини ҳароратнинг ҳақиқий кийматларига ўтказиш учун хизмат қилади (IX.7-расм).



IX.7-расм. Термопарани градуирлаш чизмаси:

T_A ва T_B — A ва B моддаларнинг ҳақиқий суюқланиш ҳароратлари; a ва b — A ва B моддаларнинг кристалланишдаги милливольтметрнинг кўрсатишлари.

Совиш эгриларини ва таркиб-хосса диаграммаларини тузиш

Тоza металл ёки ҳар қандай қотишманинг совиш эгрисини олиш учун улар оловга чидамли материалдан ясалган тигелга солинади ва унинг устидан кукунсимон кўмир сепилади (суюлтирил-

ган металл сиртининг оксидланмаслиги мақсадида) ва муфель печида суюлтирилади.

Суюқланган металл солинган тигелни (совиш жараёни жуда тез бормаслиги учун) термостатга жойлаштирилади (кум ҳаммоми ёки каттарок ўлчамли тигелга) ва тигелга термопара туширилади. Термопарани жойлаштираётганда унинг ташки қавати тигелнинг деворларига ва тагига тегмаслиги керак, лекин термопара камияда 1,5—2 см гача металлнинг ичига тушиб туриши шарт. Шундан сўнг тигель асбест билан бекитилади ва ҳар 30 сек да милливольтметрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади.

Тоza моддаларнинг кристалланиши давомида ҳарорат ва милливольтметрнинг кўрсатишлари ўзгармас бўлиб қолиши керак. Кристалланиш тамом бўлганида, ҳароратни яна бир неча марта ўлчаб, термопара тигелдан чиқариб олинади, бунинг учун эса металл яна суюлтирилади.

Эвтектика ҳосил қилувчи бинар қотишмаларда авваламбор компонентлардан бири кристалланади ва назарий нуктаи назардан совиш эгрисида совиш тезлигининг камайишига мос келувчи ўта эгрилик кузатилиши керак. Лекин амалда (айрим ҳолларда) иссиқлик узатиш шароитлари туфайли ўта эгриликнинг ўрнига ҳароратнинг ўзгариб боришида кичик тўхташ ҳосил бўлади, кузатувчи уни эвтектика деб қабул қилиши мумкин. Шунинг учун бу ерда тажрибани тўхтатмасдан, қотишмаларнинг ҳамма таркиблари учун умумий бўлган ҳақиқий эвтектик ҳароратга мос келувчи ҳароратгача ўлчашларни давом эттириш лозим.

Тажриба охирида тоза моддалар ва берилган таркибли қотишмалар учун милливольт (ордината ўқи) — вақт (абсцисса ўқи) координаталарида совиш эгрилари тузилади. Бу ҳолда масштабни $1 \text{ мВ} — 1 \text{ см}$ ва $30 \text{ с} — 1 \text{ мм}$ га мос қилиб олиш қулай бўлади. Чизмага ҳамма нукталарни қўйиш керак ва уларни бирлаштирмасдан туриб, чизгич ёрдамида тавсифли нукталар (ўта эгрилик, горизонтал қисмлар) топилади. Совиш эгриларини бири-бири билан кесишмайдиган қилиб жойлаштириш зарур.

Абсциссалар ўқида ҳароратларни (1—2 градус — 1 мм га тўғри келувчи масштабда) олиб, градуирлаш тўғри чизгини шу чизманинг ўзига чизган қулай. Градуирлаш тўғри чизгини чизиш учун тоза моддаларнинг кристалланишидаги (горизонтал қисмлар) милливольтметр кўрсатишларидан ва маълумотномадан маълум бўлган кристалланиш ҳароратларидан фойдаланилади. Олинган нукталарни тўғри чизикка бирлаштириб, асбоб кўрсатишларидан (мВ лардаги) ҳароратнинг ҳақиқий кийматларига ўтишга хизмат қилувчи чизик ҳосил қилинади. Бунда фақат ўта эгрилик нукталарининг ва горизонтал қисмларнинг ҳароратларини аниқлаш керак бўлади.

Градуирлаш тўғри чизгидан совиш эгриларининг тавсифли нукталарига мос келувчи ҳароратларни топиб, олинган натижаларни жадвалга туширилади.

Совиш эгриларини тузиш учун ўзи ёзувчи асбобдан фойдала-

иш кулай, масалан, термопара билан бирга берилувчи бир вктали электрон (ўзи ёзувчи КСП-4 типдаги) потенциометрни шлатиш мумкин. Бу ерда ҳам термопаранинг совук пайванди ермостатланмаган, чунки потенциометрнинг схемасида махсус компенсацияловчи ғалтак бўлади. Бу ташки ҳарорат ўзгаришларининг асбоб кўрсатишларига қилаётган таъсирини камайтиради, паст ҳароратларни ўлчашда бунинг аҳамияти катта (масалан, органик қотишмаларни ўрганишда). Совиш эгриларида худди шундай қилиб тасвибли нукталар топилади ва созлаш чизмаси ёки мос келувчи тўғри чизик тенгламаси ($y = a + bx$) ёрдамида ҳароратнинг ҳақиқий қийматларига ўтилади.

Осон суюкланувчи системаларни ўрганишда (масалан, органик қотишмаларни) термопара ўрнига оддий термометр ишлатса бўлади.

Тажрибада олинган натижаларга асосланиб, топилган тавсифли нукталарни эгрилар билан бирлаштириб, ҳарорат — таркиб координатларида суюкланиш диаграммаси тузилади (қотишмаларнинг таркиблари маълум).

Кристалланиш ҳарорати — таркиб координатларида ҳолат диаграммасини тузиш топшириққа киради.

Ҳисобот намунаси

1. Ўлчашлар натижаси (гальванометрнинг ёки термометрнинг кўрсатишлари — вақт):

Қотишманинг тартиби ва таркиби				
1	2	3	4	5

2. Диаграммани тузиш учун олинган натижалар:

Қотишма тартиби	Таркиб %	Кристалланишнинг бориши (тавсифли нукталар)			
		кристалланишнинг бошланиши		кристалланишнинг охири	
		асбобнинг кўрсатишлари	ҳарорат, °С	асбобнинг кўрсатишлари	ҳарорат, °С

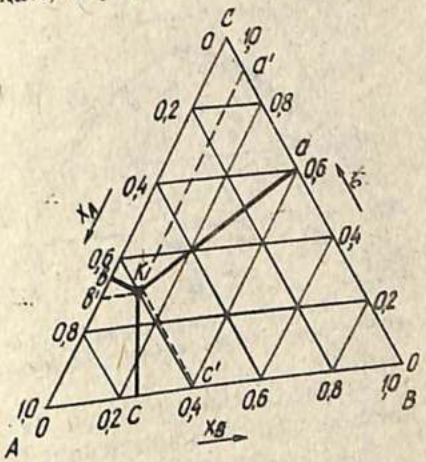
УЧ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР

X боб. ЧЕКЛИ АРАЛАШУВЧИ СУЮКЛИКЛАР

X.1. ТАРКИБЛАРНИ ИФОДАЛАШ УСУЛЛАРИ

Икки компонентли системалардан уч компонентли система-ларга ўтаётганда вужудга келган ҳолатни ифодалаш учун янги усул киритиш зарурати пайдо бўлади. Уч компонентли системанинг тўлиқ ҳолат диаграммасини тузиш учун тўртта координат ўқлари талаб қилинади [p, T, X_1 ва X_2 , чунки $X_3 = 1 - (X_1 + X_2)$]. Факат босим ёки ҳароратнинг ўзгармаслиги билан чегараланган шароитлар уч компонентли системаларни реал уч ўқламли шакл сифатида ифодалашга имкон беради. Бундай системани те-кисликда ифодалаш учун босим ҳам, ҳарорат ҳам ўзгармаслиги шарт.

Система таркибини моляр қисмлардан ташқари масса ёки ҳажм қисмлар билан ифодалаш мумкин бўлган учламчи система-нинг таркибини Гиббс ёки Розе-бомларнинг учбурчак диаграм-маси билан ифодалаш қулай (X.1-расм). Иккала ҳолда ҳам тенг тарафли учбурчакнинг учла-ри тоза A, B ва C моддаларга мос келади. Учбурчакнинг томонла-ридаги нукталар A—B, A—C ва B—C икки компонентли система-ларнинг таркибларини ифодалайди. Учбурчакнинг ичидаги ҳар бир нукта учламчи система-нинг таркибини ифодалайди. Ко-ордината тўри томонларга параллел равишда тенг ораликлардан ўтказилади. Масалан, K нукта билан тавсифланувчи учламчи аралашманинг таркиби Гиббс ёки Розебом усуллари ёрдамида топилади.

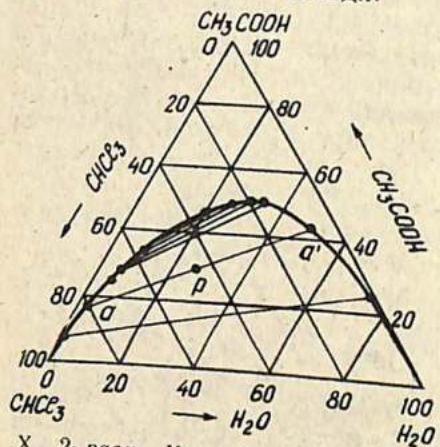


X.1-расм. Гиббс — Розебомнинг учбур-чакли таркиб диаграммаси.

Гиббс усулида K нуктадан учбурчакнинг ҳар қайси K_a, K_b ва K_c томонларига перпендикулярлар туширалади. Бу кесмаларнинг йиғиндиси тенг томонли учбурчакнинг баландлигига тенг. Учта компонентлардан ҳар бирининг системадаги таркибига K нуктани учбурчакнинг тегишли чўкқисига яқинлик даражаси билан белгиланади. Бу мақсадда учбурчакнинг баландлигини бирга тенг деб қабул қилинади. Бунда A компонентнинг моляр қисми K_a пер-пендикулярнинг учбурчак баландлигига нисбатига тенг бўлади.

Худди шу усул билан қолган компонентларнинг қисмлари топилади; X.1-расмда: $X_A=0,6$; $X_B=0,1$ ва $X_C=0,3$.

Система таркибини Розебом бўйича топиш учун К нуктадан учбурчак томонларига параллел чизиқлар ўтказилади: Ka' , Kb' ва Kc' . Бу кесмаларнинг йиғиндиси тенг томонли учбурчакнинг томонига тенг бўлади. Унда А компонентнинг моляр қисми Ka' кесманинг учбурчак томонига нисбати билан ифодаланади. Қолган моддаларнинг моляр қисмлари ҳам худди шундай ифодаланади: Ka' кесмасига $X_A=0,6$ мос келади; Kb' га $X_B=0,1$ ва Kc' га $X_C=0,3$ мос келади. Кўрииб турибдики, таркибларни ифодалашнинг иккала усули ҳам компонентларнинг ўзаро бир хил нисбатда бўлишларига олиб келади.



Х. 2-расм. Уч компонентли хлороформ — сув — сирка кислота система.

Моддаларнинг уч компонентли системалардаги ўзаро эрувчанлик диаграммалари турлитуманлик билан ажралиб туради.

Уч компонентдан икkitаси ўзаро чекли эрувчанликка эга бўлган системани кўриб чикамиз. $H_2O - CHCl_3 - CH_3COOH$ (X.2-расм) системада дастлабки икки компонент амалда ўзаро эримайди, сув сирка кислота билан ва сирка кислота хлороформ билан чексиз аралашади. $H_2O - CHCl_3$ икки компонентли гетероген системага учинчи компонент — CH_3COOH нинг кўшилиши ўза-

ро эрувчанликни оширади, бу эса концентрацияларнинг айрим қисмида учала компонентнинг тўла аралашшига олиб келади*.

X.2-расмда келтирилган нодалар ($a - a'$ ва бошқа) мувозанат ҳолатидаги эритмалар таркибига жавоб берувчи нукталарни бирлаштиради. Нодалар учбурчак томонига параллел эмас, чунки ўзаро чекли аралашувчи икки компонентли системага кўшилган модда суюқ фазалар орасида турлича тақсимланади.

Ҳар бир биргаликда мавжуд бўлган фазаларнинг микдори учбурчак диаграммаларига тўғри келувчи пишанг коидасидан мувозанатдаги суюқ фазаларнинг таркиблари P нукта билан, берилган бўлсин.

Унда:

$$\frac{a \text{ таркибли эритманинг микдори}}{a' \text{ таркибли эритманинг микдори}} = \frac{Pa'}{Pa}$$

бўлади.

* Икки модда ўзаро эрувчанлигининг учинчи бир модда таъсирида ортиши «всаливание», камайиши эса «высаливание» деб номланган.

Х.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Уч компонентли системада ўзаро эрувчанлик диаграммасини тузиш учун берилган икки компонентли аралашмага бюреткадан учинчи компонент томчилаб (худди титрлагандек) куйилади. Умумий ҳолда уч хил тажриба қилиниши зарур, уларда уч компонентли системани ҳосил қилувчи икки компонентли аралашмалар навбати билан бошланғич аралашма бўлиб хизмат қиладилар. Иккинчи фазанинг ҳосил бўлиши (каватланиши) аралашманинг лойқаланиши орқали топилади. Агар каватланиш концентрацияларнинг фақат чегараланган соҳасида мавжуд бўлса, аралашма гомоген ҳолга келгунча учинчи суюқликни томчилатишни давом эттириш лозим (лойқанинг йўқолиши). Икки компонентли аралашманинг таркибини ва кўшилган учинчи компонентнинг микдорини билган ҳолда, уч компонентли аралашманинг каватланишидан олдинги таркиби ҳисобланади.

Фақат иккита моддаси бир-бирида амалда эримайдиган уч компонентли системалар ўрганилаётганда, икки қатор тажрибалар ўтказиш зарур (лекин бир қатори билан ҳам чегараланиш мумкин). Бошланғич икки компонентли аралашма сифатида хоҳлаган чексиз аралашувчи суюқликлар жуфтдан фойдаланилади. Бошланғич эритмалар шундай тайёрланадики, бунда учинчи компонент билан аралашмайдиган моддадан чексиз эрийдиган моддага ўтишда уларнинг концентрациялари аста-секин бир-бирига яқинлашиб борсин. Масалан, $CHCl_3 - CH_3COOH - H_2O$ системани ўрганаётганда бошланғич аралашма сифатида $CHCl_3 - CH_3COOH$ ёки $CH_3COOH - H_2O$ системаларини олиш мумкин. Биринчи ҳолда аралашмага H_2O кўшилади, иккинчисида эса — $CHCl_3$. Каватланиш соҳасини чегаралайдиган эгрининг кўринишини аниқ билиш учун куйидаги таркибдаги бинар аралашмаларни тайёрлаш мақсадга мувофиқ, % (моль)ларда:

CH_3COOH	20	40	50	60	70	75	80	85	90
H_2O	80	60	50	40	30	25	20	15	10
CH_3COOH	20	40	60	70	75	80	85	90	95
$CHCl_3$	80	60	40	30	25	20	15	10	5

Агар CH_3COOH нинг 70—90% оралигидаги бошланғич аралашмалари сони камроқ олинса, тоза модда томон тик кўтарилаётган ажратувчи чизик шохи етарли даражада ишонарли тасвирланмайди.

Узаро бир-бирида эрийдиган органик моддалардан 10 см^3 ҳажмли бинар эритмалар (қопқоғи яхши беркиладиган қолбаларда) тайёрланади. Бу эритмаларнинг сони ва концентрациялари юқорида кўрсатилган шартларга жавоб бериши керак. Эритмалар лойқа ҳосил бўлгунча сув билан титрланади. Айрим ҳолларда бунинг учун бир-икки томчи сув кифоя қилади. Системанинг каватланишининг бошланишига мос келувчи таркибини ҳисоблаб,

уни учбурчакли диаграммага қўйилади. Нукталарни бирлаштириб, бир тарафида гетероген ва иккинчи тарафида гомоген соҳа жойлашган эгри чизик олинади.
Ўзаро чекли эрувчан уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаларини тузиш топшириқка киритилади.

1. Ҳарорат, ... °C

Ҳисобот намунаси

2. Текширилаётган моддаларнинг хоссалари.

Модда	Моляр масса, М	Зичлик ρ, г/см ³	Моляр ҳажм, V=M/ρ, см ³ /моль
А			
В			
С			

3. Тажриба натижалари:

Тартиб №	Компонент миқдори						Моляр йиғиндиси	Моляр қисмлар		
	А		В		С			А	В	С
	см ³	моль	см ³	моль	см ³	моль				

XI боб. ТАҚСИМЛАНИШ ҚОНУНИ

XI.1. ТАҚСИМЛАНИШ КОЭФФИЦИЕНТИ

CHCl₃ — H₂O — CH₃COOH системасидаги ўзаро эрмайдиган гомоген системага қадар ўзаро эрувчанлигининг ошишига олиб келади (X.2-расм). Қўшилган CH₃COOH иккита суюқ фаза орасида тенг тақсимланмайди (мувозанатдаги эритмаларни боғлаб турувчи нодалар учбурчакнинг томонига параллел эмас).
Келтирилган мисол тақсимланиш қонуни деб аталган умумий қонуниятнинг хусусий ҳолидир. Бу қонуннинг маъноси шундаки, иккита ўзаро эрмайдиган ёки ўзаро чекли эрувчи суюқликлардан иборат системага қўшилган модда, иккита фаза ўртасида айни ҳароратда аниқ бир ўзгармас нисбатда тақсимланади. Система-нинг мувозанат ҳолатини тавсифловчи ушбу қонун қуйидагича келтириб чиқарилиши мумкин.

Маълумки (II боб) иккита мувозанат ҳолатидаги фазаларда жойлашган бир хил моддаларнинг кимёвий потенциаллари ҳам бир хил бўлиши керак. Демак, [(II.26) — тенгламага қаранг], агар I фазада ўрганилаётган модданинг кимёвий потенциаллари

$$\mu_i^{0I} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{0II} + RT \ln a_i^{II}$$

$$\mu_i^{0I} - \mu_i^{0II} = RT \ln (a_i^I / a_i^{II})$$

$$\ln \frac{a_i^I}{a_i^{II}} = (\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I}) / RT$$

Берилган ҳароратда модданинг стандарт кимёвий потенциали

$$\mu_i^0 = \text{const} \text{ ва } \mu_i^{0I} \neq \mu_i^{0II} \text{ бўлгани учун}$$

$$\ln (a_i^I / a_i^{II}) = \Delta \mu_i^0 / RT = \text{const}$$

(XI.1)

$$a_i^I / a_i^{II} = \exp(\mu_i^0 / RT) = k$$

бу ерда k — тақсимланиш коэффициентини.

Суюлтирилган эритмалардаги тақсимланиш коэффициентини ҳисоблашда активликларнинг нисбати ўрнига эриган модданинг иккала фазадаги моляр қисмларнинг нисбати ($X_i^I / X_i^{II} = k$) ёки концентрацияларнинг нисбатидан фойдаланиш мумкин:

(XI.2)

$$c_i^I / c_i^{II} = k.$$

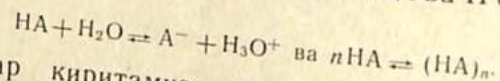
Кам эрувчан модданинг тўйинган эритмаси суюлтирилган бўлади ва тахминан мутлак (идеал) эритмалар қонунларига бўйсунди. Бу ҳолларда тақсимланиш коэффициенти эрувчанликлар орқали, яъни ушбу ҳароратдаги тўйинган эритмаларнинг концентрациялари орқали ифодаланиши мумкин:

$$s_i^I / s_i^{II} = k$$

Кўрсатилган оддий муносабатлар факатгина эритилаётган модда ҳар бир мувозанатдаги фазаларда бир хил молекуляр ҳолатда бўлгандагина тўғридир.
Эритилган молекулалар ҳолатининг ўзгариши системанинг бирор бир фазасида кузатилган тақдирда ҳам тақсимланиш қонуни бажарилмайди. Эритмадаги молекулаларнинг бундай ўзгаришларига мисол қилиб эриган модданинг диссоциланиши ёки ассоциланишини кўрсатиш мумкин. Бунда мураккаб мувозанат ўрнатилади: бир тарафдан ҳар бир фаза чегарасида оддий ва ассоциланган молекулалар ҳамма фазалари орасида қандайдир нисбатларда тақсимланган бир хил заррачалар ўртасида келадиган нисбатларда тақсимланиш коэффициенти текширилаётган модда мувозанатларда тақсимланиш коэффициенти билан боғловчи тенгламаларни оддий фикрлашлар ёрдамида келтириб чиқарилади.

XI.2. ТЕКШИРИЛАЁТГАН МОДДАНИНГ ФАЗАЛАРДАГИ
ХОЛАТИ ВА ТАКСИМЛАНИШ ҚОНУНИ

Текширилаётган модда (*HA* кучсиз кислота) қуйидаги тенгла-
малар бўйича I фазада (сув) диссоциланади ва II фазада (бензол)
ассоциланади:



Белгилашлар киритамиз: диссоциланиш ва ассоциланиш
даражалари α ва β , концентрация константалари $K_{дис}$ ва $K_{ас}$. I ва
II фазалар учун концентрация константаларини

$$K_{дис} = (\alpha c^I)^2 / (1 - \alpha) c^I \quad (XI.3)$$

$$K_{ас} = \beta c^{II} / n [c^{II} (1 - \beta)]^n \quad (XI.4)$$

кўринишида ёзамиз.
Бу ерда

$$c^I (1 - \alpha) = (\alpha c^I)^2 / K_{дис} \text{ ва } c^{II} (1 - \beta) = (\beta c^{II} / n K_{ас})^{1/n}$$

диссоциланмаган ва ассоциланмаган кислоталарнинг концентра-
циялари.

Бир хил молекуляр ҳолатда бўлган туташ фазалардаги
заррачалар мувозанатли тақсимланган шароитда бўлади, унинг
 k константаси

$$k = \frac{c^I (1 - \alpha)}{c^{II} (1 - \beta)} = \frac{(\alpha c^I)^2 (n K_{ас})^{1/n}}{K_{дис} (\beta c^{II})^{1/n}} \quad (XI.5)$$

Бу тенгламада $\alpha \neq 1 - \beta$, чунки α ва β лар турли фазаларга
тегишли.
(XI.5) тенгламани амалда қўллаб бўлмайди, чунки у жуда кўп
номаълум ўзгарувчи катталикларни ўз ичига олади. Номаълум
ўзгарувчиларнинг сонини баъзи тахминларни киритиш орқали
камайтириш мумкин.

I. II фазада ассоциланишнинг йўқлиги:

$$k = c^I (1 - \alpha) / c^{II} \quad (XI.6)$$

Бундан диссоциланмаган *HA* молекулаларнинг сув фазасидаги
концентрацияси

$$c^I (1 - \alpha) = k c^{II} \quad (XI.7)$$

$$\alpha = 1 - k c^{II} / c^I \quad (XI.8)$$

Бошқа тарафдан [(XI.3) ва (XI.7) тенгламаларга қаранг]:

$$K_{дис} = (\alpha c^I)^2 / c^I (1 - \alpha) = (\alpha c^I)^2 / k c^{II}$$

ва

130

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{дис} k c^{II}}{(c^I)^2}} = \frac{\sqrt{c^{II}}}{c^I} \sqrt{K_{дис} k} \quad (XI.9)$$

(XI.8) ва (XI.9) тенгламаларнинг ўнг тарафларини тенглашти-
риб

$$\frac{\sqrt{c^{II}}}{c^I} = \frac{1}{\sqrt{K_{дис} k}} \left(1 - k \frac{c^{II}}{c^I} \right) \quad (XI.10)$$

ни оламиз, бундан $\sqrt{c^{II}} / c^I$ ва c^{II} / c^I лар орасида чизикли боғла-
ниш келиб чиқади. Ордината ўқида кесилган кесма $(K_{дис} k)^{-1/2}$
га, киялик бурчагининг тангенсига эса $(k / K_{дис})^{1/2}$ га тенг.

II. II фазада ассоциланишнинг кузатилмаслиги ва сув эритма-
сида амалда тўлиқ диссоциланишнинг (кучли электролит,
 $\alpha \rightarrow 1$) мавжудлиги. Тақсимланиш қонунини келтириб чиқара-
ётганда эритилган бинар электролитнинг сув фазасидаги кимёвий
потенциали ушбу ҳолда қуйидаги кўринишда берилиши керак:

$$\mu_i^I = \mu_i^{0I} + RT \ln a_i^+ + \mu_i^{0II} + RT \ln a_i^- = \sum \mu_i^{0I} + RT \ln (a_{\pm}^I)^2$$

Бунда i — компонентнинг I ва II фазалардаги кимёвий
потенциалларининг тенглигидан

$$\frac{(a_{\pm}^I)^2}{a^{II}} = \frac{(c_{\pm}^I y_{\pm}^I)^2}{c^{II} y^{II}} = \exp(\Delta \mu^0 / RT) = k'$$

эканлиги келиб чиқади.

Органик эритувчида диссоциланмаган молекулаларнинг актив-
лик коэффициентини $y_{\pm}^I = 1$, шунингдек, бинар электролит учун
 $c_{\pm} = c$ деб ҳисоблаб,

$$(c^I)^2 / c^{II} = k' / (y_{\pm}^I)^2 \quad (XI.11)$$

ни келтириб чиқарамиз.

Жуда суюлтирилган соҳада $y_{\pm}^I \sim 1$ бўлиб, тақсимланиш қону-
ни

$$(c^I)^2 / c^{II} = k' \quad (XI.12)$$

кўринишга келади.

y_{\pm}^I ни тажриба орқали аниқлашда (XI.11) тенгламадан
фойдаланиш мумкин. Шу мақсадда ушбу тенгламани

$$\sqrt{c^{II}} / c^I = (k')^{-1/2} y_{\pm}^I \quad (XI.13)$$

кўринишида ёзиш мақсадга мувофиқдир.

$\sqrt{c^{II}} / c^I$ ни $c^I = 0$ га экстраполяция қилиб, $(k')^{-1/2}$ константа-

Таксимланган модданинг концентрацияси (XI.22) тенглама орқали аниқлангани учун аниқлашдаги хатолик концентрация учун

$$\frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{2\Delta v}{v_2 - v_1} + \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta c}{c}$$

таксимланиш коэффициенти учун

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{2\Delta v^I}{v_2^I - v_1^I} + \frac{\Delta v^I}{v^I} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{2\Delta v^{II}}{v_2^{II} - v_1^{II}} + \frac{\Delta v^{II}}{v^{II}} + \frac{\Delta c}{c}$$

Кўрсатилган усул билан иш бажарилганда титрлаш учун олинган эритманинг ҳажми $v = 5 \text{ см}^3$. Титрлаш учун сарф бўлган ишқор эритмасининг ҳажми 100 дан 1 см^3 гача (бошланғич эритманинг концентрациясига боғлиқ равишда) ўзгаради. Титрлаш учун одатда $5-10 \text{ см}^3$ ишқор сарфланади. Бунда:

$$\frac{\Delta k}{k} \frac{2 \cdot 0,1}{10} + \frac{0,1}{5} + \frac{0,0001}{0,1} + \frac{2 \cdot 0,1}{5} + \frac{0,1}{5} + \frac{0,0001}{0,1} \approx 0,10 \text{ яъни } 10\%$$

Айрим ҳолларда хатолик 25 % гача етади. Нисбий хатоларни камайтириш учун титрлаш учун эритмадан кўпроқ микдорда олиш тавсия қилинади, чунки бу ҳолда титрлашга сарфланадиган ишқорнинг ҳажми ҳам унчалик кам бўлмайди.

Топшириқлар

1. Модданинг аралашмайдиган суюқликлар орасидаги таксимланиш коэффициенти фазаларнинг таркиби бўйича аниқланг.
2. Таксимланиш коэффициенти экстракцияланаётган фазадаги қолдик бўйича аниқланг.
3. Экстракцияланувчи модданинг эритмадаги бошланғич микдорини аниқланг.
4. Кислотанинг органик эритувчидаги ассоциланиш константасини аниқланг.
5. Сув фазасидаги кучли электролитнинг активлик коэффициенти аниқланг.

Ҳисобот намунаси

1. Ҳарорат ... °C
2. Эритмаларнинг таркиби ...
3. Эритмаларнинг анализи, ишқор (NaOH) концентрацияси моль/л.

Сув (органик) қавати

Титрлаш учун олинган эритма ҳажми, см^3	1- эритма	2- эритма	3- эритма	4- эритма
Титрлашга сарф бўлган ишқор ҳажми, см^3	1	1	1	1
	2	2	2	2
	3	3	3	3
	ўртача	ўртача	ўртача	ўртача
Кислота концентрацияси, моль/л				

XI.5. МАШҚЛАР

1. 25°C да сув ва бензол орасида таксимланган фенолнинг мувозанат концентрациялари куйида келтирилган:

Сувда c^I , моль/л	0,1013	0,3660	0,5299
Бензолда c^{II} , моль/л	0,279	2,978	6,487

Фенол сувда мономер кўринишида бўлади. Унинг бензолдаги димер кўринишини кўрсатинг.

2. Сув ва изоамил спирти орасида (25°C да) таксимланган LiCl нинг мувозанат концентрациялари: $c^I = 2,420$ ва $c^{II} = 0,0271$ моль/л ларга тенг. LiCl нинг сувдаги ва изоамил спиртидаги ўртача ион активлик коэффициенти лари: $y_{\pm}^I = 1,110$ ва $y_{\pm}^{II} = 0,392$ ларга тенг.

Ж а в о б: $k = 253$.

3. Сирка кислотанинг сув ва хлороформ орасидаги таксимланиш коэффициенти хисобланг. CH_3COOH нинг H_2O (c^I) ва CHCl_3 (c^{II}) лардаги мувозанат концентрациялари ва CH_3COOH нинг сувдаги активлик коэффициенти лари y куйида келтирилган.

c^I моль/л	0,405	1,118	2,056
c^{II} моль/л	0,0231	0,1351	0,3493
$y_{\text{CH}_3\text{COOH}}(\text{H}_2\text{O} \text{ да})$	0,962	0,885	0,805

Ж а в о б: $k_{\text{дп}} = 2,8$; CHCl_3 да — димерлар.

4. Бромнинг сув ва CS_2 лар орасидаги (20°C даги) таксимланиш коэффициенти 0,0125 га тенг ($k = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{Br}_2}^{\text{CS}_2}}$). Куйидаги ҳолатларда ажратиб олиш учун CS_2 нинг қандай ҳажми талаб қилинади: $5 \cdot 10^3 \text{ см}^3$ концентрацияли сув эритмасидаги бромнинг ҳаммасидан бир марта экстракциялаб

а) 90,0 %; б) 99,0 %; в) 99,9 % бром ажратиш учун? г) CS_2 нинг 100 см^3 улушлари билан бромни экстракциялаганда, худди в) ҳолдаги натижага эришиш учун қанча CS_2 талаб қилинади?

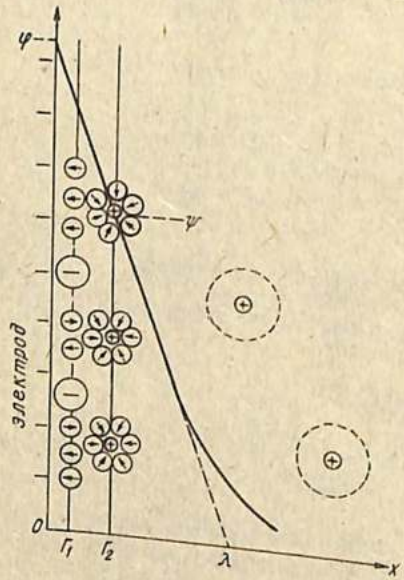
Ж а в о б: а) 562 см^3 ; б) 6190 см^3 ; в) 62400 см^3 ; г) $v_{\text{л}} \approx 700 \text{ см}^3$.

ЗАРЯДЛАНГАН ЗАРРАЧАЛАР ТУТГАН СИСТЕМАЛАРДАГИ МУВОЗАНАТ

XII боб. ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ КУЧЛАР

XII.1. ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛИНИНГ ПАЙДО БУЛИШИ

Зарядланган заррачалар тутган эритмага туширилган металл электрод деб атаймиз. Бундай системада металлдан эритмага катионлар ўтиши мумкин. Олиб ўтилади заррачаларнинг сольватланиши (гидратланиши) ионларнинг ўтишига кўмаклашади. Катионларнинг эритмага ўтиши натижасида металл манфий зарядланади, лекин электрод — эритма системаси электронейтрал бўлиб қолади. Электрод сирти атрофида металл сиртидан $10^{-5} - 10^{-7}$ м гача чўзилган *иккиламчи электр қават* ҳосил бўлади (XII.1-расм). (Худди шундай қилиб эритмадаги катионлар ҳам металлга ўтиши мумкин, унда металл мусбат зарядланади, анионлар эса *иккиламчи қават* ҳосил қилади).



XII.1-расм. Кўш электр қаватининг тузилиши.

Манфий белгили айланалар билан специфик адсорбиланган анионлар кўрсатилган; мусбат белги билан — гидратланган катионлар; штрихланган айланалар билан — диффузион қаватдан ташқарида жойлашган гидрат қават; уқли айланалар билан — сувнинг диполлари; φ ва φ_0 лар билан эса ички ва ташқи потенциаллар кўрсатилган.

Металлнинг сиртки зарядига мос равишда ориентациялашган сув молекулалари бевосита металл сиртига тегиб туради (ушбу ҳолатда металл сирти манфий зарядланган). Металл сиртининг бир қисмини адсорбиланган ва кам ёки бутунлай гидратланмаган анионлар эгаллайди. Уларнинг адсорбиланиши махсус (*специфик*)

деб аталади, чунки у сиртнинг зарядига эмас, балки ковалент боғларнинг ҳосил бўлишига боғлиқ бўлади; *контакт* адсорбция деб ҳам аталади, чунки дегидратланган анионлар металл сиртига зич тегиб туради. 298 K хароратда симоб сиртида Cl^- , Br^- , I^- ва Cs^+ ионларининг адсорбиланиши, K^+ , Na^+ ва F^- ионларининг адсорбиланмаслиги аниқланган.

Махсус адсорбциянинг пайдо бўлиши ионнинг гидратланиш даражасига ва катталигига боғлиқ. Масалан, фтор иони водород боғлари билан боғланади ва бу ҳол фтор ионининг эритма ҳажмидан электроднинг сиртига чиқишига халакит беради.

Адсорбиланган ионларнинг марказларидан Γ_1 масофада ўтказилган текислик Гельмгольцнинг ички текислиги деб аталади. Бу текисликдан кейин гидратланган катионларнинг марказларидан Γ_2 масофада ўтказилган Гельмгольцнинг ташқи текислиги келади. Гидратланган ионларнинг радиусига яқин ораликдаги $O - \Gamma_2$ Гельмгольц қавати зич қават дейилади. Зич қаватда ионлар билан ва ўзаро кучсиз боғланган сув молекулалари ҳам бўлади [XII.1-расмда айланага олинган ўқлар (стрелкалар) билан кўрсатилган]. Бу сувнинг тузилиши индивидуал сувниқидан фарк қилади, шунинг учун ҳам зич қаватдаги сувни қайта тикланган дейилади. Эритманинг зич қаватдаги диэлектрик сингдирувчанлиги индивидуал сувниқидан кичик бўлади.

Зич қаватдан ташқарида, яъни *диффузион қаватда*, заррачаларнинг иссиқлик энергияси уларни электрод майдони билан тартиблаштириш энергиясига солиштирадиган ҳолатга келади. Бунинг натижасида заррачалар тартибсиз тақсимланади, уларнинг концентрацияси эса эритма ҳажмидаги концентрацияга яқинлашади. Шунга мос равишда ϵ ҳам $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ га яқинлашади.

Диффузион қават эритманинг ичига томон анча чўзилган, лекин унинг λ масофадаги Γ_2 текислигидан самарали қисми ажратиш мумкин. λ нинг узунлиги кучли электролит эритмасидаги ион атмосфераси радиусининг аналогидир (198-бетга қаранг). Худди шу радиус каби λ ҳам концентрация бўйича олинган квадрат илдизга тесқари пропорционалдир. Агар самарали диффузион қаватдаги ҳамма зарядлар λ масофадаги юпка қаватга йиғилса, унда улар электрод сиртидаги зарядларни нейтраллайди.

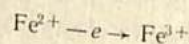
Махсус адсорбция мавжуд бўлмаганда *иккиламчи қаватни* юпка конденсаторга ўхшатиш мумкин. Бунда M металлнинг зарядланган сирти конденсаторнинг битта қавати бўлиб хизмат қилса, λ масофадаги самарали чегара сирт иккинчи қават бўлади. Металл билан эритма орасида потенциаллар сакраши пайдо бўлади. Ҳар қандай потенциаллар сакраши ўрнатилган тақдирда ҳам электрод ва эритма орасида катионлар алмашилиши кузатилади. Металлдан эритмага қараб ионларнинг окими уларнинг эритмадан металлга қараб окимига тенг ва электронларнинг эритмадан металлга ва металлдан эритмага бўлган окимларига тенг кучлидир. Электроднинг бир birlik сирти учун олинган бу окимнинг кучини *алмашилиш токи* дейилади. Эритманинг ўртача ион активлиги бирга тенг бўлгандаги (40-бет) алмашилиш токи стандарт j_0 ҳисобланади. Турли системаларда $j_0 = 10^3 - 10^{-9}$ А/м² га тенг.

Электрод потенциали ҳосил бўлишининг келтирилган механизми умумий эмас. Айрим металллар (олтин, платина) шунчалик маҳкам кристалл панжарага эгаки, улардан катионлар ажралиб чиқа олмайди. Бу металлларда потенциаллар фарқи пайдо бўлмайди. Аммо бундай металлларнинг сиртига оксидланиш ёки қайтарилиш қобилятига эга бўлган кўпчилик моддалар адсор-

биланиши мумкин. Шунинг учун бу металл ёрдамида ҳам эритмалар билан мувозанатда бўлган системаларни ҳосил қилиш мумкин.

Бу ҳолда электродлар инерт дейилади, потенциал эса инерт электродда адсорбиланади ва эриган модда орасидаги мувозанат билан белгиланади. Бундай электродга мисол қилиб эритмадаги водород ионлари билан мувозанатда бўлган ва водород адсорбиланган платиналанган платинани олиш мумкин. Бунда модданинг оксидланган шакли эритмада, қайтарилгани эса электродда бўлади.

Модданинг иккала шакли ҳам эритмада бўлиши мумкин, унда алмашилиш инерт электрод ва ионлар орасида содир бўлади. Масалан, Fe^{3+} катиони платинадан битта электрон тортиб олиши ва Fe^{2+} гача қайтарилиши мумкин. Бунда платина мусбат зарядланади, эритмада эса ортикча анион ҳисобига манфий заряд пайдо бўлади (масалан, $FeCl_3$ дан Cl^-), шунингдек кейинги электронларни тортиб олиши борган сари қийнлашиб боради ва ниҳоят мусбат зарядланган электрод ва анионлар кавати орасида мувозанат ўрнатилади. Шундай қилиб, $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ кимёвий реакцияси боради. Шунингдек, унга карама-қарши реакция ҳам бориши мумкин:



Элементни улаганда реакциянинг у ёки бу йўналиши битта электроднинг табиатига эмас, балки гальваник элементнинг иккала электродига боғлиқ. Электродни эритмадан чиқариб олиш эритма-ни бошланғич ҳолатга қайтаради. Иккиламчи каватдаги ионларни кўпинча потенциал ҳосил қилувчи ионлар дейилади.

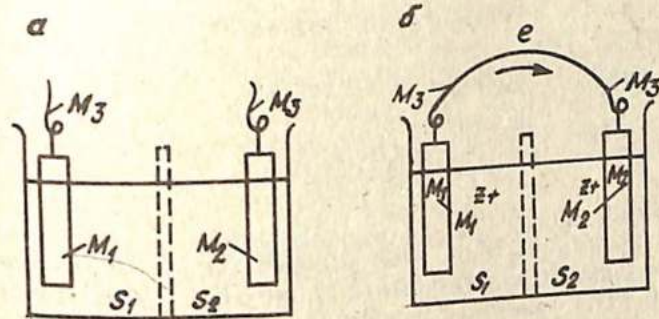
XII.2. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

ΔH ва ΔG катталиклари гальваник элементнинг электр иши билан боғлиқлиги

Кимёвий реакция энергиясини электр энергиясига айлантириб берувчи асбоб *гальваник элемент* дейилади. Бу асбоб электролит эритмаларига туширилган икки электроддан иборат бўлади. Бу эритмалар ғовак тўсиқ (мембрана) ёрдамида ёки электролитик кўприк ёрдамида уланади. Электролитик кўприк сифатида KCl ва NH_4NO_3 ларнинг тўйинган эритмалари ишлатилади. Мембрана ёки электролитик кўприк эритмалар орасида электр ўтказувчанликни таъминлайди, лекин уларнинг ўзаро диффузиясига тўсқинлик қилмайди.

Ажратилган гальваник элементда мувозанат ҳолати бўлмайди, лекин шундай ҳолат узок муддатгача сақланиб туриши мумкин. Электродлар металл ўтказгичлар ёрдамида улангани захоти бундай тормозланган ҳолат йўқолади. Ташки занжирда (яъни металл ўтказгичда) электронларнинг ҳаракати ва ички занжирда (электролит эритмасида) ионларнинг ҳаракати кузатилади ва

бундай ҳаракатлар билан бир вақтнинг ўзида электродларнинг бирида оксидланиш, иккинчисида қайтарилиш реакциялари боради. Бу реакциялар термодинамик нуқтаи назардан қайтмас бўлади ва мувозанат ҳолат вужудга келиши билан тўхтайдиган (XII.2-расм).



XII. 2-расм. Ажратилган (а) ва уланган (б) гальваник элементлар:

M_1 ва M_2 — металл электродлар; S_1 ва S_2 — M_1^{2+} ва M_2^{2+} ионлар бўлган эритмалар. Электродларга уланган ташки металл ўтказгичлар бир хил металдан қилинган бўлса, гальваник элемент тўғри ажратилган (а) дейилади. Ташки металл ўтказгичлар ҳар хил металдан иборат бўлса, гальваник элемент нотўғри ажратилган дейилади. Чап тарафдаги электродда $M_1 \rightarrow M_1^{2+} + 2e^-$ ва ўнг тарафдаги электродда қайтарилиш $M_2^{2+} + 2e^- \rightarrow M_2$ реакцияси боради. Ташки занжирда электронлар ва ички занжирда катионлар M_1 дан M_2 га қараб ҳаракат қилади. Пунктир вертикал чизиклар билан мембрана ёки электролитик кўприк кўрсатилган.

Электродни улаб турган ўтказгичнинг қаршилиги канчалик катта бўлса, реакция шунча секинлик билан боради, яъни реакция қайтар бўлади. Шунинг учун электродларни чексиз қаршиликка эга бўлган ўтказгич билан уладик деб фараз қилсак, реакция чексиз секин боради ва ҳар бир дақиқада электродлар билан эритмалар ўртасида мувозанат бор десак бўлади. Бундай реакциялар квазикайтар (қайтарга ўхшаш, яқин) реакциялардир (II боб).

Термодинамик жиҳатдан қайтар бўлган жараёнларда максимал электр иши бажарилади. Бундай шароитларда ўлчанган икки электрод орасидаги потенциаллар фарқи гальваник элементнинг *электр юритувчи кучи* (ЭЮК) дейилади.

Гальваник элементнинг бажарган электр иши ЭЮК (E) ни ташиб ўтилган заряд микдорига кўпайтмасига тенг. Агар реакция вақтида z моль бир зарядли ионларнинг қайтарилиши ва оксидланиши содир бўлса, унда Фарадей қонуни бўйича zF Кулон заряд ($F = 96493$ Кл Фарадей сони бўлиб, 1 г-экв микдордаги моддани электродда ажратиш чикариш учун талаб қилинган электр зарядини билдиради) ташиб ўтилади.

Изобарик-изотермик қайтар жараёнда электр иши Гиббс энергиясининг камайиши ҳисобига бажарилади (II боб); шунинг учун

$$\Delta G = -zFE.$$

(XII.1)

Гиббс — Гельмгольц тенгласидаги (II боб) ΔG ўрнига унинг (XII.1) тенгламадаги кийматини ва $-\Delta S = d\Delta G/dT$ ёки

$$\Delta S = zF(dE/dT) \quad (\text{XII.2})$$

эканлигини ҳисобга олиб,

$$-zFE = \Delta H - TzE(dE/dT)$$

ни ҳосил қиламиз. Бундан

$$\Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \quad (\text{XII.3})$$

келиб чиқади.

dE/dT ҳосилани ЭЮК нинг ҳарорат коэффициенти дейилади. Гальваник элементнинг табиатига қараб dE/dT мусбат ёки манфий кийматлар қабул қилиши мумкин.

(XII.3) тенглама гальваник элементда бораётган реакциянинг иссиқлик эффектини ЭЮК ва унинг ҳарорат коэффицентини ўлчаш орқали ҳисоблаш имкониятини беради.

Гальваник элементда электрод ва термодинамик мувозанатлар

Электрод мувозанат эритмадаги ионларнинг ҳар қандай концентрациясида (активлигида) вужудга келиши мумкин ва ҳар гал бу мувозанатлар ўзининг потенциалига эга бўлади.

Шунга эътибор бериш керакки, иккита ўз-ўзича мувозанат ҳолатидаги электродлар гальваник элементни ҳосил қилади, яъни мувозанатда бўлмаган система вужудга келади. Бунинг сабаби металллардаги электронлар зичлигининг турлича бўлишидир, шунинг учун электронлар ташқи занжир орқали бир металлдан иккинчисига ўтишга интилади. Агар бу ўтиш содир бўлса, бир вақтнинг ўзиде ички занжирда ионларнинг ташилиши кузатилади (XII.2-расмга қараг), бу ташиш айни ҳароратда мембрана билан ажратилган иккала эритмадаги электролит концентрацияларининг (активликларининг) бирдан-бир муносабати ўрнатилмагунча давом этади. Бу мувозанат бутун системанинг термодинамик мувозанатини кўрсатади.

Гальваник элементдаги термодинамик мувозанат константасини $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$ тенгламадан ва (XII.1) тенгламанинг $\Delta G^0 = -zFE^0$ кўринишидан фойдаланиб топилади. Охирги тенгламадаги E^0 — стандарт (гальваник элементдаги ҳамма ионларнинг ўртача активликлари бирга тенг) ЭЮК. Келтирилган тенглама-

$$\ln K_a = zFE^0/RT \quad \text{ёки} \quad \lg K_a = zFE^0/2.3RT \quad (\text{XII.4})$$

келиб чиқади.

Мисол тариқасида Якоби — Даниэль элементини кўриб чикамиз. Бу элемент уланганда қайтмас реакциялар кетади: $Zn -$

$-2e \rightarrow Zn^{2+}$ (оксидланиш) ва $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ (қайтарилиш) ва қуйидаги мувозанат ўрнатилади:



Бу элементнинг ЭЮК 1,1 В га тенг. (XII.4) тенгламага биноан ҳисобланган $K_a = 2 \cdot 10^{37}$ га тенг. Мувозанат константасининг бундай катта кийматни қабул қилиши жараённинг кимёвий қайтмас эканлигини кўрсатади: жараён мис тўлик қайтарилгунча давом этади. Бу яна шуни билдирадики, мис тузи эритмасига етарли даражада рух металлани туширсак, эритмадаги барча мис ионлари ўз-ўзидан металл ҳолида ажралиб чиқади.

XII.3. ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ КУЧЛАРНИ ЎЛЧАШ АСОСЛАРИ ИЧКИ, ТАШҚИ ВА СИРТҚИ ПОТЕНЦИАЛЛАР

Бирламчи зарядни чексизликдан берилган l нуктага ташиб ўтиш учун зарур бўлган ишга потенциал дейилади. Бу ҳолда Гиббс энергиясининг ўзгариши $\Delta G = -q_1 q_2 / l$ га тенг. Бирламчи заряд $q_2 = -1$ деб фаразлаб, берилган нуктада q_1 / l га тенг потенциални оламиз.

Зарядни ташиб ўтиш фазанинг ичида содир бўлиши ёки бир фазадан иккинчисига ўтиши мумкин. Заряд вакуумдан металл ёки суюқ фазага ўтади деб фараз қилайлик. Фаза сиртидан $10^{-7} - 10^{-5}$ масофада потенциал фақат унинг зарядига боғлиқ бўлган кийматни қабул қилади. Бу чегара ёнидаги потенциални ташқи ёки пси (ψ) — потенциал дейилади.

Каттик ёки суюқ сиртнинг бевосита яқинида модданинг табиатига боғлиқ сиртқи ёки хи (χ) — потенциал мавжуд бўлади. Зарядни фазанинг ичига ташиб ўтиш потенциални ички ёки фи (ϕ) — потенциал дейилади. Бу охирги катталик ташқи ва сиртқи потенциалларнинг йиғиндисидан иборат:

$$\phi = \psi + \chi. \quad (\text{XII.5})$$

Ташқи потенциаллар фарқини ўлчаш мумкин, сиртқи потенциални эса ўлчаб бўлмайди, чунки ўлчов асбоби ўзининг хусусий сиртқи потенциалига эга. Турли фазаларни туташтиргандаги иккита сиртқи потенциалларнинг фарқи контакт (туташтириш) потенциалли дейилади. Бу потенциални ҳам алоҳида сиртқи потенциал каби ўлчаб бўлмайди. Шунинг учун ички потенциалнинг мутлақ кийматини аниқлаш мумкин эмас. Худди шундай металл билан шу металл туширилган эритма орасидаги ички потенциалнинг сакрашини, яъни электроднинг мутлақ потенциалини аниқлаб бўлмайди.

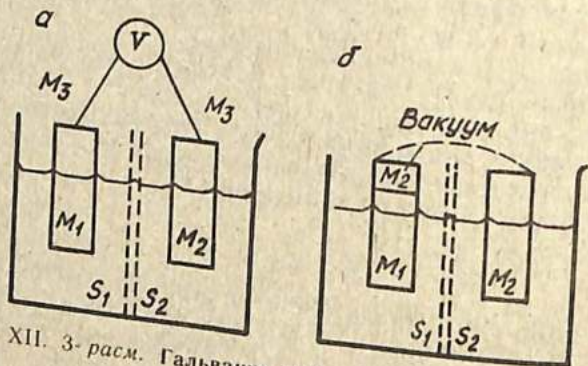
(XII.5) тенглама бир хил фазалар туташтирилганда $\phi_2 - \phi_1 = \psi_2 - \psi_1$ эканлигини кўрсатади, чунки туташтириш (контакт) потенциалли нолга тенгдир. Ички ва ташқи потенциалларнинг фарқлари (сакрашлари) мос равишда Гальвани- ва Вольта-потенциаллар номини олган.

Демак, бир фазанинг икки нуктасида ўлчанган ташки потенциалларнинг фарқи ички потенциалларнинг фарқига тенг. Бу, масалан, ток ўтаётган металл сим соҳасида потенциалнинг пасайишига тегишлидир. Ажратилган элементнинг потенциаллар фарқини ўлчаш мумкин, чунки вольтметрнинг чиқишлари бир жинсли ўтказгичнинг икки нуктасига уланади.

Гальвани-потенциалларни ϕ^i кўринишида ёзамиз (пастки индекс сакрашнинг фазадан ташқарига йўналганлигини, юқоридаги индекс эса сакрашнинг фаза томон йўналишини кўрсатади). Демак, $M\phi^S$ металл ва эритма (электрод потенциали) орасидаги потенциалнинг сакрашидир; $S_1\phi^S$ — эритувчилар бир хил бўлганда диффузион потенциал ёки эритувчилар ўзаро чекли эриганда суюқлик потенциали дейилади.

Электр занжири

ХИ.З-расмда тасвирланган занжирларни кўриб чиқамиз. Жуда хам кичик ток ўтаётган юқори омлик вольтметр ёрдамида металл электродлар орасидаги потенциаллар фарқи ўлчанади деб ўйлайлик. Бу шарт қўйилганда системани квазистационар, термодинамик қайтар, деб ҳисоблаш мумкин. Агар вольтметрнинг иккала чиқиши бир хил металлдан қилинган бўлса, занжир тўғри ажратилган дейилади.



ХИ.З-расм. Гальваник занжирдаги потенциаллар фарқи:

а — юқори омлик вольтметрда ўлчаш; б — бир фаздаги потенциаллар фарқи ўлчаниши керак бўлган M_1 ва M_2 нукталар (Гальвани — ва Вольтга — потенциаллар ўзаро тенг).

Кирхгоф қонунига биноан берк занжирда потенциалнинг ҳамма сакрашларининг йиғиндиси нолга тенг. Занжирни соат миллари йўналишига тесқари йўналишда айланади деб, шу йиғиндини ёзамиз (ХИ.З, а-расм).

$$V_{(1)}\phi^{M_3} + M_{3(2)}\phi^{M_1} + M_{1(3)}\phi^{S_1} + S_{1(4)}\phi^{S_2} + S_{2(5)}\phi^{M_2} + M_{2(6)}\phi^{M_3} + M_{3(7)}\phi^V + E = 0.$$

(ХИ.6)

Бу ерда E — вольтметрда ўлчанган потенциаллар фарқи. Вольтметрнинг чегаравий қаршилигини чексиз катта деб ҳисоблаганимиз учун, унинг клеммалари орасида бўшлик бўлади, деб қабул қилиш мумкин.

Потенциалларнинг (1) ва (7) сакрашлари M_3 металл ва вакуум орасидаги ўзаро компенсацияланувчи сакрашлардир. Ундан кейинги (6) + (2) = $M_2\phi^{M_1}$ — контакт потенциали; (3) ва (5) электрод потенциаллар ва (4) — диффузион (суюқлик) потенциал. (1) ва (7) потенциалларнинг бир хилда сакрашларининг қарама-қарши йўналиши ва, шунингдек, (3) ва (5) бир хил бўлмаган қарама-қарши сакрашларни ҳисобга олиб, ва ХИ.З-б-расмдан ва сакрашларга берган таърифлардан фойдаланиб (ХИ.6) тенгламани

(ХИ.7)

$$E = \phi_2 - \phi_1 + \phi_{\text{конт}} + \phi_{\text{дифф}}$$

кўринишида ёзамиз, бу ерда $\phi_2 = M_2\phi^{S_2}$; $\phi_1 = M_1\phi^{S_1}$.

Диффузион потенциал

Бу потенциал ионларнинг турли ҳаракатчанлиги туфайли келиб чиққан (195 ва ундан кейинги бетлар). Мувозанат ҳолатда меморананинг томонлари қарама-қарши ишораларни қабул қилади, бунинг оқибатида потенциалнинг сакраши $S_1\phi^{S_2}$ пайдо бўлади, унинг қиймати S_1 ва S_2 эритмаларнинг концентрациялари-га ва ион таркибига боғлиқ бўлади ва одатда бир неча ўнг мВ лардан ортмайди.

Алоҳида электродларнинг потенциалларини топиш учун (давомини қаранг) диффузион потенциални камайтиришга ҳаракат қилинади. Бунинг учун электролитик кўприкни ҳаракатчанлиги яқин бўлган ионлардан (KCl , NH_4NO_3) иборат электролитнинг тўйинган эритмаси билан тўлдирилади. Гальваник элементдаги эритмалар қийин эрувчан хлоридлар ҳосил қилувчи ионларни тутган тақдирда аммоний нитрат қўлланилади (Ag^+ , Pb^{2+}). Айрим гальваник элементларда диффузион потенциал умуман бўлмайди. Бундай элементлар ташиш содир бўлмайдиган занжирлар дейилади. Агар диффузион потенциал ҳисобга олмайдиган даражада кам бўлса, (ХИ.7) тенгламани

(ХИ.8)

$$E = \phi_2 - \phi_1 + \phi_{\text{конт}}$$

кўринишида ёзиш мумкин. (ХИ.8) тенгламадан кўринишича, элементнинг ўлчанган ЭЮК учта ўлчаб бўлмайдиган Гальвани-потенциаллардан ташкил топган экан. Бу тенглама алоҳида электродлар потенциалларининг термодинамик ифодаси билан қандай боғланганлигини кейинроқ кўрсатамиз.

ХИ.4. ЭЛЕКТРОКИМӨВИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВА АЛОХИДА ЭЛЕКТРОДНИНГ ПОТЕНЦИАЛИ

Заряд фазадан заррача орқали (ион билан) ташиб ўтилади. Модда ва заряднинг бир пайтда ташиб ўтилишини ҳисобга олиш мақсадида электрохимёвий потенциал киритилган.

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + zF\varphi_i \quad (\text{ХИ.9})$$

бу ерда φ_i — зарядланган заррача бўлган фазанинг ички потенциали; зарядсиз заррача $\mu_i = \mu_i$ эканлигини таъкидлаш лозим. $M^{z+} + ze \rightleftharpoons M$ мувозанатни кўриб чиқамиз. Кимёвий ва электрохимёвий Гиббс энергиясининг M^{z+} ни қайтариш реакциясидаги ўзгаришлари

$$\Delta G = \mu_M - \mu_{M^{z+}} - z\mu_e \quad (\text{ХИ.10})$$

$$\Delta \tilde{G} = \mu_M - \tilde{\mu}_{M^{z+}} - z\tilde{\mu}_e$$

га тенг ($\tilde{\mu}_e$ — электроннинг электрохимёвий потенциали). Мувозанат ҳолатида $\Delta \tilde{G} = 0$, шунинг учун:

$$\mu_M = \tilde{\mu}_{M^{z+}} + z\tilde{\mu}_e \quad (\text{ХИ.11})$$

(ХИ.9) тенгламага биноан $z\tilde{\mu}_e = z\mu_e - zF\varphi_M$ чунки $z_e = -1$ ва $\mu_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}} + zF\varphi_s$ (ХИ.11) тенгламага $z\mu_e$ ва $\mu_{M^{z+}}$ ифодаларни қўйгандан сўнг $\mu_M = z\mu_e - zF\varphi_M + \mu_{M^{z+}} + zF\varphi_s = z\mu_e + \mu_{M^{z+}} + zF(\varphi_s - \varphi_M)$ ни келтириб чиқарамиз, бундан

$$\varphi_M - \varphi_s = s\varphi^M = \varphi_{эл} = (z\mu_e + \mu_{M^{z+}} - \mu_M) / zF \quad (\text{ХИ.12})$$

бўлади, бу ерда (ХИ.10) тенгламага биноан $\varphi_{эл} = -\Delta G / zF$. (ХИ.12) тенгламага кимёвий потенциаллар ифодасининг яққол кўринишини (II боб) киритсак

$$\varphi_{эл} = (z\mu_e + \mu_{M^{z+}}^0 + RT \ln a_{M^{z+}} + \mu_M^0 - RT \ln a_M) / zF$$

ни ёки активликка боғлиқ бўлмаган аъзоларни $\varphi_{эл}^0$ орқали белгилаб

$$\varphi_{эл} = \varphi_{эл}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (\text{ХИ.13})$$

ни оламиз.

Модданинг оксидланган формасини M^{z+} — электронлар акцептори (A^{z+}), қайтарилганини эса M — донор (D) деб белгилаймиз. Шунинг учун тенгламани умумий кўринишда қуйидагича ёзамиз:

$$\varphi_{эл} = \varphi(A^{z+}, D) = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z+}}}{a_D} \quad (\text{ХИ.14})$$

Агар потенциал ифодасига кирувчи ҳамма активликлар бирга тенг бўлса, унда $\varphi(A^{z+}, D) = \varphi^0$ бўлади, бу ерда φ^0 — стандарт потенциал, $-\Delta G^0 = zF\varphi^0$ эса зарядланган заррачани қайтаришдаги Гиббс энергиясининг стандарт ўзгариши.

Алоҳида электрод потенциали ифодасига (ХИ.14), гальваник элементнинг ЭЮК ифодасига киритилгани каби, ўлчаб бўлмайдиган Гальвани-потенциаллар киради.

ХИ.5. НЕРНСТ ТЕНГЛАМАСИ

Термодинамик электрохимёвий цикл ёрдамида (термодинамик кимёвий циклга мисолни...-бетдан қаранг) Нернст электрод потенциали ифодасини қуйидаги кўринишда келтириб чиқарди (Ox ва Red — модданинг оксидланган ва қайтарилган ҳолатлари):

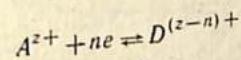
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(c_{Ox} / c_{Red})$$

Концентрациялар ўрнига ўртача ион активликларидан (...-бет) фойдаланиб, бу тенгламага

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}} / a_D) = E^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg(a_{A^{z+}} / a_D)$$

кўринишни берамиз, бу ерда $a_i \equiv a_{\pm i}$ деб олинган.

Ҳамма $a_i = 1$ ларда $E(A^{z+}, D) = E^0$ (E^0 — стандарт потенциал). E ёнидаги кавс ичида берилган электроддаги акцептор — донор ўтишлар стехиометрияни ҳисобга олмаган ҳолда ёзилган. Стандарт потенциал E^0 худди шу ўтишларга жавоб беради ва шунинг учун унга кавсдаги ифодаларни ёзмасак ҳам бўлади. z акцептор ёки донорнинг зарядланганлиги эмас, балки қайтарилишда қатнашаётган электронларнинг сонидир. Агар қайтарилиш тўлиқ бўлмаса



$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{A^{z+}} / a_{D^{(z-n)+}})$$

деб ёзиш мумкин (мисолни «Редокс-электродлар» бўлиmidан кўринг).

Нернст тенгламасидаги $2,3RT/zF$ кўпайтирувчи (V илова) 2,3 · 8,314 T / 96500 $z = 1,98 \cdot 10^{-4} T / z$ га тенг, шунинг учун 298 K да:

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{0,0591}{z} \lg(a_{A^{z+}} / a_D) \quad (\text{ХИ.15})$$

ХИ.6. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТНИ СХЕМАТИК ИФОДАЛАШ

Гальваник элементни қуйидаги:

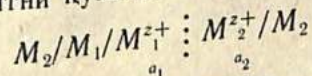


схема орқали ифодалаш қабул қилинган.

Фазалар узлуксиз чизиклар билан ажратилган; узлукли чизик билан электролитик кўприк кўрсатилган; пастда эритмадаги электролитларнинг активликлари белгиланган; элемент тўғри ажратилган: ўлчаш асбобига бир хил табиатли M_2 ўтказгичлар чиқарилган, M_2 ва M_1 металллар орасида контакт потенциал мавжуд. Кейинги ёзишларда биз металллар орасидаги контактни кўрсатмаймиз.

Электродни шу электрод туширилган эритма билан биргаликда яримэлемент деб аташ тавсия қилинган (кўпинча яримэлементни электрод ячейкаси деб аташади). Схемада яримэлементлар электролитик кўприк билан чегаралаб кўйилган. Яримэлементлар мураккаброк тузилишга ҳам эга бўлиши мумкин (пастрокка каранг). Алоҳида яримэлементдаги реакция махсулотлари кайтарилган ҳолатда ёзилиши керак.

Гальваник элементни улаганда яримэлементларнинг бирида оксидланиш, иккинчисида кайтарилиш реакциялари боради. ЭЮК яримэлементлар потенциалларининг фарқига тенг: кайтарилиш содир бўлаётган (ўнгда) яримэлементнинг потенциалидан оксидланиш бораётган (чапда) яримэлементнинг потенциали айирилди.

ХИ.7. СТАНДАРТ ПОТЕНЦИАЛЛАРНИНГ ВОДОРОД ШКАЛАСИ

Ҳамма температураларда потенциали шартли равишда нолга тенг деб олинган стандарт водород электрод (с. в. э.) (чапда) ва потенциали аниқланиши керак бўлган яримэлементдан (ўнгда) тузилган гальваник элементни кўриб чиқамиз. Бунинг учун тўғри ажратилган элементнинг ЭЮК ифодалашнинг икки усулини солиштирайлик:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{конт}} \quad (\text{ХИ.8})$$

$$E = E(A^{z+}, D) - E^0(H^+, H_2) \quad (\text{ХИ.16})$$

бу ерда $E(A^{z+}, D)$ ва $E^0(H^+, H_2)$ — (ХИ.15) тенгламага биноан Нернст бўйича электродларнинг потенциаллари.

Энди (ХИ.8) тенгламадаги φ_1 ўрнига с. в. э. нинг Гальваник потенциаллини киритамиз:

$$E = \varphi_2 - \varphi^0(H^+, H_2) + \varphi_{\text{конт}} \quad (\text{ХИ.17})$$

Шарт бўйича с. в. э. нинг потенциали нолга тенг, шу туфайли (ХИ.16) ва (ХИ.17) тенгламалар $E = E(A^{z+}, D)$ ва $E = \varphi_2 + \varphi_{\text{конт}}$ кўринишини олади; (ХИ.15) ва (ХИ.14) тенгламаларга асосан:

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D); E = \varphi_2^0 + \varphi_{\text{конт}} + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D).$$

Ўлчанаётган э. ю. к. Нернст. потенциаллари ёки Гальвани —

потенциаллари оркали ифодалаш усулларига боғлиқ бўлмаганлиги учун:

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D) = \varphi_2^0 + \varphi_{\text{конт}} + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D)$$

Бундан $E^0 = \varphi_2^0 + \varphi_{\text{конт}}$ эканлиги тушунарлидир. Бу яримэлементнинг стандарт потенциал контакт потенциални (ва ҳисобга олинмаган диффузион потенциали) ўз ичига олишини билдиради. Бошқа сўз билан айтганда, яримэлементнинг стандарт потенциали ўлчаб бўлмайдиган катталикларга эга, шунинг учун мутлак эмас. Аммо у яримэлементдаги оксидланиш — кайтарилиш реакциясининг Гиббс энергиясини аниқ кўрсатади. Буни (ХИ.10) ва (ХИ.12) тенгламалар тасдиқлайди.

Бундан гальваник элементдаги мувозанат константасини ҳисоблашнинг мумкинлиги ҳам келиб чиқади (ХИ.2 даги ҳисобни кўринг). Потенциали ҳамма системаларда бир хил бўлган с. в. э. ва текшириляётган стандарт яримэлементдан тузилган ҳар қандай гальваник элементнинг ЭЮК ни ўлчаб электродларнинг водород шкаласидаги стандарт потенциаллари катталикларини оламиз. Уларни билган ҳолда потенциални белгиловчи ионларнинг ҳар қандай активлигидаги яримэлементларнинг потенциалларини ҳисоблаб топиш мумкин. Ушбу яримэлементда кайтарилиш бўлаётган тақдирда потенциалнинг ишораси с. в. э. га нисбатан мусбат, оксидланишда эса манфий бўлади.

Стандарт потенциалларни ортиб бориши тартибда жойлаштириб (VI иловага каранг), кучланишлар каторини келтириб чиқарамиз, унда с. в. э. электродларнинг мусбат ва манфий потенциаллари орасида жойлашади. Мусбат киймати каттарок потенциалдан манфий киймати каттарок потенциал айрилганда потенциалларнинг ишорасидан катъи назар, ҳар доим мусбат ЭЮК келиб чиқади.

ХИ.8. ЭЛЕКТРОДЛАРНИНГ СИНФЛАРГА АЖРАТИЛИШИ

Электродларни синфларга ажратишнинг асоси сифатида термодинамикани, яъни фазалар сони ва кайтарлиликнинг турини олган қулай. Шунингдек, бошқа алоҳида хусусиятлар ҳам эътиборга олинади. Қуйидаги электродларни кўриб чиқамиз:

- Биринчи тур — икки фазали — катион ёки анионга нисбатан кайтар;
 - Биринчи тур — уч фазали — газ электродлар;
 - Иккинчи тур — уч фазали — катионга ва анионга нисбатан кайтар;
 - Редокс — оксидланган ва кайтарилган кўринишлари битта — суюк фазада бўлади;
 - Ион алмашинувчи (ионларга селектив), хусусан, шиша электрод (168-бет).
- Бошқа электродлар ҳам мавжуд: учинчи тур — тўрт фазали, биологик ва физикавий

Икки фазали биринчи тур электродлар

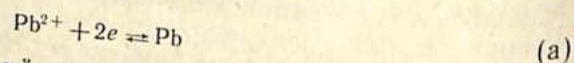
Кўриб чиқилаётган электродлар — қаттиқ электродлар бўлиб, куйидагиларга нисбатан қайтар:

катионга, масалан, кўрғошинли Pb^{2+}/Pb ;
анионга, масалан, селенли Se/Se^{2-} .

Шу турнинг ўзига суюқ амальгамали электродлар ҳам тегишли бўлиб, уларнинг потенциали эритмадаги металл ионлари ва симобдаги металл атомлари орасидаги мувозанат билан аниқланади, масалан, Na^+/Na , Hg/Pt . Платина электронларни олиб ўтиш вазифасини бажаради.

Биринчи тур электродларнинг потенциали катионларнинг концентрацияси ортиши билан ортади ва анионларнинг концентрацияси ортиши билан эса камаяди. Симобда эритилган металлнинг микдори ортиши билан амальгамали электродларнинг потенциали пасаяди.

Мисол тариқасида $Pb(NO_3)_2$ нинг 0,05 *m* эритмасидаги кўрғошин электроднинг потенциални ҳисоблашни келтирамиз. Куйидаги



электрод мувозанатида кўрғошин ионлари оксидланган ҳолатда бўлади. (XII.15) тенглама асосида:

$$E(Pb^{2+}, Pb) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg(a_{Pb^{2+}}/a_{Pb})$$

келиб чиқади.

Ионларнинг ҳамма активликлари ўртача ион активликларидир. Уларни ҳисоблаш учун VII иловадан олинган ўртача ион активликларининг коэффициентлари γ_{\pm} куйидаги тенгламаларга кўйилади:

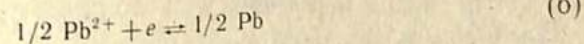
Электролит валентлигининг хили	1—2	2—2	2—1	1—2	3—1	3—2
Мисол	KCl	ZnSO ₄	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	LaCl ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃
Активлик a_{\pm}	$\gamma_{\pm} m$		$4^{1/3} \gamma_{\pm} m^{-1,59} \gamma_{\pm} m$		$27^{1/4} \gamma_{\pm} m^{-2,28} \gamma_{\pm} m$	$108^{1/5} \gamma_{\pm} m^{-2,55} \gamma_{\pm} m$

$Pb(NO_3)_2$ нинг 0,05 *m* ли эритмасида $\gamma_{\pm} = 0,46$; $a_{Pb} = 1$,
 $E^0(Pb^{2+}, Pb) = -0,126$ В ва

$$E = (Pb^{2+}, Pb) = -0,126 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{4^{1/3} \cdot 0,46 \cdot 0,05}{1} = -0,126 - 0,042 = -0,168 \text{ В.}$$

Электрод потенциал ташиб ўтилган электр микдорига (яъни оксидланиш — қайтарилиш реакциясида қатнашаётган модда микдорига) боғлиқ эмас.

Куйидаги:



электрод мувозанат вақтида

$$E(Pb^{2+}, Pb) = E^0 + 0,0591 \lg(a_{Pb^{2+}}^{1/2}/a_{Pb}^{1/2}) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg(a_{Pb^{2+}}/a_{Pb})$$

бўлади.

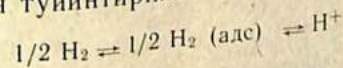
(а) ва (б) реакцияларда, биринчи ҳолдаги мувозанат 1 моль, иккинчи ҳолдагиси эса 1/2 моль Pb^{2+} ионларининг қайтарилишига тегишли бўлса ҳам, кўрғошиннинг потенциаллари бир хил бўлади. (а) ҳолдаги электр иши (б) ҳолдагидан икки марта катталиги ўз-ўзидан маълум.

Уч фазали биринчи тур (газли) электродлар

Водородли ва кислородли электродларнинг хоссалари сув эритмаларидаги электрохимёвий жараёнларни ўрганишда аҳамиятга эга бўлгани учун, газли электродлар алоҳида гуруҳга ажратилади.

Газли электрод газ окимида турадиган ва таркибида газ билан электрон алмашинувчи ионларни тутган эритмага туширилган платиналанган (Г илова) платина сим ёки пластинкадан иборат бўлади. Электрод потенциали учун ёзилган (XII.15) ифодага газнинг ўлчовсиз босими *p* қиради, у газ окими (Па лардаги) газнинг ўлчовсиз босими *p* киради, у газ окими (Па лардаги) босимининг бир атмосфера ($1,013 \cdot 10^5$ Па) босимига нисбатини ифодалайди. Агар босимлар ўзаро тенг бўлса, $p = 1$ бўлади. Кичик босимларда газ активлигини етарли аниқлик билан босимга тенг деб олиш мумкин (36 ва кейинги бетлар). Кўриб чиқилаётган системада $a = p = 1$. Газ электродидаги Pt (ёки исталган бошқа металл) фақат электронларни ташибгина қолмайди, чунки металлга эркин ҳолдаги газ билан ва эритмадаги ионлар билан мувозанат ҳолатида бўлган газ адсорбланади.

Водород электроди H^+ , $H_2(Pt)$. Платиналанган платинани водород билан тўйинтирилганда



мувозанат ўрнатилади.

298 К да электроднинг потенциали

$$E(H^+, H_2) = E^0 + 0,0591 \lg(a_{H^+}/a_{H_2}^{1/2})$$

га тенг бўлади. a_{H^+} белгиси билан, одатда, гидроксоний H_3O^+ ионининг ўртача ион активлиги ифодаланади. Шартга биноан $E^0 = 0$ бўлгани учун, $E(H^+, H_2) = 0,0591 \lg(a_{H^+}/a_{H_2}^{1/2})$ бўлади.

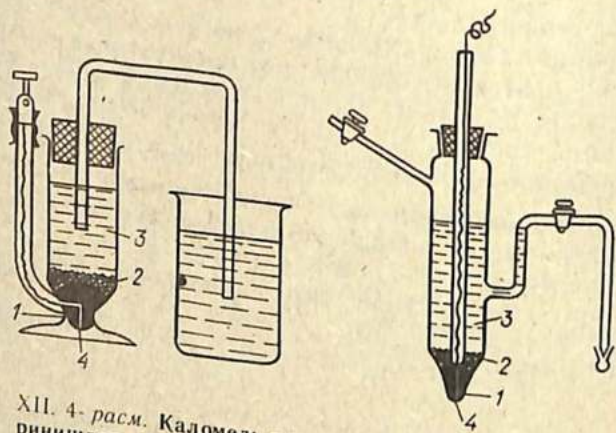
$$E^0(\text{ккм}) = E^0(\text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln L \quad (\text{XII.23})$$

эканлигини кўрамиз.

Бундан эрувчанлик кўпайтмасининг термодинамик кийматининг $E^0(\text{ккм})$ ва $E^0(\text{Hg})$ ларнинг жадвалдаги кийматларидан топиш мумкин. Электрод потенциални *ҳисоблашда* a_{Cl^-} — нинг киймати электрод эритмасидаги KCl концентрация билан тўлиқ аниқланади. Аслида бу концентрацияга (*б*) мувозанатдан келиб чиқадиган Cl^- ионларининг концентрацияси кўшилиши керак. Аммо бу катталикни ҳисобга олмаса бўлади.

Шундай қилиб, катион ёки анионга нисбатан қайтарлигига боғланмаган ҳолда иккинчи тур электродининг потенциали бир хил ифодланади. Шунини алоҳида таъкидлаш керакки, $a_{\text{Hg}_2^{2+}} = 1$ бўлганда стандарт потенциал $E^0(\text{Hg})$, $a_{\text{Cl}^-} = 1$ даги стандарт потенциал эса $E^0(\text{ккм})$.

Иккинчи тур электрод потенциали анион активлиги ортиши билан кичик мусбат кийматларга эга бўлади.



ХII. 4- расм. Каломель электродларининг турли хил кўринишлари (иккинчи тур электроди):

1 — симоб; 2 — каломель (Hg_2Cl_2); 3 — KCl эритмаси; 4 — шиша найчага пайвандланган платина; улчаш мосламаси билан контакт ҳосил қилувчи ўтказгич сифатида мис олинади.

Каломель ва кумуш хлорид электродлари бошқа электродларнинг потенциалларини аниқлаш учун солиштириш электроди сифатида ишлатилади. Одатда, аъло даражадаги натижалар берадиган ва содда тузилишга эга бўлган каломель электродидан фойдаланилади. Бу электрод (ХII.4 расм) тубига мис ўтказгичга пайвандланган бўлади. Идишга платина кўмилган платина пайвандланган бўлади. Идишга платина кўмилган гунча симоб, сўнгра калий хлорид эритмасидаги Hg_2Cl_2 суспензияси ва худди шу концентрациядаги калий хлорид эритмаси куйилади. Платина контакти электролиз ёрдамида амальгамаланади. Электролизда анод сифатида бир неча томчи HNO_3 кўшилган

HgNO_3 нинг 0,1 н эритмасидан фойдаланилади. Амальгамаланиши керак бўлган электрод катод сифатида хизмат қилади. Каломель суспензиясини тайёрлаш учун KCl эритмасидаги каломелга бир томчи симоб солиб ишқаланади, бир оздан кейин эритмада чўкма тушади, эритма эса тўкилади. Шу жараён 3—4 марта такрорланиб, Hg_2Cl_2 нинг KCl эритмасидаги суспензияси тайёрланади. Симоб жуда тоза ва ҳайдалган бўлиши керак.

Куйида кўп ишлатиладиган каломель электродларининг потенциаллари ва уларнинг ҳароратга боғлиқлиги келтирилган.

KCl нинг электроддаги концентрацияси, M	$t^\circ\text{C}$ да водород шкаласидаги потенциал, В
0,1	0,3341—0,00007 ($t-25$)
1,0	0,2812—0,00024 ($t-25$)
Тўйинган эритма	0,2415—0,00076 ($t-25$)

KCl нинг тўйинган эритмасидаги каломель электроди барқарор бўлиб, ўзлаштириш учун қулай. Аммо у ишлатишда бир оз ноқулайдир, чунки электрод идишининг сирти KCl кристаллари билан қопланади. Бундан ташқари, у нисбатан катта ҳарорат коэффициентига эгадир. 1 M KCl эритмасидаги электродга *нормал каломель электроди* (н.к.э.) дейилади.

Редокс-электродлар

Бир вақтнинг ўзида ҳам оксидланган, ҳам қайтарилган шакллардаги ионларни (масалан, Fe^{3+} ва Fe^{2+} ёки Sn^{4+} ва Sn^{2+} ионлар) тутган эритмага туширилган инерт металлдан ясалган электродга *редокс-электрод* дейилади. Бунда инерт металл электрон ташиб ўтувчи вазифасини бажаради. Редокс электродларининг потенциаллари куйидаги

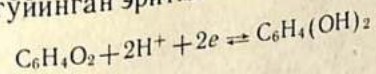
$$E_{\text{редокс}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{A}^{z+}}/a_{\text{A}^{(z-n)+}})$$

тенгламага билан ифодланади.

Хусусан, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ гача қайтарилганида $n=1$, Sn^{4+} эса Sn^{2+} гача қайтарилганида $n=2$.

Хингидрон редокс электроди жуда кўп ишлатилади, унда $n=2$ бўлади. Хингидрон (хг) хинон (х) ва гидрохинон (гх) нинг конденсатланиш (сувда кам эрувчан) маҳсулотидир.

Хингидроннинг тўйинган эритмасида инерт электрод атрофида



мувозанат қарор топади.

Хинон ва H^+ оксидланган, гидрохинон эса қайтарилган кўринишидир, демак:

$$E(\text{хг}) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_x}{a_{\text{гх}}}$$

$$a_x/a_{\text{гх}} = 1$$

бўлгани учун

$$E(xr) = E^0 + 0,0591 \lg a_{H^+} \quad (XII.24)$$

$$E^0(xr) = 0,699 - 0,00074 (t - 25).$$

Бу электрод эритмаларнинг рН ини аниқлашда қўлланилади.

XII.9. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ СИНФЛАРГА БЎЛИНИШИ

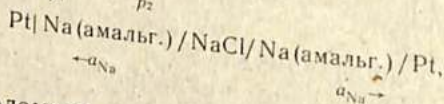
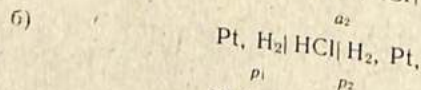
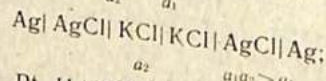
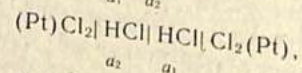
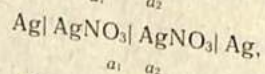
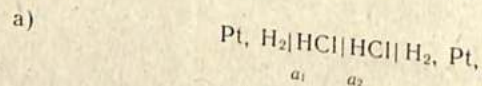
Икки хил гальваник элементлар мавжуд:

1. Электродлар кимёвий табиатининг ҳар хил бўлиши натижа-сида (XII.6- қисмга қаранг) ЭЮК ҳосил қиладиган элементлар кимёвий гальваник элементлар деб аталади.

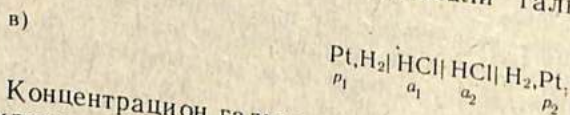
2. Концентрацион гальваник элементларда ЭЮК уч хил ҳолатда пайдо бўлиши мумкин:

- а) электрод эритмалари активлигининг турличалиги сабабли;
- б) электрод моддалар активлигининг турличалиги сабабли;
- в) а ва б ҳолатлар бир вақтнинг ўзида кузатилиши мумкин.

Концентрацион элементларга мисоллар ($a_2 > a_1$; $p_2 < p_1$; $a'' < a'$):



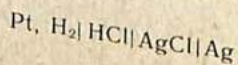
(бу гальваник элемент амальгамали гальваник элемент деб аталади)



Концентрацион гальваник элементларнинг ЭЮК факат активликларнинг нисбатига боғлиқ бўлади (диффузион потенциал хисобга олинмайди):

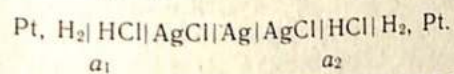
$$E = \frac{0,0591}{z} \lg(a_2/a_1).$$

Ташиш содир бўлмайдиган элементлар. Ташиш содир бўлмайдиган кимёвий гальваник элементда



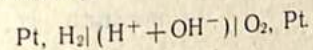
диффузион потенциал бўлмайди, чунки унда икки эритманинг чегара сирти йўқ. Айнан бир эритманинг ўзида кумуш хлорид электроди анионга нисбатан, водород электроди эса катионга нисбатан кайтардир.

Иккита шундай элементни бирлаштириб, ташиш содир бўлмайдиган концентрацион занжирни ҳосил қиламиз:



Бундай занжир HCl нинг ўртача ион активлик коэффициентини аниқлашга хизмат қилади.

Ташиш содир бўлмайдиган элементларга яна бир мисол водород-кислородли элементдир:



Чап электрод гидроксоний ионларига нисбатан, ўнг электрод эса, шу эритманинг ўзидаги гидроксил ионларига нисбатан кайтар. Элементнинг ЭЮК ни

$$E = E(O_2, OH^-) - E(H^+, H_2) = 1,228 - 0,0591 \text{ рН} - (-0,0591 \text{ рН}) = 1,228 \text{ В}$$

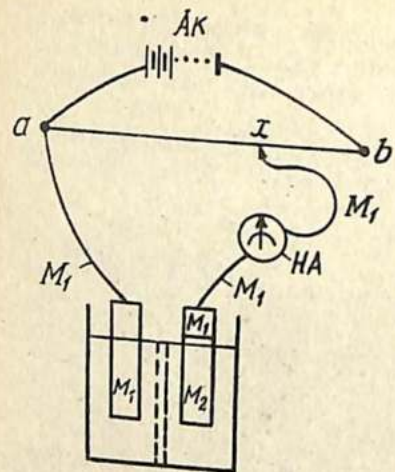
кўринишда ёзамиз.

Элементдаги якуний реакция $H_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons H_2O$ — бу водороднинг кислород билан оксидланиши (водороднинг ёниши) дир.

Екилги элементларида органик моддаларнинг оксидланиши тезлаштирувчи катализатор тутган ғовак электродлар билан оксидланиши содир бўлади. Бундай элементларда оксидланиши тезлаштирувчи катализатор тутган ғовак электродлар (ишчи сиртни ошириш учун) қўлланилади. Уларнинг ЭЮК кимёвий ва термодинамик кайтмас бўлади. Уларнинг ЭЮК мувозанат ҳолатида бўлмасдан, балки стационарлаш усули

XII.10. ЭЮК НИ УЛЧАШНИНГ КОМПЕНСАЦИЯЛАШ УСУЛИ

ЭЮК ни компенсация усули билан ёки бевосита юкори омлик вольтметр ёрдамида ўлчанади. Биринчи усулни чуқур ёритамиз (XII.5- расм). Гальваник элементнинг электродларидан бири компенсациялаш асбобининг а силжимас контактига уланган, иккинчиси эса, занжирдаги токнинг йўналишини кўрсатувчи сезир ноль-асбоб (НА) орқали х силжимас контактга уланган, дейлик. Кучланишни бўлувчи а ва б контактларига кутблантирувчи мослама сифатида аккумулятор уланган. Аккумуляторнинг ва гальваник элементнинг бир хил, масалан, мусбат кутблари а контактга уланган. ab кучланишни бўлувчи жуда катта қаршиликка эга ва а — Ак — b занжирдаги ab ўтказгичда ва бу ўтказгич узунлигининг ҳар бир бирлигида кучланишнинг пасайиши аниқлаш мумкин бўлади. Гальваник элемент тўғри ажратилган (XII.5- расмга қаранг), чунки $M_1 a$ ва $M_1 x$ ток оширувчи ўтказгичлар бир хил металлдан (одатда мисдан) қилинган. Уларда кучланишларнинг пасайиши чексиз кичик бўлиши керак.

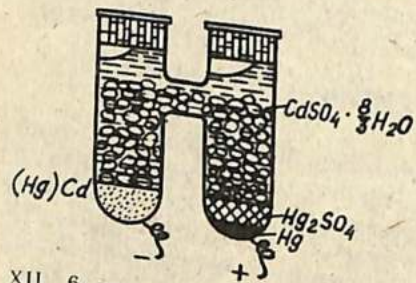


ХII. 5-расм. Компенсациялаш усули билан Э Ю К ни ўлчаш.

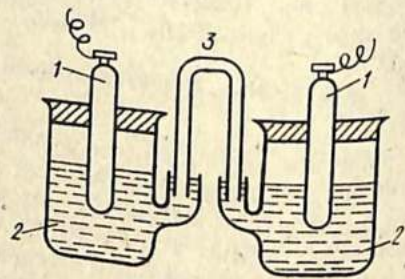
Ак — кутбловчи элемент (аккумулятор); ab — x силжувчи контактли кучланишни бўлувчи; НА — ноль асбоб.

x нуктанинг ҳолатини ab каршилиқ бўйлаб силжитиб, ax ораликда гальваник элементларнинг электродлари орасидаги потенциаллар фарқи E дан катта ёки кичик кучланишнинг пасайишини яратиш мумкин. Бунинг натижасида кимёвий қайтар бўлган гальваник элементда (кимёвий ва термодинамик қайтар

ликлар орасидаги фарқни унутмаслик керак!) ва электродларда реакция тўғри ва тескари йўналишларда боради. ax қисмдаги кучланиш пасайиши E га тенг бўлган ҳолатни топиш мумкин. Бу ажратилган бўлгандаги каби, ток ўтмайди. Лекин электродлар ажратилган ҳолда бўлганида система мувозанатдан йироқда бўлади, кўрсатилган ҳолатда эса ax қисмдаги кучланиш пасайиши билан унга карама-қарши йўналган кутбловчи кучланишнинг тенглиги туфайли элемент мувозанатда бўлади (142-бетга қаранг). Мувозанат ҳолатида электродлар орасидаги потенциаллар фарқи элементнинг ЭЮК ни ташкил қилади.



ХII. 6-расм. Вестон нормал элементи.



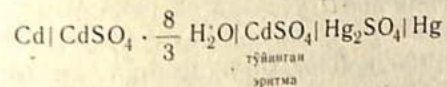
ХII. 7-расм. Э Ю К ва алоҳида потенциалларни ўлчаш учун мўлжалланган гальваник элементнинг тузилиши:

1 — электродлар; 2 — эритмалар; 3 — электролитик кўприк.

Аввало Вестон нормал элементининг мусбат кутби ўрганилаётган элементнинг мусбат кутби уланган клеммага уланади ва ab ўлчовчи каршилиқда ax_N қисмда кучланишнинг пасайишига жавоб берувчи Вестон элементининг ЭЮК га тенг бўлган x_N нукта топилади. Кейин ўрганилаётган элемент улангандан сўнг занжир-

даги ток бўлмаган x нукта топилади ва $E_x = E_N \frac{ax}{ax_N}$ ҳисобланади.

Вестон элементининг схемаси (ХII.6-расм) куйидагича:



Элемент $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CdSO}_4 + 2\text{Hg}$ мувозанатига жавоб беради.

Вестон элементи ташиш содир бўлмайдиган элементдир. Элементнинг ЭЮК $E_N = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) \text{ В}$ (харорат — °С да) га тенгдир.

Юқорида изоҳланган компенсациялаш асбоби э.ю.к. ни ўлчаш гоёсини тушунтиради. Ҳозирги вақтда ўлчашлар учун компенсациялаш асбобининг ҳамма қисмларини ўзида тутувчи юқори каршилиққа эга бўлган доимий ток потенциометрлари қўлланилади, масалан, ППТВ-1 Р-375 ёки Р-307.

