

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI
MIRZO ULUG‘BEK NOMIDAGI
O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

Eshmamatova N.B., Akbarov H.I.

KIMYO (Fizikaviy va kolloid kimyo)

(Biologiya-tuproqshunoslik fakulteti talabalari uchun uslubiy qo‘llanma)

Toshkent-2018

Qo'llanma "Kimyo" (Fizikaviy va kolloid kimyo) fanidan "5140100 – Biologiya", "5141000-Tuproqshunoslik" va "5630100 – Ekologiya va atrof muhit muhofazasi" ta'lim yo'nalishlari talabalari uchun tuzilgan.

Mualliflar:

k.f.d. Eshmamatova N.B.

prof. Akbarov H.I.

Taqrizchilar:

Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy Universiteti Fizikaviy kimyo kafedrası dotsenti, kimyo fanlari nomzodi Sagdullayev B.U.

O'zbekiston Respublikasi Toshkent Farmatsevtika instituti Anorganik, analitik, fizik va kolloid kimyo kafedrası dotsenti, kimyo fanlari doktori Raxmatullayeva M.M.

Uslubiy qo'llanma Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti Uslubiy kengashida chop etishga tavsiya etilgan («6» aprel 2018 yil, bayyonma №5).

MUNDARIJA

bet

SO‘Z BOSHI.	4
NAZARIY QISM. Kimyo (Fizikaviy va kolloid kimyo bo‘limi bo‘yicha)	5
1. Fizikaviy kimyo fani va uning uslublari. Termodinamika asoslari. Fizikaviy kimyo fani, rivojlanish tarixi va kelajagi. Termodinamika birinchi qonuni. Termodinamika birinchi qonuni va kalorik koeffitsientlar	
2. Entalpiya. Termokimyo. Gess qonuni	14
3. Termodinamikaning ikkinchi qonuni. Entropiya. Termodinamikaning uchinchi qonuni	18
4. Eritmalar. Raul va Genri qonunlari. Krioskopiya va ebulioskopiya	27
5. Elektrolit eritmalarning xossalari	35
6. Elektr yurituvchi kuch	45
7. Kolloid kimyoning asosiy vazifalari. Kolloidlarni xususiyatlari. Kolloid sistemalarni turmushda va sanotda qo‘llanilishi	53
8. Kolloid sistemalarning klassifikatsiyasi va olinishi, tozalash usullari	58
9. Kolloid sistemalarning molekulyar – kinetik xossalari	63
10. Sedimentatsiya	68
11. Dispers sistemalarning satxiy xossalari. Adsorbsiya. Asosiy tushunchalar	72
12. Dispers sistemalarning elektr xossalari. Elektrokinetik xodisalar	81
13. Mikrogeterogen sistemalar Aerozollar. Tuproq kolloidlari	87
Kimyo (Fizikaviy va kolloid kimyo) bo‘yicha laboratoriya mashg‘ulotlari	94
1-Laboratoriya mashg‘uloti: Eritmalarning elektr o‘tkazuvchanligi	94
2-Laboratoriya mashg‘uloti: Kompensatsiyalash usulida elektrokimyoviy zanjirlarning elektr yurituvchi kuchini o‘lchash	97
3-Laboratoriya mashg‘uloti: Kolloid eritmalarini olinishi va ularni tozalash usullari	100
4-Laboratoriya mashg‘uloti: Elektroforez	103
5-Laboratoriya mashg‘uloti: Kolloid sistemalarning agregativ barqarorligi	105
6-Laboratoriya mashg‘uloti: Sedimentatsiya	107

SO‘Z BOSHI

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017-2021 yillarga mo‘ljallangan O‘zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo‘yicha Harakatlar strategiyasida Oliy ta‘lim tizimini kompleks rivojlantirish bo‘yicha bir qancha masalalar ko‘rsatib o‘tilgan. Bundan tashqari O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 20 apreldagi “Oliy ta‘lim tizimini yanada rivojlantirish chora tadbirlari to‘g‘risida” gi PQ-2909-sonli qarorida ham Oliy ta‘limni va ilm-fanni kompleks rivojlantirish vazifalari belgilab qo‘yilgan. Ushbu qarorlar ijrosini ta‘minlashda oliy ta‘lim muassasalarida ta‘lim sifatini yanada oshirish maqsadida yangi avlod o‘quv adabiyotlari yaratish dolzarb hisoblanadi.

Mazkur uslubiy qo‘llanma “Kimyo” fanidan “5140100 – Biologiya”, “5141000-Tuproqshunoslik” va “5630100 – Ekologiya va atrof muhit muhofazasi” ta‘lim yo‘nalishlari uchun mo‘ljallangan bo‘lib, Kimyo fakultetining “Fizikaviy kimyo” kafedrasining professor-o‘qituvchilari tomonidan ishlab chiqilgan. “Kimyo” fani uslubiy qo‘llanmasini yaratishda etakchi xorijiy OTMlari o‘quv dasturlariga asosiy adabiyotlar sifatida kiritilgan adabiyotlaridan foydalanildi. Ushbu kursning asosiy vazifasi fanning zamonaviy holatini chuqur tushunish, talabalarda fikrlash qobiliyatini rivojlantirish va olingan nazariy bilimlarni amaliyotga tatbiq qilish ko‘nikmalarini xosil qilishdan iboratdir. Fizikaviy kimyo bilan kolloid kimyo fanlarining birgalikda o‘tilishi xuddi shu ko‘nikmalarni tezroq o‘zlashtirishga yo‘rdam beradi, chunki fizikaviy kimyo kimyoning nazariy asosini tashkil qiladi, kolloid kimyo esa, amaliyot bilan chambarchas bog‘langan fandır.

Ushbu uslubiy qo‘llanma Mirzo Ulug‘bek nomidagi O‘zbekiston Milliy universitetining Biologiya fakultetida fizikaviy va kolloid kimyo kursidan o‘qilayotgan materiallar asosida tayyorlangan. Mualliflar fizikaviy va kolloid kimyoni nisbatan qisqa va tushunarli ko‘rinishda yoritishni, hamda o‘quvchilarni kursni mustaqil ravishda chuqurroq o‘zlashtirishga yo‘naltirishni o‘zining oldiga maqsad qilib qo‘yganlar. Uslubiy qo‘llanmada fizikaviy va kolloid kimyoni fan sifatida tushunish uchun mukammal bilish talab qilingan eng muxim masalalarga ko‘proq e‘tibor qaratilgan. Kimyo (Fizikaviy va kolloid kimyo) fanidan termodinamikaning I va II qonunlari, eritmalar, elektrolit eritmalarining xossalari, elektrokimyoviy kinetika asoslari, kolloid kimyoning asosiy vazifalari, kolloidlar xususiyatlari, kolloid sistemalar, dispers sistemalar, mikrogeterogen sistemalar haqida umumiy ma‘lumotlar beriladi. Kimyoning har bir bo‘limida fan dasturida muvofiq laboratoriya mashg‘ulotlari olib boriladi.

Ushbu uslubiy qo‘llanma qismlardan iborat bo‘lib, nazariy qism materiallari (ma‘ruza matni, adabiyotlar ro‘yxati, nazorat va test savollari), laboratoriya mashg‘ulotlar materiallaridan tashkil topgan.

Mualliflar kitobxonlarning uslubiy qo‘llanma haqidagi fikr-muloxazalarini va uni yanada takomillashtirish bo‘yicha istaklarini samimiyat bilan qabul qiladilar.

Nazariy qism

Kimyo (Fizikaviy va kolloid kimyo bo'limi bo'yicha) ma'ruza materiallari

1-Ma'ruza. Fizikaviy kimyo fani va uning uslublari. Termodinamika asoslari. Fizikaviy kimyo fani, rivojlanish tarixi va kelajagi. Termodinamika birinchi qonuni va kalorik koeffitsientlar

Reja:

- 1. Termodinamika asoslari. Fizikaviy kimyo fani, rivojlanish tarixi va kelajagi.**
- 2. Termodinamikaning birinchi qonuni**
- 3. Termodinamika birinchi qonuni va kalorik koeffitsientlar.**

Tayanch iboralar: Kimyoviy termodinamika, kimyoviy muvozanat, bosim, adiabatik, izoxorik, izobarik, izotermik, sistema, ichki energiya.

1. Termodinamika asoslari. Fizikaviy kimyo fani, rivojlanish tarixi va kelajagi.

Termodinamika fizik, texnik va kimyoviy termodinamikalariga bo'linadi. Termodinamika issiqlik bilan ishni o'zaro o'tish xodisalarini ifodalaydigan makroskopik nazariyadir. Termodinamikada ko'riladigan makroskopik sistemalarning muhim tomoni shundan iboratki, ularning energiyasini bevosita o'lchab bo'lmaydi, faqat sistema alohida zarrachalari (atom, molekula, ion) energiyasining o'zgarishini o'lchash imkoniyati bor. Makroskopik sistema energiyasining o'zgarishini issiqlik yoki ish ko'rinishida aniqlanadi. Avval issiqlik va ish bir-biridan mustaqil ravishda ko'rib chiqilar edi. Faqat XIX-asrning o'rtalaridagina makroskopik sistemada ichki energiyaning qandaydir fizik kattalik sifatida mavjud ekanligini o'rnatishga muvaffaq bo'lindi. Buning uchun esa avval noma'lum bo'lgan tabiat qonuni – termodinamikaning birinchi qonunini ochish talab qilindi. Keyinchalik boshqa o'lchab bo'lmaydigan kattaliklardan (entropiya, kimyoviy potensial) foydalanish zarurati tug'ildi. Kimyoviy termodinamikaning vazifasi termodinamika qonunlarini kimyoviy va fizik-kimyoviy hodisalarga qo'llashdan iborat. Kimyoviy termodinamika, o'z navbatida, klassik (fenomenologik) termodinamika, nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi, statistik termodinamika bo'limlaridan iborat. Termokimyo va kimyoviy muvozanatlar ham kimyoviy termodinamika ta'limotining asosiy qismlaridir. Fenomenologik termodinamikada termodinamikaning nazariy asoslari bayon qilinadi hamda ularni fizikaviy muammolarni hal qilishda qo'llash imkoniyatlari ko'rib chiqiladi. Statistik termodinamika ham aslida statistik fizikaning bir qismi bo'lib, spektrokimyoviy ma'lumotlar yordamida turli moddalarning asosiy termodinamik funksiyalarini hisoblash usullari ishlab chiqilganligi sababli, kimyoviy termodinamika uchun ahamiyatlidir. U statistik mexanika qonunlariga asoslangan bo'lib, statistik usullar yordamida rivojlanadi. Nomuvozanat

jarayonlarning termodinamikasi relyativistik termodinamikadan ham yoshroq fan, lekin hozirdayoq amaliy ahamiyat qozonmoqda. Qaytmas jarayonlarning umumiy termodinamikasi hozirgacha yaratilmagan, ammo ayrim tashish xodisalari uchun barcha savollarga juda ham ishonchli javoblar olinganligi qaytmas jarayonlarning zamonaviy chiziqli termodinamikasini ishlab chiqish imkoniyatini berdi. Qaytmas chiziqli jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chiziqli qonunlarning umumlashuvidir.

Termodinamikaning rivojlanish bosqichlarini bilmasdan turib, uning hozirgi zamondagi holatini o'zlashtirish juda murakkabdir. Termodinamikani o'rganish harorat bilan tanishishdan boshlanishi kerak. Termometrlar va termometrik shkalalarning yaratilish tarixini bilish ham termodinamikani tushunishda juda muhimdir.

Termodinamika fani harorat, issiqlik va issiqlik bilan ishning bir-biriga aylanishi haqidagi fandir: "termo" - issiqlik, "dynamis" – kuch, ish. Keyinchalik "dynamis" so'zida faqat "kuch" tushunchasi saqlanib qolgan va shuning uchun termodinamika so'zi bilan uning mazmuni orasida qarama-qarshilik vujudga kelgan. "Termodinamika" atamasini birinchi bor 1854 yil Tomson taklif qilgan. "Dinamika" so'zining ishlatilishi nomuvozanat holatlarni ko'z oldimizga keltiradi, ammo termodinamika bilan butunlay tanish bo'lmagan odamgina chalg'ishi mumkin. Fanga "termodinamika"ning o'rniga "termostatika" atamasini kiritish takliflari ham bo'lgan, lekin ushbu takliflar qabul qilinmasdan qolib ketdi. Bu erda "dinamika" so'zi harakatdagi sistemalarni o'rganishni bildirmaydi, balki jarayon natijasida sistema bir muvozanat holatdan ikkinchisiga o'tganda uni termodinamik parametrlarining o'zgarishini, turli jarayonlarda bajarilgan ish, issiqlik va ichki energiyaning o'zgarishini, ya'ni sistemadagi energiya balansini ko'rsatadi. Bundan tashqari, termodinamika jarayonning yo'nalishini, borish-bormasligini ham ko'rsatib beradi. Haroratni tushunish manbai – issiqlikni "sezish"dir. Issiqlikni "sezish" orqali aniqlash odamni aldab qo'yishi mumkin, degan fikrlar noto'g'ri ekanligini quyidagi tajribadan bilishimiz mumkin. Bir qo'limizni issiq suvli, ikkinchisini sovuq suvli idishga tushiraylik, so'ngra ikkala qo'limizni issiq va sovuq suvlar aralashtirib yuborilgan idishga tushiraylik. Birinchi qo'limiz uchun suv sovuq bo'lib, ikkinchisi uchun issiq bo'lib tuyuladi. Ushbu tajriba haqida fikr yuritgan buyuk Eynshteyn issiqlik tuyg'ularimizning ishonchsizligi haqidagi fikrni aytgan. Ammo, tajribaning noto'g'ri qo'yilganligini shunday katta olim ham nazardan chiqarib yuborgan ekan. Uchta idishdagi suv bilan o'tkazilgan tajribada ikkala qo'limizda albatta turlicha issiqlik tuyg'ulari bo'ladi. Lekin haroratni o'lchash yoki u haqida fikr yuritish uchun tajribani bunday qo'yish mutlaqo noto'g'ridir. Tajribaning hatosi nimada? Haroratni termometr yordamida o'lchaganimizda ham termometrda suyuqlik harakatdan to'xtaguncha kutib turishimiz shart. Shunda ikkala termometr ham uchinchi idishdagi suvning haroratini bir xilda ko'rsatadi. Termometrda haroratni o'lchayotganimizda qo'llashimiz zarur bo'lgan tartibni qo'limiz orqali hissiyot qilayotganimizda ham tatbiq qilishimiz shartdir. Birinchi termometrni Galiley yaratgan bo'lib, uni termoskop deb atalgan va unda termometrik modda sifatida havo olingan. Termometrik shkala o'ylab topilmagani sababli bir haroratni

ikkinchisiga solishtirish mumkin bo'lgan xalos. Keyinroq Galiley o'quvchilari bilan hozirgi termometrlarga o'xshash birinchi termometrni yaratdi va termometrik shkala tuzish uchun ikkita doimiy nuqtalarni taklif etdi: quyi nuqta sifatida qorning va yuqori nuqta sifatida hayvonlar tanasining haroratlarini. Farengeyt tomonidan kiritilgan termometrda (1714 yil) quyi nuqta sifatida muz, tuz va novshadillarning aralashmasi olingan va ushbu haroratni sun'iy ravishda erishish mumkin bo'lgan eng quyi harorat deb hisoblangan va nol sifatida qabul qilingan. Yuqori doimiy nuqta sifatida odam tanasining harorati olingan bo'lib, uni Farengeyt 12 deb belgiladi. Ikkita doimiy nuqtalar oralig'i 12 ta teng qismlarga bo'lindi va xuddi shunday teng bo'limlar doimiy nuqtalarning ikki tarafiga ham belgilandi. Keyinchalik har bir gradusning qiymatini qulayroq qilish maqsadida ushbu sonlar 8 ga ko'paytirilgan. Shundan so'ng yangi shkala bo'yicha suvning muzlash harorati 32°F ga (0°C), qaynash haroratsi esa, 212°F ga (100°C) teng bo'ldi: $1\text{F} = 5/9\text{C}$ va Farengeytdan Selsiyga o'tish $\text{C} = 5/9(\text{F} - 32)$ munosabat orqali amalga oshiriladi. Juda muhim xulosalarga keltirgan tadqiqotlarni 1817 yilda Dyulong va Pti amalga oshirganlar. Ular termometrik modda sifatida havo, simob, temir, mis va shishalarni qo'llab, termometrik moddaning hajmi yuzdan bir qismga oshishini (ushbu modda suyuqlanayotgan muz bilan (hamma moddalar uchun 0°) va atmosfera bosimi ostidagi qaynayotgan suv bilan (hamma moddalar uchun 100°) termik muvozanatga kelgan sharoitlarda), termometrik shkalaning bir gradusi bilan solishtirganlar. Turli termometrik moddalar solingan termometrlar qandaydir sistema bilan termik muvozanat sharoitida bir xil holatning o'zida turli haroratlarni ko'rsatdi. Demak, termometrik shkalani tuzishning prinsipi bir xil bo'lgan taqdirda ham haroratning son qiymati termometrik moddaga bog'liq. Faqat gaz termometrlarining ko'rsatishi gazning tabiatiga deyarli bog'liq emas.

Hozirgi termometrlarning ko'pida termometrik suyuqlik sifatida simob ishlatiladi. Shkala normal bosimdagi suvning muzlash va qaynash haroratlari bo'yicha belgilanadi. Farengeytning zamonaviy termometrlarida odam tanasining harorati (og'izda o'lchangan) 96° ni emas, balki $98,6^{\circ}$ ni tashkil qiladi. Ilmiy tadqiqotlarda ishlatilayotgan zamonaviy termometr shved olimi Selsiy (1742 yil) tomonidan yaratilgan. Unda doimiy nuqtalar sifatida 1 atm bosim ostidagi suvning muzlash (0°) va qaynash (100) haroratlari olingan. Shuning uchun eski internatsional shkala - Selsiy shkalasi yuz gradusli shkala deyiladi. Hozirgi kunda ikkinchi haroratlarning shkalasi ham amaliyotda qo'llaniladi: 1954 yilda taklif qilingan haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo'yicha asosiy reper (tayanch) nuqta sifatida suvning uchlamchi nuqtasi olingan va u aniq $273,1600\text{K}$ ga teng deb belgilangan. Shunday qilib, zamonaviy harorat shkalasi bitta doimiy nuqtaga asoslangan (ikkinchi nuqta absolyut noldir). Birgina reper nuqtaga asoslangan harorat shkalasining prinsipial avzalligini birinchi bo'lib Tomson (Kelvin) 1854 yilda aytgan va uni fikrining to'g'riligi faqat 100 yildan keyingina tan olingan. Shu sababli haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi Kelvin shkalasi deyiladi. Selsiy shkalasining 0°C gradusi Kelvin bo'yicha aniq $273,15\text{K}$ ga mos keladi. Kelvin shkalasining har bir gradusi absolyut noldan suvning uchlamchi nuqtasigacha bo'lgan haroratlar intervalining $1/273,15$ qismini tashkil

qiladi. Eng yangi tadqiqotlarning ko'rsatishicha, haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo'yicha suvning normal qaynash harorati 373,148K ga, Selsiy shkalasining nol nuqtasi bilan suvning normal qaynash harorati orasidagi interval esa, aniq 100 K ga emas, balki 99,998K ga teng. Termodinamikaning ikkinchi qonuni asosida keltirib chiqarilgan termodinamik shkala va ideal gazning haroratlar shkalasi bir-biri bilan mos kelishini ko'rsatib berish mumkin. Demak, ideal gazlarning hossalari bog'lamagan holda ular asosidagi harorat shkalasidan foydalanish mumkin. Hozir qo'llanilayotgan termometrlarni sozlash standart gaz termometrlari yordamida amalga oshiriladi, chunki vodorod va geliy gazlari keng haroratlar oralig'ida ideal gaz qonunlariga bo'ysinadi. Bu ikkita haroratlar shkalasi bir-biridan mustaqil ravishda aniqlangan bo'lib, 1 atm bosim ostidagi muzning suyuqlanish va suvning qaynash haroratlari oralig'ida Kelvin shkalasidagi TK bilan Selsiy shkalasidagi t °C orasidagi bog'liqlik $T = 273,15 + t$ tenglama orqali katta aniqlikda ifodalanadi. Ushbu tenglama Sharl va Gey-Lyussak qonunining $V = V_0 (1 + \alpha t)$ tenglamasiga ekvivalentdir (bu tenglamada $\alpha = 1/273$). Termometrik modda sifatida ideal gazlarni qo'llab termometrik shkalani tuzish imkoniyati bo'lganligining ahamiyati juda kattadir. Aslida ideal gazlarning qonunlaridan absolyut nol haroratning mavjudligi haqidagi tushuncha paydo bo'lgan, bu esa absolyut harorat haqidagi tushunchaning kiritilishiga olib kelgan. Gey-Lyussak gazlarning termik kengayish qonunini ochayotganda haroratni o'lchashda Selsiy shkalali simob termometridan foydalangan. Yuqori haroratlarda simob va gaz termometrlarining ko'rsatkichlari orasidagi farq ortib, Gey-Lyussak qonuni tobora taxminiy bo'lib boradi.

Nazariy aniqlangan (yoki absolyut) har qanday termometrik funksiyadan foydalanib ob'ektiv fizikaviy harorat shkalasini tuzish mumkin. Bunday maqsad uchun termodinamikada ideal gazning holat tenglamasi qo'llaniladi:

$$pV = nRT \quad (1)$$

Agar p , V va n tajribadan ma'lum bo'lsa, ushbu sharoitlar uchun T ni hisoblash oson. Lekin xech bir real gaz ushbu tenglama orqali aniq ifodalanmaydi. Tenglama faqat bosim nolga intilgan chegaraviy holat uchungina bajariladi:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = nRT \quad (2)$$

Bunda pV kattalikning o'zi haroratdan chiziqsiz va bir tekis bo'lmagan ravishda bog'langan bo'lishi mumkin. Kichik bosimlarga ekstrapolyasiya qilish esa, juda og'ir tajribaviy masaladir. Shuning uchun gaz termometrining shkalasi bo'yicha haroratni aniqlash ancha murakkab ish bo'lib, bunday tajribalarni etalon uchun qabul qilingan fazaviy o'tish reper nuqtalarining absolyut haroratlarini o'rnatish uchungina o'tkaziladi. Oraliq haroratlar odatda empirik termometrik usullarda aniqlanadi.

1954 yilda qabul qilingan termodinamik shkala hozirgi bosqichda haroratlarning absolyut shkalasiga eng aniq yaqinlashishdir. (2) tenglamadan boshqa ma'lumotlarni ishlatish zaruriyati $(pV)_{p \rightarrow 0}$ ning chegaraviy qiymatini tajribaviy aniqlash xatoligi bilan bog'liq. Bunday tajribalarning aniqligi uzluksiz ortib bormoqda, bu esa o'lchanayotgan haroratlarning qiymatiga doimo aniqlik

kiritib borishni talab qiladi. Reper haroratlari son qiymatlarining bunday o'zgaruvchanligini oldini olish uchun reper nuqtalardan birining qiymatini doimiy deb qabul qilishga qaror qilindi. Bunday nuqta sifatida suvning uchlamchi nuqtasi haroratidan foydalanildi. Gaz termometri bilan ishlash aniqligi ortib borishiga qarab boshqa barcha reper nuqtalari haroratlarining son qiymatlari uzluksiz o'zgartirilmoqda. 1968 yilda haroratlarning etalon nuqtalari sifatida vodorodning uchlamchi nuqtasidan boshlab oltinning suyuqlanish haroratigacha bo'lgan oraliqni o'z ichiga oluvchi o'n ikkita boshqa reper nuqtalaridan foydalanish tavsiya qilingan.

Haroratni fizikaviy kattalik sifatida aniqlash turli jarayonlar uchun issiqlik va ishlarni aniqlash bilan bog'liq. Moddaning turli fazaviy holatlardagi individual hossalarni holat tenglamasi deb ataluvchi $p(V,T)$ funksiyaning ko'rinishi belgilaydi. Hozirgi kunda juda ko'p turli ko'rinishdagi holat tenglamalari qo'llaniladi. Gazlar uchun (I. 1) tenglama boshlang'ichdir. Termodinamik sistema material borliqning haqiqiy yoki hayoliy chegara sirt bilan ajratilgan makroskopik qismidir. Termodinamika juda ko'p zarrachalardan iborat bo'lgan sistemalarni o'rganadi. Alohida molekulalar, atomlar yoki elementar zarrachalarga termodinamikani qo'llab bo'lmaydi. Agar sistemaning tashqi muhit bilan xech qanday o'zaro ta'sirlashishi bo'lmasa, bunday sistema izolyasiyalangan (tashqi muhitdan ajratilgan) deyiladi. Agar chegaradan modda almashinishi kuzatilsa, unda sistema ochiq bo'ladi, aks holda, ya'ni xech qanday modda chegara orqali o'tmasa yopiq sistema deyiladi. Izolyasiyalangan sistemadan farqli ravishda yopiq sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashishi mumkin. Agar sistema barcha nuqtalarda bir jinsli bo'lsa gomogen deyiladi, aks holda fazalar haqida so'z yuritiladi. Bir necha fazalardan tuzilgan sistema geterogen deyiladi. Sistemaning boshqa qismlaridan sirt chegarasi bilan ajratilgan gomogen sistemaning bir jinsli gomogen material qismlarning to'plamiga faza deyiladi.

Sistemani tavsiflovchi fizikaviy va kimyoviy hossalarning to'plami sistemaning holatidir. Termodinamik sistema holatning termodinamik parametrlari (T , P , V , C , U , S va boshqalar) bilan tavsiflanadi. Termodinamikaning asosiy qonunlarini tushunish va talqin qilishni ta'minlaydigan umumiy belgilariga qarab termodinamik parametrlar sinflarga birlashtirilgan. Son qiymatlari jihatdan doimiy kimyoviy tarkibli sistemaning massasiga proporsional bo'lgan termodinamik parametrlar ekstensiv parametrlar deyiladi. Ekstensiv parametrlarga hajm, massa, elektr zaryadining miqdori, ichki energiya, entropiya va boshqalar misol bo'ladi. Son qiymatlari jihatidan sistemaning massasiga bog'liq bo'lmagan parametrlar intensiv parametrlar deyiladi. Intensiv parametrlarga bosim, harorat, elektr zaryadining potentsiali, solishtirma ekstensiv kattaliklar (moddaning birlik miqdori uchun olingan) hamda barcha umumlashgan kuchlar kiradi. Umumlashgan kuchlar va umumlashgan koordinatalar ham termodinamik parametrlar bo'lib, mexanik kuch (yoki bosim), elektr potentsiali, kimyoviy potensial va boshqalar umumlashgan kuchlarga va geometrik koordinata, hajm, zaryad, ma'lum komponentning massasi umumlashgan koordinatalarga kiradi. Termodinamik parametrlarning, xattoki bittasining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan sistemadagi har qanday o'zgarish