ЭЮК ни ўлчаш тартиби куйидагича бўлади:

1. Ердамчи батарея (аккумулятор), Вестон нормал элементи ва гальванометр потенциометр клеммаларига уланади.
2. Икки яримэлементдан иборат (ХII.7-расм) ЭЮК ва алоҳида потенциалларни ўлчаш учун гальваник элемент мосламаси тузилади ва у потенциометр клеммаларига уланади. Элемент потенциометр клеммаларига уланади. Элементни потенциометрга улаётганда ишораларга эътибор бериш керак (мусбат ишора мусбатга уланади!).
3. «Н.э.» улагич — ўтказгич (А) ни нормал элемент ЭЮК кийматининг $1/10000 \text{ В}$ га мос келган сонли контактига уланади (агар $E = 1,0183$ бўлса, «Н.э.» 3-контактга ўтказилади).
4. «Н.э. — X» ёзилган улагич ўтказгични «Н.э.» ҳолатига ўтказамиз ва аввалига ишчи токни ўрнатувчи кўпол (занжир каршилиги катта бўлганда), кейин эса аниқ (кичик каршилиқда) қўлчалар билан ноль-асбоб (гальванометрнинг кўрсатишини ноль ҳолатга келтирамиз (бунда «Н.э. — X» улагич — ўтказгич киска вақтда «Н.э.» ҳолатига ўтказиб турилади).
5. «Н.э. — X» улагич — ўтказгич ЭЮК ўлчаниши керак бўлган занжирга, яъни «X» ҳолатига ўтказилади ва ўлчовчи ўнлик каршилиқлар (В, С, Д, Е, F) оркали гальванометрнинг ноль ҳолати ўрнатилади. ЭЮК нинг киймати ўнлик реостатнинг В, С, Д, Е, F қўлчалари кўрсатишларининг йиғиндисига тенг бўлади.

ЭЮК ни ўлчашда куйидагиларга эътибор бериш керак:

- а. Нормал элемент, аккумулятор (батарея) ва ўрганилаётган гальваник элементларнинг кутблари потенциометрнинг клеммаларига тўғри уланиши керак, акс ҳолда компенсацияга эришилмайди.
 - б. Занжир «Н.э. — X» улагич — ўтказгич оркали киска муддатга уланиши керак, чунки узоқ муддатга уланганда элемент бузилиши мумкин.
 - в. Элементнинг уланган жойларида контактларнинг созилишига ишонч ҳосил қилиш керак (электролитик кўприкнинг учларида ҳаво пуфакчалари ҳосил бўлиши мумкин).
 - г. Гальванометрнинг ноль нуктасини даврий текшириб туриш керак. Ноль нуктанинг систематик равишда ўзгариб туриши аккумуляторнинг зарядсизланганини кўрсатади. ЭЮК ни текшираётганда ноль-асбоб кўрсатишларининг тебраниб туриши аккумулятордаги контактниги ёмонлигини билдиради.
- Компенсацияловчи (тенглаштирувчи) потенциометрларни юқори каршилиққа эга бўлган ракамли вольтметр билан

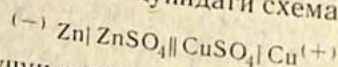
алмаштириш мумкин (масалан, Ш-1312 ёки Ш-1413, $R \approx 10^8 - 10^9$ Ом), чунки бундай вольтметрдан ноль-асбоб ўлчаш мумкин бўлганидан ортмайдиган ток ўтади ва олинган натижада хато кам бўлади.

Потенциометрларнинг умумий камчилиги шундаки, улар ёрдамида қаршилиги 7—10 кОм дан катта бўлган занжирларнинг ЭЮК ни ўлчаш мумкин эмас. Шиша электродли занжирлар эса бир неча бор кўпроқ қаршиликларга эга бўлади. Бундай занжирлардаги ЭЮК ни ўлчаш учун лампали потенциометрлар (ЛП-58 ёки ЛПУ-01) ишлатилади.

ХИ.11. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

1. Якоби — Даниэль элементининг ЭЮК ни аниқлаш

Якоби — Даниэль элементи куйидаги схема асосида йиғилади:



ЭЮК ни ўлчаш учун ҳажмлари 50 мл дан бўлган электролит концентрацияларини тайёрланг. Электрод идишларини дистилланган сув билан ювиб юборинг ва кейин 2—3 марта электролит эритмалари билан чайинг ва идишларни шу электролитлар билан тўлдириг.

Рух электродларини HgNO_3 эритмасида бир неча секунд ушлаб, амальгамаланади ва фильтр қоғоз билан артилади. Электроднинг амальгамаланиши уни оксидланишдан сақлайди ва потенциалнинг барқарорлигини таъминлайди. Рух электродларини ZnSO_4 эритмасига туширинг.

Мис электродларини кўтир қоғоз билан тозаланг, дистилланган сув билан ювинг ва CuSO_4 эритмасига туширинг.

Электролитик кўприкларнинг учини (ХИ.7-расм) дистилланган сув билан чайинг ва электрод идишларга тажриба қилиш олтидан туширинг. Кўприклар бир-бири билан концентрацияси 1,0 Н бўлган KCl эритмаси орқали уланади. ЭЮК ни ўлчаш юқорида ёзилган тартибда олиб борилади.

Мис ва рух электродларнинг дареликлардан маълум бўлган электрод потенциалларининг қийматлари орқали Якоби — Даниэль элементининг ЭЮК ни назарий ҳисоблаб топиш мумкин:

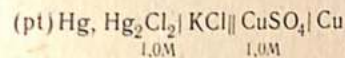
$$E_{\text{наз}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

Якоби — Даниэль элементини ЭЮК нинг тажрибада топилгани билан назарий ҳисобланган қиймати орасидаги фарқни $\Delta E = E_{\text{таж}} - E_{\text{наз}}$ ҳисоблаб, келтирилган жадвалга ёзинг.

2. Мис ва рух электродларининг потенциалларини аниқлаш

Потенциали аниқланиши керак бўлган электрод каломель электроди билан уланади ва ҳосил бўлган элементнинг ЭЮК ўлчанади. Каломель электродининг потенциали ва тузилган

элементнинг ЭЮК ни билган ҳолда ўрганилаётган электрод потенциали ҳисобланади. Ҳисоблашда электрод ишорасига эътибор бериш керак. Масалан,



занжирда мис электрод мусбат ҳисобланади ($a_{\text{Cu}^{++}} < 0,01$ бўлганда мис электроди 1,0 Н KCl га нисбатан манфий бўлиб қолади) ва элементнинг ЭЮК

$$E_{\text{таж}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{н.к.э}} \quad \text{ва} \quad E_{\text{Cu}} = E_{\text{таж}} + E_{\text{н.к.э}}$$

бўлади.

Куйидаги элементда каломель электроди мусбат бўлади:



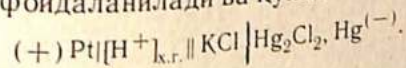
Шунинг учун

$$E_{\text{таж}} = E_{\text{н.к.э}} - E_{\text{Zn}} \quad \text{ва} \quad E_{\text{Zn}} = E_{\text{таж}} - E_{\text{н.к.э}}$$

бўлади.

3. Буфер эритманинг водород кўрсаткичини ўлчаш

Буфер эритманинг водород кўрсаткичини аниқлашда хингидрон электродидан фойдаланилади ва куйидаги занжир йиғилади:



Буфер эритма солинган ушбу гальваник элементнинг ЭЮК ни ўлчаб олинг. Олинган натижани Нернст тенгласига кўйинг ва pH ни ҳисоблаб, жадвалга ёзиб кўйинг. Дарсликларда берилган қийматлардан фойдаланиб, куйидаги жадвални тўлдириг.

Э Ю К ни, электрод потенциаллари ва водород кўрсаткичини аниқлаш натижалари

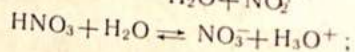
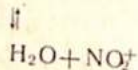
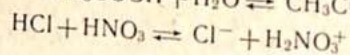
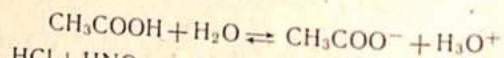
Гальваник элементнинг занжири	E	π	ΔE	pH
(+) Cu / CuSO ₄ / ZnSO ₄ / Zn (-)				
(+) Cu / CuSO ₄ / KCl / Hg ₂ Cl ₂ , Hg (-)				
(+) Hg / Hg ₂ Cl ₂ / KCl / ZnSO ₄ / Zn (-)				
(+) Pt / (H ⁺) x.г. / KCl / Hg ₂ Cl ₂ , Hg (-)				

Айрим элементларнинг ЭЮК лари ва электродларнинг электрод потенциаллари:

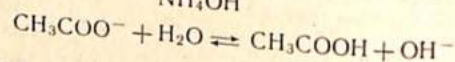
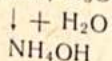
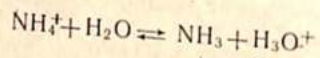
Якоби-Даниэль элементининг ЭЮК $E = 1,10$ В;
Вестон нормал элементининг ЭЮК $E_N = 1,0183$ В.
Мис электродининг электрод потенциали:

п
г
а
а
г
о
ин
ки
н
ин
ок
ши
ши
ла
та

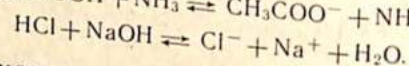
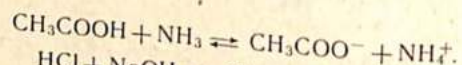
Мисоллар:
диссоциланиш —



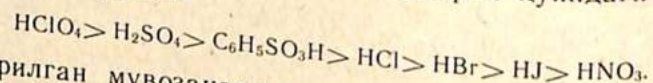
гидролиз —



нейтралланиш —



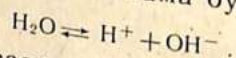
Сув минерал кислоталарнинг донорлик қобилиятини тенглаштиради: сувда уларнинг ҳаммаси протонларнинг донори бўлади. Лекин кислоталар аралашмасида донорлик қобилияти турлича бўлади. Донорлик қобилияти бўйича уларни куйидаги тартибда жойлаштириш мумкин:



Келтирилган мувозанатлар константалари турли усулларда ўлчаниши мумкин. Хусусан, катта аҳамиятга эга бўлган диссоциланиш константаси кондуктометрик ўлчаш (XIV боб), потенциал ва колориметрик усуллар ёрдамида топилади.

XIII. 2. ВОДОРОД КЎРСАТКИЧ (pH)

Маълумки, сув куйидаги тенглама бўйича диссоциланади:



Бу реакциянинг диссоциланиш константаси (термодинамик мувозанат константаси)

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

га тенг бўлиб, a_i — активликлар дейилади ($a_i = p_i/p_i^0$ ёки $a_i = \gamma_i N_i$, N_i — модданинг моляр қисми, γ_i — активлик коэффициент). Ўз буғи билан мувозанатда бўлган тоза суюқлик учун $p_i/p_i^0 = a_i = 1$ бўлади (p_i^0 — тоза суюқликнинг тўйинган буғ босими, p_i — суюқликнинг айна ҳароратдаги парциал буғ босими). Шунинг учун тоза сувнинг активлиги $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ десак,

$$K_a = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_{\text{св}}$$

$K_{\text{св}}$ катталиқни сувнинг ион кўпайтмаси дейилади. Унинг қиймати фақат ҳароратга боғлиқ бўлади:

$$25^\circ\text{C} \text{ да } K_{\text{св}} = 1,008 \cdot 10^{-14}$$

Бундан 25°C да $a_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{св}}} = 10^{-7}$ з-ион/л га тенг бўлади. Сувда кислота ёки ишқор эритилса, водород ионлари концентрацияси ортади ёки камаяди.

Водород ионларининг активлиги куйидагича белгиланади:

$$\text{сувда: } a_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+],$$

кучли кислотада: $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$ ёки $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} c_{\pm}$ (бу ерда γ_{\pm} ва c_{\pm} ионларнинг ўртача активлик коэффициентлари; m_{\pm} ва c_{\pm} ионларнинг ўртача молярлиги ва молярлиги).

кучсиз кислотада: $a_{\text{H}^+} \approx ac$.

a_{H^+} ёки $[\text{H}^+]$ катталиқларни актив кислоталик ва m ёки c концентрациялар умумий кислоталик деб номланган.

Актив кислоталиқни водород кўрсаткич pH (водород ионлари активликларининг манфий логарифми) орқали ифодалаш қабул қилинган: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$.

25°C да нейтрал эритмада $\text{pH} = 7$,
кислотали эритмада $\text{pH} < 7$,
ишқорли эритмада $\text{pH} > 7$.

Сувнинг ион кўпайтмаси тенгламасидан кўрииб турибдики, 25°C да ҳар қандай эритмада $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ бўлади. Амалда pH қиймати $0 \div 14$ оралиғида бўлган эритмалар билан иш кўрилади, лекин pH нолдан кичик ва 14 дан катта қийматлар ҳам бўлиши мумкин (чунки водород ионлари активлиги шартли тушунча бўлиб, pH қиймати аниқ топиладиган катталықлар, масалан, диссоциланиш константалари билан мослаштирилади).

XIII.3. Буфер эритмалар

Таркибида кучсиз кислота ва унинг кучли асос билан ҳосил қилган тузини (CH_3COOH билан CH_3COONa) ёки кучсиз асос ва унинг кучли кислота билан (NH_4OH билан NH_4Cl) ҳосил қилган тузини тутган эритмаларга буфер эритмалар дейилади. Кислота-тузини тузга (ёки асоснинг тузга) нисбатини ўзгартириб, керак бўлган pH га эга буфер эритмани тайёрлашимиз мумкин. Буфер эритмаларни суюлтириш улардаги водород ионлари концентрациясини деярли ўзгартирмайди. Буфер эритмаларга кучли кислота ёки кучсиз асос қўшилса, худди шундай нисбатда сувга қўшилганига нисбатан эритманинг кислоталиги ёки асослиги камроқ ўзгаради. Бу ходиса буфер таъсири дейилади ва у эритманинг буфер сифимига боғлиқ бўлади. Буфер сифими буфер эритманинг pH қийматини бир бирликка ўзгартириш учун талаб қилинган кучли

кислота ёки асоснинг миқдори билан тавсифланади. Буфер эритмалар суюлтирилганда уларнинг буфер сифими камайди. Берилган концентрацияда кислота билан тузнинг нисбати бирга тенг бўлган эритма энг катта буфер сифимига эга бўлади.

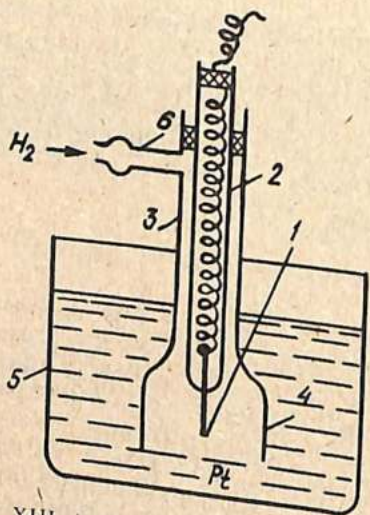
Буфер эритмалар

Таркиби	pH	Таркиби	pH
HCl+CaCl ₂	1,0—2,2	H ₃ BO ₃ +Na ₂ B ₄ O ₇	6,8—9,2
HCl+калий бифталат	2,2—3,8	H ₃ BO ₃ +NaOH	7,8—10,0
CH ₃ COOH+CH ₃ COONa	3,7—5,6	Na ₂ B ₄ O ₇ +NaOH	9,2—11,0
Na ₂ HPO ₄ +NaH ₂ PO ₄	5,3—8,0	Na ₂ HPO ₄ +NaOH	11,0—12,0

XIII. 4. ПОТЕНЦИОМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

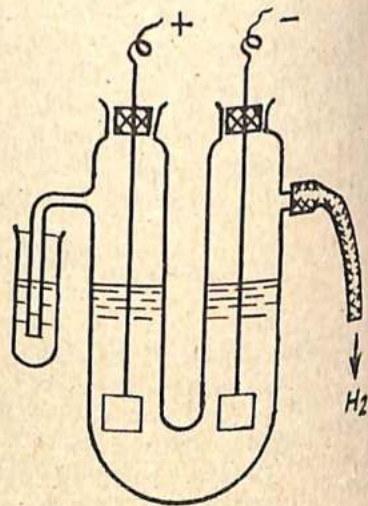
Водород кўрсаткичини аниқлаш

Водород кўрсаткичи бир неча усулда ўлчаниши мумкин: колориметрик, кондуктометрик ва потенциометрик. Потенциометрик усулда pH ни электродлардан бири (индикатор бўлиб хизмат қилувчи) водород ионларига нисбатан қайтар бўлган, иккинчиси эса ўрганилаётган эритманинг хоссаларига боғлиқ.



XIII. 1- расм. Водород электроди:

1 — платиналанган платина электроди; 2, 3 — шиша найчалар; 4 — водородни қайтарувчи учун тешик; 5 — текшириладиган эритма учун идиш; 6 — водородни киритиш учун мулжалланган шиша найча.



XIII. 2- расм. Водород олиш учун электролиз олиб борилувчи асбоб.

бўлмаган ўзгармас потенциалга эга бўлган гальваник элемент ёрдамида аниқланади.

Водород электроди, хингидрон ва шиша электродлари индикатор электрод бўлиб хизмат қилади. Ўзгармас потенциалга эга бўлган электрод сифатида кўпинча нормал каломель электроди ишлатилади.

Водород электроди ёрдамида ўлчаш. Водород электродининг тузилиши XIII.1- расмда кўрсатилган. Мис ўтказгичга уланган (1- нукта) платиналанган платина (Pt) сим (Гиловага каранг) шиша найга (2) уланган. Шиша най пўкак оркали пастки қисми кенгайтирилган найга (3) киритилган. Унда газ кириши учун бир кенгайтирилган найга (4) қилинган. 3- найнинг кенгайтирилган қисми неча тешиклар (4) қилинган. 3- найнинг кенгайтирилган қисми водород ионлари тутган эритма (5) солинган идишга туширилади. Бунда платина сим эритмага тўлиқ туширилмаслиги керак. 6- йўлдан электролитик усулда олинаётган водород оқими ўтказилади, у эса платина симдан ўтиб, бир қисми унда адсорбланади («тўйинтиради») ва эритма оркали ва тешиклардан атмосферага ўтади.

Ишкорий эритмаларнинг pH ни аниқлаш учун бошқача тузилишдаги электродлар ишлатилади, улар эритманинг ҳаво билан контактига ва эритмага углерод икки оксиднинг ўтишига тўсқинлик қилади (XIII.4- расмга каранг).

Пирогаллолнинг ишкорий эритмасини ва сувни тутган ювилувчи склянкалардан водородни ўтказиб, кислород қолдиқларидан тозаланган бўлиши керак.

Осон оксидланувчи ёки қайтариловчи моддалар, масалан, азот, хром, марганец кислоталарининг тузлари, темир оксиди ва органик моддалар, шунингдек, платинанинг сиртини «захарловчи» моддалар (яъни ундан водородни сиқиб чиқарувчи) бўлган ҳолларда водород электродини қўллаб бўлмайди. «Захарловчи» моддаларга озод галогенлар, арсенидлар, сульфидлар ва бошқалар мисол бўлади. Водород электродини бошқа электродлар билан улаётганда электролитик кўприкни қўллаш керак.

ЭЮК ни ўлчаш пайтида водород оқими узлуксиз бўлиши керак. Шиша найнинг кенгайтирилган қисми ва эритмадан ҳаво тўлиқ сиқиб чиқарилгач ҳамда платина водород билан тўйингач мувозанат ўрнатилади. Мувозанатнинг ўрнатилиши найчалар хажмига, ювилувчи склянка ва водород электроди тузилишига боғлиқ бўлади. Бунинг учун тахминан 10—20 мин талаб қилинади. Водород ювилувчи суюқлик оркали 2—3 с да тахминан 1—2 п.факча тезлигида етказиб берилиши керак.

Электролиз олиб бориладиган идишдаги (XIII.2- расм) суюқлик сатҳининг тушиб кетмаслигига эътибор бериш керак, акс ҳолда электрод билан суюқлик чегарасида учкун чиқиши мумкин. Учкун чиққан пайтда электролиз идишини тезда ўчириш керак, акс ҳолда портлаш содир бўлиши мумкин.

Водород ва каломель электродларидан ташкил топган элементда каломель электроди мусбат бўлади. Элементнинг ЭЮК

$$E = E_{(н.к.э.)} - E(H^+, H_2) = E_{(н.к.э.)} - 0,0591 \lg a_{H^+}$$

га тенг бўлади.

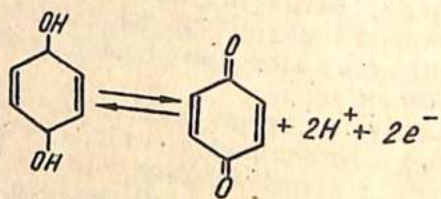
$$\text{Бундан: } \lg a_{H^+} = (E_{(н.к.э.)} - E) / 0,0591 \text{ ва}$$

$$pH = [E - E_{(н.к.э.)}] / 0,0591 \quad (XIII.3)$$

келиб чиқади.

Хингидрон электроди билан ўлчаш. Хингидрон электрод эритмага солинган хингидрондан ва унга туширилган силлик платина симдан иборат (хингидрон хинон $C_6H_4O_2$ ва гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ ning эквимолекуляр бирикмасидир). Гидрохиноннинг сувдаги эрувчанлиги жуда кам бўлганлиги сабабли, унинг озгинагина микдори ҳам ўлчашлар олиб боришда керак бўладиган тўйинган эритмани тайёрлаш учун етарлидир. Эритманинг тўла тўйиниши учун эритмадаги хингидронни аралаштириш талаб қилинади.

Хингидрон сувли эритмаларда хинон ва гидрохинонга парчала-нади ва улар орасида оксидланиш-кайтарилиш мувозанат ҳолати ўрнатилади. Хинон оксидланган, гидрохинон эса кайтарилган ҳолатдадир:



Бу мувозанатда водород ионлари қатнашгани сабабли оксидла-ниш — кайтарилиш потенциали эритманинг водород кўрсаткичи pH га боғлиқ бўлади. *Хингидрон электродни ишқорий эритма-ларда қўллаш мумкин эмас, чунки гидрохиноннинг ишқорий тузлари ҳосил бўлиши натижасида хинон билан гидрохиноннинг ўзаро нисбати бирдан фаркланиб қолади (эквимолекуляр бўлмай-ди).* Хинон билан гидрохиноннинг нисбати кучли электролит тузлари иштирокида ҳам ўзгариб қолиши мумкин. Хингидрон электроди водород электродига нисбатан оксидловчиларга чи-дамли бўлади.

Каломель ва хингидрон электродларидан иборат гальваник элементда хингидрон электроди мусбат бўлади. Бу гальваник элементниг ЭЮК

$$E = E_{x.g.} - E_{н.к.э.} = E_{x.g.}^0 + 0,0001987 \lg a_{H^+} - E_{н.к.э.}$$

га тенг бўлади. Бу тенгламадан

$$\lg a_{H^+} = \frac{E - E_{x.g.}^0 + E_{н.к.э.}}{0,0001987}, \quad pH = \frac{E_{x.g.}^0 - E_{н.к.э.} - E}{0,0001987}$$

келиб чиқади. Температура 25°C бўлганда,

$$pH = \frac{E_{x.g.}^0 - E_{н.к.э.} - E}{0,0591} \quad (XIII.4)$$

тенглама ҳосил бўлади. Бу тенгламада $E_{x.g.}^0 = 0,699 - 0,00074 (t - 25)$.

Шиша электрод билан ўлчаш. Шиша электродининг (юпка деворли шиша мембрана) қўлланилиши шиша таркибидаги катионларнинг эритма катионлари билан алмашинишига, шиша асосини ташкил қилувчи анионларнинг эса, эритма анионлари билан алмашина олмаслигига асосланган. Бундай катион одатда Na^+ (шунингдек Li^+ , K^+) катионлари бўлади. Шишани хлорид кислота эритмасида узок ушлаб тургандагина H^+ катионлари шиша ичига киради.

Шиша ва эритма орасида катионлар алмашиниши уларнинг шишадаги ва эритмадаги тақсимланиш коэффициенти билан характерланувчи мувозанат нисбатларига мос равишда содир бўлади (XI боб).

Шиша ва эритма орасида H^+ ва Na^+ тақсимланиш коэффици-ентларининг нисбатини киритиб

$$\frac{k_{H^+}}{k_{Na^+}} = \frac{a_{H^+}/a'_{H^+}}{a_{Na^+}/a'_{Na^+}} = K$$

ни ҳосил қиламиз. Бу ерда шишадаги ионларнинг активлиги штрих билан белгиланган.

Бундан*

$$\frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} = \frac{a_{Na^+} + K a_{Na^+}}{a'_{H^+} + a'_{Na^+}} \quad (XIII.5)$$

Шишадаги катионлар активликларининг йиғиндиси ўзгармас бўлгани учун

$$a_{H^+}/a'_{H^+} = (a_{H^+} + K a_{Na^+}) / \text{const}$$

бўлади.

* (XIII.5) ифода куйидагича келиб чиқади:

$$K = (a_{H^+}/a'_{H^+}) / (a_{Na^+}/a'_{Na^+})$$

$$K a_{Na^+}/a_{H^+} = a'_{Na^+}/a'_{H^+}$$

Тенгламанинг икки қисмига бирни кўшиб, умумий махражга келтирсак

$$\frac{K a_{Na^+} + a_{H^+}}{a_{H^+}} = \frac{a'_{Na^+} + a'_{H^+}}{a'_{H^+}}$$
 ни оламиз, бундан (XIII.5) тенглама келиб чиқади.

Шиша билан эритма орасида ионларнинг турлича тақсимланганлиги натижасида шиша — эритма сирти яқинида потенциаллар фарқи пайдо бўлади. Бу сирт яқинидаги потенциалнинг сакраши

ёки

$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 = 0 \lg(a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}^+}')$$

$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 + 0 \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+} / \text{const})$$

га тенг бўлади.

Бундан:

бу тенгламада

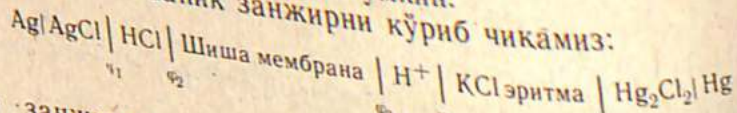
$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 + 0 \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+})$$

(XIII.6)

$$E_{\text{шиша}}^0 = E_{\text{шиша}}^0 - 0 \lg \text{const.}$$

XIII.6 тенгламада $2,3 RT/F$ ўрнига θ катталиги қўйилган. Шишанинг сиртки ўзгарувчанлиги туфайли токнинг ўтиб кетиши натижасида θ нинг қиймати $2,3 RT/F$ дан кичикроқ бўлади. E (шиша) потенциални ўлчаб бўлмайди, лекин шиша мембрананинг икки тарафида жойлашган икки эритманинг потенциаллари фарқини ўлчаш мумкин.

Қуйидаги гальваник занжирни кўриб чиқамиз:



Бу занжирда $\phi_1 - 0,1 \text{ M HCl}$ эритмасидаги қумуш хлорид электроднинг потенциали; $\phi_2 - 0,1 \text{ M HCl}$ эритмаси — шиша сирти яқинидаги потенциал; ϕ_3 — шиша — эритма (эритма водород ионларининг хоҳлаган активлигига эга бўлиши мумкин) сирти яқинидаги потенциал; ϕ_4 — мазкур эритма билан KCl эритмаси чегарасидаги диффузион потенциал; ϕ_5 — каломель электроднинг потенциали. ϕ_1, ϕ_2, ϕ_5 потенциаллар ўзгармас; ϕ_4 потенциали жуда кичик қийматга эга бўлгани учун уни ҳисобга олмасамиз ҳам бўлади. ϕ_3 потенциали эса эритмадаги водород ионларининг активлигига боғлиқ.

ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3^0 потенциалларни бирлаштириб, (XIII.6) кўринишдаги тенглама ёзса бўлади. Бу ҳолда занжирнинг ЭЮК

$$E = (E_{\text{н.к.э.}}) - [E_{\text{шиша}}^0 + 0 \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+})]$$

га тенг бўлади, бу ерда E^0 (шиша) қайд этилган потенциаллар йиғиндисидан иборатдир (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3^0). У шиша таркибига ва икки электродга боғлиқ, лекин уни аниқ қийматларга эга бўлган турли электродларнинг стандарт потенциаллари E_i^0 билан айнан ўхшаш деб тушуниш керак эмас.

К коэффициентлари жуда кичик катталиқдир: $\sim 10^{-10} - 10^{-14}$. Кислотали ва кучсиз ишқорий муҳитда $a_{\text{H}^+} > Ka_{\text{Na}^+}$; шунинг

учун:

$$E = E_{(\text{н.к.э.})} - E_{\text{шиша}}^0 - 0 \lg a_{\text{H}^+} \quad (\text{XIII.7})$$

Бундай шароитларда шиша электрод водород катионларига нисбатан қайтар бўлади. Бу қуйидаги тенглама ёрдамида рН ни аниқлашга имкон беради:

$$E = E_{(\text{н.к.э.})} - E_{\text{шиша}}^0 + 0 \text{pH.} \quad (\text{XIII.7a})$$

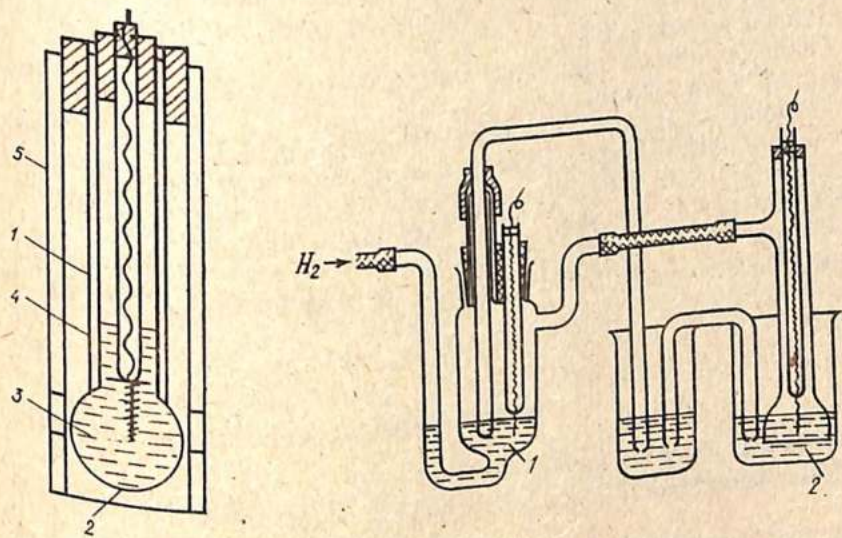
Бу тенглама (XIII.7) дан келиб чиқади.

Кучли ишқорий муҳитда $Ka_{\text{Na}^+} > a_{\text{H}^+}$. Унда электрод натрий катионларига нисбатан қайтар бўлиб қолади.

Шиша электроднинг қўлланиш соҳаси шиша таркибига боғлиқ*. Айрим шишалар рН нинг 1 дан 14 гача бўлган қийматларини камраб олиши мумкин.

Шиша электроднинг водород ва хингидрон электродларига нисбатан афзаллиги қуйидагилардан иборат:

ўлчашдаги эритмага бегона моддалар аралаштирилмайди (водород, хингидрон);
электроднинг потенциали оксидловчи ва қайтариловчиларнинг мавжудлигига боғлиқ эмас;



XIII. 3-расм. Шиша электрод:

1 — ички электрод; 2 — мембрана; 3 — ички эритма; 4 — йўгон деворди най; 5 — шарсимон электроднинг химоя қилувчи пай.

XIII. 4-расм. Сувнинг ион қўпайтмасини аниқловчи асбоб:

1 — ишқор эритмаси; 2 — кислота эритмаси

* Электродлар турли таркибли махсус шишалардан тайёрланади.

электрод рН нинг кенг соҳасида қўлланилиши мумкин; электрод захарланмайди; электроднинг потенциали бир ондаёқ ўз кийматиға эға бўлади. Шиша электроднинг камчиликларига ички каршилиқнинг катталиги ва мўртлиги киради. Шиша электродда (XIII.3-расм) ички электрод сифатида қуйидаги электродлар қўлланилади: HCl эритмасидаги кумуш хлорид (юкорирокка каранг); буфер эритмасидаги хингидрон ёки KCl эритмасидаги каломель электродлари. Шиша ва каломель электродларидан иборат гальваник элементнинг ички каршилиги жуда катта бўлиб, ўнлаб МОм ларини ташкил қилиши мумкин. Шу сабабли ЭЮК ни ўлчаш учун катта ички каршилиққа эға бўлган махсус асбоблар ишлатилади; бу эса шиша мембранадаги кучланишнинг пасайиши ўлчанаётган ЭЮК дан чиқариб ташлашға имкон яратади. Бу мақсадларда рН — метр деб аталувчи электрон потенциометрлар (масалан, рН-метр — милливольтметр рН-121) кенг қўлланилмоқда. Ўлчашлар бошланмасдан аввал потенциометр шкаласи калибровка қилинади. Бу эталон буфер эритмалар ёрдамида ўтказилади (IX илова). (XIII.7а) тенгламага биноан ЭЮК ва эритманинг рН и чизикли боғланган. Бир неча буфер эритмаларнинг рН ини ўлчаб, калибровка графиги чизилади. Агар ЭЮК нинг рН га боғлиқлиги, тажриба хатосини ҳисобға олган ҳолда, чизикли боғланишға эға бўлса, потенциометрнинг калибровкаси туғалланган ҳисобланади. Текшириляётган эритманинг рН киймати калибровка қилинган чизикдан топилади. Потенциометрнинг шкаласи бевосита рН ўлчов бирлигида ифодаланиши мумкин. Бу ҳолда калибровка чизигини тузаётганда абсцисса ўкиға буфер эритма рН нинг хақиқий киймати, ордината ўкиға эса рН нинг аниқланган киймати қўйилади. Шиша электродни сувда ёки HCl нинг 0,1 M эритмасида сақлаш керак. Қуриб қолган электрод шу эритмада 24 соат давомида ҳўлланади.

Ҳисобот намунаси

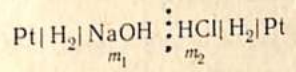
Шиша электрод ёрдамида рН ни аниқлаш
Буфер эритма таркиби:

Ўлчаш тартиби	V _{кисл} /V _{туз}	C _{туз}	u _± (туз)	Буфер эритма рН и	
				ҳисобланган	ўлчанган

Текшириш (контроль) эритмаси: рН_{ўлчанган} =; рН_{ҳисоб} =
График: рН_{ҳисоб} — рН_{ўлчанган}

Сувнинг ион кўпайтмасини аниқлаш

Сувнинг ион кўпайтмаси қуйидаги концентрацион элементнинг ўлчанаётган ЭЮК бўйича топилади:



Ион кўпайтмасини ўлчаш учун XIII.4-расмда тасвирланган асбобдан фойдаланилади. Ишкорли эритма учун қўлланиладиган водород электроди углерод оксид газини эритмага ўтишиға каршилиқ қиладиган ҳолатда тузилади. Уни капилляр воронка ёрдамида юкоридаги ёнлама най оркали сув ва ишкор эритмаси билан ювилади. Кейин ишкор эритмаси қуйиб олинади ва электрод эролитик кўприк киритилади. Тажриба пайтида электрод оркали ишкор эритмаси (1) га ва кислота эритмаси (2) га туширилган қуйи қисми кенгайтирилган электрод оркали узлуксиз равишда водород газини ўтказилади. Эритма газға тўйингач ЭЮК (ўзгармас бўлганида) ўлчанади. Элементнинг ЭЮК (XII боб):

$$E = 0,0591 \lg (a_{H^+ (кислота)} / a_{H^+ (ишкорда)})$$

га тенг бўлади. Сувнинг ион кўпайтмаси тенгламасиға (XIII.1) асосан:

$$a_{H^+ (ишкорда)} = K_{суб} / a_{OH^- (ишкорда)}$$

бўлади. Охирги икки тенгламани умумлаштириб,

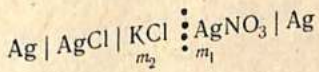
$$E = 0,0591 \lg (a_{H^+ (кислота)} a_{OH^- (ишкорда)} / K_{суб});$$

$$E = 0,0591 \lg (\gamma_2 m_2 \gamma_1 m_1 / K_{суб})$$

ни келтириб чиқарамиз, бу ерда $a_{H^+} = \gamma_2 m_2$ ва $a_{OH^-} = \gamma_1 m_1$ (m_2 ва m_1 — электрод эритмаларидаги кислота ва ишкор эритмаларининг моляллиги; γ_2 ва γ_1 — уларнинг ўртача ион активлик коэффициентлари; $\gamma \equiv \gamma_{i\pm}$. VII илова). Сувнинг ион кўпайтмаси $K_{суб}$ сўнгги тенглама асосида ҳисобланади.

Кумуш хлориднинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш

Ушбу ҳолда қуйидаги концентрацион элементнинг ЭЮК ўлчанади:



Элементнинг ЭЮК $E = 0,0591 \lg (a'_{Ag^+} : a''_{Ag^+})$ га тенг, бу ерда a'_{Ag^+} — $AgNO_3$ эритмасидаги кумуш ионларининг активлиги;

тузнинг анионлари CH_3COO^- иштирокида CH_3COOH диссоциланиши натижасида H^+ ионлари пайдо бўлишини ҳисоб олиш керак; бундан ташқари, бу ҳолда $c_{\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{туз})} \gg c_{\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{кисл})}$ бўлади.

Унда:

$$K_{\text{кис (дис)}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{туз})} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{c(1-\beta)c_{\text{H}^+}}{c\beta}$$

бундан $\beta = c_{\text{H}^+} / (K_{\text{кис (дис)}} + c_{\text{H}^+})$. Бу ерда $c_{\text{H}^+} \approx a_{\text{H}^+}$.

Юкоридаги изоҳдан эритманинг водород кўрсаткичи маълум бўлса, гидролиз константасини ҳисоблаш мумкин эканлиги келиб чиқади. Водород кўрсаткичи хингидрон, водород ёки шидо электродлардан ва каломель электродидан иборат гальваник элементнинг ЭЮК ни ўлчаб топилади. Бунда текширилаётган эритма электролит сифатида хизмат қилади. Платина электроли синчиклаб тозаланган ёки, водород электроди қўлланилаётганда, платиналанган бўлиши керак. Сув нейтрал бўлиши керак. I, II ва III ҳоллар учун гидролиз константаси сувнинг ион кўпайтмаси билан қуйидагича боғланган:

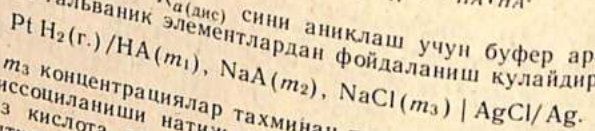
$$I. K_r = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{кис (дис)}}}; \quad II. K_r = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{ишкор (дис)}}}; \quad III. K_r = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{кис (дис)}} K_{\text{ишкор (дис)}}}$$

Кучсиз электролитнинг диссоциланиш константасини аниқлаш*

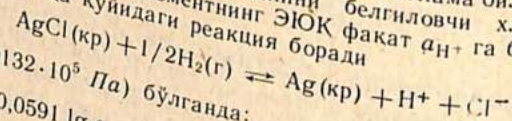
HA кучсиз кислота $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ тенгламага бўйича диссоциланади ва

$$K_a (\text{дис}) = a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}} = m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{A}^-} \gamma_{\text{A}^-} / m_{\text{HA}} \gamma_{\text{HA}} \quad (\text{XIII.8})$$

Кучсиз кислоталарнинг $K_a (\text{дис})$ сини аниқлаш учун буфер аралашмалар ва куйидаги типдаги гальваник элементлардан фойдаланиш қулайдир:



m_1, m_2 ва m_3 концентрациялар тахминан тенг қилиб олинади. Фақат кучсиз кислотанинг диссоциланиши натижасидагина эритмада водород ионлари ҳисоб бўлади. Кучсиз кислота ва унинг тузи микдорларининг ўзгариши a_{H^+} нинг ўзгаришини келтириб чиқаради, чунки улар (XIII.8) тенглама билан боғланган. Кумуш хлорид электродининг потенциалини белгилувчи хлор ионларининг активлиги ўзгармас бўлганда, элементнинг ЭЮК фақат a_{H^+} га боғлиқ бўлади. Гальваник элементда куйидаги реакция боради



ва $p_{\text{H}_2} = 1$ атм ($1,0132 \cdot 10^5$ Па) бўлганда:

$$E = E^0 - 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E^0 - 0,0591 \lg m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}$$

* Тавсия этиладиган адабиётлар: Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М., ИЛ, 1952; Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Л., Химия, 1973.

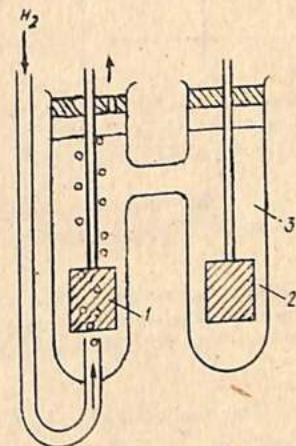
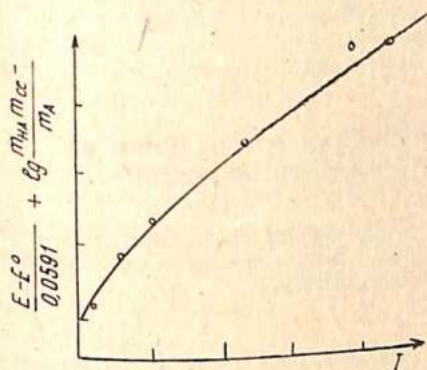
Бу тенгламага (XIII.8) тенгламадан $m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}$ ни қўйиб

$$E = E^0 - 0,0591 \lg \frac{K_a (\text{дис}) m_{\text{HA}} \gamma_{\text{HA}} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-} \gamma_{\text{A}^-}}$$

ни келтириб чиқарамиз, бундан:

$$\frac{E - E^0}{0,0591} + \lg \frac{m_{\text{HA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} = -\lg K_a (\text{дис}) - \lg \frac{\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}} \quad (\text{XIII.9})$$

ҳосил бўлади.



XIII. 5- расм. XIII.9 — тенглама бўйича кучсиз кислотанинг диссоциланиш константасини аниқлаш.

XIII. 6- расм. Кучсиз кислотанинг диссоциланиш константасини аниқлаш учун мўлжалланган Харнед ячейкаси:

1 — платина кораси билан қопланган платина пластинкаси; 2 — кумуш хлорид электроди; 3 — натрий хлориднинг, ўрганилаётган кислотанинг ва ушбу кислота натрийли тузининг эритмаси.

(XIII.9) тенгламанинг чап қисмини аниқласа бўлади: Е тажрибада аниқланади ва $m_{\text{HA}} = m_1 - m_{\text{H}^+}$, $m_{\text{Cl}^-} = m_3$; $m_{\text{A}^-} = m_2 + m_{\text{H}^+}$. Агар m_{H^+} етарли даражада бўлади. Агар m_{H^+} ни ҳисоб- m_1 ва m_2 дан кичик бўлса, $m_{\text{HA}} = m_1$ ва $m_{\text{A}^-} = m_2$ бўлади. Агар m_{H^+} нинг тахминий қиймати га олмаслик мумкин бўлмаса, (XIII.9) тенгламадан $K_{\text{дис}}$ нинг тахминий қиймати ҳисобланади ва у баҳоланади. Бунда активлик коэффициентлари учун Дебай — Хюккелнинг чегаравий қонуни татбиқ қилинади ва $m_{\text{HA}} / m_{\text{A}^-} = m_1 / m_2$ деб оли- $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1 / m_2$ экан- $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1 / m_2$ экан- $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1 / m_2$ экан- $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1 / m_2$ экан-

нади. Агар шу усул билан топилган $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1 / m_2$ экан- $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1 / m_2$ экан- $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1 / m_2$ экан- $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1 / m_2$ экан- $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1 / m_2$ экан- $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1 / m_2$ экан- $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1 / m_2$ экан-

лигига ишонч билан қараса бўлади. Эритманинг ион кучи нолгача камайганда (XIII.9) тенгламанинг ўнг тарафидаги $\lg (\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{Cl}^-} / \gamma_{\text{A}^-})$ аъзо нолга яқинлашади. Шунинг учун $-\lg K_a (\text{дис})$ нинг қийматини (XIII.9) тенгламанинг чап қисмида турган йиғиндини $I=0$ га экстраполяция қилиб топса бўлади (XIII.5-расм), унда ЭЮК ни ўлчаш учун Харнед идишини ишлатса бўлади (XIII.6-расм), унда суяқлик орқали тутатиш мавжуд бўлмагани учун диффузион потенциал бўлмайди. Кучсиз ишкорларнинг диссоциланиш константасини шунга ўхшаб топиш мумкин. Фақат кумуш хлорид электроди ўрнига бошқасини танлаш керак, чунки

AgCl аммиақли ёки бошқа ишқорий эритмаларда эриши мумкин. Хусусан, қумуш йодид электродини, шунингдек, натрий амальгамасидан иборат электродларни ишлатиш мумкин. Диссоциланиш константаси диссоциланиш даражаси α ни топишга имкон беради (IV.3 ва XIV.6-кисмларга қаранг).

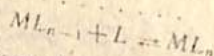
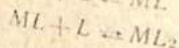
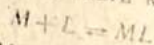
Хисобот намунаси

Тажриба тартиби	m_1	m_2	m_3	J	$\frac{m_{\text{HCl}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}}$	$\lg \frac{m_{\text{HCl}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}}$	E	$\frac{E-E^0}{0,0591}$	$\frac{E-E^0}{0,0591} \frac{m_{\text{HCl}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}}$

Чизма: $\frac{E-E^0}{0,0591} + \lg \frac{m_{\text{HCl}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} = f(J)$.

Эритмадаги комплекс бирикмалар таркибини ва барқарорлик константаларини аниқлаш*

Комплекс ҳосил бўлиш жараёни. Металларнинг сольватланган катионлари суви ва сувсиз эритмаларда анионлар ёки молекулалар билан босқичли реакция бўйича комплекс бирикмалар ҳосил қилишга қодир:



Бу ерда M ва L — металл катионлари ва лигандлар (соддалик учун зарядлари ёзилмаган). Комплексларнинг мувозанат таркиби ионларнинг табиати ва концентрацияларига боғлиқ. Хар бир босқичларнинг мувозанат константалари босқичли барқарорлик константаси β_i дейилади. Босқичли константаларнинг кўпайтмаси, масалан, $\beta_1 \beta_2 = \beta_2$ ёки $\beta_1 \beta_2 \beta_3 = \beta_3$, умумий барқарорлик константаси дейилади. Агар лигандларнинг энг катта (координацион) сони n га тенг бўлса, тўлиқ барқарорлик константаси β_n бўлади. Умумий барқарорлик константаси:

$$\beta_i = \frac{[ML_i]_{\text{ум}}}{[M][L]^i_{\text{ум}}} \quad (XIII.10)$$

кўринишда ёзилади:

Бу ерда ва бундан сўнг $[M]$, $[ML_i]$ ва бошқалар реагентларнинг мувозанат концентрацияларидир.

Кўп ҳолларда активлик коэффициентлари номаълум. Шунинг учун барқарорлик константаларини ион кучи катта ва ўзгармас бўлган мухитда аниқланади. Бу мухит фон деб аталувчи комплекс ҳосил қилмайдиган анионларга эга бўлган (ClO₄⁻, NO₃⁻) бегона электродит ёрдамида яратилади. Фоннинг ион кучи реагентларнинг ион кучидан 2-3 тартибга юқори бўлади. Бунда комплексларнинг ҳосил бўлиши эритманинг ион кучига таъсир қилмайди ва активлик коэффициентлари ўзгармас бўлиб қолади. Бу шаронгларда мувозанат константалари реагентлар концентрацияларининг нисбатига боғлиқ бўлади:

* Тавсия қилинадиган адабиёт: Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М., Мир, 1973; Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы устойчивости комплексных ионов, М., изд. АН СССР, 1959.

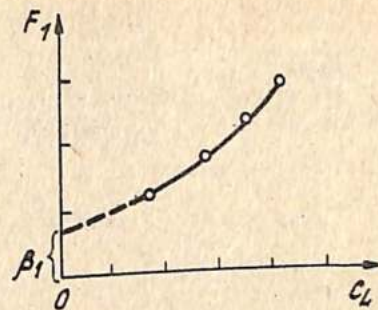
XIII. 7-расм. Комплексларнинг барқарорлик константасини аниқлаш эгриси.

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} \quad (XIII.10a)$$

Комплексларнинг ҳамма турларини тутган эритмадаги катион ва анионларнинг умумий концентрациялари

$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] \quad (XIII.11)$$

$$c_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] \quad (XIII.12)$$



га тенгдир.

(XIII.11) тенгламани $[M]$ га бўлиб ва (XIII.10a) ни хисобга олиб, комплексланганлик функцияси Φ олинади. У комплекснинг ҳосил бўлиш жараёни чуқурлигини характерлайди ва барқарорлик константаси ҳамда лиганд концентрацияси асосида аниқланади (бирдан жуда катта кийматларгача ўзгариши мумкин):

$$\Phi = c_M/M = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n \quad (XIII.13)$$

Ўртача координацион сон ёки хар бир комплексдаги ҳосил бўлиш функцияси \bar{n} деб аталувчи лигандларнинг ўртача сони

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (XIII.14)$$

га тенг бўлади.

Барқарорлик константалари Леден усули билан аниқланади. Бунинг учун Φ ни аниқлаб, (XIII.13) тенглама асосида Леден функцияси $F_1 = (\Phi - 1)/L$ нинг $[L]$ га боғлиқлик графиги тузилади, бунда тахминан $[L] \approx c_L$ деб олинади (XIII.7-расм):

$$F_1 + \beta_1 + \beta_2[L] + \beta_3[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^{n-1} \quad (XIII.15)$$

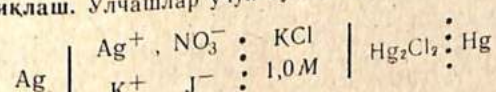
$[L] \rightarrow 0$ чегара кийматида $F_1 \rightarrow \beta_1$ га интилади, демак ординатада ҳосил бўлган кесма β_1 га тенг бўлади.

Энди қуйидагича ёзиш мумкин:

$$F_2 = (F_1 - \beta_1)/[L] = \beta_2 + \beta_3[L] + \dots + \beta_n[L]^{n-2} \quad (XIII.16)$$

ва янги эгрини тузиб, β_2 ни топиш мумкин. Бундай графикларни тузиш $F_i = F_n$ нинг $[L]$ га боғлиқлиги тугагунча давом эттирилади.

Қумуш йодид эритмаларида комплекс таркибини ва тўлиқ барқарорлик константасини аниқлаш. Ўлчашлар учун қуйидаги

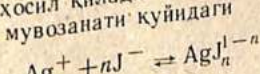


гальваник элементдан фойдаланилади. (Каломель электродининг потенциали қумуш йодид электроди потенциалига нисбатан мусбатроқдир).

Фон сифатида KNO₃ эритмаси ишлатилади. Электродитик кўприк ҳам худди ана шу эритма билан тўлдирилади. ЭЮК KJ ҳолатидаги [J⁻] лиганднинг турли концентрацияларида аниқланади.

Ўлчашлар лиганднинг шундай микдорларида олиб бориладики, бунда AgJ кўринишида ҳосил бўладиган чўкма аввалига эрийди ва максимал координацион сонга эга бўлган комплекс ҳосил қилади.

Комплекс ҳосил қилиш мувозанати қуйидаги



кўринишга эга бўлади.

Тўлиқ барқарорлик константаси

га тенгдир.
Лиганднинг концентрацияси кумушниқидан тахминан икки тартибга орти
бўлади, шунинг учун $c_{Ag^+} \approx [AgJ_n^{1-n}]$ ва $c_{J^-} \approx [J^-]$ деб қабул қилиш мумкин.
(XIII.17) тенгламадан

$$\lg \beta_n = \lg c_{Ag^+} - \lg [Ag^+] - n \lg [J^-] = \lg(c_{Ag^+} / [Ag^+]) - n \lg c_{J^-}$$

эканлиги келиб чиқади.
Лекин

$$c_{Ag^+} / [Ag^+] = \Phi,$$

$$\lg \Phi = \lg \beta_n + n \lg c_{J^-}$$

Кумуш c_{Ag^+} ва йод c_{J^-} ларнинг умумий концентрациялари кумуш яримэле
ментдаги электролитнинг таркиби билан белгиланади — кумушнинг мувозанат кон
центрациялари $[Ag^+]$ ЭЮК ни ўлчаш орқали кумуш электроднинг потенциалда
ри бўйича топилади (XIII боб). Φ шу кийматлардан ҳисоблаб топилади.
Комплексланганлик функцияси Φ ни бошқача ҳисоблаш ҳам мумкин.
Ўлчашлар бўйича $\Delta E = E_0 - E$ топилади, бу ерда E_0 — лиганд йўқ бўлгандаги
(фон иштирокида) гальваник элементнинг ЭЮК. Эритмада кумуш йодид ҳосил
бўлиши натижасида кумуш электроди ишорасининг ўзгаришини ҳисобга олиб
 $\Delta E = E_0 + E$ ёзилади:

$$\Delta E = 0,0591 \lg([Ag^+]_0 / [Ag^+]) = 0,0591 \lg(c_{Ag^+ \cdot 0} / [Ag^+]) = 0,0591 \lg \Phi$$

ва

$$\lg \Phi = \Delta E / 0,0591.$$

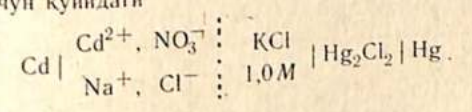
(XIII.18) тенглама бўйича комплекдаги лигандларнинг максимал сонин
топилади.

Ўлчаш тартиби:

1. Эритмаларни тайёрлаш: $KJ - 2,0 M(a)$; $KNO_3 - 2,0 M(b)$ ва $AgNO_3 - 0,5 M(c)$.
2. 50 см^3 ҳажмли тўққизта ўлчов қолбасига $AgNO_3$ эритмасидан 1 см^3 дан ва KJ эритмасидан солинади.
3. Кумуш электроди пластинкаси кум қоғоз билан яхшилаб тозаланади ва дистилланган сув билан ювилади. Бу электрод ўрнига кумуш юритилган платина электроди қўлланилса янада яхши бўлади. Иш олдидан бу электродлар концентранган HNO_3 эритмасига қисқа муддатга тушириб олинади ва дистилланган сув билан яхшилаб ювилади.
4. Тайёрланган эритмалар навбати билан кумуш ишчи электроди тушири-

ган йдишга қуйилади. ЭЮК ўлчанади ва комплекснинг таркиби ва барқарорлик константаси аниқланади. Ўлчаш аниқлигини баҳолаш мақсадида бешта қолбада бир хил концентрацияли (3—5 солли) эритмалар тайёрланади ва шу эритмалар билан ЭЮК нинг киймати топилади. Ҳисобот намунасини 182-бетдан қаранг.

Cd(II) нинг хлоридли комплекслари таркибини ва барқарорлик константасини аниқлаш. Бунинг учун қуйидаги



гальваник элемент тузилади.
Ишчи электрод сифатида янги тозаланган кадмий метали ёки кадмий амальгамаси қўлланилади.
Кадмий амальгамаси унинг ортиқча миқдорини симобда қиздириш орқали эритиш билан тайёрланади. Амальгамали электрод қўлланилганда олинган натижалар яхши тақдорланади ва аниқланаётган константалар жадвалдагига яқин бўлади.
Амальгамани тайёрлашда симоб билан ишлаш қондаларига катъий амал қилиш керак.

Ўлчаш тартиби:

1. Эритмаларни тайёрлаш: $0,005 M Cd(NO_3)_2 + 3,0 M NaNO_3(a)$; $3,0 M NaCl + 0,005 M Cd(NO_3)_2(b)$ ва $3,0 M NaNO_3$ (фон эритма) (c) .
2. Тахминан 100 см^3 ҳажмли идишга (a) эритмадан 25 см^3 қуйилади ва унга янги тозаланган, дистилланган сув билан ювилган ва филтр қоғоз орасида қуритилган кадмий электроди туширилади. Электролитик кўприк (a) эритма билан тўлдирилади. Электролитик кўприкнинг бир томонини кадмий электроди солинган идишга туширилади, иккинчисини эса (c) эритма билан тўлдирилган стаканга туширилади. Шу стаканга каломель электроди $(1,0 M KCl)$ ҳам туширилади.
3. 5 см^2 ҳажмдаги (b) эритмани $0,1 - 0,2 \text{ см}^3$ миқдорда (аралаштириб турган ҳолда) микробюретка ёрдамида (a) эритмага қўшилади. Хар бир улуш қўшилганда юкори қаршилликда $R - 307$ потенциометри ёки $\Pi - 1413$ солли вольтметр ёрдамида гальваник элементнинг ЭЮК ўлчанади. Тажриба вақтида $Cd(NO_3)_2$ нинг концентрацияси ва эритманинг учга тенг бўлган ион кучи ўзгармайди.
4. Текшириляётган эритма солинган идишдаги $NaCl$ нинг концентрацияси $c_{NaCl} = 3v_{NaCl} / (v_{NaCl} + 25)$ нисбатдан топилади, бу ерда v_{NaCl} — қўшилган

(b) эритма ҳажми.
Ўлчашлар асосида $\Delta E = E - E_0$ нинг бир неча киймати ҳисобланади, бу ерда E_0 — эритмада лиганд бўлмаган ҳол учун гальваник элементнинг ЭЮК:

$$\Delta E = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[Cd^{2+}]_0}{[Cd^{2+}]} = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{c_{Cd^{2+} \cdot 0}}{[Cd^{2+}]} = \frac{0,0591}{2} \lg \Phi$$

Бундан $\lg \Phi = 2\Delta E / 0,0591$ бўлади.
Комплексларнинг таркибини ва барқарорлик константалари кийматларини олиш учун юкорида қайд этилган Леденнинг график усулидан фойдаланилади.

Ҳисобот намунаси

1. Кумуш йодид эритмаларидаги комплекс таркиби ва тўлиқ барқарорлик константасини аниқлаш:
Тажриба ҳарорати, ... °C
Каломель электроднинг потенциали, E (н.к.э.) В
Кумуш электроднинг стандарт потенциали, $E^0(Ag^+, Ag)$ В
- Бошланғич эритмаларнинг концентрацияси M :
 $c_{KJ} = \dots$; $c_{KNO_3} = \dots$ ва $c_{AgNO_3} = \dots$
Аралашмаларнинг ион кучи $J = \dots$

Ф ва β_n ларни аниқлаш учун жадвал:

Аралашма тартиби	V _{KJ} (2M) см ³	c _{KJ} , M	lg c _J	E, B	[Ag ⁺]	$\frac{c_{Ag^+}}{[Ag^+]} = \Phi$	lg Φ	β_n
1	25							
2	28							
...	...							
9	0

β_n ва n ларни графикдан топиш
 $lg \Phi = f(lg c_{J^-})$ боғланиш тузилади. n нинг қиймати қиялик бурчаги тангенси бўйича, β_n эса ординатанинг кесилган қисми бўйича аниқланади:
 $\beta_n = \dots \quad n = \dots$

Улчашлар хатоси 0,95 ишончилилик эҳтимолиги билан ҳисобланади (1 боб).
 Олинган натижалар маълумотномадаги қийматлар билан солиштирилади.
 Қўшимча тадқиқот: β_n нинг ион кучига боғлиқлигини аниқлаш ва натижаларни ион кучи $I=0$ қийматига экстраполяция қилинг.
 2. Кадмийнинг хлорид комплекслари таркиби ва барқарорлик константаларини аниқлаш:

Тажриба ҳарорати °C

Бошланғич эритмалар:
 $a^- \dots; b^- \dots; v^- \dots$
 Аралашманинг ион кучи $I = \dots$

Улчаш ва ҳисоблаш натижалари:

Аралашма тартиби	V _{NaCl} см ³	c _{NaCl} M	E, B	$\Delta E, B$	Φ	F ₁	F ₂	F ₃
1	0	0	E ₀ ...					
2	0,1							
3	0,2							
...	...							
	5,0							

График: $F_1 = f(c_{Cl^-}), F_2 = f(c_{Cl^-})$ ва бошқалар.

Хлорид кислотанинг турли концентрациядаги сувли эритмаларининг активлик коэффициентини аниқлаш*

Уртача ион активликлари ва активлик коэффициентлари ташиш содир бўлмаган кимёвий элементларнинг ЭЮК ни улчаш оркали аниқланади, масалан, * Тавсия этиладиган адабиёт: Герасимов Я. И. Древинг В. П. и др. Курс физической химии. Т. 1. М., «Химия», 1970. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 1978.

HCl нинг турли концентрацияларидаги
 $Pt, H_2 | HCl | AgCl | Ag$

элементи.
 Бу элементнинг ЭЮК
 $E = E(AgCl, Cl^-, Ag) - E(H^+, H_2) = E^0(AgCl, Cl^-, Ag) - 0,1182 lg m \gamma_{\pm}$ (XIII.20)

га тенг.
 (XIII.20) тенгламани қуйидаги
 $E + 0,1182 lg m = E^0(AgCl, Cl^-, Ag) - 0,1182 lg \gamma_{\pm}$ (XIII.20a)

кўринишда ёзиб оламиз.
 $m \rightarrow 0$ да $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, $lg \gamma_{\pm} \rightarrow 0$ бўлади, $E + 0,1182 lg m$ йнгиинди эса чегара қиймат $E_{чегара} = E^0(AgCl, Cl^-, Ag)$ га интилади.

$lg \gamma_{\pm} = f(m)$ боғланиш

$$lg \gamma_{\pm} = \frac{E^0(AgCl, Cl^-, Ag) - (E_m + 0,1182 lg m)}{0,1182}$$
 (XIII.21)

тенглама билан ифодаланади, бу ерда E_m — берилган m даги ЭЮК $E_{чегара} = E^0(AgCl, Cl^-, Ag)$ нинг қийматини аниқлаш учун $E_m + 0,1182 lg m$ нинг \sqrt{m} га боғлиқлик графиги тузилади ва олинган тўғри чизик $m=0$ га олиб экстраполяция қилинади (XIII.8-расм). $E_{чегара} = E^0(AgCl, Cl^-, Ag)$ ни олиб (XIII.21) тенгламадан HCl нинг турли концентрациядаги эритмаларининг активлик коэффициентлари топилади.
 Концентрациялар $m \leq 0,1$ бўлганида моляр концентрациянинг моляр концентрацияга нисбати $c/m \approx 1$ бўлади, активлик коэффициентларининг нисбати $\gamma_{\pm}/\gamma_{\pm}$ хам худди шундай. Юқорирок концентрацияларда эса қуйидаги

(XIII.22)

$$\frac{c}{m} = \frac{1000 \rho}{1000 + Mm} = \frac{\rho}{1 + Mm \cdot 10^{-3}}$$
 ва $\frac{\gamma_{\pm}}{c} = \frac{m}{c} \rho_0$

тенгламалар бўйича қайта ҳисоблаш лозим. Бу тенгламаларда M — эриган модданинг моляр массаси; ρ ва ρ_0 — эритма ва эритувчиларнинг зичликлари.
 Агар текшириладиган эритмалар c / концентрацияли бошланғич эритмани суюлтириш билан тайёрланса, тузатишлар киритилиши керак (m ҳароратга боғлиқ бўлмаганлиги сабабли тарозида тортиш билан тайёрланган эритмалар концентрацияси аниқроқ бўлади). Эритмаларнинг зичлигини X иловадан қаранг.

Улчаш тартиби:

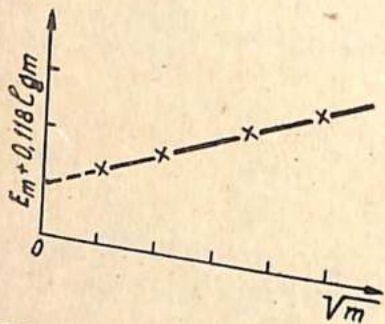
1. Платина электрод платиналанади ва кумуш электрод хлорланади (Гилова).
2. 0,1 M HCl эритмаси (фиксанал) ни 0,0001 M гача кетма-кет суюлтириб 4—5 та HCl эритмалари тайёрланади.
3. Электродлар ва кўприк эритмадан чиқарилади (XIII.9-расм). Ячейкалар ва кўприк текширилиши керак бўлган эритма билан ювилади; кейин ячейкалар тўлдирилади. Электродлар ва кўприк қайтадан жойига қўйилади. Кран (7) очилади ва унинг хўлланмаслигига эътибор берган ҳолда кўприк резина нок ёрдамида эритма билан тўлдирилади; кейин кран бекитилади. Гидравлик бекитувчи (6) тўлдирилади. Кран едирилмаслиги учун графит кукуни билан артилиши керак (юмшоқ қалам билан чизса хам бўлади).
4. Гальваник элемент термостатга жойлаштирилади ва ҳароратни $25 \pm 0,1$ °C қилиб ўрнатилади.
5. Электродлар ўлчов асбобига (нормал элемент ва сезгирлиги $\sim 10^{-8}$ A ли ноль-асбобга эга бўлган юқори қаршиликли потенциалометрга) уланади.
6. Платиналанган платина электрод тўйингунча (10—15 мин) водород

ўтказилади. Адсорбцион мувозанат ўрнатилганини гальваник элемент ЭЮК ўзгармаслигига қараб текширилади. ЭЮК нинг қиймати ёзилади, 3—6 бандларда бажарилган тадбирлар қолган эритмалар билан қайтарилади.

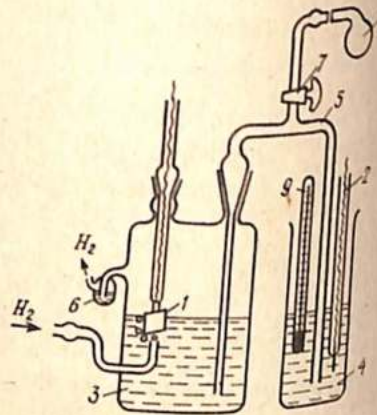
7. Уртача ион активлик коэффициентлари ва HCl нинг активликларини текширилган барча эритмалар учун ҳисобланади.

Топилган активлик коэффициентларини Дебай — Хюккель назарияси бўйича чиқарилган иккинчи яқинлашиш тенгламаси ёрдамида ҳисобланган қийматлар билан солиштирилади:

$$\lg f_{\pm} = -0,5115 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad (\text{XIII.23})$$



XIII. 8- расм. HCl нинг сувдаги активлик коэффициентини аниқлаш графиги.



XIII. 9- расм. HCl эритмаларидаги активлик коэффициентларини ўлчаш учун мўлжалланган гальваник элемент:

1 — водород электроди; 2 — кумуш хлорид электроди; 3, 4 — электрод ячейкалари; 5 — электролитик кўприк; 6 — гидравлик беркитувчи; 7 — кран; 8 — резина ноқ; 9 — термометр.

Маълумотномаларда одатда рационал активлик коэффициентлари f_{\pm} эмас, балки моляль активлик коэффициентлари γ_{\pm} келтирилади. Улар орасидаги муносабатни XI иловадан қараңг.

Натижалар жадвалга йиғилади.

Тажриба ҳарорати С°

Ҳисобот намунаси

Гальваник элемент

Эритма тартиби	m	√m	lgm	E _m , В	E _m +0,1182lgm	γ _± (ўлчанган)	γ _± (ҳисоб)

График: $E_m + 0,1182 \lg m = f(\sqrt{m})$.

Ўлчаш хатоси ҳисобланади (1 боб).

Олинган натижалар маълумотномадагилари билан солиштирилади:

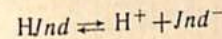
m	γ _± (ўлчанган)	γ _± (маълумотнома)	γ _± (ўлчанган) / γ _± (маълумотнома)

XIII.5. ФОТОКОЛОРИМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

Рангли индикаторларнинг кислота-асос хоссалари

Айрим кучсиз кислоталар (ёки асослар) диссоциланмаган ва диссоциланган ҳолатларда турли рангга эга бўлади. Бундай бирикмаларни индикаторлар сифатида қўллаш мумкин. Рангнинг ўзгариши диссоциланиш билан боғланган. Водород (ёки гидроксид) нонлари органик аниондаги (ёки катиондаги) молекуладан ажралганда электрон тузилишининг деформацияси содир бўлади, бунинг натижасида ютиш спектри ва шу ноннинг ранги ўзгаради.

Айтайлик, индикатор кучсиз кислота HInd бўлсин, унинг эритмадаги диссоциланиш мувозанати куйидаги



тенглама билан ифодаланади.

Етарли даражадаги кислотали мухитда мувозанат чапга силжиган бўлади ва эритманинг бўялиши молекуланинг ранги билан белгиланади (индикаторнинг кислотали кўриниши билан); етарли даражадаги ишқорий мухитда эритманинг ранглиниши анионларнинг ранги билан белгиланади (индикаторнинг ишқорий кўриниши билан).

Индикаторнинг кислотали (ёки ишқорий) кўриниши дейилганида pH нинг 7 дан кичик (ёки катта) лиги тўғрисида эмас, балки индикаторларнинг ранг ўзгаришига жавоб берувчи pH дан кичик (ёки катта) бўлган мухитдаги ҳолати тўғрисида гап боради.

Эритманинг бўялиши индикаторнинг pH ига боғлиқ бўлган диссоциланиш даражаси билан белгиланади. Диссоциланиш даражаси ва pH орасидаги боғланиш диссоциланиш константаси ифодасидан келиб чиқади. Индикаторнинг одатда қўлланиладиган концентрацияларининг кичик бўлганлиги ($10^{-4} - 10^{-5}$ M) учун бу константанинг концентрация ифодасидан фойдаланса бўлади:

$$K_{HInd} = [H^+] [Ind^-] / [HInd] \quad (\text{XIII.24})$$

Агар индикаторнинг диссоциланиш даражаси α бўлса, унда $[Ind^-] = \alpha c$ ва $[HInd] = (1 - \alpha)c$, бунида

$$K_{HInd} = [H^+] \alpha c / (1 - \alpha)c = [H^+] \alpha / (1 - \alpha)$$

бўлади. Бу тенгламада c — индикаторнинг аналитик моляр концентрацияси.

Константа ифодасини логарифмлаб

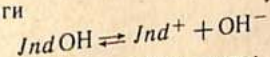
$$\lg [H^+] = \lg K_{HInd} - \lg [\alpha / (1 - \alpha)] \quad (\text{XIII.25})$$

ёки

$$pH = pK_{HInd} + \lg [\alpha / (1 - \alpha)] \quad (\text{XIII.26})$$

ни келтириб чиқарамиз.

Агар индикатор куйидаги



тенглама бўйича диссоциланувчи асос бўлса, унда:

$$K_{IndOH} = [OH^-] \alpha c / (1 - \alpha)c = [OH^-] \alpha / (1 - \alpha) \quad (\text{XIII.27})$$

Бундан:

$$\lg [OH^-] = \lg K_{IndOH} - \lg [\alpha / (1 - \alpha)]$$

бўлади.

$pH = pK_{сув} - pOH$ ($pK_{сув}$ — сувнинг ион кўпайтмаси) бўлганлиги учун:

$$pH = pK_{сув} - pK_{IndOH} + \lg [(1 - \alpha) / \alpha] \quad (\text{XIII.28})$$

(XIII.26) ва (XIII.28) тенгламалар эритмада бегона тузлар бўлмаганида тўғри

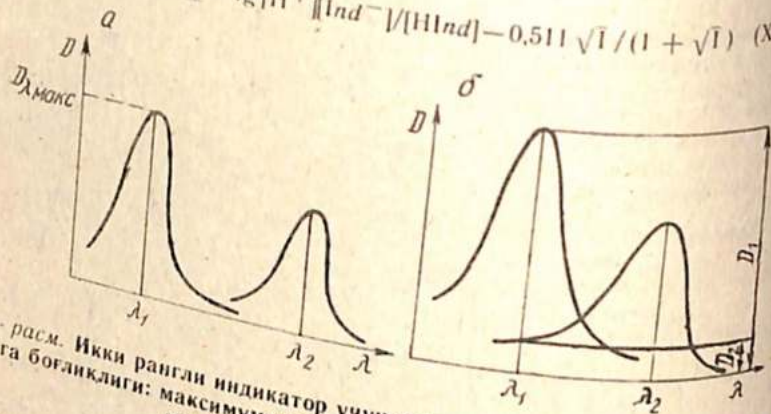
$z_1 = z_2 = 1$ ($\text{KH}_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$) бўлган буфер эритманинг ион кучи:

$$I = \frac{1}{2} \sum cz^2 = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,1$$

га тенг.

Дебай-Хюккелнинг иккинчи яқинлашишида термодинамик константани куйидаги тенглама асосида ҳисобланади:

$$\lg K_{\text{Hnd},a} = \lg K_{\text{Hnd}} \cdot \gamma_{\pm} = \lg [\text{H}^+][\text{Ind}^-] / [\text{HInd}] - 0,511 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad (\text{XIII.11})$$



XIII.11-расм. Икки рангли индикатор учун оптик зичлик D нинг тўлқин узунлиги λ га боғлиқлиги: максимумлар бир-биридан узокда ётган (а) ва эгрилар устма-уст тушган ҳоллар (б).

Келтирилган ҳисобда рационал активлик коэффициентидан ўртача ион активлиги коэффициентига ўтиш билан боғлиқ бўлган тузатмалар эътиборга олинмаган.

Бир рангли индикаторнинг (кучсиз кислота-нинг) бир хил концентрацияли эритмалари рН нинг киймати ўзгарувчи катор буфер эритмаларида тайёрланган, деб фараз қилайлик.

рН нинг қайсидир кийматига етганда оптик зичлик чегара кийматга $D_{\text{чегара}}$ эришади. Бу киймат катор буфер эритмалар рН и ўзгартирилганда ҳам ўзгармайди.

Каторда рН нинг ортини $\text{HInd} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Ind}^-$ реакция бўйича индикаторнинг диссоциланиш даражасини ортишига олиб келади. Буфер эритманинг ион кучи эритмадаги индикаторнинг ион кучидан икки тартибга катта бўлгани сабабли рН ўзгармай қолади.

Ind^- ионлари λ_{max} соҳада нур ютмайди, шуни учун D_i диссоциланиш натижасида камаяди ва $D'_{\text{чегара}}$ тўла диссоциланиш содир бўлганда энг кичик кийматни қабул қилади. Аксинча, рН нинг камайиши ионлар

нинг $\text{H}^+ + \text{Ind}^- \rightleftharpoons \text{HInd}$ реакция бўйича ассоциланишига ва шунга мос равишда буфер эритмалар каторида D_i нинг ортишига олиб келади.

Тўлик ассоциланиш $D'_{\text{чегара}}$ нинг энг катта кийматига жавоб беради. Шунинг учун диссоциланиш даражаси $\alpha = 1 - D_i / D'_{\text{чегара}}$ ва ассоциланиш даражаси $\beta = D_i / D'_{\text{чегара}}$ муносабатлар билан ифодаланади. Мос келувчи буфер эритмаларни танлаш (кислота-туз ёки ишқор-туз) α ва β ларни аниқлашга имкон беради.

Шунга ўхшаш натижалар кучсиз асос индикаторлари билан ҳам олинади. Таърифланган ҳисоблаш усулини рангсиздан бўялишга рангини ўзгартирувчи бир рангли индикаторлар ҳолида ишлатиш қулай. Икки рангли индикаторларда (ион ҳам, молекула ҳам бўялган) нур ютишнинг икки соҳаси мавжуд — кислотали ва асосли томонларда. Агар ютиш максимумлари бир-биридан узокда жойлашган бўлса (XIII.11 а-расм), диссоциланиш даражаси, уларнинг бирдан топилади. Эгрилар устма-уст тушиб қолганда (XIII.11, б-расм), кузатилаётган оптик зичлик иккала модда оптик зичликларининг йиғиндиси $D = D_1 + D_2$ га тенг. D нинг суммар катталиги модданинг бирор кўринишида рангланган заррачалар концентрациясига пропорционал эмас. Бу ҳолда α ни ҳисоблаш кийинлашади.

Оптик зичликни аниқлашда икки турдаги фотоколориметрлар қўлланилади: визуал ва фотоэлектрик. Фотоэлектрик колориметрларда кўзга кўринувчи нур соҳасида, асосан, ички фотоэффектли (295-бетга қаранг) селен фотоэлементлари ($\lambda = 580$ нм да энг катта сезгирликка эга бўлган) қўлланилади, баъзан эса, сурма ($\lambda = 480$ нм) фотоэффектли ($\lambda = 480$ нм) фотоэлементлар ишлатилади. Икки цезийли ташки фотоэффектли ($\lambda = 480$ нм) фотоэлементлар ишлатилади. Икки ёруғлик дастасининг жадаллигини тешикли диафрагма ёрдамида тенглаштиришга асосланган дифференциал фотоэлектрик асбоблар ўзининг аниқлиги билан ажралиб туради.

XIII.12-расмда асбобнинг принцинал схемаси тасвирланган. Ёруғлик нурлари лампадан (L) кўзгуларга (Z_1 ва Z_2) тушади. Кўзгулардан қайтиб, ёруғлик филтърлари (C_1 ва C_2), кюветалар (A_1 ва A_2), диафрагмалар (D_1 ва D_2) дан ўтади ва фотоэлементлар (Φ_1 ва Φ_2) га тушади. Фотоэлементлар гальванометр (Γ) билан кўприк схемаси бўйича уланади. Фотоэлементларга тушаётган ёруғлик нурларининг жадаллиги тенг бўлганда гальванометр нолини кўрсатади. Диафрагмадаги тешик кенглиги барабани (схемада кўрсатилмаган) айлантириш билан ўзгартирилади ва шу орқали фотоэлементга тушаётган ёруғлик окимининг катталиги ўзгартирилади.

Текширилаётган эритмални кювета A_2 ни ўнг тарафдаги ёруғлик окимига (D_2 диафрагма тешиги тўлиқ очилади), эритувчи солинган кювета (A_1) эса чап тарафга жойлаштирилади. Эритма ёруғлик ютиши туфайли фотоэлемент (Φ_2) га тушаётган ёруғлик дастасининг жадаллиги Φ_1 никидан камроқ бўлади ва гальванометрнинг кўрсатиши ўзгаради. Диафрагма (D_1) даги тешикнинг кичиклаштирилиши Φ_1 фотоэлементга тушаётган ёруғлик дастасини кучсизлантиради. Эритманинг оптик зичлиги (D) барабандан топилади.

Ёруғлик филтърини танлашда факатгина текширилаётган модданинг ютиш кобилиятини эмас, балки ёруғлик филтърини ва фотоэлементнинг спектрал характеристикаларини ҳам назарда тутиш керак. Тажрибада буни ҳисобга олиш ёруғлик филтърини танлашдан иборатдир. Бунда бир хил шаронларда текширилаётган эритманинг оптик зичлиги энг катта кийматга эга бўлиши керак. Тажриба учун ушбу филтър олинади, концентрация ва қаватнинг каллигини ўзгартириш орқали оптик зичликнинг 0,3—0,8 оралигида бўлишига эришилади.

Ишнинг бажарилиши

рН киймати 0,2—0,4 оралигида ўзгарадиган бир катор буфер эритмалар тайёрланади. 6—7 та қолбачага буфер эритмалардан 20 см³ ҳажмда ва бир хил миқдорда (0,2—0,5 см³) индикатор қуйилади. Сўнгра аралаштирилади ва мувозанат қарор топгунга қадар 10—15 минут тинч қолдирилади. Ўртача таркибли аралашмалардан бирини кюветага қуйилади ва оптик зичлик максимал кийматга эга бўлган ёруғлик филтърини танланади. Кейин танланган филтър ёрдамида қолган

XIII.12-расм. Фотоэлектрик колориметр схемаси:

L — лампа; Z_1 ва Z_2 — кўзгулар; C_1 ва C_2 — нур филтърлари; A_1 ва A_2 — кюветалар; D_1 ва D_2 — диафрагмалар; Φ_1 ва Φ_2 — фотоэлементлар; Γ — гальванометр.

холда қиладиган) тасодифий ҳаракатлари натижасидир. Заррачларнинг тасодифий ҳаракати (броун ҳаракати) концентрацияларнинг макроскопик градиентлари бўлмаган бир компонентли системаларда ҳам содир бўлади. Бир компонентли системаларда броун ҳаракати макроскопик окимни келтириб чиқармайди. Ҳолда заррачаларнинг ўз-ўзини диффузиялаши ҳақида гапирмади.

Икки ёки кўп компонентли системалардаги заррачаларнинг тасодифий ҳаракатлари уларнинг кимёвий потенциали катта бўлган соҳадан кичигига ташилишига сабаб бўлади. Кимёвий потенциалнинг ўзгаришини фақат мувозанатдан мувозанатга ўтаётгандагина ўлчаш мумкин. Шунинг учун кимёвий потенциалнинг градиентига псевдокуч сифатида, микроскопик тасодифий ҳодисаларнинг макроскопик эквиваленти сифатида қараш лозим. Коэффициентининг маъноси 231-бетда тушунтирилган.

Диффузия туфайли ташиш содир бўлаётганида ҳаракатланган заррачаларга ташиш кучлар таъсир этмайди (электронларнинг таъсирида зарядланган заррачаларнинг ташилишидан фарқли ўларок).

Шундай қилиб, ўтказувчанлик окимида катион ва анионлар турли йўналишларда, диффузия окимида эса фақат биргина йўналишда ҳаракат қилади деган тушунча икки компонентли системалардаги диффузия жараёнига қўлланилганидагина тўғри экан.

II. Иссикликнинг ташилиши ташки муҳитдан ажратилган (изоляцияланган) системанинг ҳамма фазаларида ҳарорат тенглашгунча давр этади. Модданинг ўз-ўзидан ташилишида кимёвий потенциалларнинг тенглигига эришилади, аммо ҳар қандай компонентнинг ҳамма фазаларидаги концентрацияларнинг тенглигига эришилмайди.

Иссикликнинг ташилиши тугагандан сўнг ҳамма фазаларда бир хил ҳароратда бўлганида энтальпиянинг ўзгаришлари турлича бўлишини кўрсатиш мумкин.

XIV боб. ЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАРИНИНГ ЭЛЕКТР ҲАВАЛАШУВЧИЛИГИ

Электродлар эритмада ионларга диссоциланувчи моддалардир. Ионлар электр майдон таъсирида йўналган ҳаракатда бўлиб, зарядларни ташиб ўтади. Электродларнинг электр ўтказувчанлиги тоза эритувчининг электр ўтказувчанлигидан анча катта бўлади.

Биринчи тур ўтказгичларда, яъни металлларда, электр токи электронларнинг манфий кутбдан мусбат кутбга ўтказгич бўйлаб йўналган ҳаракати натижасида ташиб ўтилади. Иккинчи тур ўтказгичлар — электродларнинг эритмаларида эса, электр токи ионларнинг ҳаракати туфайли ташиб ўтилади. Анионлар электр майдон таъсирида мусбат зарядланган электродга — анодга, катионлар

эса манфий зарядланган электродга — катодга томон ҳаракат қиладилар.

Электродларни кучли ва кучсиз электродларга бўлиш мумкин. Заррачалари орасидаги боғлар электростатик табиатга эга бўлган туз кристалларини кучли электродлар ва ковалент боғлар билан боғланган моддалар (органик ва бир хил минерал кислоталар, ишқорлар)ни кучсиз электродлар дейилади. Электродларнинг эритмадаги диссоциланиш даражаси унинг табиатига, концентрациясига ва эритувчининг табиатига боғлиқ.

Катта диэлектрик ўтказувчанликка эга бўлган эритувчиларда (масалан, сув) тўлиқ диссоциланган моддалар, диэлектрик ўтказувчанлиги кичик бўлган эритувчиларда диссоциланишга учрамаслиги мумкин. Электродларнинг диссоциланиш даражаси катта ёки кичик бўлишидан қатъи назар, эритманинг электронейтраллиги сақланади, яъни эритмадаги мусбат ва манфий зарядларнинг сони бир-бирига тенг бўлади. Агар $A_{v+} B_{v-}$ электродларнинг $z+$ валентликка эга бўлган $v+$ катионларига ва $z-$ валентликка эга бўлган $v-$ анионларига диссоциланган ($A_{v+} B_{v-} = v+ A^{z+} + v- B^{z-}$), эритма электронейтрал бўлгани сабабли $v+z+ = v-z-$ бўлади. Айтилган гаплар ионлар сонини уларнинг концентрациясига алмаштирилганда ҳам тўғри бўлади.

XIV.1. СОЛИШТИРМА ЭЛЕКТР ҲАВАЛАШУВЧИЛИК

Электр токини ўтказиш қобилияти қаршилик ёки электр ўтказувчанликлар билан тавсифланади. Ҳар қандай ўтказгичнинг қаршилиги унинг узунлиги l га тўғри пропорционал ва юзаси s га тесқари пропорционалдир:

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

бу ерда ρ — солиштира қаршилик бўлиб, ўтказгичнинг узунлиги ва юзаси бир бирликка тенг бўлганида R га тенг бўлади.

Электр ўтказувчанлик қаршиликка тесқари бўлган катталикдир:

$$\omega = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l} = \kappa \frac{S}{l} \tag{XIV.1}$$

Электр ўтказувчанлик ω сименсларда ўлчанади ($1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$).

Солиштира қаршиликка ρ тесқари бўлган катталикка солиштира электр ўтказувчанлик κ дейилади, у юзаси 1 см^2 бўлган ва 1 см масофада жойлаштирилган иккита параллел электрод орасидаги 1 см^3 ҳажмдаги эритманинг электр ўтказувчанлигига тенг бўлади:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \text{ ёки См} \cdot \text{см}^{-1}\text{)}$$

Ом қонунига биноан ўтказгичдан ўтаётган токни қуйидагича ифодалаш мумкин:

ва бу ҳолда

$$I = \frac{U}{R} = U\omega = U\kappa \frac{s}{l}$$

$$\frac{I}{s} = j = \kappa \frac{U}{l}$$

(XIV.2)

бу ерда $j = I/s$ ток зичлиги (A/cm^2), U/l — майдон кучланганлиги (V/cm).

Электр майдон кучи таъсир қилгунича эритмадаги ионлар хаотик (тартибсиз) иссиқлик ҳаракати ҳолатида бўладилар. Майдон таъсирида ионлар ҳаракати йўналган ҳолатга келади. Бу ҳаракатнинг тезлиги майдон кучланганлигига пропорционал бўлади: $v_{\text{йўналган}} = u \cdot U/l$, бу ерда u — ионнинг электр ҳаракатчанлиги дейилади ва u майдон кучланганлиги бир бирликка тенг бўлганидаги ионнинг ҳаракат тезлигига тенгдир.

Катион ва анионлар ташиб ўтаётган ток зичлиги уларнинг зарядига z , концентрациясига c (моль/ cm^3) ва йўналган ҳаракат тезлигига $u \cdot U/l$ пропорционалдир.

$$i_+ = z_+ c_+ u_+ \frac{U}{l}$$

(XIV.3)

$$i_- = z_- c_- v_- \frac{U}{l}$$

(XIV.4)

бу ерда F — Фарадей сони, u_+ ва v_- — катион ва анионларнинг ҳаракатчанлиги.

Икки хил ишорадаги ионларнинг умумий зичлиги ($z_+ c_+ = z_- c_- = z c$, бўлгани учун)

$$i = i_+ + i_- = z c \frac{U}{l} F (u_+ + v_-)$$

(XIV.5)

га тенг бўлади.

(XIV.2) ва (XIV.5) тенгламаларни солиштириб, эритманинг солиштирама электр ўтказувчанлигини келтириб чиқарамиз:

$$\kappa = z c F (u_+ + v_-)$$

(XIV.6)

Кучли электролитлар эритмаларда тўлиқ диссоциланади (агар концентрация жуда юқори бўлмаса), шунинг учун ҳар қайси ишорали ионларнинг концентрациясини электролитнинг эритмадаги концентрацияси c (моляр) орқали ифодалашимиз мумкин:

$$c_i = v_i c / 1000$$

бу ерда v_i — электролит молекуласидаги айни ишорали ионлар сони. Демак,

$$\kappa = z v_i c F (u_+ + v_-) / 1000 = z c F (u_+ + v_-) / 1000,$$

(XIV.7)

бу ерда $z v_i = z - 1$ мольдаги г-эқв лар сони. (XIV.7) тенгламадан шундай хулоса чиқариш мумкин: кучли электролитнинг солиштирама электр ўтказувчанлиги электролитнинг концентрациясига ва ионларнинг ҳаракатчанлигига боғлиқ.

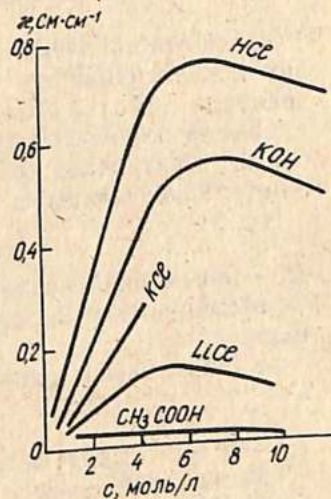
Концентрация ортиши билан ионлар ўртасидаги электростатик таъсирлар натижасида уларнинг ҳаракатчанлиги пасаяди. Бу таъсирлар солиштирама электр ўтказувчанликнинг концентрациясига боғлиқлик графигида максимумларнинг пайдо бўлишига олиб келади (XIV.1-расм). Кичик концентрацияда ионлар орасидаги масофа катта бўлади, электростатик таъсирлар кучсизлашиши ва концентрация ортиши билан солиштирама электр ўтказувчанликнинг қиймати ортади. Концентрацияси янада кўпайтирилганда ионлараро таъсир кучаяди ва унинг ҳаракатчанлиги концентрация ортиши билан камайиб боради.

Кучсиз электролитларни кутбли (диэлектрик ўтказувчанлиги катта бўлган) эритувчиларда эритилганида ҳам молекулаларнинг бир қисми диссоциланишга учрамайди. Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражаси (ионларга ажралган молекулаларнинг эритилган молекулаларнинг умумий сонига нисбат) концентрацияга боғлиқдир. Концентрацияси $\alpha \rightarrow 1$ ларда $\alpha \ll 1$ бўлади ва концентрация $c \rightarrow 0$ интилганда $\alpha \rightarrow 1$.