termodinamik jarayon deyiladi. Agar parametrning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi holatlargagina bog'liq bo'lib, jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmasa, bunday parametr holat funksiyasi deyiladi. Harorat – termometriyada aniqlanadigan ob'ekt, uni bevosita o'lchab bo'lmaydi, faqat issiqroq yoki sovuqroq jism haqida tushuncha xosil qilish mumkin. Harorat sistema zarrachalarining o'rtacha kinetik energiyasi bo'lib, jism qanchalik isitilganligining o'lchovidir. Uni haroratga bog'liq bo'lgan boshqa fizikaviy parametrlarning son qiymatlari bo'yicha aniqlanadi, bu esa, yuqorida ta'kidlaganimizdek, empirik harorat shkalalarini tuzishning asosi qilib olingandir. Issiqlik – moddaning harorati, massasi va tabiatiga bog'liq bo'lgan kattalik bo'lib, alohida zarrachaning kinetik energiyasini belgilaydi. Sistemaga issiqlik berilganda molekulalarning o'rtacha kinetik energiyasi ortishi hisobiga sistemaning harorati ortadi. Demak, issiqlik energiya uzatishning bir turidir. Sistemaga berilgan issiqlik har doim ham haroratni oshirmaydi. Masalan, muz suyuqlanayotganda yoki suv qaynayotganda sistemaga issiqlik berish haroratni o'zgartirmaydi va jarayon doimiy haroratda boradi, bunda sistemadagi molekulalarning o'rtacha kinetik energiyasi o'zgarmasdan faqat potensial energiyasi ortadi. Ushbu issiqlik muzning kristall panjarasini buzishga yoki suvni bug'lantirish jarayoniga sarflanadi (eski adabiyotlarda “yashirin issiqlik” deb atalgan). Ish (W) – bir sistemadan ikkinchi sistemaga energiya uzatishning yana bir turi bo'lib, bunda ish bajarilayotgan sistemaning ichki energiyasi kamayadi, ta'sir qilinayotgan sistemaning energiyasi esa, bajarilgan ishga mos ravishda ortadi. Ish va issiqlik o'zaro ekvivalentdir. Issiqlikning o'lchov birligi kalloriya va ishning o'lchov birligi joul deb qabul qilingan. $1\text{kal.}=4,1875\text{ J}$ teng bo'lib, issiqlikning mexanik ekvivalenti deyiladi. Ichki energiya (U) – jism barcha zarrachalarining bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashish potensial energiyasi va alohida zarrachalar harakatining kinetik energiyalari yig'indisidan tashkil topgan, ya'ni molekulalarning ilgarilanma va aylanma harakati energiyasi, molekulani tashkil qilgan atom va atom guruhlarining ichkimolekulyar tebranma harakati energiyasi, atomlardagi elektronlarning aylanish energiyasi, atom yadrolaridagi energiya, molekulalararo o'zaro ta'sirlashish energiyasi va mikrozarrachalarga tegishli bo'lgan boshqa turdagi energiyalardan iboratdir. Ichki energiya sistema energiyasining umumiy zaxirasi bo'lib, uning tarkibiga to'liq, bir butun sistemaning kinetik energiyasi va uni holatining potensial energiyasi kirmaydi. Jismni ichki energiyasining absolyut qiymati ma'lum emas, uni to'g'ridan-to'g'ri o'lchash mumkin emas. Sistema energiyasini bir butunligicha bevosita o'lchaydigan hech qanday usullar mavjud emas. Ammo kimyoviy termodinamikani kimyoviy xodisalarni o'rganishga qo'llashda sistema bir holatdan ikkinchisiga o'tayotgandagi ichki energiyaning o'zgarishini bilmoq kifoyadir. Ish yoki har qanday ko'rinishdagi energiya intensivlik va ekstensivlik faktorlarining ko'paytmasi sifatida ifodalanadi. Issiqlik sig'imi – sistemaning haroratini bir gradusga ko'tarish uchun talab qilingan issiqlik miqdori bo'lib, u sistemaga berilgan issiqlikning harorat o'zgarishiga nisbatiga teng. Issiqlik sig'imi tushunchasining kiritilishi termodinamika tarixida eng katta yutuqlardan biri bo'lgan.

Bosim (P) – birlik sirt yuzasiga ta'sir qiluvchi kuch bo'lib, turli birliklarda ifodalanadi: Paskal, n/m^2 , bar va mm sim.ust. Bunda doimo sistema bosimining atmosfera bosimi bilan farqi emas, balki absolyut bosim ko'rsatiladi. Termodinamik sistema qandaydir boshlang'ich holatdan chiqib, qator o'zgarishlarga uchragandan so'ng yana avvalgi holatiga qaytadigan jarayon aylanma yoki siklik jarayon deyiladi. Bunday jarayonda har qanday holat parametrlarining o'zgarishi nolga tengdir. Jarayonning borish sharoitlariga qarab izobarik, izotermik, izoxorik, adiabatik jarayonlar bir-biridan farqlanadi, ularda mos ravishda bosim, harorat, hajm yoki entropiyalar o'zgarmas bo'ladi. Adiabatik sharoitda sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashmasligi sababli termodinamikaning ikkinchi qonunidan entropiyaning o'zgarmas bo'lishi kelib chiqadi. Atrof muhitda hech qanday o'zgarishsiz sistemaning boshlang'ich holatga qaytish imkoniyatini beruvchi jarayon qaytar (muvozanat) jarayon deyiladi. Hossalari (harorat, bosim, tarkib, elektr potentsiali) vaqt o'tishi bilan o'z-o'zidan o'zgarmaydigan va alohida fazalarning barcha nuqtalarida bir xil qiymatga ega bo'lgan sistemaning holatlari qaytar jarayonlar termodinamikasida ko'rib chiqiladi. Sistemaning bunday holatlari muvozanat holatlar deyiladi. Muvozanat jarayonda sistema muvozanat holatlarning uzluksiz qatoridan o'tadi va kvazistatik jarayon deb ham ataladi. Harorat, bosim va fazalarning ichki tarkibi teng taqsimlanmagan va vaqt o'tishi bilan o'zgaruvchan bo'lgan holatlar nomuvozanat holatlar deyiladi. Ular qaytmas (nomuvozanat) jarayonlar termodinamikasida ko'rib chiqiladi va unga termodinamikaning asosiy qonunlaridan tashqari qator qo'shimcha postulotlar kiritiladi. Jarayonning termodinamik jihatdan qaytar yoki qaytmasligini kimyoviy reaksiyalarning qaytarligi yoki qaytmasligi tushunchalari bilan chalkashtirish kerak emas. Kimyoda ushbu atamalar to'g'ri va teskari yo'nalishlarda borishi mumkin bo'lgan har qanday reaksiyalarga qo'llanishi mumkin bo'lib, bunda sistemaning boshlang'ich holatga qaytib kelishida atrof muhitdagi o'zgarishlar e'tiborga olinmaydi. Termodinamikaning asosiy tushunchalari: termodinamik sistema (izolyasiyalangan, ochiq, yopiq), sistemaning xolati, termodinamik jarayon, xolat funksiyasi, siklik jarayon, qaytar va qaytmas jarayonlar, adiabatik jarayon, gomogen va geterogen sistemalar, uzluksiz sistema, ichki energiya, ish, issiqlik, intensivlik va ekstensivlik faktorlari. Termodinamikaning nolinchi qonuni: Issiqlik va temperatura. Termik muvozanat xaqidagi qonun. Termodinamik temperatura. Termometrlar va temperatura shkalalari.

2. Termodinamika birinchi qonuni

Ichki energiya, ish va issiqlik orasidagi o'zaro bog'lanish termodinamikaning birinchi qonuni asosida o'rnatiladi. Termodinamikaning birinchi qonuni insoniyatning ko'p asrlik tajribasidan kelib chiqqan postulotdir. Termodinamika birinchi qonunining bir necha ta'riflari bo'lib, ular o'zaro ekvivalent va bir-biridan kelib chiqadi. Agar ulardan birini boshlang'ich deb olsak, boshqalari uning xulosasi sifatida paydo bo'ladi.

Termodinamikaning birinchi qonuni energiyaning saqlanish qonuni bilan bevosita bog'langan: har qanday izolyasiyalangan sistemada energiya zahirasi doimiydir. Ushbu ta'rifdan energiyaning turli ko'rinishlari bir-biriga qat'iy

ekvivalent miqdorlarda o'tishi kelib chiqadi. Termodinamikaning birinchi qonunini quyidagicha ta'riflash ham mumkin: energiya sarf qilmasdan turib ish bajara oladigan mashina yasab bo'lmaydi. Texnika rivojlanishining boshlang'ich davrida energiya sarflamasdan turib foydali ish beradigan mashinani yaratish g'oyasi paydo bo'lgan edi. Hozir bunday mashinani birinchi tur abadiy dvigatel, ya'ni "perpetuum mobile" deb ataladi. Termodinamikaning ikkinchi qonunini bayon etilayotganda boshqa bir fantastik mashina – ikkinchi tur abadiy dvigatelni ham yaratib bo'lmashligi haqida to'xtab o'tiladi.

Kimyoviy termodinamika uchun juda ham muhim bo'lgan ta'riflardan biri ichki energiya orqali ifodalanadi: ichki energiya holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmashdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liqdir. Sistema ichki energiyasining o'zgarishi ΔU atrof muhit bilan issiqlik Q va ish W almashinish hisobiga sodir bo'lishi mumkin. Agar sistema olgan issiqlikni va sistema bajargan ishni musbat desak, unda termodinamikaning birinchi qonunidan sistemaning tashqaridan olgan issiqligi ichki energiyaning o'zgarishiga va sistema bajargan ishga sarflanadi. Termodinamika birinchi qonunini matematik nuqtai nazardan integral ko'rinishda

$$Q = \Delta U + W \quad (3)$$

differentensial ko'rinishda:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (4)$$

va faqat tashqi bosimga qarshi kengayish ishi bajarilayotgan xususiy hol uchun

$$\delta Q = dU + p dV \quad (5)$$

ko'rinishlarda analitik ifodalash mumkin. (4) va (5) tenglamalarda dU sistema ichki energiyasining to'liq differentensialidir, to'liq differentensialning xossalari esa, holat funksiyasining xossalari mos keladi, bunda funksiyaning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi shartlarga bog'liqligini va jarayonning yo'liga bog'liq emasligini ta'kidlab o'tamiz. Ichki energiyadan farqli, issiqlik va ish holat funksiyalari emas, ular jarayonning yo'liga bog'liq, ammo ularning ayirmasi jarayonning yo'liga bog'liq emas ekanligi yuqoridagi tenglamalardan kelib chiqadi.

3. Termodinamika birinchi qonuni va kalorik koeffitsientlar

Sistemaning holatini aniqlash va termodinamikaning birinchi qonunini tenglamalardagidan boshqacharoq ko'rinishda analitik ifodalash uchun kalorik koeffitsientlardan foydalaniladi. Ichki energiya holat funksiyasi bo'lib, sistemaning mustaqil o'zgaruvchilarining (holat parametrlarining) funksiyasidir. Eng sodda sistemalarda:

$$U = f(V, T) \quad (6)$$

$$dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT \quad (7)$$

tenglamadan dU ning qiymatini $dU \equiv \delta Q - \delta W$ ga qo'ysak:

$$\delta Q = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT + \delta W \quad (8)$$

Agar faqat kengayish ishi bajarilsa $\delta W = p dV$:

$$\delta Q = [(\partial U / \partial V)_T + p] dV + (\partial U / \partial T)_V dT \quad (9)$$

Mustaqil o'zgaruvchilar differensial oldidagi koeffitsientlarni I va C_v lar bilan belgilasak:

$$\delta Q = I dV + C_v dT \quad (10)$$

$$(\partial Q / \partial V)_T = I = (\partial U / \partial V)_T + p; \quad (\partial Q / \partial T)_V = (\partial U / \partial T)_V = C_v \quad (11)$$

$(\partial Q / \partial V)_T$ va $(\partial Q / \partial T)_V$ lar qandaydir funksiyaning hosilalarini ifodalamaydi (issiqlik holat funksiyasi emas). $(\partial Q / \partial V)_T$ jismning izotermik kengayish issiqligidir (ayrim hollarda hozirgacha yashirin issiqlik, masalan, yashirin suyuqlanish issiqligi, deyiladi). Shu sababli I ni kengayishning yashirin issiqligi deyiladi. Ushbu atama teplorod zamonining qoldig'idir, undan foydalanish kerak emas. I kalorik koeffitsient bo'lib, o'zgarmas haroratda sistemaning hajmini bir birlik o'zgartirish uchun sarf bo'lgan issiqlik miqdorini ko'rsatadi. Ushbu kattalik (o'lchov birligi bosimnikidek) tashqi bosim va $(\partial U / \partial V)_T$ yig'indidan tashkil topgan. $(\partial U / \partial V)_T$ molekulalarning o'zaro tortilishini ko'rsatadi va ichki bosim deb atalishi mumkin. U real gazlar uchun kichik va suyuqlik, qattiq jismlar uchun juda kattadir.

$$dU = (I - p)dV + C_v dT \quad (12)$$

bu erda $(\partial U / \partial V)_T = I - p$ ichki bosimdir (Djoul qonuni bo'yicha ideal gazlar uchun nolga teng).

Mustaqil o'zgaruvchilar sifatida p va T yoki V va p larni tanlab, ichki energiyani shu juft o'zgaruvchilarning funksiyasi hisoblab, xuddi yuqorida ko'rsatilgandek:

$$\delta Q = h dp + C_p dT \quad (13)$$

$$\delta Q = \chi dV + \lambda dp \quad (14)$$

larni olamiz. $C_p = (\partial Q / \partial T)_p$ – o'zgarmas bosimdagi issiqlik sig'imi; h – o'zgarmas haroratda sistemaning bosimini bir birlik o'zgartirish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdori bo'lib, katta manfiy qiymatlarni qabul qiladi.

I , h , C_v , C_p , χ , λ lar kalorik koeffitsientlar deyiladi. Ular mustaqil ravishda fizik ma'noga ega bo'lgan holda termodinamik xulosalar va hisoblarda juda foydalidir.

Adabiyotlar:

1. General chemistry. Martin. S. Silberberg. Chapter: 1-6., 20-22. USA. 2010.
2. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Tillaev R.S. "Fizikaviy kimyo", Toshkent, 2014.

1-mavzuga oid testlar:

1. Ishga ta'rif bering?

A. * Ish (W) – bir sistemadan ikkinchi sistemaga energiya uzatishning yana bir turi bo'lib, bunda ish bajarilayotgan sistemaning ichki energiyasi kamayadi, ta'sir qilinayotgan sistemaning energiyasi esa, bajarilgan ishga mos ravishda ortadi.

B. Ichki energiya, ish va issiqlik orasidagi o'zaro bog'lanish termodinamikaning birinchi qonuni asosida o'rnatiladi.

C. Dalton qonuni bo'yicha ta'riflanadi.

D. Vant-Goff qonuni bo'yicha ta'riflanadi.

2. Jarayonning issiqlik effektini temperaturaga bog'liqligini qaysi qonundan aniqlanadi?

- A. *Kirxgoff qonuni bo'yicha.
- B. Kanovalov qonuni bo'yicha.
- C. Gess qonuni bo'yicha.
- D. Termodinamikaning birinchi qonuni bo'yicha.

3. Ideal gazning kengayish ishi qanday sharoitlarda eng ko'p bo'ladi?

- A. *Izobarik
- B. Izoxorik
- C. Izotermik
- D. Adiabatik

4. Ideal gazning kengayish ishi qanday sharoitlarda eng kam bo'ladi?

- A. *Adiabatik
- B. Izobarik
- C. Izotermik
- D. Izoxorik

5. Kinetik energiya qanday energiya tarkibiga kiradi?

- A. *Ichki energiya
- B. Potensial energiya
- C. Doimiy energiya
- D. Issiqlik.

Nazorat savollari:

1. Kimyo (Fizikaviy va kolloid kimyo) nimani o'rganadi?
2. Kimyoviy termodinamika xaqida tushuncha?
3. Termodinamikaning birinchi qonuni?
5. Termodinamikaning 0-qonuni?
6. Termodinamikaning 1-qonuni tenglamasining differensial ko'rinishini yozing.
7. Ichki energiya tushunchasi nima?
8. Termodinamikaning birinchi qonuni va kalorik koeffitsientlar?
9. Termometrlar paydo bo'lishi?
10. Termodinamikaning birinchi qonunini kalorik koeffitsientlar orqali ifodalang?

2-Ma'ruza. Entalpiya. Termokimyo. Gess qonuni

Reja:

- 1. Entalpiya**
- 2. Gess qonuni**

Tayanch iboralar: Kimyoviy termodinamika, kimyoviy muvozanat, bosim, adiabatik, izoxorik, izobarik, izotermik, sistema, ichki energiya, entalpiya, kengayish ishi.

1. Entalpiya

Faqat kengayish ishi bajariladigan jarayonlar uchun termodinamikaning 1-qonunidan:

$$\delta Q = dU + p dV \quad (1)$$

$V = \text{const}$ da integrallasak:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (2)$$

$p = \text{const}$ da integrallab, o'zgartirish kiritsak:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \text{ yoki } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (3)$$

Qavs ichidagi ifodani H bilan belgilasak:

$$H \equiv U + pV \quad (4)$$

Ushbu funksiya entalpiya deyiladi, uni ko'pincha issiqlik saqlami deb ham atashadi. Ammo, ushbu atama noto'g'ri tushuncha keltirib chiqarishi mumkin, chunki absolyut nolga ham $H_0 > 0$, ammo issiqlik yutilmaydi va chiqarilmaydi. $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$. Shunday qilib, izobar jarayonning issiqligi sistema entalpiyasining o'zgarishiga teng. Issiqlikning juda kichik o'zgarishlari uchun (izoxor va izobar jarayonlar uchun)

$\delta Q_V = dU$ va $\delta Q_p = dH$ tenglamalardan izoxor va izobar jarayonlarda jarayonning issiqligi holat funksiyasi xossasiga ega bo'lib qoladi, ya'ni u jarayonning yo'lga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq bo'ladi.

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (5)$$

$$dH = \delta Q + Vdp = hdp + C_p dT + Vdp = (h + V)dp + C_p dT. \quad (6)$$

Agar bosim o'zgarmas bo'lsa

$$dH = C_p dT \quad (7)$$

Entalpiyaning o'zgarishi ko'p hollarda osongina o'lchanishi mumkin, shuning uchun ushbu funksiya termodinamik tadqiqotlarda keng qo'llaniladi. Termodinamikaning tenglamalaridan foydalanib entalpiyaning absolyut qiymatini hisoblab bo'lmaydi, chunki u o'z ichida ichki energiya absolyut qiymatini tutadi.

2. Gess qonuni

Gess qonuni termodinamika 1-qonunining matematik maxsuli bo'lib, termokimyoning nazariy asosini tashkil qiladi. Gess qonunining quyidagi ta'riflari bor:

-kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti (ichki energiya o'zgarishi) dastlabki va oxirgi moddalar holati bilan tarkibiga bog'liq bo'lib, reaksiya olib borilgan yo'lga bog'liq emas;

-har qanday yopiq jarayon uchun (sistema dastlabki holatga qaytadigan) izoxorik yoki izobarik jarayonlarda chiqarilgan yoki yutilgan issiqlikning algebraik yig'indisi har doim nolga tengdir.

Yopiq siklik sistemalarda holat funksiyalari o'zgarmaganligidan

$$\oint dU = 0; \quad \oint dH = 0 \quad (1)$$

yuqoridagi ikki ta'rif kelib chiqadi. Termokimyoviy tadqiqotlarda termodinamikaning 1-qonunini turli fizik-kimyoviy jarayonlarning (kimyoviy reaksiyalar, fazaviy o'tishlar, kristallanish jarayonlari, erish, bo'kish, xo'llanish va boshqa jarayonlar) issiqlik effektlarini hisoblashga tatbiq qilinishi ko'rib chiqiladi. Izoxorik va izobarik jarayonlardagi reaksiya issiqligi reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi (ushbu jarayonlarda faqat kengayish ishi bajarilishi

mumkin). Endotermik reaksiya issiqlik yutilishi bilan boradi va musbat bo‘ladi. Ekzotermik reaksiya issiqlik chiqishi bilan boradi va manfiy deb qabul qilingan.

$p = \text{const}$ da

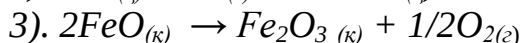
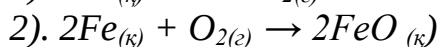
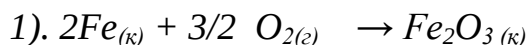
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad \text{va} \quad W = \Delta nRT \quad (2)$$

tenglamadan:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (3)$$

ΔU ma’lum bo‘lsa, tenglamadan ΔH ni topish mumkin.

Agar reaksiya kondensirlangan (suyuq va qattiq) fazalarda borayotgan bo‘lsa, ΔH va ΔU lar orasidagi farqni hisobga olmasa bo‘ladi, chunki hajm o‘zgarishi deyarli kuzatilmaydi. Termokimyoviy tenglamalarni yozayotganda reagentlarning agregat holatlari va reaksiyaning issiqlik effekti ko‘rsatiladi:



$$\Delta H_1 = -821 \text{ kJ}; \Delta H_2 = -527 \text{ kJ}; \Delta H_3 = -294 \text{ kJ}.$$

Gess qonuni bo‘yicha ikkita reaksiyaning issiqlik effekti ma’lum bo‘lsa, uchinchisini aniqlash mumkin:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

1-yo‘l bo‘yicha borayotgan reaksiyaning issiqlik effekti 2-yo‘ldan borayotgan 2ta reaksiya issiqlik effektlarining yig‘indisiga teng.

Gess qonunidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi.

1–xulosa. Lavuaze–Laplas qonuni: Kimyoviy birikmaning parchalanish issiqlik effekti ΔH_{21} , uning xosil bo‘lish issiqlik effektiga ΔH_{12} , absolyut son jihatidan teng bo‘lib, ishora unga qarama–qarshi qiymatga egadir. Yopiq jarayon bo‘lgani uchun (1-2-1), Gess qonuni bo‘yicha:

$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{21} = 0, \text{ bundan}$$

$$\Delta H_{12} = -\Delta H_{21} \quad (4)$$

2–xulosa. Ikkita reaksiya borayotgan bo‘lsa va har xil oxirgi holatga olib kelsa, bu ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi 1–oxirgi holatdan 2–siga o‘tish issiqlik effektiga ΔH_{32} tengdir.

Gess qonunini ta’rifidan: $\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{31} = 0$; $\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = -\Delta H_{23}$, chunki 1–xulosadan $\Delta H_{31} = -\Delta H_{13}$; $-\Delta H_{23} = \Delta H_{32}$.

Shuning uchun:

$$\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = \Delta H_{32} \quad (5)$$

3–xulosa. Har xil boshlang‘ich holatga ega bo‘lgan 2 reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi bir boshlang‘ich holatdan 2 siga o‘tish issiqlik effektiga tengdir.

Yopiq sikl (1-3-2-1) uchun Gess qonuni bo‘yicha $\Delta H = 0$ yoki $\Delta H_{13} + \Delta H_{32} + \Delta H_{21} = 0$ bundan

$$\Delta H_{13} - \Delta H_{23} = \Delta H_{12} \quad (6)$$

4–xulosa. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti mahsulotlar xosil bo‘lish issiqliklarining yig‘indisi bilan boshlang‘ich moddalar xosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi orasidagi ayirmaga tengdir:

$$\Delta H_{\text{reaksiya}}^0 = \sum v_{\text{maxs.}} \Delta H_f^{\text{maxs.}} - \sum v_{\text{b.m.}} \Delta H_f^{\text{b.m.}} \quad (7)$$

bu erda $\Delta H_{\text{reaksiya}}^0$ –reaksiyaning issiqlik effekti; $\sum v_{\text{maxs.}} \Delta H_f^{\text{maxs.}}$ – mahsulotlarning hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi; $\sum v_{\text{b.m.}} \Delta H_f^{\text{b.m.}}$ –boshlang‘ich moddalar hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi; $v_{\text{maxs.}}$ va $v_{\text{b.m.}}$ –stexiometrik koeffitsientlar.

5–xulosa. Har qanday reaksiyaning issiqlik effekti boshlang‘ich moddalar yonish issiqliklari yig‘indisi bilan mahsulotlar yonish issiqliklari yig‘indisining ayirmasiga tengdir:

$$\Delta H_{\text{reaksiya}} = \sum v_{\text{b.m.}} \Delta H^{\text{b.m.}} - \sum v_{\text{maxs.}} \Delta H^{\text{maxs.}} \quad (8)$$

Adabiyotlar:

1. General chemistry. Martin. S. Silberberg. Chapter: 1-6., 20-22. USA. 2010.
2. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Tillaev R.S. “Fizikaviy kimyo”, Toshkent:, 2014.
3. Boboev T.M., Raximov X.R. Fizikaviy va kolloid kimyo. Toshkent, G‘afur G‘ulom nomidagi nashriyot matbaa uyi. 2004.

2-mavzuga oid testlar:

1. Qanday jarayonlarda reaksiyaning issiqlik effekti ichki energiyaning o‘zgarishiga teng bo‘ladi?
 - A. O‘zgarmas hajmda
 - B. O‘zgarmas bosimda
 - C. O‘zgarmas temperaturada
 - D. Izobar-izotermik jarayonda
2. Qaysi sharoitda reaksiyaning issiqlik effekti entalpiya o‘zgarishi orqali aniqlanadi?
 - A. O‘zgarmas bosimda
 - B. O‘zgarmas hajmda
 - C. O‘zgarmas temperaturada
 - D. Izobar-izotermik jarayonda
3. Issiqlik effektini xaroratlar farqiga bo‘lgan nisbati nima deb ataladi ($Q / T_2 - T_1$)?
 - A. O‘rtacha issiqlik sig‘imi
 - B. Chin issiqlik sig‘imi
 - C. Jarayonning issiqlik effekti
 - D. Izoxorik jarayon
4. Kinetik energiya qanday energiya tarkibiga kiradi?
 - A. Ichki energiya
 - B. Potensial energiya
 - C. Doimiy energiya
 - D. Issiqlik

5. Issiqlik effektini cheksiz kichik miqdorga o'zgarishini xaroratning cheksiz kichik miqdorga o'zgarishiga nisbati nima deb ataladi?

- A. *Chin issiqlik sig'imi
- B. Molyar issiqlik sig'imi
- C. Potensial energiya
- D. Solishtirma issiqlik sig'imi

Nazorat savollari:

1. Kimyo (Fizikaviy va kolloid kimyo) nimani o'rganadi?
2. Kimyoviy termodinamika xaqida tushuncha?
3. Qanday jarayonlarda reaksiyaning issiqlik effekti ichki energiyaning o'zgarishiga teng bo'ladi?
4. Termodinamikaning 1-qonuni tenglamasining differensial ko'rinishini yozing?
5. Ichki energiya tushunchasi nima?
6. Gess qonuni va uning xulosalari?
7. Entalpiya tushunchasi?
8. Qaysi sharoitda reaksiyaning issiqlik effekti entalpiya o'zgarishi orqali aniqlanadi tushuntiring?
9. Termodinamikaning birinchi qonunini kalorik koeffitsientlar orqali ifodalash?
10. Gess qonunidan kelib chiqqan 5 ta xulosalarni izoxlang?

3-Ma'ruza. Termodinamikaning ikkinchi qonuni. Entropiya.

Termodinamikaning uchinchi qonuni

Maruza rejasi:

1. Termodinamikaning ikkinchi qonuni

2. Entropiya

3. Termodinamikaning uchinchi qonuni

Tayanch iboralar. xarorat, reaksiyaning issiqlik effekti, termodinamika, diffuziya, termodinamik xossa, termokimyo, jarayonlarning yo'nalishi.

1. Termodinamikaning ikkinchi qonuni

Tabiatda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishi qonuniyatlarini termodinamikaning ikkinchi qonuni ko'rsatib beradi. Termodinamikaning birinchi qonuni sistemada turli energiyalarning ekvivalentligini hamda sistema qabul qilayotgan yoki berayotgan issiqlik, bajarilayotgan ish va ichki energiyaning o'zgarishi orasidagi bog'lanishlarni ko'rsatib, har qanday jarayonlarning energetik balansini o'rnatib, bu jarayonlarning o'z-o'zidan borishi mumkinligi va yo'nalishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Termodinamikaning birinchi qonuniga binoan issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga va aksincha o'tish imkoniyati bir xildir. Ammo tabiatda haqiqatdan ham boruvchi real jarayonlar ma'lum yo'nalishga ega ekanligi bizlarga ayon. Masalan, issiqlik issiq jismdan sovuqqa o'z-o'zidan o'tadi, suyuqlik balandlikdan quyiga oqadi, gaz yuqoriroq bosimdan kamroqqa o'tadi, sistemada doimo konsentratsiyalarning tenglashishi (diffuziya) kuzatiladi va etarli darajadagi katta sistemalarda boruvchi real jarayonlarda hech qachon teskari jarayon o'z-o'zidan bormaydi. Barcha real jarayonlar nomuvozanat (qaytmas)dir. Ular yuqori, ayrim hollarda katta

tezliklarda boradi, bunda nomuvozanat holatdagi sistema o'zgarib borib, muvozanatga yaqinlashadi. Muvozanat holatda jarayon to'xtaydi. Hamma nomuvozanat jarayonlar muvozanatga erishish yo'nalishida o'z-o'zicha, ya'ni tashqi kuchlar ta'sirisiz, boradi. Teskari yo'nalishdagi jarayonlar sistemani muvozanatdan uzoqlashtiradi va ularning, tashqi kuchlar ta'sirisiz, borishi mumkin emasligi aniq. Sistemani muvozanat holatga yaqinlashtiradigan va atrof muhitning ta'sirisiz boradigan jarayonlar o'z-o'zidan boruvchi, tabiiy yoki musbat jarayonlar deyiladi. Tashqi ta'sirlarsiz o'z-o'zidan bora olmaydigan jarayonlar, tabiiy bo'lmagan yoki manfiy jarayonlar deyiladi. Izolyasiyalangan sistemalarda, tashqi ta'sirlar umuman ko'zda tutilmaganligi sababli, faqat o'z-o'zidan boruvchi (musbat) jarayonlar kuzatiladi.