(XIV.6) тенгламадаги c_i ўрнига унинг $c_i = \alpha v_i c / 1000$ қиймати кўйсақ, кучсиз электролитлар учун солиштирама электр ўтказувчанлик тенгламасини келтириб чиқарамиз:

$$\kappa = z v_i \frac{\alpha c F (u_+ + v_-)}{1000} = z \frac{\alpha c F (u_+ + v_-)}{1000} \quad (XIV.8)$$

Кучсиз электролит эритмаларида ионларнинг концентрацияси кам, орасидаги масофа эса катта бўлганлиги сабабли ионлараро электростатик таъсир бўлмайди. Шунинг учун ионларнинг ҳаракатчанлиги эритманинг концентрациясига кучсиз электролитларнинг солиштирама электр ўтказувчанлиги $\alpha \cdot c$ кўпайтмасига боғлиқ. Эритманинг концентрацияси унчалик катта бўлмаганда концентрация ортиб бориши билан αc нинг қийматлари кўпаяди ва солиштирама электр ўтказувчанлиги ортади. Лекин юқори концентрацияларда бу кўпайтма камайди ва шу сабабли кучсиз электролитларнинг солиштирама электр ўтказувчанлиги, худди



XIV.1-расм. Кучли ва кучсиз электролитлар солиштирама электр ўтказувчанлигининг электролит концентрациясига боғлиқлиги.

кучли электролитлардаги каби, максимал қийматга етгандан сўнг камаяди (XIV.1-расм).

XIV.2. МОЛЯР ВА ЭКВИВАЛЕНТ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИКЛАР

Солиштирма электр ўтказувчанликнинг 1 см^3 хажмли электролит концентрациясига нисбати моляр электр ўтказувчанлик дейилади. Моляр электр ўтказувчанлик бир-биридан 1 см масофада параллел ҳолатда жойлашган ва $1000/\text{с}$ см^2 юзага эга бўлган электродлар орасидаги 1 моль электролит тутган эритманинг ўтказувчанлигига тенг бўлади:

$$\mu = 1000 \kappa / \text{с} \quad (\text{XIV.9})$$

(с — эритманинг молярлиги).

Моляр электр ўтказувчанлик $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ларда ифодаланади.

Кўпинча эквивалент электр ўтказувчанликдан фойдаланилади.

$$\lambda = 1000 \kappa / \text{с}' \quad (\text{XIV.10})$$

(с' — г-эқв/л лардаги концентрация).

Эквивалент электр ўтказувчанлик $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-эқв}^{-1}$ ларда ўлчанади. с ва с' концентрациялар $\text{с}' = z\text{с}$ тенглама билан боғланганлиги туфайли (бу ерда z — 1 мольдаги г-эқв лар сони):

$$\mu = z\lambda \quad (\text{XIV.11})$$

(XIV.9), (XIV.10) ва (XIV.7) тенгламалардан кучли электролитларнинг моляр ва эквивалент электр ўтказувчанликларининг ифодаларини оламиз:

$$\mu = zF(u_+ + v_-) \quad (\text{XIV.12})$$

$$\lambda = F(u_+ + v_-) = Fu_+ + Fv_- = \lambda_+ + \lambda_- \quad (\text{XIV.13})$$

$Fu_+ = \lambda_+$ ва $Fv_- = \lambda_-$ кўпайтмаларини катион ва анионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликлари дейилади (айрим муаллифлар ионларнинг ҳаракатчанлиги дейишади).

Ионнинг валентлигига кўпайтирилган эквивалент электр ўтказувчанлик ион электр ўтказувчанлигига тенгдир:

$$\mu_+ = z_+ \lambda_+, \quad \mu_- = z_- \lambda_-$$

Моляр электр ўтказувчанликни ионлар электр ўтказувчанлигининг йиғиндиси сифатида ифодалаш мумкин:

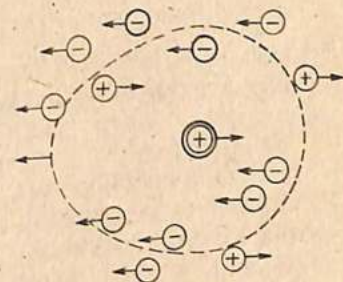
$$\mu = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (\text{XIV.14})$$

Кучли электролитлар сувли эритмаларининг эквивалент электр ўтказувчанлигини концентрацияга боғлиқлиги ионлар орасидаги масофага боғлиқ бўлган ионлараро таъсир кучлари билан аниқланади. Сольватланган ионлар электростатик эритмасида иссиқлик ҳаракатида бўлади ва уларнинг жойлашиши кристаллдаги нисбатан тартибсиз бўлади. Ионлар орасида электростатик кучлар бўлгани сабабли, ҳаттоки суюлтирилган эритмаларда ҳам уларнинг тақсимланиши тасодифий бўлиши мумкин эмас. Турлича

зарядланган ионларнинг тортилиши ва бир хил зарядланган ионларнинг итарилиши ҳар бир мусбат ионнинг яқинида ортикча микдорда манфий ионларнинг (ва аксинча) жойлашишига олиб келади. Ҳар бир ион ион атмосфераси билан ўралган бўлиб, унинг заряди марказий ионнинг зарядига тенг ва карама-карши бўлади (XIV.2-расм). Ион атмосферасининг бўлиши электростатик майдонда ҳаракат қилаётган ионларнинг ўзаро тормозланишига олиб келади.

Ион атмосферасининг ионга карама-карши томонга ҳаракати электрофоретик (ёки катофоретик) тормозланишни келтириб чиқаради. Агар фақат марказий ион ҳаракатланганида (ҳар қандай ион марказий ион сифатида олиниши мумкин) эди, бу ҳаракатга нисбатан бўладиган қаршилик ҳаракатланаётган ионнинг сольват кавати ва атрофидаги суюқлик (эритувчи) орасидаги ишқаланиш билан белгиланар эди. Лекин атрофдаги суюқлик ҳаракатсиз бўлмайди, унга ион атмосферасининг ҳаракати таъсир қилади. Шундай қилиб, суюқликнинг қарши оқими яратилади, у эса ионнинг ҳаракатини тормозловчи ишқаланиш кучини кўпайтиради.

Ҳар қандай ион ҳаракатланаётганда унинг ион атмосферасининг сферик симметрияси бузилади. Ҳаракатланаётган ион атрофидаги мавжуд ион атмосферасининг тарқалиши ва янги атмосферанинг ҳосил бўлиши бир онда содир бўлмайди, унинг тикланиши учун релаксация вақти деб аталувчи қандайдир вақт талаб қилинади. Натижада ион ҳаракат қилаётганда унинг олдида ион атмосфераси тарқалиши ва янги атмосферанинг ҳосил бўлиши учун релаксация вақти деб аталувчи қандайдир вақт талаб қилинади. Натижада ион ҳаракат қилаётганда унинг олдида ион атмосфераси тарқалиши ва янги атмосферанинг ҳосил бўлиши учун релаксация вақти деб аталувчи қандайдир вақт талаб қилинади.



XIV. 2-расм. Марказий ион ва ион атмосферасининг электр майдонидаги ҳаракати.

ташқил топишга, оқасида эса тўла бузилишга улгурмайди, шу сабабли ҳаракатланаётган ионнинг олдидаги карама-карши заряднинг зичлиги бир оз камроқ, оқасида эса юқорроқ бўлади. Ион орасидаги карама-карши зарядларнинг маълум даражаси ортикча бўлиши релаксацион тормозланишга олиб келади.

Эритманинг концентрацияси қанчалик юқори бўлса, ионлар ҳаракатчанлигини камайтурувчи ва бунинг оқибатида, электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлигини ҳам камайтурувчи, бундай эффект шунчалик аҳамиятли бўлади.

Дебай ва Хюккелнинг электролит эритмалари тузилишининг электростатик модели асосида қилган назарий ҳисоблари суюлтирилган эритмаларда ($\text{с}' < 1 \cdot 10^{-2}$ г-эқв/л), ионларнинг ўзаро тормозланиши сабабли, электр ўтказувчанликнинг камайиши концентрациянинг квадрат илдизига пропорционаллигини кўрсатади. Бундай эритмаларда λ (ва μ) нинг $\sqrt{\text{с}'}$ га боғлиқлиги

тўғри чизик билан ифодаланади. Бу боғланишни ифодаловчи тенглама $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{c'}$ кўринишга эга, бу ерда a — эритувчи табиатига, диэлектрик синдирувчанлигига, ковушқоклигига, электролит табиатига ва хароратга боғлиқ бўлган ўзгармас сон. Чексиз суюлтирилган электролит эритмаларида ($c' \rightarrow 0$) ионлараро таъсир йўқолади ва эквивалент электр ўтказувчанлик чегара қийматига интилади: $\lambda \rightarrow \lambda_0$. (XIV.13) ва (XIV.14) тенгламаларни

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}; \mu_0 = \nu_+ \mu_{0,+} + \nu_- \mu_{0,-} \quad (\text{XIV.15})$$

кўринишда ёзиш мумкин.

Бу тенглама ионлар харакатининг боғланмаганлиги хакидаги Кольрауш конунини ифодалайди.

$\lambda_0 c' \rightarrow 0$ бўлгандаги чегара электр ўтказувчанлик бўлса ҳам, у эритувчининг электр ўтказувчанлиги билан айнан бир эмаслигини таъкидлаймиз.

Электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлигининг c' ва $\sqrt{c'}$ ларга боғлиқлик графиклари XIV.3- расмда келтирилган. Кучли электролитлар концентрланган эритмаларда ҳам юқори эквивалент электр ўтказувчанликка эга.

Концентрация ортиши билан λ нинг қийматлари ионлар харакатчанлигининг камайишига боғлиқ равишда камаяди.

Кучли электролитлар эквивалент электр ўтказувчанлиги λ нинг унинг чегара қиймати λ_0 га нисбатини электр ўтказувчанлик коэффициенти деб аталади:

$$f_\lambda = \lambda / \lambda_0 \quad (\text{XIV.16})$$

Кучсиз электролитлар эритмаларида ионлараро таъсирлар кучсиз бўлади ва хар қандай концентрацияда ионлар бири-бирдан эркин харакатланади, яъни (XIV.8) тенгламадаги $F(u_+ + v_-) = F(u_{0,+} + v_{0,-})$ ни λ га [ва $zF(u_+ + v_-)$ ни μ_0 га] алмаштириш мумкин. Унда кучсиз электролитлар электр ўтказувчанлигининг ифодаси

$$\kappa = z a c \lambda_0 / 1000 = \lambda c \mu_0 / 1000$$

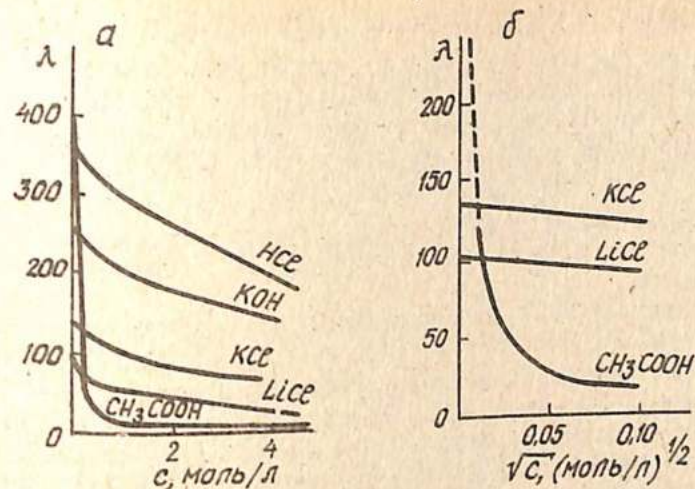
кўринишни олади. Бу тенгламани (XIV.9) ва (XIV.10) тенгламалар билан солиштирсак,

$$\mu = \alpha \mu_0 \text{ ва } \lambda = \alpha \lambda_0$$

ни беради.

Демак, кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражасини нисбатлардан топиш мумкин. (XIV.17)

$$\alpha = \lambda / \lambda_0 \text{ ва } \alpha = \mu / \mu_0$$



XIV.3- расм. Электр ўтказувчанлик λ нинг c (а) ва \sqrt{c} (б) га боғлиқлиги.

Кучсиз электролитларнинг эквивалент (ва моляр) электр ўтказувчанликлари, худди кучли электролитлар каби, концентрация ортиши билан камаяди, лекин бунинг сабаби кўрсатилишича, даражасининг камайишидир. XIV.3, а- расмда кўрсатилган кучсиз электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги кучсиз электролитларда ҳам жуда кичик ва чексиз суюлтирилган эритмаларда ҳам кескин ортади ва $c' \rightarrow 0$ да чегара ришга яқинлашган сари кескин ортади ва $\sqrt{c'}$ га боғланиши чизикли эмас, лекин кийматга эришади. λ нинг $\sqrt{c'}$ га боғланиши чизикли эмас, лекин кичик концентрацияларда λ нинг $\sqrt{ac'}$ га боғланиши чизикли.

XIV.3. ЭКВИВАЛЕНТ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИКНИНГ ЧЕГАРА ҚИЙМАТИНИ АНИҚЛАШ

Кучли электролитлар эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қийматини $\lambda = f(\sqrt{c'})$ бўйича олинган тажриба натижаларини $c' \rightarrow 0$ га экстраполяция қилиб топса бўлади (XIV.3, б- расм). Кучсиз электролитларга бу усулни қўллаб бўлмайди. Кучсиз электролитларнинг λ_0 ни аниқлаш асосида ионлар харакатчанлигининг боғланмаганлиги конунини ётади. Бу конун электролит таркибидаги ионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликларининг йиғиндисини топишга имкон яратади. λ_0 ни топишнинг бу усулини кучли электролитларга ҳам қўлласа бўлади. Ионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликлари t_+ ва t_- ташиш сонлари ёрдамида топилади (XV боб):

$$\lambda_+ = t_+ \lambda; \lambda_- = t_- \lambda$$

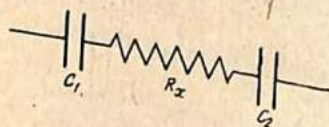
Бундан

$$R_1/R_2 = AC/CB = l_1/l_2 \text{ ва } R_x = R_M \cdot l_2/l_1 \quad (\text{XIV.18})$$

келиб чиқади.

Электролиз жараёнларининг содир бўлмаслиги ва электродларнинг кутбланмаслиги мақсадида ўлчашлар учун юкори частотали ток ишлатилади. Бундай ток товуш частотаси генератори (масалан, ГЗ — 105) ёрдамида олинади. Ноль-асбоб (индикатор) сифатида кўприкнинг диагоналига осциллографни (масалан, Н-3013) ёки ўзгарувчан ток гальванометрини улаш мумкин.

Ўзгарувчан ток кўпригидаги С да Д нукталарида потенциалларнинг тўла тенглигига эришиб бўлмайди, чунки ўзгарувчан ток занжирида актив Ом қаршилиги R дан ташқари, реактив қаршилик R_{CL} ҳам мавжуд. Реактив қаршилик сиғим $1/i\omega C$ ва индуктив $i\omega L$ қаршиликлардан иборат, бу ерда ω — ўзгарувчан ток частотаси; C — сиғим; L — индуктивлик; $i = \sqrt{-1}$ — ток ва кучланиш орасида фазалар 90° га силжишига мос келувчи оператор. Тармоқнинг тўла қаршилиги (импеданс) $Z = R + R_{CL}$. Бу ҳолда мувозанат қаршиликлари нисбати билан эмас, балки импеданслар нисбати $Z_m/Z_x = Z_1/Z_2$ билан аниқланади. С ва Д нукталарда потенциалларнинг тўла тенглигига эришиш учун ўлчов контурининг алоҳида тармоқларидаги реактив қаршиликларни йўқотиш лозим. Бунинг учун улаш симларини калта олиб, контактларни яхшилаб тозалаб пайвандлаш керак, кўприк тармоқларини экранлаш ва экранини ерга улаш керак. Аммо бу чораларнинг ҳаммаси электр ячейкасининг сиғим қаршилигини йўқотмайди.



XIV. 6- расм. Электр ўтказувчанликни ўлчаш учун мўлжалланган идишга эквивалент бўлган электр схемаси:

R_x — Ом қаршилиги; C_1 ва C_2 — сиғимлар

Эритмада жойлашган икки электроддан иборат система куйидаги эквивалент электр схемаси орқали ифодаланиши мумкин (XIV. 6- расм), бу ерда R_x — Ом қаршилиги (унинг қиймати аниқланади), C_1 ва C_2 — электрод — электролит чегара сиртидаги сиғимлар, демак, импеданс

$$Z_x = R_x + 1/i\omega C_1 + 1/i\omega C_2$$

га тенг бўлади.

R_M , R_1 , R_2 Ом қаршиликларидир, шунинг учун импеданслар муносабатига куйидаги кўринишни бериш мумкин:

$$\frac{R_M}{R_x + 1/i\omega C_1 + 1/i\omega C_2} = \frac{R_1}{R_2}$$

Одатда $R_x > 1/i\omega C_1 + 1/i\omega C_2$, шунинг учун $Z_x = R_x$ ва ҳисоблашлар учун

$$R_x = R_M \cdot R_2/R_1 = R_M \cdot l_2/l_1$$

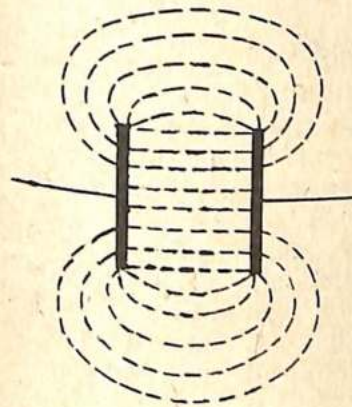
тенгламадан фойдаланса бўлади.

Сиғимга боғлиқ қаршилиқнинг мавжудлиги СД диагоналидаги ток кучини нолга тенглаштириш имкониятини бермайди. Шунинг учун С контактнинг ток кучи энг кичик қийматга эга бўлган ҳолатини топиш керак. Бу эса осциллограф экранидаги синусоида-нинг амплитудаси энг кичик бўлган ҳолатга жавоб беради.

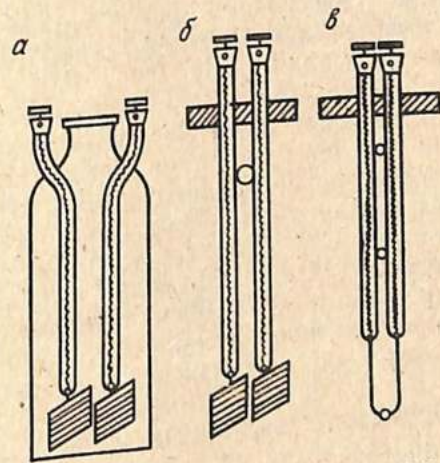
Аниқ ўлчашларда сиғимга боғлиқ бўлган қаршилик қўшимча конденсатор, 6-ўзгармас қаршилик тармоғига уланган ўзгарувчан сиғим ёрдамида компенсацияланади (XIV.5- расм).

XIV.6. ИШЛАРНИНГ БАЖАРИЛИШИ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИКНИ ЎЛЧАШ

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш учун мустаҳкам қилиб ўрнатилган платина электродли идишлар (XIV.7- расм), ёки фақат идишга иш вақтида тушириладиган электродлар ишлатилади.



XIV. 8- расм. Электродлар орасидан ток ўтаётганда майдон кучларининг йўналиши.



XIV. 7- расм. Электр ўтказувчанликни ўлчайдиган электродлар:

а — маҳкамланган платина электродлари бўлган идиш; б ва в — идишга тушириладиган электродлар.

Аниқ ва қайта ўлчаганда бир хил натижалар олиш мақсадида электродлар платиналанади (электролитик усулда уларнинг сиртига платина юритилади, Гилова). Электродларнинг қиймати-ва улар орасидаги масофани ўлчанаётган қаршилиқнинг қиймати-га қараб танланади. Қаршилик қанчалик катта бўлса (соғалиштирма электр ўтказувчанлик кичик), электродларнинг сирт юзаси шунчалик катта ва улар орасидаги масофа шунчалик кичик бўлиши керак.

Электр токини факат 1 см^2 юзага эга бўлган ва 1 см масофадаги икки электродлар орасидаги ионлар ўтказуви деб фарз қилганимизда ўлчанган электр ўтказувчанлик солиштирма электр ўтказувчанлик бўлади. Лекин аслида электрод орасидаги ионларнинг эмас, балки атрофдаги ионлар ҳам электр токини ўтказишда қатнашади (XIV.8-расм). Шунинг учун $l=1 \text{ см}$ ва $s=1 \text{ см}^2$ бўлган тақдирда ҳам электр ўтказувчанлик ω солиштирма электр ўтказувчанликка тенг бўлмайди, фақат унга пропорционал бўлади:

$$\kappa = k\omega = k/R$$

(XIV.19)

Пропорционаллик коэффициенти k ни *идиш доимийси* дейилади, унинг киймати l/s нисбатга боғлиқ бўлади [(XIV.1) тенгламага қаранг].

Идиш доимийсини топиш учун солиштирма электр ўтказувчанлиги аниқ бўлган стандарт электролит эритмаларнинг бир неча концентрациядаги қаршиликлари ўлчанади (кўпинча KCl ёки NaCl XIII илова).

Идиш доимийси эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчашдан олдин аниқланади.

Идиш доимийсини топиш ва электр ўтказувчанликни ўлчаш учун эритмаларни кетма-кет суюлтириш усули билан тайёрлаш керак. Масалан, 0,1; 0,05; 0,01; 0,001 M концентрацияли эритмаларни ўлчаш учун энг концентранган, яъни 0,1 M эритма тайёрлаб олиш керак ва уни суюлтириб, кейинги концентрацияларни келтириб чиқариш керак. Бу усул билан тайёрланган эритмалар концентрацияларидаги хатолик камрок бўлади.

Ўлчашлар учун мўлжалланган идишни дистилланган сувда, кейин эса 2—3 марта ўрганилаётган эритма билан чайиб юборилади. Идишга эритмани шундай миқдорда солиш керакки, бунда унинг сатхи 3—5 мм га электроддан юқорида бўлсин. Хамма ўлчашларда идишга бир хил хажмдаги эритма (пипетка ёрдамида) солиш керак. Эритма солинган идишни термостатга жойлаштириб, 10—15 минути кутилади.

Эритма солинган идиш ўлчаш схемасига уланади ва ҳаракатчан контактни реохорднинг ўртасига қўйиб, магазин қаршилик киймати эришилади. Бу шароитда (XIV.8) тенгламадан R_m қаршилик эритманинг қаршилигига тенг бўлади. $R_m = R_x$, чунки $l_2/l_1 = 1$ бўлади (кучли электролитларнинг 0,1 н эритмалари учун R_x бир неча ўн Ом га эга бўлади). Кейин R_m нинг кийматини 10—15% га камайтириб, ҳаракатчан контакт ёрдамида СД диагоналидаги ток кучи жуда кичик бўлган ҳолат топилади. Худди шундай ўлчаш R_m қаршиликни 10—15% кўпайтириб ҳам қайтарилади. Электр ўтказувчанликни ҳисоблаш учун R_x нинг ҳисобланган кийматларининг ўртачаси олинади.

Бундай ўлчашларда елкаларнинг нисбати l_2/l_1 бирдан тахминан 20% гача фарқ қилади ва тажриба хатосининг кам бўлиши

таъминланади. Агар эритма концентрацияси жуда кичик бўлса, ҳаракатчан контактни силжитганимизда энг кичик ток кучи линейка кўрсатишининг бирор-бир оралиғида кузатилади. Бу ҳолда шу оралиқнинг чегаралари топилади ва ҳисоб учун унинг ўртача киймати олинади. Идиш доимийсини билган ҳолда (XIV.19) тенгламадан хохлаган эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлигини ҳисоблашимиз мумкин. Эритманинг концентрацияси жуда кичик бўлганда сувнинг электр ўтказувчанлиги электролитники билан солиштирарли бўлиб қолади.

Кварц ёки кумуш идишларида CO_2 дан холи сақланаётган тозаланган сувнинг 25°C даги солиштирма электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 6,33 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. CO_2 нинг эриши ва шишанинг ишқорлашиши туфайли лабораториядаги сувнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ га тенг. Электролитнинг солиштирма электр ўтказувчанлигини топиш учун эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлигидан сувнинг электр ўтказувчанлигини айириб ташлаш керак: $\kappa = \kappa_{\text{эритма}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$. Сувнинг солиштирма электр ўтказувчанлигини аниқлаш учун қаршиликлар магазинига $R_m = 100000 \text{ Ом}$ ни киритилади ва С контактнинг ўртача кийматини, юқорида айтгандек, топамиз. Сувнинг электр ўтказувчанлиги $10^{-3} - 10^{-4} \text{ г-экв/л}$ концентрацияли кучли электролит электр ўтказувчанлигининг $\sim 10\%$ ини ташкил қилиши мумкин. $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ ни топишдаги ноаниқлик 25% гача етиши мумкин.

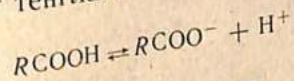
Кучли электролитнинг λ ва f_λ ларини аниқлаш

Концентрациялар 0,1 дан 0,0001 г-экв/л гача камайгандаги электролит эритмаларининг электр ўтказувчанликлари ўлчанади. (XIV.19) ва (XIV.10) тенгламалардан электролитнинг солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанликлари топилади (сувнинг электр ўтказувчанлиги концентрация $c = 0,001 \text{ г-экв/л}$ дан кам бўлганда ҳисобга олинади).

$\lambda = f(\sqrt{c})$ графигидан λ_0 топилади (ординатадаги кесма). Шундан сўнг (XIV.16) тенглама бўйича f_λ нинг хамма концентрацияларидаги кийматлари ҳисобланади.

Кучсиз электролитнинг диссоциланиш константасини аниқлаш

Массалар таъсири қонуни ва бир асосли кислотанинг диссоциланиш реакциясининг тенгламаси



асосида диссоциланиш константаси $K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]}$ кўринишга эга бўлади. Агар диссоциланиш даражаси α га тенг бўлса, кислотанинг моль/л концентрацияли эритмасидаги катион ва анионларнинг концентра-

циялари αc бўлади ва диссоциланмаган кислота $(1-\alpha)c$ ни ташкил қилади. Шунинг учун

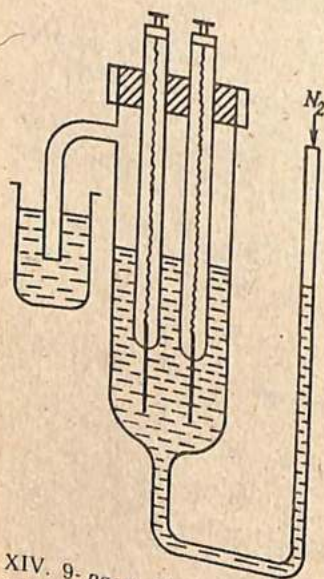
$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = c\alpha^2(1-\alpha) \quad (\text{XIV.20})$$

Агар $\alpha \ll 1$ бўлса (масалан, $\alpha < 0,01$), $K_{\text{дис}} \approx c\alpha^2$ деб ёзишимиз мумкин.

Диссоциланишнинг ҳисоблаб топилган амалий константаси $K_{\text{дис}}$ концентрацияга боғлиқ. Ион ва молекулаларнинг активликлари оркали ифодаланган (42-бет) диссоциланиш термодинамик константаси концентрацияга боғлиқ бўлмайди:

$$K_{a(\text{дис})} = a_{\text{H}^+} a_{\text{RCOO}^-} / a_{\text{RCOOH}} = \alpha^2 c_{\pm}^2 / (1-\alpha)$$

Диссоциланиш константасини топиш учун концентрациялари 0,5 дан 0,001 г-экв/л гача камайиб бориши тартибида бир неча кучсиз электролит эритмаларининг электр ўтказувчанлигини ўлчаймиз. Солиштирма электр ўтказувчанлик (XIV.19) ва эквивалент электр ўтказувчанлик (XIV.10), диссоциланиш даражаси (XIV.17) ва диссоциланиш константаси (XIV.20) тенгламалар оркали ҳисобланади. Эритмалар чексиз суюлтирилганида электр ўтказувчанлик λ_0 ни (XIV.15) тенглама ёрдамида топамиз. Ионларнинг электр ўтказувчанлиги XIV иловадан олинади.



XIV. 9-расм. Қийин эрувчан тузларнинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш учун мўлжалланган идиш.

Қийин эрувчан тузнинг эрувчанлиги ва эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш

Қийин эрувчан туз ионлари активликларининг кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмаси деб аталади. Эритмада бегона тузлар йўқ бўлган тақдирда, активликлар кўпайтмасини концентрациялар кўпайтмасига алмаштира бўлади. Шунинг учун $M_{\text{т}}^+ A_{\text{т}}^-$ туз учун эрувчанлик кўпайтмасини

$$L = a_{\text{M}}^+ \cdot a_{\text{A}}^- = c_{\text{M}}^+ \cdot c_{\text{A}}^-$$

деб ёзиш мумкин.

Қийин эрувчан тузнинг эрувчанлик кўпайтмасини электр ўтказувчанлик оркали топиш учун бидистиллат ишлатилади ($\chi_{\text{H}_2\text{O}} < 2 \cdot 10^{-6}$

$\text{см} \cdot \text{см}^{-1}$). Бу сувни кварц ёки пирекс шишаларида сақланади. CO_2 газини чиқариб ташлаш мақсадида ўлчаш олдиан сувни қайнатили тавсия қилинади. Бундай сувда тайёрланган қийин эрувчан туз эритмасининг қаршилиги ўлчанади (XIV.9-расм) ва солиштирма электр ўтказувчанлик (XIV.19) тенгламадан ҳисобланади.

Қийин эрувчан тузнинг тўйинган эритмасида концентрация жуда кам бўлганлиги сабабли, эквивалент электр ўтказувчанлик чексиз суюлтирилган эритманинг электр ўтказувчанлиги билан бир хилдир. Шунинг учун эквивалент электр ўтказувчанликнинг (XIV.9) тенгламасдан фойдаланиб,

$$c = \frac{\kappa \cdot 1000}{\mu_0}$$

деб ёзишимиз мумкин.

Қийин эрувчан туз эритмасининг солиштирма электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{эритма}}$ кичик бўлганлиги учун сувнинг электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ ни ҳисобга олиш керак:

$$c = \frac{1000(\kappa_{\text{эритма}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{\mu_0}$$

Бу тенгламадаги μ_0 нинг қийматлари (XIV.15) тенгламадан топилади (XIV илова).

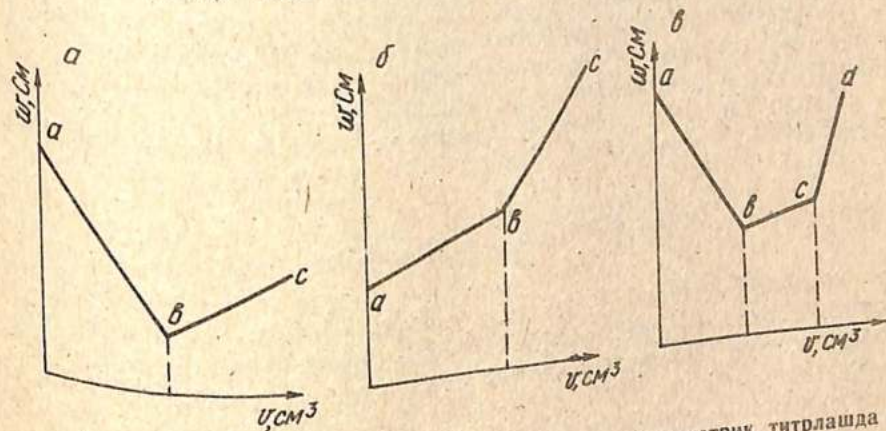
Иккита бир валентли ионлардан ташкил топган электролит учун эрувчанлик кўпайтмаси

$$L = c^2$$

га тенг бўлади.

Кондуктометриқ титрлаш

Бу усул билан рангли ёки лойка эритмалардаги электролит концентрациясини аниқлаш ва индикатор танлаш қийин бўлган ҳолларда кислоталар аралашмасини титрлаш мумкин. Титрлаш натижасида бир турли ионларнинг иккинчи тур ионларга алмашилиши электр ўтказувчанликнинг ўзгаришига олиб келади ва бу ўзгариш эквивалент нуктани аниқлашга имконият яратади (XIV.10-расм). Масалан, HCl кислотасини NaOH ишқори билан



XIV. 10-расм. Кислоталарни кучли асос билан кондуктометриқ титрлашда электр ўтказувчанликнинг ўзгариши:

а) кучли кислота эритмаси; б) кучсиз кислота эритмаси; в) кучли ва кучсиз кислоталар аралашмаси; в — қуйилган ишқорнинг ҳажми.

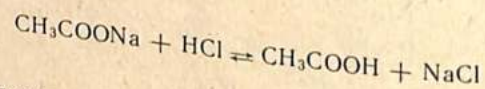
титрлаганимизда водород ионларининг ўрнини ҳаракатчанлиги камрок бўлган натрий ионлари эгаллайди, чунки водород ионлари гидроксил ионлари билан деярли диссоциланмайдиган сувни ҳосил қилади. Эритмадаги барча H^+ ионларининг OH^- ионлари билан тўла нейтралланиши кузатилмагунча эритманинг электр ўтказувчанлиги камайиб боради (XIV.10, а-расм). Эритмага ишқор қўшишни яна давом эттирганимизда H^+ ионларининг ўрнини эгаллаган Na^+ ионлари ва айниқса OH^- ионлари ҳисобига электр ўтказувчанлик яна ортиб боради. Лекин OH^- ионларининг электр ўтказувчанлиги H^+ ионларининг электр ўтказувчанлигидан кичик ($\lambda_{OH^-} < \lambda_{H^+}$) бўлганлиги сабабли, эквивалент нуктадан кейинги

(bc) электр ўтказувчанликнинг ортиб бориши, унинг (ab) қисмидаги электр ўтказувчанликнинг камайиб боришидан секинроқ бўлади (bc чизик ab чизикдан ётиқроқ кўринишга эгадир).

Кучсиз кислотани кучли асос билан титрлаганда (XIV.10, б-расм), кам диссоциланган кучсиз кислотанинг ўрнига унинг кучли диссоциланувчи тузи ҳосил бўлиши ҳисобига электр ўтказувчанлик ортиб боради (ab қисм). Эквивалент нуктадан сўнг электр ўтказувчанлик гидроксил ионларнинг пайдо бўлиши ҳисобига тезроқ ортиб кетади ва bc чизик тикроқ кўринишга эга бўлади.

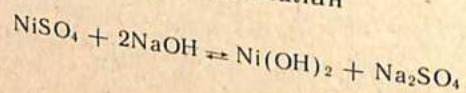
Кучли ва кучсиз кислоталарнинг аралашмасини титрлаганда (XIV.10, в-расм) биринчи навбатда кучли кислота ишқор билан реакцияга киришади ва кучли кислота тўла нейтралланиб бўлгандан сўнг кучсиз кислота ишқор билан таъсирлаша бошлайди. Кучли кислотанинг нейтралланиши натижасида электр ўтказувчанлик аввалига камайиб боради (ab), кучсиз кислотанинг титрланиши натижасида ҳосил бўлган кучсиз кислотанинг яхши диссоциланувчи тузи ҳисобига электр ўтказувчанлик ортади (bc). Иккинчи эквивалент нуктадан (c) кейинги электр ўтказувчанликнинг ортиши (cd) эритмадаги ортикча гидроксил ионларининг пайдо бўлиши ҳисобига боради. Шундай қилиб, b ва c нукталар кучли ва кучсиз кислоталар аралашмасини титрлаганда ҳосил бўлган эквивалент нукталардир.

Кучли кислота билан, масалан, HCl кучсиз кислота тузини CH_3COONa титрлаганда, яъни



реакцияси борганда, CH_3COO^- аниони Cl^- аниони билан ўрин алмашгани сабабли ω нинг қиймати бир оз ортади. Лекин реакция тамом бўлганда ортикча кучли кислота ҳисобига ω кескин ортиб кетади.

Чўктириш реакциясида ҳам, масалан



эквивалент нуктага қадар ω деярли ўзгармайди; сўнгра ω ортиб кетади.

Кислотани титрлашни электродлар туширилган идишда (XIV. 7а- расм) олиб борилади. Идишдаги электродларни кўприк-ка улагандан кейин ҳаракатчан контактни реохорднинг ўртасига қўйилади ва R_M нинг ток кучи кичик бўлгандаги қиймати танлаб олинади. Кейин бир хил улушлар билан (эритмани аралаштириб турган ҳолда) бюретка орқали 0,5 мл дан титри аниқ бўлган ишқор эритмаси томизиб борилади. Ҳар қандай улуш томизилгандан сўнг эритмаси аниқланади ва электр ўтказувчанликнинг қийматларини каршилиқ аниқланади ва электр ўтказувчанликнинг қийматларини ординатага, ишқорнинг томизилган ҳажмини абсцисса ўқларига қўйиб, кондуктометриқ титрлаш-графиғи чизилади. Бунда XIV. 10-расмда кўрсатилган синик чизиклар ҳосил бўлади ва XIV. 10-расмда кўрсатилган синик чизиклар эквивалент нукталарга мос келади.

Эритмадаги электролитнинг γ -эқв лар сони $n = v_{эқв} \cdot c^1$. Эритманинг γ -эқв/л лардаги концентрацияси; $v_{эқв}$ — эквивалент нуктага мос келувчи эритма ҳажми, см³.

Электр ўтказувчанликни ўлчашдаги қийинчиликлар

I. Контактнинг ҳар қандай ҳолатида нол-асбооб ток кучининг камайишини кўрсатмаяпти. Бу ҳолда занжирнинг қайсидир тармоғида узилиш содир бўлган. Бунини текшириш учун ω ни ўлчайдиган идиши бўлган тармоқни, кейинчалик каршилиқлар мағазини бўлган тармоқни навбатма-навбат узиб қўйилади. Агар шунда ноль-асбооб ток йўқлигидан далолат берса, унда ишлайдиган тармоқ узилган бўлади, ишлайдиган тармоқ узилганда ток кучига ҳеч қандай таъсир кўрсатилмайди.

II. Контактни реохорднинг катта қисмида силжитганимизда ҳам ўзгармас ва кичик кучга эга бўлган ток кузатилади. Бу электродларнинг сирти ёғ қавати билан қопланиб қолганлигини кўрсатади. Бу ҳолда электродларни хром аралашмаси билан синчиклаб тозалаб, янгидан платиналанади.

III. Ҳаракатланувчи контактнинг айрим ҳолатларида занжирда ток йўқлиги кузатилади. Бу ҳолда ҳаракатланувчи контакт билан реохорд сими орасидаги контактни текшириш лозим, айрим пайтларда симни спирт билан ювиш керак (кўтир қоғоз билан ҳеч қачон тозалаш тавсия қилинмайди).

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Электр ўтказувчанликни ўлчашнинг нисбий хатолиги

$$\Delta R/R = \Delta l_1/l_1 + \Delta l_2/l_2$$

га тенг, бу ерда Δl — кўприк елкаларини ўлчашдаги мутлақ хатолик.

Елка канчалик кичик бўлса, $\Delta l/l$ нисбат шунча катта бўлади. $l_1 \approx l_2$ бўлганда хатолик жуда кичик бўлади.

Электр ўтказувчанликни ўлчаётгандаги хатоликни ҳисоблаш учун идиш доимийси k ва эритма қаршилиқ R ларини ўлчашдаги хатоликни ҳисобга олиш керак. (XIV.19) тенгламага биноан:

$$\kappa = \kappa_0 R_0 / R; \Delta \kappa / \kappa = \Delta R_0 / R_0 + \Delta R / R$$

«О» индекси стандарт эритмалар билан олиб борилган ўлчашларга тааллуқлидир. $\Delta l = 1$ мм ва $l_1 = l_2 = 250$ мм деб олсак:

$$\Delta \kappa / \kappa = 2 \Delta l / l + 2 \Delta l / l = 4 \cdot 1 / 250 = 0,016.$$

яъни 2% хатолик келиб чиқади.

Шунга мос равишда солиштирма электр ўтказувчанликни учинчи аҳамиятли сонгача аниқликда ҳисоблаш керак.

Топшириқлар

- Идиш доимийсини топинг.
- Турли концентрациядаги кучли электролитнинг чегара киймати λ_0 ва f_λ коэффициентини аниқланг, қуйидаги диаграммаларни тузинг:

- нинг концентрацияга боғлиқлиги;
 - нинг \sqrt{c} дан боғлиқлиги;
- Кучсиз электролитнинг турли концентрациялардаги диссоциланиш даражаси α ва диссоциланиш константаси $K_{\text{дис}}$ ни аниқланг.

- Кийин эрувчан тузинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқланг.
- Кондуктометриқ титрлаш орқали берилган эритмадаги электролитнинг г- экв лар сонини аниқланг.

Ҳисобот намунаси

- Тажриба ҳарорати.....°С.
- Идиш доимийсини аниқлаш:

c^1, M	$R_M, \text{Ом}$	$l_1, \text{мм}$	$l_2, \text{мм}$	$R_X, \text{Ом}$	$\bar{R}_X, \text{Ом}$	$\kappa, \text{См/см}$	$k, \text{см}^{-1}$
							кўрта -

- Электр ўтказувчанлик коэффициентини аниқлаш:

c^1, M	$R_M, \text{Ом}$	$l_1, \text{мм}$	$l_2, \text{мм}$	$R_X, \text{Ом}$	$\bar{R}_X, \text{Ом}$	$\kappa, \text{См/см}$	$\lambda, \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г-экв}}$	f_λ
							$\lambda_0 =$	

Графиклар: $\kappa = f(c)$ ва $\lambda = f(\sqrt{c})$.

- Кучсиз электролитнинг диссоциланиш даражаси α ва диссоциланиш константаси $K_{\text{дис}}$ ни аниқланг:

c^1, M	$R_M, \text{Ом}$	$l_1, \text{мм}$	$l_2, \text{мм}$	$R_X, \text{Ом}$	$\bar{R}_X, \text{Ом}$	κ эритма- % H_2O см/см	$\lambda, \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г-экв}}$	α	$K_{\text{дис}}$	$\Delta K_{\text{дис}}$
							$\lambda_0 =$			

Графиклар: $\kappa = f(c)$ ва $\lambda = f(c)$.

- Ўлчаш хатоликларини баҳолаш.

XIV.7. МАШҚЛАР

1. 25°С да KCl нинг 0,1 н эритмаси (κ ни XIII иловадан қаранг) учун энг кичик ток кучи $R_M = 20$ Ом да қузатилади: $l_1 = 25,9$ ва $l_2 = 24,1$ см. Идиш доимийсини топинг.

Ж а в о б: $0,24 \text{ см}^{-1}$.

2. 25°С да ва елкаларнинг нисбати 1:1 бўлганда BaCl₂ нинг 0,05 н эритмасининг қаршилиги $R_1 = 98,51$ Ом, 0,01 н KCl нинг худди шу шароитлардаги қаршилиги $R_2 = 394,3$ Ом. KCl нинг 0,01 н эритмаси учун 18°С да $\kappa = 0,001224 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. BaCl₂ нинг 25°С даги эквивалент электр ўтказувчанлигини топинг, бунда ҳарорат 1° га ошганда солиштирма электр ўтказувчанлик 2% га ортади деб ҳисобланг.

Ж а в о б: $111,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г- экв}$.

3. Аммоний ацетатнинг 25°С даги эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара киймати $\lambda_0, \text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г- экв}$ = 114,4. Чексиз суюлтирилган эритмадаги сирқа кислотасининг эквивалент электр ўтказувчанлигини топинг. Аммоний ва водород ионлари эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара кийматлари XIII иловада келтирилган.

Ж а в о б: $390,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

- KNO₃ эритмасининг 18°С даги қаршилиги қуйидаги кетма-кет суюлтиришлар учун ўлчанган (елкалар нисбати 1:1):

c, M	$R, \text{Ом}$	0,1	0,05	0,01	0,005
		28,6	54,6	254	500

Идиш доимийси $k = 0,30 \text{ см}^{-1}$. λ_0 ни экстраполяция усули ёрдамида аниқланг ва ҳамма суюлтиришлар учун f_λ ни топинг.

Ж а в о б: $\lambda_0 = 124 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

5. Пропион кислотаси C₂H₅COOH 0,0078 н эритмасининг 25°С даги электр ўтказувчанлигини, идиш доимийси $k = 0,60 \text{ см}^{-1}$ бўлгандаги идишда ўлчанаётганда, $l_1 = 48$ ва $l_2 = 52$ см ва $R_M = 4520$ Ом бўлганда минимал ток кучи

кузатилади. Сув учун шу идишининг ўзида $R_{H_2O} = 10^5$ Ом. Пропион кислотасининг диссоциланиш даражаси ва диссоциланиш константасини топинг.
Ионлар эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара кийматларини XIII шар-
вадан қаранг.

Жавоб: $K_{дис} = 1,3 \cdot 10^{-5}$.

6. 25°C да ва елкалар нисбати $i_1:i_2=1:1$ бўлганда AgCl нинг тўйинган эритмасининг қаршилиги $R_M=52500$ Ом, сув учун худди шу шароитларда $R_M=112000$ Ом. Идиш донийси $k=0,18$ см⁻¹. AgCl нинг 25°C даги эрувчанлиги ва эрувчанлик кўпайтмасини ҳисобланг. Ионларнинг электр ўтказувчанлигини XIV иловадан қаранг.

Жавоб: $L_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$.

7. Бир-биридан 8 см масофада жойлашган ва 2 см² юзаларга эга бўлган электродлар орасидаги 20% ли NaOH эритмасининг электр ўтказувчанлиги нимага тенг, агар шу эритманинг 20°C даги моляр электр ўтказувчанлиги 55,7 См·см²·моль⁻¹ бўлса. Эритманинг 20°C даги зичлиги 1,210 г/см³ га тенг.

Жавоб: $w = 0,0841$ См.

XV боб. ТАШИШ СОНЛАРИ

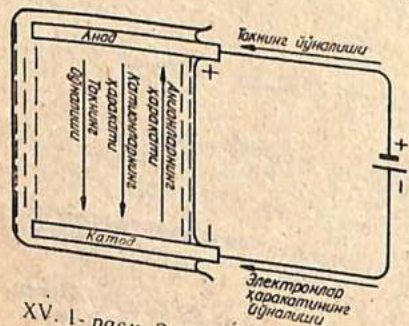
XV.1. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВА ТАШИШ СОНЛАРИ

Электродит эритмасидан ўзгармас электр токини ўтказганда катодда мусбат зарядланган ионлар ўз зарядини йўқотади — катионларнинг қайтарилиши кузатилади; анодда эса манфий зарядланган ионларнинг ўз зарядини йўқотиши, яъни ани-онларнинг оксидланиши ёки аноднинг эриши кузатилади. Бу жараён **электролиз жараёни** дейилади. Электролиз жараёни Фарадей қонуни билан тушунтирилади. Бу қонунга биноан, ҳар бир электродда ажралиб чиққан ёки эриган модданинг микдори эритмадан ўтган электр токининг микдорига ва унинг кимёвий эквивалентига тўғри пропорционалдир:

$$n = g/a = Jt/96500,$$

(XV.1)

бу ерда J — ток кучи (ампер), g — ажралиб чиққан модданинг микдори (грамм), a — модданинг эквивалент массаси (г-эқв), t — электролиз вақти (с), n — г-эқв лар сони. 1 г-эқв модданинг ажралиб чиқиши учун 96500 Кл (Фарадей сони) талаб қилинади.



XV.1-расм. Электролиз жараёнида ионлар ва электронлар ҳаракатининг схемаси.

Электролизда эритмадаги электр зарядларини ионлар та-шиб ўтади (XV.1-расм). Ҳар қайси электроддан бир хил мик-дордаги электр токи ўтади, ле-кин ионларнинг тезликлари ва зарядлари турлича бўлганлиги сабабли ҳар қайси тур ионлар

электр токининг турли микдорини ташиб ўтади. Электролиз идишининг бир бирлик юзасидан бир бирлик вақтида катион ва анионлар ташиб ўтаётган электр микдорини (XIV.3) — (XIV.5) тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

$$i_+ = z_+ c_+ u_+ \frac{U}{l} F; i_- = z_- c_- v_- \frac{U}{l} F.$$

Электр микдорининг катион ва анионлар ташиб ўтаётган қисмини катионнинг ёки анионнинг ташиш сони дейилади:

$$t_+ = i_+ / (i_+ + i_-) = u_+ / (u_+ + v_-); t_- = i_- / (i_+ + i_-) = v_- / (u_+ + v_-). \quad (XV.2)$$

(эритма электронейтрал бўлгани сабабли $z_+ c_+ = z_- c_-$). Шундай қилиб, ионнинг ташиш сони ион ҳаракатчанлиги-нинг иккала ион ҳаракатчанликлари йиғиндисига нисбати тарка-сида ифодалаш мумкин.

Ҳаракатчанликнинг Фарадей сонига кўпайтмаси ионнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги дейилади (XIV.2-расмга қаранг); $\lambda_+ = F u_+$ ва $\lambda_- = F v_-$. Ион эквивалент электр ўтка-зувчанлигининг электролит эквивалент электр ўтказувчанлигига нисбати ҳам ташиш сонига тенг:

(XV.3)

$$t_+ = \lambda_+ / (\lambda_+ + \lambda_-); t_- = \lambda_- / (\lambda_+ + \lambda_-).$$

Катион ва анионлар ташиш сонларининг йиғиндиси $t_+ + t_- = 1$ га тенг. Электролиз жараёнида майдон таъсирида ионларнинг ҳаракати ва электродлардаги ўзгаришлар туфайли иккала электрод яқинида электролитнинг концентрациялари ўзгаради. Бу ўзгаришни аниқлаб, ташиш сонларини топиш мумкин.

Эримайдиган, масалан, платина электродлар билан борадиган электролиз жараёнини кўриб чиқамиз. Эритмада битта электролит бўлган ва электр токини шу ионлар ташиб ўтадиган, катодда қайтариладиган (катионлар) ва анодда оксидланадиган (ани-онлар) хусусий ҳолни кўриб чиқамиз.

Электролиз идишидаги электролит эритмасининг ҳажминини ҳаёлан учта қисмга бўламиз: катод, анод ва ўрта қисмлар. Электролиздан аввал бу қисмларда электролит эритмасининг концентрацияси бир хил. Электродлардан q (Кл ларда) микдорда-ги электр ўтгандан сўнг (бу Фарадей бўйича n грамм-эквивалент электролитнинг парчаланишига мос келади) эритма таркибида қуйидаги ўзгаришлар рўй беради:

Катод қисми (К)	Ўрта қисми	Анод қисми (А)
n катионлар зарядсизла-нади. Ток билан K га nt_+ катионлар ташилади.	Ўрта қисмга келади ва K га nt_+ катионлар ташиб ўтилади.	n анионлар зарядсизла-нади. Ток билан A га nt_- анионлар ташилади.
Ток билан K дан nt_- ани-онлар олиб кетилади		Ток билан A дан nt_+ ка-тионлар олиб кетилади

Таркибнинг умумий ўзгариши

$$\begin{array}{l} -n+nt_+-nt_- \\ -n(1-t_+)-nt_- \\ -nt_- -nt_- = -\Delta n_K \end{array} \quad \left| \quad \Delta n = 0 \right. \quad \begin{array}{l} -n+nt_- -nt_+ \\ -n(1-t_-) -nt_+ \\ -nt_+ -nt_+ = -\Delta n_A \end{array}$$

Катионларнинг g - экв сони ва анионларнинг g - экв сони электролитнинг g - экв сонига тенг бўлгани учун, катод қисмидаги электролитнинг камайишини $\Delta n_K = nt_-$, анод қисмидаги электролитнинг камайишини эса, $\Delta n_A = nt_+$ деб ёзишимиз мумкин.

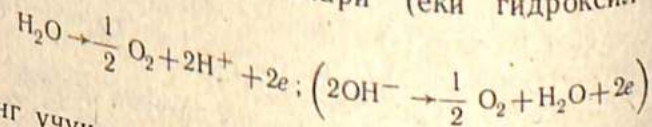
Демак:

$$t_- = \Delta n_K / n \quad (XV.4)$$

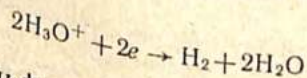
$$t_+ = \Delta n_A / n \quad (XV.5)$$

Шундай қилиб, ҳар қандай ишорали ионнинг ташиш сони ионга қарама-қарши ишорали электрод ёнидаги электролитнинг камайиши билан парчаланган электролит микдорининг нисбатига тенг.

Электрод ёнидаги соҳаларда электролит микдори қандай ўзгараётганини билиш учун, электролит табиатига ва электролитнинг ёнидаги боғлиқ бўлган электродларда бораётган жараёнлар хақида маълумотлар керак. Масалан, сульфат кислотани платина электродлари ёрдамида электролизга учратганда электр тоқи H_3O^+ ва SO_4^{2-} ионларини ташиб ўтади. SO_4^{2-} ионлари катод соҳасидан анодга ҳаракатланади, аммо электродда O_2 ажралиб чиқиши билан сув молекулалари (ёки гидроксил ионлари) оксидланади:



Шунинг учун анод ёнида H_2SO_4 нинг микдори анодга ўтган SO_4^{2-} ионлари ҳисобига ортади. Катод ёнида худди шу сабабдан кўра кислотанинг микдори камайд. Катод соҳасида кислотанинг микдорининг камайиши унинг анод соҳасида кўпайишига тенг. $\Delta n_K = \Delta n_A$. H_3O^+ ионлари катодга ҳаракатланади ва H_2 ажралиб чиқиши билан қайтарилади:



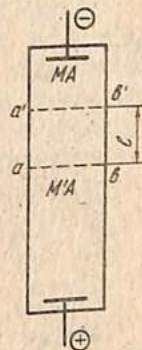
Шундай қилиб, сульфат кислотасининг платина электродлари билан электролизда сувнинг парчालаниши содир бўлади. Анионнинг ташиш сонини анод ёнида (ёки катод ёнида) кислота микдорининг ўзгариши билан парчаланган электролитнинг умумий микдорининг (n) нисбати орқали топилади:

$$t_{SO_4^{2-}} = \Delta n_A / n = \Delta n_K / n$$

$NaOH$ эритмасининг электролизиде электр тоқини Na^+ ва OH^- ионлари ташиб ўтади. Агар электролиз платина электродлари билан олиб борилаётган бўлса, катодда сув молекулаларининг (ёки гидроксоний H_3O^+ ионларининг) қайтарилиши содир бўлади. Na^+ ионларининг катодга ўтиши сабабли катод қаватида ишқор концентрацияси ортади.

Анодда OH^- ионлари оксидланади ва Na^+ ионларининг катодга ўтиши туфайли ишқор концентрацияси камайд. Анодда камайган ишқорнинг микдори унинг катодда ортган микдорига тенг: $\Delta n_A = \Delta n_K$. Бу ҳолда катионнинг ташиш сони бевосита топилади: $t_{Na^+} = \Delta n_K / n = \Delta n_A / n$.

XV. 2- расм. Ҳаракатланувчи чегара усули билан ташиш сонларини аниқлаш схемаси.



Ташиш сонларини Гитторф бўйича аниқлаш усули электролит концентрацияларини электрод ёнидаги соҳаларда электролиздан олдин ва кейин ўлчашга, модда микдорининг ўзгаришини ҳисоблаб чиқаришга асосланган (Δn_K ва Δn_A). Занжирга кулометрни улаб, электролизга учраган электролитнинг умумий микдори (n) аниқланади.

Таърифланган усулдан ташқари ҳаракатланувчи чегара усули ҳам кенг тарқалган (XV.2- расм). Электролиз идишининг s см² кўндаланг юзага эга бўлган пастки қисмини $M'A$ электролит эритмаси билан, юкори қисмини эса бошқа MA электролит эритмаси билан тўлдирилади (ионлардан бири, масалан, A аниони, иккала электролит учун умумий бўлиши керак). Тўлдираётганда эритмаларни аралаштириб юбориш керак эмас ва ab чегара аниқ кўриниб туриши керак. Пастки эритманинг зичлиги юкоридаги эритманинг зичлигидан катта бўлиши керак. Электролиз бораётганда аниқ чегаранинг сакланиб қолиши учун M ионининг ҳаракатчанлиги M' ионининг ҳаракатчанлигидан катта бўлиши керак. Эритмадан ток ўтараб M' ва M катионлари катодга, A анионлари эса анодга юкорига силжийди; чегарани кузата бориб, маълум бир вақтда у қанча масофага силжиганини аниқлаш мумкин.

t вақт оралиғида чегара l см га силжиган дейлик. Чегаранинг силжиши M (ва M') катионларнинг катодга ҳаракати билан боғлиқ. ls (см³) ҳажмда $cls/1000$ г-ион бор (c — MA ва M нинг концентрациялари); z_+ валентликка эга бўлган ҳар бир ион z_+F Кл электр тоқини ташийд. M ионнинг ташиш сони

$$t_+ = clsz_+F \cdot 10^{-3} / q = clsz_+F \cdot 10^{-3} / J$$

га тенг, бу ерда q — эритмадан ўтган электрнинг умумий микдори, Кл; J — ток кучи, А.

Ташиш сонлари электролитнинг ва эритувчининг табиатига, эритманинг концентрацияси ва ҳароратга боғлиқ. Турли электро-

лит эритмаларида битта ионнинг ташиш сонлари турлича бўлади. Ташиш сонларини билиш электролит эритмаларининг назарда тутилган учун катта аҳамиятга эга. У алоҳида ионларнинг эквивалент электр ўтказувчанлигини ҳисоблашга, комплекс ҳосил бўлган ионлардан далолат беришга, ионларнинг сольватланганини аниқлашга ва хоказоларга имконият ярағлади.

XV.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

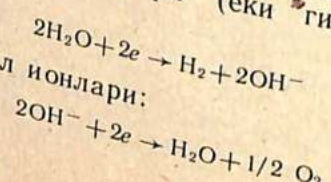
Ташиш сонларини тажрибада аниқлаш учун куйидагидек топилди: ташиш сонлари аниқланган асбоб электрода атрофидаги электролит микдорининг ўзгариши; ташиш сонларини парчаланган электролит микдори (г-экв); ташиш сонларини аниқлайдиган асбобга кетма-кет уланган кулометр ёрдамида парчаланган электролит микдори аниқланади. Кетма-кет улаганда иккала асбобдан ҳам бир хил микдордаги электр микдори ўтади ва шунинг учун уларда бир хил микдордаги (г-экв) электролит парчаланadi.

Кулометрлар

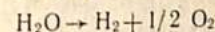
Тортма, титрацион, газли ва бошқа кулометрлар мавжуд. **Мисли тортма кулометр.** Бу кулометрда мис электродлари ёрдамида мис сульфат эритмасининг электролизи боради. Мис катодда чўкади, анодда эса эрийди. Бу ҳолда $n = g/31,77$, g — ажралиб чиққан мис массаси ва $31,77$ — унинг г-экв массаси. Кулометрдаги 100 см^3 сув эритмаси таркибида $15 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (конц.) ва 5 см^3 этил спирти бўлади. Ток зичлиги (ток кучининг катоднинг бир бирлик юзасига нисбати) 20 mA/cm^2 дан ошмаслиги керак. Акс ҳолда қора рангли электрода ёмон ушланадиган керак. Акс ҳолда қора рангли электрода ёмон ушланадиган керак. Акс ҳолда қора рангли электрода ёмон ушланадиган керак.

Тажриба олдидан катод яна синчиклаб сув ва ацетонлар дистилланган сув ва ацетон билан ювилади, ҳавода қуритилади ва аналитик тарозида тортилади. Электролиз охирида катод яна синчиклаб сув ва ацетонлар билан ювилади, қуритилади ва тортилади. Массанинг ортиши $g = g_2 - g_1$ га тенг, бу ерда g_1 ва g_2 — электроднинг электролиздан олдинги ва кейинги массалари. Кулометрни улаётганда тортилган электрод катод вазифасини бажаришини таъминлаш керак.

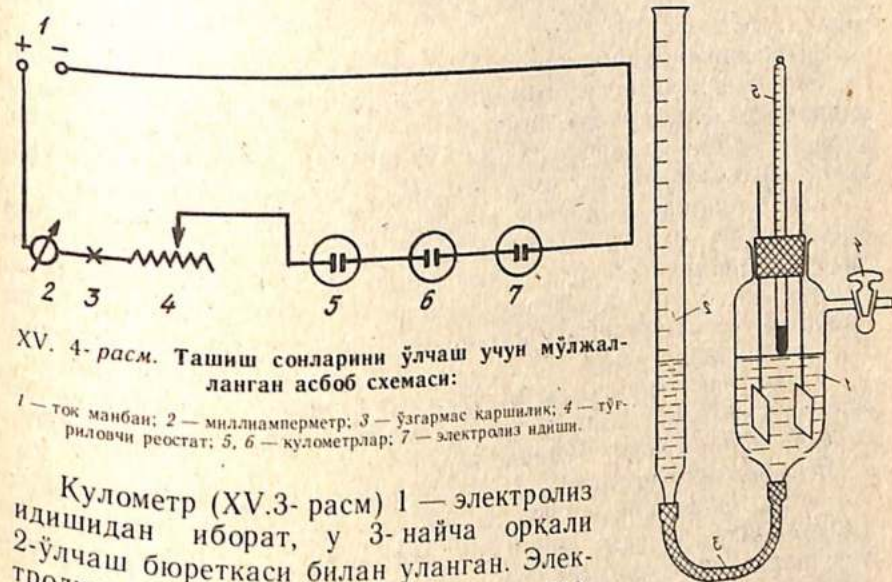
Газли кулометр. Бу асбобда сувнинг электролизи ишқор эритмасида, масалан, $0,1 \text{ н NaOH}$, никель электродлари иштирокчида боради. Ишқорнинг сувдаги эритмасини электролизга учратганда катодда H_2O молекулалари (ёки гидроксоний ионлари) зарядсизланади



Иккала электроддаги суммар реакция:

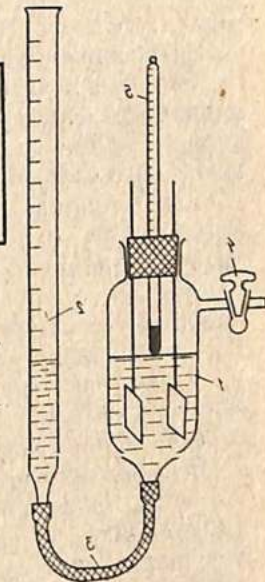


Парчаланган электролитнинг умумий микдори ҳосил бўлаётган портловчи газнинг ҳажмини ўлчаш орқали аниқланади.



XV. 4- расм. Ташиш сонларини ўлчаш учун мўлжалланган асбоб схемаси:

1 — ток манбаи; 2 — миллиамперметр; 3 — ўзгармас қаршилик; 4 — турли-риволчи реостат; 5, 6 — кулометрлар; 7 — электролиз идиши.



XV. 3- расм. Газли кулометр:

1 — электролиз идиши; 2 — ўлчаш бюреткаси; 3 — улаш найчаси; 4 — жўмрак; 5 — термометр.

Кулометр (XV.3- расм) 1 — электролиз идишидан иборат, у 3-найча орқали 2-ўлчаш бюреткаси билан уланган. Электролиздан олдин электролиз идиши атмосфера билан туташ бўлиши учун 4-жўмрак очиб қўйилади. Бу билан асбобнинг ҳамма қисмларидаги босим тенглаштирилади. Кейин жўмрак бекитилади ва системанинг герметиклиги текширилади. Бунинг учун бюретка кўтарилади, натижада электролиз идишидаги суюқликнинг сатҳи кўтарилади. Агар 5—10 минут давомида бюреткадаги суюқликнинг сатҳи камаймаса, система ишлатиш учун яроқли бўлади. Акс ҳолда 4-жўмракка сурткич (мой) суртилади. Электролиз идишининг герметиклиги текширилгандан сўнг, 4-жўмракни очмасдан туриб, 2-бюреткани электролиз идишидаги ва бюреткадаги суюқликлар сатҳи тенглашгунча туширилади. Энди электролиз идишининг бошланғич сатҳи v_1 ёзилади. Бюреткадаги суюқликнинг сатҳи тенглашгунча туширилади. Энди электролиз идишининг сатҳи v_2 ёзилади. Бу ерда кутбларнинг ҳолати фарқсиздир.

Электролиз охирида 4-жўмрак ёпик турган ҳолда электролиз идишидаги ва бюреткадаги суюқликлар сатҳи тенглаштирилади ва суюқликнинг v_2 сатҳи топилади. Ажралиб чиққан портловчи газнинг ҳажми $v = v_2 - v_1 \text{ см}^3$; унинг таркибида $n = pv/RT$ моль бор ($1/3 n$ моль O_2 ва $2/3 n$ моль H_2).

Иккала газдан исталганининг г-экв сони

$$n = \frac{4}{3} \frac{(p_B + p_{\text{H}_2\text{O}})v}{RT}$$

бу ерда p_B — барометрик босим (мм симоб устуни); p_{H_2O} — сувнинг ишқор эритмаси устидаги тўйинган буг босими (мм симоб устуни), уни тажриба температурасидаги T сув устидаги тўйинган буг босимига тахминан тенг деса бўлади (XV иловага қаранг). Сон кийматларини кўйсак (1 мм симоб устуни = 133,3 Па): $n=4$ ($p_B - p_{H_2O}$) $133,3V \cdot 10^{-6} / (3 \cdot 8,314 T) = 2,13 \cdot 10^{-5}$ ($p_B - p_{H_2O}$) v/T , бу ерда v ($см^3$) = $v \cdot 10^{-6}$ ($м^3$).

Бутун занжирнинг схемаси XV.4- расмда кўрсатилган. Занжирга бир ёки бир неча кулометрлар уланиши мумкин. Миллиамперметр фақат керакли ток кучини ўрнатишгагина хизмат қилади. Кулометр сифатида уни қўллаш тавсия этилмайди, чунки электролиз жараёнида ток кучли тебраниб туриши мумкин.

Ток манбаини улашдан аввал кутбларни текшириш лозим. Бунинг учун фильтр қоғозини KCl эритмаси ва фенолфталеин билан хўлланади. 7- электролиз идишини ва 5,6- кулометрларни уламасдан туриб, занжирни хўлланган фильтр қоғози билан уланади. Қоғозда электролиз жараёни боради ва катод атрофида OH^- ионларининг ортиқча миқдори ҳосил бўлиб, қоғоз кизаради.

Кутбларни аниқлаётганда ўтказгичларнинг тасодифий уланиб қолиши туфайли уланиш содир бўлмаслиги учун занжирда албатта 3 ва 4- қаршилиқлар бўлиши керак.

Электролиз одатда ток кучи $I=20-30$ мА бўлганда, тахминан 1,5 соат давомида олиб борилади. Бу шартларни шундай танланадики, бунда электрод атрофидаги концентрациянинг ўзгариши аниқ анализ учун етарли даражада бўлиши ва концентрацияси каттарок эритмадан кичикроқ концентрацияли эритмага диффузия кетиб қолмаслиги керак. Бунда текширилётган эритманинг концентрацияси 0,02—0,05 М оралигида олиниши лозим.

Ташиш сонларини аниқлайдиган асбоб (электролиз идиши) XV.5- расмда кўрсатилган. 1—3- жўмрақлар анод, ўрта ва катод эритмаларини окизишга, 4- ҳаво билан уланган найчалар асбобнинг тўлишини осонлаштиришга хизмат қилади. Платина электродлари газларнинг чиқишига мўлжалланган тешикчалари бўлган пўкаклар билан маҳкамланади.

Ионларнинг ташиш сонларини аниқлаш

H_2SO_4 эритмаси. H_2SO_4 эритмаси тайёрланади; титри аниқ NaOH эритмаси билан унинг аниқ концентрацияси топилади (индикатор сифатида метил кизили ёки метилоранж олинади)*. Ташиш сонларини аниқлайдиган асбобни H_2SO_4 эритмаси билан тўлдирилади. Газли ва мис кулометрлари тайёрланади.

Электролиз вақтини ва миллиамперметрларнинг кўрсатишини белгилаб электролиз ўтказилади. Электролиз тамом бўлиши

* Бу хил аниқлаш вақтини тежаш мақсадида электролиз жараёни бораётганда ўтказилади.

биланок ўрта қисмдаги суюқликни мис цилиндрига окизиб олинади. Суюқликнинг ҳажмини 0,5 $см^3$ гача аниқликда ёзиб, қолбага қуйилади. Сўнгра катод ва анод қисмларидаги суюқликлар билан ҳам худди шундай қилинади.

Яхшилаб аралаштиргандан сўнг, ҳар бир қолбадан NaOH нинг 0,02 н эритмаси билан титрлаш учун 2—3 проба (10 $см^3$ дан) олинади (индикатор сифатида метил кизил ёки метилоранж ишлатилади).

Агар ўрта қаватдаги кислотанинг миқдори сезиларли ўзгарса, тажриба нотўғри деб ҳисобланиши керак.

Юқорида кўрсатилганидек, сульфат кислотани электролизга учратганда, анионнинг ташиш сони анод ёки катод атрофидаги кислота миқдорининг ўзгаришини (Δn_A ёки Δn_K) парчаланган электролитнинг умумий миқдорига n нисбатига тенг:

$$t_{SO_4^{2-}} = \Delta n_A / n = \Delta n_K / n, \text{ бунда}$$

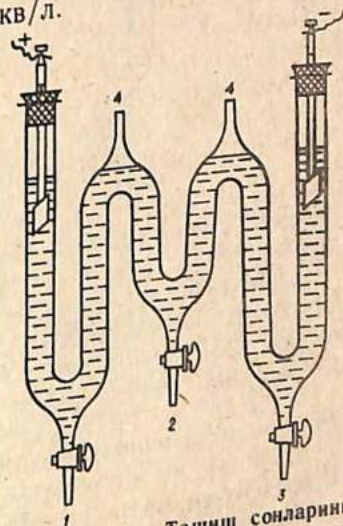
$$\Delta n_A = \frac{(v_{NaOH, 2} - v_{NaOH, 1}) v_A c_{NaOH} \cdot 10^{-3}}{v} \text{ г- экв} \quad (XV.6)$$

бўлиб, бу ерда $v_{NaOH, 1}$ ва $v_{NaOH, 2}$ — анод эритмани тажрибагача ва ундан кейин титрлаш учун кетган ишқорнинг ўртача ҳажми, $см^3$; v_A — анод қисмидан олинган суюқлик ҳажми $см^3$, c_{NaOH} — титри аниқ ишқорнинг концентрацияси, г- экв/л.

Катионнинг ташиш сони $t_{H^+} = 1 - t_{SO_4^{2-}}$. Худди шундай Δn_K ва $t_{SO_4^{2-}}$ ларни кислотанинг катод қисмида камайиши бўйича ҳисобланади.

NaOH эритмаси. Берилган концентрацияли ишқор эритмаси электролизга учратилади. Асбобнинг алоҳида қисмларидаги (XV.5- расм) электролитларнинг миқдорларини эритмани электролизгача ва ундан кейин 0,02 н HCl эритмаси билан титрлаб топилади. Асбобда сувнинг парчаланиш реакцияси кетади.

Анодда электролитнинг миқдори камайди, катодда эса кўпаяди ва $\Delta n_K = \Delta n_A$ бўлади; $t_{Na^+} = \Delta n_K / n = \Delta n_A / n$ ва $t_{OH^-} = 1 - t_{Na^+}$. Δn_K нинг қиймати (Δn_A нинг ҳам) (XV.6) тенгламага ўхшаш тенгламадан ҳисобланади.



XV. 5- расм. Ташиш сонларини аниқлаш учун мўлжалланган электролиз идиши:

1, 2, 3 — анод, ўрта ва катод қаватларни окизиш учун жўмрақлар; 4 — ҳаво билан уланган найчалар.

Намуна тартиби	Титри аниқ эритманинг 10 (25) см ³ намунага кетган ҳажми, см ³			
	электролизгача	электролиздан кейин		
		анод қавати	катод қавати	ўрта қават
1				
2				
3				
Ўртача Δп				

Парчаланган электролитнинг умумий миқдорини топиш —
 1. Мис кулометрлари бўйича
 Мис катоднинг массаси, г:
 электролиздан кейин
 электролизгача

Чўккан миснинг массаси, г
 $n =$
 2. Газли кулометр бўйича
 Бюреткадаги суюкликнинг сатҳи, см³:
 электролиздан кейин
 электролизгача
 Портловчи газнинг ҳажми, см³
 Ҳарорат
 Сувнинг тўйинган буг босими
 Атмосфера босими
 $n =$
 Ташиш сонларини ҳисоблаш — г-эқв; $n_{\text{ур}} =$
 Анионнинг ташиш сони (катионнинг):
 анод қават бўйича
 катод қават бўйича
 Анион (катион) ташиш сонининг ўртача қиймати
 Катион (анион) нинг ташиш сони
 Улчаш хатоликларини баҳолаш

XV. 3. МАШҚЛАР.

1.5 А кучга эга бўлган ток 3 соат давомида CuSO4 нинг сувли эритмасидан ўтди. Электродда қанча г-эқв мис ўтирди?

Жавоб: 0,56 г-эқв.

2. 0,182% КОН тутган эритма платина электродлари ёрдамида электролизга учратилди. Электролиздан сўнг 64,5 г катод эритмаси 0,126 г КОН тутган, ўрта қисмдаги эритманинг концентрацияси ўзгармаган. Электролиз давомида кумуш кулометрларининг католида 0,060 г кумуш ўтирди. K^+ ва OH^- ионларининг ташиш сонларини топинг.

Жавоб: $t_{K^+} = 0,288$.

3. LiCl эритмасидаги Li^+ ионларининг ташиш сонларини кумуш хлорид электродлари ёрдамида аниқланаётганда электролиздан кейин кумуш кулометрида ажралиб чиққан кумушнинг массаси 0,517 г га тенг бўлган. LiCl нинг ўрта қисмидаги концентрацияси ўзгармаган ва 1 г H2O да 7,618 мг га тенг бўлган. Анод қисмининг концентрацияси камайиб, 1 г H2O да 7,114 мг LiCl га тенг бўлиб қолди. Анод қаватининг массаси 128 г. Cl^- ионининг ташиш сонини топинг.

Жавоб: $t_{Cl^-} = 0,68$.

4. NaCl эритмасида 25°С да Cl^- ионининг ташиш сони 0,605 га, шу тузнинг чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлиги эса 126,5 $См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ га тенг. K2SO4 эритмасидаги SO_4^{2-} анионининг ташиш сони 0,515 га, чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлиги эса 307,0 $См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ га тенг. Na2SO4 нинг чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлигини топинг.

Жавоб: $\mu_{Na_2SO_4} = 258,0 СМ \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$

XVI боб. ЭРИТМАЛАРДАГИ ДИФФУЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИ

XVI.1. НОСТАЦИОНАР ДИФФУЗИЯ ҚОНУНИЯТЛАРИ

Заррачаларнинг тартибсиз иссиқлик ҳаракати (броун ҳаракати) натижасида модаларнинг вақт ва фазода қандайдир системада қайта тақсимланишига диффузия дейилади. Заррачанинг броун ҳаракати унинг маълум вақт оралиғида силжиши орқали тавсифланиши мумкин. Смолуховский — Эйнштейн тенгламасига биноан силжиш катталиги

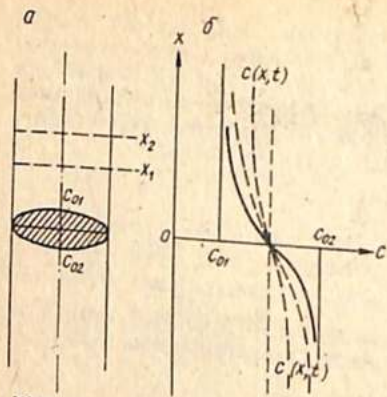
$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

га тенг, бу ерда x — заррачанинг \sqrt{t} вақт оралиғида x ўқи йўналишида силжиши; $\langle x^2 \rangle$ — тенг вақт оралиғида x ўқи йўналишида заррачанинг ўрта квадратик силжиши; D — диффузия коэффиценти.
 Бир компонентли системада D коэффиценти ўз-ўзига диффузия коэффиценти D_1 физик маъносига эга. Эритувчи — эриган модда икки компонентли системада иккала компонентнинг заррачалари биргаликда броун ҳаракатида бўлиб, турлича хусусий ўз-ўзига диффузия коэффицентларига эга. Бу ҳолда уларнинг ўрта квадратик силжиши D_{12} диффузия коэффиценти билан белгиланади. D_{12} иккала ўз-ўзига диффузия коэффицентларининг қандайдир функцияси-дир.

Бирлик юзага эга бўлган, $x=0$ нуктада сургич қран билан 1 ва 2 соҳаларга ажратилган вертикал найни ҳаёлимизга келтирамиз. Иккала соҳа ҳам битта эритувчида эритилган бир турли заррачалардан иборат икки компонентли эритмалар билан тўлдирилган, лекин эритилган модданинг концентрациялари c_1 ва c_2 ($c_2 > c_1$) га тенг. Сургичга концентрацияларни узган юза сифатида қараш мумкин (XVI.1, а-расм). Узилган юза деб шундай сиртни тушуномок керакки, унинг икки тарафидаги c_1 ва c_2 бошланғич концентрациялар бирор аниқ катталикка фарқ қилади.

Сургич чиқарилганда броун ҳаракати натижасида концентрациялар градиенти тенглашади ва йўналган оқимлар пайдо бўлади: эриган модданинг пастдан юқорига ва эритувчининг юқоридан пастга, яъни иккала компонентнинг ўзаро диффузияси (XVI.1, б-расм). Бир ўлчовли ҳол учун Фикнинг биринчи тенгламасига биноан диффузия оқими қуйидагича олинади:

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$



XVI. 1- расм. Модданинг эритмадаги эркин диффузияси:

а — диффузион каналнинг ифодаси (концентрациялар узилган юза штрихланган); б — концентрацияларнинг каналда тақсимланиши.

бўлса (масалан, $c_2 = c_{02}$; $c_1 = c_{01} = 0$), унда D диффузиянинг интеграл коэффициенти дейилади. Уларнинг орасида боғланиш бўлиб, унинг асосида $D_{\text{инт}}$ кийматлардан $D_{\text{дифф}}$ кийматларни ҳисоблаб топиш мумкин.

Бундан кейин $\Delta c \rightarrow 0$ шартини қабул қиламиз. II. $\Delta c \rightarrow 0$ бўлганда эритма мода ва эритувчиларнинг ўзаро диффузияси эритмаларнинг 1 ва 2-сохалардаги ҳажмини ўзгартирмайди ($v_1 - v_2 = \Delta v \approx 0$) ва эритувчини муаллақ деб ҳисобласа бўлади. Шунга мос равишда координаталар системаси ҳам ҳаракатсиздир. Бундай системани лаборатория системаси деб аталади. $D_{\text{инт}}$ ни ўлчаётганда v_1 ва v_2 лар орасида ҳосил бўлган тенгсизликни ҳисобга олиш ва ҳаракатланувчи координата системасини $\Delta v = 0$ шарт бажариш ҳолда қўллаш керак.

III. Қайтмас жараёнлар назариясига биноан икки компонентли системаларда ўзаро диффузия коэффициентлари тенг ва тажриба шароитларида (XVI.3) тенгламага ҳар бир концентрацияда фақат биргина дифференциал диффузия коэффициенти D киради, деб ҳисобласа бўлади. Унда (XVI.3) тенглама қуйидаги кўринишда:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{XVI.4})$$

IV. Найнинг узунлиги шундай танланадими, бунда тажрибанинг тўла вақти $T = \text{const}$ да ёпик деб ҳисоблаш мумкин: системанинг ичида концентрациялар ўзгарса ҳам, ташқи муҳит билан модда алмашилиши кузатилмайди, изотермиклар эса иссиқлик алмашилиш ҳисобига эришилади. Най учларидаги концентрация ўзгармас бўлган шароитлардаги диффузияни озод диффузия дейилади. (XVI.4) тенглама хусусий ҳосилаларда берилган чиқикли дифференциал тенгламадир. Бу кўринишдаги тенгламаларни одатда қуйидаги икки усулнинг бири билан ечилади:

ўзгарувчиларни ажратиш усули Фурьенинг интеграл ўзгартиришларини қўллаш билан биргаликда олиб борилади; Лапласнинг (операцион) ўзгартиришлар усули.

Ечим масаланинг чегара шартларини қаноатлантириши керак. Ҳар дифференциаллашда (бу ерда учта дифференциал бор) ўзгармаслар йўқолиши сабабли, жараённинг физикавий шароитларига биноан учта чегара шартини қўйиш керак.

Иккала соҳадаги компонентларнинг концентрациялари (умумий ҳолда қийматий потенциаллари) тенглашганда оқим тўхтайдми. Диффузия жараёнида концентрациянинг вақтга ва координатга боғлиқлиги иккинчи тартибдаги хусусий ҳосилалардаги дифференциал тенглама (Фикнинг иккинчи тенгламаси) билан аниқланади. Бу тенглама (XVI.2) оқимнинг узлуксизлиги тенгламасига (узилмаслик муносабати) $\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0$ қўйганда қуйидаги келадми:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (\text{XVI.3})$$

Жараённинг айрим шартларини кўриб чиқамиз.

I. Агар $t = 0$ бўлган онда ($c_{02} - c_{01} = \Delta c$ фарк етарли даражада катта бўлса) D диффузиянинг интеграл коэффициенти дейилади. Уларнинг орасида боғланиш бўлиб, унинг асосида $D_{\text{инт}}$ кийматлардан $D_{\text{дифф}}$ кийматларни ҳисоблаб топиш мумкин.

Бундан кейин $\Delta c \rightarrow 0$ шартини қабул қиламиз. II. $\Delta c \rightarrow 0$ бўлганда эритма мода ва эритувчиларнинг ўзаро диффузияси эритмаларнинг 1 ва 2-сохалардаги ҳажмини ўзгартирмайди ($v_1 - v_2 = \Delta v \approx 0$) ва эритувчини муаллақ деб ҳисобласа бўлади. Шунга мос равишда координаталар системаси ҳам ҳаракатсиздир. Бундай системани лаборатория системаси деб аталади. $D_{\text{инт}}$ ни ўлчаётганда v_1 ва v_2 лар орасида ҳосил бўлган тенгсизликни ҳисобга олиш ва ҳаракатланувчи координата системасини $\Delta v = 0$ шарт бажариш ҳолда қўллаш керак.

III. Қайтмас жараёнлар назариясига биноан икки компонентли системаларда ўзаро диффузия коэффициентлари тенг ва тажриба шароитларида (XVI.3) тенгламага ҳар бир концентрацияда фақат биргина дифференциал диффузия коэффициенти D киради, деб ҳисобласа бўлади. Унда (XVI.3) тенглама қуйидаги кўринишда:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{XVI.4})$$

IV. Найнинг узунлиги шундай танланадими, бунда тажрибанинг тўла вақти $T = \text{const}$ да ёпик деб ҳисоблаш мумкин: системанинг ичида концентрациялар ўзгарса ҳам, ташқи муҳит билан модда алмашилиши кузатилмайди, изотермиклар эса иссиқлик алмашилиш ҳисобига эришилади. Най учларидаги концентрация ўзгармас бўлган шароитлардаги диффузияни озод диффузия дейилади. (XVI.4) тенглама хусусий ҳосилаларда берилган чиқикли дифференциал тенгламадир. Бу кўринишдаги тенгламаларни одатда қуйидаги икки усулнинг бири билан ечилади:

ўзгарувчиларни ажратиш усули Фурьенинг интеграл ўзгартиришларини қўллаш билан биргаликда олиб борилади; Лапласнинг (операцион) ўзгартиришлар усули.

Ечим масаланинг чегара шартларини қаноатлантириши керак. Ҳар дифференциаллашда (бу ерда учта дифференциал бор) ўзгармаслар йўқолиши сабабли, жараённинг физикавий шароитларига биноан учта чегара шартини қўйиш керак.

киритиш талаб қилинади — бошланғич ва иккита чегара. Бу шартлар қуйидагича:

$$c(x, 0) = c_{01}(x, 0); \quad \frac{\partial c_{01}(0, t)}{\partial x} = -\frac{\partial c_{02}(0, t)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c_{01}(-\infty, t)}{\partial x} = \frac{\partial c_{02}(+\infty, t)}{\partial x} = 0$$

(XVI.4) тенгламанинг ечими концентрацияларнинг тақсимланишини беради:

$$c = c(x, t) = \frac{c_{01} + c_{02}}{2} (1 - \text{erf } u) = c_0 (1 - \text{erf } u) = c_0 \text{erf } c(u) \quad (\text{XVI.5})$$

Бу ерда $u = x/2(Dt)^{1/2}$; [erf c = error function complement] — Гаусс хатолари эҳтимоликлари интегралини биргача қўшимчаси

$$\text{erf } c(u) = 1 - 2/\sqrt{\pi} \int_0^u \exp(-u^2) du.$$

Ҳисоблаш натижалари XVI иловада келтирилган.

Бир хил концентрацияли $c^*(x, t)$ текширилатган эритманинг кавати диффузия жараёнида суюқлик устунининг ўқи бўйича силжийди (XV.1, а-расм) ва t_1 ва t_2 вақт онларида x_1 ва x_2 кўндаланг юзалардан ўтади. Ҳар қандай берилган концентрацияда ($c = c^*$) $x/2\sqrt{Dt} = \text{const}$ тенгламаси сақланади ва x_1 ва x_2 нинг иккита оралигида $x_1^2/x_2^2 = t_1/t_2$ нисбат тўғри бўлади. Шундай қилиб, танланган концентрация c^* нинг кийматига айрим кийматлар тўғри келади:

$$(u^*)^2 = x_1^2/4Dt_1 = x_2^2/4Dt_2 \quad (\text{XVI.6})$$

Охириги тенгликни $(u^*)^2 = (x_2^2 - x_1^2)/4D(t_2 - t_1)$ кўринишда ёзиб, қуйидаги:

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4(u^*)^2(t_2 - t_1)}$$

ҳисоблаш тенгламасини келтириб чиқарамиз. $x_2 - x_1$ оралик маълум бўлмагани сабабли, текширилатган ва $D_{\text{эрт}}$ диффузия коэффициентига эга бўлган эталон модданинг бу ораликни ўтиш вақтларини солиштириш орқали диффузия коэффициенти аниқланади:

$$D = D_{\text{эрт}} \frac{t_2 - t_1}{(t_2 - t_1)_{\text{эрт}}} \quad (\text{XVI.7})$$

D ни аниқлашдаги ноаниқликни камайтириш учун, x_1 ячейканинг x_1 ва x_2 белгиланган кўндаланг юзаларида берилган концентрация c^* ларнинг киймати-ни $(\partial^2 c / \partial t^2)_{x=0}$ шартига биноан $[c(t)]$ функциянинг максимал эгрилигига мос келувчи вақт они учун танлаб олиш мумкин. (XVI.5) ифодани t бўйича $x = \text{const}$ да икки марта дифференциаллаш қуйидагини беради:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = \frac{c_{01} + c_{02}}{\sqrt{\pi}} \left[(-2u) \left(\frac{du}{dt} \right)^2 \exp(-u^2) + \frac{d^2 u}{dt^2} \exp(-u^2) \right] = 0$$

бундан:

$$\frac{d^2 u}{dt^2} - 2u \left(\frac{du}{dt} \right)^2 = 0$$

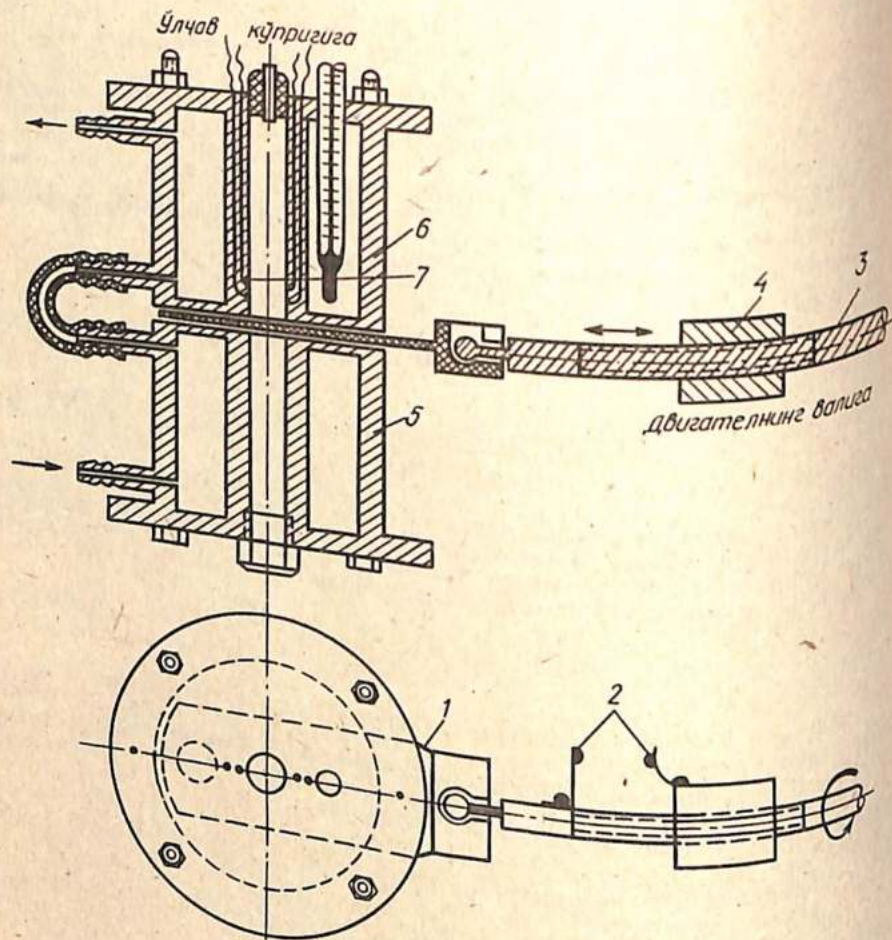
Охириги тенгламага $(u^*)^2 = x^2/4Dt = A/t$ ($x = \text{const}$ ва $D = \text{const}$ бўлганда) ифодани қўйиб, $u^* = \pm \sqrt{1.5} = 1.225$ ва шунга мос $\text{erfc}(u^*) = 0.0832$ ни оламиз. u^*

нинг олинган кийматига эгилиш нуктасидаги c^* концентрация жавоб беради:

$$c^* = 0,0832 \frac{c_{O_1} + c_{O_2}}{2} \quad (XVI.8)$$

XVI.2. УЗАРО ДИФФУЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИНИ УЛЧАШ

Узаро диффузия коэффициентларини аниқлашнинг асосий усулларига куйидагилар киради: говак тўсик усули; айланувчан диск; оптик-интерференция ажратилган тўлқин fronti, голография; Харнеднинг кондуктометрик усули. Куйида озод диффузия режимидаги кондуктометрик усул ифодаланган, у Харнед усулидан ўлчашларнинг муддати узок эмаслиги билан фарк килади (бир неча кун ўрнига 3—4 соат).