Jarayonlar qaytar va qaytmas bo'lishi mumkin. Agar jarayonni to'g'ri tomongagina emas, balki teskari tomonga ham olib borish mumkin bo'lsa va bunda sistema ham atrof muhit ham o'zining ilgarigi holatiga qaytib kelsa, bunday jarayon qaytar jarayon deyiladi. Jarayon sodir bo'lgandan keyin sistemani va atrof muhitni bir vaqtning o'zida avvalgi holatiga qaytarish mumkin bo'lmagan jarayonlar qaytmas deyiladi. Qaytmas jarayonda sistemani avvalgi holatga qaytarish mumkin, lekin atrof muhitda qandaydir o'zgarishlar qoladi (masalan, atrof muhitda jismlarning energiyasi o'zgaradi). Jarayonning qaytar yoki qaytmasligi ushbu jarayonni o'tkazish sharoitlari va usullari bilan belgilanadi. Masalan, idishning bir qismiga ma'lum miqdorda gaz yuborilgan, ikkinchi qismida esa, yuqori vakuum hosil qilingan bo'lsin. To'siqni bir onda olib tashlasak, gaz "bo'shliqqa" kengayadi. Ushbu jarayon qaytmas, chunki teskari jarayonni o'tkazish uchun (gazni siqish uchun) ish talab qilinadi, ishni esa atrof muhit energiyasining o'zgarishi hisobiga olish mumkin.

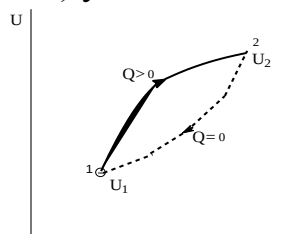
Xuddi shu gazning kengayish jarayonini qaytar olib borish mumkin: agar gazni porshen tagiga joylab, porshenga berilgan bosimni kamaytirish yo'li bilan gazni kengaytirsak va bunda har bir ondagi porshenga berilayotgan tashqi bosim gazning bosimidan cheksiz kichik miqdorga kichik bo'lsin. Agar porshen inersiyaga ega bo'lmasa va ishqalanishsiz harakatlansa, jarayon qaytar bo'ladi. Porshen harakatlanayotganda kengayayotgan gaz ma'lum ish bajaradi. Agar ushbu ishni yig'lsa (masalan, prujina siqilsa), unda yig'ilgan energiya teskari jarayonga (gazni siqishga) aniq etishi kerak. Qaytar jarayonda bajarilayotgan ish eng katta bo'ladi: u maksimal ish deyiladi. Shunday qilib, qaytar jarayonni teskari yo'nalishda borishga majbur qilish mumkin, bunda qandaydir mustaqil o'zgaruvchini (masalan bosimni) cheksiz kichik qiymatga o'zgartiriladi. Qaytar jarayonlar real jarayonlarning ideallashtirilishidir. Amalda unga yaqinlashish mumkin, lekin etishish mumkin emas, chunki, masalan, vaznga ega bo'lmagan va ishqalanishsiz ishlaydigan porshenni yaratib bo'lmaydi. Maksimal ish faqat qaytar jarayonda xosil bo'ladi. Buning ma'nosi shuki, sistema qanchalik muvozanatga yaqin bo'lsa, shunchalik katta ish olish mumkin. Bunda ushbu o'zgarish qanchalik qaytarlikka yaqin bo'lsa, ish shunchalik sekin ishlab chiqiladi, chunki qaytar kengayish cheksiz sekin boradi, lekin maksimal miqdorda ish bajariladi.

Agar issiq va sovuq jismlar tutashtirilsa, unda issiqlik issiq jismdan sovuqqa o'tadi. Ushbu jarayon termik muvozanat o'rnatilguncha, ya'ni ikkala

jism haroratlari tenglashguncha boradi va u qaytmasdir. Vodorod bilan kislorod orasidagi kimyoviy reaksiya, uni oddiy usulda, masalan, aralashmani uchqun bilan portlatish yo‘li bilan o‘tkazilsa, qaytmas bo‘ladi. Ammo ushbu reaksiya qaytar ishlaydigan elektrokimyoviy elementda olib borilsa, qaytar bo‘ladi. Ayrim jarayonlar haqiqiy qaytmas bo‘ladi. Ularni hech qanday yo‘l bilan qaytar o‘tkazish mumkin emas. Bu shunday jarayonlarki, ularning borishida birdan-bir natija ishning issiqlikka aylanishidir: qattiq sirtlarning mexanik ishqalanishi, suyuqlik va gazlardagi ichki ishqalanish, issiqlik o‘tkazuvchanlik va boshqalar. Har qanday qaytmas jarayonlarda sistemadagi bosim, harorat, konsentratsiya va boshqa intensiv parametrlarning tenglashuvi sodir bo‘ladi, ya’ni energiya va modda tengroq taqsimlanishga intiladi. Bunday jarayonlar energiya ning dissipatsiyasi, ya’ni energiya ning sochilishi deyiladi. Qaytmas o‘z-o‘zidan boruvchi jarayonlar sistemani muvozanat holatiga yaqinlashtirish yo‘nalishida boradi. Bundan tashqari, ushbu jarayonlar issiqlik uzatilishi yoki molekulalarning tartibsiz xarakati bilan bog‘liq. Murakkab jarayonda bitta bosqich qaytmas bo‘lsa, butun jarayon ham qaytmas bo‘ladi. Real jarayonlarda bunday bosqichlar ishqalanish, issiqlik uzatish yoki massa uzatish (diffuziya, konveksiya) jarayonlaridir. Ularning natijasida real jarayonlar qaytmas bo‘ladi.

2. Entropiya

Termodinamikaning ikkinchi qonunini issiqlik mashinalarini analiz qilmasdan ham chiqarish mumkin. Termodinamik sistemada yangi holat funksiyasi borligini Karateodori prinsipi (ayrim holatlarga adiabatik etisha olmaslik) yaxshi tushuntiradi. Quyidagi jarayonni ko‘rib chiqamiz.



Sistema bir holatdan ikkinchiga issiqlik yutilishi bilan o‘tsin. Ikkinchi holatdan birinchiga adiabatik jarayonda o‘tish mumkin, deb tasavvur qilamiz. To‘g‘ri va teskari yo‘llar uchun termodinamikaning birinchi qonuni

Jarayon yo‘li

1-rasm. Karateodori prinsipini

keltirib chiqarish uchun.

bo‘yicha:

$$Q = \Delta U + W_1 \quad (1)$$

$$0 = -\Delta U + W_2 \quad (2)$$

Bulardan aylanma jarayon uchun:

$$Q = (W_1 + W_2) \quad (3)$$

Ko‘rilayotgan jarayonda issiqlik yutilayotgani uchun ($Q > 0$), siklik jarayondagi umumiy ish noldan katta

$$(W_1 + W_2) > 0 \quad \text{bo‘ladi.} \quad (4)$$

Shunday qilib, siklik jarayonning natijasi: sistema boshlang‘ich 1-holatga qaytdi va sistema yutgan issiqlikning hammasi to‘liq ishga aylandi. Bu esa

termodinamika ikkinchi qonunining Tomson ta'rifiga qarama-qarshidir (issiqlikning hammasi ishga aylanishi mumkin emas). Demak, termodinamik sistemaning xoxlagan holati yaqinida shunday boshqa holatlar bo'ladiki, ularga adiabatik yo'l bilan, ya'ni issiqlik uzatmasdan o'tib bo'lmaydi.

Karateodori prinsipidan faqat yangi holat funksiyasi borligi emas, balki bu funksiyaning issiqlik bilan bog'liqligi ham kelib chiqadi. Haqiqatdan ham agar sistema 1-holatdan 2-holatga issiqlik yutish bilan o'tgan bo'lsa, nima uchun boshlang'ich holatga issiqlik almashmasdan kela olmaydi? Issiqlik holat funksiyasi emas, balki u energiya uzatishning xilidir. Sistemaga issiqlik ko'rinishidagi ma'lum miqdordagi energiya uzatilgan bo'lsa, unda sistemadan xuddi shu miqdordagi energiyani ish ko'rinishida olish va shu bilan sistemani avvalgi holatiga keltirish mumkindek tuyuladi. Ammo Karateodori prinsipi buning mumkin emasligini, ya'ni Tomson ta'rifiga zid jarayonni sodir bo'la olmasligini, ko'rsatadi. Demak, issiqlikning o'zi holat funksiyasi bo'lmasa ham, sistemaga berilgan issiqlik holat funksiyasini, ya'ni entropiyaning o'zgartiradi. Entropiyaning esa sistemaga issiqlik uzatmasdan turib avvalgi qiymatiga keltirib bo'lmaydi. Bundan entropiyaning o'zgarishi sistemaga berilayotgan issiqlikning funksiyasi ekanligi $\Delta S = f(Q)$ kelib chiqadi.

Karno sikli va entropiya. Yuqorida ta'kidlanganidek, termodinamik jarayonlarni to'liq tushuntirish uchun energiyaning saqlanish qonuni kifoya qilmaydi. Tajriba ko'rsatishicha, termodinamikaning 1-qonuniga bo'ysungan ayrim jarayonlarni amalga oshirib bo'lmaydi. Buning sababi sistemada yana qandaydir holat parametrlarining mavjudligi bo'lishi mumkin. Klauzius bu yangi funksiyani S entropiya deb atadi. Termodinamikaning 2-qonuni va entropiya tushunchasi issiqlik mashinalarining ishini analiz qilishda yaqqol ko'rinadi, shuning uchun bu qonun avvalambor issiqlik mashinalariga taalluqli bo'lgan (Karno sikli). Lekin termodinamikaning 2-qonuni tabiatning umumiy qonuni ekanligini yana bir bor ta'kidlab o'tamiz. Uni issiqlik mashinalarini analizidan holi ravishda ham keltirib chiqarish mumkinligini Karateodori prinsipida ko'rdik. Ammo Karno siklining analizi bizga termodinamika 2-qonunining analitik ifodasini beradi va entropiya tushunchasining tub ma'nosini anglashga olib keladi.

Termodinamikaning 2-qonunini o'rganilishi eng murakkab bo'lgan qonunlarga kiritilishining qator sabablari mavjud. Ulardan birinchisi shundan iboratki, termodinamikaning 2-qonunini avval ochish va qandaydir muloxaza yuritish, ya'ni issiqlik mashinalarining hossalari haqidagi postulot ko'rinishida ta'riflash va undan hulosalar sifatida yangi holat funksiyasi - S entropiyaning mavjudligini keltirib chiqarish kerak edi. Bunday postulot sifatida yuqorida keltirilgan ta'riflar xizmat qiladi. Ammo ushbu ta'riflarning hech birida entropiya haqida hech qanday so'z yo'q. Termodinamika ikkinchi qonuni tub ma'nosining, ya'ni yangi holat funksiyasining, fanga kiritilishi boshlang'ich postulotdan ancha uzun mulohazalar yuritish orqali amalga oshiriladi. Bunday holat kelib chiqishining sababi, haqiqatda ham boshlang'ich postulotlarga nisbatan ulardan kelib chiqadigan

$$\delta Q = TdS$$

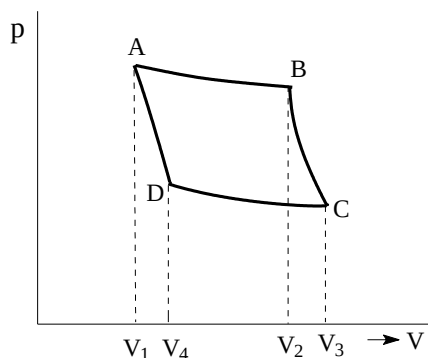
(I)

xulosaning ahamiyati yuqoriroq ekanligidir. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmalik qo'shimcha qiyinchiliklarni yaratadi. Termodinamikada entropiya haqidagi axborotlarning birdan–bir manbai (I) tenglamadir. Energiyadan o'laroq entropiya aloxida zarrachalarning hossalari emas, balki molekulalarning statistik to'plami hossalari namoyon qiladi. Alohida zarracha entropiyaga ega emas. Mana shu sababga ko'ra S entropiya nazariy fizikaning eng murakkab parametrlaridan biri xisoblanadi.

Entropiyani yangi holat funksiyasi sifatida belgilovchi termodinamikaning asosiy tenglamasi (I), yuqorida ta'kidlaganimizdek, ancha murakkab usulda olingan. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmaganligi sababli, (I) tenglama bilan ifodalanuvchi avval noma'lum bo'lgan tabiat qonunining mavjudligi, ushbu qonundan kelib chiqqan xulosalardan foydalanib, issiqlik mashinalari nazariyasida ochilgan. Matematik nuqtai nazardan S holat funksiyasi mavjudligining zaruriy va etarli sharti quyidagicha

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (2)$$

Bunday yozuv integral ostidagi ifoda qandaydir funksiyaning differensial ekanligini bildiradi. Bunda $\oint \delta Q$ integrali nolga teng bo'lmagan xoxlagan qiymatlarni qabul qilishi mumkin. Integrallarni sikl bo'yicha ko'rib chiqish o'rganayotgan sistemalarning xossalari tadqiqot qilayotganda entropiyani ochiq ko'rinishda kiritmaslik imkoniyatini beradi. Mexanik va issiqlik erkinlik darajasiga ega bo'lgan sistemalar uchun $\oint$ integral ifodasiga sikl bo'yicha ishlaydigan issiqlik mashinasi mos keladi. Ish va issiqlikni aniq hisoblash mumkin bo'lgan qaytar siklik jarayonlarni ko'rib chiqamiz. Ideal gaz, Van-der-Vaals gazi va holat tenglamalari ma'lum bo'lgan boshqa gazlar uchun to'g'ridan-to'g'ri xisoblashlarning ko'rsatishicha, xoxlagan sikl bo'yicha ushbu integral nolga teng. 1864 yil Klauzius siklik jarayonda qo'llanilayotgan moddaning tabiatidan qat'iy nazar ushbu natijani umumiy ko'rinishda olish mumkin ekanligini ko'rsatib berdi. Ammo, oldinga o'tib ketmasdan, avvalambor Karnoning 1824 yildagi issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsienti haqidagi tadqiqotiga va hozir Karno sikli deb atalgan maxsus siklga murojaat qilamiz. Umuman, issiqlik ishga aylanmaydi. Ammo, isitgichdan olingan issiqlikni ishga batamom aylantirib bo'lmaydi, chunki issiqlikning bir qismi sovutgichni isitish uchun sarf bo'ladi. Demak, issiqlik ishga aylanayotgan paytda isitgich sovushi bilan birga, biror sovutgich, issiqlikning ishga aylanmaydigan qismi hisobiga, isishi ham shart. Buni Karno sikli analizida yaqqol ko'rish mumkin. Ideal issiqlik mashinasi bor deb, faraz qilaylik, unda ideal gazdan foydalanaylik. Mashina ma'lum bir isitgichdan olinayotgan issiqlik hisobiga ish bajarayotgan bo'lsin. Ish siklik bajarilsin va undagi har bir jarayon ketma-ket sodir bo'ladigan quyidagi 4 qismdan iborat deylik:



1. Gazning izotermik kengayishi: AB egri
2. Gazning adiabatik kengayishi: BC egri
3. Gazning izotermik siqilishi: CD egri
4. Gazning adiabatik siqilishi: DA egri

Jarayonda 1 mol ideal gaz qatnashyapti.