XVI. 2- расм. Диффузион ячейканинг схемаси:

1 — харакатланувчи тўсик (шибер); 2 — чекловчи контактлар; 3 — шиберни харакатлантирувчи винт;
4 — харакатсиз гайка; 5, 6 — ячейканинг пастки ва устки камералари; 7 — икки жуфт платина электродлари.

Мосламанинг тузилиши

Фойдаланилаётган мослама диффузия коэффициентларини концентрацияларнинг 10^{-5} дан $0,2-0,3$ М соҳасида ўлчашга имкон беради. Бу эса Дебай-Хюккелнинг кучли электролит эритмалар назариясига биноан суюлтирилган ва мўтадил концентрацияли эритмаларга мос келади.

Хисоблар (XVI.7) тенгламага асосланган. Бу тенгламага c^* концентрацияли каватнинг ўрганилаётган электролит эритмасида ва диффузия коэффициенти маълум бўлган эталон эритмада $a = x_2 - x_1$ маълум масофани босиб ўтиш вакти кўйилади.

Диффузион ячейка (XVI.2- расм) найчадан иборат бўлиб, унинг ўрта қисмида 1- шибер харакатланиши мумкин. Шибер найчанинг кўндаланг юзасини беркитиш ёки очишга хизмат килади, чунки шиберда диффузион канал диаметрига тенг бўлган тешикча бор. Шибернинг текис харакатланишига харакатсиз 4- гайкадаги 3- винтни айлантириш орқали эришилади. 4- гайканинг ўзи Уоррен моторининг вали билан уланган. Двигателни ўчириш электр схемасига уланган 2- контактлар шибер тешиги билан ячейканинг диффузион каналини аниқлаш учун жойлаштирилган амалга оширади. Шибер устида иккита параллел электродлар жойлаштирилган. Эритманинг x_1 ва x_2 кўндаланг юзаларида берилган вақт онларида электродлар электр ўтказувчанлик сигналларининг датчиги бўлиб хизмат килади.

Ўзгарувчан ток кўприги қаршиликни ўлчаш учун хизмат килади (XVI.5- расмга қараң), электрон-нурли найча индикатор-детектор вазифасини бажаради. Диффузион ячейкада текширилаётган эритмаларнинг хароратини термостатдан чиқариб, ячейкани ўраб турган иссиқлик алмашинувчи ташки каватдан ўтаётган суюқлик ёрдамида бир хил қилиб ушлаб турилади.

Термостатдаги суюқликнинг таркиби таъриба хароратлари талабларига жавоб беради (фреон, сув, сув билан глицерин ва бошқалар). Термостатнинг тузилиши ўлчашларни кенг хароратлар оралигида олиб боришни таъминлайди. Хароратнинг турғунлиги контакт термометри — реле системаси билан таъминланади.

Ўлчашлар хатоликларини баҳолаш

Ишда олинаётган D кийматининг ишойчилиги систематик ва тасодифий хатоликлар билан аниқланади. Систематик (асбобий) хатоликларга куйидагилар киради:

I. Текшириш кўндаланг юзаларида эритма қаршилигини аниқлаётгандаги вақтни ўлчаш хатосидан келиб чиқадиган хатолик.
 $c = f(t)$ ёки $1/R = f(t)$ боғланишининг максимал эгрисига мос келувчи вақт 1—3 соатни ташкил килади. Вақт ± 1 с аниқликда секундомер орқали кузатилади. Шундай қилиб, $(1-5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ оралигидаги диффузия коэффициентлари учун бу хатолик 0,02 % дан ошмайди.

II. Хароратни аниқ ўлчамаганлик туфайли ҳосил бўлган нисбий хато:
 $\delta_{\text{нисбий}} = (\partial D / \partial T) \cdot \Delta T / D$.
Электролитларнинг сув эритмаларидаги D нинг хароратга боғлиқлигидан, $(\partial D / \partial T) / D$ 1°C га 2,5 % ни ташкил қилиши келиб чиқади. D ни ўлчашларда ячейканинг хароратини $\pm 0,01^\circ\text{C}$ аниқликда ушлаб турилади. Шундай қилиб, хароратнинг ўзгаришидан келиб чиқадиган хатолик $\sim 0,05$ % дан ошмайди.

III. Текшириш юзаларидаги эритманинг қаршилигини аниқ ўлчамаганлик туфайли ҳосил бўлган хато.
Ўлчанаётган қаршиликнинг одатдаги қиймати $(1-10) \cdot 10^3$ Ом ни ташкил килади. Суюлтирилган эритма қаршилигини кўп марта ўлчашлардаги ўртача хато ± 5 Ом атрофида бўлади. Шундай қилиб, қаршиликни ўлчаш хатоси 0,01 % дан ошмайди.

IV. Берилган концентрацияли эритмаларни тайёрлаш давомида келиб чиқадиган нисбий хато $\delta = (\partial D / \partial c) / \Delta c D$. $10^{-3}-10^{-1}$ М концентрациялар соҳасида ишлаётганда бу хато, одатда, 0,03 % ни ташкил килади.
Шундай қилиб, ифодаланган усул билан диффузия коэффициентини аниқлашнинг асбобий хатолиги $\sim \pm 0,1$ % ни ташкил килади. $1/R = f(t)$ функциялар, графикка тушириш ва графикда эгилиш нуктасини аниқлашдаги хатоликлар,

XVI. 3. ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ДИФФУЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Ташиш ҳодисалари назариясидан маълум бўлишича, j оқим уни келтириб чиқарган ҳаракатлантурувчи кучга тўғри пропорционал. Масса ташиб ўтиладиганда $j = cv$ (c — моляр концентрация, v — ташишнинг қизикли тезлиги). Тезликни тезлик билан ҳаракатлантурувчи кучнинг нисбати $u = v/j$ га тенг бўлган мутлак ҳаракатчанлик u билан алмаштириб, $j = cuj$ ни оламиз. Диффузияни турли концентрацияли эритмаларни аралаштириш билан ўхшатиш мумкин. Бу жараён секин боради ва система тузилишининг ўзгариши кузатилади, унга Гибс энергияси ўзгаришининг ҳаммаси сарф бўлади.

Бу ҳолда қайтмас жараёнларнинг термодинамик назариясида кўрсатилгандек, $j = -d\mu/dx$ бўлади. Кимёвий потенциалнинг μ градиентини аниқлаб бўлмайди, ammo уни концентрация градиенти билан боғлаш мумкин: $j = -cu(d\mu/dc)/(dc/dx)$. Фик қонунига биноан диффузия оқими $j = -D(dc/dx)$. Охириги икки тенгламани солиштириб $D = cu(d\mu/dc)$ эканлигини кўрамиз. Хосила $d\mu/dc = (RT/c)(1 + d\ln y/d\ln c)$ га тенг, бу ерда y — диффузияланаётган модданинг активлик коэффиенти. Демак:

$$D = uRT(1 + d\ln y/d\ln c)$$

Умумий кўринишдаги $j = -\alpha(d\mu/dx)$ масса оқимини $j = cuj = -cu(d\mu/dx)$ билан солиштириб, $\alpha = cu$ эканлигини кўрамиз (193-бетга қаранг).

Электродитнинг диффузияси бўлганда $D = uRt(1 + d\ln y_{\pm}/d\ln c)$ (40-бетга қаранг). $c \rightarrow 0$ бўлган тақдирда $d\ln y_{\pm}/d\ln c \rightarrow 0$. Унда $D_{c \rightarrow 0} = D^0 = u^0 RT$. 1 моль ионнинг электр майдонидаги ҳаракатчанлиги $u^0 = \lambda_i^0/zF$, мутлак ҳаракатчанлиги эса $u^0 = u_s^0/F = \lambda_i^0/zF^2$, бу ерда λ_i^0 — чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлик.

Нернст назариясига биноан, электродитнинг абсолют ҳаракатчанлиги

$$u^0 = \frac{1}{F^2} \frac{(z_+ + z_-)}{z_+ z_-} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}$$

ва унда:

$$D^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{(z_+ + z_-)}{z_+ z_-} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (XVI.9)$$

1—1 валентли электродит учун

$$D^0 = 2 \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (XVI.10)$$

ёки $D^0 = 2 \frac{RT}{F^2} \Lambda^0 t_+^0 t_-^0$, бу ерда t_i^0 — чексиз суюлтирилгандаги ташиш сони ва $\Lambda = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$.

Чегара концентрацияларда

$$D_c = D^0 \left(1 + \frac{d\ln y_{\pm}}{d\ln c} \right) \quad (XVI.11)$$

Диффузия коэффиентлари активликлар орқали ифодаланади, лекин оқим концентрациялар градиенти билан белгиланади.

Активлик коэффиентини тўғри ифодалашнинг уч ва кўп компонентли системалар учун аҳамияти бор, чунки уларда ўзаро диффузия коэффиенти икки компонентли системалардаги каби, биргина эмас, балки бир нечадир.

Айрим электродитлар ташиш сонларининг кийматлари кичик концентрациялар соҳасида концентрацияга кучсиз боғланган (XVIII иловага қаранг). Концентрацияларнинг $c \approx 0,1$ М гача бўлган соҳасида (XVI.11) тенглама қўлланилганда y_{\pm} ва y_{\pm} активлик коэффиентлари f_{\pm} коэффиентларидан $0,5\%$ дан ҳамда $c = 0,2$ М бўлганда 2% дан кўп фарк қилмайди, бу эса $y_{\pm}(m)$ кийматларининг жадвалидан фойдаланиш имкониятини яратади (VII илова).

Дебай-Хюккель назариясига биноан концентрацияларнинг $c = 10^{-3}$ М гача бўлган соҳасида $\lg f_{\pm} = -A\sqrt{c}$, концентрация $0,3$ М гача бўлганда $\lg f_{\pm} = A\sqrt{c}(1 + aB\sqrt{c})$, яъни $d\lg y_{\pm}/d\lg c = -A\sqrt{c}^2$ ва $d\lg y_{\pm}/d\lg c = -A\sqrt{c}$

$2(1 + aB\sqrt{c})^2$. А ва В ларнинг кийматлари XIX иловада келтирилган. Биргалликда диффузияланганда кинетик бирликни ҳосил қилувчи ионларнинг яқинлашиш параметрини a катталиги кўрсатади. Ўртача концентрацияга эга бўлган эритмаларнинг диффузия коэффиенти ифодасига $d\ln y_{\pm}/d\ln c$ ифодани кўйиб, a нинг кийматини аниқлаш мумкин. Кўп ҳолларда $aB = 1$ деб ҳисобланади. Келтирилган ҳисоб феноменологик D коэффиентини боғланмаган катталикларни ўлчаш орқали ҳисоблаш намунаси дидир.

XVI. 4. МАШҚЛАР

- (XVI.1) ва (XVI.4) тенгламаларни келтириб чиқаринг.
- Ўзгарувчиларни ажратиш усуллари ва Лапласнинг ўзгартириш усулидан (XVI.4) тенглама ечимини олинг. $D = \text{const}$ бўлганда ва қуйидаги бошланғич ва чегара шартларида $c(x, t)$ ифодани олинг: $t = 0$ да $c = 0$, $x > 0$; $x = 0$ да $c = c_0$.
- Олдинги топшириқда олинган ечимдан фойдаланиб, D нинг турли доимий кийматларида $c(x, t)/c_0$ нинг x бўйича функция графигини тузинг.
- Озод диффузия шароитида $x/(2\sqrt{Dt}) = \text{const}$ ифода тўғри эканлигини кўрсатинг.
- Қуйидаги кўринишдаги чегара шартларида (чегараланган диффузия) (XVI.4) тенгламани ечинг: $x = 0$ ва $x = a$ да $dc/dx = 0$ (a — ячейкадаги диффузион каналнинг узунлиги).
- Диффузия ячейкадаги a каналнинг шартларига жавоб берувчи узунлигини ҳисобланг.
- Смолуховский-Эйнштейннинг тенгламаси (XVI.1) бўйича сув молекулаларининг ўртача квадратик силжишини ҳисобланг, сувнинг ўз-ўзига диффузия коэффиенти $D^* = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.
- Смолуховский — Эйнштейн тенгламасини текшириш мақсадида броун ҳаракатини кузатиш вақти исгалганча кам бўлиши мумкин эмаслигини кўрсатинг.
- Ўзаро диффузия ва ўз-ўзига диффузия коэффиентлари орасидаги физик фаркни тушунтиринг. t вақтда броун заррачасининг ўрта квадратик силжиши $6Dt$ га тенглигини кўрсатинг.
- Қуйида электродитларнинг сувдаги эритмаларини 25°C да чексиз суюлтирилгандаги диффузия коэффиентларини аниқланг: LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂. Эквивалент электр ўтказувчанликларнинг чегара кийматларини маълумотномадан олинг [4].
- Бир неча 1—1 валентли электродитларнинг $c = 0,3$ М гача бўлган бир неча концентрациялари учун Дебай — Хюккель назарияси бўйича D_c кийматларини ҳисобланг.
- $\lambda_i^0(T)$ нинг кийматлари [4] бўйича $D^0(T)$ нинг ҳароратга боғлиқлигини топинг.
- Турли c концентрацияларда диффузиянинг активланиш энергиясини E_D аниқланг. $E_D(c)$ боғланишининг графигини чизинг. Уни полиномли эмпирик тенглама орқали ифодаланг.
- Турли концентрацияли 1—1 валентли электродит эритмаларида ионларро ўртача масофани a параметри билан солиштиринг.

15. Бир хил концентрацияда D ни 10 марта ўлчаш асосида ўлчашларнинг тасодий хатосини 95% ишонччилик билан ҳисобланг.
 16. Тажрибада аниқланган интеграл коэффициентлар $D_{\text{инт}}$ [1] бўлган дифференциал диффузия коэффициентларини ҳисоблаш усулини кўрсатиб беринг.

ТАВСИЯ ҚИЛИНАДИГАН АДАБИЁТЛАР

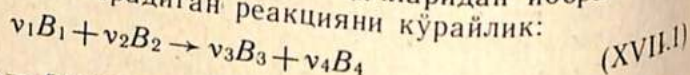
1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., ИЛ. 1963.
2. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М., Мир. 1976.
3. Порай-Кошиц А. Б., Сазонов А. М., Шмуйлович Г. А. Исследования диффузии в жидкости оптическим методом. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
4. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Л., Химия, 1974.

КИНЕТИКА

XVII боб. КИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР КИНЕТИКАСИ

XVII.1. КИМЁВИЙ КИНЕТИКАНИНГ МАЗМУНИ ВА МАҚСАДИ

Кимёвий кинетика — кимёвий жараёнларнинг тезлиги ва уларнинг йўналишидаги қонуниятларни ўргатадиган таълимотдир. Кимёвий жараён — реакцияга киришаётган моддаларнинг реакция соҳасига ўтиши, хусусан реакция ва ташқи муҳитга реакция маҳсулотларини чиқариб юбориш босқичларидан иборат. Епик системада (25-бет) борадиган реакцияни кўрайлик:



Бу ерда B_i — реагентлар; v_i — стехиометрик сонлар. M_i — реагентларнинг моляр массалари; m_i — реакцияда қатнашаётган массалар; t — вақт онлари. Айтайлик, t онда бошланғич моддалардан бирортасининг массаси $m_i - m_{oi}$ га ўзгаради (t ондаги охириги массадан $t=0$ даги бошланғич массасини айриб ташлаймиз). Епик системада массанинг сақланиш талабига мувофиқ, бу ўзгаришни реагентнинг стехиометрик микдори t ни бу микдорнинг қандайдир қисмига ξ_i кўпайтирилганига тенглаб олса бўлади. ξ_i катталиқни Жуге ва де Донде деган олимлар (1917—1920 йилларда) реакцияни ўзгарувчи деб аташди. Кейинчалик ξ ни реакциянинг бориши чуқурлиги ёки ўзгариш чуқурлиги деб атала бошланди. Шундай қилиб, ҳар бир реагент учун

$$m_i - m_{oi} = v_i M_i \xi_i \quad (\text{XVII.2})$$

$$(m_i - m_{oi}) / M_i = n_i - n_{oi} = v_i \xi_i$$

бу ерда n_i ва n_{oi} — реакция системада t онда ва реакциянинг

бошланишида ($t=0$) реакцияга кираётган моддаларнинг моль лар сони.

(XVII.3) ифодани дифференциаллагандан кейин

$$dn_i / v_i = d\xi_i \quad (\text{XVII.4})$$

ни оламиз. Бу ерда $d\xi_i$ t онга тегишлидир.

Ҳар қандай онда ҳамма реагентларнинг ўзгариш чуқурлиги бир хил бўлгани учун $dn_1/v_1 = dn_2/v_2 = dn_3/v_3 = dn_4/v_4 = d\xi$. Бундан кўринадикки, ўзгаришнинг боришини ҳар қандай бошланғич ва охириги модда орқали кузатиш мумкин. Энг кўп ўзгариш чуқурлиги $\xi_{\text{макс}} = 1$ бўлиб, ҳар қандай бошланғич модданинг тўла сарфланишига тўғри келади. (XVII.3) тенгламага асосан: $v_i \xi_{\text{макс}} = -n_i$ ёки $v_i = -n_{oi}$.

(XVII.1) тенгламани исталган β кўпайтувчига кўпайтирсак: $\beta(v_1 B_1 + v_2 B_2 \rightarrow v_3 B_3 + v_4 B_4)$ ни оламиз. Кўпайтувчи β ни киритиши стехиометрик нисбатни ўзгартирмайди, аммо ҳар қандай ўзгариш чуқурлигида реагентлар массаларининг ўзгаришини аниқлайди. Масалан, аммиакнинг синтез реакциясида $\xi_{\text{макс}} = 1$ бўлганда $\beta = 1$ бўлса икки, $\beta = -\frac{1}{2}$ да 1 моль аммиакнинг

ҳосил бўлишига тўғри келади. Аниксизликка йўл қўймаклик учун (айниқса, гетероген реакциялар бўлган ҳолда, 301-бетга қаранг) ўзгариш даражаси $\alpha = \xi / \xi_{\text{макс}}$ дан фойдаланилади. $\xi_{\text{макс}} = 1$ бўлганда $\alpha = (n_i - n_{oi}) / (-n_{oi})$. Унг томондаги сурат ва махражни β га кўпайтирилса ҳам α нинг микдорига таъсир этмайди.

Бошланғич моддалар системада ҳамма вақт ҳам стехиометрик микдорда бўлмайдилар. Улардан энг кам микдорда олингани ўзгариш чуқурлигини чегаралайди. Бу моддани лимитловчи (массага нисбатан) дейилади. Худди (XVII.3) тенгламага ўхшаш бўлган ифодани ёзамиз:

$$n_{\text{лим}} = n_{0, \text{лим}} + v_{\text{лим}} \xi_{\text{лим}}$$

($v_{\text{лим}}$ ни лимитловчи реагентнинг стехиометрик коэффициенти деб қаралади).

Реакция тамом бўлгандан кейин $n_{\text{лим}} = 0$, яъни чегаравий ўзгариш чуқурлиги $n_{0, \text{лим}} = v_{\text{лим}} \xi_{\text{лим}}$ га тенг ва ўзгариш даражаси

$$\alpha = (n_{\text{лим}} - n_{0, \text{лим}}) / (-n_{\text{лим}}) \quad (\text{XVII.6})$$

га тўғри келади. Одатда мувозанат бошланғич моддалар тўлиқ сарфланмасидан бошланади. Мувозанат ҳолатигача бўлган ўзгариш чуқурлигини $\xi_{\text{мув}}$ деб белгилаймиз. $\xi_{\text{мув}} = \xi_{\text{макс}}$ (ёки $\xi_{\text{лим}}$) бўлгандаги қайтмас ва $\xi_{\text{мув}} < \xi_{\text{макс}}$ (ёки $\xi_{\text{лим}}$) бўлгандаги қайтар реакциялар фаркланади. Термодинамик ва кимёвий қайтарликни алмаштириб юбормаслик учун, биринчи ва иккинчи ҳолатлар учун бир томонлама ва икки томонлама реакция деган атамалар қўлланилади. Икки томон-

ли реакцияларда ўзгариш чуқурлиги $\xi = \xi_{\text{мув}}$ бўлганда мувозанатга эришилади. У ҳолда ўзгариш даражаси α ўрнига реакциянинг тамом бўлиш даражаси $\eta = \xi_i / \xi_{\text{мув}}$ деган тушунчани киргизиш қулайдир. Бу тенглама ξ_i вақтга боғлиқ ўзгарувчи бўлиб қолади.

(XVII.5) ва (XVII.6) лар умумлашган тенгламалардир: уларнинг системанинг бир неча фазаларида бир вақтда борадиган реакциялар учун қўллаш мумкин. Агар бир вақтда r реакция борса, у ҳолда ҳар бир r реакция учун $n_i = n_{oi} + \sum v_{ir} \xi_r$ ($i=1,2,\dots$) бўлади. Агар

реагентлар бир канча фазада бўлса ёки янги фазалар ҳосил бўлса, у ҳолда ҳар қайси фазадаги реакция учун r стехиометрик тенглама ёзилади. Маълумки, янги фазаларнинг ҳосил бўлишида (ромбик олтингургуртнинг моноклинга ўтиши ёки суюқликни газга айланиши) моддаларнинг массаси ўзгармайди, у ҳолда фазалардаги реакцияларнинг йиғиндисидеги аъзолар сони фазалар ўзгариши сонига камайдир. Ҳар бир f фаза учун, $n_i^f = n_{oi}^f + \sum v_{ir}^f \xi_r^f$ ни оламан.

Куйида ўрганиладиган реакциялар доимий ҳажмда ёки доимий сиртда олиб борилади; шунинг учун реакциянинг солиштирма тезликларидан фойдаланамиз:

$v = dn_i/Vdt = v_i d\xi/Vdt$ ёки $v = d\alpha/Vdt$ ва $v = d\xi/Sdt$ ёки $v = d\alpha/Sdt$, бу ерда V — ҳажм ва S — реакциянинг сирти [(XVII.4) тенгламага қаранг].

Энди реакциянинг солиштирма тезлиги тушунчасини таърифлаша бўлади: реакциянинг солиштирма тезлиги ўзгариш чуқурлигининг ўзгариши амалга ошириш учун керак бўлган вақтга нисбатидан иборат бўлиб, реакция системасидаги бундай ўзгариш ўзгармас ҳажмда ёки сиртда содир бўлиши керак.

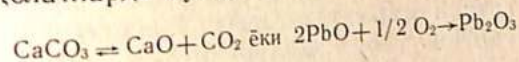
Бундай таъриф босим, ҳарорат ва таркиб бир хил бўлган реакция соҳасига тегишлидир. Иссиклик эффектлари натижасида реакция соҳасида ҳароратнинг локал (айрим жойларда) ўзгаришлари пайдо бўлади. Тез аралаштириб турганлик натижасида реакция соҳасидаги ҳарорат реакция системасида жойлашган термостат ҳароратига ҳамма вақт тенг, деб олинади. Гомоген реакцияларда реакция соҳаси уч ўлчамли, гетероген реакцияларда эса икки ўлчамлидир. Ҳар бир реакция системасида $\xi(t)$ ёки $\alpha(t)$ кўринишидаги биргина боғланиш борлиги исботланган. Бу боғланишни аниқлаш ёки ўйлаган боғланишни текшириш учун реакция давомида у ёки бу реагентни аналитик аниқлашнинг мумкинлиги имкониятидан ёки қулайлигидан келиб чиқилади.

Гомоген реакцияларда $v = v_i d\xi/Vdt = dn_i/Vdt = dc_i/dt$ тенгламага биноан газдаги ёки эритмадаги солиштирма тезликни ҳар қандай реагент концентрациясининг вақт бўйича ҳосиласи кўринишида ифодалаш мақсадга мувофиқдир. Каттик моддалар орасидаги гетероген реакцияларда, масалан

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ёки $S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{монокл}}$ реагентларнинг концентрациялари уларнинг массасига боғлиқ

бўлмайди ва уни реакция тезлигини ўзгариш даражаси бўйича аниқлаш лозим.

Гетероген реакцияларда бошланғич ва охири моддалар ҳар хил агрегат ҳолатларда бўлиши мумкин, масалан:



Бундай ҳолатларда реакция ёпик ёки очик системада боришига боғлиқ равишда реакциянинг тезлиги газ босимининг ўзгариши ёки каттик моддаларнинг ўзгариш даражаси бўйича аниқланади. Жумладан, эриш тезлигини эритма концентрациясининг ўзгариши бўйича ёки эриётган модда массасининг камайиши бўйича ўлчаш мумкин.

Талаб қилинган боғлиқликнинг очик кўринишини излашга қандайдир расмий (формал) ёки феноменологик (феномен — ҳодиса) масала деб қараш лозим. Бундай масалаларни ечиш технологияда жуда катта аҳамиятга эга бўлиб, вақт ўтиши билан реакция системасидаги талаб қилинган ўзгариш даражасини аввалдан айтиб бериш мумкин.

XVII.2. ЭЛЕМЕНТАР РЕАКЦИЯЛАР

Газларнинг кинетик назариясидан маълумки, иссиқлик ҳаракатида бўлган учдан ортиқ заррачанинг бир вақтда тўқнашиш эҳтимоллиги йўқ. Иккита заррачани тўқнашиш эҳтимоллиги кўп. Агар бунинг натижасида бошланғич заррача охири заррачага айланса, у ҳолда бундай айланишни элементар реакция ёки элементар акт дейилади. Элементар актлар одатда атомлар ўртасида, атомлар билан ёки молекулалар билан радикаллар, газсимон ионлар, каттик юзадаги газсимон ёки суюқ заррачаларнинг адсорбция реакцияларида бўлади, аммо бошқа ҳолатларда ҳам бўлиши мумкин.

Элементар реакцияда қатнашаётган заррачаларнинг сони фақат бутун бўлиши мумкин ва учтадан ошмаслиги керак. Бу сон реакциянинг молекулярлигини тавсифлайди. Элементар актдан олдин заррачалар ўзаро таъсир соҳасига кўчади. Бу соҳа заррачаларнинг марказлари орасидаги σ масофани ўзаро тўқнашиш (тутиш) масофаси дейилади. Заррачаларнинг кўчиши иссиқлик ҳаракати таъсирида ёки диаметрининг ярим йиғиндисига боради. Тутиш масофаси заррача диаметрининг ўртасидаги ўзаро таъсир потенциал энергияси E_p билан заррача кинетик энергияси E_k ўртасидаги муносабат билан аниқланади. Тутиш $E_p \geq E_k$ бўлганда бўлиши мумкин. Масалан, бир хил зарядли турли ионлар жуфти учун $e^2/4\pi\epsilon_0\sigma \geq 2kT$ бўлиши керак, бундан 298°K ва муҳитнинг (нисбий) диэлектрик сингдирувчанлиги $\epsilon = 1$ бўлганда

$$\sigma = (1.6 \cdot 10^{-19})^2 / 4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 1 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 2 = 28 \text{ нм}$$

σ_{12} эса $\approx 0,3-0,4$ нм га тенгдир.

ламасидаги ифодаларини қўйиб, $k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_2[B_3]^{n_3}$ ни ола-
миз; бундан $k_1/k_2 = [B_3]^{n_3}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2}$.

Шу реакциянинг термодинамик мувозанат константаси $K_{\text{мув}} = [B_3]^{n_3}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2}$ ёки $K_{\text{мув}} = [B_3]^{n_3}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2}$ соддалаштириш ушунга аниқликларни концентрацияларга тенг деб оламиз.

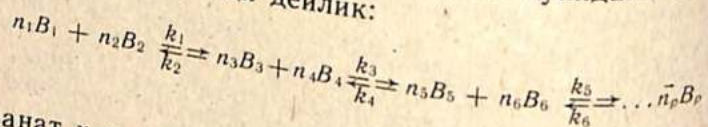
Кинетик ва термодинамик усуллар билан ифодаланган мувозанат константалари бир хил бўлиши учун $n_1=2, n_2=n_3=1$ деб қабул қилиш керак. Бундан, элементар кимёвий реакциянинг мувозанат константаси, реагентларнинг даражасида стехиометрик коэффициентлар бўлган концентрациялар орқали ифодаланиши келиб чиқади. Элементар реакциянинг мувозанат константаси тўғри ва тескари реакциялар тезлик константаларининг нисбатига тенг:

$$K_{\text{мув}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \quad (\text{XVII.8})$$

(XVII.8) муносабат мураккаб реакциялар ҳолида ҳам тўғрили-
гини кўрамиз. Мувозанат константаси

$$K_{\text{мув}} = [B_p]^{n_p}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} \quad (\text{XVII.9})$$

га тенг бўлган $\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 \rightleftharpoons \nu_p B_p$ реакция қуйидаги кетма-кет элементар актлардан ўтади дейлик:



Мувозанат ҳолида $k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_2[B_3]^{n_3}[B_4]^{n_4}$;

$k_4[B_3]^{n_3}[B_4]^{n_4} = k_5[B_5]^{n_5}[B_6]^{n_6}$; $k_6[B_5]^{n_5}[B_6]^{n_6} = k_p[B_p]^{n_p}$.

Бу системада бир хил реагентлар орасида тўғри ва тескари реакцияларнинг тезликлари ҳам жуфт-жуфт ҳолда ўзаро тенгдир. Уларни, ёзилган тенгликлардан йиғинди олинаётганда йўқотиб, қуйидагини топамиз:

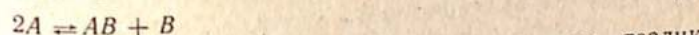
$$k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_p[B_p]^{n_p} \quad \text{ва}$$

$$K_{\text{мув}} = [B_p]^{n_p}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_1/k_p = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \quad (\text{XVII.10})$$

Мувозанат константаларининг (XVII.10) ва (XVII.9) кўри-
нишдаги ёзилишлари битта суммар реакциянинг ўзига тегишли бўлиб, улар стехиометрик коэффициентлар ν_i ва реагентларнинг мольлар сони n_i орқали ифодалангандир. Юқорида айтилгандек,

ўзгариш даражаси иккала ҳолда ҳам бир хилдир. Демак, k_1/k_p нисбат (XVII.10) мувозанат учун ҳам, (XVII.9) мувозанат учун ҳам тўғридир. (XVII.10) тенгламани интермедиатларнинг кон-
центрациялари реагентларнинг концентрацияларига нисбатан кичик бўлган ва стационар ҳолат тез ўрнатиладиган шароитларда қўллаш мумкинлиги кўрсатилган. Занжир реакциялар бу та-
лабларга бўйсунамайди.

(XVII.10) тенглама бўйича тескари реакциянинг тезлигини аниқлаш мувозанат константасини билишни талаб қилади. Масалан, А модданинг В га айланиш элементар реакцияси икки йўл билан бориши мумкин:



(a) ва (b) тўғри реакцияларнинг тезликлари ва тезлик константалари бир хилдир: $\vec{k}[A]^2$. Лекин тескари реакцияларнинг тегишли тезликлари турличадир:

$\vec{v}_a = \vec{k}[B]^2$ ва $\vec{v}_b = \vec{k}[AB][B]$. Мувозанат константасини термоди-
намик ҳисоблаш натижаси реакциянинг у ёки бу йўл билан боради деб қилган фаразимизга боғлиқ эмас. $K_{\text{мув}}$ нинг ҳақиқий кийматини фақат бевосита ўлчашлар орқали аниқлаш мумкин.

(XVII.8) тенгламага биноан $\vec{k}/\overleftarrow{k} K_{\text{мув}}$ нисбат 1 га тенг. Бу нисбат-
нинг бажарилмаслиги реакциянинг бориши ҳақидаги фикримиз-
нинг нотўғри эканлигини кўрсатади.

Қўп вақт давомида газсимон йод билан водороднинг ўзаро таъсирида борувчи реакцияни элементар реакция деб ҳисоблаб,
 $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ тенглама билан ифодаланган. Бу реакциянинг

тезлиги $v = k[H_2][I_2]$ тенглама билан ифодаланган. Аммо 556—
781 К оралигида кўрсатилган нисбатнинг 1,2 дан 0,9 гача камайиши 1967 йили қайд қилинган. Бундан реакциянинг босқич билан бориши ҳақида хулоса қилинган. Бевосита фотохимёвий ўлчашлар асосида реакциянинг қуйидаги босқичлари ўрнатиладиган:

$I_2 \xrightarrow{k_1} 2I$ ва $2I + H_2 \xrightarrow{k_2} 2HI$ (бу босқич битта ёки иккита элементар акт орқали бориши мумкин). Бу тенгламаларнинг биринчиси мувозанат константаси $K'_{\text{мув}} = [I]^2/[I_2]$ га тенг бўлган йоднинг диссоциланиш тенгламасидир. Иккинчи элементар бос-
қичнинг тезлиги $v = k_3[I]^2[H_2]$. Аммо мувозанат тенгламасидан $[I]^2 = K'_{\text{мув}}[I_2]$ эканлиги келиб чиқади, демак: $v = k_3 K'_{\text{мув}} [H_2]$

Шундай қилиб, икки босқичдан иборат бўлишига қарамасдан, HI нинг ҳосил бўлиш реакцияси аввал ўйлагандек бир босқичли деб ифодаланса бўлади, бунда умумий тезлик константаси йоднинг

тезлиги $v = k_3 K'_{\text{мув}} [H_2]$ эканлиги келиб чиқади, демак: $v = k_3 K'_{\text{мув}} [H_2]$

Шундай қилиб, икки босқичдан иборат бўлишига қарамасдан, HI нинг ҳосил бўлиш реакцияси аввал ўйлагандек бир босқичли деб ифодаланса бўлади, бунда умумий тезлик константаси йоднинг

тезлиги $v = k_3 K'_{\text{мув}} [H_2]$ эканлиги келиб чиқади, демак: $v = k_3 K'_{\text{мув}} [H_2]$

Шундай қилиб, икки босқичдан иборат бўлишига қарамасдан, HI нинг ҳосил бўлиш реакцияси аввал ўйлагандек бир босқичли деб ифодаланса бўлади, бунда умумий тезлик константаси йоднинг

тезлиги $v = k_3 K'_{\text{мув}} [H_2]$ эканлиги келиб чиқади, демак: $v = k_3 K'_{\text{мув}} [H_2]$

диссоциланиш мувозанат константаси билан реакциянинг икки босқичи тезлик константасининг кўпайтмасига тенг. Аммо рожараёнда реакция бир босқичда бормайди.

Айтилганлардан шу келиб чиқадики, $c(t)$ функциясини топиш элементар реакцияларнинг кетма-кетлигини ўрганишни талаб қилади. Бу кетма-кетликни реакциянинг механизми деб аталади. Агар у номаълум бўлса, гомоген ва айрим гетероген реакцияларнинг тезликларини

$$v = kc_A^m \cdot c_B^n \dots$$

(XVII.1)

кўринишда ифодалаш мумкин, бу ерда реакцияда ўлчанаётган концентрацияларнинг даража кўрсаткичлари эмпирик бўлади. Реакция механизмини ифода этмайди.

Бу кўрсаткичларни реакцияларнинг тартиблари дейилади. Улар бутун ва каср сон ҳамда нолга тенг бўлиши мумкин. Мураккаб реакцияларда улар одатда стехиометрик коэффициентларга тенг эмас, лекин ифодаланган реакцияда n нинг хосил бўлиши, ушбу хусусий ҳолда тасодифан тенг. k пропорционаллик коэффициентини тезлик константаси дейилади (ушбу ҳолда $v = \text{const}$ бўлгандаги солиштирма константадир). Тезлик константаси концентрациялар бирга тенг бўлгандаги реакциянинг тезлигига тенг. Тўғри реакцияда $v = -dc/dt$. Шундай қилиб

$$-dc/dt = kc_A^m \cdot c_B^n \dots$$

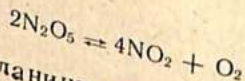
(XVII.11)

дифференциал тенгламани оламиз, уни қўллаш XVII.1 қисмда кўйилган масалаларни ечишга имкон беради.

K, m, n, \dots константаларни кинетик параметрлар деб аталади. (XVII.11) тенглама гомоген реакцияларда таъсирлашаётган концентрацияларни ҳажмий тавсифлайди. Ушбу тенгламанинг ўзгариши гетероген реакцияларда таъсирлашаётган сиртларни аниқлайди. чунки таъсирлашаётган заррачаларнинг сони сиртдаги заррачалар бориб тушадиган бўш жойларнинг сонига боғлиқ бўлади. Таъсирлашаётган бўш жойларнинг сонини адсорбция мувозанатнинг ифодалари ёрдамида реагентларнинг ҳажмий концентрацияларидан топиш керак (бунда адсорбция тезлиги лимитловчи эмас деб олинади). (XVII.5) бўлимда мураккаб реакция тезлиги ифодасининг олиниши кўрсатилади, унинг механизми етарли даражада аниқ ўрганилгандир.

XVII.5. СТАЦИОНАР ҲОЛАТЛАР УСУЛИНИНГ ҚўЛЛАНИШИ

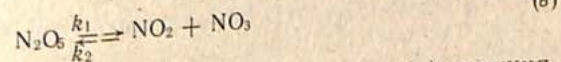
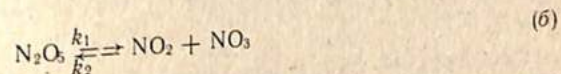
Азот беш оксидининг



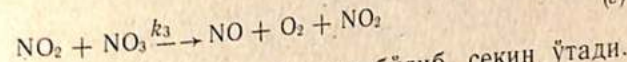
реакция бўйича парчаланишини кўриб чиқамиз.

Бу реакция элементар бўлиши, яъни бир босқичда бориши мумкин эмас, чунки микроскопик қайтарлик принциpga биноан тескари реакциянинг молекулярлиги бешга тенг бўлиши керак. Худди шу сабабга кўра бир вақтнинг ўзида тўртта молекула ўзаро таъсирлашадиган $2N_2O_5 \rightleftharpoons 2NO_2 + 2NO_3$ элементар актнинг бўлиши мумкин ҳам эмас. Ҳатто газлардаги уч молекуляр реакциялар ҳам жуда кам бўлади (улардан бири: $2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$).

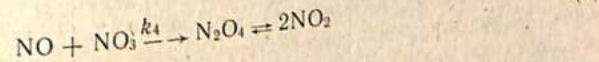
Элементар актларнинг кетма-кетлиги яхши асосланган ҳоллардагина учламчи тўқнашишларнинг бўлишига йўл қўйиш керак. Бу ҳолда қуйидаги кетма-кетлик асосланилади:



Мономолекуляр биринчи тартибли бўлган (б) ва (в) реакциялар икки тарафлама бўлиб, мувозанатга тезда эришилади. Кейин эса



реакция боради, у бир тарафлама босқич бўлиб, секин ўтади. Ниҳоят:



реакция боради. (б) ва (в) реакцияларда NO_2 пайдо бўлади, (г) реакция эса NO ни ҳосил қилади, унинг ўзгариши тезлик билан $2NO_2$ молекулаларининг ҳосил бўлишига олиб келади. Тўртта (б) — (д) реакцияларнинг йиғиндиси (а) реакциясини беради.

Шундай қилиб, (б) ва (в) актлардан кейинги актларда NO_2 ва NO_3 ларнинг камайиши (б) ва (в) мувозанатларнинг силжиши ҳисобига тўлдирилади. Кейинчалик (г) ва (д) бир тарафлама реакцияларда (г) реакциянинг секин бориши туфайли NO концентрациясининг камлиги, (б) ва (в) тез реакциялар ҳисобига узлуксиз тикланиб туради, бу реакциялар (г) бўйича NO ҳосил бўлишини таъминлайди. Шунинг учун система NO_3 ва NO лар бўйича квазистационар ҳолатда бўлади. Унда:

$$v_{NO_3} = 2k_1[N_2O_5] - 2k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO_2][NO_3] - k_4[NO][NO_3] = 0$$

$$= 2k_1[N_2O_5] - (2k_2 + k_3)[NO_2][NO_3] - k_4[NO][NO_3] = 0$$

(Тез аралаштирган такдирда ҳам, рангли индикатор билан эритмани титрлаётганда, рангнинг таркалиши бўйича эритмани диффузия секин боришини кўриш мумкин).

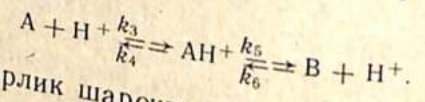
XVII.7. КИСЛОТА-АСОС КАТАЛИЗИ

Кислота-асос катализи муҳитнинг кислоталилигига боғлиқ бўлган гомоген реакцияларни тезлаштиради. Кислоталар фақат гидроксоний ионлари эмас, балки протоннинг донорлари бўли оладиган заррачалар эканлиги, ишқорлар эса, протоннинг акцепторлари эканлиги кўрсатилган (XIII бобдаги Бренстед схемасига қаранг).

Шунга ўхшаш, Льюис схемаси бўйича ишқорлар электронларнинг донори бўлиб, тақсимланмаган электрон жуфтларига эга бўлган нуклеофил зарралардир (X^- , OH^- , RO^- , O , N , S), кислоталар эса, электронларнинг акцептори бўлиб, электрофил заррачалардир. Бу схема бўйича углерод ва протон кучли кислоталардир.

Гидроксоний ва гидроксил ионлари билан борган катализни ўзига хос (специфик), бошқа кислоталар ва ишқорлар билан бўлган катализни эса *умумий* дейилади.

$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ элементар реакциянинг ўзига хос катализининг конуниятларини кўриб чиқамиз. Катализатор иштирокисиз (XVII.10) тенгламага биноан $K_{мув} = k_1/k_2 = [B]/[A]$. Катализатор иштирокида реакция элементар актлар оркали боради:



Квазистационарлик шароитида AH^+ интермедиатининг ҳосил бўлиш тезлиги

$$v_{AH^+} = k_3[A][H^+] - k_4[AH^+] - k_5[AH^+] + k_6[B][H^+] = 0$$

га тенг бўлади.

Бундан: $[AH^+] = \frac{k_3[A][H^+] + k_6[B][H^+]}{k_4 + k_5}$ келиб чиқади.

AH^+ интермедиатининг реакция маҳсулотларига айланиш квазистационар жараёнининг тезлиги қуйидагига тенг:

$$v_B = k_5[AH^+] - k_6[B][H^+] = 0$$

Бу ерга $[AH^+]$ нинг қийматини қўйиб, қуйидагини оламиз:

$$v_B = \frac{k_5 k_3 [A][H^+] + k_5 k_6 [B][H^+]}{k_4 + k_5} - k_6 [B][H^+] = 0$$

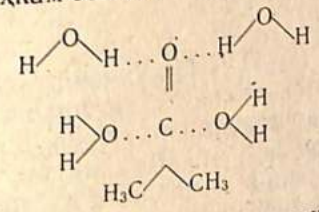
Умумий махражга келтириб, $[H^+]$ ва k_4 ва k_5 ларнинг йиғиндисига қисқартиргандан сўнг мувозанат (нисбат)ни топамиз:

$$[B]/[A] = k_3 \cdot k_5 / k_4 \cdot k_6 = K_{мув}$$

Мувозанатнинг ифодасига катализаторнинг концентрацияси кирмайди. Катализатор фақат реакциянинг тезлигига таъсир қилиб, мувозанатнинг силжишига таъсир қилмаганлиги сабабли, $k_1/k_2 = k_3 k_5 / k_4 k_6$ бўлиши керак.

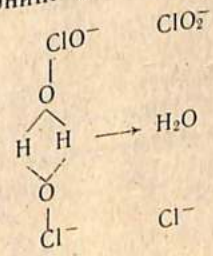
Шундай қилиб, бимолекуляр (катализаторни ҳисобга олганда) элементар реакция мономолекуляр каби, учмолекуляр реакция эса (бунда ҳам катализаторни ҳисобга олганда) бимолекуляр каби боради. Ўзига хос (специфик) кислота-асос катализи шароитларида ўрин алмашилиш, рацемизация (шарқарқамишнинг инверсияси 270-бет), мураккаб эфирнинг гидролизи реакциялари (276-бет) боради.

Ўзига хос катализ заррачаларнинг алмашилиш тезлигига сезиларли таъсир қилади. Агар ацетоннинг сувдаги эритмасига D_2O ёки H_2O^{18} аралаштирилса, заррачаларнинг алмашилиши натижасида сув ва ацетон ўртасида D ва H , ёки O^{18} ва O^{16} ларнинг мувозанат нисбати қарор топади. Ацетон ва сув жуда кутбли суюқликлар ва мустаҳкам сольват комплексларини ҳосил қилади:



Комплексларнинг мустаҳкамлиги алмашилишга тўсқинлик қилади: ярималмашилиш даври 1—10 хафтани ташкил қилади. 10^{-2} M NaOH ёки HCl нинг қўшилиши O^{18} нинг O^{16} га ярим алмашилиш даврини ўлчаб бўлмайдиган кичик вақтгача, D нинг H га алмашилишини эса 1 соатгача кискартиради. Алмашилиш тезлиги кислота концентрациясига пропорционал бўлиб, бошқа катион ёки анионларнинг табиатига боғлиқ бўлмайди.

Умумий катализга мисол тариқасида диспропорцияланиш реакциясини келтириш мумкин: $ClO^- + ClO^- \rightarrow Cl^- + ClO_2^-$. Сувсиз эритмаларда бу реакция бормайди (ёки жуда секин боради), сувда эса боғларнинг ҳосил бўлиши ва узилиши туфайли реакция тез боради:



боғлиқлиги бўйича олинган натижалар фараз қилган тартибда реакциялар константалари ифодаларига қўйилади. Ҳисоблашчи қилган константанинг қиймати ўзгармасга яқин бўлган тенглама маси танлаб олинади.

II. График усулида ҳамма реагентларнинг бир хил c_0 бошланғич концентрацияларида $1/c$ ёки $1/c^2$ нинг вақтга боғлиқлиги ифодаланadi. Агар боғланишлар тўғри чиқиқли бўлса, реакциялар XVII.10- бўлимдаги тенгламалар билан ифодаланadi.

III. $c_x = c_0 x$ (бу ерда реакцияга киришмаган қисм $x < 1$) бўлган ҳолдаги t_x вақт бўйича реакция тартиби аниқланади. Ҳамма реагентларнинг бир хил бошланғич c_0 концентрацияларида:

$$t_x = c_0^{1-n} (x^{1-n} - 1) / k(n - 1) = A c_0^{1-n}.$$

Бу ифодани логарифмлагандан сўнг қуйидаги олинади:

$$\lg t_x = \lg A + (1 - n) \lg c_0.$$

c_0 нинг икки қийматида t_x ни ўлчаб, реакция тартиби топилади:

$$n = 1 - \frac{\lg(t'_x/t''_x)}{\lg(c'_0/c''_0)}.$$

(XVII.12)

(XVII.12) тенгламани биринчи тартибли реакцияларга қўллаш мумкин эмас. Бундай реакцияларда $t_x = \frac{2,303}{k} \lg(1/x)$.

IV. Реакциянинг бошланғич тезлиги бўйича. Концентрацияларнинг вақт бўйича боғлиқлик графиклари тузилади ва 2-3 та эгриларга уринмалар ўтказиб, ҳамма реагентларнинг бир хил бошланғич концентрацияларида вақтнинг бир ондаги реакциянинг тезлиги аниқланади. $v_1 = k c_1^n$ ва $v_2 = k c_2^n$ деб фараз қилади. Тезликнинг бир ифодасини иккинчисига бўлиб, тезлик константаси йўқотилади ва олинган муносабатни логарифмлаш n ва k лар топилади.

Бу усул ҳамма компонентлар бўйича суммар тартибни беради. Битта реагентдан ташқари, қолган ҳамма реагентларнинг ортиқча концентрацияларида тажрибани қайтариб, реакция вақтида ортиқча микдорда олинган реагентлар концентрациялари ўзгармайди, деган фараз билан юқоридаги ҳисоблар бажарилади. Шу йўл билан кичик концентрациядаги реагентлар бўйича навбатма-навбат реакцияларнинг тартиби топилади.

V. Реагентларнинг нисбий концентрациялари бўйича. Бу усул маъноси бўйича худди бундан аввалги усулга ўхшайди, фақат ҳисоблар бевосита нисбий концентрациялар $r_i = c_i/c_0$ билан бажарилади.

Агар концентрациялар тажриба бошида анча секин ўзгарса

(бунинг учун эса улар кичик бўлиши керак), унда охириги усул энг яхши натижаларни беради, чунки реакция бошида махсулотларнинг ҳосил бўлиши туфайли тормозланиш жуда кичик бўлади. Аммо кичик концентрациялар ва вақтларда яхши аналитик аниқлик талаб қилинади. Бундай аниқликка электрохимевий ёки спектрохимевий ва спектрофизикавий ўлчашлар орқали эришса бўлади.

XVII.10. БИРИНЧИ ВА ИККИНЧИ ТАРТИБЛИ РЕАКЦИЯЛАР ТЕЗЛИКЛАРИНИНГ КОНСТАНТАЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Реакциянинг тезлик константаси таъсирлашаётган моддаларнинг табиатига, ҳароратга, катализаторнинг иштирокига ва унинг концентрациясига, шунингдек эритмаларда эритувчининг табиатига ҳам боғлиқ бўлиб, турли реакцияларни тавсифлайдиган катталиқдир.

Реакцияларнинг тезлик константалари тажрибада олинган натижалар орқали кинетик тенгламалар ёрдамида ҳисобланади. Биринчи тартибли реакциялар учун кинетик тенглама $-dc/dt = kc$ кўрinishга эга.

Бундан:

$$-\int_{c_1}^{c_2} dc/c = \int_{t_1}^{t_2} k dt,$$

ва

(вақт⁻¹).

$$k = [2,303/(t_2 - t_1)] \lg(c_1/c_2),$$

бўлган

$$t_1 = 0, c_1 = c_0, t_2 = t, c_2 = c$$

хусусий ҳол учун қуйидагини оламиз:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{c_0}{c}$$

(вақт⁻¹) (XVII.13)

Биринчи тартибли реакциянинг тезлик константаси концентрацияларни ифодалаш усулига боғлиқ эмаслиги кўришиб турибди. Иккинчи тартибли реакциялар учун $-dc/dt = k c_A c_B$.

Бошланғич мольлар сонини a ва b лар орқали, t вақтдан кейин уларнинг мольлар сонининг камайишини x орқали белгилаб,

$$c_A = (a - x)/V; c_B = (b - x)/V; dc = -dx/V$$

ларни чиқарамиз, бу ерда V — реакция аралашма ҳажми.

Унда $-dc/dt = \frac{1}{V} \cdot dx/dt$ бўлади ва кинетик тенглама

$$dx/dt = k(a - x)(b - x)V$$

кўрinishга эга бўлади.

Ўзгарувчиларни алохида ажратиб ва энг содда касрларга ёйгандан кейин куйидагини оламиз:

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{k}{V} \int_{t=0}^t dt$$

$$k = \frac{2,303 V}{(a-b)t} \lg \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \quad (\text{вақт}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}) \quad (\text{XVII.14})$$

$c_A = c_B = c$ бўлган хусусий ҳолда иккинчи тартибли реакцияларнинг кинетик тенгламалари $-dc/dt = kc^2$ кўринишни қабул қилади; бундан $t = 0$ дан t гача ва c_0 дан c гача бўлган чегараларда интеграллагандан кейин:

$$k = \frac{1}{t} (c_0 - c)/c_0c \quad (\text{вақт}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}) \quad (\text{XVII.15})$$

(XVII.14) ва (XVII.15) тенгламалардан кўринишича, иккинчи тартибли реакция тезлик константасининг қиймати концентрацияни ифодалаш усулига боғлиқ экан.

Бошланғич модда концентрациясининг икки марта камайиши вақти реакция тезлигини тавсифлаш учун катта аҳамиятга эга ($t_{1/2}$ вақтни ярим ажралиш вақти ёки реакциянинг ярим даври дейилади). (XVII.13) ва (XVII.15) тенгламалардаги c ўрнига $c_0/2$ ни кўйиб, куйидагиларни оламиз:

$$\text{биринчи тартибли реакция учун } t_{1/2} = \frac{2,303}{k} \lg 2 = \frac{0,69}{k} \quad (\text{XVII.16})$$

$$\text{иккинчи тартибли реакция учун } t_{1/2} = \frac{1}{kc_0} \quad (\text{XVII.17})$$

Биринчи тартибли реакциянинг ярим ажралиш вақти таъсирлашаётган модданинг бошланғич концентрацияси c_0 га боғлиқ эмаслиги, иккинчи тартибли реакция учун эса, $c_A = c_B = c_0$ бўлганда, c_0 га тесқари пропорционал эканлиги (XVII.16) ва (XVII.17) тенгламалардан келиб чиқади. Шунга биноан айрим реакцияларнинг тартиблари фаркланади.

XVII.11. СИНТЕЗ НАТИЖАСИДА ОЛИНГАН АСОСИЙ МОДДА МИҚДОРИ

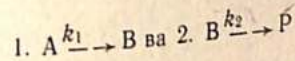
Синтез натижасида олинishi керак бўлган моддага асосий модда деб айтилади. Асосий модда мураккаб реакция маҳсулотларининг бирон бир қисмини ташкил қилади.

Асосий моддани хайдаш (VII боб), экстракциялаш (XI боб), комплексларга ўтказиш (XIII боб) усуллари билан ёки электрохимевий жараёнларда ажратиб олиш қийин масаладир. Енлама маҳсулотларни қайта ишлаш ҳам анча қийиндир. Шунинг учун

реакцион аралашмада асосий модданинг миқдори ортиб бораётган бўлса жараёни давом эттириш керак.

Асосий моддани барқарор деб фарз қилиб, биринчи тартибли бир тарафлама реакциялардан ташкил топган энг содда икки босқичли жараёни кўриб чиқамиз. XVII.2-расмдан кўринишича, асосий В модданинг реагентлар аралашмасидаги миқдори $t_{B, \max}$ вақтда энг юқори бўлади. Шу онда реакцияни тўхтатиш мақсадга мувофиқдир. Бунга эришиш учун реакторга бошланғич моддани боғловчи модда киритиш ёки ҳароратни кескин пасайтириш керак.

Талаб қилинган онни куйидагича аниқланади. Реакцияни кетма-кет содир бўладиган элементар актлар кўринишида келтирамиз:



А модданинг камайиш тезлиги $-d[A]/dt = k_1[A]$ га, бу модданинг реакция давомидаги концентрацияси эса $[A] = [A_0] \exp(-k_1 t)$ га тенг. В модданинг пайдо бўлиш тезлиги унинг биринчи босқичда кўшилиши ва иккинчи босқичда камайиши билан белгиланади: $d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B]$. Куйидаги дифференциал тенгламанинг ечими

$$d[B]/dt = k_1[A_0] \exp(-k_1 t) - k_2[B]$$

В модданинг жараён давомидаги концентрациясини беради:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A_0] [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)].$$

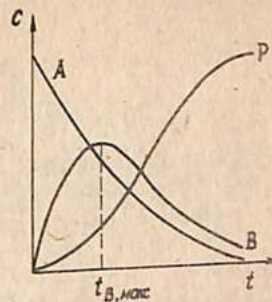
Энди $[B]$ нинг энг юқори қийматга эга бўлган онни аниқлаймиз. $d[B]/dt$ ҳосилани нолга тенглаб олиб, куйидагини топамиз:

$$t_{B, \max} = \frac{\ln k_1/k_2}{k_1 - k_2} \quad (\text{XVII.18})$$

Бу муносабатни $[B]$ нинг жараён давомидаги ифодасига киритиб,

$$[B]_{\max} = [A_0] \frac{k_1}{k_2} \exp(-k_1 t_{B, \max}) \quad (\text{XVII.19})$$

ни оламиз.



XVII.2-расм. Қайтмас элементар босқичларга эга бўлган кетма-кет реакцияларнинг боришида реагентлар концентрациясининг ўзгаришлари:

A — бошланғич; B — оралик ва P — охири модда ($t_{B, \max}$ да буқилиш нуқтаси).

k_1 константани $[A]$ нинг реакция бошидаги концентрацияси ўлчаш оркали топилади. Сўнгра материал баланс (тенглама) тенгламаси ишлатилади: $[P] = [A_0] - [B] - [A] = [A_0] \left\{ 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} [k_2 \exp(-kt) - k_1 \exp(-k_2 t)] \right\}$. Бу тенглама $[P]$ концентрацияларни ўлчаш ва k_1 нинг қиймати оркали k_2 хисоблаб чиқариш имкониятини беради. Энди (XVII.19) тенгламадан қуйидагини топамиз:

$$t_{B, \max} \approx \frac{2,303}{k_1} \lg \frac{[A_0]}{[B]_{\max}} \cdot \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{XVII.20})$$

Тезлик константаларининг иккита k_1/k_2 нисбатиди ва $k_1 = 10^2 \text{ c}^{-1}$ бўлганда ўзгариш даражасини $\alpha_i = [B]_{\max}/[A_0]$ белгилаб, $t_{B, \max}$ ни аниқлаймиз:

k_1/k_2	α	$t_{B, \max}$	α	$t_{B, \max}$
100	0,67		0,91	470
10	0,67	500	0,91	240

Жадвалдан кўринишича, элементар актлар тезлик константаларининг нисбатини ўзгартирувчи базифасини ўйнайди; унинг кўпайиши билан талаб килинган модданинг максимал концентрацияга эришиш вақти ортади. Шу вақтнинг ўзиди, k_1/k_2 нисбат ўзгармас бўлганда, $t_{B, \max}$ вақт берилаётган ўзгариш даражасига кам боғлангандир.

Юқорида айтилгандек (XVII.4 ва XVII.10 бўлимларга қаранг), реакциянинг тезлик константаси ҳароратга боғлиқ. Ҳарорат ортиши билан реакция механизмнинг ўзгармаслик шартини бажарилганда, Аррениус тенгламаси (XVII.22) бўйича бу боғланишни (XVII.20) тенгламага қўйсақ,

$$t_{B, \max} = \frac{2,303}{A_1 \exp(-E_1/RT)} \lg \frac{[A_0]}{[B]} \frac{A_1 \exp(-E_1/RT)}{A_2 \exp(-E_2/RT)}$$

ифодани оламиз, бу ерда A_1 ва A_2 лар Аррениус константалари.

XVII.12. ЭЛЕМЕНТАР РЕАКЦИЯЛАР НАЗАРИЯСИ АКТИВЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИ

Бажарилган тажрибаларга кўра, реакция тезлиги ва тезлик константаси ҳароратга боғлиқ. (XVII.8) муносабатни изобара тенгламасига $d \ln K_{\text{мув}}/dT = \Delta H/RT^2$ кўямиз:

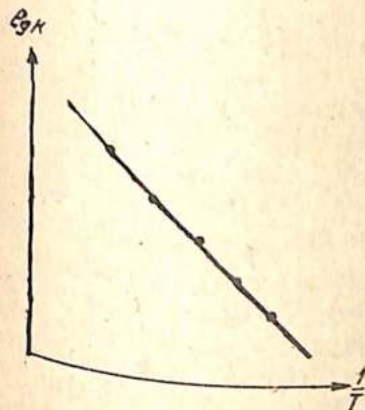
$$d \ln(\bar{k}/\bar{k})/dT = \Delta H/RT^2 \text{ ёки } d \ln \bar{k}/dT - d \ln \bar{k}/dT = \Delta \bar{H}/RT^2 - \Delta \bar{H}/RT^2$$

Ушбу термодинамик тенглама кейинчалик иккита кинетик тенгламага ажратилган

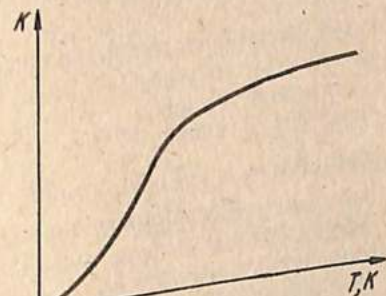
$$d \ln \bar{k}/dT = \bar{E}/RT^2 \text{ ва } d \ln \bar{k}/dT = \bar{E}/RT^2$$

ва улардаги \bar{E} ва \bar{E} лар, $\Delta \bar{H}$ ва $\Delta \bar{H}$ лардан хоҳлаганча фарк қилиши мумкин, лекин тўғри ва тесқари элементар реакциялар активланиш энергияларининг айирмаси реакциянинг иссиқлигига тенг бўлиши шарт: $\bar{E} - \bar{E} = \Delta H$.

Тўғри ва тесқари реакция энтальпиясининг ўзгаришини активланиш энергияси деб аталган. Бу мулоҳазалар Аррениусга мансуб бўлиб, активланиш энергиясига кимёвий реакцияга киришиш учун заррачалар қабул қилиши керак бўлган энг кам энергия демакдир. Шундай қилиб, активланиш энергияси реакциянинг потенциал тўсиғидир. Элементар реакция тушунчаси учун 237-бетда келтирилган таърифга, реакция биргина потенциал тўсиқни ошиб ўтиш билан боради, деб қўшиб қўйиш керак.



XVII.3-расм. Реакция тезлик константаси логарифмининг тесқари ҳароратга боғлиқлиги (Аррениус бўйича).



XVII.4-расм. Ҳароратларнинг кенг соҳасида реакция тезлик константасининг ҳароратга боғлиқлиги (Аррениус бўйича).

Активланиш энергиясини ҳароратга боғлиқ эмас деб олиб, кинетик тенгламалардан хоҳлаганини интеграллаш қуйидагини беради (XVII.3-расм):

$$\ln k = -E/RT + \text{const} \quad (\text{XVII.21})$$

бундан:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (\text{XVII.22})$$

(XVII.22) муносабат Аррениус тенгламаси деб аталган (1889 йил). Унда A кўпайтирувчи ҳароратга боғлиқ эмас, аммо

$$\Pi_c^{\ddagger} = \left\{ \frac{[X^{\ddagger}]/[X^{\ddagger}]^{\ddagger}}{[A]/[A]^{\ddagger}[B]/[B]^{\ddagger}} \right\} \frac{[X^{\ddagger}]^{\ddagger}}{[A]^{\ddagger}[B]^{\ddagger}}$$

кўринишда ифодалаймиз.

Танлаб олинган стандарт концентрацияларни (ст) индекс билан белгиланган, катта кавс ичидаги кўпайтма эса активлаштирилган комплекс ва бошланғич моддалар орасидаги термодинамик мувозанат константасидир. Демак:

$$\Pi_c^{\ddagger} = K_{70}^{\ddagger} \Pi_c^{\ddagger ct} \quad (XVII.24)$$

Комплекснинг ажралиш тезлиги (реакциянинг тезлиги) v ушбу концентрациясига ва ажралишнинг такрорлигига ν пропорционалдир:

$$v = \chi [X^{\ddagger}]^{\nu} \quad (XVII.25)$$

Пропорционаллик коэффициенти χ ни трансмиссион дефакто аташади, одатда у бирга тенг. Активлаштирилган комплекснинг ажралиш тезлигига тенг бўлган реакциянинг тезлиги

$$v = k [A] [B] = [X^{\ddagger}]^{\nu}$$

эканлиги реакция тенгламасидан келиб чиқади, бу ерда

$$[X^{\ddagger}] = \Pi_c^{\ddagger} [A] [B] = K_{70}^{\ddagger} \Pi_c^{\ddagger ct} [A] [B]$$

Демак, реакциянинг тезлик константаси: $k = K_{70}^{\ddagger} \Pi_c^{\ddagger ct} \nu$. Реакция тезлик константасининг ўлчов бирлиги худди $\Pi_c^{\ddagger ct} \nu$ нинг ўлчов бирлигидек ифодалансади, яъни биринчи тартибли реакцияларда вақт^{-1} , иккинчи тартибли реакцияларда эса, $\text{концентрация}^{-1} \cdot \text{вақт}^{-1}$.

Одатда стандарт концентрациялар деб бирга тенг концентрациялар қабул қилинади. Бу шарт қўйилганда, концентрациялар кўпайтмаси $\Pi_c^{\ddagger ct}$ тезлик константасининг ифодасига реакциянинг молекулярлигига боғлиқ бўлган ўлчов бирлигининг «кўринмас» кўпайтирувчиси сифатида қиради. Шундай қилиб (τ индексни тушириб қолдирамиз):

$$k = K^{\ddagger} \nu \quad (XVII.26)$$

Такрорлик ν ва мувозанат константаси K^{\ddagger} статистик термодинамика усуллари билан ҳисобланади, шундан сўнг (XVII.26) ифода

$$k = \frac{kT}{h} K^{\ddagger} \quad (XVII.27)$$

кўринишни олади (h ва k Планк ва Больцман константалари).

Бу ифодадаги K^{\ddagger} (XVII.26) тенгламадаги K^{\ddagger} дан фарк қилади, лекин k (XVII.26) ва (XVII.27) тенгламаларда бир хил маънога эга.

Термодинамикадан $K^{\ddagger} = \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT)$ эканлиги келиб чиқади. Унда:

$$k = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT) \quad (XVII.28)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ бўлгани учун} \quad (XVII.29)$$

$$K^{\ddagger} = \exp(\Delta S^{\ddagger}/R) \exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT),$$

бу ерда ΔH^{\ddagger} , ΔS^{\ddagger} ва ΔG^{\ddagger} лар реагентларнинг асосий ҳолатдан активлаштирилган комплексга ўтишида термодинамик катталарнинг стандарт ўзгаришларини кўрсатади. Ион реакцияларнинг мувозанат константаларини активликлар орқали ифода-лаш қулай:

$$K_a^{\ddagger} = K^{\ddagger} \frac{y_{\pm, X^{\ddagger}}}{y_{\pm, A} y_{\pm, B}} = K^{\ddagger} K_{y_{\pm}}^{\ddagger} \quad (XVII.30)$$

ΔH^{\ddagger} катталикни Аррениуснинг активланиш энергияси билан алмаштириш мумкин. Унда (TK бўлганда):

$$k = \frac{kT e}{h K_{y_{\pm}}^{\ddagger}} \exp(\Delta S^{\ddagger}/R) \exp(-E/RT) \quad (XVII.31)$$

(XVII.31) тенгламадаги янги e кўпайтирувчи H^{\ddagger} ни Аррениуснинг активланиш энергиясига қуйидаги муносабат бўйича алмаштирганимизда пайдо бўлади: $E = \Delta H^{\ddagger} + RT$ (чунки ΔH^{\ddagger} ноль мутлак ҳароратга мос келувчи, асосий ҳолатдаги бошланғич моддалардан активлаштирилган комплекс ҳосил бўлиши энтальпияларининг ўзгаришидир). Шундай қилиб:

$$\exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT) = \exp[-(E - RT)/RT] = e \cdot \exp(-E/RT)$$

(XVII.22) ва (XVII.31) тенгламаларни солиштиришдан Аррениус тенгламаси олдидаги экспонента қуйидагига тенг эканлиги кўришиб турибди:

$$A = \frac{kT e}{h K_{y_{\pm}}^{\ddagger}} \exp(\Delta S^{\ddagger}/R)$$

Статистик термодинамика активлаштирилган комплекс тахминий тузилиши бўйича (атомлар сони, чириклик, чирик эмаслиги) A ўзгармасдаги энтропия кўпайтирувчисининг киймати хисоблашга имкон беради. Аммо уни ва ΔS^* нинг киймати ўлчаб топилган тезлик константалари ва активланиш энергиясининг киймати бўйича хисоблаб топилган мумкин. Иккита усул топилган ΔS^* нинг кийматларини таккослаш, активлаштирилган комплекснинг тузилиши, хусусан, унинг сольватланиши хақида тахмин қилишга имкон беради.

Эритмаларда ионларро реакциялар бораётганда эритувчининг ион кучи ва диэлектрик синдирувчанлигининг таъсирини ΔG^* катталик тавсифлайди (XX боб). (XVII.23) тенглама бўйича (XVII.31) тенгламадаги активланиш энергияси аникланади; у назарий хисоблаб чиқишнинг имкони йўқ (257-бетга қаранг).

Элементар реакциялар одатда $10^{-4} - 10^{-5}$ с да ўтатилади. активлаштирилган комплекснинг қайта уюшиши эса, битта тебраниш вақти $\sim 10^{-13} - 10^{-14}$ с ичида боради. Бу вақт ичида комплекс тузилишидаги ўзгаришни кузатишга мўлжалланган ҳеч қандай асбоб йўқ. Шунинг учун реакцияларнинг механизмининг бевосита кузатиб бўлмайди. Механизм тўғрисидаги фикрлар асосан барқарор заррачалар катнашаётган реакцияларга ўхшатишга таянади.

Статистик-термодинамик хисобларнинг кўрсатишича, реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги реакциянинг турига боғлиқ:

$$k = A' T^n \exp(-E/RT) \quad (\text{XVII.32})$$

Бу ерда, A' — ҳароратга боғлиқ бўлмаган катталикларнинг ўз ичига олган кўпайтирувчи, n эса кичик мусбат ва манфий, бутун ва ярим кийматларни қабул қилади: атом+атом бимолекуляр реакцияларда $n=1/2$; атом ва икки атомли молекулар учун $n=-3/2$; $n=-1/2$; иккита икки атомли молекулар реакциясида мономолекуляр реакцияларда $n=1$ бўлади.

A' кўпайтирувчи ҳам реакциянинг турига боғлиқ. Сўнгги пайтларда газсимон заррачалар орасидаги реакциянинг тезлик константасини хисоблаш учун актив тўкнашишлар назариясидан фойдаланилар эди. Бу назария бўйича қилинган хисоблар активлаштирилган комплекс назария бўйича қилинган хисоблар билан фақат атомлар орасида борувчи реакциялар холида мос келади. Актив тўкнашишлар назарияси квант механика тушунчаларига зиддир.

XVII.13. МОНОМОЛЕКУЛЯР ВА БИМОЛЕКУЛЯР РЕАКЦИЯЛАР

Газсимон ҳолатда изомерланиш ва диссоциланиш мономолекуляр реакцияларга тегишлидир. Бу реакцияларнинг биринчи ва иккинчи тартибларда бориши мумкинлиги аникланди. Газда «тўкнашувлар» натижасида энергиялар алмашиши туфайли реакция қобилятли заррачалар ҳосил бўлади. Шунинг

учун элементар реакцияларни $B + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B^* + B$ (ғалаёнланган молекула юлдузча билан белгиланган) схема орқали кўрсатиш мумкин. Кейин: $B^* \xrightarrow{k_3} P$. Бу системада фаол молекулалар квазистационар ҳолатда бўладилар. Шунинг учун $v_B = k_1[B]^2 - k_2[B^*][B] - k_3[B^*] = 0$, бундан

$$[B^*] = k_1[B]^2 / (k_2[B] + k_3)$$

ва

$$v_p = k_1 k_3 [B]^2 / (k_3 + k_2[B]) = k_1 [B]^2 / (1 + k_2/k_3[B])$$

$(k_2/k_3)[B] \ll 1$ реагентларнинг концентрацияси анча кичик бўлганида амалга ошади, унда махраждаги иккинчи аъзони бирга ҳисобланган хисобга олмас бўлади. У ҳолда охириги модданинг ҳосил бўлиши иккинчи тартиб бўйича боради: $v_p = k_1[B]^2$. $(k_2/k_3)[B] \gg 1$ бўлганда $v_p = (k_1 k_3/k_2)[B] = k[B]$ га тенг ва маҳсулотнинг ҳосил бўлиши биринчи тартибда боради.

Ушбу системада реакция тартиби реагентларнинг табиатига эмас, балки уларнинг концентрациясига боғлиқдир. Тезлик константаси ҳамма элементар актларнинг тезлик константалари тенгламаси орқали ифодаланган.

Атомлар орасидаги бимолекуляр реакциялар бекарор фаол маҳсулотнинг ҳосил бўлиши билан боради: $H + H \rightleftharpoons H_2^*$. Ғалаёнланиш энергияси инерт заррачага узатилган тақдирдагина ҳосил қилинган актив молекула қуйидаги схема бўйича сустрлашади: $H + H + M \rightarrow H_2 + M^*$. Тасвирланган ҳодисани иккинчи тур тўқнашиш деб атайдилар. Агар бимолекуляр реакция молекулар орасида борса, унда ортикча энергия айланма ҳаракат энергиясини ошириши ёки боғлар орасида қайта тақсимланиши мумкин. Маълум вақтдан сўнг ҳосил бўлган молекула ортикча энергияни нурланиш орқали чиқаради ва актив бўлмаган ҳолатга қайтади.

Реакцияларнинг кинетикаси бўйича берилган умумий маълумотларнинг ҳаммаси бажарилаётган амалий ишларда қўлланиши билан тўлдириб борилади.

GAZ VA ERITMALARDAGI GOMOGEN REAKCIYALAR XVIII боб. АЙРИМ ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ БУҒЛАРИНИ ПАРЧАЛАШ

XVIII.1. ПАРЧАЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ ТУРЛАРИ

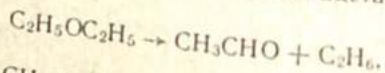
Реакция тезлиги реакция идишининг сиртига боғлиқ бўлмаган газлар орасидаги кимёвий реакцияларни гомоген реакциялар дейлади. Бу реакциялар барча ҳажм бўйича боради. Айрим органик моддалар (ацетон, этил ва метил эфири, ацетальдегид ва бошқалар) буғларининг парчаланиши типик гомоген реакциялардир. Кўпгина ажралиш реакциялари каби, ацетоннинг, метил ва этил эфирларининг парчаланиши биринчи тартибли кинетик тенгламага бўйсунди.

Ажралиш реакциялари куйидаги суммар реакциялар оркали ифодаланади:
 ацетон учун — $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$;

этил эфири учун — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$

Аммо юкори хароратларда бу асосий реакциялар, оз микдорда бўлса ҳам ёнлама ва иккиламчи реакциялар билан биргаликда кузатилади ёки катор оралиқ боскичлар оркали боради. Масалан, ацетоннинг ажралиши натижасида ҳосил бўлган этан водород ва этиленга парчаланиши мумкин, этилен эса, ўз навбатида янада кейинги ўзгаришларга учратилиши мумкин.

Этил эфири ажралишининг биринчи боскичида ацетальдегид ҳосил бўлади:



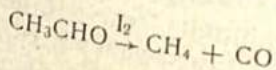
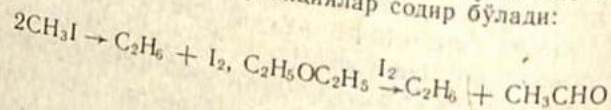
ундан кейин $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ реакцияси боради.

Ўз навбатида, ацетальдегиднинг оз қисми зичланиб, суюқ махсулотлар — смолаларга айланиши, этан эса худди ацетоннинг ажралиши каби, водород ва этиленга парчаланиши мумкин.

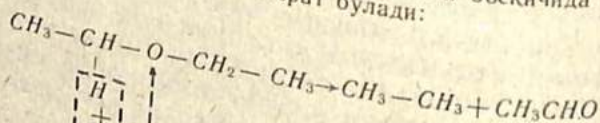
Бошланғич модданинг ажралиш даражаси ортиши билан иккиламчи жараёнлар доимо кучаяди. Шунинг учун реакция тезлигини ўрганаётганда реакция охиригача эмас, балки тахминан 50% ўзгаришгача олиб бориш керак.

Гомоген газ реакциялари газсимон катализаторлар ёрдамида тезлаштирилиши мумкин. Хар қандай йод алкилнинг (масалан, CH_3I) парчаланишида олинган йод буғлари иштирокида этил эфирининг ажралиши бунга мисол бўлади.

Эфир олинган ҳолда куйидаги реакциялар содир бўлади:



Нативавий реакция худди катализатор иштирок этмаган ҳолдаги реакциядек бўлади.
 Катализаторнинг таъсири ажралишининг биринчи боскичида водород атоми-нинг узилишини оsonлаштиришдан иборат бўлади:



Катализатор активланиш энергиясини камайтиради, шу туфайли тоза эфирнинг ажралиши кузатиладиган хароратда реакция етарли даражадаги тезлик билан боради. Паст хароратларда катта бўлмаган индукция даври кузатилади, яъни шу вақт ичида реакция сезиларли даражада бормайди, шундан сўнг реакция тезлиги ошиб боради (ўз-ўзидан тезлашиши кузатилади).

Этил эфири ажралишининг иккала боскичи ҳам биринчи тартибли тенгламага бўйсунди ва йоднинг ўзгармас концентрациясида суммар реакция ҳам биринчи тартибли реакция бўлади.

Айтиб ўтилган газларда борувчи гомоген реакцияларнинг ҳаммаси битта умумий белги билан бирлашган — реакция жараёнида босим ўзгаради. Босимнинг ўзгариши таъсирлашган модда микдорига пропорционал бўлгани учун, охириги босим ва вақт оларидидаги босимларни билган ҳолда, ўзгаришга учраган модданинг қисмини ва реакциянинг тезлик константасини, реакция аралашмани анализ қилмай туриб, ҳисоблаб чиқариш мумкин.

XVIII.2. ИШЛАРНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Газ фазадаги реакция тезлигини ўрганиш бўйича ўтказиладиган тажриба куйидагича бўлади: модданинг (ёки моддалар аралашмасининг) аниқ бир босимдаги буғларини олдиндан ҳавоси сўриб олинган реакцион идишга юборилади; реакцион идиш берилган хароратдаги печкага жойлаштирилган бўлади. Модда буғларини реакцион идишга юборилиш они белгиланади ва шундан сўнг вақтнинг бир хил оралиқларида босимнинг қийматлари белгилаб борилади. Олинган натижалар бўйича $p = f(t)$ боғланиш ўрнатилади ва унинг асосида кинетик ҳисоблашлар қилинади. Қислород қолдиқларининг реакцияга таъсирини йўқотиш мақсадида асбобнинг ҳамма қисмларидан текширилатган модданинг буғлари ўтказиб юборилади.

Буғларни парчалаш реакцияларининг тезлигини ўрганиш учун мўлжалланган асбоб (XVIII.1-расм) куйидаги қисмлардан иборат: 1 — реакцион идиш 2 — шлиф оркали 5 — ўлчов манометрига уланган; 8, 9 — текширилатган суюқликнинг кўшимча қисми; 7 — қолба, 10 — бошланғич буғ босимини аниқлаш учун мўлжалланган манометр. Реакцион идиш печкага жойлаштирилган бўлади. 3 — реостат билан печканинг киздирилиши бошқарилади, хароратни эса, идишнинг чўнтагига жойлаштирилган ва гальванометр билан уланган 4 — термометр оркали аниқланади. 6, 11—14-жўмраклар ва 10 — манометр орасидаги фазони қайта ўтказувчи йўл (ёки қисқалик учун — йўл) деб атаймиз.

Ацетон ёки эфир буғлари парчаланишининг тезлик константасини аниқлаш

Тажрибани тайёрлаш. 1. Реакцион идишнинг (1) харорати ўрнатилади. Тажриба давомида харорат 5° дан кўпроқ ўзгариб кетмаслигини кузатиб турилади.

2. Асбобдан ҳаво сўриб олинади. 12—15-жўмраклар ёпик ва 11^* ва 6-жўмраклар очик бўлган ҳолда юкори бўшлик берувчи (форвакуум) насосни ёкилади ва 14-жўмракни эҳтиётлик билан очилади.

Иккала манометрдаги симоб устунлари тенглашгандан кейин яна 5 мин давомида ҳавонинг сўрилиши давом эттирилади. 14-жўмрак беркитилади, насос ўчирилади ва 15-жўмрак очилади (насосдаги босимни атмосфера босими билан тенглаштириш учун).

Манометрларни 5 мин давомида кузатиб, асбоб ҳаво ўтказиб юбормаётганига ишонч ҳосил қилинади. Симоб сатҳлари ўзгармаслиги керак, фақатгина ҳавони сира ўтказмайдиған асбобдагина тўғри натижаларнинг олинishi мумкинлигини эсда тутиш лозим. Агар асбоб ҳаво ўтказса, шлиф ва жўмракларни бошқатдан сургич (мой) билан суриш лозим (жўмракларни сургич билан суриш баён этилган бетга ва Б иловага қаранг).

3. Асбобдан текширилатган модданинг буғлари ўтказиб юборилади. Бунинг учун эҳтиётлик билан 8 ёки 9-пробиркаларнинг (ацетон ёки эфир солинган) жўмраклари озгина очилади ва асбобга 80—150 мм сим. уст. босимгача буғ юборилади. Пробирка ва 15-жўмрак ёпилади, насос ёкилади, 14-жўмракни очиб, 2—3 мин давомида асбобдаги ҳаво сўрилади. Бу амаллар 3 марта такрорланади. Буғларни охириги марта сўриб олиб, 6 ва 14-жўмраклар ёпилади, насос ёкилади ва шу заҳоти 15-жўмрак очилади.

Илова. Асбобнинг жўмракларини хар доим эҳтиётлик билан озгина очиб, манометрни кузатиб туриш керак. Манометрдаги симоб секин ҳаракатланиши керак. Агар 14-жўмракни бирданига очиб юборилса (асбобни атмосфера билан туташтирувчи), қираётган ҳавонинг таъсирида симоб манометрни синдириши мумкин. Жўмракларни бураётганда иккала қўл билан ҳаракат қилиш керак: биттаси билан жўмракни бураб, иккинчиси билан уни ушлаб турилади. Куч нишлатиш керак эмас, чунки жўмракни ёки йўлни синдириб қўйиш мумкин.

4. Қайта ўтказувчи йўлда керакли босимга эришилади. Эҳтиётлик билан

*Бу жўмрак 7- қолбада буғларни саклаш керак бўлган ҳолда очилади.

50% ажралишда: $\Delta p = 1,5 \cdot 0,5 p_{\text{бошл}} = 0,75 p_{\text{бошл}}$
 50% ажралишда ҳосил бўладиган натижавий босим:

$$p = p_{\text{бошл}} + 0,75 p_{\text{бошл}} = 1,75 p_{\text{бошл}}$$

Ажралишнинг x даражасига мос келувчи босимни ҳисоблашга мўлжалланган умумий тенгламалар:

$$\text{эфир учун } p = p_{\text{бошл}} + 1,5 x p_{\text{бошл}}$$

$$\text{ацетон учун } p = p_{\text{бошл}} + p_{\text{бошл}} \cdot x$$

Босим ҳисобий қийматга эришган пайтда реакция тўхтатилади.

Реакциянинг тезлик константасини ва фаолланиш энергиясини аниқлашни 251 ва 254-бетлардан қаранг.

Этил эфири бугларини катализатор (йод буглари) иштирокида парчаланишининг тезлик константасини аниқлаш

8-пробиркага (XVIII.1-рasm) этил эфири, 9-пробиркага эса метил йодид куйилади.

Асбобдан ҳаво сўриб олинганидан сўнг, 11-жўмракни очик тутган ҳолда 13-жўмрак ҳам озгина очилади, йўлга ва 7-қолбага керакли босимгача метил йодид буглари юборилади. 13-жўмрак ёпилади. Эҳтиётлик билан 12-жўмракни очиб, берилган умумий босимга $p_{\text{ум}} = p_{\text{CH}_3\text{I}} + p_{\text{эф}}$ эришгунга қадар этил эфири буглари юборилади.

11,12 ва 13-жўмрақлар ёпилади, йўлидан ҳаво сўриб олинади ва 7-қолбадаги буглар арадашмаси билан керакли босимгача тўлдирилади.

Реакцион идишдаги эфирнинг ва метил йодиднинг бошланғич босимини ҳисоблаш. Қайта ўтказувчи йўл коэффициентини ёрдамида бугларнинг ва реакция идишдаги метил йодиднинг бошланғич босимлари ҳисобланади:

$$p_{\text{бошл}}^{\text{эф}} = b p_{\text{йўлдаги}}^{\text{эф}}; \quad p_{\text{бошл}}^{\text{CH}_3\text{I}} = b p_{\text{йўлдаги}}^{\text{CH}_3\text{I}}$$

Тажрибанинг тугаш онини аниқлаш

50% ажралишда эфир бугларининг босими

$$p^{\text{эф}} = 1,75 p_{\text{бошл}}^{\text{эф}} \quad \text{Бунда умумий босим: } p_{\text{ум}} = p^{\text{эф}} + p_{\text{бошл}}^{\text{CH}_3\text{I}} = 1,75 p_{\text{бошл}}^{\text{эф}} + p_{\text{бошл}}^{\text{CH}_3\text{I}}$$

CH_3I бугларининг босими реакция давомида ўзгармайди, чунки унинг ажралиши моль лар сонининг ўзгаришига боғлиқ ҳолда бормайди (263-бетга қаранг).

Реакциянинг тезлик константасини ва активланиш энергиясини ҳисоблаш.

1. Гальванометрнинг ҳамма кўрсатишларидан ўртача қиймат ва бу қийматдан ўртача четланиш ҳисобланади. Термопаранинг даражаларига мос келувчи эгриси бўйича ўртача ҳарорат ва бу ҳароратдан градуслардаги ўртача четланиш топилади.

2. Ҳар бир бошланғич босим учун тажриба натижаларини биринчи тартибли реакциянинг кинетик тенгламасига (XVII.13) қўйилади ва куйидаги тенглама бўйича 8—10 вақт онлари учун константа ҳисобланади:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{p_{\text{ох}} - p_{\text{бошл}}}{p_{\text{ох}} - p_t}$$

бу ерда $p_{\text{бошл}} = p_{\text{ох}}$ ва p_t — мм. с.м. уст. яридаги бошланғич, охириги ва берилган вақт ондаги босимлар.

t — реакция бошланишидан сўнг ўтган вақт, мин.

Агар тажрибада индукция даври кузатилса, уми вақтдан айриб ташлашди.

Константаларнинг келтириб чиқарилган қийматлари ўзаро тенг бўлиши мумкин).

3. Вақтни $\pm 0,2$ — $0,5$ мин, босимни ± 1 — 2 мм. с.м. уст. аниқликда топиш (тажриба хатоликлари туфайли улар 10—15% га фаркланиши мумкин).

4. $t_{1/2}$ ни ҳисоблаш каби (252-бет), ҳар бир бошланғич босим учун $t_{1/4} = 0,288/k$ мумкин бўлган масштабда $p = f(t)$ боғланиш чизилади ва $t_{1/4}$ топилади.

5. Бир неча ҳароратдаги (икки-уч) реакциянинг тезлик константаси топилади.

(XVII.23) тенглама бўйича ёки $k = \varphi(1/T)$ график (XVII.3-рasmга қаранг) ёрдамида активланиш энергияси E ҳисобланади.

Тажриба ноаниқликлари туфайли активланиш энергиясининг ҳисоблаб топиш кийматлари бир-биридан фарқ қилади. Ўртача қийматни топиш учун тажрибанинг ҳамма мумкин бўлган ҳоллари учун E нинг қийматини ҳисоблаш керак бўлар эди. График усули бевосита ўртача қийматни беради.

Улчаш хатоликларини баҳолаш ҳақида 275-бетга қаранг.

Топшириқлар

1. 4 хил бошланғич босимдаги реакциянинг тезлик константасини топиш.

2. Худди шу шароитларда аналитик ва график усуллар ёрдамида $t_{1/4}$ ни топиш.

3. Активланиш энергиясини аниқлаш:

20°C га фарқ қилган турли ҳароратларда ўтказилган тўртта тажриба орқали график ёрдамида;

40°C га фарқ қилган турли ҳароратларда ўтказилган иккита тажрибада олинган натижаларни ҳисоблаш орқали.

Ҳисобот намунаси

1. Тажриба натижалари. Қайта ўтказувчи йўлгача бўлган бугларнинг босими $p = \dots$ мм. с.м. уст. бошланғич босим $p_{\text{бошл}} = \dots$ мм. с.м. уст. қайта ўтказувчи йўл коэффициентини $b = \dots$;

Тажриба тартиби	Тажриба бошланғич ўтган вақт t , мин	Гальванометрнинг кўрсатишлари, мВ	Манометр бўйича босим, мм. с.м. уст.		$p - h_1 - h_2$
			h_1	h_2	
1.					
2.					

2. Тезлик константасини №... тажриба натижаларидан ҳисоблаш.

Тартиб номери	t	p_t	k

симлар параллел ҳолатда ўрнатилган бўлса (николлар параллел), унда кутблагич билан кутблантирилган ёруғлик анализатордан ўтади. Агар бош кесимлар перпендикуляр бўлса (николлар чатишган шаклда), анализатор ёруғликни сўндиради. Бош кесимларнинг ўзаро бошқа жойлашишларида ёруғликнинг жадаллиги нолдан максимумгача ўзгаради.

Одатда кутблагич иккита Николь призмасидан тузилади. 3-призма 8-окулярдан кузатиш майдонининг ҳаммасини, 4-призма эса, унинг ярмини қоплайди. Бу призманинг бош кесими катта призманинг бош кесимига нисбатан кичик бурчак ($< 3^\circ$) остида жойлаштирилган. Анализаторнинг призмаси асбобнинг оптик ўқи атрофида айлана олади. У айланаётганда кузатиш майдонининг ёруғлиги ўзгаради.

Агар анализатор призмасининг бош кесимини кутблагичнинг катта призмаси бош кесимига перпендикуляр жойлаштирилса, майдоннинг ярми (чатишган шаклдаги призмага жавоб берувчи) коронғилашади. Бошқа ярми эса ёруғрок бўлади, чунки кичик призма чатишига тўсқинлик қилади. Агар анализаторни майдоннинг қарама-қарши томони коронғулашгунча айлантирилса, унда унинг биринчи ярми ёруғлашади. Иккала майдоннинг ёруғланганлиги бир хил бўлган оралик ҳолатга ҳам эришиш мумкин. Унда бу ҳолатни ноль деб ҳисобланади: анализаторнинг у ёки бу томонга озгина бурилиши кузатиш майдонида яримсояни ҳосил қилади (шундан яримсояли поляриметр деган ном ҳам келиб чиққан). Қўз ёритишдаги фарқга сезгир бўлганлиги учун, ноль ҳолатни яхши аниқлик билан ўрнатиш мумкин.