Boshlang'ich holatda (A) gazning temperaturasi T_1 bosimi p_1 va hajmi V_1

2-rasm. Karno sikli.

bo'lsin. Temperaturasi T_1 bo'lgan isitgichdan olinayotgan issiqlik xisobiga gaz V_1 dan V_2 gacha izotermik kengaysin. Kengayish izotermik bo'lgani uchun gazning ichki energiyasi o'zgarmaydi, kengayish ishi (W_1) esa isitgichdan olinayotgan issiqlik (Q_1) hisobiga bajariladi:

$$Q_1 = W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (W_1 > 0) \quad (3)$$

Rasmda bu ish AB $V_2 V_1$ yuzaga tengdir. Ushbu jarayon AB izoterma bilan ko'rsatilgan. Temperaturaning kamayishi uncha katta bo'lmagani uchun bu intervalda issiqlik sig'imi C_V ni o'zgarmas deb olish mumkin. U holda ichki energiyaning o'zgarishi:

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) \quad (\Delta U < 0) \quad (4)$$

$$W_2 = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2) \quad (W_2 > 0) \quad (5)$$

Ish BC $V_3 V_2$ yuzaga tengdir. Jarayon BC adiabata bilan ifodalangan.

Gazga temperaturasi T_2 bo'lgan sovutgichni keltiramiz va uni shu temperaturada CD bo'yicha izotermik siqamiz. Siqishni gazning hajmi V_4 ga qadar kamayguncha, ya'ni D nuqtagacha davom ettiramiz. Gaz izotermik siqilgani uchun uning ichki energiyasi o'zgarmay qoladi. Gazni siqish uchun sarf qilingan W_3 ish to'liq issiqlikka aylanadi va sovutgichga yutiladi. Uning miqdori:

$$-Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = W_3 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (W_3 < 0) \quad (6)$$

Adiabatik siqish vaqtida bajarilgan ish W_4 gazning ichki energiyasini oshirishga ketadi:

$$W_4 = \Delta U = C_V(T_1 - T_2) \quad (W_4 < 0; \Delta U > 0) \quad (7)$$

W_4 ish rasmda DA $V_1 V_4$ yuzaga tengdir, jarayon DA adiabata bilan ifodalangan.

$$W = Q_1 - Q_2 = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (8)$$

$$W = Q_1 - Q_2 = W_1 + W_3 \quad (9)$$

$$Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (10)$$

kelib chiqadi. BC va DA adiabatik jarayonlarga Puasson formulalarini tatbiq qilsak:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad (11)$$

DA bo'yicha:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (12)$$

bo'ladi, ularni bir-biriga bo'lib va $\gamma-1$ darajali ildizini olsak,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (13)$$

$$W = Q_1 - Q_2 = R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (14)$$

Bu ifodaning chap tomonini Q_1 ga, o'ng tomonini esa unga teng bo'lgan $RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ ga bo'lib, quyidagini xosil qilamiz:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad \text{yoki} \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (15)$$

$Q_1 - Q_2$ isitgichdan olingan issiqlikning ishga aylangan qismini ko'rsatadi. Uning Q_1 ga bo'lgan nisbati foydali ish ko'effitsienti (FIK) η deyiladi. Binobarin, (16) ifodaning o'ng qismi ham foydali ish ko'effitsientidir. Shuning uchun

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{W}{Q_1} \quad (16)$$

FIK 0 dan 1 gacha o'zgaradi: $T_1 = T_2$ da $\eta = 0$ va $T_2 = 0$ da $\eta = 1$ bo'ladi. Ammo η hech qachon 1 ga teng bo'la olmaydi, chunki sovutgichning temperaturasi T_2 absolyut nolga erisha olmaydi (termodinamikaning 3-qonuni bo'yicha). Demak, ideal gaz uchun Karno siklida mashinaning foydali ish ko'effitsienti faqatgina T_1 va T_2 temperaturalarga bog'liq ekan (Karno lemmasi).

Olingan natijalarning universal xarakterga ega ekanligini tasdiqlash uchun esa termodinamikaning ikkinchi qonunini ta'riflash zaruriyati tug'ilgan. Ikkinchi tur abadiy dvigatelning mumkin emasligini Klauzius (1850 yil) o'z-o'zidan ma'lum narsa deb o'ylagan va faqat 1864 yildagina tabiatning noma'lum bo'lgan umumiy qonuni haqida gap ketayotganligini tushunib etgan. Klauzius termodinamikaning ikkinchi qonunini quyidagicha ta'rifladi: quyi temperaturali jismlardan temperaturasi yuqoriroq jismlarga kompensatsiyalanmagan issiqlikning o'tishi mumkin emas.

3. Termodinamikaning uchinchi qonuni

Termodinamikaning 1 va 2 qonunlarining differensial tenglamalaridan faqatgina termodinamik funksiyalarning qanday o'zgarishini xisoblash mumkin, ammo uning absolyut qiymatlarini xisoblab bo'lmaydi. Termodinamik tenglamalarni integrallash natijasida integrallash doimiysi paydo bo'ladi, uni termodinamikaning 2 ta qonuni asosida aniqlab bo'lmaydi. Shu sababli termodinamika qonunlariga qo'shimcha chegaraviy shart qo'yish kerak. Termodinamik tenglamalarning integrallash doimiysini xisoblash yo'lini 1906 yil Nernst o'zining issiqlik teoremasida taklif qilgan. Ushbu usul kimyoviy muvozanat shartlarini topishda ayniqsa katta ahamiyatga egadir.

Nernstning issiqlik teoremasi termodinamikaning 3-qonuni deb ham ataladi: $\Delta G = \Delta H$,

ya'ni kondensirlangan sistemalarda sodir bo'ladigan reaksiyalar uchun absolyut nolga yaqin temperaturada ΔG ning qiymati ΔH ga yaqinlashadi va

absolyut nolga yaqin bo'lganda $\Delta G=f(T)$ va $\Delta H=f_1(T)$ egrilari umumiy gorizantal urinmaga ega bo'ladi. Termodinamika 3-qonunining matematik ifodasi:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = 0 \quad (1)$$

Agar $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$ ekanligini nazarda tutsak, $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$ ekanligi va

Nernst teoremasidan $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ xulosa kelib chiqadi.

Nernst teoremasining xulosasi 1912 yil Plank tomonidan rivojlantirildi. Plank bo'yicha faqat ΔS emas, balki har qanday moddaning kondensirlangan xolatdagi entropiyasi $T=0$ da nolga teng. Plankning ushbu postuloti tajribada tasdiqlanadi va statistik nuqtai nazardan asoslanadi. Xaqiqatdan, absolyut nolda ideal kristall bittagina tartibda joylashadi va termodinamik ehtimollik 1 ga teng bo'ladi. Shuning uchun, Bolsmanga binoan, sistemaning entropiyasi nolga teng. Plank postuloti turli moddalarning entropiyasini absolyut qiymatlarini xisoblashga imkoniyat beradi.

Nernstning xulosasini kengaytirib, Plank o'zining postulotini quyidagicha ta'rifladi: individual kristall moddaning ideal qattiq jism ko'rinishidagi entropiyasi absolyut nolda nolga tengdir:

$$T=0 \text{ da } S_0=0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} |S| \rightarrow 0 \quad (2)$$

Ushbu postulot moddalarning absolyut entropiyalarini xoxlagan temperaturada xisoblashga imkon beradi. Nernstning issiqlik teoremasini Plank postulotining maxsuli deb qarash mumkin. Demak, Plank postuloti Nernst teoremasiga qaraganda kengroq termodinamik umumlashtirishdir.

Plank postulotidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

Ideal qattiq jismning absolyut entropiyasi uchun uyidagini olamiz:

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (3)$$

tenglamadan absolyut nolga yaqinlashganda ideal qattiq jismning issiqlik sig'imi ham nolga intiladi:

$$\lim_{T \rightarrow 0} |C_p| \rightarrow 0 \quad (4)$$

chunki bunday bo'lmaganda edi (ya'ni shart bajarilmasa), $T=0$ da tenglamada integral ostidagi ifoda cheksizga intilar edi. Plank postuloti bo'yicha esa, $T \rightarrow 0$ intilganda entropiya ham nolga intilishi shart. Demak, $T=0$ da $C_p=0$, ya'ni xech qanday jarayonlar temperaturani absolyut nolgacha pasaytira olmaydi - bu absolyut nolga erisha olmaslik prinsipidir.

Barcha moddalarning issiqlik sig'implari absolyut nolga yaqinlashganda cheksiz kichik bo'lib qoladi, shuning uchun ma'lum sondagi operatsiyalar yordamida temperaturani absolyut nolgacha kamaytirib bo'lmaydi. Xozirgi paytda 0,00001 K atrofidagi temperaturaga erishilgan.

Adabiyotlar:

1. General chemistry. Martin. S. Silberberg. Chapter: 1-6., 20-22. USA. 2010.
2. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Tillaev R.S. "Fizikaviy kimyo", Toshkent:, 2014.

3-mavzuga oid testlar:

1. Laboratoriyada issiqlik effektini aniqlash uchun qanday asbobdan foydalaniladi?
A. *Kalorimetr
B. Refraktometr
C. Kriometr
D. Konduktometr
2. Jarayonning issiqlik effektini temperaturaga bog'liqligini qaysi qonundan aniqlanadi?
A. *Kirxgoff qonuni bo'yicha
B. Kanovallov qonuni bo'yicha
C. Gess qonuni bo'yicha
D. Termodinamikaning birinchi qonuni bo'yicha
3. Termokimyoda qanday tenglamalar interpolyasion tenglamalar deyiladi?
A. *Issiqlik sig'imini temperaturaga bog'liklik tenglamasi
B. Issiqlik effektini temperaturaga bog'liklik tenglamasi
C. Termodinamikaning birinchi qonuni tenglamasi
D. Issiqlik sig'imi tenglamasi
4. Ideal gazning kengayish ishi qanday sharoitlarda eng ko'p bo'ladi?
A. *Izobarik
B. Izoxorik
C. Izotermik
D. Adiabatik
5. Izobar-izotermik sharoitda bajarilayotgan ishni aniqlash uchun qanday kattalikdan foydalanish mumkin?
A. *Komponentlarning mollar sonini o'zgarishi
B. Hajm o'zgarishi
C. Temperaturani o'zgarishi
D. Reaksiyaning issiqlik effektini o'zgarishi.

Nazorat savollari:

1. Entalpiya tushunchasi?
2. Termodinamikaning 2-qonuni nimani ko'rsatadi?
3. Entropiya tushunchasi?
4. Adiabatik jarayon qanday jarayon?
5. Termodinamikaning 1-qonuni?
6. Foydali ish koeffitsienti nima?
7. Termodinamik sistema?
8. Muvozanat konstantalari va ular orasidagi bog'liqlik?
9. Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi?
10. Termodinamikaning 3-qonuni nima uchun kerak?

4-Ma'ruza. Eritmalar. Raul va Genri qonunlari. Krioskopiya va ebulioskopiya

Reja:

1. Eritmalar. Raul va Genri qonuni

2. Krioskopiya va ebulioskopiya.

Tayanch iboralar: Metastabil xolat, osmotik bosim, parsial bosim, reaksiya tezligi, kritik xarorat, reaksiyaning issiqlik effekti, ebulioskopiya.

1. Eritmalar. Raul qonuni

Eritmalar fizikaviy kimyo fani tomonidan o'rganiladigan eng asosiy sistemalardan biri hisoblanadi. Bu sistemalar hayotda va texnikada juda katta ahamiyatga ega, shu sababli ham fizikaviy kimyo fan sifatida eritmalar nazariyalarini yaratish natijasida vujudga kelgan. Shunga qaramasdan eritmalarning nazariyasi hozirgi kungacha ham mukammal emas. Buning sababi, birinchi qarashda oddiy ko'ringan ushbu sistemalarning juda ham murakkabligi bilan bog'liq. Deyarli har bir texnologik jarayonlarda eritmalar qo'llaniladi. Insonlar iste'mol qiladigan oziq-ovqat maxsulotlarining ko'pi ham suvli eritmalaridir. Hayvon va o'simliklardagi asosiy biokimyoviy jarayonlar hamda kimyoviy reaksiyalarning asosiy qismi ham eritmalarda boradi. Suvning hayotdagi beqiyos ahamiyati mana shular bilan belgilanadi. Fizik-kimyoviy nuqtai-nazardan eritma deganda nima tushuniladi? Eritma kamida ikkita moddadan (komponentdan) iborat bo'ladi, demak eritma bir necha moddalarning aralashmasidir. Lekin har qanday aralashma ham eritma bo'la olmaydi. Tabiatda uchraydigan barcha aralashmalarni ikkiga bo'lish mumkin: geterogen va gomogen. Geterogen aralashmalarga suspenziya va emulsiyalarni misol qilish mumkin. Bunday ko'p fazali sistemalar turli qismlarda turlicha fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Bunday mexanik aralashmalarining komponentlari oddiy usullarda (masalan, filtrlash orqali) bir-biridan ajratilishi mumkin. Gomogen aralashmalar bir jinsli bo'lib, ularning hamma qismlari bir xil fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Ularning komponentlari orasida chegara sirt bo'lmaydi va shu sababli oddiy mexanik usullarda bir-biridan ajratib bo'lmaydi. Eritmalarning bir jinsliligi undagi komponentlarning alohida molekulalargacha yoki molekulalarning (ayrim hollarda ionlar yoki atomlarning) kichik assotsiatlarigacha bo'linganligi bilan bog'liq. Mana shuning uchun ham chin eritmalarini molekulyar-dispers sistemalar ham deb atashadi. Eritmalar o'zining tarkibi ma'lum chegarada uzluksiz o'zgarishi mumkinligi bilan kimyoviy birikmalardan farq qiladi. Erish jarayoni moddalarning oddiy aralashish jarayonidan murakkabroq jarayondir, bunda erituvchi bilan eriyotgan modda o'rtasida o'zaro ta'sirlar bo'ladi. Bunday ta'sirlar kimyoviy ta'sirlardan o'z xususiyatlari bilan farq qiladi va bir oz kuchsizroq bo'ladi. Lekin ba'zi hollarda erish jarayonidagi o'zaro ta'sirlar natijasida xuddi kimyoviy reaksiyalardagi kabi issiqlik effektlari kuzatiladi. Demak, eritma mexanik aralashma bilan kimyoviy birikma o'rtasidagi holatni egallaydi va uni quyidigacha ta'riflash mumkin: chin eritma-tarkibi ma'lum chegarada uzluksiz o'zgartirilishi mumkin bo'lgan bir jinsli molekulyar-dispers sistemadir. Molekulyar-kinetik nuqtai nazarga binoan chin

eritmalaran geterogen aralashmalarga o'tish uzluksiz bo'ladi. Aralashmalarning bu ikki turi o'rtasidagi sohani (1-1000 nm) kolloid eritmalar egallaydi. Kolloid eritmalar o'ziga xos bo'lib, mexanik aralashmalar va chin eritmalaran tubdan farq qiluvchi xususiyatlarga ega bo'ladi. Oxirgi yillarda fanning shiddatli ravishda rivojlanishi natijasida kolloid eritmalar bilan chin eritmalar orasidagi sohani, ya'ni zarrachalari 1-100 nm radiusga ega bo'lgan sistemalarni, alohida sinfga ajratildi. Ushbu sohaga tegishli sistemalarni o'rganuvchi yangi fan "Nanokimyo" vujudga keldi va "nanotexnologiya", "nanomateriallar" kabi atamalar paydo bo'ldi.