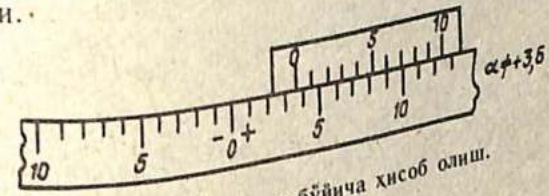
Агар ноль ҳолат ўрнатилгандан сўнг кутблагич ва анализатор орасига α бурчакка бурувчи оптик актив модданинг эритмаси солинган 5-най жойлаштирилса, яримсоя пайдо бўлади. Ноль ҳолатга қайтиш учун анализаторни худди шундай α бурчакка буриш керак. Бу бурчак анализатор айлантирилганда ҳаракат қилувчи 7-шкаладан $0,1^\circ$ аниқликда ноннус ёрдамида топилади. 1-ёруғлик манбаи монохроматик бўлиши керак. Оқ ёруғликдан фойдаланилганда, одатда поляриметрнинг бир қисмини ташкил қилувчи 2-ёруғлик фильтри қўлланилади.

Поляриметрларнинг бошқа турлари ҳам мавжуд: уларда кузатиш майдони уч қисмдан ёки икки концентрик қисмлардан иборат. Уларнинг тузилишида юкорида тавсифланган поляриметрлар) шакаркамишнинг концентрацияси бевосита шкалада кўрсатилган.

Ишнинг бажарилиши

Сахарозанинг керакли концентрацияси тайёрланади. Эритма-нинг ҳажми поляриметрлик ёруғликнинг ўтишига қарата ёруғликнинг бўлиши керак.

ёрдамида иккала майдоннинг ёруғланганлигидаги фарқ аниқ кўриниб турган ҳолат ўрнатилади. Сўнгра анализаторни айлантириб, ёруғланганлик бир хил бўлишига эришилади. Окулярни чикариш ва ёруғлик манбаини кутблагичдан керакли баландликда ва масофада ўрнатиш орқали майдоннинг тиниклигига эришилади. Шкала кўрсатишларини ноннус ёрдамида аниқлаб борилади. Анализаторни айлантиришни давом эттира бориб, майдоннинг қисмларидаги ёруғланганликнинг аниқ кўриниб турган ўзгаришига олиб келинади. Шундан сўнг тесқари томонга айлантириб, яна майдоннинг қисмлари бир хил ёруғланганликнинг аниқ кўриниб турган ўзгаришига олиб келинади. Шундан сўнг тесқари томонга айлантириб, яна майдоннинг қисмлари бир хил ёруғланган ҳолатга келтирилади ва ҳисоб ёзиб қўйилади. Шу амалларни қайтариб (3—5 марта), ҳисобларнинг қийматларининг ўртачаси нолинчи эришилади, кейин топилган кийматларнинг ўртачаси ноль ҳолати ҳолат тарикасида олинади. Бунда шкаланинг мумкин. Бу фарқ, яъни ноннуснинг ноли билан мос келмаслиги мумкин. Бу фарқ, яъни шкала кўрсатган ҳисоб, асбобнинг α тузатмасидир. Агар ноннуснинг ноли шкаланинг нолидан мусбат йўналишда жойлашган бўлса, тузатманинг ишораси мусбат ҳисобланади. Олинган ҳисоботлардан асбобнинг тузатмасини айириб (унинг ишорасини ҳисобга олган ҳолда) хақиқий бурилиш бурчаклари келтириб чиқарилади. Ноннус ёрдамида ҳисоблашни XIX.3-расмдан тушуна бўлади.



XIX. 3-расм. Ноннус бўйича ҳисоб олиш.

Тоза поляриметрлик-найни текширилатган эритма билан чайиб, тўлдирилади; бунинг учун уни вертикал ҳолда ушлаб, бўртган мениск ҳосил бўлгунча тўлдирилади. Сўнгра қуритилган маҳсул-шишани ён томондан суриб беркитилади ва копкакни бураб маҳкамланади. Бунда найнинг ичида ҳавонинг катта пуфакчаси қолмаслигига эътибор берилади. Пуфакчанинг бўлиши кузатишларга халакит беради. Эритманинг α_0 бурилиш бурчаги аниқланади: юкорида кўрсатилгани бўйича, у мусбат (ўнг).

Шундан сўнг иккита колбачага сахарозанинг α_c ва кучли кислотанинг α_k керакли концентрациядаги маълум ҳажмлари қўйилади. Иккала колбачани тажриба ҳароратида $10-15$ мин ушлаб турди (бу ерда колбачадан иккинчисига қуйиб, бу ерда тажриба соатдан белгилаб қўйилган бу ерда).

V-сахароза эритмасининг хажмий кисми: $V = v_c / (v_c + v_k)$.
Сахарозадан бўшатиб олинган поляриметрик найга тай-
ёрланган аралашмадан 3—5 мл солиб, уни 2—3 марта чайилади,
кейин у шу аралашма билан тўлдирилади ва асбобга жойлаштириб
термостатланади.

Ўлчовлар белгиланган вақт ораликлариди олиб борилади:
реакциянинг бошида хар 5—10 мин да, охирида эса, хар
15—30 мин ўтганда. Ўлчашлар вақтида найда реакция давом
этаётган бўлади, шунинг учун бир неча ўлчашларнинг натижаси
бир хил бўлиши мумкин эмас. Бундай хатоликни иложи борича
камайтириш мақсадида керакли ўлчашларни (2—3 марта)
40—50 с давомиди бажариш керак. Поляриметр билан ишлаш
яхши ўрганиб олинган тақдирдагина бунга эришиш мумкин.
Хамма ўлчашлардан ўртачасини олиб, биринчи ва охириги ўлчаш
вақтларининг ўртачасини белгилаш керак (1 мин гача аниқликда).

Хона хароратида сахарозанинг инверсияси (катализаторнинг
концентрациясига боғлиқ равишда) 1—5 сутка давомиди тугайди.
Аммо 60—70°C да уни тезда охиригача олиб бориш мумкин.
Шунинг учун реакция аралашманинг алоҳида улушини харорати
60—70°C (бундан юқори бўлса, сахароза парчаланиши мумкин)
бўлган термостатга 30—40 мин га олдиндан жойлаштирилади.
Аралашмани бўйни узун ва ингичка бўлган қолбачага солиб,
суюқликнинг сатҳи белгилаб қўйилади. Тажриба хароратигача
совутилгандан сўнг, қолбачага белгиланган сатҳга қадар шу
хароратли дистилланган сувдан солинади (чунки сувнинг қандай-
дир микдори буғланиб, эритманинг концентрацияси ўзгарган
бўлади).

Шундай қилиб, олинган чегаравий (охириги) бурилиш бурчаги
манфий бўлади, чунки эритмада глюкоза билан фруктоза бўлиб,
чап бурилишни келтириб чиқаради. Бурилиш бурчагининг хар
қандай оралик киймати эритмада учала модданинг борлигидан
дарак беради.

Айтайлик, t_1 онда сахарозанинг y_1 кисми инверсияга учрама-
ган. Бурилиш бурчаги шу кисм билан аниқланади ва $\alpha_0 y_1$ га тенг
бўлади. Инверсияга учраган маҳсулотларнинг кисми $1 - y_1$. Ре-
акция охирида бу маҳсулотларнинг бурилиш бурчаги α_∞ га тенг
бўлар эди, t_1 онда эса у $\alpha_\infty (1 - y_1)$ га тенг.

Аддитивлик хоссасига биноан бурилиш бурчаги t_1 онда $\alpha_1 =$
 $= \alpha_0 y_1 + \alpha_\infty (1 - y_1)$ га тенг. Бундан:

$$y_1 = (\alpha_1 - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty).$$

Худди шунга ўхшаш t_2 онда: $y_2 = (\alpha_2 - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty)$.
Кўриниб турибдики, инверсияга учрамаган сахарозанинг t_1 ва
 t_2 онлардаги концентрациялари $\alpha_0 y_1$ ва $\alpha_0 y_2$. Шунинг учун
(XVII.13) тенглама асосида:

$$k = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{\alpha_1 - \alpha_\infty}{\alpha_2 - \alpha_\infty}.$$

Агар $t_1 = 0$ да $\alpha_1 = \alpha_0$ ва $t_2 = t$ да $\alpha_2 = \alpha_t$ деб олинса:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}. \quad (\text{XIX.1})$$

k нинг кийматини ҳисоблаш учун мана шу охириги тенгламадан
фойдаланиш лозим.

Хамма бурилиш бурчакларига асбоб тузатмаси киритилади.
Асбоб тузатмасининг киймати 0,2° дан ошган тақдирда, бу
тузатмани ҳисобга олиш тавсия қилинади.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

(XIX.1) тенгламани логарифмлагандан ва дифференциалла-
гандан кейин қуйидагини оламиз:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_0 - \alpha_\infty) 2,3 \lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_t - \alpha_\infty) 2,3 \lg(\alpha_t - \alpha_\infty)}.$$

Реакция бошида вақтни белгилашдаги хатолик катта ахами-
ятга эга (масалан, 10 мин дан сўнг у $\pm 10\%$ ни ташкил қилади)
бўлса, бурилиш бурчакларини белгилашдаги хатолик бурчак
кичиклашган сари ортиб боради ва реакция охирида алоҳида
аҳамият касб этади.

Тажриба олиб бориш шароитларидан келиб чиқадиган хато-
ликларни хам ҳисобга олиш керак. Шунинг учун турли вақт
онларига ҳисобланган константаларнинг бир-бирига мослиги 10%
оралигида бўлади (кўпгина кинетик ўлчашларнинг аниқлиги
шунга ўхшашдир). Шу туфайли реакциянинг тезлик константа-
сини турли вақт онлари учун ҳисобланган константаларнинг
ўртачаси сифатида олинади.

Тошриқлар

1. Берилган харорат учун сахароза инверсиясининг тезлик
константасини, аниқланг. Берилган эритмадаги сахарозанинг
2 соат ўтгандан кейинги концентрациясини ҳисобланг. Қанча вақт
ичида 50% инверсия боришини ҳисобланг.
2. Тезлик константасининг водород ионларининг концентраци-
ясига боғлиқлигини аниқланг (реакцияни кучли ва кучсиз кислота
билан битта концентрацияда ёки кучли кислота билан иккита
концентрацияда катализга учратинг).
3. Инверсия реакциясининг активланиш энергиясини топинг
(реакция тезлигини икки хил хароратда ўлчаш асосида).

Ҳисобот намунаси

Харорат... °C
Асбоб тузатмаси $\alpha_m = \dots$

v_{∞} хажми тескари титрлаш орқали, худди v_1 каби топилади.

Ишнинг бажарилиши

HCl ва NaOH нинг тахминан 0,03 н эритмалари тайёрланади. Улардан бири (кислота)нинг концентрацияси аниқ топилган бўлиши керак. Иккала эритманинг муносабати ва иккинчи эритманинг концентрацияси аниқланади.

Сўнгра эфирнинг 0,03 н дан кичикроқ (масалан, 0,027 н) эритмаси тайёрланади. Бунинг учун шу концентрацияли 500 см³ эритма тайёрлаш учун керак бўлган эфирнинг миқдори ҳисобланади. Миллилитрнинг ўндан бир бўлагига бўлингил пипетка ёрдамида эфирнинг хажми ўлчаб олинади (сирка-этил эфирининг зичлиги $\rho^{20} = 0,901$ г/см³), 500 см³ ли ўлчов колбасига қуйилади, белгисига қадар дистилланган сув билан тўлдирилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Хажми 1 дм³ дан каттарок курук идишга 500 см³ тайёрланган ишқордан қуйилади. Эфир ва ишқор эритмалари сувли термостатда 15—20 мин давомида тажриба ҳароратида ушланади. Шундан сўнг ишқорли идишга эфир эритмаси солинади ва яхшилаб аралаштирилади. Эритмалар бир-бирига қуйилган онни (1 мин гача аниқликда) реакциянинг бошланиш они деб ҳисобланади. Шундан сўнг идишни яна сувли термостатга жойлаштирилади.

Суюлтирилган ишқор эритмаси углерод икки оксидини яхши ютгани сабабли, реакция аралашма доимо пўкак тикин билан беркитилган бўлиши керак, уни фақат намуна олаётганда очилади.

4—5 дона 100—200 см³ ли конуссимон колбачалар олинади ва уларнинг ҳар бирига бюретка ёрдамида кислотанинг аниқ миқдори (ишқорни нейтраллаш учун керак бўлган миқдордан бир оз кўпроқ) қуйилади. Вактнинг берилган ораликларида (3—5 мин) тайёрланган ҳар бир кислотали колбага реакция аралашмадан 50 см³ дан солинади. Аралашмани ишқорли найча билан жихозланган (аралашмани пипеткага тортаётганда углерод икки оксидидан сакланиш учун) пипетка ёрдамида олинади.

Реакция ўтган сари унинг тезлиги камаяди, шунинг учун кейинги намуналар ҳар унинг тезлиги камайди. Бу биринчи намуналарни титрлаш учун киришишга имконият яратади. Титрлаш учун колбадаги аралашма қайнагунча киздирилади ва фенолфталеин иштирокида оловранггача ишқор билан тезда титрланади. Одатда эритма совутилганда ранг йўқолади. Бу ходиса ишқорнинг ортикча совутилганда ранг йўқолади. Бу билан нейтралланиши оқибатида (аралашма тўла титрланмагани учун эмас) содир бўлади.

Реакциянинг боришини 1,5—2 соат давомида кузатилади. бунда намуналар таҳлил (анализ) учун кетма-кет олиб турилади. Совуланиш реакцияси хона ҳароратида тахминан 1 сутка

давом этади. Киска вақт ичида реакцияни охирига етказиш учун, реакция аралашманинг алоҳида улушини (100—200 см³) кум ҳаммомида 50—60°C да камида 1 соат давомида тескари совутгич ўрнатиб (эфирни учиб кетмаслиги учун), кислота қўшмасдан киздирилади. Шундан сўнг аралашма совутилади ва юкорида ёзилгандек, бир неча намуна титрланади.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Ўлчов бирлиги бўлмаган нисбий хатони ҳисоблаш учун концентрациялар ўрнига реагентларнинг хажмларини қўйса бўлади. (XIX.2) тенгламани логарифмлагандан ва дифференциаллагандан сўнг қуйидагини оламиз:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta v}{v_0} + \frac{\Delta v}{v_{\infty}} + \frac{\Delta v}{v_1 \cdot 2,3 \lg v_1} + \frac{\Delta v}{v_0 \cdot 2,3 \lg v_0} + \frac{2\Delta v}{(v_0 - v_{\infty}) 2,3 \lg (v_0 - v_{\infty})} + \frac{2\Delta v}{(v_1 - v_{\infty}) 2,3 \lg (v_1 - v_{\infty})}$$

Тенгламанинг ўнг тарафидаги иккинчи, учинчи, бешинчи ва олтинчи ҳадлар реакциянинг хоҳлаган они учун ўзгармас бўлиб қолади. Хатоликнинг қийматига қолган ҳадларнинг таъсири ва ўлчашларнинг умумий хатолиги хақида 274-бетга қаранг.

Топшириқлар

1. Реакциянинг тезлик константасини аниқланг. Берилган миқдордаги эфирнинг 50, 90 ва 99% га совуланиш вақтини ҳисобланг.
2. Совуланиш реакциясининг тезлик константасини икки хил ҳароратда аниқланг. Шу реакциянинг активланиш энергиясини ҳисобланг.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати ... °C
Эфир эритмасининг (500 см³) таркиби-
да ... см³ эфир бор.
Кислота ва ишқор эритмаларининг
ўзаро нисбати:

Кислота концентрацияси ... моль/л

Тартиб, №/№	$v_k, \text{см}^3$	$v_u, \text{см}^3$	$c_u/c_k = v_k/v_u$
1			
2			
3			
Уртача ...			

$$v_0 = 25 \frac{c_u}{c_k} = \dots$$

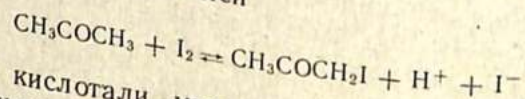
Аралаштириш они ... соат ... мин.

Намуна тартиби	Астрономик вақт	Тажриба бошлангач ўтган вақт t, мин.	Тескари титрлаш		t онидagi кислота ҳажми $v_t = v_t \cdot \bar{x}$	$v_t - v_\infty$, см ³	к	Δх
			Кислота ҳажми v_t , к, см ³	ишқор ҳажми				
1								
2								
...								
		∞	1 2 3					

Графиклар: $v_t = f(t)$ ва $\lg \frac{v_t}{v_t - v_\infty} = f(t)$.

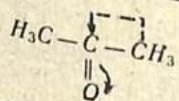
ХИХ.3. АЦЕТОНИ ЙОДЛАШ РЕАКЦИЯСИНING ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСINI АНИҚЛАШ

Ацетонни йодлаш реакцияси

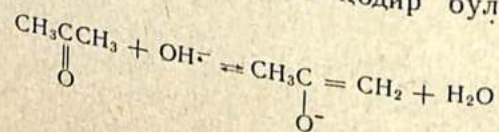


Ишқорий ёки кислотали мухитларда сезиларли тезлик билан боради. Реакциянинг механизми бу мухитларда турличадир. Эҳтимол у куйидагича борса керак.

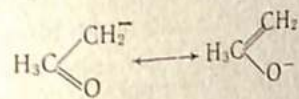
Ишқорий мухит. Протофил хоссали (протонларни бириктирувчи) гидроксил ионлари таъсирида ацетонда электронлар зичлигининг кислородга томон силжиши кучаяди:



Бунинг натижасида метил группаларининг биридаги водород жуда ҳаракатчан бўлиб, узилишга кодир бўлади. Куйидаги реакция кетади:



Анионнинг манфий заряди кислород атомида бутунлай муҷассамлашмаган. Ингольд буйича зарядларнинг тақсимла-
нишини $\text{H}_3\text{C} \begin{matrix} \delta^- \\ \diagup \\ \diagdown \\ \delta^- \end{matrix}$ кўринишида ифодалаш керак. Қисман зарядли
бундай системани Ингольд мезомер система деб атади. Полингнинг
резонанс назариясига биноан молекула куйидаги динамик мувоза-
натда бўлади:

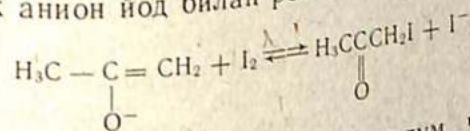


Бундай мувозанат бўлганда, молекуланing энергияси резонанс
энергияси деб аталувчи энергияга камайгани учун молекула энг
барқарор ҳолатда бўлади. Резонанс энергиясини кўп ҳолларда
ўлчаш мумкин.

Кетонда хона хароратида $0,5 \cdot 10^{-4}\%$ енол $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ бўлади.

лекин ишқорий мухитда кето-енол мувозанат енол томонга
силжийди. Кето-енол аниони ҳосил бўлиш реакциясининг тезлиги
(шунга мос равишда k_1 тезлик константаси ҳам) кичик.

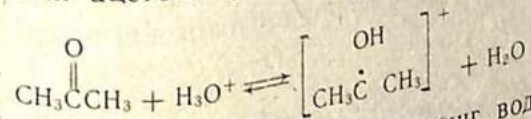
Кейинчалик анион йод билан реакцияга киришади:



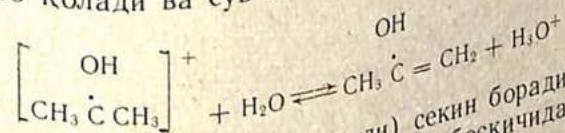
Эритманинг нейтраллиги ўз-ўзидан маълум, чунки ишқорий
мухитдаги гидроксоний ионларининг сони кето-енол анионининг
ҳосил бўлишига кетган гидроксил ионларининг сонига тенг.

Реакциянинг иккинчи босқичи тез ўтади (тезлик константаси
 $k_2 > k_1$).

Кислотали мухит. Водород (гидроксоний H_3O^+) ионлари-
нинг иштирокида ацетон протофил бўлиб қолади. Гидроксоний
иони протонининг ацетонга узатилиши содир бўлади:

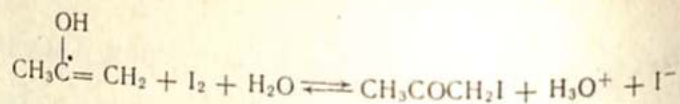


Кето-енол катионидаги метил группасининг водороди ҳара-
катчан бўлиб қолади ва сув молекуласи билан бирикади:



Бу реакция (k_1 тезлик константали) секин боради.
Шундай қилиб, реакциянинг биринчи босқичида кетоннинг
енолга таутомер айланиши кузатилади.

Иккинчи боскичда енол йодни бириктиради:



Реакциянинг бу боскичи тез ўтади ($k_2 > k_1$).
Кўрганимиздек ишқорий ва кислотали мухитларда реакциянинг боришидаги асосий фарқ шундаки, биринчи ҳолда ацетоннинг кето-енол иони ҳосил бўлади, иккинчисидан эса, кетоннинг енол таутомер айланиши содир бўлади. Иккала реакцияда ҳам суммар тезлик секин бораётган (биринчи) боскичнинг тезлиги билан аниқланади, шунинг учун реакция суммар тезлигининг константаси k_1 га тенг бўлади. Кислотали мухитда реакциянинг бориши давомиди гидроксоний H_3O^+ ионининг миқдори ортиб боради, бу эса реакциянинг тезлашишига олиб келади. Бунга ўхшаш ўз-ўзидан тезлашувчи реакциялар автокаталитик реакциялар дейилади.

Оқорида кўрсатилгандек, кислотали мухитда ацетонни йодлаш реакциясининг тезлиги биринчи боскичнинг тезлигига, яъни енолнинг ҳосил бўлишига боғлиқ, демак, ацетоннинг ва водород ионларининг концентрацияларига боғлиқ бўлиб, йодга боғлиқ эмас. Натижада реакция иккинчи тартибда ўтади.

Ацетоннинг ва гидроксоний ионларининг бошланғич моль лар сонини a ва b орқали, уларнинг концентрацияларини эса, c_A ва c_B орқали белгилаймиз. t онга етганда x моль ацетон реакцияга киришади ва x моль (эквивалент) H_3O^+ ва худди шунча эквивалент I^- ҳосил бўлади.

Бу онда: $c_A = (a - x)/v$ ва $c_B = (b + x)/v$.
XVII.10-бўлимда келтирилган тенгламаларга биноан куйидагиларни оламиз:

$$dx/dt = (k/v)(a - x)(b + x).$$

Ўзгарувчиларни ажратиб ва $t = 0$ даги $x = 0$ дан t даги x га интеграллаб (энг содда касрларга ажратиш усули билан),

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)(b+x)} = \frac{k}{v} \int_{t=0}^t dt$$

ва

$$k = \frac{2.3v}{(a+b)t} \lg \frac{(b+x)a}{(a-x)b}$$

ларни оламиз.

Ацетоннинг бошланғич миқдори тортиб аниқланади, водород ионлариники эса — олинган маълум концентрацияли кислота

эритма миқдоридан, сарфланган ацетоннинг миқдорини — йодлаш учун кетган йоднинг камайиши бўйича. Шундай қилиб ҳисобларга фақат биргина ўзгарувчан катталиқ киради, у реакция ара-лашмани гипосульфит эритмаси билан титрлаб аниқланади.

Ишнинг бажарилиши

250 см³ ли ўлчов қолбасига 25 см³ 4% ли KI эритмасидаги I₂ нинг 1,0 н эритмасидан қуйилади, унга 25 см³ HCl нинг 1,0 н эритмасидан қўшилади, белгигача ~20 см³ қолгунча дистилланган сув солинади ва термостатга жойлаштирилади. Аналитик тарозиди 10—15 см³ H₂O солинган қопқоқли конуссимон қолбача тортилади. Қолбачага соланган пипетка ёрдамида ~1,5 г ацетон қуйилади (ацетоннинг зичлиги $\rho^{20} = 0,792$ г/см³). Қолбачани яна аналитик тарозиди тортилади ва фарқ бўйича қўшилган ацетоннинг массаси аниқланади.

Ацетоннинг сувли эритмаси солинган қолбачани ҳам 10—15 мин. га худди шу термостатга жойлаштирилади, эритма ўлчов қолбасига қуйилади, бир-икки кичик улушда олинган сув билан чайиб ўлчов қолбасига солинади ва белгигача сув билан тўлдирилади. Бу он реакциянинг бошланиши ҳисобланади (бир неча минутнинг йўқотилиши катта аҳамиятга эга эмас, чунки реакция бошида жуда секин боради).

Анализ учун намуналар реакция бошланиши биланок олинади, 1 соат ўтгандан кейин эса, ҳар ярим соатда 3—4 марта олинади. Олинган намуналарни (25 см³ дан) NaHCO₃ нинг 0,1 н эритмасига (25 см³) қуйилади ва Na₂S₂O₃ нинг 0,01 н эритмаси билан крахмал иштирокида титрланади. Бундан $x = (v_0 - v_t) \cdot c \cdot 10^{-3}$ ҳисобланади, бу ерда v_0 ва v_t — бошланғич ва t ондаги титрлаш учун кетган гипосульфит эритмасининг ҳажмлари, см³; c — гипосульфит эритмасининг концентрацияси, г-экв/л. Реакцияни $t \geq 25^\circ\text{C}$ да олиб борилади, чунки бундан пастроқ ҳароратда у жуда секин боради.

Ўлчаш хатоларини баҳолашни аввалги ишдан қаранг.

Топшириқлар

1. Реакциянинг тезлик константасини аниқланг. Маълум миқдорда олинган ацетонни 50, 90 ва 99% га йодлаш вақтини ҳисоблаб топинг.
2. Реакциянинг тезлик константасини икки хил ҳароратда аниқланг. Бу реакциянинг активланиш энергиясини ҳисоблаб топинг.

Ҳисобот намунаси

Ҳарорат ... °C
Концентрация, г-экв/л
HCl эритмасининг ...
I₂ эритмасининг ...
Қолбачанинг массаси, г ...
Сув-ва ацетон билан ...
Сув билан

Ацетоннинг тортилган миқдори, г ...
Ацетоннинг моллар сонини (25 см³ да) ...
H⁺ нинг эквивалентлар сонини (25 см³ да) ...
b =
Арашатириш онини ... соат ... мин.

Намуна тартиби	Астрономик вақт	Тажриба бошлангач ўтган вақт, t , мин.	v_t , см ³	$x = (v_0 - v_t) \cdot 10^{-3}$ моль	k	Δk
						$k_{ур} \pm \Delta k$

Хисобларни беш ракамли логарифмлар жадвали ёки БЗ — 36 калькулятор ёрдамида олиб бориш керак. График: $e^{at} = f(t)$.

ХИХ.4. МАШҚЛАР

1. Шакаркамиш эритмаси 40°C да HCl нинг 0,002 и эритмаси иштирокчи кутбланиш текислигини +22,3° га буради. 90 мин ўтгандан сўнг бурилиш бурчиги +19,8° га тенг бўлган. Реакция тамом бўлгандан кейин бурилиш бурчиги 5,37° бўлиб қолди. Реакциянинг тезлик константасини хисобланг. 60 мин ўтгандан кейинги бурилиш бурчигини топинг.

Ж а в о б: $\alpha = 20,63^\circ$.

2. Шакаркамиш инверсиясининг тезлик константаси ($k \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$) H₂SO₄ нинг 0,1 и эритмасида қуйидаги қийматларга эга:

Эритма таркиби		Ҳарорат, °C	
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ , г	H ₂ O, моль	20	30
100	51,95	4,43	18,30
500	38,09	5,95	24,50

Инверсия реакциясининг фаолланиш энергиясини топинг:

Ж а в о б: 25°C да ~ 105 кЖ/моль.

3. Сирка-этил эфирининг 25°C да ишқорий совунланишининг тезлик константаси $6,56 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ га тенг.

а) эфир ва ишқорнинг бошлангич концентрациялари бир хил ва 0,015 моль/л га тенг бўлса, 20 мин дан кейин таъсирлашган эфирнинг қисмини ва б) ярм ўзгариш вақтини топинг.

Ж а в о б: а) 0,67; б) ~ 10 мин.

4. Сирка-этил эфири совунланишининг тезлик константасини аниқлаш учун 29°C да 300 см³ 0,03 и NaOH ва 200 см³ 0,03 и эфир аралаштирилган. Аниқлаш учун хар бир эритмадан алоҳида пипеткада 50 см³ дан олинган. 30 мин дан кейин реакцияга киришмаган ишқорни нейтраллаш учун 13,6 см³ HCl нинг 0,03 и эритмаси ва реакция охирида шу эритмадан 10 см³ сарф бўлди.

а) Реакциянинг тезлик константасини ва б) олинган микдордаги эфирнинг 0,3 ва 0,9 қисмининг совунланиш давомийлигини топинг.

Ж а в о б: а) $k = 5,1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; б) $t_{0,9} = 45,3$ мин.

5. 3 ва 4-топширикларда берилган катталиклар бўйича сирка-этил эфирининг совунланиш реакциясининг активланиш энергиясини топинг.

Ж а в о б: $t = 22,3^\circ\text{C}$ да 36,5 кЖ/моль.

XX боб. ЭРИТМАЛАРДАГИ ИОН РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ КИНЕТИКАСИГА МУҲИТНИНГ ТАЪСИРИ

XX.1. АКТИВЛАШТИРИЛГАН КОМПЛЕКС НАЗАРИЯСИНИНГ ЭРИТМАЛАРДАГИ ИОНЛАРАРО РЕАКЦИЯЛАРГА ҚУЛЛАНИЛИШИ

Зарядланган заррачалар иштирокидаги реакцияларнинг кинетикасида муҳитнинг диэлектрик хоссаларига боғлиқ бўлган электростатик ўзаро таъсирлар катта аҳамият касб этади.

Айтайлик, ион реакцияси кутбли эритувчида ($\epsilon > 30$) ионлар орасида ассоцилланиш кетмайдиган концентрацияларда олиб борилаяпти. Активлаштирилган комплекснинг ҳосил бўлишини Гиббс энергиясининг ΔG^\ddagger (Арреннус тенгламасидаги активланиш энергияси билан чалкаштириш керак эмас) алоҳида улушлари йнғиндис сифатида келтириш мумкин:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_n^\ddagger + \Delta G_I^\ddagger + \Delta G_e^\ddagger \quad (\text{XX.1})$$

Бу ерда: ΔG_n^\ddagger — ҳамма ион бўлмаган ўзаро таъсирлар;

$$\Delta G_I^\ddagger = -2,303 RT \frac{2z_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{XX.2})$$

ΔG_e^\ddagger — таъсирлашаётган z_A ва z_B зарядли ионларнинг атрофида ион атмосфераси мавжудлиги туфайли вужудга келган улуш, I — ион кучи, A — Дебай-Хюккель тенгламасининг параметри: $A = 1,82 \cdot 10^6 / \epsilon(T)^{3/2}$;

$$\Delta G_e^\ddagger = z_A z_B N_A e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon r^\ddagger \quad (\text{XX.3})$$

ΔG_e^\ddagger — таъсирлашаётган ионларнинг чексизликдан активлаштирилган комплекснинг радиуси бўлган $r^\ddagger = r_A + r_B$ масофага яқинлашиш иши.

Шундай қилиб, (XX.1) ифода

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_n^\ddagger - 2,303 RT \frac{2z_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^\ddagger} \quad (\text{XX.4})$$

кўриниши олади.

Бу ифода ўтар ҳолат назариясининг (XVII.28) асосий тенгламасига қўйилса, Бренстел-Христиансен-Скэтчард тенгламаси келиб чиқади, у бимолекуляр ион реакциясининг тезлик константасига ион кучи ва муҳитнинг биргаликдаги таъсирини кўрсатади:

$$\lg k = \lg k_n = \frac{2z_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \frac{z_A z_B N_A e^2}{2,303 RT r^\ddagger 4\pi\epsilon_0} \quad (\text{XX.5})$$

Бу тенгламага биноан, ион кучи ва муҳит диэлектрик синдирувчанлигининг кўпайиши, бир хил зарядли ионлар ($z_A \cdot z_B > 0$) орасидаги реакциянинг тезлашишига ва қарама-қарши зарядли ($z_A \cdot z_B < 0$) ионлар орасидаги таъсирларнинг секинлашишига олиб келиши керак.

(XX.5) тенглама тасирлашувчи заррачаларнинг зарядини аниқлашга, шунингдек, активлаштирилган комплекснинг радиусини топишга имкон беради.

Агар текшириш, эритмага қандайдир нейтрал электролит қиритиш йўли билан яратилаётган турли ион кучларида бажарилаётган бўлса, у ҳолда I нинг кичик қийматларида ($< 0,05$) тезлик константасининг логарифми $2A\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$

параметрига чизикли боғланган бўлади. Бу тўғри чизикнинг бурчак коэффициент таъсирлашадиган заррачаларнинг кўпайтмасига, озод ҳад эса чексиз султирилган эритмадаги тезлик константасининг логарифмига тенг.

Агар тезлик константаларининг кийматлари турли диэлектрик сингдирувчанликка эга бўлган индивидуал эритувчиларга ёки эритувчиларнинг аралашмасида ион кучи нолга тенг бўлган шароитда олинган бўлса, унда тезлик константаси логарифмининг диэлектрик сингдирувчанликка тескари бўлган кийматга боғлиқлиги ҳам тўғри чизик тенгламаси билан ифодаланади, унинг бурчак коэффициентидан активлаштирилган комплекснинг радиусини (каранг) топиш мумкин:

$$r^* = -\frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 2.303 RT \lg \alpha} = -z_A z_B \frac{7.25 \cdot 10^{-4}}{\lg \alpha} \quad (\text{XX.6})$$

Талаб қилинган диэлектрик сингдирувчанликка эга бўлган эритмаларни олиш учун сувга кутбланганлиги кичик бўлган қандайдир эритувчини (ацетон, диоксан, куйи спиртлар ва бошқалар, XX илова) қўшиш усулидан фойдаланиш мумкин. Эритувчилар аралашмаси ионлар билан таъсирлашишида ўзига хос хусусиятларга эга бўлгани учун, эритувчи компонентларининг ўзаро нисбати ўзгарганда $\lg k_n$ ўзгармас катталиқ бўлмай қолиши мумкин. Бу $\lg k = f(1/\epsilon)$ графикада бузилишига олиб келади.

Термодинамик муносабатлар $\Delta S^* = -d(\Delta G^*)/dT$ ва $\Delta H^* = \Delta G^* + T\Delta S^*$ асосида (XX.4) тенгламадан қуйидагини оламиз:

$$\Delta S^* = \Delta S_n^* + 2.303R \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r^*} \left(\frac{d \ln \epsilon}{dT} \right) \quad (\text{XX.7})$$

$$\Delta H^* = \Delta H_n^* + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r^*} \left(1 + T \frac{d \ln \epsilon}{dT} \right) \quad (\text{XX.8})$$

Агар r^* нинг ҳароратга боғлиқ эмаслиги ҳақидаги тахмин бажарилса, юқоридаги икки тенглама ўринли бўлади. Агар эритувчилар аралашмасидаги компонентларнинг ўзаро нисбати шундай танланган бўлсаки, бунда турли ҳароратларда ϵ катталиқ берилган кийматни сакласа (изодиэлектрик эритмалар), тенгламалар қуйидаги кўринишни олади:

$$\Delta S^* = \Delta S_n^* + 2.303R \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{XX.9})$$

$$\Delta H^* = \Delta H_n^* + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r^*} \quad (\text{XX.10})$$

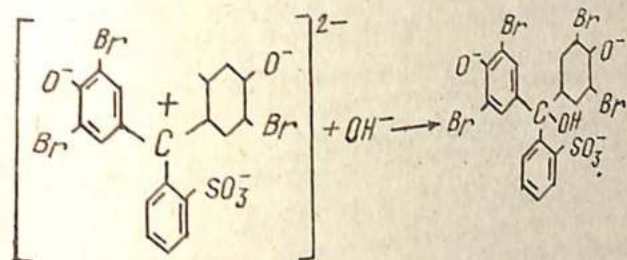
Охири ифода электростатик таъсирлар ион реакциясининг активланиш энергиясига қўшган ҳиссасини миқдоран баҳолашга имкон беради. Кулон таъсирларнинг ишораси ва киймати таъсирлашадиган ионларнинг ишораси ва катталиги билан аниқланади.

(XX.5) тенгламадан шу келиб чиқадикки, агар таъсирлашувчи моддалардан бири ион кўринишида бўлмаса ($z_i=0$), ион кучи ҳам, диэлектрик сингдирувчанлик ҳам бундай реакцияларнинг кинетикасига сезиларли таъсир кўрсатиши керак эмас. Бу ҳолда кучсизроқ электростатик ўзаро таъсирларнинг сакланиб қолиши ўз-ўзидан тушунарли (ион-диполь, диполь-диполь ва бошқалар), уларнинг реакциялар кинетикасига қўшган миқдорий ҳиссаси ҳисобга олиниши мумкин.

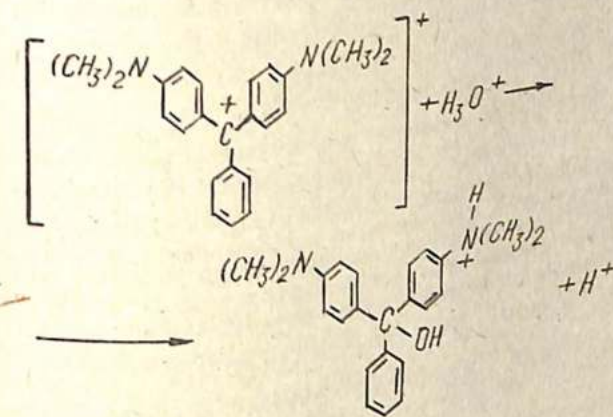
XX.2. ИОН РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ КИНЕТИКАСИГА ИОН КУЧИ ВА ДИЭЛЕКТРИК СИНГДИРУВЧАНЛИКЛАРИНИНГ ТАЪСИРИНИ УРГАНИШ

Ушбу ишда текшириш учун трифенилметан рангловчилари олинади: кислота-асос индикаторлари сифатида кенг ишлатувчи бромфенол кўки ва малахит яшили. Текшириладиган реакциялар:

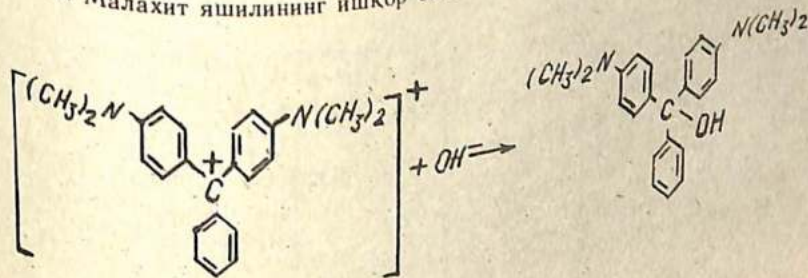
I. Бромфенол кўкининг ишкор билан реакцияси:

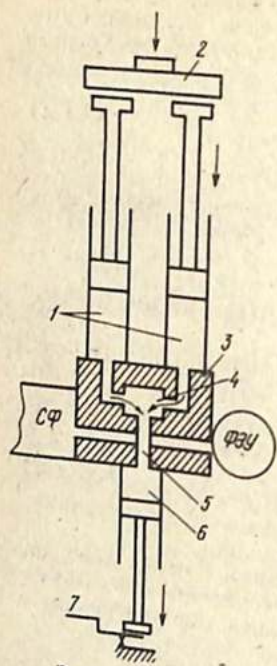


II. Малахит яшилининг кислота (HCl) билан реакцияси:



III. Малахит яшилининг ишкор билан реакцияси:





XXI.1-расм. Тез борувчи реакцияларнинг кинетикасини тўхтатилган оқим усули билан ўрганиш учун мўлжалланган спектрофотометр ёрдамчи қурилмасининг схемаси:

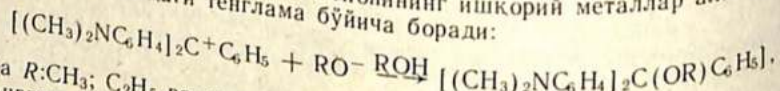
1 — бошланғич эритмалар солинган шприцлар, 2 — келтирувчи механизм (пружинали итарувчи), 3 — аралаштиргичнинг термостатланувчи қисми, 4 — тангенциал типдаги аралаштиргич, 5 — кварц найча, 6 — оқимни тез тўхташиш учун мўлжалланган ёрдамчи шприц, 7 — осциллографни ишга туширувчи контакт.

Тўхтатилган оқим принципи бўйича ишлайдиган мосламада (XXI.1-расм), 1-ишчи шприцларда жойлашган реагентларнинг эритмалари 2-пружинали итарувчининг таъсири остида 3-аралаштиргич қисмига етиб боради ва унинг каналлари орқали 4-тангенциал типдаги аралаштиргичга боради, унда ~ 1 мс давомида эритмалар жадал аралаштирилади. Сўнгра эритма ички диаметри 2 мм бўлган 5-кварц найчага келади (у оптик кювета вазифасини бажаради), шундан кейин 6-ёрдамчи шприцга боради, унинг поршени эса, деворга такалиб, оқимни кескин тўхтатади ва бир вақтнинг ўзида осциллографни ишга туширади (7-контакт). Монохроматордан келган нур эритма солинган 5-кюветадан ўтиб, фотоэлектрон кўпайтиргич ФЭУ га тушади, унинг ёруғлик оқимига пропорционал бўлган токи осциллограф нурининг вертикал четланувчи (Y) пластиналарини бошқаради.

Электрон нурининг X ўқи бўйича тезлиги осциллографнинг генератори билан белгилангани учун, унинг экранда кинетик эгрининг фототок кучи — вақт координаталаридаги ифодаси пайдо бўлади. Қурилма СФ-4А спектрофотометрига мослама сифатида бажарилган.

XXI.2. МАЛАХИТ ЯШИЛИ БЎЎҒИ ҚАРБИНОЛЛИ АСОСИ ЭФИРЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШ ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСINI АНИҚЛАШ

Малахит-яшили рангловчис катионининг ишқорий металллар алкоголятлари билан таъсири куйидаги тенглама бўйича боради:



бу ерда R: CH₃; C₂H₅ ва шунга ўхшаш.

Рангловчининг (R=H) карбинолли асоси 80% ли сувли диметилсульфоксидда ҳосил бўлиш реакцияси ҳам тўхтатилган оқим усули ўрганилиши қулай бўлган реакцияга киради.

Малахит яшилининг катиони спектрнинг кизил соҳасида жадал ютиш билан характерлангани учун ($\lambda_{\text{макс}} = 622 \text{ нм}$), спектрофотометрик текширишни рангловчининг максимал ютилишига мос келган тўлқин узунлигида олиб борилади.

Реакция умумий иккинчи тартибга, хар бир реагент бўйича эса биринчи тартибга эга.

Бимолекуляр реакциянинг кинетик тенгламаси

$$dx/dt = k(a - x)(b - x),$$

бу ерда a ва b — натрий алкоголят ва рангловчининг реакция аралашма ҳажмидаги бошланғич концентрациялари; x — реагентларнинг t вақт ондаги концентрациясининг камайиши.

Кинетик тадқиқотларни алкоголятнинг ортикча микдориди ($a \gg b$) олиб борилади, унинг концентрацияси реакция жараёнида деярли ўзгармайди. Шу туфайли реакция псевдо биринчи (биринчига ўхшаш) тартибда боради ($[\text{RO}^-] = \text{const}$):

(XXI.2)

$$dx/dt = ka(b - x) = k'(b - x),$$

бунда $k' = ka$

k' константаси кинетик тенгламани интеграллагандан кейин топилади:

(XXI.3)

$$k' = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{b - x_1}{b - x_2}$$

Эритманинг оптик зичлиги рангланган модда концентрациясига пропорционал бўлгани учун, (XXI.3) тенгламадаги концентрацияни D катталиги билан ўзгартириш мумкин:

(XXI.4)

$$k' = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{D_1}{D_2}$$

бу ерда $D = \lg I_{\text{макс}}/I_t$; $I_{\text{макс}}$ ва I_t — тоза эритувчи ва рангланган эритмага мос келувчи осциллограф нурининг нол сатхдан четлашишлари (фототок бўлмаганда). Кинетик эгри устида ишлашда вақтнинг тенг ораликлари (Δt) таяланади, бу эса (XXI.4) тенгламани

(XXI.5)

$$k' = \frac{2,303}{\Delta t} (\Delta \lg D)$$

кўринишга келтиради, ундан k' ни бевосита ҳисоблаш мумкин. Бу тенгламани график усулида ҳам ишлаш мумкин: $\Delta \lg D$ нинг Δt га боғликлиги чизикли бўлиб, унинг бурчак коэффициентини $k'/2,303$ га тенг k' константани натрий алкоголятнинг концентрациясига $a = [\text{RO}^-]$ бўлиб, ўрганилаётган реакциянинг хақикий тезлик константаси аниқланади.

XXI.3. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Қурилманинг ҳамма қисмлари токка уланади: монохроматор, осциллограф, фотоэлектрон кўпайтиргич (ФЭУ) ва электрон кучлантиргични таъминловчи тўғрилагич. 20—25 мин давомида қурилма киздириб олинади. Осциллографни кўлчалари ёрдамида электрон нур фокусланади, фототок кучи нол ва максимал (тоза эритувчи бўйича ўрнатилади) бўлган холлар учун нур четлавишларининг кийматлари аниқланади.

Олдиндан ўтказилган тажрибалар асосида ёйилиш (развёртка) вақти ва белгиланган вақтлар оралигининг давомийлиги баҳоланади. Спектрофотометрда рангловчининг максимум ютишига мос келувчи тўлқин узунлиги (622 нм) ўрнатилган бўлиши керак.

Кинетик ўлчашларини олиб бориш учун ишчи шприцлар рангловчининг эритмалари ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)* ва натрий алкоголятнинг мос келувчи спиртдаги эритмалари ($1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$)** билан тўлдирилади.

*Малахит яшили рангловчисининг хлориди ёки оксалати.
*Оксидлардан тозаланган натрий металнинг тортилган микдорини мутлак спиртнинг ҳисобланган ҳажмида эритиш йўли билан тайёрланади.

Реагентларнинг эритмалари солинган ишчи шприцлар аралаштиришга маҳкамланади ва итарувчини олдинга суриб туриб, спектрофотометрик кювета тўлдирилади ва ювиб юборилади. Сўнгра, ишчи шприцларнинг поршенларини ушлаб туриб, итарувчи механизмнинг муруввати буралади ва ишчи поршенларнинг штоклари билан бирлаштирилади.

Шундан сўнг механизмни винт ёрдамида тўхтатиб қўйилади. Осциллограф даврий развёрткасининг вақт бўйича тавсифлари танлаб олинади. Осциллограф кутиб турувчи развёрткада ишлаш тартибига ўтказилади. Шундан сўнг пружинали итарувчининг ишга туширувчи пишангига босилади. Қатор текшириш тажрибалари асосида визуал контрол орқали осциллографнинг ишлаш тартиби аниқланади. Сўнгра шприцлар ечилади, улар эритмалар билан тўлдирилади ва аралаштиригичнинг блокига ўрнатилади. Сув термостатига уланган блоклар уланади. Ҳарорат ўрнатилганидан кейин юқорида кўрсатилгандек қатор кинетик тажрибалар ўтказилади. Натижалар диапроектор ёрдамида қайта ишланади.

Худди шундай яна 5—6 тажрибанинг натижалари қайта ишланади. k' ва k константалар ҳисобланади ва ишончлилик эҳтимоллиги 0,95 бўлгандаги ўлчашларнинг хатоси топилади. Хатоликнинг асосий қисми (20% гача) оптик зичликни аниқлашда келиб чиқади.

Ҳисобот намунаси

Ҳарорат °C
 Реагентларнинг концентрацияси, M : $a = \dots$; $v = \dots$
 Развёртка давомийлиги ... мс
 Белгилашлар орасидаги масофа ... мс
 $\lambda = 622 \text{ нм}$
 $I_{\text{max}} = \dots$ осциллограф бўлимида рининг шкаласи
 Тажриба № ... $\Delta t = \dots$ мс

$t, \text{мс}$	$I, \text{бўлима}$	$D = \lg(I_{\text{max}}/I)$	ΔD	κ^1	$\Delta \kappa^1$
Уртача...					

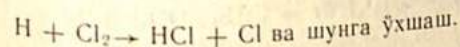
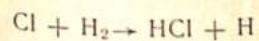
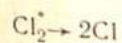
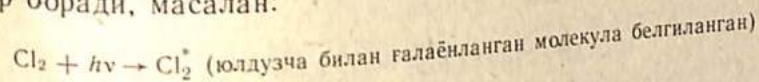
ФОТОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР

XXII боб. ФОТОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯНИНГ КВАНТ ЧИКИШИ

XXII.1. ФОТОКИМЁВИЙ УТИШ ҚОНУНЛАРИ

Айрим молекулалар ёруғлик квантларини ютиб, юқори энергияли ҳолатга ўтиш қобилиятига эга. Бундай ўтишни молекула галаёнлангандан ҳолда активлаш жараёни дейилади. Молекула маълум вақт давомида галаёнланган ҳолда сақланади (газларда одатда $\sim 10^{-8}$ с). Бу вақт ичида у кимёвий реакцияга кириши мумкин. Акс ҳолда қабул қилинган энергия ёруғлик (флуоресценция, фосфоресценция) ёки иссиқлик тариқасида нурланади. Ёруғлик таъсирида борувчи реакцияларни **фотохимёвий** реакциялар дейилади. Бу реакциялар **тўғри** ва **сенсбилланган** реакцияларга бўлинади. Биринчи ҳолда ёруғликни ютган молекулалар бевосита (таъсирлашади, иккинчи ҳолда эса ёруғликни ютган молекулалар ортикча энергияни таъсирлашаётган молекулаларга туртки орқали узатади.

Фотохимёвий реакциялар учун Эйнштейн қонуни ўринлидир: фотохимёвий ўтишга учратилган молекула ёки атомлар сони ютилган ёруғлик квантлари сонига тенг. Жуда кўп ҳолларда **бирламчи** фотохимёвий реакциянинг орқасидан, активланиш учун ёруғлик энергиясини талаб қилмайдиган **иккиламчи** реакциялар боради, масалан:



Бунга ўхшаш реакцияларни **занжирли** реакциялар дейилади. Фотохимёвий реакциядан кейин келаётган занжирлар бир ва бир неча минг (HCl нинг ҳосил бўлиши) звенодан иборат бўлиши мумкин. Занжирларнинг узиллиши атомларнинг молекулага комбинациясида ҳам (камрок), актив заррачаларини идиш деворлари билан ёки бегона моддаларнинг молекулалари билан тўқнашишида ҳам содир бўлади.

Фотохимёвий ўтишларни микдоран тавсифлаш учун квант чикиш тушунчаси киритилган.

(XXII.1)

$$\phi = n/n_0$$

бу ерда n — фотохимёвий реакциянинг босқичлари натижасида пайдо бўлган ёки таъсирлашган молекулалар сони; n_0 — ютилган квантлар сони.

$\phi = 1$ бўлганда тоза фотохимёвий реакция ўтади. Бундай реакциялардан ютилган квантлар сонини аниқлаш учун фойдаланса бўлади. $\phi < 1$ бўлганда сенсбилланган ёки ёнлама жараёнлар билан боғлиқ бўлган реакциялар боради; $\phi > 1$ да эса занжир реакция кетади. Бирламчи фотохимёвий реакциянинг тезлиги ёруғлик окимига боғлиқ бўлади.

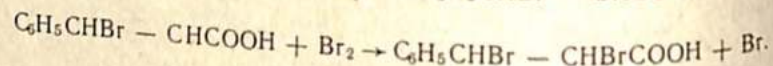
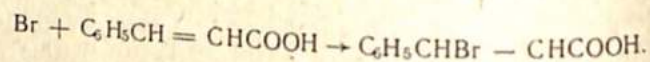
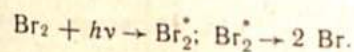
Фотохимёвий реакцияларга ҳарорат деярли таъсир қилмайди, чунки ҳарорат кўтарилиши билан молекула энергиясининг ўзгариши ютилаётган квант энергиясига нисбатан кам бўлади. Тўлқин узунлиги $\lambda = 500 \text{ нм}$ бўлган квант энергияси

$$h\nu = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 5,0 \cdot 10^{-7} \approx 3,97 \cdot 10^{-19} \text{ Ж га тенг,}$$

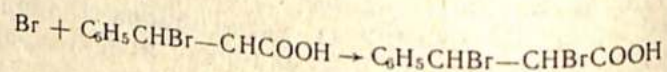
молекулалар иссиқлик ҳаракатининг ўртача энергияси эса $3/2 kT$. Ҳар бир молекула битта квант энергиясига тенг энергияни қабул қилиши учун, газни $T = 2 \cdot 3,97 \cdot 10^{-19} / 3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = 1,92 \cdot 10^4 \text{ К}$ ҳароратгача қиздириш керак.

XXII.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Квант чиқиш $\phi > 1$ ва нисбатан кичик занжирларга эга бўлган реакция сифатида $C_6H_5CH=CHCOOH$ кислотанинг CCl_4 да фотобромлаш реакциясини кўриб чиқамиз. У куйидагича ўтади:

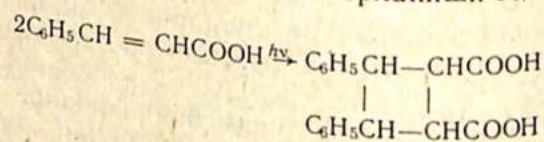


Ҳосил бўлган озод радикал $C_6H_5CHBr-CHCOOH$ юкори реакцияда он кобилиятга эга. Занжир куйидаги реакциялар борганида



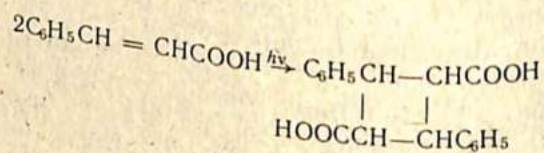
ёки учламчи тўқнашишлар, ёки шиша идиш билан тўқнашишлар натижасида узилади: $Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M^*$.

Бу реакциялардан ташқари ультрабинафша нурланиш квантлари таъсирида қорич кислотасининг димерланиши содир бўлади:



ёки

труксин кислотаси



труксил кислотаси

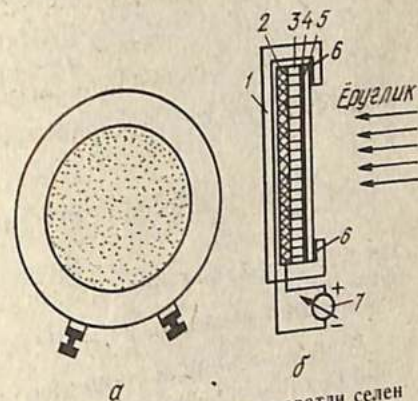
Шунинг учун қорич кислотасининг эритмаларини қоронғи жойда сақлаш лозим ва фотобромлаш реакциясини қоронғи бораётганда қуёш нурининг таъсири йўқотилиши керак. Бундай шароитларда реакция аралашмага тушаётган ёруғлик квантлари сонини таъсирлашган молекулалар сони (аналитик усулда аниқланиши мумкин) билан таққослаш фотобромлаш реакциясининг квант чиқишини ҳисоблашга имкон беради.

Ютилган квантлар сонини ўлчаш учун селен фотоэлементи қўлланилади (XXII.1-расм). У пўлат пластинка сиртига вакуумда хайдаш йўли билан кетма-кет юритилган селен ($\sim 0,1$ мм) ва олтин (ёки платина) каватларидан иборат бўлади. Пластинка эбонитдан қилинган иккита клеммали жилтга жойлаштирилган бўлиб, уларга пўлат пластинка ва олтин каватдан чиқарилган симлар уланган бўлади. Олтин парда ва селен каватлари орасидаги чегарада жуда юпка кават ҳосил бўлади (бекитувчи кават), бу кават бир томонлама ўтказувчанликка эга бўлади, яъни яримўтказгичдан олтин пардадаги электронларни яхши ўтказиши ва тесқари йўналишда ўтишга интилган электронларга катта қаршилик кўрсатади.

Ёруғлик олтин каватдан ўтиб, ёруғликка сезгир селен каватига боради ва ундан электронларни узади, улар олтин парда томон ҳаракатланади. Фотоэлемент аниқ спектрал таркиб ва жадалликка эга бўлган ёруғлик билан нурлатилганида, олтин парда ва селен кават орасида қандайдир потенциаллар фарқи пайдо бўлади. Агар фотоэлементдаги бу каватлар орасига жуда кичик қаршиликли гальванометр уланса, гальванометр орқали ўтаётган ток фотоэлементни гальванометрсиз қиска улашда ҳосил бўладиган токдан деярли фарқ қилмайди.

Қиска улашдаги фототокнинг кучи нурланувчи энергиянинг кувватига тўғри пропорционал эканлиги аниқланган. Тўғри пропорционалликдан четлашишлар ташқи занжир қаршилиги (гальванометр) орасидаги муносабатнинг ўзгариши камайиши ёруғлик таъсирида бекитувчи кават қаршилигининг қанчалик катта ва билан боғлиқ. Бекитувчи каватнинг қаршилиги кичик бўлса, бу четлашлар шунчалик кичик бўлади. Бундан ташқари, фотоэлемент ёритилганда фототокнинг кучи шу захотиёқ ҳақиқий қийматига эришмайди. Буни ҳисоблашларда эътиборга олиш керак.

Фотоэлементга тушаётган нур энергиясининг куввати билан фототок кучи орасидаги микдорий муносабатни ўрнатамиз. Нурланиш куввати унинг спектрал таркибига боғлиқ. Турли тўлқин узунлигидаги нур энергиясининг кувватини солиштириш

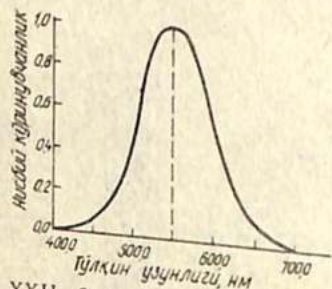


XXII.1-расм. Бекитувчи каватли селен фотоэлементининг тузилиши:
а — ташқи кўриниши; б — кўндаланг кесими;

1 — изоляцияловчи жилт; 2 — пўлат насос; 3 — селен (ярим ўтказгич); 4 — бекитувчи кават; 5 — олтин ёки платина пластинка; 6 — контактли айлана; 7 — гальванометр.

учун, бир жинсли нурланишларнинг нисбий кўринувчанлиги V_λ дан фойдаланилади. Одамнинг кўзи тўлқин узунлиги 555 нм бўлган ёруғликка жуда сезгир. Агар бу сезгирликни бирга тенг деб олсак, бошқа тўлқин узунликларидаги ёруғликка сезгирлик V_λ катталиклар билан ифодаланади (XXII.2- расм):

λ , нм	V_λ	λ , нм	V_λ
400,0	0,0004	555,0	1,000
450,0	0,038	600,0	0,631
500,0	0,323	650,0	0,107
550,0	0,995	700,0	0,0041



XXII. 2- расм. Нисбий кўринувчанликнинг V_λ тўлқин узунлигига λ боғлиқлиги.

Икки λ_1 ва λ_2 тўлқин узунлигидаги нисбий кўринувчанликнинг V_λ кийматлари, бир хил равшанликни келтириб чиқараётган W_{λ_1} ва W_{λ_2} нурланиш кувватларига тескари пропорционал ёки шу тўлқин узунликлари учун спектрал ёруғлик самаралилигига Φ_λ пропорционал бўлади:

$$V_{\lambda_1}/V_{\lambda_2} = W_{\lambda_2}/W_{\lambda_1} = \Phi_{\lambda_1}/\Phi_{\lambda_2} \quad (\text{XXII.2})$$

Масалан, тўлқин узунлиги $\lambda_1=650$ нм бўлган кизил ва $\lambda_2=555,0$ нм бўлган яшил нурлар учун:

$$\Phi_{\lambda_1}/\Phi_{\lambda_2} = V_{\lambda_1}/V_{\lambda_2} = 0,107/1 \text{ ва } W_{\lambda_1}/W_{\lambda_2} = 1/0,107.$$

Шундай қилиб, бир хил равшанликни келтириб чиқариш учун, кизил нурларнинг куввати яшил нурларнинг кувватидан 10 марта катта бўлиши керак.

Селен фотоэлементи сезгирлигининг эгриси кўзнинг сезгирлигига яқин. Шунинг учун юқорида келтирилган рақамларни бу элементга қўллашимиз мумкин.

Нурланишнинг куввати W ўз навбатида люменлардаги (лм) ёруғлик оқими Φ ни белгилайди. 1 люмен сифатида кўмирдаги нуктавий манба нурланаётган ёруғлик кучи 1 кандела (кд) бўлган ва бир стерадианга (ср) тенг ёруғлик оқими кабул қилинган. Тўлқин узунлиги 555,0 нм бўлган нурланишнинг бир Ватти 650 лм ёруғлик оқимига мос келади, яъни спектрал ёруғлик эффективлиги $\Phi_\lambda=650$ лм/Вт. 1/650 Вт/лм катталиги ёруғликнинг механик эквиваленти дейилади.

Фототок кучи А/лм ларда ифодаланувчи фотоэлементнинг сезгирлигига q боғлиқ. Селен фотоэлементларда у $4,00 \cdot 10^{-4}$ дан $4,50 \cdot 10^{-4}$ А/лм атрофида тебранади. Фототок кучидан нурлар

нишнинг кувватини аниқлаб ва ушбу тўлқин узунлиги учун квант энергиясини билган ҳолда, биз вақт бирлигида фотоэлементга тушаётган квантлар сонини топишимиз мумкин.

Тўлқин узунлиги $\lambda=500,0$ нм $=5 \cdot 10^{-7}$ м бўлган ёруғлик таъсирида микроамперметр $1,0 \cdot 10^{-4}$ А ток кучини кўрсатаётган ҳол учун $4,50 \cdot 10^{-4}$ А/лм сезгирликдаги фотоэлементга 1 с давомида тушаётган квантлар сонини топамиз.

(XXII. 2) тенглама асосида:

$$V_{555,0}/V_{500,0}=650/\Phi_{500,0} \text{ ва } 1/0,323=650/\Phi_{500,0}$$

Бундан спектрал ёруғлик эффективлиги:

$$\Phi_{500,0}=650 \cdot 0,323=210,0 \text{ лм/Вт}=210,0 \text{ лм} \cdot \text{с/Ж}.$$

Ушбу ток кучида фотоэлементга $\Phi=1,0 \cdot 10^{-4}/4,50 \cdot 10^{-4}=0,222$ лм ёруғлик оқими тушади; демак, фотоэлементга тушаётган нурланишнинг куввати:

$$W_{500,0}=0,222/\Phi_{500,0}=1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Ж/с}.$$

Бир квант $\epsilon_\lambda = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ энергия тутади ёки:

$$\epsilon_{500,0} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{5 \cdot 10^{-7}} \approx 3,97 \cdot 10^{-19} \text{ Ж/квант}.$$

Демак, бир секундда фотоэлементга тушаётган квантлар сони (бу ерда Φ -люменлардаги ёруғлик оқими) куйидагига тенг:

$$n_0 = \frac{1}{\Phi_{500,0} \epsilon_{500,0}} \cdot \Phi = \frac{W_{500,0}}{\epsilon_{500,0}} = \frac{1,06 \cdot 10^{-3}}{3,97 \cdot 10^{-19}} = 2,66 \cdot 10^{15}$$

квант/с.

Эритмадан ўтаётган ёруғлик оқими энергиясининг фақат бир қисми ютилади, бир қисми эса қайтади. Икки муҳит чегарасида қайтишга сарфланган кийматни куйидаги тенгламадан ҳисобласа бўлади:

$$I_m = I_a \left[1 - \left(\frac{n_m/n_a - 1}{n_m/n_a + 1} \right)^2 \right]$$

бу ерда I_m ва I_a — муҳитга сингаётган n_m синдириш кўрсаткичи ва муҳитдан чиқаётган n_a синдириш кўрсаткичи ёруғликнинг жадалликлари. Масалан, хаво-шиша ўтишда $n_a=1$, $n_m \approx 1,5$ ва $I_m=0,961 I_a$, яъни энергиянинг $\sim 4\%$ и қайтади.

СС14—шиша чегарасидаги қайтишда тетрахлорметаннинг синдириш кўрсаткичи шишаникига яқин, яъни $n_a \approx n_m$ ва $I_m \approx I_a$ бўлгани учун, қайтиш учун йўқотишлар бўлмайди. Шундай қилиб, ёруғлик оқими жадаллигининг умумий йўқотилиши, реакцион

ётганини кузатиб бориш керак, лампочканинг занжиридаги кучланиш эса, ўзгармаслиги лозим.

Квант чиқишни хисоблашда қуйидагилар хатолик манбалари бўлади:

титрлашдаги хатоликлар — ~ 5%;

вактни ўлчашдаги хатоликлар — ~ 1—2%;

фототок кучидан ютилган квантларнинг сонини ўлчашдаги хатоликлар — ~ 20—25 %.

Шунинг учун ушбу ишда квант чиқишнинг қиймати энг яхши ҳолда $\pm 25-30\%$ аниқлик билан топилади. Ишни олиб бориш учун қўйилган талаблар бажарилмаса, хатолик 100 % ва ундан ҳам кўпроқ бўлиши мумкин. Бу ҳолда ф катталикнинг тарғибини топиш мумкин ҳолос.

Хисобот намунаси

Фотозлементнинг сезgirлиги

$q = \dots$ А/лм

Концентрация, г-экв/л: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$I_0 = \dots$

Корич кислота эритмаси учун гальванометрнинг кўрсатишлари $I_0 = \dots$

Астрономик вақт	Тажриба босидан ўтган вақт, с	Гальванометрнинг четланишлари А	Титрлаш, см ³			Таъсирлашган Br_2 молекулари-нинг сони	Ютилган квантлар сони	Квант чиқиш, φ
			$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Аралашма	I_2			

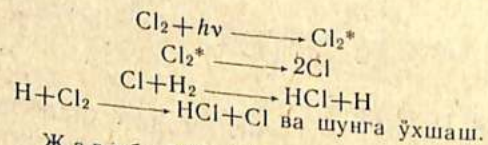
График: Таъсирлашган бром молекулалари микдорининг вақт функцияси сифатидаги боғланиши.

XXII. 3. МАШҚЛАР

1. Тўлқин узунлиги $\lambda = 600,0$ нм бўлган квантларнинг 1 с давомида фотозлементга тушаётган сонини ва квантнинг энергиясини топинг. Микроамперметрнинг кўрсатиши $5 \cdot 10^{-5}$ А. Фотозлементнинг сезgirлиги $q = 4,00 \cdot 10^{-4}$ А/лм. Фотозлементнинг турли тўлқин узунликларига сезgirлиги кўзнинг сезgirлигига тенг деб олинган.

Жавоб: $9,22 \cdot 10^{14}$ квант/с.

2. Хлор ва водороддан водород хлориднинг ҳосил бўлиши фотохимёвий реакциясида, 1 моль HCl олиш учун $E = 6,1 \cdot 10^{-1}$ Ж энергия ютилган. $\text{Cl} - \text{Cl}$ боғининг энергияси $E = 241,84$ кЖ/моль. Cl_2 ни парчалаш учун талаб қилинган минимал квант энергиясини, унга жавоб берувчи тўлқин узунлигини ва реакциянинг квант чиқишини топинг:



Жавоб: $3,96 \cdot 10^5$ молекула/квант.

ГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ

XXIII боб. ГЕТЕРОГЕН ЖАРАЁНЛАР

XXIII. 1. ГЕТЕРОГЕН ЖАРАЁНЛАРНИНГ ТУРЛАРИ ВА УЛАРНИНГ ШАРОИТЛАРИ

Таъсирлашувчи моддалар турли фазаларда бўлса ёки янги фазалар ҳосил қилса, бундай жараёнлар гетероген дейилади. Гетероген жараёнларга мисоллар: кристалл модификацияларнинг ўзаро ўтиши; каттик моддаларнинг парчаланиши; конденсатланиш; буғланиш; хайдаш; эритмадан кристалланиш; экстракция; десорбция; каттик ва суюқ сиртлардаги адсорбция; десорбция; газларнинг суюқликларда эриши (абсорбция); каттик жисмларнинг суюқликларда эриши; электрохимёвий жараёнлар ва бошқалар.

Гетероген жараёнларнинг турли-туманлиги туфайли уларни умумлаштириш қийин. Биз суюқ ва каттик фазалар иштирокидаги жараёнларни, шунингдек электрохимёвий жараёнларни кўриб чиқамиз. Каттик фазани бутун (бўлақларга бўлинмаган) деб оламиз. Гетероген реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришган модданинг микдори ёки вақт бирлиги ичида фазаларни ажратиб турган бир бирлик сиртда ҳосил бўлган модда микдори билан белгиланади. Тезликни бундай талқин қилганда, у жараённинг стационар боришида реагентнинг оқими j (моль/м²·с) маъносига эга бўлади.

Гетероген жараёнларнинг боскичлари, асосан, қуйидагилар: реагентларни фазаларни ажратувчи сиртга келтириш; сиртда адсорбцияланиш; сиртдаги икки ўлчамли диффузия; одатда, элементар актлардан иборат бўлган катор боскичлардан ўтувчи реакциянинг ўзи; десорбция ва реакция маҳсулотларини чегаравий сиртдан суюқ фазанинг ҳажмига олиб кетилиши. Эритма ҳажмида кейинги гомоген реакциялар содир бўлиши мумкин. Сиртдаги реакцияни кўпинча фазалараро реакция дейилади. Айтиб ўтилган боскичларнинг йиғиндиси гетероген жараённинг тезлигига тенг. Унинг жараённинг тезлиги лимитловчи боскичнинг тезлигига тенг. Тез боровчи тезлиги оширилса, жараённинг тезлиги ҳам ортади. Бутун жараённинг тезлиги олиб келмайди.

У ёки бу реагентнинг масса ташиши харакатлантирувчи кучининг ортишига олиб келмайди. Фазаларга ажратилган сиртга нормал бўлган кимёвий потенциалнинг градиентидир:

$$j_i = -\alpha_i \mu_i / dx = -\alpha_i \Delta \mu_i / \Delta x$$

Агар ҳамма реагентлар учун фазаларни ажратиб турувчи сирт билан фазаларнинг ичидаги кимёвий потенциалларнинг фарқи нолга интилса, яъни фазаларни ажратиб турган сиртга ре-

(XXIII. 1)

гентларни келтириш катта тезликда содир бўлса, у ҳолда фазалараро реакция энг секин боровчи боскич бўлади. Бунда реакция *кинетик соҳада* борапти дейилади. Агар бу фарк биргина компонент учун максимал кийматга эришса, стационар жараён *диффузион соҳада* боради ва энг секин боскич масса узатиш боскичи бўлади. Шунинг учун кимёвий жихатдан ўхшамаган кўпгина жараёнлар бир хил диффузион конунлар бўйича боради. Қолган ҳолларда *аралаш соҳада* боровчи гетероген жараён ҳақида гапирилади, бунда икки ёки ундан кўпроқ боскичлар жараённинг умумий тезлигини чегаралайди.

(XXIII. 1) ифодага қуйидаги кўринишни берамиз:

$$j_i = -\alpha_i \frac{dc_i}{dx} = -D_i \frac{dc_i}{dx}, \quad (\text{XXIII. 2})$$

бу ерда D_i — компонентнинг фазаларнинг биридаги диффузия коэффициентини. Ўнгдаги манфий белги концентрация ва окимнинг йўналиши карама-карши ишораларга эга эканлиги билан тушунтирилади.

Стационар жараён содир бўлаётган ҳол учун шу тенгламанинг ўзига қуйидаги кўринишни бериш мумкин:

$$j_i = -D_i \frac{\Delta c_i}{\Delta x} = -\frac{D_i}{\Delta x} (c_1 - c_0) = \beta_i (c_0 - c_1), \quad (\text{XXIII. 3})$$

бу ерда β_i — i модданинг масса узатиш коэффициентини, Δx — фазалараро сирт олдидаги c_1 дан суюқ фаза ичидаги c_0 кийматгача концентрациянинг ўзгариши содир бўлаётган масофа.

XXIII. 2. ЧЕГАРАВИЙ ҚАВАТ НАЗАРИЯСИНING АСОСЛАРИ

Газсимон мухитда ҳам молекуляр диффузия жуда секин боради. Шунинг учун кичик тезликларда аралаштирган ҳолда ҳам, табиий ёки мажбурий конвекция (мухитнинг макроскопик ҳаракати) масса узатишни кўп марта оширади. Бир вақтнинг ўзида молекуляр диффузия ва мухитнинг макроскопик ҳаракатига боғлиқ равишда модданинг ташилиши **конвектив диффузия** дейилади.

Элементар ҳажмдаги ностационар конвектив диффузия қуйидаги дифференциал тенглама билан ифодаланаяди:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (\text{XXIII. 4})$$

Ҳар бир ҳажм элементида концентрация вақтга боғлиқ бўлмаган ҳолда ўзгармас бўлиб қолувчи стационар жараёнда $\partial c / \partial t$ қўшилувчи нолга тенг. Тенгламанинг чап тарафидаги қолган қўшилувчилар у ёки бу координата бўйлаб мухитнинг v тезлик

билан ҳаракатсиз каттик фазага нисбатан шу йўналишда ҳаракатланиши ҳисобига модданинг ташилишини ифодалайди. Ўнг тарафдаги ҳар бир қўшилувчи модданинг элементар ҳажмдан ёки элементар ҳажмга молекуляр ташилишини ифодалайди. Ҳар бир аниқ масалада (XXIII. 4) тенглама чегара ва бошланғич шартлар билан тўлдирилган бўлиши керак.

Бизни кизиқтираётган фазаларни ажратиб турувчи сирт яқинидаги мухитнинг ҳаракат тезлиги координаталарнинг функцияси. Сиқилмайдиган мухитларда (суюқликларда), босимларнинг градиенти кичик бўлган сиқилмайдиган мухитларда (газларда) ҳам, мухитнинг ҳаракат тезлиги Навье-Стокснинг бошланғич ва чегара шартларига эга бўлган дифференциал тенгламалар системаси билан

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{XXIII. 5})$$

ва узилмаслик тенгламаси билан ҳам аниқланади:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{XXIII. 6})$$

Бу ерда ρ — мухитнинг зичлиги; ν — унинг кинематик ковшу-кокклиги; p — босим.

(XXIII. 4) — (XXIII. 6) тенгламалар системаси қатор хусусий ҳоллар учун ечилган: сферик жинсларни, текис пластинкани айланиб ўтиш ва бошқалар. Стационар соҳа учун бу тенгламалар системаси ечилганда, модданинг мухитда фазовий тақсимланишининг ифодаси олинади:

$$c = f(x, y, z).$$

Гетероген кинетика масалаларида фазаларни ажратувчи сирт томон ёки тесқари йўналишда қандайдир x_1, y_1, z_1 координаталарга эга бўлган нукта атрофидаги моддаларнинг окими аниқланади. Унда Фик конуни бўйича

$$j = -D \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=x_1} + \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=y_1} + \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=z_1} \right] \quad (\text{XXIII. 7})$$

бу ерда координата кийматларидаги хусусий ҳосилалар берилган нуктага мос келади.

Навье-Стокс тенгламасини ечиш учун зарур бўлган чегара шартлари турлича бўлиши мумкин. Хусусан, улар иккала

мухитнинг фазовий ҳолатига боғлиқ бўлади. Суюклик-суюклик ва суюклик-газларни ажратувчи сиртларга нормал бўлган иккала фазадаги тезликларни ҳосил килувчилар нолга айланиши керак, фазаларни ажратувчи чегарадаги тангенциал ҳосил килувчилар эса ламинар оқимда узилишга учрамайди. Бу иккала мухитнинг чегара сиртдаги тезликларининг тезлигини ва бир фазанинг иккинчисига нисбатан сирпаниши йўқлигини билдиради.

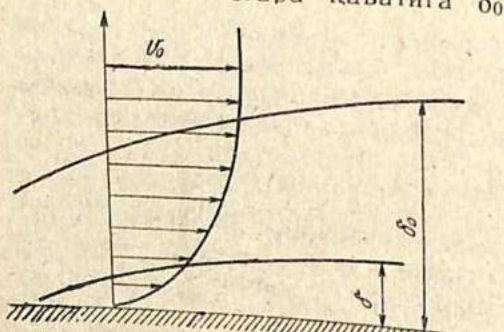
Тажрибага кўра, каттик жисм — газ ёки суюклик чегарасида ҳам бир фазанинг иккинчисига нисбатан сирпаниши кузатилмайди, каттик жисмдан кичик масофалардаги мухитнинг тезлиги жисмдан узокдаги тезликка яқин бўлади. Шунинг учун каттик жисм сиртига нормал бўйича тезлик градиенти катта бўлган кават мавжуд бўлиши керак.

Бу кават гидродинамик чегаравий кават дейилади. Бу каватнинг калинлиги айланиб ўтиладиган жисм сиртларининг турли қисмларида бир хил эмас ва бир тарафдан унинг тузилиши билан, бошқа тарафдан Рейнольдс сони $Re = vL/v$ билан белгиланади. Кичик Рейнольдс сонларида суюклик каватлари бир-бирига нисбатан силлик сирпанади ва суюкликнинг ҳаракати оқимининг кесишмайдиган чизиқлари билан тавсифланади.

Суюкликнинг ёки газнинг бундай ҳаракати ламинар дейилади. Суюклик оқими ламинар бўлганда гидродинамик чегаравий каватнинг δ_0 ўртача калинлиги айланиб ўтиладиган жисмнинг ўлчамларига L боғлиқ ва Рейнольдс сонидан олинган квадрат илдизга тескари пропорционалдир:

$$\delta_0 \approx L / Re^{1/2} \quad (\text{XXIII. 8})$$

Конфекция ҳисобига масса узатиш суюклик ёки газнинг кичик тезликдаги ҳаракатидаёқ молекуляр ташишдан анча катта бўлгани учун, диффузион соҳада борувчи гетероген жараёнда гидродинамик чегара каватига δ_0 унинг бир қисми бўлган,



XXIII. 1-расм. Текис пластинани айланиб ўтишдаги диффузион ва гидродинамик чегара каватлари (масштабда берилмаган).

$$j = (D/\delta) \Delta c$$

$$\beta = D/\delta$$

келиб чиқади.

$$(\text{XXIII. 9})$$

$$(\text{XXIII. 10})$$

Гидродинамиканинг дифференциал тенгламаларини анализ қилиш ламинар соҳада δ ва δ_0 лар $\delta = \delta_0 (D/v)^{1/3}$ муносабат орқали боғланган эканлигини кўрсатди.

Диффузион чегара каватининг калинлиги мухит ҳаракатининг нисбий тезлиги ва қовушқоклиги, модданинг диффузия коэффициентини ва фазалараро сиртда кўриладиган нуктанинг координаталари билан аниқланади:

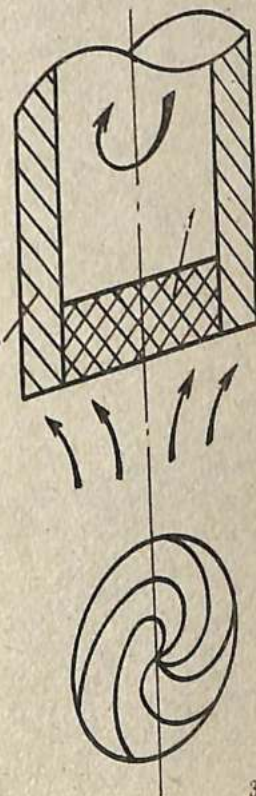
$$\delta \approx D^{1/3} v^{-1/6} \sqrt{f(x, y, z)/v}$$

(тартиб жиҳатидан $\delta = 10^{-5}$ м атрофида бўлади). Фазалараро сиртга нормал бўйича ҳисобланаётган диффузион чегара каватининг калинлиги сиртнинг турли нукталарида турличадир. Шунинг учун турли қисмларга массанинг ташилиши бир хил эмас, бу ҳулосага (XXIII. 7) тенгламага кўра ҳам келса бўлади. Кўпинча масса ташилиши коэффициентининг интеграл қиймати ишлатилади:

$$\beta = (1/S) \int \beta(S) dS,$$

бу ерда S — айланиб ўтиладиган жисмнинг сирти. Технологик аппаратларнинг тавсифларини аниқлаётганда масса ташилиши коэффициентининг интеграл қиймати топилади.

XXIII. 2-расм. Айланувчи дискдаги конвекцион оқимларнинг схемаси:
1 — таблетка; 2 — таблетка маҳкамланган мослама.



XXIII. 3 АЙЛАНУВЧИ ДИСК РЕАКЦИЯНИНГ СИРТИ СИФАТИДА

Бир хил етишиши мумкин бўлган бирдан-бир сирт, яъни гидродинамик ва диффузион чегара каватларининг калинликлари координаталарга боғлиқ бўлмаган сирт, бу — айланувчи дискнинг сиртидир (XXIII. 2-расм). Ундан одатда каттик жисм — суюклик сиртларининг чегарасида суюкликнинг ламинар соҳасида содир бўладиган жараёнларнинг кинетикасини ўрганишда фойдаланилади, бу эса $Re = \omega r^2/v < 10^4$ бўлган Рейнольдс сонига мос келади, бу ерда ω — бурчак, ωr — чизикли тезлик; r — дискнинг радиуси.

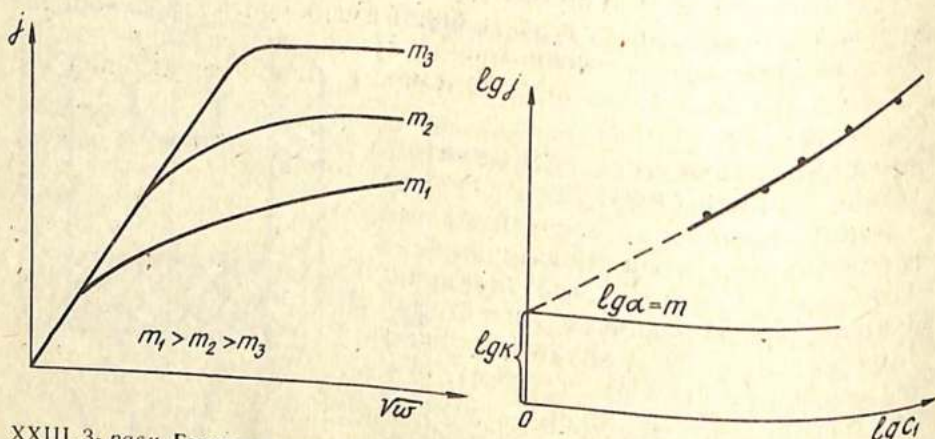
Айланувчи дискка бораётган ва ундан қайтаётган диффузион оқимларнинг зичлиги бутун сирт бўйича бир хилдир; ҳажмий реакциялар бўлмаган

такдирда уларни гетероген реакциянинг ҳар бир компоненти бўйича (XXIII. 4) — (XXIII. 6) дифференциал тенгламаларнинг ечими бўлмиш қуйидаги тенгламадан аниқлаш мумкин:

$$j = 0,62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(c_0 - c_1). \quad (\text{XXIII. 11})$$

Агар гетероген жараённинг тезлиги, масалан, металнинг кислотода эриши кислотани етказиб бериш тезлиги билан чекланган бўлса, у ҳолда $c_1 \rightarrow 0$. Агар бу жараённинг тезлиги эритмада ҳосил бўлаётган тузни диффузион узоклаштириш тезлиги билан чекланган бўлса, унда c_1 — сиртга бевосита тегиб турган қаватдаги тузнинг тўйинган эритмаси концентрацияси. Диффузион оким зичлигининг манфий киймати унинг қаттиқ жисм сиртидан эритма томон йўналганлигини билдиради. Ушбу икки ҳол учун (XXIII. 11) тенгламадаги диффузия коэффициентларнинг турлича бўлиши табиийдир.

Дискнинг айланиш частотаси ω оширилса диффузион окимнинг зичлиги $\omega^{1/2}$ га пропорционал равишда ортиб боради. Агар фазалараро реакциянинг тезлиги унча катта бўлмаса, $j = f(\omega^{1/2})$ тўғри чизикда аралаш ёки кинетик соҳага ўтишни билдирувчи эгрилар пайдо бўлади (XXIII. 3-расм). Аралаш соҳада ўтаётган стационар жараён учун ҳамма босқичларнинг тезликлари тенг ва чегаравий шароит қуйидаги тенглама билан белгиланади:



XXIII. 3-расм. Гетероген жараённинг кинетик соҳага ўтиши (m — реакциянинг тартиби).

XXIII. 4-расм. Аралаш соҳада тезлик константасини ва гетероген реакциянинг тартибини аниқлаш.

$$j = \kappa_{c_1} m = \beta(c_0 - c_1) = 0,62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(c_0 - c_1) \quad (\text{XXIII. 12})$$

Бу тенглама реагентларни сиртга яқинлаштириш ва бевосита реакция тезликларининг тенглигини ифода қилади. Айланувчи диск усулининг афзаллиги шундаки, умумий гетероген жараёнда диффузион ва кинетик босқичларни, бошқачасига — жараённинг соҳаларини, бир-бирдан ажрата билишга ва

чегаралашга имконият беради. Агар тажриба йўли билан дискнинг турли айланиш тезликларида аралаш соҳадаги диффузион окимнинг зичлиги аниқланса, унда (XXIII. 12) тенглама бўйича c_1 ни ҳисоблаб топиб, $lg j = f(lg c_1)$ координаталарда график тузиб, ушбу компонент бўйича реакциянинг тартибини ва тезлик константаси κ ни топиш мумкин (XXIII. 4-расм).

Биринчи тартибли реакция учун (XXIII. 12) тенгламани c_1 га нисбатан ечиш мумкин:

$$c_1 = \beta c_0 / (\kappa + \beta). \quad (\text{XXIII. 13})$$

$\beta \gg \kappa$ да $c_1 = c_0$ бўлади. Бу жараён кинетик соҳада бораётганлигига мос келади; $\kappa \gg \beta \cdot c_0$ да $c_1 \rightarrow 0$ ва бу ҳолда жараённинг тезлигини конвектив диффузия лимитлайди. Диффузион окимнинг зичлиги биринчи тартибли реакция учун қуйидагига тенг:

$$j = \frac{\kappa\beta}{\kappa + \beta} c_0 = \frac{c_0}{1/\beta + 1/\kappa} = \frac{c_0}{R_d + R_k} \quad (\text{XXIII. 14})$$

$1/\beta = R_d$ ва $1/\kappa = R_k$ кўшилувчилар, харакатлантирувчи куч c_0 бўлганда, окимга нисбатан диффузион ва кинетик қаршилиқлар маъносини билдиради.

Айланувчи дискдаги гетероген жараён тезлиги хароратга боғлиқ. Агар икки хил хароратдаги жараённинг тезлиги биргина фазалараро реакциянинг тезлиги билан тўлиқ белгиланса, харорат ортиши билан оким зичлигининг кўпайиши реакция тезлик константасининг ўзгаришини ва, демак, реакциянинг активланиш энергиясини тавсифлайди:

$$j_T = \kappa_T c_0^m; \quad \kappa_T = A \exp(-E_a/RT).$$

Бундан $T_1 > T_2$ бўлганда

$$\lg \frac{j_{T_1}}{j_{T_2}} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{XXIII. 15})$$

Агар гетероген жараён диффузион соҳадан ўтаётган ва унинг тезлиги эритма ҳажмида иккала хароратда ҳам бир хил концентрацияли модданинг диффузияси билан чекланган бўлса, у ҳолда харорат кўтарилиши билан жараён тезлигининг ортиши, диффузия коэффициентининг кўпайиши ва кинематик ковшокликнинг камайиши ҳисобига содир бўлади. Бунда иккала параметрни хароратга экспоненциал равишда боғланган деб фараз қилса бўлади:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT); \quad v = v_0 \exp(E_v/RT).$$

Бу ерда D_0 ва v_0 — хароратга боғлиқ бўлмаган катталиқлар; E_D ва

E_v — диффузия ва суюкликнинг ковшок оқимларининг активланиш энергиялари.

Диффузион соха учун тажриба натижаларидан (XXIII. 15) тенглама орқали топилган туюлувчи активланиш энергияси куйидагига тенг:

$$E_a = (4E_D + E_v) / 6, \quad (\text{XXIII. 17})$$

буни эса (XXIII. 11), (XXIII. 15), (XXIII. 16) тенгламалардан келтириб чиқариш мумкин. Агар ҳарорат ўзгартирилганда жараённинг лимитловчи босқичи ўзгарса ёки жараённинг бориш шароитлари солиштириб бўлмайдиган бўлиб қолса, у ҳолда (XXIII. 15) тенгламадан аниқланган туюлувчи активланиш энергияси физикавий маънога эга бўлмайди ва фақат формал тавсифни олади.

Айрим ҳолларда, агар ҳарорат ўзгариши билан жараённинг бориш шароитлари ўзгаришининг тавсифи олдиндан маълум бўлса, ҳақиқий активланиш энергиясини топиш мумкин бўлади. Масалан, тузларнинг сувда эришида жараённинг тезлиги кўпинча реакция маҳсулотларини узоклаштириш тезлиги билан чекланган ва тузнинг эриши ҳароратга боғлиқлиги (c_T) маълум. Унда (XXIII. 11) тенглама бўйича

$$i_T = 0,62 D_T^{2/3} v_T^{-1/6} \omega^{1/2} (c_T - c_0).$$

c_0 тенг бўлган ҳолда оқимларни икки хил ҳароратда ўлчаб, активланиш энергиясини топиш мумкин:

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{i_{T_1}(c_{T_2} - c_0)}{i_{T_2}(c_{T_1} - c_0)}. \quad (\text{XXIII. 18})$$

Бу ерда E_a худди (XXIII. 17) тенгламадаги маънога эга.

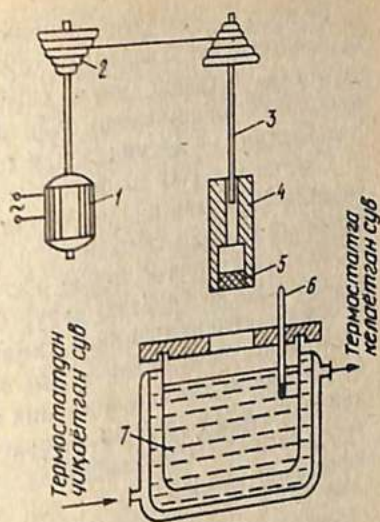
Реакциянинг активланиш энергияси одатда массани узатиш активланиш энергиясидан катта бўлади. Шунинг учун ҳарорат ортиши билан реакциянинг тезлиги масса узатиш тезлигидан анча тезроқ кўпайиб боради. Шундай қилиб, паст ҳароратдаги кинетик жараён юқорирок ҳароратда реакция тезлиги билан масса узатиш тезлиги яқинлашганида аралаш жараёнга ва кейинчалик, диффузион жараёнга айланиши мумкин экан. Бир хил ҳароратнинг ўзида аралаштиришни кучайтириш жараённинг кинетик соҳага ўтишига олиб келиши мумкин.

XXIII. 4. ЭРИШ ТЕЗЛИГИНИ УЛЧАШ ВА ТАЖРИБА НАТИЖАЛАРИНИ ҚАЙТА ИШЛАШ

XXIII. 5-расмда айланувчи дискли қурилманинг схемаси тасвирланган. Реакцион идиш термостатга жойлаштирилади ва термостатнинг девори билан сувли стакан орасидаги бўшлиқ сув

XXIII. 5- расм. Айланувчи дискли қурилма схемаси:

1 — электр майдони; 2 — диск айланми тезлигини ўзгартирувчи узаткич; 3 — вал; 4 — таблеткани ушлагич; 5 — термометр; 6 — реакцион идиш.



билан тўлдирилади. Бўшлиққа куйилаётган сув сатҳи реакцион суюклик сатҳидан юқорирок бўлиши керак. Ташки термостат ёрдамида реакцион идишда талаб қилинган ҳарорат ўрнатилади.

Берилган моддадан тайёрланган маълум диаметрли таблеткани мосламага маҳкамланади. Сўнгра электр мотори ёқилади ва айланишларнинг керакли сони ўрнатилади.

Реакцион суюклик солинган термостатланган стакан кўтарилди ва айланувчи дискнинг тагига келтирилади ва бир вақтнинг ўзида секундомерни ишга солиб, тажрибанинг бошланиш вақти белгиланади. Таблетка маҳкамлаб кўйилган мосламанинг суюкликка тушириш чуқурлиги 3—4 см дан кам бўлмағлардан бирининг

Жараённинг боришини эритмадаги компонентлардан бирининг концентрацияси ўзгариши бўйича икки усул билан кузатиш мумкин. Биринчи усулда тажрибанинг давомийлиги каватдаги концентратланган катнашчиси учун чегаравий диффузион ўзгармаслиги ҳоҳлаган градиенти $\Delta c / \delta$ 3—4 % дан кўпга ўзгармаслиги керак. Шунда бу ўзгаришни ҳисобга олмас бўлади ва концентрация бўйича квазистационар жараёнга чегаравий стационар жараён каби қараш мумкин. Шу вақт давомида эритма концентратсияси узлуксиз анализ қилинади ёки берилган (тенг) вақтлар оралигида намуналар ажратиб олинади ва уларнинг таркиби жараённинг боришини кузатаётган модда бўлиши онда анализ қилинади.

Тажриба тамом бўлиши оқимдаги ташки нам сўриб олинад туриб, термостатланган стаканинг электромоторни ўчирмасдан қоғозни тегизиб вал ва таблеткадаги ташки нам сўриб олинад. Сўнгра мотор ўчирилади, жилд ечилади, таблетка чиқарилади. Кўтир қоғоз ёрдамида эритилган томоннинг юқори кавати ~0,5 мм калинликда олинад, нозикроқ 0 — қоғоз ёрдамида шлифланади ва бошқа айланиш частотаси ва бошқа ҳароратда тажриба такрорланади.

Агар реакция натижасида анализ қилинаётган компонент эритмага ўтса, унда унинг t вақт ичида пайдо бўлган умумий микдори G куйидагига тенг бўлади:

$$G = g_i \frac{V_0 - (i-1)V_n}{V_n} + \sum_0^{i-1} g_i \quad (\text{XXIII. 19})$$

Бу ерда i — ажратиб олинаётган намунанинг тартиби; V_0 ва V_n — эритманинг бошланғич ҳажми ва намуна ҳажми (см^3); g_i — намунани титрлаш учун сарфланган эритма ҳажми билан аниқланаётган компонент бўйича эритма титрининг кўпайтмасига тенг бўлган i — намунадаги модда миқдори (моль).

Сўнгра $G=f(t)$ графиги тузилади ва бу боғланишнинг тўғри чизикли қисмидан қиялик бурчагининг тангенс сифатида жараённинг стационар тезлиги топилади.

Агар эритмадаги модда катта концентрацияларининг кичик ўзгаришларини ўрнатиш зарур бўлса, ифодаланган усулда эриш тезлигини топиш аниқлиги камаяди.

Иккинчи усул билан модда концентрациясининг ўзгаришини, бу ўзгаришни ҳисобга олмаслик мумкин бўлмаган вақт оралигида аниқланади. Жараёни квазистационар деб ҳисоблаб, оқим тушунчасининг маъносидан келиб чиққан ҳолда уни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$j = \frac{dG}{Sdt} = \frac{V_0 dc_0}{Sdt} \quad (\text{XXIII. 20})$$

бу ерда S — эриётган таблетка сирти. (XXIII. 11) ва (XXIII. 20) тенгламалардан

$$\frac{dc_0}{dt} = \frac{S}{V_0} 0,62D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (c_1 - c_0) \quad (\text{XXIII. 21})$$

оламин.

Тузнинг диффузион эришида, масалан, сувда берилган ҳароратда тузнинг тўйинган эритмаси концентрацияси $c_1 = \text{const}$; бошланғич шароит: $t=0$ да $c=0$. c_0 ва t бўйича интеграллагандан сўнг қуйидагини оламин:

$$c_0 = c_1 [1 - \exp(-At)], \quad (\text{XXIII. 22})$$

бу ерда

$$A = \frac{S}{V_0} 0,62D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}.$$

Тажрибада c_0 ни турли вақт онларида аниқлаб ва $\lg[(c_1 - c_0)/c_1] = f(t)$ боғланишдаги графикни тузиб, тўғри чизикнинг бурчак тангенс бўйича A ни аниқлаш ёки нукталар системасининг тўғри чизикка ётмаслигини, демак, эриш тезлиги конвектив диффузия билан лимитланмаслигини кўрсатиш мумкин. Агар эриётган таблетканинг бўқишга мойиллиги бўлмаса, у ҳолда эриш тезлиги ҳақида эриётган модда миқдори бўйича, таблеткани тажрибадан олдин ва кейин тортиб, фикр юритиш мумкин.

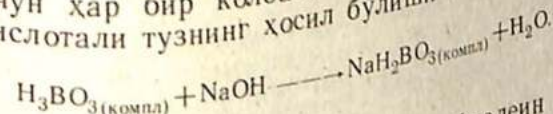
Биринчи ёки иккинчи усул билан эришнинг тезлигини тажрибадан олдин ва кейин тортиб, фикр юритиш мумкин.

бўлса (бу $j = f(\omega^{1/2})$ боғланишдан топилади), (XXIII. 11) тенгламадан модданинг диффузия коэффициентини ҳисоблаш мумкин, унинг масса ташиш тезлиги жараёнинг умумий тезлигини аниқлайди. Дискнинг битта айланиш тезлигида диффузион оқимининг ҳароратга боғлиқлигидан (XXIII. 15) ва (XXIII. 18) тенгламаларга асосан туюлувчи активланиш энергиясини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Агар жараён кинетик соҳада бораётган бўлса, реагентларнинг бир неча концентрацияларида оқимларни тажрибада аниқлаб, реакция тартибини ва тезлик константасини (XXIII. 12) тенгламанинг логарифмик кўринишидан фойдаланиб, аналитик ёки график усулда топилади (XXIII. 4-расмга қarang).

XXIII. 5. ҚАТТИҚ КИСЛОТАЛАРНИНГ СУВДА ЭРИШИ

Реакцион идишга 150 см^3 дистилланган сув қуйилади, термостатланади ва эритишни худди аввалги бўлимда ёзилганидек, талаб қилинган вақт ораликларида намуналар (5 см^3) ажратиб олиб, аввалдан тайёрланган қолбаларга солинади. Тажриба охирида реакцион идишдаги сув алмаштирилади ва у термостатлангунча ажратиб олинган намуналар титрланади. Бунинг учун қолбаларга $10-15 \text{ см}^3$ дистилланган сув қуйилади, $3-4$ томчи фенолфталеин томизилади ва йўқолмайдиган барқарор ранг ҳосил бўлгунча ишқор билан титрланади. Жуда кучсиз бор кислотасини титрлашда, уни кучлироқ комплекс кислотага ўтказиш учун ҳар бир қолбага $0,3 \text{ г}$ дан маннит қўшилади. Титрлаш кислотали тузнинг ҳосил бўлиши билан боради:



Икки асосли органик кислоталар фенолфталеин иштирокида ишқор билан титрланади, бунда нормал тузлар ҳосил бўлади. Намунадаги кислота миқдори g_i (моль) титрлаш натижаларидан топилади:

$$g_i = V_{\text{ишқор}} M / (z \cdot 1000), \quad (\text{XXIII. 23})$$

бу ерда $V_{\text{ишқор}}$ — намунани титрлаш учун сарфланган ишқор ҳажми, см^3 ; M — ишқорнинг молярлиги; z — титрлаётган кислота-нинг асослилиги.

Кейин (XXIII. 19) тенгламадан эриган кислотанинг миқдори ҳисобланади. $G=f(t)$ графиклар тузилади ва $j = (1/S) \cdot (\Delta G/\Delta t)$ тенглама бўйича диффузион оқимининг қиялик бурчаги тажрибадан олдин ва кейин тортиб, фикр юритиш мумкин.

Бунда $c_0=0$, c_1 эса тажриба ҳароратида тўйинган эритмадаги кислота концентрацияси. Ҳисоблашда эриш сирти сифатида таблетканинг кўринувчи текис сирти қабул қилинади. (XXIII. 15) — (XXIII. 17) тенгламалардан диффузиянинг фаолла-ниш энергияси ҳисобланади. Сувнинг ковшок окшининг фаоллаиш энергияси $E_v=16.7$ кЖ/моль.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати...°C

Таблетканинг диаметри.

1. Тажриба натижалари (тажрибалар иккита ҳароратда олиб борилади).

Тажриба тартиби	Айлана-ниш частота-си, айл/мин	ω , с ⁻¹	$\omega^{1/2}$, с ^{-1/2}	Намуна ажратиб олинаётганда-ги астрономик вақт	Тажриба бошидан ўтган вақт t, с	Намуна ҳажми V_n , см ³	Титрлаётган эритма ҳажми $V_{ишқор}$, см ³	Намунадаги кислота миқдори β , моль

- Эритилган умумий кислота миқдорининг G тажриба давомийлигига $\omega = \text{const}$ бўлгандаги боғликлиги (график).
- $j = f(\omega^{1/2})$ боғлиқлиги (график).
- Тажрибада олинган концентрациялар учун эритмаларнинг ковшоклиги (жадвалий ёки ўлчанган).
- Тўйинган кислота эритмаси концентрациясини аниқлаш.
- Жараённинг активланиш энергиясини аниқлаш.
- Хатони баҳолаш.

XXIII. 6. МАШҚЛАР

- Аралаш соҳадаги жараён тезлигининг ҳароратга боғлиқлик эгрисини $lgj = f(1/T)$ тузиш (схематик).
- Қандай шароитларда аралаштириш жадаллигини ошириш жараёни кинетик соҳага ўтказишни кўрсатинг.
- Фазалараро реакция каттик ва газсимон, каттик ва суюқ, иккита каттик фазалар чегара сиртида ўтаётган гетероген жараёнларга мисоллар келтиринг.
- Чегара каватда компонентлар концентрацияларининг ёнидан кўринишини тасвирланг:
 - металл оксидининг кинетик ва диффузион соҳаларда кислота эритмасида эритилаётганда;
 - каттик органик кислотанинг ишқор эритмасида эритилаётганда.
- Дискнинг радиуси 20,5 ва 1 см бўлгандаги сувли муҳитлардаги мумкин бўлган максимал айланиш тезлигини аниқланг.
- Айланаётган диск усулида тузнинг тўйинган эритмаси концентрациясини қандай аниқлаш мумкинлигини кўрсатинг.
- Ўтказилган тажрибаларда фазалараро реакцияларнинг қандай меха-низмларини фарз қилиш мумкин?

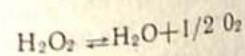
Тавсия қилинган адабиёт

Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М., Наука, 1972.
Франк — Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.

XXIV боб. ПЛАТИНА ҚОРАСИДА ВОДОРОД ПЕРОКСИДИНИНГ КАТАЛИТИК ПАРЧАЛАНИШИ

XXIV. 1. ВОДОРОД ПЕРОКСИДИНИНГ СУВЛИ ЭРИТМАЛАРДАГИ ОКСИДЛАШ ВА ҚАЙТАРИЛИШ ХОССАЛАРИ

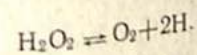
Водород пероксидининг кўпгина технологик жараёнларда, медицинада ва бошқа соҳаларда қўлланилиши унинг оксидлаш хоссаларига асосланган. Кислотали муҳитда водород пероксид учун хос бўлган экзотермик парчаланаш куйидаги



(XXIV. 1)

тенглама орқали кўрсатилиши мумкин.

Куйидаги реакцияга мувофиқ H_2O_2 қайтарувчи хоссаларни камроқ (фақат айрим кучли оксидловчилар таъсирида) намоен қилади:

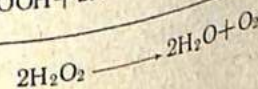
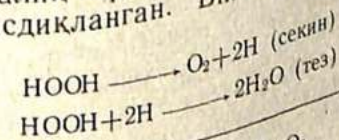


(XXIV. 2)

Водород пероксидининг кислотали муҳитдаги оксидловчи функцияси, ишқорий муҳитдаги қайтарувчи функциясига қараганда кескинроқ ифодаланади.

(XXIV. 1) схема бўйича парчаланаш, ажралиб чиқаётган кислород билан оксидланишга қодир бўлган моддалар иштирокида катта тезликда боради. Водород пероксидининг тезроқ парчалан-ишига тезликда боради. Водород пероксиднинг кўрсатади (шиша, металллар, хусусан, платина, металлларнинг тузлари ва оксидлари, кўмир ва бошқалар). Водород пероксиднинг каталитик парчалан-иши реакциясининг боришига катализатор сиртининг ҳолати, муҳитнинг рН и ва каталитик захарлар таъсир кўрсатадилар.

Водород пероксидининг платинада парчаланishiда CS_2 , C_2H_5OH , J_2 , P , CO , PH_3 , AsH_3 , $Na_2 S_2O_3$ кучли захарлардир. Платина қораси, яъни электролитик чўктирилган платина, водород пероксидининг парчаланishiни актив катализлайди, унинг гетероген механизми охиригача тушунарли эмас. Парчаланаш айрим ҳолларда оралик пероксид бирикмаларининг ҳосил бўлиши билан бориши тасдиқланган. Виланд бўйича реакция икки босқичда боради:



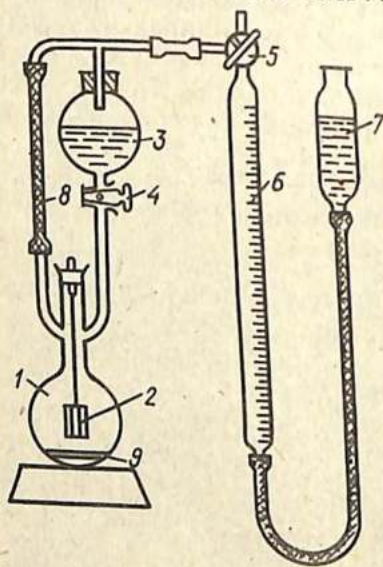
Реакция суммар тезлиги биринчи боскич билан аниқланади, шунинг учун реакция биринчи тартибда боради. Адсорбция-десорбция боскичи жуда тез боради деб ҳисобланади ва жараёни лимитламайди.

Водород пероксидининг парчаланиш тезлиги кўпроқ эритманинг концентрациясига боғлиқ. Бу сувнинг каталитик таъсири натижасидир (гомоген катализ).

XXIV. 2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ушбу ишда берилган концентрацияли водород пероксиднинг платина қораси иштирокида хона ҳароратидаги парчаланиш тезлиги ўлчанади. Бу мақсадда газометрик усул қўлланади, у қисқа вақт ораликларидаги ўртача тезликни етарли аниқлик билан топишга имкон беради ва шунинг учун реакция тезлигининг вақт ичида ўзгариш эгриларини тузиш мумкин бўлади.

Ушбу онгача, парчаланган водород пероксиди микдори ажралиб чиққан кислороднинг ҳажми бўйича аниқланади. Водород пероксиднинг парчаланиш тезлигини ўлчашга мўлжалланган асбоб схемаси XXIV.1- расмда кўрсатилган.



XXIV. 1-расм. Водород пероксиднинг каталитик парчаланишини ўрганишга мўлжалланган қурилма:

1 — реакция идиши; 2 — қораланган платина пластинкаси; 3 — водород пероксид эритмаси учун идиш; 4 — ўтказувчи жўмрак; 5 — уч йўшлик жўмрак; 6 — газли бюретка; 7 — тенглаштирувчи идиш; 8 — улайдиган резина най; 9 — магнитли аралаштиригич.

Тажрибани бошлашдан аввал платина пластинка (2) жойлаштирилган қурилган реакция идишини (1) ва воронкани (3) схемада кўрсатилгандек уланади ва системанинг герметиклиги (яхши уланганлиги) текширилади. Бунинг учун система ичидаги босим атмосфера босимига келтирилади: 6- бюреткадаги суюқлик билан 7- тенглаштирувчи идишдаги суюқликнинг сатҳлари

рени тенглаштириб, суюқлик устидаги фазони 1-реактор билан ва атмосфера билан галма-гал бирлаштириш мақсадида 5- жўмрак бир неча марта буралади. Бюреткани 5- жўмрак орқали атмосфера билан улаб, бюреткани юқорисига суюқлик билан тўлдириш учун 7-идиш кўтарилади, сўнгра бюретка реактор билан туташтирилади ва тахминан бюретканинг чорак баландлигига қадар 7-идиш пастга туширилади. Агар герметиклик етарли даражада таъминланган бўлса, бюреткадаги суюқликнинг (сувнинг) ўрнатилган сатҳи бир неча минут давомида силжимаслиги керак.

Текширилиши керак бўлган эритмани тайёрлаш учун пипетка ёки микробюретка билан берилган ҳажмли (5—15 см³) бошланғич Н₂О₂ эритмаси [3—10 масса %] ўлчаб олинади ва қора рангга бўялган қолбада 50 см³ ҳажмгача сув билан суюлтирилади. Синчиклаб аралаштиргандан сўнг, пипетка ёрдамида тайёрланган эритмадан 10 см³ микдорда намуна олинади.

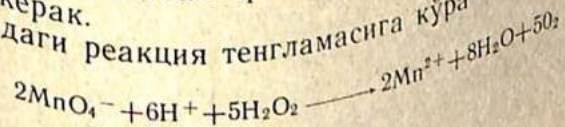
Тайёрланган эритмадаги водород пероксиднинг ҳақиқий микдори n_1 (моль/см³ ларда) аниқлаш учун, ундан учта намуна (2 см³ дан) олинади. Намуналарни олдиндан тайёрлаб қўйилган сульфат кислотали (20 см³, 0,15 М эритма) конуссимон қолбаларга қўйилади ва ҳар бир намунани 0,02 М КМпО₄ эритмаси (1000 см³ эритмада 3,1607 г) билан 1—2 минут давомида барқарор олов пайдо бўлгунича титрланади. Шундан сўнг, титрлашга сарф бўлган перманганат ҳажмининг учта қийматидан ўртачаси топилади v (см³).

Водород пероксиднинг қолган 40 см³ эритмасини эҳтиётлик билан 3-воронкага қўйилади. Кейин воронкани пўкак билан беркитиб, асбоб ичидаги босимни барометрик босимга $P_{бор}$ келтирилади, бюретка суюқлик билан тўлдирилади ва Н₂О₂ ни бураб, уни асбобга уланади. Сўнгра 4- жўмрак очилади ва Н₂О₂ эритмаси 1-реакторга қўйилади. Воронка тахминан ярмигача тўлган онни реакциянинг бошланиши деб ҳисобланади. Шу онда секундомер ишга туширилади. Воронканинг дум қисмида қолган пероксид томчилари ҳаво билан сиқиб чиқарилади. Бунинг учун 5- жўмрак ёрдамида реактор газли бюреткадан вақтинча ажратилади, бир қўл билан 8-резина найини сиқиб туриб, иккинчисини уланади. Бу амалларни кислороднинг ажралиб чиқиш тезлиги сезиларли даражада камайганда (тажриба бошланиши билан 5—10 мин ўтгач) бажарган қулайдир.

Бюреткадаги суюқликнинг сатҳи пасайган сари тенглаштирувчи идиш шундай пастга тушириладики, бунда тажрибанинг бориши давомида бюреткадаги ва тенглаштирувчи идишдаги сатҳларнинг фарқи минимал бўлсин. Ажралиб чиқаётган газнинг ҳажми V_1 ҳар 5—10 минутда белгилаб турилади. Ўлчаш онда (6 ва 7-лардаги) суюқлик аниқ бир сатҳда бўлиши керак. Ажралиб чиққан кислороднинг ҳажми пероксиднинг тўлиқ парчаланишида ажралиб чиқиши мумкин бўлган ҳажмининг ярмидан кўпроқ бўлганида тажрибани тўхтатиш лозим.

Водород пероксиднинг каталитик парчаланишида унинг ҳар икки молекуласидан факат бир молекула кислород ажралади. Шунинг учун $v_{текширилиши}$ ҳажмидаги пероксиднинг тўлиқ парчаланишида ажралаётган кислороднинг ҳажми $V_{O_2} = nPT/2P_{O_2}$ га тенг бўлиши керак.

Қуйидаги реакция тенгламасига кўра



КМпО₄ нинг 1 моль ига 2,5 моль Н₂О₂ тўғри келади.
 Титрловчи эритма таркибида $2 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ Н₂О₂ бўлгани учун, унинг ҳар 1 см³ Н₂О₂ нинг $5 \cdot 10^{-5}$ моль ига мос келади. Агар 2 см³ намунани титрлаш учун \bar{v} см³ титрловчи эритма сарфланса, намуна таркибида $n_1 = (\bar{v}/2) \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ Н₂О₂ бўлади, текшириладиган эритманинг ҳаммаси эса, $n = n_1 v_{\text{текшириш}}$ га тенг бўлади. Сон қийматларини қўяётганда, газнинг ҳажми V_{O_2} см³ да ўлчанишини, тенгламага эса у м³ ларда киритилишини ҳисобга олиш керак. Демак, у $V_{O_2} \cdot 10^{-6}$ см³ кўринишда ҳисобга олинади.

n_1 сони моль/см³ ларда, $n_1 v_{\text{текш.}}$ — молларда ифодаланган ва 1 мм сим.уст.-133 Па. $v_{\text{текш.}} = 40$ см³ бўлгани учун,

$$V_{O_2} = \bar{v} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 40 \cdot 10^6 \cdot 8,314 T / 2 \cdot 2 \cdot 133 \cdot 760 = 0,041 \bar{v} T \text{ бўлади.}$$

Тажрибаларда ўлчанаётган газ ҳажми V_t' кислороддан ташқари сувнинг тўйинган бугини ҳам тутади (унинг турли ҳароратлардаги босимини XV иловадан қара). Демак бу ҳажмда

$$P_{O_2} = P_{\text{бар}} - P_{H_2O} \text{ бўлади. Унда: } V_{O_2,t} = V_t' (P_{\text{бар}} - P_{H_2O}) / 760.$$

Агар 100 см³ газ тўлдирилган бюретканинг ҳажми етарли бўлмаса, 5- жўмрак билан реакторни бюреткадан ажратиб, тезда кислородни атмосферага сиқиб чиқариш зарур ва яна бюреткани реактор билан улаб, ўлчашларни давом эттириш керак.

$V_{O_2,t} = f(t)$ график бўйича ярим ажралиш даври $t_{1/2}$ ва (XVII. 16) тенгламадан Н₂О₂ нинг парчаланиш реакцияси тезлик константаси топилади. Ҳисобланган қиймат билан (уни ҳақиқий деб ҳисобланади) қуйидаги тенглама бўйича топилган константанинг ўртача қиймати солиштирилади:

$$\bar{k} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} - V_{O_2,t}}$$

Ўлчаш хатоликларини баҳолашни XIX. 1- қисмдан қара.
 Топширикка водород пероксиднинг хона ҳароратида каталитик парчаланиши реакциясининг тезлигини ва ярим ажралиш даврини аниқлаш қаради.

Ҳисобот намунаси

Эритма ҳажми ... см³
 Тажиба ҳарорати ... °C
 Атмосфера босими ... мм сим.уст.
 Тўйинган сув буги босими ... мм сим.уст.

Титрлаш натижалари

... см³ Н₂О₂ га 0,02 М КМпО₄ дан кетди 1) ...
 2) ...
 3) ...
 Н₂О₂ нинг тўлик парчаланишида ажралиб чиққан кислород ҳажми (ҳисобланган) V_{O_2} ... см³

Ўлчаш тартиби	Тажриба бошидан ўтган вақт t , мин	V_t' , см ³	$V_{O_2,t}$, см ³	$V_{O_2} - V_{O_2,t}$, см ³	k	Δk
					$k_{\text{ўр}}$	$\Delta k = \dots$

Ярим ажралиш даври $t_{1/2} = \dots$ мин

График: $V_{O_2,t} = f(t)$

XXV боб. ЭЛЕКТРОКИМӨВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ

Электрохимёвий кинетика — бу гетероген кинетиканинг бир соҳаси бўлиб, унда зарядланган заррачалар орасидаги фазалар-аро реакцияларнинг тезликлари ўрганилади.

Электрохимёвий реакциялар электродларнинг бирига (катодга) электронларни етказиб берувчи ва иккинчисидан (аноддан) электронларни узоқлаштирувчи қутблантирувчи ток манбаи таъсирида боради. Бунда содир бўлаётган кайтарилиш ёки оксидланиш реакциялари эритилган электролитни ёки эритувчининг (сувни) парчаланишига олиб келади. Электролиз деб аталувчи бу ҳодиса Фарадей қонунларига бўйсунди. Электрохимёвий реакциянинг тезлигини кучланишни тақсимловчи асбоб ёрдамида бошқариш мумкин (XII. 5 ва XXV. 2- расмларга қара).

Ҳар қандай гетероген жараён каби, электрохимёвий жараён ҳам электроднинг сиртига реагентларни келтириш, унинг сиртида адсорбцияланиши, зарядларнинг ташилиши (кўпинча бир неча босқичларда боровчи) ва реакция маҳсулотларининг эритма ҳажмидан узоқлаштириш босқичларидан иборат бўлади. Электрохимёвий реакциядан бевосита олдин ва ундан сўнг кимёвий реакциялар содир бўлиши мумкин.

Стационар жараёнда ҳамма босқичларнинг тезликлари тенг ва макрокинетиканинг қонунларига биноан улардан энг секин тезликка эга бўлган лимитловчи босқичнинг тезлиги билан белгиланади.

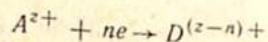
Электрохимёвий реакциялар тезлигининг ўлчови ток зичлигидир, яъни вақт бирлигида бир бирлик сиртдан ўтаётган электрнинг миқдори ёки, бошқача айтганда, сирт бирлигидаги ток кучи.

Қуйидаги сабабларга кўра, лимитланувчи электрохимёвий жараёнларни кўриб чиқамиз:
 1) Зарядланган заррачаларнинг катодга диффузияси сабабли;
 2) Зарядсизланиш — ионланиш реакцияси туфайли;
 3) Уларнинг биринчисидан электролиз жараёни бориши билан электрод яқинида электролит концентрациялари ўзгариши туфайли потенциалнинг мувозанат ҳолатдан силжиши содир бўлади. Бу

силжишни одатда концентрацион кутбланиш деб аталади. Иккинчи ҳолда силжиш заррачаларнинг зарядсизланиши — ионланиши билан боғлиқ. Бу силжиш *ўта кучланиш* деб аталади.

XXV. 1 КОНЦЕНТРАЦИОН КҮТБЛАНИШ

Катоддаги зарядсизланиш жараёнини куйидаги реакция бўйича кўриб чиқамиз:



Электролиз бошланмасдан олдин электроднинг мувозанат потенциали

$$E(A^{z+}, D) = E_{эл} = E_{эл}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_0$$

га тенг, бу ерда c_0 — эритманинг умумий хажмидаги концентрация (соддалаштириш учун уни ўртача ион активлигига тенг деб ҳисоблаймиз).

Электролиз бораётганда электрод яқинидаги электролит концентрацияси c_1 зарядсизланиш туфайли камаяди, шунинг учун электрод потенциали манфий томонга силжийди ва

$$E'_{эл} = E_{эл}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_1$$

га тенг бўлиб қолади.

Потенциалнинг силжиши

$$\eta_{конц.} = E'_{эл} - E_{эл} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_0} \quad (XXV.1)$$

га тенг ва бу концентрацион кутбланишни ифодалайди.

Концентрацияларнинг фарқи эритма ичидаги электроднинг сиртига электролитнинг диффузия окимини $j_{д.эл.}$ келтириб чиқаради ва демак, зарядларнинг ташилиши кузатилади. Гетероген кинетика тенгласига (XXIII.9) ўхшаш бўлган куйидаги тенгламани ёзамиз:

$$j_{д.эл.} = nF \frac{D}{\delta} (c_0 - c_1) = nF \frac{D}{\delta} c_0 (1 - c_1/c_0) = \beta_{эл} c_0 (1 - c_1/c_0) \quad (XXV.2)$$

Стационар ҳолатда зарядсизланиш токининг зичлиги зарядсизланаётган ионларнинг диффузион окимига тенг.

Агар зарядсизланиш тезлиги катта бўлса, у ҳолда бутун жараённи диффузия лимитлайди. $c_1 = 0$ бўлганда, яъни диффузия туфайли ташиб ўтиляётган ҳамма катионларнинг зарядсизланиш шартида $j_{д.эл.}$ чегаравий қиймат қабул қилади $j_{д.эл. чег.} = \beta_{эл} c_0$. Бу

муносабатни (XXV.2) тенгламага қўйиб, $j_{д.эл.}/j_{д.эл. чег.} = (1 - c_1/c_0)$ ни ва бундан

$$c_1/c_0 = (1 - j_{д.эл.}/j_{д.эл. чег.}) \quad (XXV.3)$$

ни оламиз.

(XXV.1) ва (XXV.3) тенгламалардан

$$\eta_{конц.} = \frac{RT}{nF} \ln(1 - j_{д.эл.}/j_{д.эл. чег.}).$$

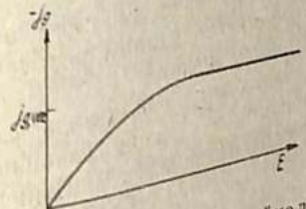
эканлиги келиб чиқади.

Кутблантирувчи ток зичлигини белгилашимиз мумкин. $j_{д.эл.} < j_{д.эл. чег.}$ бўлгани сабабли, концентрацион кутбланиш манфий бўлади:

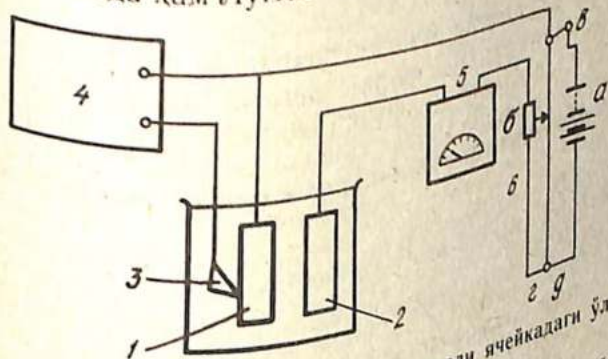
$$j_{д.эл.}/j_{д.эл. чег.} \rightarrow 1 \text{ да } \eta_{конц.} \rightarrow -\infty.$$

$\eta_{конц.} = f(j_{д.эл.})$ боғланиш $j_{д.эл. чег.}$ учун хос соҳага эга бўлган кутбланиш эгриси билан ифодаланади (XXV.1-расм).

XXV. 1-расм. Концентрацион кутбланишдаги эгриси.



Бу боғланишни аниқлаш учун уч электродли ячейкадан фойдаланилади (XXV.2-расм). Ячейкадаги битта эритманинг ўзига текшириляётган (катод) ва ёрдамчи (анод) электродлар туширилган. Учинчи электрод сифатида кутбланмайдиган нормал каломель электроди (н. к. э.) хизмат қилади (154-бет). Уни бевоқифа эритмага тушириш ёки ячейканинг ёнига жойлаштириш мумкин, лекин иккала ҳолда ҳам Лuggин капилляри билан тамом бўлаётган



XXV. 2-расм. Потенциометр ёрдамида уч электродли ячейкадаги ўлчаларнинг схемаси:
 а — аккумулятор; г — д — б сирпанувчи контакти кучланишларни бўлувчи; в — текшириляётган электрод; 2 — 1-2-6 занжирдаги ёрдамчи электрод (н.к.э.); 4 — 1-3-4 занжирдаги потенциометр; 5 — амперметр; 6 — кутблантирувчи мослама калит.

электролитик кўприк текширилатган электродга зич қилиб сиқиб қўйилган бўлиши керак. XXV.2- расмда н. к. э. факат белгиланган, XXV.7- расмда эса тасвирланган.

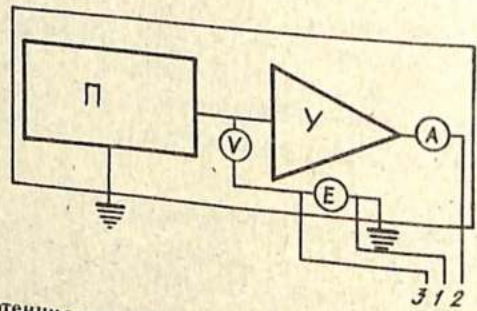
Текширилатган ва ёрдамчи электродлар кучланишни таксимловчига уланган; улардан ўтаётган ток етарли даражада сезгирликка эга бўлган амперметр билан ўлчанади. Н. к. э. билан текширилатган электрод орасидаги потенциаллар фарқини электролиз вақтида юқори омлик потенциометр ёки вакуумли (сонли) вольтметр ёрдамида ўлчанади.

Ток кучининг эритмага туширилган катод сиртига нисбати орқали ток зичлиги топилади. Хар бир ток зичлигидаги концентрацион кутбланиш қуйидагига тенг:

$$\eta_{\text{конц.}} = E_{\text{ўлчанган}} - E_{\text{мув.}} = E_{\text{ўлч.}} - E_{(н. к. э.)} - [E_{\text{мув.}} - E_{(н. к. э.)}]$$

(XXV.4) тенгламага $j_{\text{д.эл.}} = j_{\text{д.эл. чег.}} [1 - \exp(nF\eta_{\text{конц.}}/RT)]$ кўришни бериш мумкин.

$\eta_{\text{конц.}}$ маъноси жихатидан манфий бўлгани учун, у канчалик катта бўлса, экспонента шунчалик ногла яқин бўлади, кавс ичидаги ифода эса, бирга яқинлашади. Чегаравий қийматда $i_{\text{д.эл.}} \rightarrow j_{\text{д.эл. чег.}}$, яъни $\eta_{\text{конц.}} \rightarrow -\infty$. $j_{\text{д.эл.}}$ қийматни айланувчи диск усулида аниқлаш мақсадга мувофиқдир (XXIII.3- бўлимга қаранг). Бунда Луггин капиллярини иложи борича дисkning ўртасига келтирилади. Концентрацион кутбланиш анодда ҳам содир бўлади, аммо биз уни ўрганмаймиз.



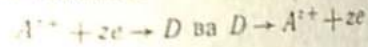
XXV. 3- расм. Потенциостат ёрдамида уч электродли ячейкадаги ўлчашларнинг схемаси:

П — ток билан таъминловчи блок; У — кучайтиргич; белгиловчилар: V — берилган кучланишни; 1—3 орасидаги потенциаллар фарқини E; A — ток кучини. Электродли ячейкага уланишлар кўрсатилган. Берилган V кучланишда ўз-ўзидан I ток ҳосил бўлади, 1 ва 3 электродларнинг потенциаллари орасидаги E фарк V га тенг бўлиб қолади. Стационар ҳолатда V кучланиш орқали берилган зарядланиш — зарядсизланиш тезлигини потенциостат ушлаб қолади. Потенциаллар фарқини E вакуумли вольтметр ёрдамида ҳам ўлчанади.

Концентрацион кутбланиш потенциостат ёрдамида ҳам ўрганилади (XXV.3- расм), унда ҳамма ўлчов асбоблари ўзида ўрнатилган бўлади.

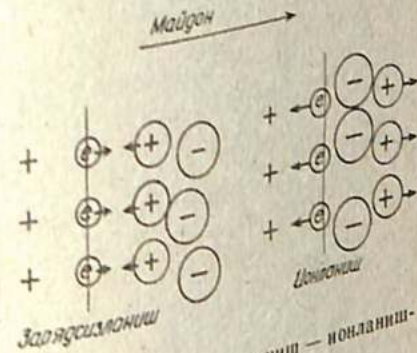
XXV.2. ЎТА КУЧЛАНИШ

Зарядсизланиш тўғри элементар акт (XVII.2- бўлимга қаранг) ва нонлиниш тескари бўлган бир электроднинг ўзида боровчи (XXV.4-расм) $z = n$ шартдаги реакция босқичини кўриб чиқамиз:



Биринчи реакцияни тўғри (катодди), иккинчисини эса тескари (анодди) қарай деб атаймиз.

Мувозанат ҳолатидаги тўғри (\rightarrow) ва тескари (\leftarrow) реакцияларнинг ток кучи билан ифодаланган тезликлари бир-бирига ва алмашнинг токига тенг: $j = -j'$; мувозанат ҳолатида электрод потенциали $\varphi_{\text{эл. мув.}}$ га тенг (Нернстнинг электрод потенциали билан алмаштирманг, 147- бетга қаранг). Агар ташқи манба ёрдамидаги таъминловчи (XXV.2- расм) ёрдамида электродга электронларни кўчириб ёки ундан узоклаштириб электродни кутблантисак, унда мувозанат бўлмайди. Электрод потенциалнинг силжиши содир бўлган ва реакциянинг йўналиши мумкин бўлган токи пайдо бўлади $j = j' - j''$ ($j = j' - j''$ ифода ҳам тенг бўлади). Ташқаридан зарядланаётган электрод нонларнинг Гельмгольц ташқи қатлининг чегарасидаги бошланғич ҳолатдан охириги ҳолат — металлга қараб кўчирилишига қаршилик кўрсатиши ёки ёрдам бериши мумкин бўлган ёрдамчи хосил қилади.



XXV. 4- расм. Зарядсизланиш — нонлинишнинг схемаси.

Реакциянинг боришини потенциал билан ифодалайди, унинг хар бир босқичи системанинг ушбу конфигурациядаги энергиясини ифодалайди. Ҳамма зарядланган заррачаларнинг кимёвий кучлар ва электроднинг таъсирида ўзгаради ва бу ўзгаришнинг кимёвий реакциянинг потенциал тўсиғидан фарқланишини билдиради.

Тўғри реакцияда (зарядсизланиш) катион майдон йўналишига қарши потенциал тўсик чўққисидан ўтиш ишини бажаради (XXV.4 ва XXV.5- расмлар).

АС масофадаги ҳамма иш $E - D$ нукталар орасидаги $\Delta\varphi = s\varphi^{\ddagger} - \varphi_{\text{эл.}}$ га тенг бўлган потенциалнинг ўзгариши билан аниқланади; бу иш $zF\varphi_{\text{эл.}}$ га тенг. Аммо AB масофадаги бу ишнинг потенциал тўсик чўққисига кўтарилишга жавоб берувчи бир босқичи аҳамиятга эга. Бу йўлда потенциалнинг ўзгариши, айтайлик, $\alpha\varphi_{\text{эл.}}$ ($0 < \alpha < 1$) га, иш эса $zF\alpha\varphi_{\text{эл.}}$ га тенг. Шундай қилиб $\alpha = DA/DE = AB/BC$ (учбурчакнинг асосига аталади (бу катталик ташқи коэффициент, шунингдек симметрия фактори деб аталади) чиқиш оқибатида келиб чиқади). Элементар актда α_2 (катодди) ва α_1 (анодди) ташқи коэффициентлари фарқланади. Элементар актда $\alpha_2 + \alpha_1 = 1$ ва $\alpha_2 = \alpha_1$. Энда активлаштирилган комплекс (261-бет) назариясидан фойдаланамиз. Бу назарияга биноан элементар кимёвий реакциянинг тезлик константаси қуйидагига тенглама]:

$$k_{\text{ким}} = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT),$$

бу ерда ΔG^{\ddagger} — реагентларнинг активлашган ҳолатга ўтишидаги Гиббс энергиясининг стандарт ўзгариши. Бу энергия кимёвий реакциянинг активланиш тезлигини кўрсатади.

V.11)

и деб
ди.
амаси

ескин
z =

маси-
аниш

V.12)

V.13)

номи

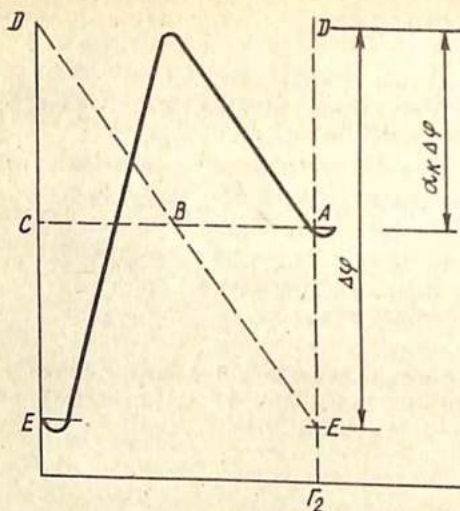
мо у
имиға
лишида
ланиш

ометр,
ашлар
лигини
ядсиз-
окимё-

тарини
однинг
атидан
лигида
қияни
нонла-
бўлган
га эга

ТА

рини
изга
д ва
ескин



XXV. 5-расм. Кўш каватда зарядсизланишнинг схемаси.

$\Delta\phi$ — Гельмгольц каватида ички потенциалнинг ўзгариши; $\alpha_k \Delta\phi$ — майдон таъсирида ички потенциалнинг ўзгариши; DE — зарядсизланаётган катион потенциал энергиясининг ўзгариши.

Электр майдон хиссасини ҳисобга олганда электрохимёвий активланиш энергияси $\Delta G_{\text{элк}}^{\#} = \Delta G_{\text{ким}}^{\#} + zF\alpha_k \phi_{\text{эл}}$ га тенг бўлади. Энди (XXV.5) нинг ўрнига тўғри электрохимёвий реакциянинг тезлик константасини куйидаги:

$$\bar{k}_{\text{эли}} = \frac{kT}{h} \exp \left[-(\Delta G_{\text{ким}}^{\#} + zF\alpha_k \phi_{\text{эл}}) / RT \right] \quad (\text{XXV.6})$$

кўринишда ёзамиз.

Ток зичлиги оркали ифодаланган реакция тезлиги $\bar{j} = \bar{k}_{\text{элк}} zFc_{A^{z+2}}$ га тенг, бу ерда $\bar{k}_{\text{элк}}$ — потенциал тўсик оркали ўтиш частотаси, c^{-1} ; $c_{A^{z+}}$ — акцептор концентрацияси, моль/см³.

Бу ерга (XXV.6) дан $\bar{k}_{\text{элк}}$ нинг кийматини кўйиб,

$$\bar{j} = zFc_{A^{z+}} \frac{kT}{h} \exp \left[-(\Delta G_{\text{ким}}^{\#} - zF\alpha_k \phi_{\text{эл}}) / RT \right] \quad (\text{XXV.7})$$

ёки

$$\bar{j} = zFc_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{ким}} \exp(-zF\alpha_k \phi_{\text{эл}} / RT) \quad (\text{XXV.8})$$

ни олаемиз.

Потенциалнинг силжиши ёки ўта кучланишни η билан белгилаймиз. $\phi_{\text{эл}} = \phi_{\text{эл. мув.}} + \eta$ эканлиги тушунарли. (XXV.7) тенгламага $\eta_{\text{эл}}$ нинг кийматини киритиб, куйидагини топамиз:

$$\bar{j} = zFc_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{ким}} \exp(-zF\alpha_k \phi_{\text{мув.}} / RT) \exp(-zF\alpha_k \eta / RT) \quad (\text{XXV.8})$$

Алмашиниш токи зичлиги ($\eta=0$ бўлганда)

$$j_0 = zFc_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{ким}} \exp(-zF\alpha_k \phi_{\text{мув.}} / RT).$$

шунинг учун:

$$\bar{j} = j_0 \exp(-zF\alpha_k \eta / RT). \quad (\text{XXV.9})$$

Шунга мос равишда

$$\bar{j} = j_0 \exp(zF\alpha_a \eta / RT). \quad (\text{XXV.10})$$

Ионланиш реакциясида алмашиниш токига c_D кўпайтирувчи киради, лекин бу каттик ҳолатдаги донорнинг концентрацияси, шунинг учун уни ўзгармас катталик

сифатида тезлик константасига $\bar{k}_{\text{ким}}$ киритиш мумкин (агар тенгламага активликлар киритилса, унда $a_D=1$).

Шундай қилиб, зарядсизланиш — ионланиш тезлиги

$$j = j_0 \left\{ \exp(-zF\alpha_k \eta / RT) - \exp(zF\alpha_a \eta / RT) \right\} \quad (\text{XXV.11})$$

тенглама билан ифодаланган. Бу тенглама кўпроқ Фольмер тенгламаси деб аталишига қарамасдан, уни Фрумкин-Фольмер тенгламаси дейиш тўғррироқ бўлади.

Бу тенглама зарядсизланиш-ионланиш кинетикасининг асосий тенгламаси ҳисобланади.

Ўта кучланишнинг кўпайиши тўғри ва тесқари реакциянинг токини кескин кўпайтиради. Айтайлик, тўғри реакциянинг ўта кучланиши $\eta = -0,120$ мВ, $z=1$ ва $\alpha_k = 1/2$; унда $\bar{j} \sim \exp(96500 \cdot 1/2 \cdot 120) / (8,314 \cdot 298) = \exp 2,34 \approx 10$.

Худди шу шароитларда $\bar{j} \approx 0,1$.

Агар ўта кучланиш ± 60 мВ дан кўп бўлса, унда Фрумкин-Фольмер тенгламасида қавс ичидаги у ёки бу аъзо эътиборга олинмайди. У ҳолда зарядсизланиш токининг ифодаси

$$\bar{j} = j_0 \exp(-zF\alpha_k \eta / RT).$$

кўринишни олади, бундан $z=1$ учун:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j. \quad (\text{XXV.12})$$

$$\eta = a + b \lg j. \quad (\text{XXV.13})$$

(XXV.13) тенглама Тафель томонидан эмпирик усулда топилган ва унинг номи билан аталган.

Юкорида айтилгандек, $\phi_{\text{эл}}$ — ўлчаб бўлмайдиган катталик, аммо у Нернстнинг ўлчаш мумкин бўлган E потенциали билан боғлиқ (XII.5-бўлимга қара). Шунинг учун ўта кучланишни $\eta = E_{\text{эл}} - E_{\text{эл. мув.}}$ айирмаси кўринишда

ифодалаш мумкин. $\eta = f(j)$ боғланиш XXV.6, а-расмда, Тафель бўйича боғланиш эса, XXV.6, б-расмда кўрсатилган.

Келтирилган эгрлар кутбланиш эгрлари дейилади. Улар потенциометр, вакуумли вольтметр ёки потенциостат ёрдамида уч электродли ячейкада ўлчашлар орқали олинади. Зарядсизланиш-ионланиш босқичининг лимитловчи эканлигини исботлашнинг кераклиги ўз-ўзидан маълум. Кутбланиш ўлчашларидан зарядсизланишнинг хамма электрохимёвий кинетик параметрлари, a , b , α_k ва электрохимёвий тезлик константаси $k_{\text{элк}}$ топилади.

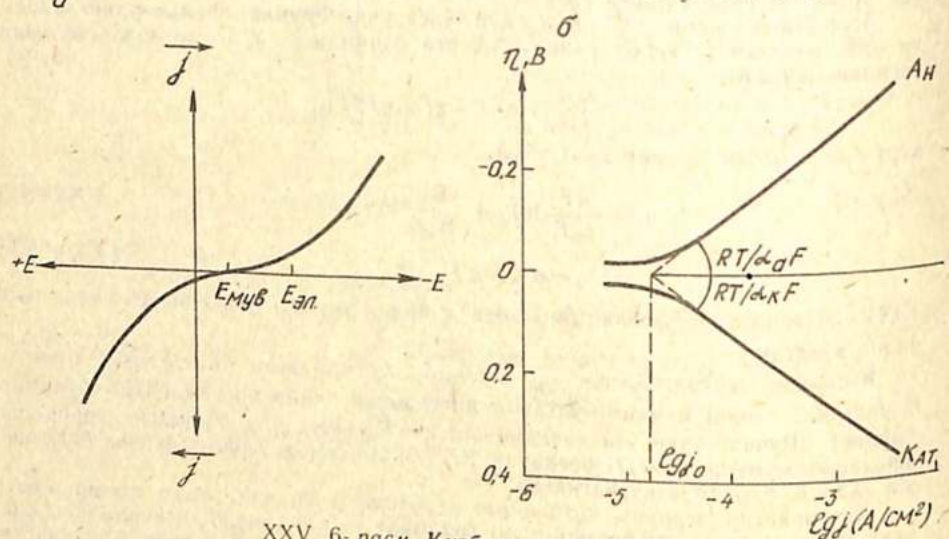
Жуда тез борувчи электрохимёвий реакцияларнинг тезлик константаларини аниқлаш учун релаксацион ўлчашлардан фойдаланилади. Улар электроднинг потенциали ёки токини кескин ўзгартириш билан системанинг қисқа вақт оралигида четланишидан кейин ток зичлиги ёки потенциалнинг қисқа вақт оралигида (10⁻⁵ — 10⁻⁴ с) пасайишини кузатишга асосланган. Бундай ҳолларда реакцияни диффузия лимитлайди, шунинг учун релаксацион усуллар зарядсизланиш-ионланишнинг кинетикаси хақида маълумотлар бермайди. Ўлчаниши мумкин бўлган тезлик константалари масса ташиш константаларининг ўлчов бирлигига эга ва 10⁻² — 10⁻⁴ см/с чегарасида бўлади.

XXV.3. ВОДОРОДНИНГ АЖРАЛИБ ЧИКИШИДАГИ ЎТА КУЧЛАНИШНИ ТЕКШИРИШ

ГИДРОКСОНИЙ ИОНЛАРИНИНГ ЗАРЯДСИЗЛАНИШИ

Кўпгина туз, кислота ва ишқорларнинг сувдаги эритмаларини инерт электродлар (масалан, платина) ёрдамида электролизга учратсак, сувнинг парчаланиш реакцияси катодда водород ва анодда кислороднинг ажралиб чиқиши билан содир бўлади. Лекин

сувнинг парчаланишини кайтар водород — кислородли элементнинг ЭЮК дан анча катта бўлган потенциаллар фаркида бошланади. Шунинг учун катодда водороднинг ажралиши катод потенциали водород электродининг мувозанат потенциалидан каттарок манфий кийматга етгандагина бошланади. Факат шу потенциалдагина сезиларли ток пайдо бўлиб, у кучланиш оширилганда кўпайиб боради (XXV.6, а-расмга қаранг). Шунга ўхшаш ходисалар айрим металлларнинг катодда ажралиб чиқишида, кислород, хлор ва бошқа газларнинг анодда ажралиб чиқишида кузатилади. Бунда аноднинг потенциали мувозанат потенциалидан каттарок мусбат кийматни қабул қилади.



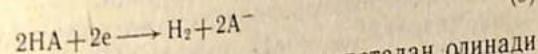
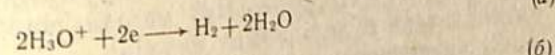
XXV. 6- расм. Кутбланиш эгрилари:
а — $j - E$ координаталарида; б — $\lg j - \eta$ координаталарида.

Ионларнинг узлуксиз зарядсизланиши бошланаётгандаги потенциаллар фарки парчаланиш кучланиши ва электродларнинг потенциаллари эса зарядсизланиш потенциаллари дейилади. Электрод реакциясининг маълум тезлик билан бориши учун зарур бўлган потенциалнинг мувозанат кийматидан силжишига ўта кучланиш η дейилади.

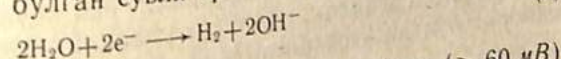
Электрохимий корхоналар технологиясида ўта кучланиш фойдали бўлиши ҳам, зарар етказиши ҳам мумкин. Масалан, сувни электролизга учратиш (ишкор эритмаларини) водород олишда катоддаги ўта кучланиш электр токининг бефойда сарфланишига олиб келади. Агар технологик жараённинг мақсади металлни ажратиш чикариш бўлса, аммо бир вақтнинг ўзида водороднинг ажралиши ҳам кузатилса, у ҳолда водороднинг ўта кучланиши фойдалидир, чунки у водороднинг ажралиб чиқишини кийинлаштириб, ушбу жараённинг боришига бефойда сарф бўлаётган энергия микдорини камайтиради. Масалан, калай комплекс тузларининг ишқорий эритмаларини электролизга учратганда катодда калай ионлари эмас, балки водород ионлари

зарядсизланиши керак, чунки водород электродининг мувозанат потенциали калайникидан кичикроқ манфий кийматга эга бўлади. Аммо гидроксоний ионлари калайда каттарок ўта кучланиш билан, яъни калайнинг потенциалидан анча манфийроқ потенциалда зарядсизланади. Шунинг учун электролиз бораётганда эритмадан калай ажралади.

Кислотали мухитга эга бўлган сувли эритмаларда водород ионларининг зарядсизланиши қуйидаги реакциялар бўйича боради:



(б) реакцияда водород диссоциланмаган кислотадан олинади (масалан, кўмир кислотасининг симоб катодидати электролизиди). Ишқорий мухит бўлган сувли эритмаларда



реакцияси боради. Мувозанат потенциалидан анча катта четланишлар ($> 60 \text{ мВ}$) бўладиган соҳада ўта кучланиш Тафель тенгламаси (XXV.13) билан аниқ ифодаланади, a ва b коэффициентларни (Вольтларда) тажрибалардан аниқланади ($j=1$ бўлганда $a=\eta$; $b=\Delta\eta/\Delta \lg i$). $\alpha_k=0,5$ (323-бет) ва 298 К да b нинг киймати $2,303 RT/0,5F \approx 0,12$ га тенг.

Водород ажралиб чиқишида a нинг киймати кенг чегарада ўзгаради — Pt да 0,1 В дан Hg да 1,6 В гача; b коэффициентлари кислотали эритмаларда платинадан ва ишқорий эритмаларда симобдан ташқари, деярли ҳамма металлларда 0,12 га яқин. $b \approx 0,12$ бўлган ҳамма металллар юқори ўта кучланишга эга бўлади.

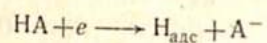
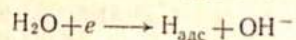
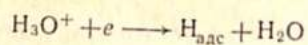
Симобда a ва b коэффициентлари ўта маълум бир кийматида соҳасида ўзгармайди, кўрғошинда j нинг маълум эса a ҳам, b ҳам a нинг ўзгариши содир бўлади, текис платинада эса a ҳам, b ҳам ўзгаради, бунда b нинг киймати 0,03 дан 0,12 гача ўзгариши мумкин.

Монокристалларда a коэффициенти кристалл кирранинг индексига боғлиқ. Одатда металлнинг сирти микроскопик монокристалларнинг турли кирралари сиртдаги микдорига боғлиқ a — турли монокристалл кирралардан тозолаётганда ёки бўлган ўртача катталик. Сиртни оксидлардан тозалаётганда ёки унинг зичлигини камайтираётганда a нинг кийматига таъсир адсорбиланувчи моддаларнинг бўлиши a нинг кийматига таъсир қилади. a нинг кийматини назарий ҳисоблаш амалга оширилмаган.

Водород ионлари зарядсизланишининг келтирилган реакциялари бир неча босқичда содир бўлади:

I. Катодга гидроксоний ионларининг (электр ёрдамида ташиш, яъни миграция ва диффузия) ёки сув молекулаларининг (диффузия) келтирилиши.

II. Катод сиртига адсорбиланган водород атомларининг ҳосил бўлиши билан борадиган водород ионларининг зарядсизланиши:

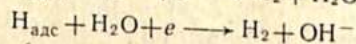
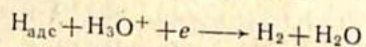


III. Адсорбиланган водородни катод сиртидан узоқлаштириш. У турли йўллар билан бориши мумкин:

а) адсорбиланган атомларнинг металл сиртида молекулаларга рекомбинацияланиши ва уларнинг десорбцияси $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_{2, \text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$; металл катоди бу жараённинг катализатори бўлиб хизмат қилади;

б) катоднинг сиртидан озод водород атомларининг буғланиши (эмиссияси) $\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}$, шундан сўнг водород яқинидаги суюқлик ҳажмида атомларнинг рекомбинацияси содир бўлади $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$;

в) гидроксоний ионларининг ёки сув молекулаларининг бевосита адсорбиланган водород атомларида зарядсизланишидан иборат бўлган электрохимий десорбция



IV. Катоднинг сиртида ёки унинг яқинида газсимон водород пуфакчаларининг ҳосил бўлиши ва уларнинг юқорига кўтарилиши, яъни водороднинг газ фазасига олиб кетилиши.

Биринчи босқич нисбатан тез содир бўлади: кислотали эритмаларда катод сиртининг яқинида гидроксоний ионлари, ишқорий эритмаларда эса — сув молекулалари доимо етарли бўлади.

Тўртинчи босқич фақат кучли адсорбиловчи металлларда, масалан, платиналанган платинада, секин ўтади. Шундай қилиб, бутун жараённинг тезлиги зарядсизланиш тезлиги (иккинчи босқич) ва водородни узоқлаштириш (учинчи босқич) орасидаги муносабат билан белгиланади.

Агар атомар водород катоднинг сиртига кўп миқдорда адсорбиланса, у ҳолда унинг ажралиб чиқиши узоқлаштириш тезлиги билан, акс ҳолда эса зарядсизланиш тезлиги билан аниқланади.

Юқори ўта кучланишга эга бўлган металлларда ($b = 0,12$) жараённинг тезлиги зарядсизланиш тезлиги билан чегараланади ва металл сиртидаги рекомбинациядан сўнг водороднинг узоқлаштирилиши содир бўлади (III а механизми бўйича). Кичик ўта кучланишли металлларда, яъни кичик b ларда, жараённинг тезлигини узоқлаштириш босқичи белгилайди.

Тенгламани келтириб чиқарилишининг маъноси бўйича, Тафель тенгласи фақат зарядсизланиш актига тегишли эканлигини таъкидлаб ўтамиз. Платинада b коэффициентининг ўзгариши (юқорига қаранг), ток зичлигининг қандайдир қийматида водород ажралиб чиқиши механизмининг ўзгарганлигини кўрсатади.

Ишнинг бажарилиши

Водороднинг ўта кучланишини кўрғошин, мис, никель, кобальт ва бошқа электродларда H_2SO_4 нинг 0,5 m эритмасида ўлчанади. Ишнинг мақсади — Тафель тенгласидаги a ва b коэффициентларни аниқлаш, ташиш коэффициенти ва алмашиш токини ҳисоблаб чиқариш.

Ўлчашларни потенциометр (XXV.2-расм) ёки потенциостат П — 5827 М ва сон кўрсаткичли вакуумли вольтметр Ш — 1413 (XXV.3-расм) ёрдамида уч электродли ячейкада олиб борилади.

Иш тартиби. 1. Цилиндрсимон катоднинг сирти аниқланади: $S = \pi d^2/4 + \pi dl$ (d — диаметри, l — эритмага туширилаётган қисмининг узунлиги; узунликни ўлчаш аниқлиги ± 1 мм).

2. Берилган зичликлар бўйича ток кучлари ҳисобланади.
3. Катод кўтир қоғоз билан ялтирагунча тозаланади.
4. Ячейка кислота билан тўлдирилади. Эритмага текширилаётган (1) ва кутблантирувчи (2) электродлар туширилади.

Катодга электролитик кўприкнинг учи келтирилади (н. к. э. мусбат).

5. Қурилма йнгилади (XXV.7-расм).

6. Топширикда қайд этилган бошланғич ток зичлигида 15 мин давомида электролиз олиб борилади ва бу билан катод сиртида керакли ҳолат яратилади.

7. Текширилаётган водород электроди ва н. к. э. орасидаги ЭЮК ўлчанади.

8. Кутбланишни ўчирмасдан туриб, топширикка биноан ток зичликлари ўрнатилади.

9. Ток зичликларининг 7—9 та қийматларида E нинг қийматлари ўлчанади. Навбатдаги ўлчашларга ушланмасдан ўтилади, кейинги кузатишга 10—15 с сарфланади (шошмасдан ишлаш керак).

10. Ҳар бир металл билан ўлчашлар ўтказиш учун, шу металлга мўлжалланган махсус стакандаги кислота эритмалари ишлатилади. (Аралаштириб юборманг!)

Ҳисобот намунаси

Таъриба ҳарорати ... °C

H_2SO_4 эритмаси: $m = 0,5$ моль/кг;

$m_{\pm} = \dots$; $\gamma_{\pm} = \dots$ (VII илова).

$a_{\pm} = \dots$ (ўртача ион активлигини ҳисоблашни қаранг).

Водород электроднинг муво-

... занат потенциали: $E_{\text{эл. мув.}} =$

... В; E (н. к. э.) = ... В...

катоддаги ўлчашлар.

Катод ўлчамлари: $d = \dots$ см;

$l = \dots$ см; $S = \dots$ см².

Таъриба тартиби	Ток кучи, А	Ток зичлиги А/см ²	Ёўлчанган, В
1	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$	0,412
2	0,005	$5 \cdot 10^{-4}$	0,425

... катоддаги ўта кучланишларни ҳисоблаш.

Тажриба тартиби	$j, \text{A/cm}^2$	$\lg j$	$E_{\text{ўлч}}, \text{В}$	$E_{\text{к}}=E$ (н. к. э.) — $E_{\text{ўлч}}, \text{В}$	$\eta=E_{\text{эл. мув}}-E_{\text{к}}, \text{В}$
1	$3 \cdot 10^{-4}$	-3,523	0,412		

Абсиссалар ўқи бўйича $\lg j$, ординаталар бўйича эса η ларни кўйиб, катод соҳасидаги ўта кучланишлар графиги тузилади. Графикнинг тўғри чизикли қисми бўйича Тафель тенгламасининг a ва b коэффициентлари топилади. Ташиш коэффициенти α_k ва алмашиш токнинг зичлиги j_0 ҳисобланади. $E=f(j)$ боғланишининг эгрлари тузилади.

Тасодифий ҳатоликларни аниқлаш.

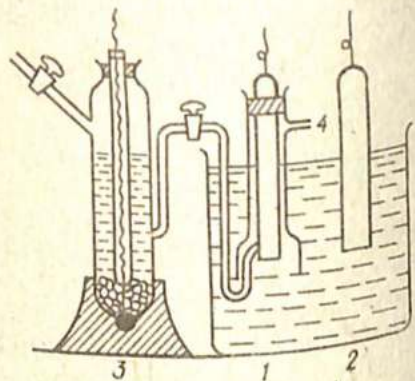
I. Тўғри чизиклар ўтказилиши керак бўлган нуқталар, одатда тўғри чизикда аниқ ётмайди. Шунинг учун тажрибадаги тасодифий ҳатоларни 0,95 ишончлилик эҳтимоллиги билан статистик ишловга учратиш мумкин.

II. Сонли вольтметр билан ишлаётганда E нинг биргина қиймати узлуксиз равишда ўзгариб туришини сезиш мумкин. 7—9 та қийматларни белгилагандан сўнг, ҳар 15—20 с ўтганда катодли вольтметр кўрсатишлари устида статистик ишлов ўтказиш лозим. У температурага боғлиқ бўлади.

XXV. 7-расм. Водороднинг ўта-кучланишини ўлчаш учун мўлжалланган уч электродли ячейканинг тузилиши.

Электродлар:

1 — текшириляётган; 2 — ёрдамчи; 3 — катод; 4 — водородни киритиш ёки чиқариш учун мўлжалланган найли йўл.



Водороднинг анодли оксидланишининг кутбланиш эгрлари

Ўлчашлар водород окимида олиб борилади (XXV.7-расм). Кислотали мухитда нодир металллар электрод бўлиб хизмат қилади (Pt, Au, Ir), ишқорий мухитларда — никель. Айланувчи диски электродга эга бўлган, контакт учун қурилма билан таъминланган, уч электродли ячейкада концентрацион кутбланишнинг таъсири кўринади. Никель электроди кислотали мухитда қўлланилганида никель (анод)нинг эриши сезилиб қолади. XXV.6 (б)-расмдаги каби графикни тузиб катодли ва анодли Тафель тўғри чизикларининг кесишган нуқтаси бўйича j_0 ва α топилади.

Машқлар

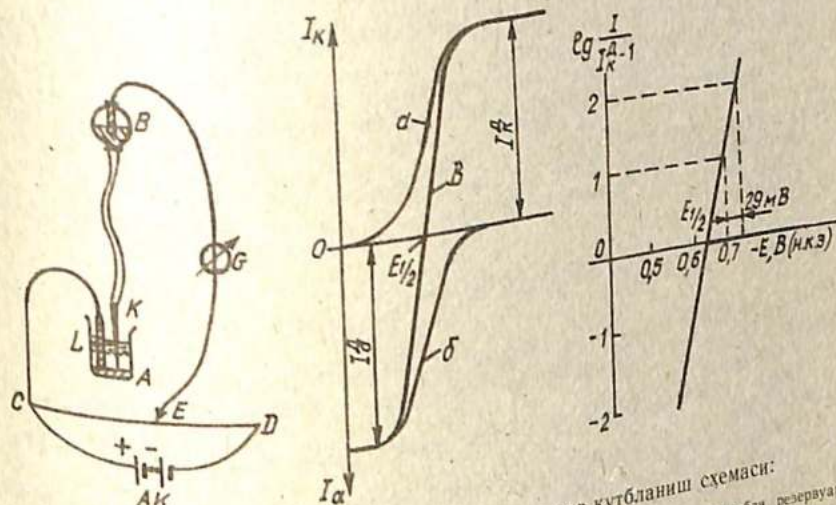
1. Фрумкин-Фольмернинг тенгламаси зарядсизланиш-ионланиш жараёнининг тажрибада қандай қилиб ҳисоблаб чиқарилган. Жараёнининг бир босқичли эмаслигини қандай килиб киритиш мумкин?
2. Кислота эритмаси рН нининг ўта кучланишга таъсири Тафель тенгламасига қандай килиб киритиш мумкин?

ТАВСИЯ ҚИЛИНАДИГАН АДАБИЁТЛАР

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 1978, с. 177—179, 184—190.
Феттер К. Электрохимическая кинетика, Пер. с немецкого. Под ред. чл.-корр. АН СССР Я. М. Колотыркина, с. 579—588.

XXV. 4. ЭЛЕКТРОД РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ КИНЕТИКАСИНИ ЎРГАНИШ

Электрод реакцияларининг кинетикасини классик усулларда ўрганаётганда ишчи электродлар сифатида томувчи симоб электроди (т. с. э.) (полярографик усули) ва айланувчан диски электрод (айланувчан диск усули) энг кўп ишлатилади.



XXV. 8-расм. Томувчи симоб электродининг кутбланиш схемаси: А — электрод ячейкаси; К — томчи электроди; В — симобли резервуар; СД — силжувчи Е контакти кучланиши бўлувчи; G — гальванометр; АК — аккумулятор.

XXV. 9-расм. Қуйидаги холлар учун қайтар полярографик тўлқинлар: а — электр таъсиридаги катодли қайтарилиш; б — электр таъсиридаги анодли қайтарилиш; в — кутбсизлантиргичнинг (деполяризатор) оксидланган ва қайтарилган кўринишлари текшириляётган туркумда электролиз олдида хам бор.

XXV. 10-расм. Cd^{2+} нинг электр таъсиридаги қайтарилиш реакцияси полярографик тўлқинининг кўриниши.

Полярографик усул

Осон кутбланувчан, тоза ва янгиланувчан сирта эга бўлган т. с. э. да яхши қайта такрорланувчи $I=f(E)$ боғланишли эгрлар олинади. Шу туфайли т. с. э. электрохимий жароёнларни ўрганишга жуда яроқлидир. Т. с. э. (XXV. 8-расм) ички диаметри 0,05—0,1 мм бўлган шиша капиллярдан иборат бўлиб, ундан симоб 1—3 с оралигида томчилар ҳолатида окиб тушади. Капиллярнинг бошка учига шланг ёрдамида ток кучи резервуар уланади. Ҳар бир янгидан ҳосил бўлаётган томчида ток кучи нол қийматдан берилган потенциалга жавоб берувчи максимал қийматга кадар ошиб боради. Ток кучи демпфирланган (ўртача қийматни кўрсатувчи) гальванометрда ўлчанади, у кучланишга боғлиқ равишда ток кучининг ўртача қийматини кўрсатиб боради. Алоҳида томчиларда ток

кучининг вақт ўтиши билан ўзгариши ўртача киймат яқинида фақат кичик ораликдаги тебранишлар орқалигина кўриниб туради.

Кутбланмайдиған ёрдамчи электрод сифатида иккинчи тур электрод (каломель, симоб сульфат) қўлланилади. Бу электродлар учун электрод жараёнининг тезлик константаси k_0 катта кийматларга эга. Полярографияда қўлланиладиган ток кучи кичик ($10^{-5} - 10^{-4}$ А), ёрдамчи электроднинг сирти эса симоб томчиси сиртидан анча катта бўлади (яъни симоб томчисига ток зичлиги ёрдамчи электроднинг ток зичлигидан кўп марта катта). Шунинг учун ёрдамчи электроднинг кутбланишининг ҳисобга олмасдан, берилган ҳамма кучланиш ишчи электроднинг потенциалини ўзгартиришга сарфланади, ёрдамчи электроднинг потенциали эса ўзгармасдан қолади, деб ҳисобланса бўлади. Бу ҳолда ёрдамчи электроддан солиштириш электроди сифатида фойдаланиш ҳам мумкин.

Агар т. с. э. ни шу электродда оксидланиш ёки кайтралишга кодир модда тутган эритмага жойлаштирилса, бирон бир потенциалда (ажралиш потенциали) занжирда электр токи пайдо бўлади. Полярографик усул билан олинган кутбланиш эгриси кўпинча полярографик тўлқин деб аталади. Полярографик тўлқинлар XXV.9-расмдаги кўринишга эга бўлади. Қайтар, қайтмас ва квазикайтар полярографик тўлқинлар бўлади. Агар тезлик константалари катта бўлса ($k_0 > 10^{-2}$ см/с), унда жараён диффузия билан тўлиқ белгиланади ва бу ҳолда полярографик тўлқин қайтар дейилади. Агар электрод жараёнининг тезлик константаси $k_0 < 5 \cdot 10^{-5}$ см/с бўлса, олинган полярографик тўлқин қайтмас бўлади. Агар тезлик константаси $2 \cdot 10^{-2} > k_0 > 5 \cdot 10^{-5}$ см/с оралигида бўлса, унда жараёни кўпинча квазикайтар деб аталади.

Диффузион ток кучининг чегаравий ўртачаси қуйидаги кўринишда ифодаланган:

$$I^D = 0,627 n F c D^{1/2} m^{2/3} \nu^{1/2} \quad (\text{XXV. 14})$$

Бу ифодада I^D — ток кучи, мкА; n — электрод жараёнида катнашаётганда электронлар сони; c — концентрация, ммоль/л; m — симобнинг оқиш тезлиги, м/с; ν — оқиш даври.

Оқиш тезлигини 20—30 мин ичида оқиб тушган симоб массаси бўйича аниқланади.

Томчининг ўсиши бошланишидан унинг узилгунига қадар ўтган вақтни, яъни томиш даврини секундомер бўйича аниқланади. Одатда 5—10 томчи ҳосил бўлишга катнашаётган электронлар сони n ни қайтар тўлқиннинг анализидан аниқласа бўлади (бу ҳақда қуйида сўз юритилади).

Шундай қилиб, чегаравий диффузион ток кучини ўлчаб, зарядсизланаётган заррачанинг диффузия коэффициентини ҳисоблаш мумкин. Нернстинг тўлқин тенгламаси асосида ва (XXV. 3) тенглама бўйича қайтар полярографик катод реакциялари учун

$$E_k = E_k^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_k^D - I} \quad (\text{XXV. 15})$$

анод реакциялари учун

$$E_a = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_a^D - I}{I} \quad (\text{XXV. 16})$$

кутбсизлантиргич (деполяризатор)нинг оксидланган ва қайтарилган кўринишлари тадқиқот қилинаётган

$$E_{эл} = E_{эл}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I - I_a^D}{I_k^D - I} \quad (\text{XXV. 17})$$

системада электролиз олдидан ҳам мавжуд бўлиш шартда (XXV.9-расмга қаранг).

Бу тенгламаларда I_k^D ва I_a^D — катод ва анодларнинг чегаравий ток кучлари.

Полярографик тўлқини (XXV.15) тенглама билан ифодаланувчи катод жараёнини, масалан, $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd(Hg)$ реакциясини кўриб чиқамиз.

Полярографик тўлқинларни анализ қилишда $\lg[I/(I_k^D - I)] - E$ (XXV.10-расм)

координаталаридан фойдаланиш қулайдир.

Агар $I = I_k^D/2$ бўлса, $\lg[I/(I_k^D - I)] = 0$ ва $E_{1/2} = E^0$ бўлади. $E_{1/2}$ потенциали

яримтўлқин потенциали дейилади. Тахминий тенгламалардан (XXV.15) — (XXV.17) кўринишича, қайтар жараёндаги яримтўлқин потенциални стандарт потенциалга тахминан тенг деб ҳисоблаш мумкин. Демак, $E_{1/2}$ кутбсизлантиргич учун константа бўлади. Агар (XXV.15) тенгламага константаларнинг 25°C даги

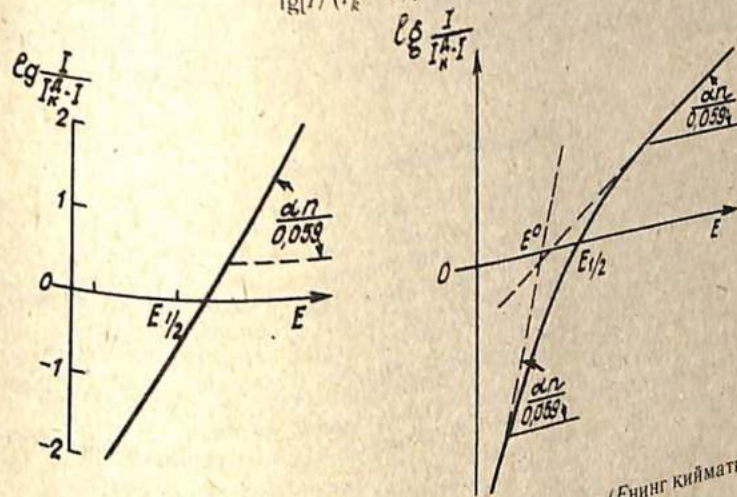
$\lg[I/I_k^D - I]$ нинг E га боғлиқлиги кўринишида ёзсақ,

$$\lg \frac{I}{I_k^D - I} = \frac{n}{0,059} (E_{1/2} - E) = \frac{n}{0,059} \Delta E \quad (\text{XXV. 18})$$

унда ушбу боғланиш тўғри чиққин беради ва унинг бурчак коэффициенти $n/0,059$ га тенг бўлади.

Шундай қилиб, қайтар реакциялар учун

$$\frac{\Delta E}{\lg[I/(I_k^D - I)]} = \frac{0,059}{n}$$



XXV. 11- расм. Қайтмас полярографик тўлқиннинг кўриниши (Енинг киймати н.к.э. га нисбатан топилган).

XXV. 12- расм. Квазикайтар полярографик тўлқиннинг кўриниши.

нисбат бир валентли ионларнинг зарядсизланишида 58—60 мВ ни, икки валентли ионларда 29—30 мВ ни, уч валентли ионларда 19—20 мВ ни таъкил қилади.

Қайтар полярографик тўлқиндан зарядсизланиш-ионланиш босқичи ҳақида ҳеч қандай маълумотларни олиш мумкин эмас.

Агар ҳосил бўлган полярографик эгрининг ётиқлиги диффузия кинетикаси кўрсатганидан фарқ қилса, бу ҳол электрохимёвий реакция тезлиги моддани

электроднинг сиртига етказиб бериш тезлигидан кичик эканлигини билдиради. Кайтарилиш жараёнидаги кайтмас полярографик тўлқин учун

$$\lg \frac{I}{I_k^D - I} = \lg 0,886 k_0 \sqrt{\frac{I}{D}} - \frac{\alpha n F}{2,3 RT} (E - E^0) \quad (\text{XXV.19})$$

тенглама тўғри бўлади.

Шундай қилиб, кайтмас полярографик тўлқин учун ҳам $\lg I / (I_k^D - I)$ нинг E га боғлиқлиги, худди кайтарга ўхшаш, чизикли табиатини сақлаб қолади ва $\alpha n / 0,059$ га тенг бўлган ушбу тўғри чизикнинг ётиклиги бўйича ташиш коэффициентини α ни (XXV.11-расм) аниқлаш мумкин.

Ташиш коэффициентини билган ҳолда (XXV.19) тенглама бўйича электрод реакциясининг k_0 тезлик константасини ҳисоблаш мумкин. Кайтмас жараёнларда яримтўлқин потенциали $E_{1/2}$ нинг стандарт потенциалга E^0 тенг эмаслигини ва томиш даврига боғлиқ эканлигини таъкидлаб ўтаемиз.

Квазикайтар электрод жараёни учун $\lg [I / (I_k^D - I)] - E$ координаталардаги график тўғри чизикни беради (XXV.12-расм).

Ташиш коэффициенти α полярографик тўлқиннинг юқори қисми ётиклигидан аниқланишининг мумкинлиги XXV.12-расмдан кўриниб турибди, агар (XXV.19) тенгламага кайтар яримтўлқин потенциалдан 200 мВ ва ундан кўпроқ манфий потенциалга мос келган ток кучи қўйилса, бу тенгламадан тезлик коэффициентини ҳисобласа бўлади.

Шундай қилиб, зарядсизланаётган заррачаларнинг диффузия коэффициенти-коэффициенти ва тезлик константаларини (агар уларнинг қиймати $2 \cdot 10^{-2}$ см/с дан кичик бўлса) полярографик эгрилардан аниқлаш мумкин. Тезлик константаси $2 \cdot 10^{-2}$ дан катта бўлган электрохимёвий жараёнларга кайтар тўлқинлар мос келади. Демак, бундай реакциялар учун полярографик тўлқинлардан кинетик характеристика олиб бўлмайди, k_0 ва α ларни топиш учун релаксацион усуллардан фойдаланилади.

Айланувчи диск усули

Электрохимёвий жараёнларни ўрганаётганда айланувчи диски электрод усулидан фойдаланилади (XXIII бобга қараң), бунда айланиш частотаси 100 дан 10000 айланиш/мин гача бўлади. Тадқиқотларни одатда уч электродли схема бўйича олиб борилади. Ташқи манбадан айланувчи диски электрод ва ёрдамчи электрод (одатда платина) орасига маълум кучланиш берилади. Ишчи электроднинг потенциални солиштириш электродига нисбатан ўлчанади. Худди полярографик усулдаги каби кутбланиш эгрилари тузилади. Улар ҳам тўлқин кўринишига эга, концентрацион кутбланишда (XXV.3) ва электрохимёвий кутбланишда (XXV.11) тенглама билан ифодаланиши мумкин.

Айланувчи диски электроддаги чегаравий диффузион ток дискнинг айланиш частотасида олинган квадрат илдизга $\omega^{1/2}$ чизикли боғланган (XIII.3-бўлимга қараң):

$$i_{\text{чегар.}} = 0,62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_0 \quad (\text{XXV.20})$$

Тўғри чизик координаталар бошидан ўтади. (XXV.20) тенглама чегара каватда зарядсизланаётган заррачаларнинг диффузия коэффициентини аниқ $\pm (1-2\%)$ ҳисоблашга имконият беради. Агар диффузия коэффициенти бошқа усул билан аниқланган бўлса, бу тенгламадан реакция механизмини ўрнатишда жуда аҳамиятлидир. Айланувчи диски электрод ёрдамида электрохимёвий жараённинг секин боровчи босқичининг табиатини аниқлаш мумкин. Агар диффузия лимитловчи бўлса, айтганимиздек, $i_{\text{чегар.}} = (f \omega^{1/2})$ боғланиш чизикли бўлади.

Агар жараённинг тезлиги массани ташиш билан боғлиқ бўлмаган босқичларда белгиланса, ток айланиш тезлигига боғлиқ бўлмайди. Нихоят, $i_{\text{чегар.}} = f(\omega^{1/2})$ боғланиш чизикли бўлмаганда, аралаш режим шартлари бўлиши мумкин.

Шундай қилиб, худди полярографик усулдаги каби, айланувчи диск усулида кайтар кутбланиш эгриси бўйича диффузия коэффициентини ва электрохимёвий жараённинг элементар актида қатнашаётган электронлар сонини ҳисоблаш мумкин. Агар кутбланишнинг табиати электрохимёвий бўлса, кутбланиш эгрилари электрохимёвий реакциянинг тезлик константасини ва ташиш коэффициентини аниқлашга имкон беради.

Ишнинг бажарилиши

1-топшириқ. $\text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$ ва $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ электрохимёвий реакцияларида қатнашаётган электронлар сонини, Cd^{2+} ва Cr^{3+} катионларининг диффузия коэффициентларини полярографик усулда топинг.

1. Cd^{2+} ва Cr^{3+} ларнинг электр таъсирида кайтарилиш реакцияси учун индифферент электролитнинг (Na_2SO_4) бир неча концентрацияларида (0,2–0,5 М) т. с. э. да кутбланиш эгриларини $I-E$ олинг.

2. Кутбланиш эгриларининг ётиклиги бўйича электрохимёвий жараёнда қатнашаётган электронлар сонини ҳисоблаң.

3. Чегаравий диффузион токнинг қийматларидан Cd^{2+} ва Cr^{3+} ионларининг фоннинг (жараённинг боришини таъминлаб, реакцияда иштирок этмайдиган электролит эритмаси) ҳамма концентрацияларидаги диффузия коэффициентларини ҳисоблаң.

4. Экстраполяция ёрдамида фоннинг концентрацияси нол бўлгандаги диффузия коэффициентини аниқлаң.

5. Электр ўтказувчанликни ўлчаш орқали чексиз суюлтирилган CdSO_4 ва $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ эритмаларининг электр ўтказувчанлигини топинг.

6. Нернст тенграмаси (XXV.21) ёрдамида чексиз суюлтирилган эритмалар учун 298 К даги катионлар диффузия коэффициентларининг D_+^0 қийматларини ҳисоблаб топинг:

$$D_+^0 = \frac{RT}{zF^2} \lambda_+^0 = \frac{2,67 \cdot 10^{-7}}{z} \lambda_+^0 \quad (\text{XXV.21})$$

Бу ерда λ_+^0 — чексиз суюлтирилган эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги ($\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 / \text{моль катион учун}$).

7. Нернст тенграмаси бўйича ҳисобланган D_+^0 нинг қийматларини полярографик усулда топилган D_+^0 нинг қийматлари билан солиштириң.

2-топшириқ. Cd^{2+} ионларининг электр таъсирида кайтарилиш электрохимёвий жараённинг тезлигини лимитловчи босқичини айланувчи диски электрод усули ёрдамида аниқлаш.

1. $5 \cdot 10^{-3} \text{m CdSO}_4 + 1,0 \text{m MgSO}_4$ эритмаларини тайёрлаң.

2. Cd электродининг бир неча потенциалларида диски электроднинг ўзгармас айланиш тезлигидаги катод токнинг кучини ўлчанг.

3. Олинган натижалар асосида кутбланиш эгрисини тузиң.

4. Диски электроднинг турли айланиш тезликларидаги ва Cd электродининг турли потенциалларидаги ток кучини ўлчанг. Лимитловчи босқичнинг табиати хақида хулоса қилиң.

5. Кадмий (II)-ионнинг диффузия коэффициентини аниқлаң.

Тавсия қилинадиган адабиётлар

Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия, М., Мир, 1977.
Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии, М., Высшая школа, 1973.

XXV. 5. ЭЛЕКТРОД ЯКИНИДАГИ КАВАТНИНГ pH ИНИ УЛЧАШ

Электрод якинидаги каватнинг кислоталилиги ва электрохимёвий жараёнларнинг босқичлари

Электролит эритмаларининг кислоталилиги кўп электрохимёвий жараёнларга таъсир қилади. Хусусан, унга металлларни катодли қайтариш оркали олиндиган чўкмаларнинг хоссалари боғлиқдир. Электрохимёвий реакцияларнинг босқичлари ва тезликлари кислоталиликка боғлиқдир.

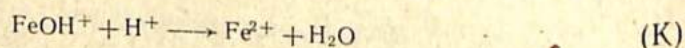
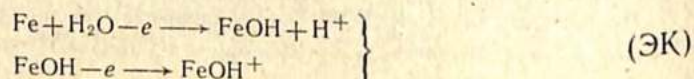
Масалан, кислотали эритмалардан $H_3O^+ + e \rightarrow 1/2 H_2 + H_2O$ реакцияси бўйича водороднинг ажралиб чиқиш тезлиги водород ионлари концентрациясига пропорционалди: $v_{H_2} = k_{H^+} [H^+] \exp(-\alpha_H FE/RT)$; ишкорий эритмалардан эса, $OH^- + H_2O + e \rightarrow 1/2 H_2 + 2OH^-$ реакцияси бўйича гидроксил ионларининг концентрациясига пропорционал:

$$v_{H_2} = k_{OH^-} [OH^-] \exp(-\alpha_{OH^-} - FE/RT)$$

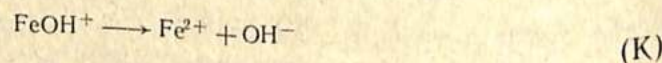
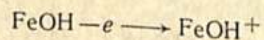
ёки водород ионларининг концентрациясига тескари пропорционал:

$$([OH^-] = K_{суб} / [H^+]).$$

Металлларнинг эриши одатда электрохимёвий (ЭК) босқичлардан ташқари кимёвий (К) босқичларни ҳам ўз ичига олади. Темирнинг анодли эриши учун куйидаги механизмлар таклиф қилинган:



ишкорий мухит —



Ушбу реакцияларнинг механизми ҳақида мураккаброк тасаввурлар ҳам мавжуд.

Зарядсизланиш-ионланиш босқичлари бевосита электрод сиртининг якинида содир бўлади. Бу соҳадаги кислоталилик pH_2 диффузион каватдан ташқарида эритма ҳажмидаги кислоталилик pH_0 дан таъсирлашаётган заррачаларнинг (протонларнинг ҳам) зарядланиш-ионланиш тезликларининг тенг эмаслиги ва уларнинг реакция зонасига ташиш тезлиги билан фарқланади. Шунинг учун pH , ни ўлчаш ва электрохимёвий реакцияларнинг тезликлари ва механизмлари билан таккослаш зарурлиги вужудга келади.

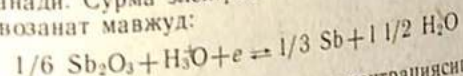
Ўлчаш усуллари

pH_2 ни ўлчаш учун оптик усуллар, намуналарни ажратиб олиш усули, шунингдек, металл-водород, узлукли диск ва зондли электродлар қўлланиладиган усуллардан фойдаланилади. Охириги икки усул кўпроқ қўлланилади. Дискли электрод усулида диск ва сурмали халқа бир-бирдан юпка

фторопласт* билан ажратилган. Кутблантирувчи токни ўчириш зарурияти бўлганда $(337 - бет)$ pH , нинг қийматини халқа потенциалининг камайиши эъриси бўйича $t = 43.1 (v/D)^{1/3} \cdot [\lg r_{2.0}/r_{1.0}]^{2/3} \frac{1}{N_0}$ с га тенг вақт оралгида ҳисобланади,

бу ерда v — эритманинг кинематик ковшоқлиги, m^2/c ; D — бу эритмадаги водород ионларининг диффузия коэффиценти, m^2/c ; $r_{1.0}$ — дискнинг радиуси; $r_{2.0}$ — узукнинг ички радиуси; N_0 — дискнинг айланиш частотаси.

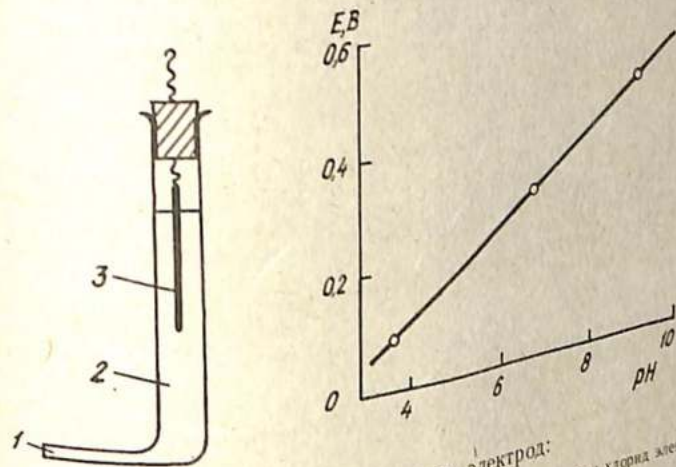
Бу усул pH , нинг энг тўғри қийматларини бериши керак. Охириги вақтда pH_2 ни аниқлаш учун икки турдаги зондли микроэлектродлар қўлланилмоқда: иккинчи тур металл электродлари (металл, металл оксиди) ва шиша электродлар. Иккинчи тур электродлар фторопластга прессланган сурма ёки вольфрам ипларидан тайёрланади. Сурма электродининг вазифасини тушунтириб берамиз. Унда куйидаги мувозанат мавжуд:



Электрод потенциали водород ионларининг концентрациясига боғлиқ ва $E(H^+, Sb_2O_3, Sb) = E^0 + 0.1 \lg a_{H^+}$ га тенг. θ нинг қиймати $2,303 (RT/F) = 1,98 \cdot T/10^4$ В га тенг бўлган назарий катталикдан бир оз фарқ қилади. Тажибада сурма электроди потенциалининг pH га боғликлиги (298 К да) топилган:

$$\begin{aligned} pH = 1-5 & \quad E(H^+, Sb_2O_3, Sb) = -0,0415 - 0,485 pH \\ pH = 9-12 & \quad E(H^+, Sb_2O_3, Sb) = -0,009 - 0,0536 pH \end{aligned}$$

pH ни 5 дан 9 гача бўлган электроднинг потенциали бекарордир.