Eritmalarga berilgan ta'rifdan ularning turli-tuman bo'lishi mumkinligi ko'rinib turibdi. Haqiqatdan ham, eritmalar gaz, suyuq va qattiq agregat holatlarida mavjud bo'lishi mumkin. Suyuq agregat holatidagi, ayniqsa suvdagi eritmalar juda katta amaliy ahamiyatga ega. Shuning uchun ham ba'zi olimlar suyuq agregat holatida bo'lgan gomogen aralashmalarni chin eritmalar deb nazarda tutishni taklif qilmoqdalar. Qattiq holatda ham bir jinsli bo'lgan aralashmalar (aralash kristallar, ayrim qotishmalar, minerallar) mavjud bo'lib, mineralogiya va metallurgiyada ularning ahamiyati katta.

Fizikaviy kimyo kursining ushbu bo'limida biz suyuqliklardagi, asosan suvdagi, eritmalaran o'rganamiz. Suyuqliklarda qattiq jismlardagi kabi yaqin tartib kuzatiladi. Bundan tashqari, kondensirlangan sistemalar gazsimon holat uchun keltirib chiqarilgan qonunlarga bo'ysinmay qoladi. Kristallsimon qattiq jismlarda uzoq tartib ham kuzatiladi. Suyuqliklarda esa, zarrachalarning harakatchanligi nisbatan yuqori bo'lganligi sababli tartibli holat "agregat" yoki "klaster" lar xosil bo'lish chegaralarida kuzatiladi. Ushbu tartibli holatlar stabil bo'lmaydi, ulardagi bog'lar doimo buziladi va yangidan paydo bo'ladi. Bunda qo'shni klasterlar o'rtasida zarrachalar almashishi kuzatiladi. Shunday qilib, suyuqliklar labil, ya'ni harakatdagi, muvozanatning mavjud bo'lishi bilan tavsiflanadi. Harorat pasayishi bilan bunday agregatlarning stabilligi ortadi va kristallanish harorati yaqinida suyuqliklar kvazikristall tuzilishga ega bo'lib qoladilar. Suyuqliklar bilan qattiq jismlar o'rtasidagi o'xshashlik energetik nuqtai nazardan ham tasdiqlanadi. Masalan, mis kristallining sublimatlanish issiqligi 334 kJ/mol bo'lsa, uning suyuqlanish issiqligi 12,9 kJ/mol ga teng, ya'ni atomlarni to'liq ajratish uchun ketgan issiqlik kristall panjarani buzish uchun ketgan issiqlikdan 25 marta ko'proqdir. Demak, misning suyuqlanishida bog'lar to'liq uzilmaydi va buning uchun energiyaning 4 foizi etarli bo'lar ekan. Bu esa suyuq va qattiq holatlar xossalari o'zaro yaqinligini va ularning gaz xossalari o'rtasidagi keskin farq qilishini ko'rsatadi. Lekin suyuq va qattiq holatlar o'rtasidagi farqlar ham katta. Suyuqliklarning fizik-kimyoviy xossalari izotrop bo'lsa, kristall holat uchun anizotropiya xodisasi tavsifli. Suyuqlik va qattiq jismlar o'zining deformatsiyalanishi va oquvchanligi bilan ham farqlanadi. Shishasimon holatga yuqori qovushqoqlikka ega bo'lgan o'ta sovutilgan suyuq holat deb qarash mumkin, chunki, ushbu holatga izotroplik hamda yaqin tartib tavsiflidir. Termodinamik nuqtai nazardan shishasimon holat metastabil (beqaror) bo'ladi. Strukturaviy nuqtai nazardan suyuqliklar qattiq jism bilan gazlar o'rtasidagi oraliq holatni egallaydilar, shu sababli suyuqliklarning, ayniqsa suyuq eritmalaran strukturasi va xossalari nazariy ko'rib chiqish juda ham murakkab masaladir.

Eritma hosil bo'lishiga olib keladigan jarayonni erish jarayoni deyiladi. Ushbu jarayonning tabiati, eritmalarning tabiati kabi, xozirgi kungacha etarli darajada aniqlanmagan. Erish jarayonining va eritmalarning tabiati haqida ikkita qarama-qarshi fikrlar mavjud. Fizik nuqtai nazardan erish toza fizikaviy jarayon bo'lib, bunda qattiq jismlarning kristall panjarasi buziladi. Eritmalarga kimyoviy ta'sirlashmayotgan bir necha moddalarning molekulalar aralashmasi kabi qaraladi. D.I. Mendeleevning klassik ishlarida bunga qarama –qarshi fikrlar rivojlantirilgan, ularga ko'ra erish kimyoviy jarayon bo'lib, solvatlanish (yoki gidratlanish) deb atalgan. D.I. Medeleevning fikricha, eritmalar komponentlarning kuchsiz birikmalari bo'lib, ular qisman dissotsilangan holatda bo'ladi va kimyoviy birikmalardan tarkibining o'zgaruvchanligi bilan farq qiladi. Hozirgi vaqtda fizikaviy va kimyoviy nazariyalar asta–sekin o'zaro yaqinlashmoqda. Hozircha kimyoviy nazariya miqdoriy xulosalarga erishishga imkoniyat bermayapti. Zamonaviy nazariyada eritmalaridagi molekulalar orasida fizikaviy va kimyoviy kuchlarning ta'siri xisobga olinadi.

Suyuq aralashmalarda erituvchi va erigan modda farqlanadi. Erituvchi deb miqdor jihatdan ko'p bo'lgan suyuq komponentga aytiladi. Eritmada kamroq miqdorda mavjud bo'lgan boshqa komponentlar erigan moddalar deyiladi. Eritilayotgan moddalar qattiq, suyuq va gazsimon bo'lishi mumkin. Erituvchi va erigan modda molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir solvatlanish (erituvchi suv bo'lgan xususiy hol gidratlanish) deyiladi. Ionni o'rab turgan erituvchi molekulalarining to'plami solvat qavat deyiladi, natijada erituvchi molekulalari mustaqil harakatlana olmay qoladi va ion bilan birgalikda harakatlanadi. Ionning uzoqroqdagi erituvchi molekulalariga ta'siri natijasida ikkilamchi solvat qavat xosil bo'ladi, u erituvchining butun strukturasi va eritmaning makroskopik xossalari ta'sir qiladi.

Raul qonuni

Eritmalarning to'yingan bug' bosimiga oid miqdoriy qonuniyat topish yo'lida Raulga qadar qilingan harakatlar muvaffaqiyatsiz bo'lib chiqdi, chunki bu maqsad uchun elektrolitlar eritmasi olinar va dissotsiatsiya tufayli manzara qorong'ilashib ketar edi. Raul esa bu maqsad uchun organik moddalarning eritmalarini oldi. Raul eritmalarning to'yingan bug' bosimini o'lchash uchun Torrichelli naylaridan foydalandi. Bu nayga avval toza erituvchi kiritib, uning to'yingan bug' bosimi (p_1^0)ni, so'ngra ma'lum konsentratsiyali eritma kiritib, uning to'yingan bug' bosimi (p_1) ni o'lchadi.

Raulning suyultirilgan eritmalar bilan qilgan tajribalarida p_1 hamma vaqt p_1^0 dan kichik bo'ldi. 1887 yilda Raul quyidagi qonunni ta'rifladi:

- noelektrolit moddalarning suyultirilgan eritmalarida erituvchi bug' bosimining absolyut pasayishi (o'zgarmas haroratda) ma'lum miqdordagi erituvchida erigan moddaning mollari soniga proporsional bo'lib, uning tabiatiga bog'liq emas. ($p_1^0 - p_1$) ayirma eritmada erituvchi bug' bosimi pasayishining absolyut miqdorini ko'rsatadi.

Raul qonuni quyidagicha ham ta'riflanadi:

erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2 \quad (1)$$

Raul qonunini yuqorida yozilgan shaklda uchuvchan bo'lmagan (yoki ayni haroratda bug' bosimi toza erituvchining bug' bosimiga qaraganda juda kichik bo'lgan) moddalarning suyultirilgan eritmalarigagina tatbiq etilishi mumkin, chunki, eritma konsentratsiyasi kichik bo'lgandagina Raul qonuni tajribaga muvofiq keladi.

(1) formuladan Raul qonunining boshqa ko'rinishini chiqarish mumkin:

$$p_1^0 - p_1 = p_1^0 N_2; \quad p_1 = p_1^0 - p_1^0 N_2; \quad p_1 = p_1^0 (1 - N_2) \quad \text{va} \quad 1 - N_2 = N_1 \quad \text{bo'lgani uchun:}$$

$$p_1 = p_1^0 N_1 \quad (2)$$

bu erda N_1 erituvchining molyar qismi.

(2) tenglama quyidagicha ta'riflanadi:

- erituvchining eritma ustidagi parsial bug' bosimi erituvchi molyar qismi bilan toza erituvchi bug' bosimi orasidagi ko'paytmaga teng.

Ideal eritmalar. (2) tenglamani quyidagicha keltirib chiqarish mumkin:

$$d\mu_1 = RTd \ln p_i \quad (3)$$

tenglamaga komponentlarning kimyoviy potentsiallari ifodalarini qo'ysak (ideal eritma uchun):

$$d\mu_1 = RTd \ln x_1; \quad d\mu_2 = RTd \ln x_2 \quad (4)$$

quyidagini olamiz:

$$d \ln p_i = d \ln x_i \quad (5)$$

tenglamani p_i^0 dan p_i gacha $x_i = 1$ dan x_i gacha integrallasak:

$$\ln \frac{p_i}{p_i^0} = \ln x_i \quad (6)$$

Bundan:

$$p_1 = p_1^0 x_1; \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad (7)$$

bu erda p_1^0 -suyuq erituvchi ustidagi bug' bosimi; p_2^0 -suyuq, toza erigan modda ustidagi bug' bosimi. Ko'rinib turibdiki, tenglamalar ayniydir. Ular Raul qonuni yoki Raul tenglamalari deyiladi.

Cheksiz suyultirilgan eritmalar. Cheksiz suyultirilgan eritmada Raul tenglamasini erituvchiga qo'llasa bo'ladi. Ushbu tenglamadan uchmaydigan erigan moddaning M_2 mol massasini aniqlash mumkin, buning uchun erituvchining suyultirilgan eritma ustidagi bug' bosimi ma'lum bo'lishi kerak.

$p_1 = p_1^0 x_1$ tenglamani quyidagicha o'zgartiramiz:

$$p_1 / p_1^0 = x_1; \quad (1 - p_1) / p_1^0 = 1 - x_1 \quad (8)$$

Bundan:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = 1 - x_1 \quad \text{yoki} \quad \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (9)$$

kelib chiqadi, bu erda $\frac{\Delta p_1}{p_1^0}$ -erituvchining eritma ustidagi bug‘ bosimining nisbiy pasayishi; u erigan moddaning molyar qismiga teng edi. $n_1 = \frac{g_1}{M_1}$ va $n_2 = \frac{g_2}{M_2}$ ekanligini va $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$ (eritma cheksiz suyultirilgan bo‘lgani uchun $n_2 \rightarrow 0$) xisobga olib, erigan moddaning mol massasini aniqlaydigan ifodani keltirib chiqaramiz:

$$M_2 = M_1 \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1}{(\Delta p_1 / p_1^0)} \quad (10)$$

bu erda M_1 –erituvchining mol massasi; g_1 -erituvchining massasi; g_2 - erigan moddaning massasi.

Cheksiz suyultirilgan eritmada erigan modda uchun Raul qonunini qo‘llash mumkin emas. Cheksiz sulitirilgan eritma deb, erigan moddaning konsentratsiyasi cheksiz kichik bo‘lgan eritmaga aytiladi: xohlagan noideal cheksiz suyultirilgan eritmada erituvchi ideal eritmalar qonunlariga bo‘ysinadi, erigan modda esa bo‘ysinmaydi. Shuning uchun cheksiz kichik sulyutirilgan eritmalarda, ideal eritmalar uchun adolatli bo‘lgan barcha tenglamalarni, erituvchi uchun qo‘llash mumkin. Ammo, kimyoviy potensial uchun Gibbs-Dyugem tenglamasidan $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritma ustidagi parsial bug‘ bosimini eritmaning tarkibiga bog‘liqligini keltirib chiqarsa bo‘ladi. Gibbs – Dyugem tenglamasiga $d\mu_1 = RT d \ln x_1$ va $d \ln p_1 = \frac{d\mu_1}{RT}$; $d \ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT}$ tenglamalaridan $d\mu_1$ va $d\mu_2$ larning qiymatlarini qo‘ysak: $x_1 RT d \ln x_1 + x_2 RT d \ln p_2 = 0$ va

$$d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 \quad (11)$$

tenglamani olamiz.

$x_1 = 1 - x_2$ va $dx_1 = -dx_2$ ekanligini hisobga olib, tenglamaning o‘ng tomonini o‘zgartiramiz:

$$-\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 = -\frac{x_1}{x_2} \frac{dx_1}{x_1} = \frac{dx_1}{x_2} = -\frac{d(1-x_2)}{x_2} = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2 \text{ va quyidagi} \quad (12)$$

$$d \ln p_2 = d \ln x_2$$

tenglamani olamiz.

$$\ln p_2 = \ln x_2 + \ln K_2 \quad (13)$$

kelib chiqadi, bu erda $\ln K_2$ –integrallash doimiysi.

$$p_2 = K_2 x_2 \quad (14)$$

ifodani Genri qonuni deyiladi.