XXV. 13- расм. Микрошиша электрод; 1 — электрод шишасидан қилинган мембрана; 2 — 0,1 М HCl эритмаси; 3 — кумуш хлорид электроди.

XXV. 14- расм. Микрошиша электродининг калибровкаси.

Механик равишда тозаланган электрод текшириляётган эритмага туширилади ва озгина Sb_2O_3 нинг майда кукуни солинади. 5—10 мин ўтгандан сўнг потенциал ўрнатилади, лекин вақт ўтиши билан ўзгариб боради (4—5 мВ/соат). Ўлчашлар олдида электрод буфер эритмаларида каломель-солиштириш электроди билан жуфт ҳолда калибровкаланади ва $E(H^+, Sb_2O_3, Sb) = f(pH)$ боғланишдаги

* Халқа бошқа металлдан ҳам тайёрланиши мумкин, бунда у водород ионларига нисбатан қайтар электродни вужудга келтириши керак.

график тузилади, ундан $E(H^+, Sb_2O_3, Sb)$ нинг ўлчанган киймати бўйича эритманинг pH и топилади. Сурма электродини H_2S , H_2O_2 ва Bi , Pb , Sn металлларнинг тузлари, ишкорий металлларнинг сульфатларини тутган эритмаларда қўллаш мумкин эмас.

Ишкорий эритмалардаги ўлчашлар учун вольфрам электродларини қўллаш тавсия қилинади.

Иккинчи тур электродларининг афзаллиги уларнинг қаршилиги кичиклиги ва ҳоҳлаган конфигурацияли зондларни тайёрлаш имкониятининг борлигидадир. Бу электродларни кутбланувчи электроддан шундай масофада жойлаштириш лозимки, бунда металлларнинг тасодифий контактига имконият бўлмаслиги керак (10—20 мкм).

Микрошиша электрод (м. ш. э.) нинг кўриниши Луггин капиллярига ўхшаш бўлиб, унинг учига махсус электрод шишасидан ясалган парда пайвандланган (XXV.13-расм). Капилляр диаметрининг иложи борича кичик бўлиши мақсадга мувофиқдир (0,1 мм гача).

Капилляр диаметрини кичиклаштириш pH — ўлчагичнинг кириш қаршилиги билан чегараланади. Ишчи сиртнинг диаметри 0,5 мм гача бўлган м. ш. э. ўлчашларда оддий pH-ўлчагичлардан фойдаланишга имконият беради, масалан, ЛПУ — 0,1 ЛПМ — 60 М ва pH — 340. М. ш. э. ни HCl эритмаси (0,1 н) билан тўлдирилади, унга кумуш хлорид билан қопланган кумуш сим туширилган бўлади (Г илова).

Электрод яқинидаги каватнинг кислоталигини текшириб туриш учун м. ш. э. ишлатилаётганда, капилляр деворлари ўлчанаётган ЭЮК ни яратишда катнашмаслиги лозим. Бу шартларга 29-тартибли ва БД — I шишалари жавоб беради, улар одатда шиша электродларининг бўйин қисми сифатида ишлатилади.

Электрод яқинидаги каватнинг pH ини ўлчашдан аввал м. ш. э. стандарт буфер эритмаси бўйича калибровка қилинган бўлиши керак. $E=f(pH)$ нинг $T=298 K$ даги қиялик бурчаги 0,059 В бўлиши керак (XXV.14-расм).

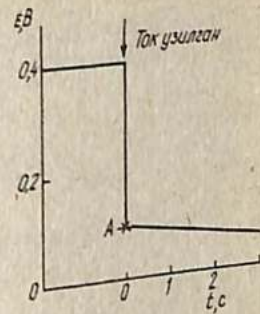
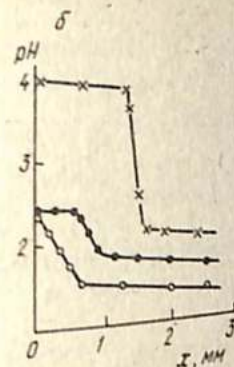
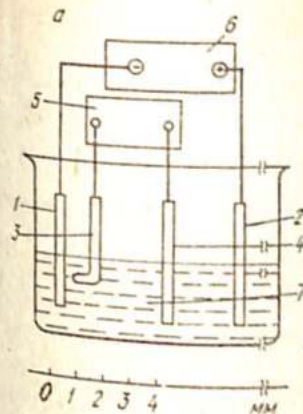
Ўзгармас потенциалнинг ўрнатилиш вақти электрод шишасининг хилига ва текширилаётган эритмаларнинг таркибига боғлиқ. Таркибида литий бўлган КСТ потенциаллари буфер эритмаларда ва суюлтирилган эритмаларда бир онда ўрнатилади.

Тузларнинг концентранган эритмаларида м. ш. э. нинг потенциали вақт ўтиши билан ўзгариши мумкин. Агар шиша электродни сошлаш учун таркибида ишчи эса электролитнинг ишчи эритмасидан фойдаланилган бўлса, потенциалнинг ўзгаришлари йўқотилади.

Электрод яқинидаги каватнинг кислоталигини турли усулларда ўлчаб ўзаро солиштирганда, тажрибада аниқланган кийматнинг кинетик тенгламага яқинидаги ҳақиқий кийматга мос келиши ҳақидаги савол туғилади. Электрод чегарасидаги водород ионларининг концентрацияси қабул қилиниши керак. Оптик усуллар ва намуналар ажратиб олиш усуллари электрод яқинидаги каватда етарли даражада калин бўлган ўртача кислоталилик кийматини беради, бу киймат ҳақиқий кийматдан фарк қилади. Металл — водород электроди ва халқали диск электроди усуллари ёрдамида ўтказилган ўлчашлар ҳақиқий кийматларни бериши керак.

Зондли электродлар ёрдамида кислоталикнинг ҳақиқий кийматини ўлчаш учун электроднинг ён тарафини кўш электр кават чегарасидан ўтаётган текисликда электродлар билан доимо ҳақиқий кийматлардан фарк қилувчи катталар ўлчанади. Аммо зондли микроэлектродларнинг афзаллиги шундаки, улар ишлаётган электродларнинг сиртидан турли масофалардаги кислоталикни ўлчашга имконият беради. Агар бундай ўлчашларни амалга ошириш мумкин бўлса, нол масофага экстраполяция қилиш йўли билан кислоталикнинг ҳақиқий кийматини олиш мумкин.

Ўлчашлар шуни кўрсатдики, pH нинг кийматлари текширилаётган электрод ва индикатор электродлари орасидаги масофага, ток зичлигига, хароратга ва pH_0 га боғлиқ экан. Масофалар микроскоп ёки микрометр ёрдамида ўлчанади



XXV. 15-расм. Микрошиша электроди ёрдамида ўлчашлар.

а. Қурилманинг схемаси:

1 — текширилаётган электрод; 2 — кутблантувчи электрод; 3 — ҳаракатланувчи микрошиша электрод; 4 — солиштириш шиша электроди; 5 — pH — ўлчагич; 6 — кутблантувчи мослама; 7 — эритма.

б. 2,5 М $NiCl_2$ эритмасининг электролизиде pH нинг катодгача бўлган масофага боғликлиги; pH_0 : 1—1,5; 2—1,8; 3—2,2.

XXV. 16-расм. Кутблантувчи ток ўчирилганда микрошиша электроди кўрсатишларининг вақт ўтиши билан ўзгариши.

(қурилманинг схемаси ва 2,5 М $NiCl_2$ эритмасининг электролизи натижасида олинган эгрлар XXV.15-расмда келтирилган). Микросурма электроди қўлланилганда ҳам шунга ўхшаш боғланишлар зиддек туюлади ва бу Эгрларнинг бундай тузилиши назарий тасаввурларга зиддек равишда ҳодиса икки хил тушунтирилиши мумкин: pH нинг масофага боғлиқ равишда ўзгариши ишлаётган электроддан жуда кичик масофаларда ҳам кузатилиб, бу ўзгаришларни зондли электрод ўлчай олмайди, ёки ишлаётган электроднинг яқинида водород ионлари концентрациясининг градиенти кичик ва pH нинг кийматига таъсир кўрсатмайди.

pH_0 ни ўлчаш электролиз занжири узилган ҳолатда бажарилиши лозим. Кутблантувчи ток ўчирилган захоти м. ш. э. нинг потенциали кескин камаяди, кейинги бир неча секундларда эса м. ш. э. нинг кўрсатишлари деярли ўзгармайди (XXV.16-расм). ЭЮК — вақт эгри чизигидаги эгрилик нуқтаси А электрод яқинидаги каватнинг pH ига аниқ жавоб берувчи ЭЮК ни кўрсатади.

Ишнинг бажарилиши

Алюминий коррозиясида ва анодли кутбланишда электрод яқинидаги каватнинг pH ини аниқлаш:

1. Уч-тўрт хил буфер эритмалар бўйича м. ш. э. нинг калибровкасини ўтказинг. М. ш. э. — ЭВЛ — 1М кумуш хлорид электроди жуфти учун ЭЮК нинг эритма pH идан боғлиқлик графигини тузинг.
2. Алюминийнинг 3% ли NaCl эритмасидаги коррозияси ва анодли кутбланиши учун электрод яқинидаги каватнинг pH ини аниқлаш.
3. Қуйидаги боғланишларнинг графикаларини тузинг:
 - а) алюминий анодидан турли масофадаги pH ни турли ток зичликларидеги кийматларни $x=0$ га экстраполяция қилиб, pH_0 нинг кийматини олинг;
 - б) pH₀ нинг ток зичлигига боғлиқлигини;
 - в) pH_0 нинг электролизининг давомийлигига боғлиқлигини.

Тавсия қилинадиган адабиётлар

Ротинян А. Л., Овчинникова Т. М., Измерения кислотности в приэлектродном слое при электролизе водных растворов. Л., ЛДНТП, серия «Защитные покрытия», 1962.

Головчанская Р. Г., Селиванова Г. А. Итоги науки. Электрохимия. М., ВИНТИ, 1970.

Овчинникова Т. М., Равдель Б. А., Тихонов К. И., Ротинян А. Л. Методы и результаты исследования кислотности в зоне реакций. Горький, ГГУ, 1977.

XXVI боб. ЭЛЕКТРОД СИРТИДА ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ АДСОРБЦИЯСИ

Органик сиртга актив моддалар электрохимий жароёларда кўп қўлланилади. Сиртга актив моддалар иштирокида металлларнинг катодли чўкмалари бир текисда ва майда кристалл шаклида бўлади, айрим ҳолларда эса, кўзга каби ялтирок тусга киради. Электролитга сиртга актив моддаларнинг кўшилиши пўлатнинг эгилувчанлигини оширади ва коррозияга қаршилик қилади. Сиртга актив моддаларнинг киритилиши металлларнинг қайтмас ажралиш потенциалларини яқинлаштиради. Бундан электрохимий усулда қотишмаларни тайёрлашда фойдаланилади. Оралик моддаларнинг ва электрохимий реакциялар маҳсулотларининг адсорбциясини электр ёрдамида синтез олиб бораётганда ҳам ҳисобга олиш керак. Адсорбцияни ўрганиш учун электрокапилляр ўлчашлар ва кўш каватнинг дифференциал сигимини аниқлаш усуллари қўлланилади. Охириги усул сиртга актив моддаларнинг каттик электродлардаги адсорбциясини ўрганиш учун ҳам яроқлидир.

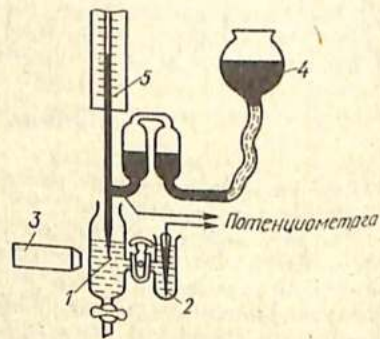
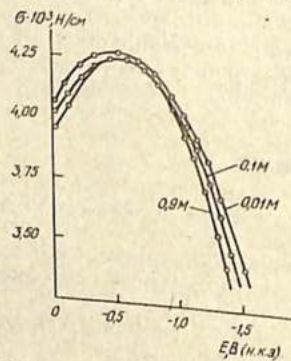
XXVI.1. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯР ЎЛЧАШЛАР

Электрокапилляр ўлчашларнинг асосида сирт таранглиги σ , сиртнинг Γ каватидаги сиртга актив модданинг ортқича миқдори (адсорбцияси) ва электрод сиртнинг заряди q орасидаги боғлиқликни фойдаловчи тенглама ётади:

$$d\sigma = -qdE - \sum \Gamma_i d\mu_i = -qdE - RT \sum \Gamma_i d \ln a_i \quad (XXVI.1)$$

Агар тажриба шароитларида эритмадаги ҳамма моддаларнинг активликлари ўзгармас бўлса ($\sum d \ln a_i = 0$), у ҳолда (XXVI.1) муносабатдан Липпман тенгласини олинади:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_a = -q \quad (XXVI.2)$$



XXVI. 1- расм. Симоб электроднинг турли концентрацияли натрий фторид эритмаларидаги электрокапилляр эгрилари.
XXVI. 2- расм. Гуининг капилляр электрометри схемаси:

1 — конуссимон капилляр; 2 — каломель электроди; 3 — горизонтал микроскоп; 4 — симоб учун резервуар; 5 — ўлчаш найчаси.

Ўлчашларни томувчи симоб электроида (т.с.э.) олиб борилди, унда симобнинг сирт таранглиги унинг зарядига ва эритманинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Электрокапилляр эгрининг ётиклиги электрод сиртнинг зарядини аниқлашга имкон беради. $\sigma = f(E)$ эгрининг максимум нуктасида $(\partial \sigma / \partial E)_a = 0$ ва, демак, $q = 0$ бўлади (XXVI.1- расм). Электроднинг сиртида озод зарядлар йўқ бўлган ҳолдаги электрод потенциал қолинчи зарядли потенциал деб аталган (А. Н. Фрумкин, 1927). Агар электрокапилляр эгрисининг максимум ҳолати эритмадаги моддаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлмаса, қолинчи зарядли потенциал фақат электроднинг ва эритувчининг табиати билангина белгиланади. Уни қолинчи заряд нуктаси деб аталади.

Кўш каватнинг дифференциал ҳажми $\partial q / \partial E$ ни электрокапилляр эгрига уринмалар ўтказиш йўли билан σ ни E бўйича икки марта дифференциаллаганда σ нг аниқлаш мумкин эканлиги (XXVI.2) тенгламадан келиб чиқади:

$$C = \partial q / \partial E = -(\partial^2 \sigma / \partial E^2)_a \quad (XXVI.3)$$

$E = \text{const}$ ва эритма ҳажмидаги сиртга актив модданинг концентрацияси ўзгараётган шароитни кўриб чиқамиз. (XXVI.1) тенгламадан

$$d\sigma = -RT \sum \Gamma_i d \ln a_i \quad (XXVI.4)$$

ни оламиз. Сиртга актив моддаларнинг ушламчи системалардаги (сиртга актив мода, сув, электролит) активлик коэффициентлари кўп ҳолларда маълум эмас ва одатда куйидаги тахминий муносабатдан фойдаланилади

$$\Gamma_i = -\frac{1}{2.3RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lg c_i} \right)_E \quad (XXVI.5)$$

Бунда адсорбцияланган модданинг активлик коэффициенти унинг c_i концентрацияси ортқича миқдори билан деярли ўзгармайди деб фарз қилинади. Қўлича сиртдаги ортқича миқдор Γ_i ни сиртнинг концентрация билан бир деб ҳисобланади, бу эса унчалик тўғри бўлмаган тахминдир.

Таърифга биноан электрод сиртнинг адсорбцияланган молекулалар билан тўлиш даражаси

$$\theta = \Gamma / \Gamma_{\text{max}}$$

га тенг, бу ерда Γ_{max} — электроднинг 1 см^2 сиртига адсорбцияланган органик модданинг максимал миқдори. Тажрибада олинган қийматларни Γ_i нинг $1/c_i$ га боғлиқлиги графигини тузиш орқали сиртга актив модданинг чексиз қатта концентрациясига экстраполяция қилиш йўли билан Γ_{max} нинг қиймати топилади.

Демак, Γ_i ва θ ларни аниқлаш учун электроднинг турли потенциалларида органик кўшимчаларнинг турли концентрацияларида сирт таранглигини ўлчаш зарур. Ўлчаш учун Гуининг капилляр электрометри қўлланилади (XXVI.2- расм). 4-резервуарни кўтариб ёки тушириб симоб устунининг капиллярнинг учидан 5-найчаннинг юқори менискигача бўлган h баландлиги ўзгартирилади. h баландликни юқори менискигача (масалан, ҚМ-6) аниқланади. Капиллярдаги симоб мениски катетометр ёрдамида (Мир-10 ва бошқа) ёрдамида ҳисобланади. h баландликни горизонтал микроскоп (Мир-10 ва бошқа) ёрдамида ҳисобланади. Компенсацияланади ва симоб капиллярдан оқиб тушмайди. Лаплас тенгласини билан:

$$p = 2\sigma / r \approx g h \rho_{\text{Hg}} \quad (XXVI.7)$$

бу ерда p — симобнинг пастки менискининг сирти яқинидаги гидростатик босим; r — капиллярнинг радиуси; g — оғирлик кучининг тезланиши; ρ_{Hg} — симобнинг зичлиги. Агар берилган кучланишни ёки сиртга актив модданинг концентрациясини ўзгартирилса, сирт таранглиги ўзгаради ва конуссимон капиллярдаги мениск силжийди. h ни ўзгартириб, мениск аввалги жойига қайтарилади.

XXVI.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛ СИҒИМИНИ ЎЛЧАШ

Фрумкин бўйича, электрод сиртида адсорбцияланган сиртга актив модда ҳосил қиладиган қўш қаватни иккита параллел конденсаторлар кўринишида тасвирлаб, улардан бири адсорбат билан, иккинчиси эритувчи билан тўлдирилган дейиш мумкин. Бу ҳолда электроднинг зарядини

$$q = q_0(1 - \theta) + q'\theta \quad \text{XXVI.8}$$

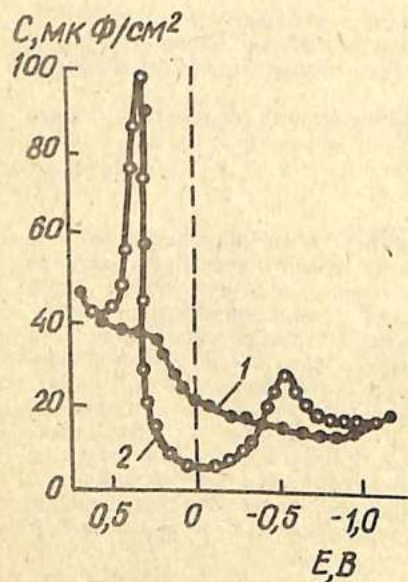
ёки

$$q = q_0(1 - \theta) + C'(E - E_N)\theta \quad \text{(XXVI. 9)}$$

муносабат билан ифодалаш мумкин, бу ерда q_0 ва $q' - \theta = 0$ ва $\theta = 1$ бўлганда электроднинг 1 см^2 сирти учун заряд зичлигининг қийматлари, C' — қўш қаватнинг $\theta = 1$ бўлгандаги дифференциал сиғими ва $E_N - \theta = 0$ дан $\theta = 1$ га ўтишда нолинчи заряд потенциалнинг силжиши. Сиртга актив модда адсорбцияланиши натижасида нолинчи потенциал зарядининг силжишини, одатда, кислород атомлари билан симобга қараб ориентациялашган сув диполларининг органик модда диполларига алмашилиши билан боғлайдилар.

Электроднинг заряди электрод потенциалининг ва электрод сиртини адсорбат молекулалари билан тўлиш даражасининг функциясидир. Бу ҳолда куйидаги муносабат тўғри бўлади:

$$C = \frac{\partial q}{\partial E} = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_\theta + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right)_E \frac{d\theta}{dE} = C_0(1 - \theta) + C'\theta + (q' - q_0) \frac{d\theta}{dE} \quad \text{(XXVI.10)}$$



XXVI. 3- расм. Дифференциал сиғимнинг симоб электроднинг потенциалига боғлиқлиги: 1—1,0 M NaF; 2—0,1 M NaF+0,1 M бутил спирт.

бу ерда $C_0 - \theta = 0$ бўлгандаги дифференциал сиғимнинг қиймати.

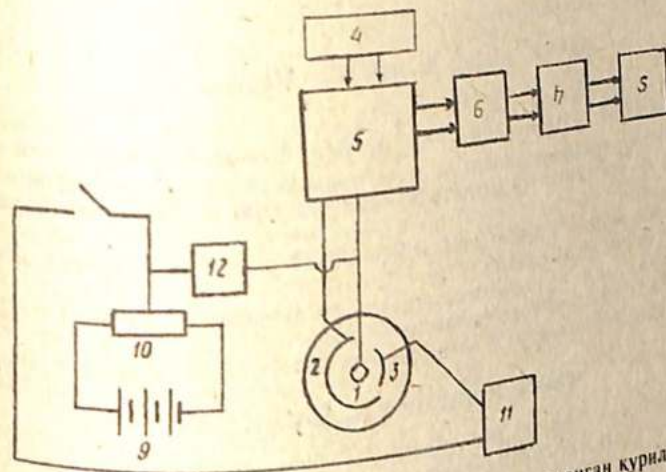
(XXVI.10) тенгламанинг охири ҳади доимо мусбатдир. Шунинг учун $C - E$ эгриларда одатда адсорбция-десорбция чўккилари кузатилади, уларнинг катталиги $d\theta/dE$ ҳосилга боғлиқ бўлади (XXVI.3- расм). Максимал адсорбция потенциалда $d\theta/dE \approx 0$ ва бу ҳолда

$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C'} \quad \text{(XXVI.11)}$$

(XXVI.11) тенгламани адсорбция изотермасини тузиш учун қўлланилади. Агар адсорбция-десорбция чўккиларига мос келувчи потенциаллар ва уларнинг параметрларининг ва θ нинг қийматлари

баландликлари маълум бўлса, адсорбция параметрларининг ва θ нинг қийматлари Фрумкин-Дамаскин назарияси бўйича аниқланиши мумкин. Қўш қаватнинг сиғимини ўлчаш учун ўзгарувчан токли қурилма қўлланилади. Электродга оз микдордаги электр Δq бериб, потенциалнинг кичик ўзгариши ΔE келтириб чиқарилади. Агар электрод ўзини идеал кутбланувчи (электрокимёвий реакциялар бўлмайд) каби тутса, унда $\Delta q/\Delta E$ нисбат қўш қаватнинг сиғимини

белгилайди. Қўш қаватнинг дифференциал сиғими E нинг қийматига боғлиқ бўлса (XXVI.3- расм), унда ΔE нинг кичик бўлиши мақсадга мувофиқдир. Қўш қаватнинг зарядланиш жараёни чегаравий тезлик билан боради, шунинг учун ўзгарувчан ток частотасини ошириш билан мувозанат бўлмаган ҳолат қарор топади. Қўш қаватнинг сиғимини ўлчаш учун мўлжалланган қурилманинг схемаси XXVI.4- расмда кўрсатилган.



XXVI. 4- расм. Қўш қават сиғимини ўлчаш учун мўлжалланган қурилма схемаси: 1 — симоб томчиси, 2 — кутблантнрувчи платина электрод, 3 — солиштириш электроди, 4 — генератор (ГЗ—33 хилдаги); 5 — ўзгарувчан ток қўриғи (масалан, Р—568); 6 — кучайтиргич; 7 — электр реле; 8 — электр секундомери; 9 — аккумулятор; 10 — кучланиши бўлувчи; 11 — юқори омак вольтметр; 12 — дроссель.

Одатда ўзгарувчан токнинг частотаси 400—420 Гц, амплитудаси эса 5 мВ дан кам бўлади. Ердамчи электрод — ўртасида т. с. э. жойлаштирилган платинали электрод. Қўприкнинг мувозанати ўрнатиладиган вақт 5 ёки 10 с бўлиб, у электр секундомер ёрдамида $\pm 0,02$ с аниқликда ўлчанади. Мувозанат қарор топган t вақтнинг (c) ҳар ондаги томчининг S (см^2) сирти куйидаги тенгламадан топилади:

$$S = 0,85 m_{\text{Hg}}^{3/2} t^{2/3}$$

бу ерда m_{Hg} (мг/с) — симобнинг капиллярдан оқиб чиқиб тезлиги, t нинг аниқлаш учун 5—10 мин давомида капиллярдан оқиб тушган симобни йиғиб тортилади.

XXVI.3. ТОМУВЧИ СИМОБ ЭЛЕКТРОДИДА СИРТГА АКТИВ МОДДАЛАР ИШТИРОКИДАГИ ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИНИ УРГАНИШ

Адсорбат молекулалари электрод сиртида тенг тақсимланган ҳолатдаги электрохимёвий реакцияларнинг кинетикасини ифодалаш учун

$$\ln(k_0/k_0) = r_1 \ln(1 - \theta) - s\theta \quad \text{(XXVI.13)}$$

тенгламаси келтириб чиқарилган, бу ерда k_0 ва $k_0 - \theta$ нинг берилган қийматидаги ва $\theta = 0$ даги электрохимёвий реакцияларнинг тезлик константалари; r_1 — электроднинг сиртида адсорбат молекуласи эгаллайдиган адсорбцион жойларнинг сони (зарядсизланаётган заррача эгаллаган майдоннинг сувининг битта ассоциати эгаллаган майдонга нисбати); s параметри сиртки қаватнинг тузилишига ва зарядсизланаётган заррачанинг тузилишига боғлиқ.

Агар сиртга актив модданинг иштирокисиз ионлар кайтарилса, ингибиторлик даражасини (k_0/k_0) куйидаги тенгламадан ҳисоблаш кулай:

$$\ln(k_0/k_0) = \ln\left(\frac{I}{I^D - I}\right)_{E, \theta} - \ln\left(\frac{I}{I^D - I}\right)_{E, \theta=0} \quad (\text{XXVI.14})$$

бу ерда I^D — диффузион ток кучи.

$$\ln[I/(I^D - I)]_{E, \theta} \text{ ва } \ln[I/(I^D - I)]_{E, \theta=0}$$

кийматларни $\ln[I/(I^D - I)]$ нинг $\theta=0$ ва θ нинг берилган кийматидаги E га боғлиқлик графикларидан аниқланади. r_1 ва s параметрларни $\ln(k_0/k_0)$ нинг θ га боғлиқлигини θ нинг кенг ораликдаги кийматлари бўйича ўлчашлар ёрдамида аниқланади.

Тажрибавий натижалар куйидаги ахборотларни олишга имкон беради:
ташиш коэффициентини ҳақида;
зарядсизланаётган заррачанинг катталиклари (тузилиши) ҳақида;
сиртки кават тузилишининг ўзгариши ҳақида;
зарядсизланаётган заррачага электронни ташиб ўтиш механизми ҳақида.

XXVI.4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

I топшириқ. Электрокапилляр эгрлари усулида бутил спиртининг 0,5 M Na_2SO_4 эритмасидаги адсорбциясини ўрганиш.

1. Бутил спиртининг куйидаги концентрацияларида $\sigma - E$ эгрларини олиш: 0,0; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3 ва 0,4 M потенциалларнинг 0 дан — 1,2 В (н.к.э.) гача бўлган соҳасида ҳар 0,1 В оралигида.

2. —0,35; 0,55; —0,65; —0,75 ва —0,85 В (н.к.э.) потенциалларда μ нинг $\lg c$ га боғлиқлик графикни тузинг.

3. Адсорбатнинг турли концентрацияларида график дифференциаллаш усули ёрдамида (XXVI.5) тенглама бўйича сиртдаги ортикча микдор Γ_i ларни ҳисобланг.

4. Γ_i нинг $1/c_i$ га боғлиқлик графикни тузиб, максимал адсорбция потенциалда Γ_{max} ни топинг.

5. 2-пунктда кўрсатилган потенциалларда адсорбция изотермаларини тузинг.

6. Тажрибавий изотермаларнинг Фрумкин тенгласига мос келишини текширинг. Буни учун $\theta = (y = c/c_0 = 0,5)$ координатлардаги изотермаларни тузинг, бу ерда $c_0 = 0,5$ — электрод сиртининг ярми тўлгандаги адсорбатнинг концентрацияси. $a = [2,3/(1 - 2\theta) \lg[y(1 - \theta)/\theta]]$ тенглама бўйича аттракцион доимий a нинг $\theta = 0,3$ ва $\theta = 0,6$ даги кийматларини ҳисобланг. Сўнгра $V = \exp(-a/c_0 = 0,5)$ тенглама бўйича адсорбцион доимийнинг ўртача киймати V ни аниқланг.

Фрумкиннинг изотермаси

$$Vc = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) \quad (\text{XXVI.15})$$

ҳамда V ва a нинг кийматлари бўйича кўрсатилган потенциаллардаги адсорбция изотермаларини $\Gamma(c)$ тузинг.

II топшириқ. Дифференциал сигим эгрлари усулида бутил спиртининг 0,5 M Na_2SO_4 эритмасидаги адсорбциясини ўрганиш.

1. —0,05 В дан —0,25 В гача ва —0,75 В дан —1,3 В гача бўлган ораликларда ҳар 0,05 В да, шунингдек, $E = -0,5$ ва —0,6 В потенциалларда бутил спиртининг эгрларини олинг.

2. Максимал адсорбция потенциалда (XXVI.11) тенглама бўйича спиртининг юкоридаги ҳамма концентрациялари учун θ нинг кийматларини ҳисобланг. Адсорбция изотермасини тузинг. Фрумкиннинг изотермасида (XXVI.15) адсорбцион V ва аттракцион a доимийларнинг кийматларини топинг.

3. $E_N = -E_{\text{max}}(C_0 - C')/C'$ тенглама бўйича E_N ни ҳисобланг, бу ерда E_{max} — максимал адсорбция потенциали.

4. Адсорбция — десорбция чўккиларига мос келувчи потенциаллардаги дифференциал сигимлар максимал кийматларининг C_{max} адсорбат концентрациясининг логарифмига боғлиқлик графикларини тузинг.

5. $dC_{\text{max}}/d \ln C \approx (C_0 - C')/(2 - a)$ тенглама бўйича график дифференциаллаш йўли билан аттракцион доимийларнинг a кийматларини аниқланг. a нинг потенциалга боғлиқлик графикни тузинг.

$$V = V_0 \exp \left[- \frac{\int_0^E q_0 dE - C'E(E_N - E/2)}{RTT_{\text{max}}} \right] \exp(a_0 - a)$$

тенглама бўйича I топшириқда кўрсатилган потенциаллардаги V нинг кийматларини ҳисобланг («0» индекслари нолиқчи зарядли нукталарга тегишли). Ҳисоблашда $RTT_{\text{max}} = 1,25$ мкЖ/см² эканлигини назарда тутинг.

7. Фрумкин тенгласига бўйича I топшириқда кўрсатилган потенциаллардаги адсорбция изотермаларини тузинг.

III топшириқ. 0,5 M Na_2SO_4 эритмасидаги бутил спирти иштирокида $\text{pH} = 2 - 3$ (H_2SO_4 қўшилган) бўлган шаронда борувчи $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ электр таъсирида кайтарилиш реакциясининг кинетикасини ўрганинг.

1. Куйидаги концентрациялардаги бутил спирти учун кутбланиш эгрларини олинг: 0,0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15; 0,2 ва 0,25 M.

2. Тажрибада олинган ($n = 1$) натижалар бўйича $\lg[I/(I^D - I)]$ нинг E дан боғлиқлик графикни тузинг. Олинган эгрларга θ нинг 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 га тенг бўлган кийматларини кўйинг. θ нинг кийматлари I ёки II топшириқларни бажаришда олинган бўлади. Изо — θ чизикларини тузинг ва θ нинг кўрсатилган кийматлари учун ташиш коэффициентини аниқланг.

3. (XXVI.14) тенглама бўйича $E = -1,05$; —1,1 ва —1,15 В (н.к.э.) бўлган даги ингибиторлаш даражасини k_0/k_0 ҳисобланг.

4. Юкорида кўрсатилган потенциаллар учун $\ln(k_0/k_0)$ нинг θ дан боғлиқлик графикларини тузинг.

$$r_1 = \frac{\sum y_i \theta_i \sum \theta_i \ln(1 - \theta_i) - \sum \theta_i^2 \sum y_i \ln(1 - \theta_i)}{[\sum \theta_i \ln(1 - \theta_i)]^2 - \sum \theta_i^2 \sum \ln(1 - \theta_i)^2}$$

$$s = [r_1 \sum \theta_i \ln(1 - \theta_i) - \sum y_i \theta_i / \sum \theta_i^2]$$

тенгламалар бўйича $\theta = 0,1; 0,2; \dots 0,8$ даги электрохимий реакцияни ингибиторлаш даражасини белгилувчи r_1 ва s параметрларнинг кийматларини ҳисобланг.

Тавсия қилинадиган адабиётлар

Дамасккин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М., Наука, 1968.
Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М., Мир, 1977.

МОДДА ТУЗИЛИШИ

XXVII боб. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ҚУТБЛАНИШИ

XXVII. 1. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ҚУТБЛАНИШ ҚОНУНЛАРИ

Молекула (атом, ион) нейтрал, мусбат ва манфий зарядланган заррачалардан (нейтронлар + протонлар = нуклонлар ва электронлар) ташкил топган. Икки хил молекулалар фаркланади — зарядлар симметрик (H_2, CH_4, C_6H_6 ва бошқалар) ва носимметрик (HX, CH_3X, C_6H_5X ; X — галоген ва бошқалар) таксимланган. Булар — кутбсиз ва кутбли молекулалар. Кутбли молекулани диполли ёки диполь деб ҳам аталади.

Икки атомли диполь атомларининг бирида ортикча манфий, иккинчисиди худди шундай мусбат зарядлар бўлади. Нативий заряд албатта нолга тенгдир. Кўп атомли молекулаларда ортикча мусбат ва манфий зарядли соҳалар мавжуд бўлади. Аммо бу ерда ҳам зарядларнинг иккита марказини кўз олдимизга келтиришимиз мумкин.

Заряднинг q зарядлар орасидаги масофага l кўпайтмасини диполь momenti μ дейлади:

$$\mu = ql \quad (XXVII.1)$$

Диполь momentига манфий заряддан мусбат зарядга йўналган вектор сифатида қараш керак (кимёда одатда тесқари йўналиш қабул қилинади). Агар молекула кўп атомлардан ташкил топган бўлса, унинг диполь momenti вектор сумма сифатида аникланади:

$$\vec{\mu}_0 = \sum q_i l_i$$

Кутбсиз молекулани электр. майдонига жойлаштирилганда зарядларнинг бир-бирига нисбатан силжиши содир бўлади, бу эса индуктив диполь momentини μ яратади. Узининг хусусий диполь momentининг мавжудлиги сабабли, кутбли молекула майдон йўналиши ориентацияланишига интилади, бунинг устига унда, худди кутбсиз молекуладаги каби, индуктив момент ҳам пайдо бўлади. Молекула кутбланишининг маъноси мана шундайдир. Молекуланинг кутбланиши хоссасини кутбланишининг микдорий тавсифини кутбланувчанлик дейилади.

Электр майдонининг таъсири шу майдон кучланганлигига E_0 пропорционал бўлган кутбланишни келтириб чиқаради.

Кутбланувчанлик α молекуланинг табиатига боғлиқ бўлган пропорционаллик коэффициентидир. Аммо модданинг ичидаги кучланганлик E майдон кучланганлигидан E_0 фарқ қилади, чунки модданинг ичида $E_{ички}$ кучлаганликка тенг бўлган қарма-қарши йўналишли майдон пайдо бўлади, шунинг учун $E = E_0 - E_{ички}$ μE кўпайтма энергиянинг ўлчов бирлигига эга (μE — скаляр катталик). Бу катталик молекуланинг кутбланишига сарфланган энергияни тавсифлайди.

Умумий ҳолда бир моль молекуланинг 1 см^3 моддадаги тулик кутбланиши электронларнинг $\alpha_{э} E$, атом ядроларининг $\alpha_{я} E$ кутбланишидан ва ориентацияланиш кутбланишидан $\mu_0^2 E / 3kT$ иборат бўлади.

$$\bar{P} = [N_A (\alpha_{э} + \alpha_{я} + \mu_0^2 / 3kT) E] / V \quad (XXVII.2)$$

бу ерда $\mu_0^2 / 3kT$ — ориентацион кутбланувчанлик коэффициенти, қолган кутбланувчанлик коэффициентлари очик кўринишда ёзилмаган: $\alpha_{э}$ ва $\alpha_{я}$; N_A — Авогадро сони; V — моль ҳажми; k — Больцман доимийси (N_A / R). Кутбланувчанлик см^3 да ифодаланади, шунинг учун (XXVII.2) тенгламанинг ўнг тарафига 1 см даги ҳамма диполь моментларининг суммаси сифатида қараш мумкин ($P \equiv \bar{P}$, бундан кейин вектор белгисини тушириб қолдирамиз).

P ни ҳисоблаш мураккаб бўлиб, қуйидаги топилган:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} M / \rho = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_{э} + \alpha_{я} + \mu_0^2 / 3kT)$$

бу ерда ϵ — нисбий диэлектрик сингдирувчанлик; M — молекуляр масса, г; ρ — модданинг зичлиги, $\text{г}/\text{см}^3$; $V = M / \rho$ — моль ҳажми.

Нисбий диэлектрик сингдирувчанлиги ϵ бўлган мухитда q_1 ва q_2 зарядлар орасидаги ўзаро кулон таъсирининг энергияси $A = - q_1 q_2 / 4\pi \epsilon \epsilon_0 l$ га тенг (ϵ_0 — бўшликнинг диэлектрик сингдирувчанлиги; бўшликда $\epsilon = 1$). Зарядларнинг диэлектрик сингдиртирилиши энергияси бўшликка нисбатан марта камайиши камайишининг киймати кўрсатади. Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг киймати кўрсатади. Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг киймати кўрсатади. Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг киймати кўрсатади.

Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг киймати кўрсатади. Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг киймати кўрсатади. Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг киймати кўрсатади.

Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг киймати кўрсатади. Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг киймати кўрсатади. Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг киймати кўрсатади.

бузилади. Электрон кутбланиш хароратга боғлиқ бўлмайди, чунки электронларнинг силжиши шунчалик тез содир бўладики, бунда молекуланинг майдон йўналишига нисбатан қандай жойлашишидан катъи назар, қайта кутбланиш содир бўлиб улгуради. Молекуланинг тузилишини бузиш катта энергия талаб қилгани сабабли, атом кутбланувчанлик хароратга деярли боғлиқ бўлмайди. Юкоридаги фикрлардан $\alpha_{эл} + \alpha_{ат} = \alpha = \text{const}$ дейиш мумкин.

Кутбланиш ташки майдоннинг частотасига ҳам боғлиқ. Агар $\nu \sim 10$ Гц (тўлқин узунлиги $\lambda \sim 1$ см) бўлса, кутбли молекулалар ориентацияланишга улгурмайди ва $P_{ор}$ йўқолади, частота 10^{13} Гц га ($\lambda \sim 10^{-4}$ см) етганда ва ундан юкори бўлганда $P_{ат}$ йўқолади ва фақат $P_{эл}$ қолади.

Кутбланиш учун қуйидаги тенгламаларни оламыз:
Ўзгармас электр майдони учун Дебай тенгласи —

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha + \mu_0^2 / 3kT). \quad (\text{XXVII.4})$$

Клаузиус — Мосотти тенгласи (кутбсиз молекулалар учун тўғри) —

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha. \quad (\text{XXVII.5})$$

юкори частотага эга бўлган ўзгарувчан майдон учун Лоренц — Лорентц тенгласи —

$$R = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] \cdot M / \rho. \quad (\text{XXVII.6})$$

бу тенгламани Максвеллнинг $\epsilon = n^2$ муносабатини ҳисобга олган ҳолда чиқарилган (n_∞ — чексиз узунликдаги тўлқинларнинг синдириш кўрсаткичи).

R катталики моляр рефракция деб аталади.

$f(\epsilon) = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$ функцияси $\epsilon > 50$ бўлганда бирга яқинлашади. Бу $\epsilon > 50$ бўлган суюқликлар учун моляр хажм V тўлиқ кутбланишга яқинлигини билдиради. $f(n^2) = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$ функция одатда 0,25—0,50 ораликда бўлади; демак моляр рефракция (0,25—0,50) V ни ташкил қилади.

XXVII. 2. МОЛЯР РЕФРАКЦИЯ

Кўзга кўринувчан ёруғлик частоталарида 10^{15} Гц ($\lambda = 450$ —750 нм) фақат электрон кутбланиш $P_{эл}$ кузатилади. Бу кутбланиш ҳам кутбсиз, ҳам кутбли молекулалар учун α ни ҳисоблашга имконият беради.

Молекуланинг рефракцияси алоҳида ионлар, атомлар ёки молекулага кирувчи боғлар рефракцияларининг йиғиндисига тахминан тенг бўлиши тажрибада кўрсатилган. Рефракциянинг бу

хоссасини (аддитивлиги) электронларнинг молекуладаги силжиш (рефракция асосан шундай силжиш билан белгиланади) атом группаларининг қандай молекулалар таркибига киришидан деярли боғланмаганлиги билан тушунтирса бўлади. Бундан ташқари, электронларнинг силжиши хароратнинг ўзгаришига ва агрегат ҳолатига ҳам деярли боғлиқ эмас. Шунинг учун рефракциянинг аддитивлиги алоҳида атомлар, ионлар ёки боғларнинг рефракциялари ёрдамида (XXI илова) молекуланинг рефракциясини тахминий ҳисоблашга ва уларнинг тузилиши хақидаги масалани ҳал қилишга имкон беради.

Бир хил эмпирик формулага эга бўлган, лекин турли тузилиш моддада рефракция фарқ қилишини қуйидаги жадвал кўрсатади:

Модда	Эмпирик формула	Структура формуласи	Атом ва группалар рефракцияларининг суммаси	Ҳисоблаб топилган рефракция
Ацетон	C_3H_6O	CH_3COCH_3	$(3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100) + 2,211$	16,065
Аллил спирти	C_3H_6O	$CH_2=CH-CH_2OH$	$(3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,1) + 1,525 + 1,733$	17,112
Пропиламин	C_3H_9N	$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$	$(3 \cdot 2,418 + 9 \cdot 1,1) + 2,322$	19,476
Триметиламин	C_3H_9N	$(CH_3)_3N$	$(3 \cdot 2,418 + 9 \cdot 1,1) + 2,840$	19,994

Демак, олинган модданинг рефракциясини тажрибада аниқлаб ва уни ҳисобланган рефракция билан таққослаб, бу модда қандай тузилишга эга эканлигини топиш мумкин.

Кутбсиз моддаларнинг синдириш кўрсаткичи частотага ҳам боғланган ва шунинг учун (XXVII.6) тенглама ҳамма частоталарда тўғридир. Масалан, бензол синдириш кўрсаткичининг квадрати $n^2 = 2,29$ (тўлқин узунлиги 589,3 нм) бўлган ҳолда, $\epsilon = 2,27$ га тенг. Шунинг учун рефракцияни тахминий аниқлаш учун кўзга кўринувчан нурлар спектридаги синдириш кўрсаткичидан фойдаланса бўлади. Аниқ ўлчашларда Коши тенгласи бўйича экстраполяция қилиш лозим.

$$n_\lambda = n_\infty + a/\lambda^2,$$

бу ерда n_λ — тўлқин узунлиги λ бўлгандаги синдириш кўрсаткичи; a — эмпирик коэффициент.

Кутбли моддаларда $\epsilon > n^2$. Сув учун $n^2 = 1,78$ (589,3 нм тўлқин узунлигида), ϵ эса 78 га тенг. Бундан ташқари бу ҳолда Коши тенгласи бўйича n_λ ни бевосита экстраполяция қилиб бўлмайди, чунки кутбли моддаларнинг синдириш кўрсаткичи частотадан кўпинча аномал равишда ўзгаради.

Аммо одатда бундай экстраполяция қилиш учун зарурат

йўқдир, чунки кутбли ва кутбсиз моддаларнинг синдириш кўрсаткичини битта тўлқин узунлигидаги кўзга кўринувчи ёруғликда ўлчаганда рефракциянинг асосий хоссаси — унинг аддитивлиги — сақланиб қолади. Натрийнинг сарик чизиғи стандарт деб қабул қилинган (D билан белгиланади; тўлқин узунлиги $\lambda_D = 589,3$ нм). Маълумотномаларда ҳамма рақамлар худди шу тўлқин узунлиги учун келтирилган.

Шундай қилиб, моляр рефракцияни ($\text{см}^3/\text{моль}$) ҳисоблаш учун (XXVII.7) тенгламадан фойдаланилади, бунда n_∞ ўрнига n_D қўйилган:

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (\text{XXVII.7})$$

Одатда D индексини тушириб, (XXVII.7) тенглама (XXVII.6) кўринишида ёзилади.

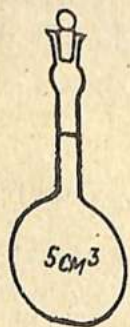
Амалда кўпроқ солиштира рефракция r ($\text{см}^3/\text{г}$), яъни 1 г модданинг рефракцияси қўлланилади:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (\text{XXVII.8})$$

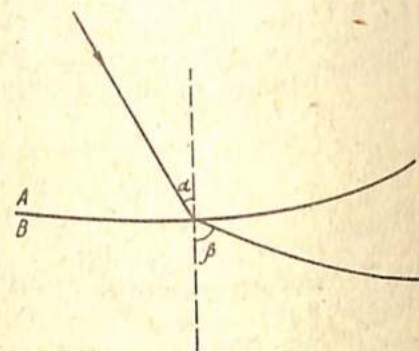
Моляр рефракция каби, аралашмаларнинг солиштира рефракцияси ҳам аддитивдир: аралашманинг рефракцияси шу аралашмани ташкил қилган моддаларнинг солиштира рефракциялари суммасининг модданинг масса қисмига кўпайтмасига тенг. Бундан кўпинча эритмаларнинг концентрацияларини аниқлашда фойдаланилади.

XXVII. 3. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ СУЮКЛИКНИНГ СОЛИШТИРМА (МОЛЯР) РЕФРАКЦИЯСИНИ ЎЛЧАШ

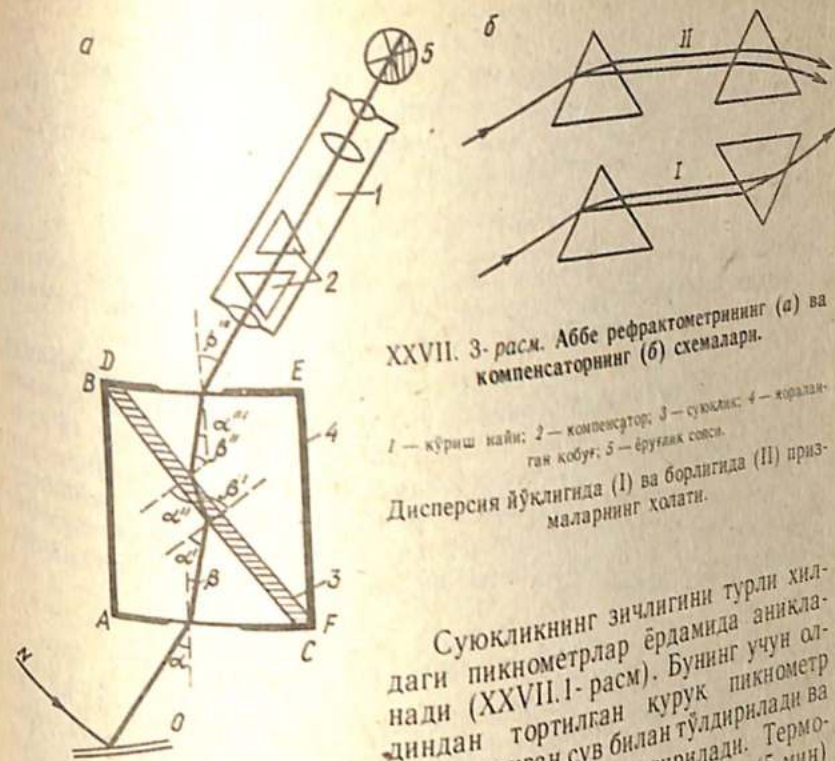
Солиштира (моляр) рефракцияни аниқлаш учун текширилатган моддаларнинг зичлигини ва синдириш кўрсаткичини топиш керак.



XXVII. 1-расм. Пикнометр.



XXVII. 2-расм. Нурнинг шиша (A) — суюклик (B) чегара сиртида синиши.



XXVII. 3-расм. Аббе рефрактометрининг (а) ва компенсаторнинг (б) схемалари.

1 — кўриш найи; 2 — компенсатор; 3 — суюклик; 4 — ҳоралашган кубуғ; 5 — ёруғлик соси.
Дисперсия йўқлигида (I) ва борлигида (II) призмаларнинг ҳолати.

Суюкликнинг зичлигини турли хилдаги пикнометрлар ёрдамида аниқланади (XXVII.1-расм). Бунинг учун олдиндан тортилган курук пикнометр дистилланган сув билан тўлдирилади ва термостатга жойлаштирилади. Термостатда ушлаб тургандан кейин (5 мин) пикнометрдаги сув сатхи белгисигача пикнометрдаги термостатдан чиқарилмайди. Агар сувнинг сатхи белгисидан юқорирок бўлиб қолса, унинг ортиқча миқдорини фильтр қоғоз билан сўриб олинади. Шундан сўнг пикнометр термостатдан чиқарилади, фильтр қоғоз билан тортлади ва 5—10 мин ўтгандан сўнг аналитик тарозида ҳам бажарилади. Худди шу амалларни текширилатган суюклик билан Суюкликнинг зичлигини ($\text{г}/\text{см}^3$) қийдаги тенгламадан топилади:

$$\rho = \frac{g_2 - g_0}{g_1 - g_0} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

бу ерда g_0 , g_1 ва g_2 — бўш пикнометрнинг, пикнометр билан сувнинг ва текширилатган суюкликнинг массалари, г ; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — термостат ҳароратидаги сувнинг зичлиги (XXII илова), $\text{г}/\text{см}^3$. Зичлик 3 марта аниқланади ёки бир вақтнинг ўзида бир неча пикнометрларда ўлчашлар олиб борилди ва вергулдан кейинги учинчи белгигача аниқликда ўрта арифметик қиймат олинади. Турли рефрактометрлар ёрдамида суюклик билан шиша орасидаги чегаравий бурчакни ўлчаш орқали синдириш кўрсаткичи аниқланади. Маълумки, ёруғлик тезлиги муҳитнинг зичлигига боғлиқ.

Мухит канчалик зич бўлса, унда ёруғликнинг таркалиш тезлиги шунчалик кичик бўлади. Турли зичликдаги мухитларнинг чегара сиртига нур тушганда ёруғликнинг тезлиги ўзгаради. Иккита A ва B мухитларнинг чегара сиртига нур тушаётган бўлсин (XXVII.2-расм), бунда A мухит (масалан, шиша) B мухитдан (суюклик) оптик жихатидан зичроқ. Унда:

$$\sin \alpha / \sin \beta = v_A / v_B = n_A / n_B$$

Бу ерда α — тушиш бурчаги; β — синиш бурчаги; v_A, v_B — A ва B мухитлардаги ёруғлик тезлиги; n_A, n_B — A ва B мухитларнинг хавога нисбатан синдириш кўрсаткичлари.

$v_A < v_B$ бўлгани учун, $\alpha < \beta$, α бурчак етарли даражада катталаштирилганида, β бурчак 90° га тенг бўлиб қолиши мумкин ва у ҳолда ёруғлик нури мухитларнинг чегара сирти бўйича сирпана бошлайди. α бурчакни янада катталаштирилганда нур B мухитдан қайтади. Бу ходиса *тўлиқ ички қайтиш* дейилади, у содир бўладиган тушиш бурчаги эса, чегаравий тушиш бурчаги деб аталади. Агар бурчак $\beta = 90^\circ$ ва $\sin \beta = 1$ бўлса, суюкликнинг синдириш кўрсаткичи:

$$n_B = n_A \sin \beta / \sin \alpha_{\text{чег.}} = n_A \sin 90^\circ / \sin \alpha_{\text{чег.}} = n_A / \sin \alpha_{\text{чег.}}$$

Синдириш кўрсаткичларни аниқлаш учун кўпинча Аббе ёки Пульфрих рефрактометрлари ишлатилади. Аббе рефрактометрининг тузилиши XXVII.3, а-расмда схематик равишда кўрсатилган. Рефрактометрнинг асосий қисмлари ABC ва DEF тўғри бурчакли иккита призмалардан ва чегаравий тушиш бурчагини аниқлайдиган 1-кўриш найдан иборатдир. Кўриш найига 2-компенсатор жойлаштирилган бўлиб, у спектр ҳосил бўлишининг олдини олади. Призмалар шундай тузилганки, уларнинг орасида очик жой бўлиб, унга 3-текширилаётган суюклик солинади.

Рефрактометрдаги нурларнинг йўлини N нур мисолида кузатиш мумкин. N нур O кўзгудан қайтиб, ABC призмадан, текширилаётган суюкликнинг юпка қаватидан — DEF призмадан ўтади ва кўриш найига боради. Призмалар орасидаги суюклик қавати юпка параллел, иккала призманинг синдириш кўрсаткичи эса бир хил бўлгани учун, N нурнинг ABC призманинг сиртига тушиш бурчаги (α) нурнинг DEF призмадан чиқиш бурчагига (β'') тенгдир. Бошқача айтганда, N нур призмалардан ва текширилаётган моддadan ўтиб, ўзининг йўналишини ўзгартирмайди.

α тушиш бурчаги кичрайиши билан текширилаётган модданинг сиртига тушаётган α' бурчаги ортади. Агар α' бурчак чегаравий тушиш бурчагига тенг бўлиб қолса, унда нур кўриш найига бориб тушмайди.

N нурнинг суюкликнинг юпка параллел қаватида тушиш бурчаги чегаравий қийматга жуда яқин дейлик. У ҳолда ABC призманинг киррасига N нурнинг тушиш бурчагига нисбатан кичик бурчак остида тушаётган нурлар тўлиқ ички қайтади ва кўриш найига тушмайди. Бундан ташқари «яхши бурчакларда»

тушувчи нурлар ҳам, агар улар M нурда чапда бўлса, кўриш найига тушмайди, чунки призма қораланган металл 4-қобикга эга бўлиб, унинг сиртини чегаралайди. Шу сабабларга кўра юқоридаги призма сиртининг чап қисми ёритилмайди ва кўриш найида биз 5 — ёруғлик соясининг чегарасини кўраемиз. Призма кўриш найига нисбатан айланганда ёруғлик соясининг чегараси силжийди. Агар у кўриш найи окулярининг крест шаклидаги чизиклари билан бирлашса, призмалар билан боғланган кўрсаткич шиша — суюклик чегарасидаги чегаравий бурчакни ёки бевосита текширилаётган суюкликнинг синдириш кўрсаткичини кўрсатади.

Синдириш кўрсаткичини ўлчаш учун электр лампочасидан ёки кундузги ёруғликдан фойдаланилади. Бу ҳолда ёруғлик дисперсияси содир бўлади ва ёруғлик соясининг чегарасида рангли спектрал йўғон чизиклар кузатилади, булар эса аниқ ўлчашга халақит беради. Бу ходисани йўқотиш учун найинг пастки қисмида иккита призмадан иборат компенсатор ўрнатилади (XXVII.3, б-расм). Призмаларнинг бири (чапдагиси) силжймайди, иккинчиси силжидиган призмадан чиқаётган нур йўналишининг атрофида айлана олади. Айланаётганда дисперсия нолдан (XXVII.3, б, I расм) ҳар бир призмаларнинг иккиламчи дисперсиясигача (XXVII.3, б, II расм) ўзгаради. Демак, призмаларнинг қандайдир ҳолатида кўриш найида ёруғлик соясининг кескин чегараси пайдо бўлади, бунда Аббе рефрактометри шундай созланганки, текширилаётган суюкликнинг натрий сарик чизиги учун синдириш кўрсаткичини беради.

Ўлчашларда шакарнинг сувли эритмаларининг концентрацияларини аниқлашга мўлжалланган рефрактометр (сахариметр) дан фойдаланиш мумкин. Бу рефрактометр ўлчаш рефрактометрининг силжимаслиги билан, ёруғлик соясининг шкаласига ўтказилиб юборилари ва унда ҳаракатланиши билан фаркланади. Ўлчашда кўрсаткич (крест ёки бут) билан ёруғлик соясининг чегарасини бирлаштирилади ва синдириш кўрсаткичи ҳисоблаб олинади. Рефрактометр шкаласидаги кўрсатилган кўрсаткичларнинг ёнида шакарнинг масса фозлари кўрсатилган бўлади.

Пульфрих рефрактометрида суюкликнинг кюветага суюклик рефрактометр призмасига ёпиштирилган кюветага жойлаштирилади. Аббе рефрактометрида суюкликнинг бир неча томчи иккита призма оралигига киртилади. Бунинг учун юқоридаги призма кўтариб, бир неча марта иккала призманинг сиртини текширилади, бир неча марта иккала призма ва ниҳоят курук пахта ёрдамида эҳтиётлик билан артилади. Сўнгра юқоридаги призма ёрдамида суюклик билан артилади. Сўнгра юқоридаги призма туширилади ва призмалар орасидаги ёнлама тешик орқали пипетка ёрдамида текширилаётган суюкликдан бир неча томчи киртилади. Кейин призмани айлантириб ёруғлик соясининг чегарасини окулярининг крест шаклидаги рангли чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади.

Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади.

ўлчашлар ўтказиб, уларнинг ўртачасини олиш зарур. Топилган синдириш кўрсаткичлари ва зичлик бўйича суюқ модданинг солиштирма (моляр) рефракцияси ҳисобланади $[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]$ кийматларни XXIII иловадан қаранг].

Эритма ва ундаги компонентларнинг солиштирма рефракциялари бўйича эритманинг таркибини аниқлаш

Тоза моддаларнинг ва эритманинг солиштирма рефракцияларини r_1 , r_2 ва $r_{1,2}$ лар орқали белгилаб,

$$r_{1,2} = \omega r_1 + (1 - \omega) r_2 \quad (\text{XXVII.10})$$

тенгламани ёзиш мумкин, бу ерда ω — биринчи модданинг масса қисми.

Эритманинг солиштирма рефракцияси (XXVII.8) тенгламадан аниқланади. Аралашма компонентларининг солиштирма рефракцияларини атомлар ва боғлар рефракцияларининг инкрементлари ёрдамида ҳисоблаш мумкин (XXI илова).

Эритманинг таркиби (XXVII.10) тенглама бўйича ҳисобланади.

Органик модданинг тахминий структура формуласини аниқлаш

Органик суюқликнинг солиштирма рефракциясини юқорида ёзилганидек аниқлагандан кейин, модданинг моляр массаси ва унинг масса процентларида ифодаланган элементар таркиби бўйича модданинг эмпирик формуласини топиш лозим ва тахмин қилинган структураларни тасвирлаш керак. Сўнгра моляр рефракциянинг ҳисобланган кийматларини тажрибада топилган катталик билан солиштириш асосида, текшириладиган суюқликнинг энг кўп эҳтимолликка эга бўлган структура формуласи танлаб олинади.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Рефракцияни топишдаги хатоликни I бобдан қаранг. Эритмаларнинг концентрациясини аниқлаш хатоси қуйидагига тенг бўлади:

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = \frac{\Delta r_{1,2} + \Delta r_2}{r_{1,2} - r_2} + \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{r_1 - r_2}$$

бу ерда $\Delta r_{1,2}$, Δr_1 , Δr_2 — эритманинг ва тоза моддаларнинг солиштирма рефракцияларини ўлчашдаги абсолют хатолар.

$r_{1,2}$ ва r_2 кийматлар бир-бирига яқин бўлганда, бу хатонинг кескин ортиши формуладан келиб чиқади: эритманинг концентрацияси камайиши билан ўлчашнинг хатоси жуда ортиб кетади.

Топшириқлар

1. Аралашма компонентларининг солиштирма рефракциялари бўйича аралашманинг солиштирма рефракциясини ва унинг таркибини аниқланг.

2. Эритмадаги электролитнинг солиштирма рефракциясини аниқланг.

1. Органик суюқликнинг моляр рефракциясини аниқланг ва тоза катталикни ҳисобланган катталик билан солиштиринг.
2. Органик суюқликнинг тузилишини аниқланг.

Ҳисобот намунаси

Ўлчаш харорати °C
 Ўлчаш °C даги зичлиги г/см³
 Аниқлаш:
 Нуруқ пикнометрнинг массаси g_0 , г
 Пикнометрнинг сув билан биргаликда оғирлиги g_1 , г: 1
 2
 3
 Уртачаси
 Эритма билан биргаликдаги оғирлиги g_2 , г: 1
 2
 3
 Уртачаси
 Моляр рефракция r , см³/г
 Моляр кўрсаткичи n ни аниқлаш: 1
 2
 3
 Уртачаси
 Солиштирма рефракция r , см³/г
 Аралашма компонентларининг солиштирма рефракцияларини ҳисоблаш
 Аралашманинг таркиби
 Тахминий баҳолаш

XXVII. 4. МАШҚЛАР

1. 30 % бензол ва 70 % нитробензолдан иборат аралашманинг солиштирма рефракциясини ҳисобланг ($t = 20^\circ\text{C}$;
 $n_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,8790$ ва $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 1,2033$ г/см³; $n_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1,5011$ ва $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 1,5524$).

Ж а в о б: 0,287 см³/г.

2. Агар $n = 1,3528$; $\rho = 0,7135$ г/см³; $t = 20^\circ\text{C}$ бўлса, C_4H_{10} эмпирик формулага бўлган модданинг мумкин бўлган тузилишини аниқланг.
 3. Агар куйидагилар маълум бўлса, хлороформнинг тетрахлорметан билан аралашмадаги процент миқдорини топинг: $r_{1,2} = 0,175$ см³/г; $\rho_{\text{CHCl}_3} = 1,489$ ва $\rho_{\text{CCl}_4} = 1,5939$ г/см³; $n_{\text{CHCl}_3} = 1,4456$ ва $n_{\text{CCl}_4} = 1,4603$; $t = 20^\circ\text{C}$

Ж а в о б: 44%

4. Рефракциянинг аддитивлигига асосланиб, n — нитроанилин, дифениламин, антрацен, тринитротолуолларнинг солиштирма рефракциясини ҳисоб-

XXVIII боб. ДИПОЛЬ МОМЕНТЛАРИ

XXVIII. 1. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ХУСУСИЙ ДИПОЛЬ МОМЕНТИ

Доимий диполь моменти — кутбли молекуланинг асосий тавсифларидан биридир. Таърифга кўра (XXVII.1-бўлимга қаранг), диполь моменти (ДМ) q заряд билан қарама-қарши зарядлар орасидаги l масофанинг вектор кўпайтмасига $\mu = ql$ тенг. Вектор манфий заряддан мусбатга томон йўналган. Агар молекула кўп атомлардан таркиб топган бўлса, унда ДМ вектор суммаси $\mu_0 = \sum q_i l_i$ га тенг бўлади. Молекуладаги зарядлар суммаси нолга тенг бўлгани учун, ДМ векторнинг суммасини ҳисоблаётгандаги координаталар бошини танлашдан боғлиқ эмас.

Физикада ДМ ни Дебай ($1\text{Д} = 10^{-18}$ СГСЭ·см бирлиги) бирликларида ифодалаш қабул қилинган. Кўпгина мавжуд маълумотномаларда шу бирликлардан фойдаланилади. СИ бирликларида ДМ Кл·м орқали ифодаланади; шунга мос равишда: $1\text{Д} = (10^{-18} \text{ СГСЭ бирлиги}) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}) \cdot (10^{-2} \text{ м/см}) / (4,8 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЭ бирлиги}) = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл·м}$.

Кутбли молекулаларни ўрганиш ҳар бир боғни ўзининг моменти билан тавсифлаш мумкинлигини кўрсатади. Бунга мос равишда мураккаб молекуланинг диполь моменти боғ моментларининг суммаси сифатида топилиши мумкин. Текшириляётган модданинг турли мумкин бўлган тузилишлари учун ҳисоблаб топилган диполь моментларини тажрибада топилган ДМ лари билан солиштириб, мураккаб молекулаларнинг тузилиши ҳақида ҳулоса қилиш мумкин. Масалан, CO_2 молекуласининг чизикли эканлиги, шу модданинг ДМ нолга тенглиги билан тасдиқланади. Аксинча, сув ДМ нинг нолдан фарқлиниши ($\mu_0 = 1,84 \text{ Д}$), H_2O молекуласининг тузилиши чизикли эмаслигидан далolat беради: ушбу молекуланинг тажрибада топилган ДМ ни ОН боғининг моменти билан солиштириш асосида топилган О—Н боғлари орасидаги бурчак $104,5^\circ$ ни ташкил қилади ва у бошқа усуллар ёрдамида олинган киймат билан мос келади.

Мураккаб органик молекулаларнинг диполь моментларини вектор схемаси бўйича ҳисоблаганда алоҳида боғларнинг моментларидан эмас, балки гуруҳий моментлардан фойдаланиш афзалдир, улар фенил (C_6H_5) ёки метил (CH_3) радикали билан боғланган у ёки бу атомлар группасини (ўрин олувчи) X тутган молекула ДМ нинг кийматини ва векторининг йўналишини тавсифлайди. Агар $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (ёки CH_3X) молекуласи диполининг мусбат кутби X группада (электрон — донор ўрин олувчилар — $\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{NH}_2$ ва бошқалар) бўлса, группавий диполь моментига «мусбат» белги берилади. Аксинча, манфий заряднинг марказлари бўлмиш группалар группа моментларининг кийматлари билан тавсифланади (электронакцептор ўрин олувчилар — $\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$ ва бошқалар).

Иккита X_1 ва X_2 группалар тутган молекулаларнинг ДМ лари куйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$\mu_0 = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \varphi)^{1/2}$$

(XXVIII.1)

Бу ерда μ_1 ва μ_2 — ўрин олувчиларнинг группавий моментлари; θ — ўрин олувчи группавий моментнинг вектори ва ўрин олувчининг кўшни углерод атоми билан ҳосил қилган боғининг йўналиши орасидаги бурчак; φ — $\text{C}-X_1$ ва $\text{C}-X_2$ ўрин олувчилар боғларининг йўналишлари орасидаги бурчак.

Молекуланинг асосий қисмига нисбатан ўзининг боғи симметрик бўлган группалар учун $\theta = 0$. Бензол ҳосилалари каторида φ бурчакнинг киймати ўрин олувчиларнинг ўзаро жойлашиши билан белгиланади ($60^\circ, 120^\circ$ ва 180° орто-, мета-, ва пара-ҳолатлар учун), алифатик каторда эса, бу бурчакнинг киймати углерод атомининг гибридланиш турига боғлиқ бўлади (масалан, метаннинг ҳосилалари учун бу бурчак $109,5^\circ$ га, яъни тетраэдрик молекулалардаги боғлар орасидаги бурчакнинг кийматига яқин). Айрим ўрин олувчилар группавий моментларининг кийматлари ва уларга мос келувчи θ бурчаклар XXIV иловада келтирилган. Вектор схемаси бўйича диполь моментларини ҳисоблашга мисоллар:

1. m — Анизидин:

$$\mu_1 = 1,53 \text{ Д}; \quad \theta_1 = 48,5^\circ;$$

$$\mu_2 = 1,28 \text{ Д}; \quad \theta_2 = 72^\circ;$$

$$\varphi = 120^\circ;$$

$$\mu_0 = (1,53^2 + 1,28^2 + 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cos 48,5^\circ \cos 72^\circ \cos 120^\circ)^{1/2} = 1,89$$

$$\text{Д} = 6,61 \cdot 10^{-21} \text{ Кл·нм.}$$

2. n — Анизидин:

$$\mu_{\text{NH}_2} = 1,53 \text{ Д}; \quad \theta = 48,5^\circ;$$

$$\mu_{\text{OCH}_3} = 1,28 \text{ Д}; \quad \theta = 72^\circ;$$

$$\varphi = 180^\circ;$$

$$\mu_0 = (1,53^2 + 1,28^2 + 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cos 48,5^\circ \cos 72^\circ \cos 180^\circ)^{1/2} = (2,34 + 1,64 - 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cdot 0,663 \cdot 0,309)^{1/2} = (3,98 - 0,80)^{1/2} = 1,78 \text{ Д} = 5,94 \cdot 10^{-21} \text{ Кл·нм.}$$

Тажрибада аниқланган киймати — $1,80 \text{ Д}$ ($6,00 \cdot 10^{-21} \text{ Кл·нм}$). Иккита бир хил симметрик ўрин олувчиларни тутган бензол ҳолида жуда содда ҳисоблаш тенгламалари келиб чиқади:

$$\mu_{\text{орто}} = \sqrt{3} \mu_x; \quad \mu_{\text{мета}} = \mu_x; \quad \mu_{\text{пара}} = 0.$$

Юқорида таъкидланганидек, ДМ ларни вектор схемаси бўйича ҳисоблашни тажрибавий аниқлаш билан биргаликда олиб бориш мураккаб молекулаларнинг тузилишини аниқлаш учун жуда аҳамиятли усулдир.

ДМ бир неча усулларда ўлчаниши мумкин. Ҳозирги вақтда иш-латилган усуллардан...

ган электромагнит майдони билан ўзаро таъсирини ўрганишга асосланган: Штарк, молекуляр дасталар; электрик резонанс; микротўлқин соҳасидаги диэлектрик йўқотишлар, шунингдек, инфракизил спектроскопия усуллари.

XXVIII. 2. ГАЗСИМОН МОДДАЛАРНИНГ ҲАРОРАТГА БОҒЛИК РАВИШДА ҚУТБЛАНИШИ БЎЙИЧА ДИПОЛЬ МОМЕНТИНИ АНИКЛАШ (ДЕБАЙНИНГ БИРИНЧИ УСУЛИ)

Дебай тенгламасини (XXVII.4) қуйидаги

$$P = A + B/T \quad (XXVIII.2)$$

кўринишда келтириш мумкин, бу ерда

$$A = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha; \quad B = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_0^2}{3k}$$

Ординаталар ўқига газсимон модданинг турли ҳароратлардаги тўлик қутбланишининг кийматларини, абсциссалар ўқига $1/T$ ни кўйиб, тўғри чизикни оламиз (XXVIII.1-расм), унинг бурчак коэффициентини B га тенг бўлади. T_1 ва T_2 ҳароратлардаги иккита P_1 ва P_2 кийматлар бўйича B ни аналитик равишда ҳисоблаш мумкин:

$$B = \frac{\Delta P}{\Delta(1/T)} = \frac{(P_1 - P_2)T_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (XXVIII.3)$$

Шундай қилиб, модданинг диэлектрик сингдирувчанлигини ва зичлигини бир неча ҳароратларда ўлчаб, B ни аниқлаш ва қуйидаги тенглама бўйича диполь моментини ҳисоблаш мумкин:

$$\mu_0 = \sqrt{9Bk/4\pi N_A} \quad (XXVIII.4)$$

Бу тенгламага доимийларнинг кийматларини қўйиб, $\mu_0 = 0,0128 \sqrt{B \cdot 10^{-18}}$ эл. ст. бирлик \cdot см $= 0,0128 \sqrt{B}$, $D = 4,27 \cdot 10^{-23} \sqrt{B}$, Кл \cdot нм оламиз.

Диполь моментларини аниқлашнинг изоҳланган усулини фақат газларга қўллаш мумкин, чунки Дебай тенгламасини келтириб чиқараётганда электр майдони бўлмаган ҳолда молекулалар хаотик равишда ориентациялашган деб тахминланган.

XXVIII. 3. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМАЛАРДА ДИПОЛЬ МОМЕНТЛАРИНИ АНИКЛАШ (ДЕБАЙНИНГ ИККИНЧИ УСУЛИ)

Эритмаларда мавжуд бўлган молекулаларо ўзаро таъсирлар эритилган модда заррачаларининг жойлашишида қандайдир тартиб пайдо бўлишига олиб келади. Шунинг учун Дебай назариясидаги заррачаларнинг хаотик тақсимланиши ҳақидаги тахминни эритмаларга қўллаб бўлмайди. Аммо бу ҳолда диполь моментларини ўлчаётганда қониқарли натижалар олиш мумкин. Бунинг учун эритилган модда қутбланишининг тажрибавий кийматларини чексиз суюлтирилган эритмага экстраполяция қилинади, чунки бунда текширилаётган модда молекулаларининг бир-бири билан ўзаро таъсири йўқотилади. Бундай аниқлашда эритувчилар сифатида қутбсиз суюқликлар — бензол, гексан, CCl_4 ва бошқалар ишлатилади.

Эритма қутбланишининг аддитивлиги туфайли

$$P = X_1 P_1 + X_2 P_2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_1 X_1 + M_2 X_2}{\rho} \quad (XXVIII.5)$$

бу ерда P_1 , P_2 — қутбланишлар; X_1 , X_2 — моляр кисмлар; M_1 , M_2 — эритувчининг ва эриган модданинг моляр массалари. $X_1 = 1 - X_2$ муносабатни қўйиб, эриган модданинг қутбланишини оламиз:

$$P_2 = \frac{P - P_1}{X_2} + P_1 \quad (XXVIII.6)$$

Эритма ва эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлигини ва уларнинг зичликларини ўлчаб, P ва P_1 лар ҳисобланади. Эритилган модданинг киритилиши билан эритувчининг қутбланиши ўзгармайди деб ҳисоблаб (бу ерда қандайдир ноаниқликка йўл қўйилади), X_2 га тенг моляр қисмдаги кидирилаётган қутбланиш P_2 топилади. Эритилган модда турли моляр қисмларда амалга эритмалар учун бундай ўлчашлар ва ҳисобларнинг $0,001 \leq X_2 \leq 0,1$ соҳасидаги 4—6 эритмалари олинади. Олинган тажрибавий натижаларни чексиз суюлтиришга экстраполяция оширилади. Одатда текшириш учун концентрацияларнинг ўзаро таъсири туфайли келиб чиқадиган хатоликлардан холи бўлган $P_{2\infty}$ қутбланиш топилади.

$P_{2\infty}$ нинг топилган киймати ёрдамида диполь моментини куйидагича аниқланади. (XXVIII.2) тенгламадаги биринчи қўшилувчи (A коэффициентини) деформацион қутбланишни ифодалайди, унга электрон $P_{эл}$ ва атом $P_{ат}$ қутбланишлар кирди. Атом қутбланиш электрон қутбланишга нисбатан жуда кичик, шунинг учун атом қутбланишни ҳисобга олмасдан қуйидагича ёзиш мумкин:

$$P_{2\infty} = P_{эл} + \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

Электрон кутбланишни рефракция билан алмаштириб, доимий катталикларнинг кийматларини кўриб, ДМ ни ҳисоблаш учун мўлжалланган тенгламани оламиз (Д ларда):

$$\mu_0 = 0,0128 \cdot \sqrt{(P_{2\infty} - R_D)T} \quad (\text{XXVIII.8})$$

Рефракцияни (R_D) XXVII бобда изоҳлангандек топилади ёки атом рефракцияларининг жадваллари бўйича ҳисобланади. Диполь моментларини бу усулда топиш аниқлиги нисбатан кичик, чунки бунда эритувчининг кутбланиш эффекти ва атом кутбланиш ҳисобга олинмайди.

Эритувчининг кутбланиши билан боғланган $P_{2\infty}$ ни топишдаги хато 10% гача етиши мумкин ва кўпинча у $P_{2\infty}$ нинг кийматини камайтиришга олиб келади. Шу туфайли $P_{ат}$ катталигини ҳисобга олмаслик аниқланаётган катталикка сезиларли хатолик киритмайди, чунки $P_{ат}$ эритувчининг кутбланиш эффекти киритаётган хатодан кичик ва қарама-қарши ишорага эга.

P_2 ни чексиз суюлтиришга экстраполяция қилиш сезиларли хатолик киритади, чунки бу катталикнинг эритилган модданинг моляр қисмига боғлиқлиги чизикли эмасдир. Шу туфайли ҳозирги вақтда диэлектрик синдирувчанлик айрим функцияларини ва зичликни чексиз суюлтиришга чизикли экстраполяция қилишга асосланган усуллар кенг тарқалди.

Бу турдаги энг яхши усул Гедестранд усули бўлиб, унинг асосида жуда суюлтирилган эритмаларнинг диэлектрик синдирувчанлик катталиги ва зичлигининг эритилган модданинг моляр қисмига чизикли боғлиқлиги ҳақидаги тахмин ётади:

$$\epsilon = \epsilon_1 + aX_2; \rho = \rho_1 + bX_2 \quad (\text{XXVIII.9})$$

бу ерда a ва b — тегишли тўғриларнинг бурчак коэффициентлари. (XXVIII.9) муносабатларни, шунингдек, тоза эритувчининг ва эритманинг кутбланиши учун ифодани (XXVIII.5) тенгламага қўйгандан ва олинган ифодани чексиз суюлтиришга аналитик равишда экстраполяция қилгандан кейин Гедестранд тенгламаси келиб чиқади:

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{M_1}{\rho_1} \frac{3a\epsilon_1 - \beta(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_1 + 2)}{(\epsilon_1 + 2)^2} \quad (\text{XXVIII.10})$$

бу ерда $\alpha = a/\epsilon_1$; $\beta = b/\rho_1$. Гедестранд тенгламаси иккита эритма учун олинган ϵ ва ρ кийматлар асосида ДМ ни ҳисоблаш учун зарур бўлган $P_{2\infty}$ кутбланишни аниқлашга имкон беради. Бунда ДМ ларни топиш аниқлиги ортади ва қатор эритмаларни тайёрлаш ҳамда текшириш каби кўп меҳнат талаб қилувчи ишлар қилинмайди.

XXVIII. 4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

График равишда чексиз суюлтиришга экстраполяциялашдан фойдаланиб, Дебайнинг иккинчи усули бўйича диполь моментини аниқлаш

Текширилаётган модданинг бензолдаги ёки бошқа кутбсиз эритувчидаги (гексан, CCl_4 ва бошқалар) эритмалари тайёрланади. Бунинг учун пипетка ёрдамида олдиндан тортилган қопқоқли қолбага эритувчининг керакли хажми қўйилади, қолба тортилади, эритган модданинг керакли микдори қўйилади ва яна тортилади.

Текширилаётган модданинг қатор эритмаларини X_2 нинг концентрациялари 0,001—0,100 чегараларида ётадиган мўлжал билан тайёрланади.

Эритилган модданинг тахминий микдори (XXVIII.11)

$$g_2 = g_1 M_2 X_2 / M_1 X_1$$

тенгламадан ҳисобланади, бу ерда g_1 , g_2 — массалар; X_1 , X_2 — моляр қисмлар; M_1 , M_2 — эритувчи ва эритган модданинг моляр массалари.

Одатда $g_1 = 20-30$ г олинади. Моляр қисмларнинг аниқ кийматлари g_1 ва g_2 тортилган микдорлар бўйича ҳисобланади. Эритилган модда қисмларининг келтириб чиқарилган кийматлари унинг берилган кийматларидан 5% дан кўпга фарк қилиши мумкин эмас.

Сўнгра тайёрланган эритмаларнинг диэлектрик синдирувчанлиги (361-бет) ва зичлиги (349-бет) аниқланади.

Нитробензолнинг 20°C даги диполь моментини ҳисоблаш намунаси

Бензолнинг моляр қисми, X_1	Нитробензолнинг моляр қисми, X_2	Эритмаларнинг зичлиги, ρ , г/см ³	Диэлектрик синдирувчанлик, ϵ	Синдириш қўрсаткичи, n_D	Рефракция, R_D
1,0000	0,0000	0,8740	2,27	—	—
0,9680	0,0320	0,8852	2,98	—	—
0,9290	0,0710	0,9013	3,86	—	—
0,8968	0,1032	0,9141	4,64	1,550	32,5
0,0000	1,0000	1,1990	36,9	—	—

$$I. P_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} = \frac{2,27 - 1}{2,27 + 2} \cdot \frac{78,11}{0,8740} = 26,6 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$II. P' = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} = \frac{2,98 - 1}{2,98 + 2} \times$$

$$\times \frac{0,968 \cdot 78,11 + 0,032 \cdot 123,1}{0,8852} = 35,7 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P'' = \frac{3,86 - 1}{3,86 + 2} \cdot \frac{0,929 \cdot 78,11 + 0,071 \cdot 123,1}{0,9013} = 44,0 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

$$P''' = \frac{4,64 - 1}{4,64 + 2} \cdot \frac{0,897 \cdot 78,11 + 0,103 \cdot 123,1}{0,9141} = 49,6 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

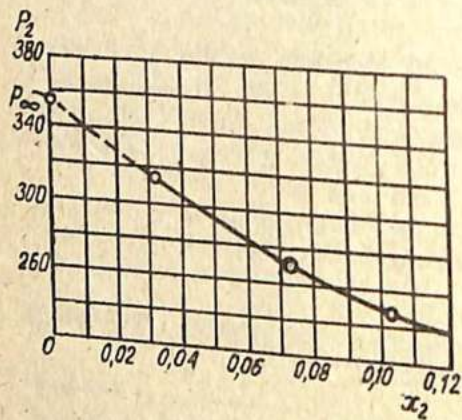
$$\text{III. } P'_2 = \frac{P - P_1}{X_2} + P_1 = \frac{35,7 - 26,6}{0,032} + 26,6 = 311 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P_2'' = \frac{44,0 - 26,6}{0,071} + 26,6 = 272 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P_2''' = \frac{49,6 - 26,6}{0,103} + 26,6 = 250 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

IV. P_2 ни нитробензолнинг моляр қисмига боғлиқлиги чексиз суюлтиришга экстраполяция қилинади ва $P_{2\infty} = 352 \text{ см}^3/\text{моль}$ топилади (XXVIII. 2-расм).

$$\mu_0 = 0,0128 \sqrt{(352 - 32,5) \cdot 298} = 3,9D = 1,30 \cdot 10^{-20} \text{ Кл} \cdot \text{нм.}$$



XXVIII. 2-расм. 25°C да нитробензол кутбланишининг унинг бензол эритмасидаги моляр қисмига боғлиқлиги.

Модданинг диполь моментини Дебайнинг иккинчи усули бўйича Гедестранд яқинлашишида аниқлаш.

Бу ерда ўрганилаётган модданинг кутбсиз эритувчидаги иккита эритмасини текшириш билан каноатланса бўлади.

Х₂ ≈ 0,05 ва 0,01 бўлган эритмаларни ~20 г микдордаги текширилаётган модданинг тортилган микдорини бензолнинг ёки бошқа кутбсиз эритувчининг маълум микдориде эритиш орқали тайёрланади. Ҳисоблар (XXVIII. 11) тенглама бўйича бажарилади.

Шундан сўнг бошланғич (ρ ва ϵ) ва суюлтирилган (ρ' ва ϵ') эритмаларнинг зичлиги ва диэлектрик сингдирувчанлиги ўлчанади.

Сўнгра Гедестранд тенгламасидаги α ва β коэффициентлар ҳисобланади:

$$\alpha = (\epsilon - \epsilon') / \epsilon_1 (X_2 - X'_2); \beta = (\rho - \rho') / \rho_1 (X_2 - X'_2) \quad (\text{XXVIII. 12})$$

(XXVIII. 10) тенглама бўйича чегаравий кутбланиш топилади. (XXVIII. 8) тенглама бўйича аддитив схемадан ҳисобланган ёки тажрибада топилган рефракциядан фойдаланиб, диполь моментининг катталиги ҳисобланади.

Диполь моментини ҳисоблаш намунаси. Олдинги мисолда берилган нитробензолнинг μ_0 ни аниқлагандаги қийматлардан фойдаланиб, жуда суюлтирилган эритмалар соҳаси билан чегараланиб:

X_2	P_{25°	ϵ_{25°	X_2	P_{25°	ϵ_{25°
0,0000	0,8740	2,27	0,0710	0,9013	3,86
0,0320	0,8852	2,98			

$$\alpha = \frac{3,86 - 2,98}{2,27(0,071 - 0,32)} = 9,94; \beta = \frac{0,9013 - 0,8852}{0,874(0,071 - 0,032)} = 0,4723.$$

Гедестранд тенгламасидан:

$$P_{2\infty} = \frac{2,27 - 1}{2,27 + 2} \cdot \frac{123,1}{0,874} + \frac{78,11}{0,874} \cdot \frac{3 \cdot 9,94 \cdot 2,27 - 0,4723 - (2,27 - 1) \cdot (2,27 + 2)}{(2,27 + 2)^2} =$$

$$= 41,89 + \frac{78,11}{0,874} \cdot \frac{65,13}{18,233} = 41,89 + 319,24 = 361,13 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

Кейинги ҳисоблар аввалги бўлимдагига ўхшаш бўлади:

$$\mu_0 = 0,0128 \sqrt{(361,13 - 32,5) \cdot 298} = 4,0D = 1,33 \cdot 10^{-20} \text{ Кл} \cdot \text{нм.}$$

Иккала усул ҳам бир-бирига мос келадиган натижаларга олиб келади.

Диэлектрик сингдирувчанликни ўлчаш

Эритмаларнинг диэлектрик сингдирувчанлигини ўлчаш учун ҳаво ёки диэлектрик сингдирувчанлиги маълум бўлган бошқа модда билан ва текширилаётган модда билан тўлдирилган конденсаторнинг сифмини аниқлаш керак. Физика курсидан маълум бўлишича, юпка ёки цилиндрсимон конденсаторнинг сифми

$$C = \epsilon S / 4\pi d$$

муносабат билан ифодаланади, бу ерда S — конденсатор деворларининг юзаси; d — улар орасидаги масофа; ϵ — конденсатор деворлари орасидаги фазани тўлдирган модданинг диэлектрик сингдирувчанлиги.

Шундай қилиб, конденсаторнинг сифми диэлектрик сингдирувчанликка пропорционалдир:

$$C_A / C_B = \epsilon_A / \epsilon_B$$

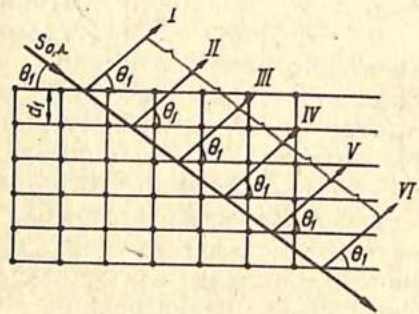
бу ерда A ва B индекслар иккита солиштирилаётган моддаларни белгилаш учун қўлланган.

Агар солиштирилаётган диэлектрикларнинг бири сифатида

(XXVIII. 14)

нурларнинг сирпаниш бурчаги (сирпаниш бурчаги кайтиш бурчагига 90° гача кўшимчадир, XXX.6- расмга қаранг).

Алоҳида кристаллда текисликларо d_1 масофага эга бўлган параллел атом текисликларининг маълум тўпламини танлаб оламиз. Бу тўпламга тўлқин узунлиги λ_1 бўлган монокроматик рентген нурларининг s_0 дастаси тушаётган бўлсин (XXX.6- расм). Биринчи тартибли дифракция фақат кайтган нурларнинг кўшни жуфтлари орасидаги йўлнинг фарқи ($2d_1 \sin \theta_1$) тўлқин узунлигига (λ_1) тенг бўлгандагина содир бўлади, бу эса маълум θ_1 сирпаниш бурчагига мос келади.



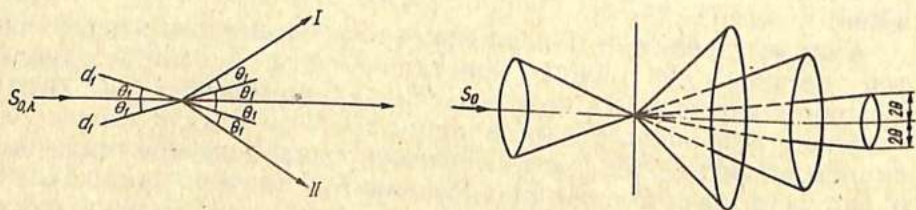
XXX. 6- расм. Рентген нурлари дифракцияси схемаси.

Иккинчи тартибли дифракция худди шу нурларнинг йўлидаги фарқ $2\lambda_1$ га тенг бўлганда содир бўлиши ўз-ўзидан кўриниб турибди, бу эса бошқа θ_2 сирпаниш бурчагига жавоб беради (йўлнинг фарқи $2d_1 \sin \theta_2$).

Поликристалл модда кўп сонли хаотик ориентацияланган кристаллчалардан ташкил топган. Агар нурлатилаётган ҳажмда бундай кристаллчалар 1 мм^3 да тахминан 10^9 бўлса, унда кристаллчаларнинг рентген нурларининг бирламчи дастасига нисбатан хоҳлаган ориентацияси амалга ошади.

Текисликларо масофа d_1 бўлган атом текисликларининг дастаси бирламчи рентген нурларининг дастасига (s_0) нисбатан θ_1 сирпаниш бурчагига жойлашган битта кристаллчани танлаб оламиз (XXX.7- расм). Унда худди шундай θ_1 бурчак остида (атом текисликларининг мажмуасига) дифракцион нур (I) пайдо бўлади.

Текисликларо масофа d_1 бўлган атом текисликларининг дастаси бирламчи рентген нурларининг дастасига (s_0) нисбатан θ_1 сирпаниш бурчагига жойлашган битта кристаллчани танлаб оламиз (XXX.7- расм). Унда худди шундай θ_1 бурчак остида (атом текисликларининг мажмуасига) дифракцион нур (I) пайдо бўлади.



XXX. 7- расм. Дифракция бурчаклари.

Расм бурчаги 4θ бўлган битта дифракцион конус ҳосил бўлишини кўрсатапти.

XXX. 8- расм. Дифракцион конуслар.

Худди шундай атом текисликларининг мажмуаси (d_1) рентген нурларининг бирламчи дастасига нисбатан аввалгидек θ_1 бурчак

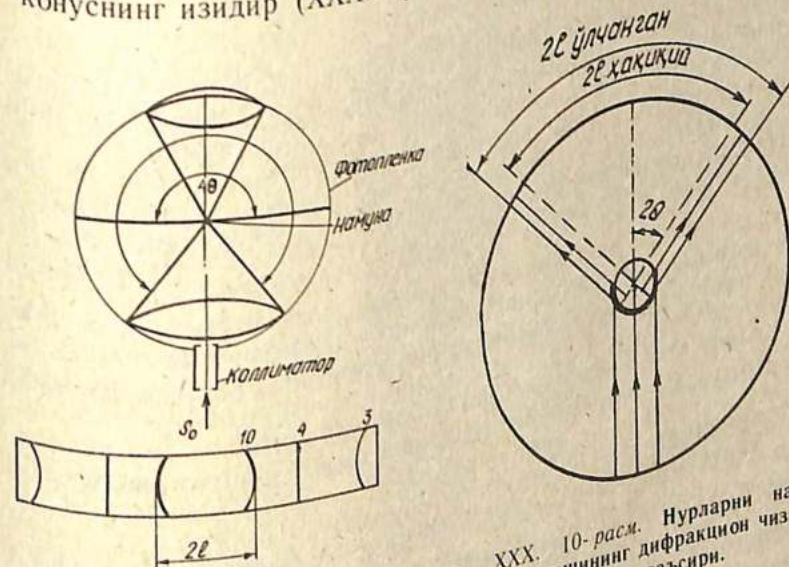
остида ориентацияланган иккинчи кристаллча учун иккинчи дифракцион нур II ни оламиз. I ва II нурлар дифракцион конуснинг иккита ҳосил килувчиларидир.

Текисликларо масофаси d_1 бўлган текисликлар мажмуасига худди шу θ_1 бурчак остида ориентацияланган ҳамма бошқа кристаллчалардан шу дифракцион конусни ҳосил килувчилар кристаллчалардан шу дифракцион нурлар пайдо бўлади. Крийбўйлаб жойлашган дифракцион нурлар пайдо бўлади. Кристаллчаларнинг чизикли ўлчамлари 1 мкм (1 мм^3 да 10^9 кристаллчалар) атрофида бўлганда айрим дифракцион нурлар (конусларни ҳосил килувчилар) бир-бирига шунчалик яқин жойлашадикки, конуснинг бутун сиртини тўлдиради, яъни конуснинг сирти узлуксиз бўлиб қолади. Конуснинг эриш бурчаги $4\theta_1$ га тенг (XXX.8- расм).

Дифракцион конусларнинг умумий сони тахминан $n_i m_i$ кўпайтмасига тенг (бу ерда n_i — дифракция турли тартибларининг сони; m_i — текисликларо масофаси d_i бўлган атом текисликлари мажмуаларининг сони).

Аммо Брэгг тенгламаси (XXX.2) n_i ва d_i кийматларнинг сонини кескин чегаралайди. Амалда 15—30 конуслар ҳосил бўлади.

Намунанинг атрофида цилиндрсимон сирт бўйлаб ўралган фотоплёнкада ёйлар системаси ҳосил бўлади. Марказий доғга нисбатан симметрик жойлашган ёйларнинг ҳар бир жуфти биргина конуснинг изидир (XXX.9- расм).



XXX. 9- расм. Рентгенограммани олиш схемаси ($4\theta_1 < 180^\circ$; $4\theta_2 = 180^\circ$; $4\theta_3 > 180^\circ$).

XXX. 10- расм. Нурларни намунада ютилишининг дифракцион чизикларининг ҳолатига таъсири.

Ёйлар орасидаги $2l$ масофа радианларда берилган 4θ бурчакни камраб аниқлайди. Бу масофа радианларда берилган 4θ бурчакни камраб олувчи ёйга мос келади (XXX.7- расмга қаранг).
 $4\theta = 2l/R = (360/2\pi R) 2l$ эканлиги ўз-ўзидан кўриниб ту-

рибди, бу ерда R — цилиндрсимон сиртнинг эгрилик радиуси, мм;
 $\theta = k \cdot 2l$ (бу ерда $k = 45(\pi R)$).

$$2R = 57,3 \text{ мм бўлганда } k = 0,5 \text{ ва}$$

$$\theta = 0,5 \cdot 2l = l. \quad (\text{XXX.3})$$

Бу тенглама θ марказий бурчак бўлганда, яъни намуна цилиндрсимон кассетанинг кок марказида ўрнатилганда, (XXX.2) га кирувчи θ_i ларни аниқлаш имкониятини беради.

Рентген нурлари нурлатилаётган модданинг бутун ҳажми билан таркатилади ва ютилади. Аммо текшириладиган намуна рентген нурларини шунчалик кўп ютиши мумкинки, амалда кайтаришда унинг ташқи сирти катнашади холос. Бунинг оқибатида ҳар қандай ютилишда рентгенограмма чизигининг ташқи чегараси факат намунанинг диаметрига боғлиқ бўлади.

Чизикларнинг ташқи чегаралари орасидаги масофалар ўлчанганида ютиш учун киритиладиган тузатма намунанинг диаметрига тенг $\Delta 2l = 2r$ ва $2l$ нинг ҳақиқий кийматлари қуйидагига тенг бўлади: $2l_{\text{ҳақ}} = 2l_{\text{ўлч}} - 2r$ (XXX.10-расм).

Бунга биноан:

$$\theta = 0,5 (2l_{\text{ўлч}} - 2r). \quad (\text{XXX.3a})$$

θ_i ларнинг тўпламини аниқлаб, нурланишнинг тўлқин узунлиги λ билган ҳолда, (XXX.2) тенглама ёрдамида d_i лар тўпламини n доимий кўпайтирувчи аниқлигига ҳисоблаш мумкин.

Одатда кукун усулда монохроматик нурланиш эмас, балки рентген найчаси аноди характеристик спектрининг бутун K -серияси ишлатилади. Бу серия асосан учта тўлқин узунлигидаги нурланишлар орқали ифодаланиши мумкин: $\lambda_{K_{\alpha_1}}, \lambda_{K_{\alpha_2}}, \lambda_{K_{\beta}}$. Шу туфайли рентгенограммада текисликлараро d_i масофали атом текисликларининг ҳар бир оиласи учун ёйларнинг уч жуфти пайдо бўлади. $\lambda_{K_{\alpha_1}}$ ва $\lambda_{K_{\alpha_2}}$ тўлқин узунликлари жуда яқин ва рентгенограмманинг уларга мос бўлган ёйлари тўлқин узунлиги $(\lambda_{K_{\alpha_1}} + \lambda_{K_{\alpha_2}})/2 = \lambda_{K_{\alpha}}$ бўлган нурланиш яратган битта чизик каби кабул қилинади.

$\lambda_{K_{\beta}}$ тўлқин узунлиги $\lambda_{K_{\alpha}}$ дан сезиларли фарқ қилади (XXX илова). $\lambda_{K_{\beta}} < \lambda_{K_{\alpha}}$ бўлгани учун, унга жавоб берувчи чизиклар рентгенограммада бирламчи дастага яқин жойлашади.

Рентгенограмманинг қайси чизиклари « K_{β} — суратга», қайсиликтери « K_{α} — суратга» тегишли эканлигини аниқлаш учун қуйидаги иккита муносабатдан фойдаланилади: $\lambda_{K_{\alpha}}/\lambda_{K_{\beta}} \approx 1,1$ ва $(I_{K_{\alpha_1}} + I_{K_{\alpha_2}})/I_{K_{\beta}} \approx 7,5$.

Ҳақиқатдан ҳам поликристаллнинг d_i текисликлараро масофали атом текисликларининг оиласи рентгенограммада θ_{i_2} ва θ_{i_1} бурчаклар остида икки жуфт чизикларни беради, бунда

$$\sin \theta_{i_2} = n\lambda_{K_{\alpha}}/2d_i \text{ ва } \sin \theta_{i_1} = n\lambda_{K_{\beta}}/2d_i$$

ва

$$\sin \theta_{i_2} / \sin \theta_{i_1} = \lambda_{K_{\alpha}} / \lambda_{K_{\beta}} \approx 1,1.$$

Агар рентгенограмма чизикларининг икки жуфти учун θ бурчак синусларининг нисбати 1,1 га тенг бўлса ва бирламчи дастага яқин жойлашган (кичикроқ θ бурчак остида) чизикнинг жадаллиги камроқ бўлса, у ҳолда чизик « K_{β} — суратга» тегишли бўлиши юқоридагилардан келиб чиқади. Буни d_i нинг нотўғри кийматларини олмаслик учун ҳисобга олиш маъқулдир.

Фазавий таркибни аниқлаш

Текшириладиган модданинг фазавий таркибини унга жавоб берувчи d_i лар тўпламини ва рентгенограмманинг мос келувчи чизикларининг жадалликларини эталон моддалар учун берилган рақамлар билан солиштириш орқали топилади. Эталон моддалар учун бу кийматлар аниқловчи маълумотномаларда йиғилган. Тажрибада топилган d_i тўпламини ва чизиклар жадалликларининг жадалдаги рақамлар билан мос келиши модданинг ва унинг модификациясининг тўғри аниқланганлигини алоҳида ҳусусиятлари хатолари ва текшириладиган моддаларнинг тажрибада олинган туфайли, аниқловчида берилган кийматлар тажрибада олинган кийматлари билан аниқ мос келмайди. Бу айниқса кўз билан (визуал) аниқланаётган интенсивликлар учун сезиларли бўлади. θ бурчак қанчалик катта бўлса, d_i нинг кийматлари шунчалик аниқ мос келади.

Биз XXVI — XXVIII иловаларда келтирилган аниқловчидан* фойдаланамиз. Ҳамма моддаларнинг аниқловчида бўлган учта энг жадал чизиклари учун тегишли d масофалари бу аниқловчининг қалитларига киритилган.

Намунанинг фазавий таркибини аниқлаш учун рентгенограммада учта энг интенсив чизиклар танланади, уларга мос келувчи текисликлараро d_i масофа ва I_i интенсивликлар белгиланади, улар аниқловчи қалитининг худди шу катталиклари билан солиштирилади. Сўнгра текшириш учун ҳамма тажрибавий текисликлараро масофалар тўпламини ва уларга жавоб берувчи интенсивликларни ушбу моддага тегишли бўлган катталикларнинг тўлиқ жадали билан солиштирилади.

*Аниқловчи икки қисмдан иборат бўлади: моддаларнинг қисқа характеристикаси келтирилган қалитдан ва ҳар бир модда учун берилган батафсил жадаллардан.

Моддани ва унинг модификациясини аниқлаб, элементар ячейканинг параметрларини аниқлашга киришилади, бу мустақил иш ҳисобланади.

Кубсимон сингонияли кристаллар учун дифракциянинг HKL индексларини ва a параметрини аниқлаш

(XXX.2) тенгламадан

$$T = d/n = \lambda/2\sin\theta \quad (XXX.2a)$$

эканлиги келиб чиқади.

Рентген нурларининг λ тўлқин узунликлари маълум (рентген найчаси анодининг материали билан аниқланади (XXV иловага қаранг), бурчаклар эса рентгенограмма бўйича ҳисобланиши мумкин. Текисликларро масофаларнинг дифракция тартибига n нисбати номаълум бўлиб қолаяпти.

Атом текисликларининг ориентациясини ва рентген нурлари дифракциясининг тартибини тавсифлайдиган дифракциянинг янги — HKL -индексларини қиритиш мумкин. Бу индексларни дифракция тартибини кристаллографик индексларнинг кийматига кўпайтириш орқали олинади:

$$H = nh; K = nk; L = nl. \quad (XXX.4)$$

Дифракция индексларини киритиб, (XXX.1) тенглама асосида

$$d = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}} \quad (XXX.5)$$

эканлигини топамиз (бу ерда d/n ўрнига d деб ёзамиз).

(XXX.5) ифодадаги d нинг кийматини (XXX.2) тенгламага кўйсак ва ўнг ва чап тарафларни квадратга оширсак кўйидагини оламиз:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2).$$

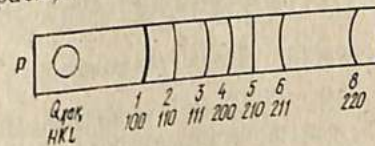
Шунга ўхшаш ифодани ҳар бир дифракцион конус учун ёзиш мумкин.

$\theta_i = H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$ деб белгилаб, ва $\sin^2\theta_i$ нисбатларни олиб, кўйидагини ҳосил қиламиз:

$$\sin^2\theta_1 : \sin^2\theta_2 : \sin^2\theta_3 : \sin^2\theta_i = Q_1 : Q_2 : Q_3 \dots \theta_i. \quad (XXX.6)$$

$\sin^2\theta_i$ нинг ва шунинг учун, θ_i нинг энг кичик кийматларига HKL нинг энг кичик кийматлари мос келади (a ва λ — ушбу модда ва ушбу рентгенограмма учун ўзгармас бўлади). HKL нинг бу энг кичик кийматлари панжаранинг ҳар бир тури учун аввалдан ҳисобланиши мумкин (XXX. 11-расм).

XXX. 11-расм. Кубсимон сингонияли кристалларнинг рентгенограммаларида чизикларнинг жойлашиш тартиби.



Ҳисобларнинг кўрсатишича, содда панжарада $H_iK_iL_i$ индекслар 100 га тенг, ҳажм бўйича марказлаштирилганда — 110 ва томон бўйлаб марказлаштирилганда — 111. Шунинг учун панжаранинг ҳар бир тури $\sin^2\theta_i$ нисбатларнинг хусусий сонли катори билан тавсифланади.

Бундай каторни ҳосил қилишда рентгенограмма дифракция суратидаги $\lambda_{\kappa\alpha}$ чизикларнинг ҳар бири учун $\sin^2\theta_i$ нинг биринчи чизикнинг $\sin^2\theta_i$ кийматига нисбати олинади. Бу нисбатлар туюлувчи кийматлар $Q_{\text{туй}}$ номини олган: $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1 = Q_{\text{туй}}$. (Ҳақиқий кийматлардан фарқли ўларок: $Q_{\text{хўқ}} = H^2 + K^2 + L^2$).

Содда панжара, P	Ҳажм бўйича марказлаштирилган панжара, I			Томон бўйича марказлаштирилган панжара, F		
	HKL	Q _{туй}	Q _{хўқ}	HKL	Q _{туй}	Q _{хўқ}
110	1	1	—	—	—	—
110	2	2	110	1	2	—
111	3	3	—	—	—	3
200	4	4	200	2	4	4
210	5	5	—	—	—	—
211	6	6	211	3	6	8
220	8	8	220	4	8	—
221 (300)	9	9	—	—	—	—
310	10	10	310	5	10	11
311	11	11	—	—	—	—
222	12	12	222	6	12	12
320	13	13	—	—	—	—
321	14	14	321	7	14	—
400	16	16	400	8	16	16

Шундай килиб куйидаги каторларни топамиз:

P — панжара учун 1:2:3:4:5:6:7:8:9:

J — панжара учун 1:2:3:4:5:6:7:8:9:

F — панжара учун 1:1,33:2,67:3,67:4:5,33 ёки шунга мос

равишда $\frac{3}{3} : \frac{4}{3} : \frac{8}{3}$ ва хоказо.

H_i K_i L_i ни аниқлагандан кейин, иложи борича катта бурчаклардаги рентгенограмманинг чизиклари бўйича панжаранинг параметрини топиш мумкин:

$$a = d_i \sqrt{Q_i}$$

Ўртача сингонияли кристалларнинг рентгенограммаларини индекслаш

Ўртача сингонияларга (XXX. 3-расмга қаранг) тетрагонал (II), гексагонал (III) ва ромбоэдрик (V) сингониялар тегишлидир. Бу сингония кристалларининг рентгенограммаларини индекслаш ни турли усулларда олиб бориш мумкин. Бу ерда биз Хелл эгрилари ёрдамида индекслашни кўриб чиқамиз.

Текисликлараро масофаларнинг a ва c структуравий доимийларига боғлиқлиги куйидаги тенгламалар орқали ифодаланади: тетрагонал сингония —

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (\text{XXX. 7})$$

гексагонал ва ромбоэдрик сингониялар —

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(H^2 + HK + K^2)}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (\text{XXX. 8})$$

Гексагонал сингонияда текисликларнинг ҳолатини аниқлаш учун тўртта координата ўқларидан иборат система қўлланилади, бунда ҳар бир текисликка тўртинчи J индекс қўшиб ёзилади, у учинчи ўринга қўйилади ($HKJL$). Текисликнинг фазодаги ҳолати учта сон билан аниқлангани учун, J индекслар HK индекслари орқали ифодаланади: $J = -(H + K)$, ишорани эса, индекснинг юқориқига ёзилади.

Мисол:

HKL	$HKJL$
011	01 $\bar{1}$ 1
111	11 $\bar{2}$ 1

Гексагонал сингонияли кристаллнинг рентгенограммасини индекслашни кўриб чиқамиз.

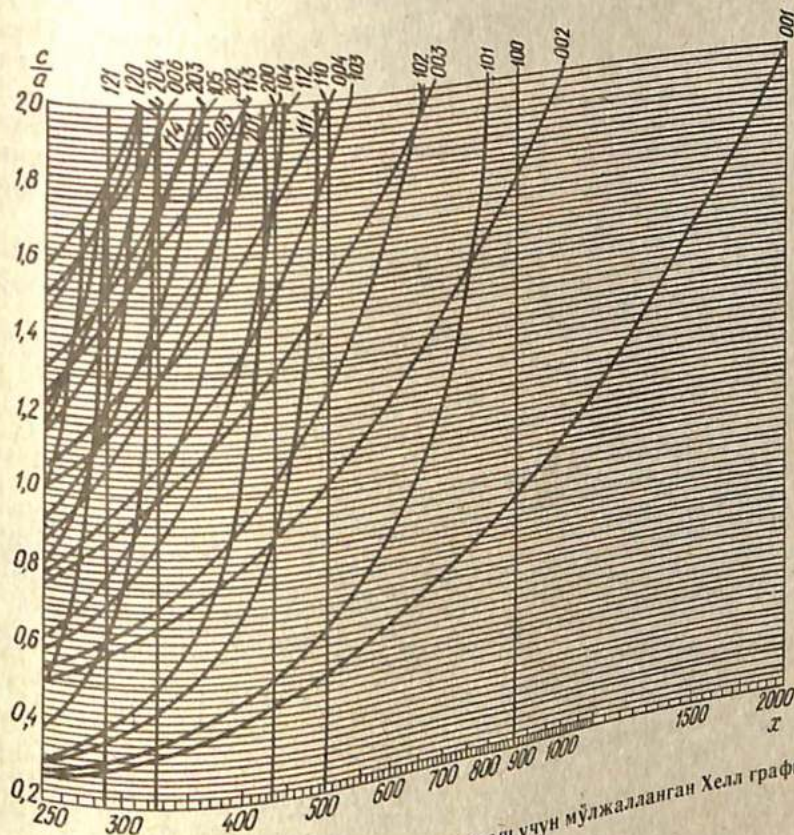
(XXX. 8) ифодани гексагонал сингония учун куйидаги кўри-

нишда кайта ёзамиз:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left[\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2}{(c/a)^2} \right]$$

Уни логарифмлаб, квадрат илдиздан чиқаргандан сўнг куйидагини оламиз:

$$\lg d = \lg a - \frac{1}{2} \lg \left[\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2}{(c/a)^2} \right]$$



XXX. 12-расм. Рентгенограммаларни индекслаш учун мўлжалланган Хелл графиги (гексагонал сингония).

Хелл графикларида (XXX. 12-расм) функциянинг бошланиши билан $\lg a$ нинг ҳисоби бирга олиб борилади. Ординаталар ўқи бўйлаб c/a , абсциссалар ўқи бўйлаб (тескари йўналишда) эса куйидаги кийматлар қўйилади:

$$x = \frac{1}{2} \lg \left[\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2}{(c/a)^2} \right]$$

Бунга биноан HKL нинг ҳамма комбинациялари учун эгриларнинг тўплами тузилади. Уларнинг ҳар бирига битта эгри — Хелл эгриси жавоб беради. HKL нинг айни комбинациясига жавоб берувчи d нинг логарифмлари X функцияни lga дан айриш натижасида ҳосил бўлади; шунинг учун графикда ушбу модданинг рентнограммасидан аниқланган d нинг логарифмларини HKL эгриларининг абсциссалар ўкига параллел тўғри чизик билан кесишган нуқталар бўйича топиш мумкин, бунда тўғри чизик ординатанинг бирон бир c/a қийматидан ўтказилади.

HKL индексларини аниқлаш учун, ҳисобланган қийматларни Хелл эгрилари тузилган масштабда коғозга туширилади (абсциссалар ўкидаги масштаб логарифмли бўлади). Сўнгра коғоз графикка шундай қўйиладики, бунда биринчи штрих (lga нинг энг катта қиймати) 001 индексли Хелл эгриси билан тўғри келсин. Кейин коғоз абсциссалар ўкига параллел равишда сурилади, бунда биринчи штрих токи c/a нинг бирон бир қийматида қолган штрихлар бошқа HKL ларга жавоб берувчи Хелл эгрилари билан кесишгунча 001 индексли эгрида қолсин. Шундан сўнгра эгрилар бўйича c/a ва HKL топилади.

Агар кесишиш кузатилмаса, биринчи штрих кейинги 100, 110 ва бошқа индексли эгрилар бўйича сурилади, уни графикдаги эгрилар билан кесишишига эришилади.

Тетрагонал сингония учун ҳам Хелл эгрилари шунга ўхшаш тузилган.

Элементар ячейканинг ўлчамларини аниқлаш

Тетрагонал (II) ва гексагонал (III) сингонияли кристаллардаги элементар ячейканинг ўлчамлари иккита параметр билан аниқланади: a ва c . Уларни аниқлаш учун рентнограмманинг OOL , HKO , HOO индексли чизиклари танлаб олинади ва квадрат боғланиш тенгламасидан, масалан, гексагонал сингония учун (XXX. 8) тенгламадан қуйидагилар топилади:

$$OOL \text{ индекслар учун } - 1/d^2 = L^2/c^2; c = Ld$$

$$HKO \text{ индекслар учун } - 1/d^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} \right)$$

$$a = \frac{2d \sqrt{H^2 + HK + K^2}}{\sqrt{3}}$$

$$HOO \text{ индекслар учун } - 1/d^2 = 4H^2/3a^2; a = 2dH/\sqrt{3}$$

Коғозда белгиланган штрихлар билан OOL , HOO ва HKO турдаги индекслар мос келмаса, a ва c доимийларни аниқлаш учун икки номаълумли иккита тенгламадан иборат системани ечиш керак бўлади.

Агар (XXX. 8) тенгламага қуйидаги белгилар киритилса: $H^2 + HK + K^2 = A$ ва $L^2 = B$, у ҳолда:

$$\text{биринчи чизик учун } \frac{1}{d_1^2} = \frac{4}{3} \frac{A_1}{a^2} + \frac{B_1}{c^2}$$

$$i \text{ — чизик учун } \frac{1}{d_i^2} = \frac{4}{3} \frac{A_i}{a^2} + \frac{B_i}{c^2}$$

ёзиш мумкин.

Ушбу тенгламалар системасини ечиб,

$$\frac{1}{a^2} = \frac{4}{3} \frac{B_i/d_i^2 - B_1/d_1^2}{A_1B_i - A_iB_1} \cdot \frac{1}{c^2} = \frac{A_1/d_1^2 - A_i/d_i^2}{A_1B_i - A_iB_1} \quad (XXX. 9)$$

тенгламаларни оламиз.

Тетрагонал сингония структурасининг доимийлари ҳам худди шундай ҳисобланади.

Элементар ячейкада рентген зичлики ва формула бирликларининг сонини аниқлаш

Рентген зичлик деб қуйидаги катталиқка айтилади:

$$\rho_{\text{рент}} = zM/vN_A = 1,66 \cdot 10^{-24} (zM/v)$$

бу ерда z — элементар ячейкадаги формула бирликларининг сони; N_A — Авогадро сони; M — модданинг моляр (атом) массаси; v — элементар ячейканинг ҳажми, $см^3$.

Турли сингониялар учун:

$$v_{\text{куб}} = a^3 \cdot 10^{-24}; v_{\text{тетр}} = a^2c \cdot 10^{-24}; v_{\text{гекс}} = (a^2c\sqrt{3}/2) \cdot 10^{-24}$$

Структураси бузилмаган моддалар учун рентген зичлик — $\rho_{\text{рент}}$ модданинг зичлиги — ρ билан мос келади. Агар панжарада дефектлар бўлса, бу зичликлар бир оз фарк қилади.

Агар ρ зичлик маълум бўлса, элементар ячейкадаги формула бирликларининг сонини ҳисоблаб топиш мумкин:

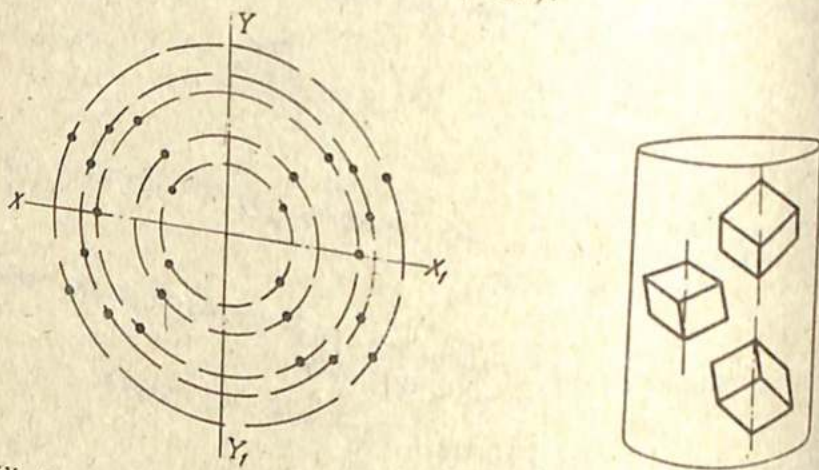
$$z = \rho v / 1,66 \cdot 10^{-24} M$$

Симлардаги текстура

Одатда поликристалл жинслар тартибсиз ориентациялашган майда кристаллчалардан иборат бўлади. Аммо қайта ишлаганда кристаллчаларнинг жойлашишида қандайдир қонуниятлар яратилиши мумкин.

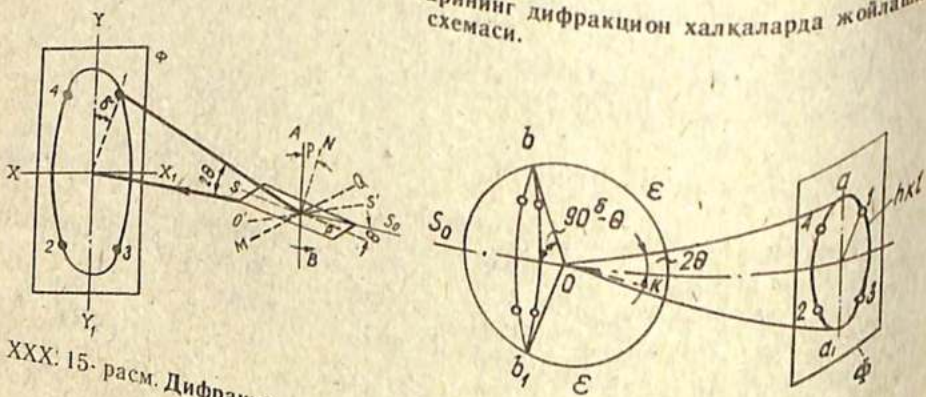
Хамма кристаллчалардаги маълум кристаллографик йўналиш қандайдир умумий йўналиш билан мос келгандаги жойлашиш *ўқли текстура*, бу умумий йўналишни эса *текстура ўқи* дейилади (XXX. 13-расм).

Каттик жинсларнинг механик хоссалари (масалан, каттиклиги, мустаҳкамлиги, қуйилувчанлиги) текстурага кучли боғлиқдир. Текстуранинг мавжудлиги рентнограммалардаги дебай дифракцион ҳалқаларининг айрим жойларида жадалликнинг ортишига олиб келади. (XXX. 14-расм).



XXX. 13-расм. Симдаги кристаллчалар ориентацияланишининг схемаси.

XXX. 14-расм. Текстура максимумларининг дифракцион ҳалқаларда жойлашиш схемаси.



XXX. 15-расм. Дифракцион максимумларнинг жойлашиши билан текстура орасидаги боғланиш.

XXX. 16-расм. Текстура диаграммаларининг ҳосил бўлиш схемаси.

Кристаллчаларнинг катта қисми тахминан бир хил ориентациялангани сабабли, жадаллик кучайган жойлар ҳосил бўлади; шунинг учун кўпгина кристаллчалардан маълум

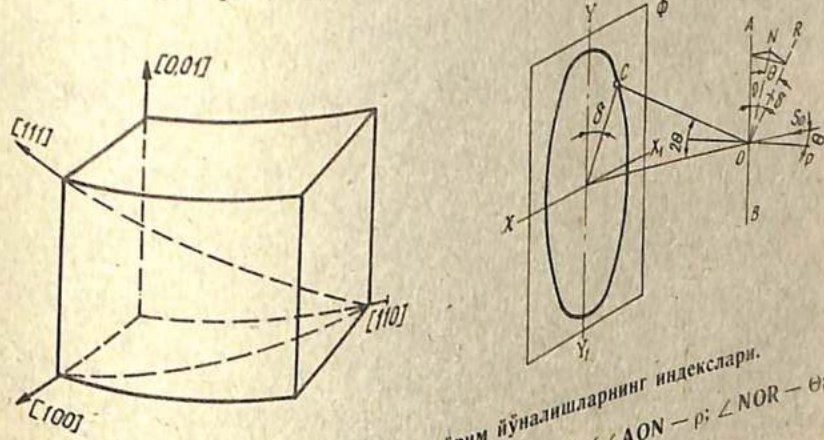
йўналишларда қайтган нурлар ўзаро қўшилади ва шу жойда рентген плёнкасининг қорайишига олиб келади.

Рентнограммадаги дифракцион максимумларнинг жойлашиши ва кристаллчаларнинг ориентацияланиши (текстураси) орасидаги боғланиш XXX. 15-расмда кўрсатилган.

Текстураларнинг рентнограммасига проекциялар сферасининг маълум йўналишдаги текислик билан кесими сифатида қараш мумкин. Намунадаги кристаллчаларнинг томонларига нормаллар тузамиз. Бу нормалларнинг сфера билан кесишган нукталарни *қутблар* деб атаймиз. Сферанинг экваториал текислигида қутбларнинг проекциялари қутбли фигурани ҳосил қилади. Қутбли фигура факат бир хил индексли томонлар учун қурилади. bOb_1 конуснинг ee сфера билан кесишишидан ҳосил бўлган bb_1 нормалларнинг ҳалқаси кристаллчаларнинг ориентациясини тавсифлайдиган қутбли фигуранинг кесимини кўрсатади. k кристаллчага s_0 рентген нурларининг дастасини йўналтирамиз. Қайтган нур чўккисидан 4θ бурчакка эга бўлган aOa_1 конусни ҳосил қилади. Бу конуснинг фотопластинка текислиги Φ билан кесишиши aa_1 дифракцион ҳалқани ҳосил қилади, у bb_1 кесимининг тасвирига ўхшаш бўлади. Дифракцион ҳалқадаги максимумлар (1, 2, 3, 4 доғлар) қутбли фигуранинг максимумларига мос келади.

Текстура мавжуд бўлган ҳолда қуйидаги фикрларга асосан хамма қайтишларнинг ҳолатини топиш мумкин. Агар кўп сонли кристаллчалардан биз фикран биттасини ажратиб олиб, уни кристаллографик ўқ атрофида (масалан [111]) айлантира бошласак, унда бу кристаллча кристаллчалардан бир вақтнинг ўзида ҳосил бўладиган доғларни бирин-кетин бера бошлайди.

Кристаллчада AB симнинг ўқи билан ρ бурчак ҳосил қиладиган N нормал ўтказилган P текисликни ажратамиз (XXX. 16-расм). Кристаллографик йўналишларнинг бири бу ўқ билан мос келади, масалан, [100], [110] ва бошқалар (XXX. 17-расм).



XXX. 17-расм. Кристаллдаги айрим йўналишларнинг индекслари.

XXX. 18-расм. θ , δ ва ρ бурчаклар орасидаги боғланиш ($\angle AON = \rho$; $\angle NOR = \theta$; $\angle AOR = \delta$).

Кристаллчанинг АВ ўқ атрофида бурилишида (XXX. 16-расм) қандайдир Р текислик бурилади ва тушаётган s_0 нурларнинг дастаси билан Θ бурчакни ҳосил қилмайди. Кристаллчанинг АВ ўқ атрофида 360° га бурганда Р текислиги s_0 нурларнинг дастаси билан **тўрт марта ρ бурчакни ҳосил қилади.**

SO чизиги АВ ўқ атрофида айлантирилганда конусни тасвирлайди ва 180° га бурилгандан кейин 3-нуктада қайтиш содир бўлади. Худди шундай унинг иккита QM ва MQ ҳолатлари 180° га бурилганда симметрик бўлган 2- ва 4-нукталарни беради.

Агар текислик АВ ўқга параллел бўлса, тўртта нукта ўрнига xx_1 ўқида ётган иккита нуктани оламиз. Бурчак $\rho = 45^\circ$ бўлган ҳолда yy_1 ўқида иккита нукта ҳосил бўлади. Агар Р текислиги АВ ўқида перпендикуляр бўлса, битта ҳам нуктани ололмаймиз. Текисликни s_0 йўналишида нур тушаётган кўзгу билан алмаштирилганда юқоридагилар тушунарли бўлиб қолади. 360° га бурилганда Р текислиги плёнкада 1—2—3—4-нукталарга кетма-кет тушаётган тўртта қайтган нурни ҳосил қилади. Бу нурлар xx_1 ва yy_1 ўқларга симметрик жойлашган бўлади.

Текстура ўқининг кристаллографик йўналишини аниқлаб, симнинг текстурасини тавсифлаш мумкин, бунинг учун битта суратни ҳосил қилиш kifоядир. Симнинг ўқида параллел йўналиш ва рентнограмманинг марказидан дифракцион ҳалқадаги текстуранинг максимумига боровчи чизиқ орасидаги δ бурчак (XXX. 18-расм) ρ бурчак билан қуйидаги муносабат орқали боғланган:

$$\cos \rho = \cos \theta \cos \delta. \quad (\text{XXX. 11})$$

Бу АВ ўқи s_0 нурлар дастасининг йўналишига \perp , ON нормали Р кристаллчанинг текислигига \perp , OR чизиги s_0 нурлар дастасининг йўналишига \perp эканлигидан кўришиб турибди:

$$\cos \rho = AO/NO; \quad \cos \theta = RO/NO; \quad \cos \delta = AO/RO; \quad \cos \rho = \cos \theta \cos \delta.$$

Кубсимон кристаллда фазодаги иккита йўналишлар орасидаги бурчак қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$\cos \rho = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (\text{XXX. 12})$$

бу ерда $[h_1 k_1 l_1]$ — нормалнинг кристаллографик индекслари; $[h_2 k_2 l_2]$ — текстура ўқининг индекслари. (XXX. 12) тенглама йўналтирувчи косинусларни индекслар билан алмаштириш йўли билан аналитик геометрия тенгласидан келтириб чиқарилади. Кубсимон сингонияда ҳамма элементар ячейкалар бир хилдир, шунинг учун атом текисликларида нормалларнинг ўзаро йўналиши ячейканинг ўлчамлари эмас, балки фақат атом текисликларининг ориентациясига, яъни $|hkl|$ кристаллографик индексларга боғлиқ бўлади.

XXX. 4. РЕНТГЕН ҚУРИЛМАСИ ВА УНДАН ФОЙДАЛАНИШДАГИ ХАВФСИЗЛИК ЧОРАЛАРИ

Қурилманинг асосий қисми бўлган рентген трубкаси — икки электродли юқори вольтли электровакуумли шиша асбобдир: биттаси спирал кўринишида (катод), иккинчиси пластинка кўринишида (анод).

Рентген асбоблари юқори кучланишда ишлайди. Юқори кучланиш остида бўлган қисмларга тегиш жуда хавфлидир. Шунинг учун хавфсизлик чораларини кўриш жуда аҳамиятлидир.

Юқори вольтли трансформатор ва бошқа юқори кучланиш остидаги ток ўтувчи қисмлар унинг бошқа қисмларидан ажратилган бўлади. Юқори вольтли қисмларни металл жилдди ерга улаш орқали изоляцияланади. Жилднинг ажратиб қўйилиши асбобнинг копқоғини очганда юқори кучланишни узиб қўйилишини таъминлайди.

Рентген асбобининг иши пульт орқали бошқарилади. Пултнинг ҳамма қисмлари 220 В дан кўп бўлмаган кучланиш остида бўлади.

Айниқса рентген трубкасининг ойналаридан чиқадиган нурларнинг бирламчи дастаси хавфлидир. Бирламчи нурлар дастаси тушган моддалардан тарқалган иккиламчи нурлардан ҳам сакланиш лозим.

Рентген структуравий анализ бўйича ишлар бажарилаётганда қуйидаги эҳтиёт шартларини бажариш шарт:

1. Асбобни ёкишдан аввал рентген трубкаси ойналаридаги ҳамма металл пардаларни (2 ёки 4) ёпиш керак.
2. Камера фақат ойнаси металл парда билан беркитилган жойга қўйилади.
3. Камера жойлаштирилгандан сўнг кўрғошинли шишадан иборат химоя экранини камеранинг чиқиш ойнасидан кейин жойлаштирилади. Фақат шундан кейингина рентген трубкасининг дарчасини очишга рухсат этилади.

4. Камера тахминан тўғри ўрнатилганда ва рентген асбобини ёққанда рентген нурларнинг дастаси доғ экраннинг марказига экранда яшил доғ ҳосил қилади. Сўнгра доғ экраннинг эришилади. Бунинг чиқарилади ва унинг энг катта равшанлиги фойдаланилади.

Доғнинг ҳолати ва равшанлиги химоя экрани орқали учун камеранинг ўрнатувчи винтларидан кўрғошин қўшилган кузатилади. Флюоресценцияловчи экранга қўрғошин қўшилган шиша кўзойнақсиз кўз билан караш ҳеч ҳам мумкин эмас.

5. Расм олингандан ва рентген ойналари бекитилади (камера камерани олмасдан туриб қилади).
6. Зарурат бўлмаганда иш ҳолатида трубка ёнида туриш ман бирламчи дастадан химоя қилади.

Рентген нурларининг таъсири вақтга пропорционал ва манбагача масофа квадратига тесқари пропорционал эканлигини эсда тутиш лозим.

максимумлар (чизиклар) бўлсин. c параметрини OOL индекслар бўйича топилади, масалан, 002:
 $1/d^2 = L^2/c^2$, $c = Ld = 2 \cdot 3,35 = 6,70 \text{ \AA}$ параметрини HKO индекслари бўйича топилади, масалан, 110:

$$a = 2d \sqrt{H^2 + HK + K^2} / \sqrt{3} = 2 \cdot 1,23 \sqrt{3} / \sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$$

II. Агар рентгенограммада факат умумий кўринишдаги индексларга (HKL) эга дифракцион максимумлар бўлса, унда ёрдамчи жадвал тузилади:

Чизик тартиби	d_a	HKL	$H^2 + HK + K^2 = A$	$L^2 = B$	Белгилаш
6	2,03	101	1+0+0=1	1	1
7	1,798	102	1+0+0=1	4	i

Жадвал маълумотларидан фойдаланиб, куйидаги чизиклар учун тенгламалар системаси ечилади:
 биринчи — $1/2,03^2 = 4 \cdot 1/3a^2 + 1/c^2$.
 i — чизик — $1/1,798^2 = 4 \cdot 1/3a^2 + 4/c^2$.
 (XXX. 9) тенгламалар системасини ечиб, куйидагилар олинади:

$$1/a^2 = \frac{3}{4} \frac{4/2,03^2 - 1/1,798^2}{1 \cdot 4 - 1 \cdot 1}; a = 2,46 \text{ \AA}$$

$$1/c^2 = \frac{1/1,798^2 - 1/2,03^2}{1 \cdot 4 - 1 \cdot 1}; c = 6,70 \text{ \AA}$$

Иккинчи усул ҳамма турдаги рентгенограммалар учун умумий ҳисобланади.

Симлардаги кристаллчаларнинг ориентациясини

(текстурасини) аниқлаш

Ишнинг мақсади: рентгенограммани олиш, қайта ишлаш ва ҳисоблаш, текстура ўқининг индексларини аниқлаш; элементар ячейканинг расмини чизиш ва кристаллда симнинг ўқиға параллел бўлган йўналишни кўрсатиш.

Ориентацияланган (текстуралли) кристаллчаларни суратга олувчи камера корпусдан, юпка кассетадан ва диафрагмали коллиматордан иборат бўлади.

Плёнкани ёруғлик ўтмайдиган кассетага жойлаштирилади ва коллиматорнинг ўқиға перпендикуляр ўрнатилади. Симни пластилин ёрдамида коллиматорнинг чиқиш дарчасининг ўртасига вертикал равишда ўрнатилади. Тектураларнинг рентгенограмма-

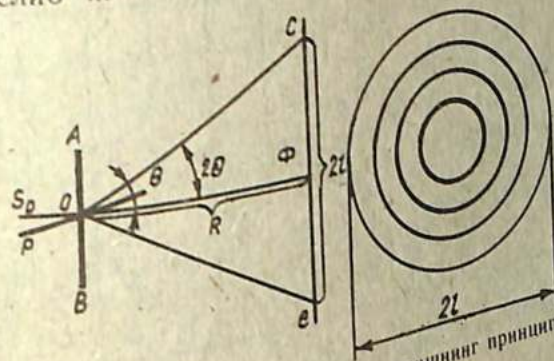
ларини олиш учун томонлари текисланган ва текисланмаган кристаллчаларнинг рентген суратини оладиган камерадан фойдаланиш қулайдир.

Агар юпка плёнкани рентген нурларининг бирламчи дастасига перпендикуляр қилиб қўйсақ, унда қатор концентрик ҳалқалар ҳосил бўлади. Бу ҳалқалар дифракцион конуслар системасининг плёнка билан кесишиш натижасида ҳосил бўлган чизиклардир (XXX. 22-расм). Бундан

(XXX. 13)

$$\operatorname{tg} 2\theta = l/R$$

эканлиги келиб чиқади.



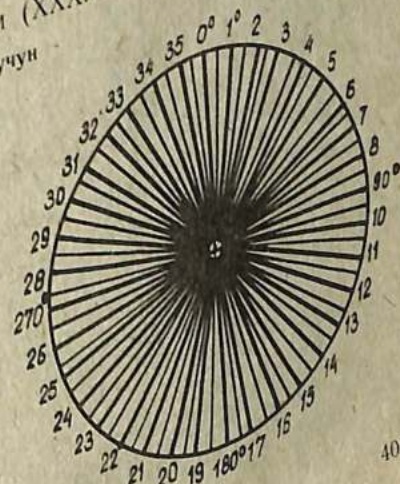
XXX. 22-расм. Текстуралли кукуналарни суратга олишнинг принципал схемаси.

Рентгенограммани ҳисоблашга гушунтиришлар

1. Нисбий интенсивлик $I_{\text{нисбий}}$ ўн баллик шкала бўйича кўз билан аниқланади.
2. Ҳалқа диаметри — $2l$, мм (XXX. 22-расм).

XXX. 23-расм. Бурчакларни аниқлаш учун мўлжалланган ўлчаш тўри.

3. (XXX. 13) тенглама бўйича сирпаниш бурчаги θ аниқланади.
4. Текисликлараро d_a ва d_b масофалар жадваллардан олинади.
5. HKL индекслар (XXX. 5) тенгламадан топилади ёки логарифмик чизғич ёрдамида (XXX. 21-расм) аниқланади.
6. Симнинг ўқиға параллел бўлган йўналиш текстуралар рентгенограммасининг марказидан плёнкадаги текс-



XVII. KCl va NaCl сувли эритмаларининг 25°C даги диффузия коэффициентлари

Электр-ролит	моль/л концентрациядаги D : 10 (м ² /с)							
	0,000	0,001	0,003	0,005	0,010	0,050	0,100	0,500
KCl	1,993	1,964	1,945	1,934	1,917	0,864	1,844	1,850
NaCl	1,610	1,585	1,570	1,560	1,545	1,507	1,483	1,474

XVIII. Сувли эритмаларда электролитлар катионларининг 25°C даги ташиш сонлари

Электролит	Концентрация, г-экв/л					
	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0
KCl	0,489	0,490	0,490	0,490	0,490	0,491
K ₂ SO ₄	0,491	0,489	0,487	0,485	0,483	0,479
LaCl ₃	0,423	0,438	0,448	0,458	0,462	0,477
NH ₄ Cl	0,491	0,491	0,490	0,491	0,491	0,491
NaCl	0,382	0,385	0,388	0,390	0,392	0,396

XIX. Сувли эритмалар учун Дебай — Хюккель тенгласининг A ва B параметрлари

t, °C	A	B · 10 ⁻⁸	t, °C	A	B · 10 ⁻⁸
18	0,5053	0,3278	40	0,5262	0,3323
25	0,5115	0,3291	50	0,5373	0,3346
30	0,5161	0,3301			

XX. Сув-ацетон эритмаларининг диэлектрик сингдирувчанлиги

ε нинг ҳарорат бўйича интерполяцияси учун тенглама: $\lg \epsilon = a - bt$, бу ерда t°C ларда

Ацетон-нинг таркиби % (ҳажмий)	ҳарорат, °C				a	b · 10 ³
	20	30	40	50		
0	80,08	76,47	73,02	69,73	1,9436	2,004
10	74,84	71,37	68,07	65,01	1,9148	2,040
20	68,58	65,34	62,28	59,45	1,8774	2,070
30	62,48	59,47	56,77	54,17	1,8366	2,061
40	56,00	53,23	50,82	48,52	1,7890	2,069
50	49,52	46,99	44,81	42,81	1,7360	2,103
60	42,93	40,75	38,86	37,04	1,6748	2,129
70	36,51	34,63	33,03	31,44	1,6049	2,153

XXI. Атомларнинг (атом гуруҳларининг) рефракциялари R_D см³/моль

Водород	1,100	Азот	
Углерод	2,418	алифатик аминларда	2,322
CH ₂ гуруҳи	4,618	бирламчи	2,502
Кислород		иккиламчи	2,840
гидроксилдаги	1,525	учламчи	3,016
эфирдаги	1,643	бирламчи ароматик аминларда	3,118
карбонилдаги	2,211	нитрилларда	3,776
Фтор	0,997	имидларда	2,48
Хлор	5,967	аммиакда	7,59
Карбонилдаги хлор	6,336	Нитрогуруҳи (алкилнитратларда)	7,30
Бром	8,865	Нитрогуруҳи (нитроарилларда)	
Йод	13,900		
R-SH даги олтингурут	7,69	Инкрементлар	0,7
		уч аъзоли циклининг	0,46
иккиламчи боғнинг	1,733	тўрт аъзоли циклининг	0,55
учламчи боғнинг	2,398	C ₈ -C ₁₅ циклининг	

XXII. Турли ҳароратлардаги сувнинг зичлиги

t, °C	ρ, г/см ³	t, °C	ρ, г/см ³
10	0,9997	18	0,9986
11	0,9996	19	0,9984
12	0,9995	20	0,9982
13	0,9994	21	0,9980
14	0,9993	22	0,9978
15	0,9991	23	0,9976
16	0,9990	24	0,9973
17	0,9988	25	0,9971
		26	0,9968
		27	0,9965
		28	0,9963
		29	0,9960
		30	0,9957
		40	0,9922
		50	0,9881

XXIII. n=1,300—1,699 бўлганда $\frac{n^2-1}{n^2+1}$ функциянинг қийматлари.

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Про-порц, қисм
1,30	1870	1876	1881	1887	1893	1898	1904	1910	1916	1921	6
31	1927	1933	1938	1944	1950	1955	1961	1967	1972	1978	1
32	1984	1989	1995	2001	2006	2012	2018	2023	2029	2034	2
33	2040	2046	2051	2057	2063	2068	2074	2079	2085	2090	3
34	2096	2102	2107	2113	2118	2124	2130	2135	2141	2146	4
35	2152	2157	2163	2168	2174	2179	2185	2190	2196	2202	5
36	2207	2212	2218	2224	2229	2234	2240	2245	2251	2256	6

XXIII жадвалнинг давоми

<i>n</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Про- порц, қисм
37	2262	2267	2273	2278	2284	2289	2295	2300	2306	2311	7 4,2
38	2316	2322	2327	2333	2338	2344	2349	2354	2360	2365	8 4,8
39	2370	2376	2381	2387	2392	2397	2403	2408	2414	2419	9 5,4
40	2424	2430	2435	2440	2446	2451	2456	2462	2467	2472	5
41	2478	2483	2488	2494	2499	2504	2510	2515	2520	2525	1 0,5
42	2531	2536	2541	2546	2552	2557	2562	2568	2573	2578	2 1,0
43	2583	2588	2594	2599	2604	2609	2615	2620	2625	2630	3 1,5
44	2636	2641	2646	2651	2656	2662	2667	2672	2677	2682	4 2,0
45	2687	2693	2698	2703	2708	2713	2718	2724	2729	2734	5 2,5
46	2739	2744	2749	2754	2759	2764	2770	2775	2780	2785	6 3,0
47	2790	2795	2800	2805	2810	2815	2820	2826	2831	2836	7 3,5
48	2841	2846	2851	2856	2861	2866	2871	2876	2881	2886	8 4,0
49	2891	2896	2901	2906	2911	2916	2921	2926	2931	2936	9 4,5
50	2941	2946	2951	2956	2961	2966	2971	2976	2981	2986	4
51	2991	2996	3001	3006	3011	3016	3020	3025	3030	3035	1 0,4
52	3040	3045	3050	3055	3060	3065	3070	3074	3079	3084	2 0,8
53	3089	3094	3099	3104	3108	3113	3118	3123	3128	3133	3 1,2
54	3138	3142	3147	3152	3157	3162	3166	3171	3176	3181	4 1,6
55	3186	3190	3195	3200	3205	3210	3214	3219	3224	3229	5 2,0
56	3234	3238	3243	3248	3252	3257	3262	3267	3272	3276	6 2,4
57	3281	3286	3290	3295	3300	3304	3309	3314	3319	3323	7 2,8
58	3328	3333	3337	3343	3347	3351	3356	3361	3365	3370	8 3,2
59	3375	3379	3384	3389	3393	3398	3403	3407	3412	3416	9 3,6
60	3421	3426	3430	3435	3440	3444	3449	3453	3458	3462	
61	3467	3472	3476	3481	3485	3490	3494	3499	3504	3508	
62	3513	3517	3522	3526	3531	3535	3540	3544	3549	3553	
63	3558	3562	3567	3572	3576	3580	3584	3589	3594	3598	
64	3603	3607	3612	3616	3621	3625	3630	3634	3638	3643	
65	3647	3652	3656	3661	3665	3670	3674	3678	3683	3687	
66	3692	3696	3700	3705	3709	3714	3718	3722	3727	3731	
67	3736	3740	3744	3749	3753	3757	3762	3766	3770	3775	
68	3779	3783	3788	3792	3796	3801	3805	3809	3814	3818	
69	3822	3826	3831	3835	3839	3844	3848	2852	3856	3861	

XXIV. Вектор схема бўйича молекулаларнинг диполь моментларини ҳисоблаш учун группа моментларининг (*D* ларда) қийматлари (бензол, 25°C)

Группа (<i>X</i>)	$\mu_{C_6H_5-X}$	θ°	μ_{CH_3-X}	θ°
CN	-4,05	0	-3,47	0
NO ₂	-4,01	0	-3,10	0
CHO	-2,96	146	-2,49	125
COCH ₃	-2,96	132	-2,75	120
COOCH ₃	-1,83	110	-1,75	110
COOH	-1,70	106	-1,63	106

Cl	-1,59	0	-1,87	0
Br	-1,57	0	-1,82	0
I	-1,40	0	-1,65	0
CH ₃	0,37	72	1,28	124
OCH ₃	1,28	48,5	1,46	91
NH ₂	1,53	30	0,86	71
N(CH ₃) ₂	1,58			

XXV. К-сериянинг тулқин узунликлари

Атом номери	Элемент	λ, A		
		α_1	α_1	$\alpha_{ур}$
24	Cr	2,2889	2,2850	2,2869
26	Fe	1,9360	1,9321	1,9340
27	Co	1,7892	1,7853	1,7872
28	Ni	1,6584	1,6545	1,6564
29	Cu	1,5412	1,5374	1,5393
42	Mo	0,7128	0,7078	0,7103
47	Ag	0,5627	0,5582	0,5604
74	W	0,2135	0,2086	0,2110

XXVI. Айрим кимёвий бирикмаларнинг рентген аниқловчис қилиш

<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	Моцца	Зичлик, г/см ³	XXVIII Иловада- ги №
4,75				1,790	7	Mg(OH) ₂	1 г	2,39
4,25	8	2,35	10	1,375	7	SiO ₂	3 г	2,19
3,86	8	3,35	10	1,568	6	NH ₄ Cl	2 г	1,54
3,77	10	2,72	10	1,83	7	CdCO ₃	4 г	3,54
3,35	9	2,94	10	2,03	6	C	2 г	2,26
3,28	10	2,23	6	1,440	9	Bi	4 к	9,78
3,27	10	2,27	9	1,465	7	KBr	4 к	2,75
3,16	5	1,93	10	1,65	5	CaF ₂	8 к	3,17
3,13	10	1,93	9	1,64	8	Si		2,32
								19
								2
								9
								30
								5
								10
								13
								14

<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	Модда	Ячейкадаги бирликларнинг формула сони ва унинг тури*	Зичлик, г/см ³	XXVIII Иловада- ги №
3,12	10	2,21	9	1,403	7	KCl	4 к	1,98	11
3,09	7	2,19	10	1,860	9	BaF ₂	4 к	4,7	3
2,93	7	1,84	10	1,467	7	PbO	2 г	9,5	26
2,814	10	1,990	9	1,259	8	NaCl	4 к	2,16	24
2,70	10	2,34	10	1,65	10	CdO	4 к	8,24	8
2,62	10	1,93	6	1,79	5	Ca(OH) ₂	1 г	2,25	12
2,46	10	1,61	8	1,474	9	ZnO	2 г	5,83	29
2,46	10	1,506	6	1,28	6	Cu ₂ O	2 к	6,10	21
2,45	10	1,60	7	1,471	8	Mg	2 г	1,74	17
2,35	10	1,442	6	1,229	7	Ag	4 к	10,49	25
2,34	10	2,19	9	2,06	10	BeO	2 к	3,03	4
2,33	10	1,890	4	1,310	8	Cd	2 г	8,75	7
2,33	10	2,02	8	1,219	9	Al	4 к	2,69	1
2,32	9	2,00	10	1,421	10	Li F	4 к	2,57	16
2,32	10	1,639	9	1,037	8	NaF	4 к	2,82	23
2,23	10	1,290	10	1,000	8	W	2 к	19,24	6
2,22	10	1,57	5	1,281	9	Mo	2 к	10,22	22
2,10	10	1,485	9	1,213	6	Mg O	4 к	3,59	18
2,088	10	1,170	7	1,122	7	Zn	2 г	7,12	28
2,08	10	1,81	9	1,089	8	Cu	4 к	8,93	20

* К — кубсимон; г — гексагонал; т — тетрагонал; р — ромбик.

XXVII. Айрим кимёвий бирикмаларнинг рентген аниқловчиси

Биринчи устун — *d_i*
Иккинчи устун — *I*

1. Алюминий		2. Аммоний хлорид NH ₄ Cl	
<i>d_i</i>	<i>I</i>	<i>d_i</i>	<i>I</i>
3,86		3,86	10
2,72		2,72	10
2,33	10	2,23	1
2,03	8	1,92	4
1,43	8	1,73	5
1,219	9	1,568	6
1,168	4	1,362	3
1,011	2	1,287	2

1,214	3	1,117	6
1,164	1	1,000	8
1,111	1		
1,073	1	7. Кадмий	Cd
1,024	3		
		2,79	3
		2,57	3
3. Барий фторид BaF ₂		2,33	10
		1,89	4
3,58	6	1,51	4
3,09	7	1,486	2
2,19	10	1,400	8
1,860	9	1,310	1
1,780	1	1,286	1
1,550	3	1,252	1
1,420	4	1,228	1
1,380	5	1,170	
1,262	2		
1,190	4	8. Кадмий оксиди CdO	
1,045	3		
		2,70	10
4. Бериллий оксиди BeO		2,34	10
		1,65	7
2,34	10	1,412	2
2,19	9	1,352	7
2,06	10	1,171	8
1,59	5	1,075	
1,35	6	1,045	
1,239	5		
1,270	1	9. Кадмий карбонат CdCO ₃	
1,150	4		
1,130	1		
1,032	1		
		3,77	9
5. Висмут Bi		2,94	10
		2,46	4
3,28	10	2,23	4
2,35	8	2,06	7
2,27	9	1,88	4
2,01	7	1,83	3
1,960	7	1,58	1
1,860	8	1,50	4
1,630	8	1,47	2
1,540	1	1,420	2
1,490	5	1,419	1
1,440	9	1,355	3
1,327	6	1,295	1
		1,260	2
		1,230	2
		1,190	4
		1,142	4
		1,120	
		1,022	
6. Вольфрам W			
2,23	10		
1,58	4		
1,290	10		

10. Калий бромид	КВч	1,370	5
3,78	5	1,256	3
3,27	10	1,117	4
2,32	9	1,050	3
1,975	3	14. Кремний	Si
1,895	6	3,13	10
1,638	5	1,93	9
1,510	1	1,64	8
1,465	7	1,36	5
1,343	6	1,25	7
1,162	3	1,11	7
1,096	5	1,05	7

11. Калий хлорид	KCl	15. Кремний оксиды	SiO ₂
3,12	10	4,25	8
2,21	9	3,35	10
1,812	6	2,45	5
1,567	4	2,29	5
1,403	7	2,23	3
1,281	6	2,12	5
1,110	1	1,97	3
1,045	4	1,82	8
0,991	3	1,66	5
0,944	2	1,54	6
0,905	1	1,450	2
0,869	3	1,365	7

12. Кальций гидроксид	Ca (OH) ₂	1,229	2
4,90	2	1,256	3
3,11	1	1,228	4
2,62	10	1,200	5
2,44	1	1,180	5
1,93	6	1,155	3
1,79	5	1,080	4
1,68	3	1,048	3
1,63	1	1,035	3
1,55	1	1,015	3
1,48	3	16. Литий фторид	LiF
1,449	3	2,32	9
1,314	3	2,00	10
1,229	1	1,421	10
1,271	1	1,211	5
1,176	3	1,160	5
1,143	3	1,045	3

13. Кальций фторид	CaF ₂	17. Магний	Mg
3,16	5	2,77	4
1,93	10	2,60	4
1,65	5		

2,45	10
1,90	6
1,60	7
1,471	8
1,378	6
1,341	5
1,303	2
1,225	2
1,180	3
1,084	1
1,030	3
1,010	2

18. Магний оксиды	MgO
2,42	3
2,10	10
1,485	9
1,266	5
1,213	6
1,050	5

19. Магний гидроксид	Mg(OH) ₂
4,75	8
2,35	10
1,79	7
1,57	6
1,490	4
1,370	5
1,306	4
1,183	3
1,031	1
1,005	3

20. Мис	Cu
2,08	10
1,81	9
1,277	7
1,089	8
1,043	3

21. Мис (I) оксиды	Cu ₂ O
2,46	10
2,13	5
1,506	6
1,28	6
1,23	1
1,065	1

22. Молибден	Mo
2,22	10

1,57	5
1,281	9
1,114	4

23. Натрий фторид NaF	
2,67	1
2,32	10
1,639	9
1,397	1
1,338	7
1,159	5
1,037	8

24. Натрий хлорид NaCl	
3,25	3
2,814	10
1,990	9
1,625	4
1,407	1
1,259	8
1,149	7
1,089	1

25. Кумуш	Ag
2,35	10
2,04	5
1,442	6
1,229	7
1,177	2
1,019	1

26. Кургошин оксиды	PbO
3,06	4
2,93	7
2,72	4
2,36	2
1,99	2
1,84	10
1,79	1
1,71	1
1,63	6
1,52	7
1,467	1
1,288	2
1,245	3
1,200	1
1,170	1
1,135	5
1,115	

1,100	3	29. Рух оксиди	ZnO
1,050	4		
1,020	1		
27. Титан оксиди (рутил)	TiO ₂	2,81	5
		2,61	4
		2,46	10
		1,91	4
3,24	5	1,61	8
2,49	4	1,474	9
2,19	3	1,402	1
1,69	10	1,378	8
1,62	4	1,355	5
1,485	2	1,302	1
1,449	1	1,236	2
1,355	8	1,179	1
1,170	2	1,093	3
1,091	1	1,063	1
1,040	1	1,042	3
		1,016	1
28. Рух	Zn	30. Углерод (графит)	C
		3,35	10
2,47	5	2,23	6
2,30	5	2,13	2
2,088	10	2,03	6
1,684	1	1,798	2
1,330	6	1,675	2
1,170	7	1,542	4
1,122	7	1,320	1
1,040	2	1,146	2

XXVIII. Атом текисликларига ўтказилган нормаллар орасидаги бурчаклар

Текислик индекслари	Текстура ўқи индекслари		
	[100]	[110]	[111]
(100)	0°; 90°	45°; 90°	54°44'
(110)	45°; 90°	0°; 60°; 90°	35°16'; 90°
(111)	54° 44'	35°16'; 90°	0°; 70°32'
(210)	26°34'; 63°26'; 90°	18°26'; 50°46'; 71°34'	39°14'; 75°2'
(211)	35°16'; 65°54'	30°1'; 54°44'; 73°13'; 90°	19°28'; 61°52'; 90°
(221)	48°11'; 70°32'	19°28'; 45°; 76°22', 90°	15°48'; 54°44'; 78°54'
(310)	18°27'; 71°34'; 90°	26°34'; 45°52'; 63°26'	43°6'; 68°35'
(311)	25°14'; 70°27'	31°29'; 64°47'; 90°	29°30'; 58°30'; 79°58'

А. Термистор (терморезистор)

Хароратни ўлчаш ҳамда уни бошқариб туриш учун мўлжалланган яримўтказгич қаршиликлари. Кичик ўлчамлари туфайли уларнинг иссиқлик инерцияси кам бўлади. Уларни жуда кичик асбобларда ҳам ўрнатиш мумкин. Термистор қаршилигининг ўзгаришини кўприк схемаси ёрдамида ўлчаб бориб (XIV бобга қаранг), муҳит температурасининг ўзгариши хақида фикр юритиш мумкин. Бу ҳолда термистор аввалдан градуирланган бўлиши керак.

Термисторларнинг асосий параметрлари

Тури	Қаршиликларнинг ўзгариш оралиғи, кОм	Қаршиликнинг 20°С даги ҳарорат коэффициентини, %	Энг катта ишчи ҳарорат, °С	Қизиқтириб чиқармай диган қувват, Вт	Ўлчамлари, мм	
					баландлиги	диаметри
ММТ-4	1—200	/—2,4/—/—3,4/	120	0,005	20,5	6
КМТ-4	20—1000	/—4,5/—/—6,0/	120	0,002	12	1,8
ММТ-1	1—200	/—2,4/—/—3,4/	120	0,002	12	1,8
КМТ-1	20—1000	/—4,5/—/—6,0/	180			
СТЗ-19	1,5	/—3,4/—/—4,2/	125			

Б. Шлиф ва жўмраклар учун суртма мойлар

Жўмраклар учун суртма мой. Бир қисм тоза вазелин ва бир қисм сувсиз ланолинларнинг қотишмаси.
Шлифлар учун суртма мой. Уч қисм вазелин ва бир қисм асалари парафинининг қотишмаси.
Менделеев суртма мойи. Сургични қуйидагича тайёрланади (масса) қисмларда:

Канифоль	100	Канифоль	30
Сарик парафин	25	Сарик парафин	8
Мўмиё	40	Мўмиё	10
Каноф алифи	0,1—1	Каноф мойи	1

Рамзай суртма мойи — вакуумда ишлаш учун. 10—30 г майда-лаб қирқилган хом каучукни 110—120°С да 50 г вазелин ва 10 г парафин аралашмасида эритилади. Бир қисм ок парафин ва 4 қисм (масса) канифоль қотишмаси тайёрланади.

В. Совутувчи аралашмалар (масса қисмларда)

$t = -20^{\circ}\text{C}$: 1 қисм $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1$ қисм қор;
 $t = -21^{\circ}\text{C}$: 1 қисм $\text{NaCl} + 3$ қисм майдаланган муз ёки қор
 $t = -55^{\circ}\text{C}$: 1,5 қисм $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1$ қисм қор;
 $t = -78^{\circ}\text{C}$: қурук муз (каттик CO_2) + ацетон (диэтил эфир, этанол).

Бундан пастрок ҳароратларни олиш учун суюқ азот қўлланилади.

Г. Электродларни тайёрлаш

Электродларни платиналаш. Платиналаш учун куйидаги таркибли эритма қўлланилади, граммларда:

Платина хлорид кислотаси	3
Қўрғошин ацетат	0,02—0,03
Сув	100

Концентрацияларни ифодалаш усуллари ва улар орасидаги муносабатлар.

Молярлик (c) — 1 л эритмада эритилган модданинг моллар сони:

$$c = \frac{1000\rho m}{1000 + mM}; \quad c = \frac{\rho/M}{100} \cdot 1000\rho = \frac{10\rho\rho}{M}$$

Молярлик (m) — 1 кг эритувчида эритилган модданинг моллар сони

$$m = \frac{1000c}{1000\rho - cM}; \quad m = \frac{1000\rho}{M(100 - \rho)}$$

Моляр қисм (X) — 1 моль эритмада эритилган модданинг моллар сони (эритманинг ўртача моляр массаси: $M = M_1X_1 + M_2X_2$)

$$X = \frac{\rho}{\rho + \frac{M}{M_0}(100 - \rho)} = \frac{1}{1 + \frac{M}{M_0} \frac{100 - \rho}{\rho}}$$

Бу ерда M_0 ва M — эритувчи ва эритилган моддаларнинг моляр массалари; ρ — эритманинг зичлиги, г/см^3 .

Фонз (масса бўйича, p) — эритилган модданинг граммлар сони ва 100 г эритма.

Лаборатория асбоблари хақида муфассал маълумотларни куйидаги китоблардан топиш мумкин:

А. П. Мусакин, Ф. Ю. Рачинский, К. Д. Суглобова.
 Оборудование химических лабораторий, Л., Химия, 1978, с. 480.

ПРЕДМЕТ КЎРСАТКИЧИ

Абсорбция маҳсуе (контактли) 138, 338
 Алмашиниш токи 139
 Айланувчи диск 305
 Активлашган комплекс 257, 321
 Активлик 36, 38, 261
 Уртача ион 38
 Аррениус тенгламаси 255, 257, 261
 Ассоциланиши
 ионларнинг 135
 Бекман термометри 57, 89
 Борнинг атом тузилиши назарияси 369
 Брейстед — Христиансен — Скэтчард
 тенгламаси 285
 Броун ҳаракати 255
 Бүггер — Ламберт — Бсер қонуни 186
 Буфер сизими 165
 Буг
 Босими 67, 71, 82, 95
 парциал босими 43
 қуйинган 67
 ўлчов бирлигисиз 43
 Вант — Гоффнинг изотоник коэффи-
 циенти 87
 Вариантлик 46
 шартли 96
 Вольта потенциал 143
 Гальвани потенциал 143, 148
 Гальваник элемент 140
 Вестоннинг нормал 158, 159
 ёнилғили 157
 кимёвий 156
 концентрацион 156
 ташиш бўлмаган 156
 ЭЮК 141, 157, 160
 стандарт 142
 ҳарорат коэффиценти 142
 Гедестранд усули 358
 Гесс қонуни 28, 48, 367
 Гиббс усули 125
 Гитторф — Гельмгольц тенгламаси 43, 142
 Гуа электрометри 338
 Дебай
 тенгламаси 346, 356
 усули 356, 357, 359
 Дебай — Хюккель тенгламаси 285
 Диполь моменти 344
 гурухий 354
 индуктив 344
 хусусий 344
 Диссоциланиш
 босими 70

даражаси 130, 195, 200
 иссиқлиги 367, 376
 константаси 164, 176, 207
 Дифракция 384
 индекси 390
 тартиби 385
 чизиқлари 387, 388
 Диффузия 225, 226
 дифференциал 226
 интеграл 226
 конвектив 302
 коэффиценти 193, 225
 ностационар 225
 стационар 193, 194
 электролитларнинг 232, 333
 ўзаро 228
 Диэлектрик синг-
 дирувчанлик 139, 262, 345, 362
 Жараёнлар
 квазистатик 32, 141
 квазистационар 239, 243, 246
 термодинамик қайтар 32
 термодинамик қайтмас 31
 ўз-ўзидан боруви 31
 Зичлик
 оптик 186
 рентген 395
 Иккиламчи электр қават 138, 322
 дифференциал сизими 339
 Импедаис 204
 Индикаторлар 185
 Индукция даври 239
 Интеграл суюқлашмиш 116
 Ион атмосфераси 199, 285
 Ион қучи 178, 262, 286
 Ион қўпайтмаси
 сувнинг 165
 Ионларнинг ҳаракатчанлиги 196
 Ион мувозанати 163
 Ион сизими 48
 Иссикалик сизими 48, 60
 изохор 49
 изохориметрик системанинг 86
 калориметрик системанинг 86
 моляр 30, 48
 солиштирма 48
 чин 49
 ўртача 49
 Иссикалик
 биричи эриш 52
 интеграл эриш 52
 конденсацияниш (буғла-
 ниш) 68, 72
 кристаллгидратлар 55, 61
 нейтралланиш 54, 61
 оралик суюқтириш 53
 охири эриш 54
 парциал моляр 54

263
 265
 270
 ни
 270
 тан-
 276
 лаш
 280
 284
 инг
 285
 он-
 285
 ик
 287
 289
 ни
 289
 л
 290
 291
 292
 292
 292
 294
 300
 301
 301
 301
 302
 305
 308
 311
 312
 ни
 313
 313
 314
 317
 318
 319
 323
 329
 334
 338
 338
 340
 341
 342
 425
 431

эриш 51
хосил бўлиш 29
Иш 26
максимал фойдали 32
электр 141, 151

Калориметр 55
Каталитик захарлар 313
Катализ
гетероген 313
гомоген 314
кислота — асосли 246, 270
механизми 313

Катализаторлар
каттик 313
Кирхгофф қонуни 30
Кислоталик
актив 165
умумий 165
электрод яқинидаги кават-
нинг 334

Клаузиус — Клапейрон тенгламаси 21
Клаузиус — Мосотти тенгламаси 346
Кольрауш қонуни 200
Кольрауш кўприги 203
Компонент 35, 45
Коновалов қонуни 97, 102
Константа
активлашган комплекснинг 259
диссоциланиш 164
кислота ассоциланишининг 135
музлаш 85
реакция тезлигининг 239, 242
ўлчаш идишининг 206

Концентрация
ўлчов бирлигисиз 40
ўртача ион 36
шкаланинг 39

Коши формуласи 347
Коеффициент
адсорбцион модданинг 339
активлик 36, 38, 135, 182
осмотик 88
рационал 40
тажрибавий 40
ташиш 321, 333
трансмиссион 260
учувчанлик (фугитивлик) 35
ўртача ион 40, 165
кутбланиш 345

Криоскопик доимий 85
Кристалл панжара 381
мураккаб 382
сода 381
тавсифлари 382
фазовий 381

Кулометрлар 218
Ламинар харакат
суюқликнинг 304

солиштирма 73
стандарт ҳосил бўлиш 51
стандарт ёниш 50
суюқтиришнинг парциал моляр 54
тўла эриш 52

Лаплас тенгламаси 339
Лауэ усули 385
Леден усули 179
Ликвидус 114
Лимитловчи босқич 317
Липпман тенгламаси 338
Лоренц — Лоренц тенгламаси 346

Магнит моменти
электроннинг 370
Максвелл муносабати 346
Менделеев — Клапейрон тенгла-
маси 26, 35
Меншуткин реакцияси 227
Молекуланинг массаси
келтирилган 373
Молекуланинг инерция моменти 373
Мувозанат
термодинамик 42, 44, 239
Мультиплетлар 370, 373

Навьё — Стокс тенгламаси 303
Нернст тенгламаси 147, 321
Нукта
дистектик 116
перитектик 118
фигуратив 258
эфтектик 113, 119

Орбиталлар
атом 371
боғловчи 373
бушаштирувчи 371, 373
молекуляр 371

Осциллятор 374
ангармоник 374

Параметрлар
кинетик 242
ҳолат 25

Пикнометр 348
Поляриметр 271
Потенциал
диффузион 145
ионланиш 370
ички 143, 322
кимёвий 34, 36, 45, 193, 226, 301
контакт 143
сиртки 143
стандарт 147
ташки 143
электроднинг 321
электрокимёвий 146
яримтўлқин 331

Рассел — Саундерс қондаси 371
Рауль қонуни 37, 96

Реакцион ўзгарувчи 234

Реакция

аралаш соҳада 302, 308
бирламчи 293
бир томонли 235
босқичи 325
диффузион соҳада 302, 308
занжирли 293
иккиламчи 293
икки томонли 235
квазикайтар 32, 141
квант чиқиши 293
кинетик соҳада 302, 308
молекулярлик 237
сенсбилланган 292
солиштирма тезлик 236
суммар 250
тартиби 242, 250
тесқари 240
тўғри 292
Фотокимёвий 292
элементар акт 237, 238, 321
эндотермик, экзотермик 28
яримдаври 252
ўтганлик даражаси 236
ўтиш чуқурлиги 234

Рейнольдс сони 305
Релаксация 289
Рефрактометр 349, 350
Рефракция 346
аддитивлик 374
моляр 346
солиштирма 348
Розебом усули 125
Ротатор каттик 373

Синдириш кўрсаткичи 346
Синглет 370
Сингония 382
Система 25
гетероген 45
ёпик 25, 234, 238
изоляцияланган 25
квазибир компонентли 48
очик 25, 238
термодинамик 25
ўз-ўзидан протонланувчи 163

Сирт 305
Сирт таранглиги 339
Сиртки актив модда 338
Смолуховский — Эйнштейн тенгла-
маси 225
Солидус 114
Сони
водород атомлари спектри 369
ионларни ташиш 201
ташқил қилувчи моддалар 45
тўлқин 368
эркинлик даражалари 45

Спектр

абсорбцион (ютиш) 367
узлуксиз 380
чизиксимон 380
эмиссион (нурланиш) 367
Спектрал серия 369, 371
Спин 370
Стандарт ҳолат 34, 36, 39, 41
Стилоскоп 377
Танлаш қондаси 369
Тафель тенгламаси 323
Текстура 385
Терм 371
Текисликлараро массофалар 383
Тенглама
реакция изобараси 43
реакция изотермаси 41
ҳолат 25
Тормозланиш
релаксацион 199
электрофоретик (катафоре-
тик) 199
Туз эффекти 244
Учувчанлик 35
Усул
айланувчи диск 305, 332
айланиш 385
калориметрик 164
кондуктометрик 164, 209
кукун 385
оқим 289
полярографик 329
потенциометрик 164, 166
харакатланувчи чегара 217

Фаза 44
Фазавий таркиб 389
Фарадей қонуни 317
Фик қонуни 193, 225, 303
Фольмер — Фрумкин тенгламаси 323
Франк — Кондон принципи 376
Фрумкин изотермаси 342
Функция
комплексланганлик 180
ҳолатнинг 26, 27, 33
Хелл эгриси 392
Хунд қондаси 371
Чегаравий кават
гидродинамик 304
диффузион 304
Шредер тенгламаси 115
Штарк усули 356
Эгри
буғланиш 70
суюқланиш 70
электрокапилляр 338
каттик хайдаш 70
кутбланиш 324
Электрод

айланувчи диск 332, 334	Элементар ячейка 383, 384
водород 167	Электр ўтказувчанлик 194
ёрдамчи 319	моляр 198
зондли 334	солиштирма 195
инерт 140	чегаравий 201
металл иккинчи тур 336	эквивалент 198
металл — водород 334	Эритма
микрошиша 336	азеотроп 102
нормал каломель 155	идеал 37, 96, 115
сифланиши 149	реал 38
симоб томчи 329, 333, 339	чексиз суюлтирилган 82
солиштириш 319	каттик 118
стандарт 148	Эришнинг критик температураси 109
хингидрон 168	Эффект
шиша 169	иссиқлик 27, 44, 258
кутбланмайдиган 161	кафас 245
Электромтр капилляр 338	Ўз-ўзига диффузия 225
Электр ўтказувчанлик 194	Ўзгариш даражаси 235
Энергия	Ўтишларнинг галаёнланиши 368
активланиш 254	Қоида
активлаштирилган комплекс	пишанг 99
ҳосил бўлиши 261, 285	фазалар 44
Гиббс 33, 41, 43, 146, 149	Қонун
ион реакцияси 286	таксимланиш 128
ички 26	энергиянинг нурланиши ёки
нолинчи 374	ютилиши 367
сақланиш қонуни 26	Қутбланиши
Энтальпия 27, 255	ёруғликнинг 270
активлаштирилган комплекс	молекулаларнинг 344
ҳосил бўлиши 261, 286	ориентация 345
Энтропия 33	тўлик 345
активлаштирилган комплекс	электроднинг 317
ҳосил бўлиши 261, 286	электронларнинг 346
Электр занжири 144	ядроларнинг 345
гўғри ажратилган 144	Кутбланувчанлик 344
Электрод сиртининг заряди 338	

МУНДАРИЖА

Сўз боши	3
I боб. Ўлчаш натижалари устида ишлаш.	5
1.1. Ўлчаш хатолари	5
1.2. Ўлчаш натижаларини жадваллар, графиклар ва тенгламалар кўринишида ифодалаш	15
Биринчи қисм. МУВОЗАНАТДАГИ СИСТЕМАЛАР.	25
ТЕРМОДИНАМИКА ВА ТЕРМОКИМЕ	25
II боб. Термодинамика асослари.	25
II.1. Тушунчалар ва таърифлар.	25
II.2. Термодинамиканинг биринчи қонуни.	26
II.3. Термодинамиканинг иккинчи қонуни.	31
II.4. Гиббснинг фазалар қондаси.	44
III боб. Қалориметрик ўлчашлар.	48
III.1. Иссиқлик сифими.	48
III.2. Иссиқлик эффектлари.	50
III.3. Қалориметрик ўлчашлар	55
III.4. Ишнинг бажарилиши	59
III.5. Машқлар	65

БИР ВА ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР	67	63
	67	65
IV боб. Тўйинган буг босими.	67	70
IV.1. Каттик жисм-суюқлик-буг системасидаги мувозанат	71	70
IV.2. Ишларнинг бажарилиши	76	
IV.3. Машқлар	77	276
V боб. Диссоцияланиш босими	77	280
V.1. Каттик жисм-газ системасидаги мувозанат.	78	284
V.2. Ишнинг бажарилиши	81	285
V.3. Машқлар.	82	285
VI боб. Криометрик ўлчашлар	82	287
VI.1. Эритма устидаги эритувчи буг босимининг камайиши.	83	
VI.2. Суюлтирилган эритма қайнаш ҳароратининг кўтарилиши.	84	289
VI.3. Суюлтирилган эритма музлаш ҳароратининг пасайиши.	89	
VI.4. Ишнинг бажарилиши	94	289
VI.5. Машқлар	95	290
VII боб. Чексиз аралашувчи суюқликлар	95	291
VII.1. Таркиб-ҳосса диаграммалари	96	292
VII.2. Идеал эритмалар	100	292
VII.3. Нондеал эритмалар	103	292
VII.4. Ишнинг бажарилиши	107	294
VIII боб. Чекланган микдорда аралашувчи суюқликлар	107	300
VIII.1. Суюқликларнинг ўзаро эрувчанлиги.	110	01
VIII.2. Ишнинг бажарилиши	110	01
IX боб. Қотишмалар. Термик анализ	111	01
IX.1. Суюқ ҳолатда чексиз эрувчи ва кристалл ҳолатда эрмайдиган моддалар	115	02
IX.2. Барқарор қимёвий бирикмалар ҳосил қилувчи моддалар.	116	05
IX.3. Беқарор қимёвий бирикмалар ҳосил қилувчи моддалар.	118	
IX.4. Суюқ ва кристалл ҳолатларда чексиз эрувчи моддалар.	119	08
IX.5. Суюқ ҳолатда чексиз ва кристалл ҳолатда чекли эрмайдиган моддалар	121	11
IX.6. Ишнинг бажарилиши	121	12
УЧ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР	125	13
X боб. Чекли аралашувчи суюқликлар.	125	13
X.1. Таркибларни ифодалаш усуллари.	125	14
X.2. Ишнинг бажарилиши.	127	17
XI боб. Таксимланиш қонуни.	128	18
XI.1. Таксимланиш коэффициенти	128	19
XI.2. Текширилаётган модданинг фазалардаги ҳолати ва таксимланиш қонуни	130	23
XI.3. Экстракциялаш	133	29
XI.4. Ишнинг бажарилиши	134	34
XI.5. Машқлар	137	38
ЗАРЯДЛАНГАН ЗАРРАЧАЛАР ТУТГАН СИСТЕМАЛАРДАГИ МУВОЗАНАТЛАР	138	38
XII боб. Электр юритувчи қучлар	138	40
XII.1. Электрод потенциалнинг пайдо бўлиши.	138	11
XII.2. Гальваник элементлар термодинамикаси.	140	12

XII.3. Электр юритувчи кучларни ўлчаш асослари	144
XII.4. Электрохимий потенциал ва алоҳида электроднинг потенциали	146
XII.5. Нернст тенгламаси	147
XII.6. Гальваник элементи схематик ифодалаш	147
XII.7. Стандарт потенциалларнинг водород шкаласи	148
XII.8. Электродларнинг синфларга ажратилиши	149
XII.9. Гальваник элементларнинг синфларга бўлиниши	156
XII.10. Э, Ю, К ни ўлчашнинг компенсациялаш усули	157
XII.11. Ишнинг бажарилиши	160
XII.12. Машқлар	162
XIII боб. Ион мувозанатлар.	163
XIII.1. Кислота-ишқор мувозанатлари	163
XIII.2. Водород кўрсаткич (рН)	164
XIII.3. Буфер эритмалар	165
XIII.4. Потенциометрик ўлчашлар	166
XIII.5. Фотоколориметрик ўлчашлар	185
XIII.6. Машқлар	190
Иккинчи қисм. НОМУВОЗАНАТ ҲОЛАТДАГИ СИСТЕМАЛАР	
ТАШИШ ХОДИСАЛАРИ	192
XIV боб. Электродит эритмаларининг электр ўтказувчанлиги.	194
XIV.1. Солиштирма электр ўтказувчанлик	195
XIV.2. Моляр ва эквивалент электр ўтказувчанликлар	198
XIV.3. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг чегара қийматини аниқлаш	201
XIV.4. Электр ўтказувчанликка ҳароратнинг таъсири	202
XIV.5. Электр ўтказувчанликни ўлчаш усуллари	203
XIV.6. Ишларнинг бажарилиши	205
XIV.7. Машқлар	213
XV боб. Ташиш сонлари	214
XV.1. Электролиз ва ташиш сонлари	214
XV.2. Ишнинг бажарилиши	218
XV.3. Машқлар	224
XVI боб. Эритмалардаги диффузия коэффициентлари	225
XVI.1. Ностационар диффузия қонуниятлари	225
XVI.2. Ўзаро диффузия коэффициентларини ўлчаш	228
XVI.3. Электродитларнинг диффузия коэффициентларини ҳисоблаш	232
XVI.4. Машқлар	233
КИНЕТИКА	234
XVII боб. Қимёвий жараёнларнинг кинетикаси	234
XVII.1. Қимёвий кинетиканинг мазмуни ва мақсади	234
XVII.2. Элементар реакциялар	237
XVII.3. Қимёвий кинетиканинг принциплари	238
XVII.4. Мувозанат константаси ва реакциялар тезликлари константалари орасидаги муносабат	239
XVII.5. Стационар ҳолатлар усулининг қўлланиши	242
XVII.6. Эритмалардаги реакциялар	244
XVII.7. Кислота-асос катализи	246
XVII.8. Кинетик эгри чизиклар ва уларни математик ифодалаш	248
XVII.9. Реакция тартибини аниқлаш	249
XVII.10. Биринчи ва иккинчи тартибли реакциялар тезликларининг константаларини ҳисоблаш	251
XVII.11. Синтез натижасида олинган асосий модда миқдори	252
XVII.12. Элементар реакциялар назарияси	254
XVII.13. Мономолекуляр ва биомолекуляр реакциялар	262
ГАЗ ВА ЭРИТМАЛАРДАГИ ГОМОГЕН РЕАКЦИЈАЛАР.	263
XVIII боб. Айрим органик моддаларнинг бўғларини парчалаш.	263

XVIII.1. Парчалаш реакцияларининг турлари	263
XVIII.2. Ишларнинг бажарилиши	265
XIX боб. Ўзига ҳос кислота-асосли катализ	270
XIX.1. Шакарқамиш (сахароза)нинг инверсия тезлик константасини аниқлаш	270
XIX.2. Мураккаб эфирнинг совулиниш реакциясининг тезлик константасини аниқлаш	276
XIX.3. Ацетонни йодлаш реакциясининг тезлик константасини аниқлаш	280
XIX.4. Машқлар	284
XX боб. Эритмалардаги ион реакцияларининг кинетикасига муҳитнинг таъсири	285
XX.1. Активлаштирилган комплекс назариясининг эритмалардаги ионлараро реакцияларга қўлланилиши	285
XX.2. Ион реакцияларининг кинетикасига ион кучи ва диэлектрик сингдирувчанликнинг таъсирини ўрганиш	287
XXI боб. Эритмаларда тез боровчи реакциялар.	289
XXI.1. Эритмаларда тез боровчи реакцияларнинг кинетикасини ўрганиш	289
XXI.2. Малахит яшили бўёғи карбинолли асоси эфирларининг ҳосил бўлиш тезлик константасини аниқлаш	290
XXI.3. Ишнинг бажарилиши	291
ФОТОКИМЕВИЙ РЕАКЦИЈАЛАР	292
XXII боб. Фотохимий реакциянинг квант чиқиши.	292
XXII.1. Фотохимий ўтиш қонуллари.	294
XXII.2. Ишнинг бажарилиши	300
XXII.3. Машқлар	301
ГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ.	301
XXIII боб. Гетероген жараёнлар.	301
XXIII.1. Гетероген жараёнларнинг турлари ва уларнинг шароитлари.	302
XXIII.2. Чегаравий қават назариясининг асослари.	305
XXIII.3. Айланувчи диск реакциянинг сирти сифатида.	308
XXIII.4. Эриш тезлигини ўлчаш ва тажриба натижаларини қайта ишлаш	311
XXIII.5. Каттик кислоталарнинг сувда эриши	312
XXIII.6. Машқлар	313
XXIV боб. Платина қорасида водород пероксидининг каталитик парчаланиши.	313
XXIV.1. Водород пероксидининг сувли эритмалардаги оксидлаш ва қайтариш ҳоссалари	314
XXIV.2. Ишнинг бажарилиши	317
XXV боб. Электрохимий реакцияларнинг кинетикаси.	318
XXV.1. Концентрацион кутбланиш	319
XXV.2. Ўта кучланиш	323
XXV.3. Водороднинг ажралиб чиқишидаги ўта кучланиш текшириш	329
XXV.4. Электрод реакцияларининг кинетикасини ўрганиш	334
XXV.5. Электрод яқинидаги қаватнинг рН ини ўлчаш	338
XXVI боб. Электрод сиртида органик моддаларнинг адсорбцияси.	338
XXVI.1. Электрокапилляр ўлчаш	340
XXVI.2. Дифференциал сифимни ўлчаш	341
XXVI.3. Томувчи симоб электродда сиртга актив моддалар иштирокидаги электрохимий реакцияларнинг кинетикасини ўрганиш	342
XXVI.4. Ишнинг бажарилиши	342

XII
XII
XII
XII
XII
XII
XII
XII
XII

XIII боб.

XIII
XIII
XIII
XIII
XIII
XIII

Иккинч

ТАШИШ

XIV боб. Э

XIV
XIV
XIV
ани
XIV
XIV
XIV
XIV

XV боб. Т

XV
XV
XV

XVI боб. Э

XVI
XVI
XVI
XVI

КИНЕТИК

XVII боб.

XVI
XVI
XVI
XVI
лар
XVI
XVI
XVI
XVI
XVI
кон
XV
XV
XV

ГАЗ ВА Э

XVIII боб.

Издательство «Ўзбекистон» — 1999, 700129, Ташкент, Навои, 30.

Бадий муҳаррир И. Кученкова
Техник муҳаррир Н. Сорокина, М. Хўжамқулова
Мусаҳҳих М. Мажитхўжаева

Теришга берилди 20.06.94. Босишга рухсат этилди 25.09.98. Бичими
60×90^{1/16} «Литературная» гарнитурда терилди. Юқори босма усулида
босилди. Шартли босма табағи 27,0. Нашр табағи 28,76.
Нусхаси 2000. Буюртма № 593.

«Ўзбекистон» нашриёти, 700129, Тошкент, Навоий 30. Нашр. № 29—93.

147
92-52