Genri qonuniga binoan erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritma ustidagi parsial bug‘ bosimi shu eritmada erigan moddaning molyar qismiga proporsionaldir. Genrining doimiysi K_2 tajriba natijalarini ekstrapolyasiya qilish asosida aniqlanadi:

$$K_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left| \frac{p_2}{x_2} \right| \quad (15)$$

Yuqorida ko'rganimizdek, Genri qonuni $p_2 = K_2 x_2$ cheksiz suyultirilgan eritmalarda erigan modda uchun (kamroq konsentratsiyali komponent uchun) qo'llaniladi. Ideal eritmalarda esa, $K_2 = p_2^0$ (Genri koeffitsienti toza erigan moddaning to'yingan bug' bosimiga teng) bo'lgani uchun, Genri qonuni Raul qonuniga $p_2 = p_2^0 x_2$ o'tadi.

Demak, ideal eritmalarda kichik to'yingan bug' bosimlarida ($f_2 = p_2$, ya'ni, uchuvchanlik bilan bug' bosimi teng bo'lganda):

$$K_2 = p_2^0; \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad (16)$$

tenglamalar ideal eritmalarining parsial bosimlarining kichik bosimlardagi xossalari ifodalaydi (katta to'yingan bug' bosimlarida Raul tenglamasining aniqligi yo'qoladi, chunki bug'ning ideal gaz qonunlaridan chetlanishi oshib ketadi). Bunday hollarda gazlarning termodinamik xossalari bosim bilan emas, balki uchuvchanlik f_i^0 bilan ifodalash kerak va Raul qonuni quyidagi ko'rinishga o'tadi: $f_1 = f_1^0 x_1 = f_1^0 (1 - x_2)$).

tenglamalar $f_2 = K x_2$; $f_2 = f_2^0 x_2$ ($x_2 = 1$ da $K = f_2^0 = f_2$) bilan birgalikda Raul-Genrining birlashgan qonuni deyiladi (noideal eritmalarda $K \neq f_2^0$).

2. Krioskopiya va ebulioskopiya

Ebulioskopik qonun. Uchmaydigan modda eritilganda u erituvchining bug' bosimini kamaytirib, uning qaynash temperaturasi oshiradi. To'yingan bug' bosimi tashqi bosimga tenglashganda suyuqlik qaynaydi. Eritma va erituvchining qaynash temperaturalari orasidagi farq $\Delta T_{\pm}$ ni Raul qonunidan foydalanib hisoblash mumkin: Klapeyron-Klauzius tenglamasidan erituvchining qaynash temperaturasidagi dp/dT ning qiymati aniqlanadi va quyidagi tenglama keltirib chiqariladi:

$$\Delta T_{\pm} = \frac{RT_o^2}{\lambda} \cdot x_2 \quad (1)$$

ya'ni ideal eritmaning qaynash temperaturasining ortishi erigan moddaning molyar qismiga to'g'ri proporsional (λ - erituvchining molyar bug'lanish issiqligi). (1) tenglamani suyultirilgan eritmalar uchun qulayroq ko'rinishga keltirishimiz mumkin:

$$\Delta T_{\pm} = \frac{RT_o^2}{1000L} \cdot m \quad (2)$$

bu erda $L = \frac{\lambda}{M}$ - erituvchining solishtirma bug'lanish issiqligi;

m - eritmaning molyalligi: $x_2 = \frac{M}{1000} \cdot m$

(2) tenglamadagi

$$\frac{RT_o^2}{1000L} = K, \quad (3)$$

bu erda K_e - ebulioskopik doimiy deyiladi, u faqat erituvchining xossalriga bog'liq, uni qaynash temperaturasi molekulalar ortishi ham deyiladi, chunki $m=1$ da:

$$\Delta T_e = K_e \quad (4)$$

Turli erituvchilar uchun K_e doimiy sonidir: $K_e=0,52^\circ$ (H_2O); $1,20^\circ$ (C_2H_5OH); $2,60^\circ$ (C_6H_6); $5,00^\circ$ (CCl_4)

Krioskopik qonun. Suyuqlik va undan kristallanish natijasida ajralib chiqqan qattiq modda muvozanatda bo'lgan temperatura suyuqlikning muzlash temperaturasi deyiladi, ya'ni ushbu temperaturada suyuqlik va qattiq modda bir xil uchuvchanlikka (yoki bir xil to'yingan bug' bosimiga) ega bo'ladi. Uchmaydigan moddalarning eritmaları toza erituvchiga nisbatan pastroq temperaturada muzlaydi. Muzlash temperaturasi pasayishi ΔT_{muz} , xuddi qaynash temperaturasi ortishi kabi, eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan ortadi. ΔT_{muz} bilan eritma konsentratsiyasi orasidagi bog'liqlik Klapayron-Klauzius tenglamasidan foydalanib topiladi. Qattiq jism – bug' va eritma – bug' muvozanatlari uchun Klapayron-Klauzius tenglamalaridan foydalanib va suyultirilgan eritmalar uchun Raul qonunidan $\ln \frac{p}{p_0} \approx x_2$ ekanligini hisobga olsak

$$\Delta T_{muz} = \frac{RT_o^2}{Q} \cdot x_2 \quad (5)$$

ya'ni muzlash temperaturasi pasayishi erigan moddaning molyar =ismiga proporsionaldir, bu erda $Q = (\lambda_{sublimatlanish} - \lambda_{bug'lanish})$.

Suyultirilgan eritmalar uchun $x_2 = \frac{M}{1000} \cdot m$ ekanligini hisobga olsak:

$$\Delta T_{muz} = \frac{RT_o^2}{1000q} \cdot m \quad (6)$$

bu erda $q = \frac{Q}{M}$ - 1 g qattiq fazaning yashirin suyuqlanish issiqligi, anqrog'i kristall panjaralarning buzilishi uchun talab qilingan issiqlik. (6) tenglamadagi

$$\frac{RT_o^2}{1000q} = K_{muz} \quad (7)$$

muzlash temperaturasi molekulalar pasayishi deyiladi: $m=1$ da

$$K_{muz} = \Delta T_{muz} \quad (8)$$

Ushbu konstanta faqat erituvchining xossalriga bog'liq bo'lib, turli eritilgan moddalarning eritmaları uchun bir xildir: $K_{muz}=1,86^\circ$ (H_2O).

Yuqoridagi tenglamalardan erigan moddaning MM sini aniqlashda foydalanish mumkin: $\frac{\Delta p}{p^0} = K_m$; $\Delta T_e = K_e m$; $\Delta T_{muz} = K_{muz} m$ (9)

Agar **a** g erigan modda va **b** g erituvchi tutgan eritma tayyorlasak $m=1000 \frac{a}{b \cdot M}$ ni olamiz, uni (9) tenglamalarga qo'ysak:

$$M = \frac{1000 \cdot a \cdot K}{b \cdot \frac{\Delta p}{p}} = \frac{1000 \cdot a \cdot K_3}{\epsilon \cdot \Delta T} = \frac{1000 a K_{My3}}{\epsilon \cdot \Delta T_{My3}} \quad (10)$$

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. General chemistry. Martin. S. Silberberg. Chapter: 1-6., 20-22. USA. 2010.
2. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Tillaev R.S. "Fizikaviy kimyo", Toshkent:, 2014.
3. Boboev T.M., Raximov X.R. Fizikaviy va kolloid kimyo. Toshkent, G'afur G'ulom nomidagi nashriyot matbaa uyi. 2004.

4-mavzuga oid testlar:

1. Oddiy elementlardan 1 mol murakkab modda xosil bo'lishida ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik qanday issiqlik deyiladi?
 - A. *Xosil bo'lish issiqligi
 - B. Neytrallash issiqligi
 - C. Yonish issiqligi
 - D. Ta'sirlashuv issiqligi.
2. Genri qonuni qanday eritmalar uchun tegishli bolishi mumkin?
 - A. *Gazlarning suyuqliklardagi eritmasi uchun
 - B. Yaxshi eruvchan moddalar eritmaları uchun
 - C. Elektrolitlar eritmaları uchun
 - D. Barcha eritmalar uchun.
3. Krioskopik doimiysini fizik ma'nosini aniqlab bering?
 - A. *Bir molyallik eritmaning muzlash xaroratini pasayishi
 - B. Bir protsentli eritmaning muzlash xaroratini pasayishi
 - C. Xaroratdan bog'liq bo'lmagan kattalik
 - D. Xaroratga bog'liq bo'lgan kattalik.
4. Bir xil osmotik bosimga ega bo'lgan eritmalar qanday eritmalar deyiladi?
 - A. *Izotonik
 - B. Bufer
 - C. Suyultirilgan
 - D. Konsentrlangan.
5. Xarorat doimiy bo'lganda gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi nimaga bog'liq boladi?
 - A. *Gazning parsial bosimi va uning tabiatidan bog'liq
 - B. Faqat gazning tabiatidan bog'liq
 - C. Faqat gazning bosimidan bog'liq
 - D. Barcha javob to'g'ri.

Nazorat savollari:

1. Karno siklini tushuntiring?
2. Termodinamikaning 3 qonuni.
3. Karateodori prinsipi.
4. Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi.

5. Termodinamikaning 2-qonunini tushuntiring.
6. Eritmalar. Raul va Genri qonuni.
7. Krioskopiya va Ebulioskopiya.
8. Termodinamikani 1 qonuni.
9. Eritmalar. Raul qonunini tushuntiring.
10. Krioskopik qonun.

5-Ma'ruza. Elektrolit eritmalarning xossalari

Reja:

1. Elektrolit eritmalarning xossalari
2. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asosiy holatlari
3. Elektrolit eritmalarning termodinamik nazariyasi

Tayanch iboralar: Kimyoviy termodinamika, kimyoviy kinetika, kimyoviy muvozanat, elektrolit, molyal eritma, kolligativ, gidratlanish, elektrolitik dissotsiylanish, aktivlik.

1. Elektrolit eritmalarining xossalari

Suyultirilgan eritmalarning barcha umumiy xossalari, ya'ni kolligativ xossalari (to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi, qaynash temperaturasining ortishi, muzlash temperaturasining pasayishi, osmotik bosim) erigan moddaning molyar qismidan chiziqli bog'langan (erigan modda zarrachalarining soniga proporsional ravishda o'zgaradi) va uning tabiatiga bog'liq emas. Ushbu ta'rif suyultirilgan eritmalar uchun Raul-Vant-Goffning umumlashgan qonunini ifodalaydi. Bunday umumiy qonuniyat organik moddalarning suvdagi va organik erituvchilardagi eritmaları uchun adolatli bo'lib chiqdi. Ammo tuzlar, kislotalar va ishqorlarni suvdagi eritmalarining kolligativ xossalari yuqoridagi qonuniyatga bo'ysinmasligi aniqlandi. Masalan, NaCl molyal eritmasi muzlash temperaturasining pasayishi suvning krioskopik doimiysidan ($1,86^0$) deyarli ikki baravar yuqori ($3,36^0$). Demak, kislota, ishqor va tuzlarning suvli eritmalaridagi zarrachalarning soni eritmaning molyar konsentratsiyasiga mos kelmaydi. Bundan tashqari, suyultirilgan eritmalar qonunlaridan chetlanuvchi eritmalar organik moddalarning suvdagi eritmalariga nisbatan ancha yuqori elektr o'tkazuvchanlikka ega, bu esa eritmada zaryadlangan zarrachalar mavjudligidan darak beradi. Eritmalari elektr tokini o'tkazuvchi bunday moddalar elektrolitlar deb ataladi. Elektrolitlarning xossalari elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asoschisi Arrenius (1887 yil) tomonidan ko'rib chiqilgan va umumlashtirilgan.

Erituvchining qutbli molekullari bilan erigan modda zarrachalari orasidagi ta'sir natijasida elektrolitik dissotsilanish sodir bo'ladi. Bunday ta'sir xattoki kovalent bog'larni ham qutblantiradi, masalan, vodorod xloridni. Ushbu gazni suvda eritayotganda dielektrik doimiysi katta bo'lgan muxitda N-Cl bog'ining kuchsizlanishi xisobiga vodorod va xlor ionlari xosil bo'ladi. Gidratlanish natijasida ionlar eritmaga o'tadi. Ion kristallarini (masalan, NaCl) suvda eritayotganda ham xuddi shunday jarayon kuzatiladi. NaCl ning kristall panjarasida Na^+ va Cl^- ionlari bo'lmasa ham, erituvchining qutbli molekullari bilan ta'sirlashishi kristalldagi bog'larning qutblanishiga, ularning kuchsizlanishiga va zarrachalarning gidratlangan ionlar xosil qilib eritmaga o'tishiga imkoniyat

yaratadi. Gidratlanish jarayoni kuchli ekzotermik bo‘lib, entalpiyaning kamayishi bilan o‘z-o‘zidan boradi. Odatda gidratlanish darajasi (har bir ionni o‘rab olgan erituvchi molekulalarining miqdori) juda katta bo‘ladi. Faqat kislotaning ionlanishida gidratlanish darajasi 1 ga teng, bu esa vodorod ionining kichik o‘lchami bilan bog‘liqdir. Gidratlanish jarayonida proton H_2O molekulasiga kirib, giroksoniy H_3O^+ ionini xosil qiladi. Yangi kovalent bog‘ kislorodning erkin elektron jufti xisobiga donor-akseptor mexanizmi bo‘yicha xosil bo‘lib, to‘yingan bo‘ladi.

Elektrolitlarning ushbu qonunlardan chetlanishini baholash uchun Vant-Goff osmotik koeffitsient i tushunchasini kiritishni taklif qildi:

$$i = \frac{P_{\text{маж.}}}{P_{\text{наз.}}} = \frac{\Delta T_{\text{таж.}}}{\Delta T_{\text{наз.}}} = \frac{\Delta T_{\text{муз.маж.}}}{\Delta T_{\text{муз.наз.}}} = \frac{\Delta P_{\text{маж.}}}{\Delta P_{\text{наз.}}} \quad (1)$$

(1) tenglama elektrolit eritmalarining termodinamik xossalari haqidagi tajribaviy ma’lumotlar asosida osmotik koeffitsientni xisoblash uchun ishlatilishi mumkin. Eng sodda elektrolitlar uchun osmotik koeffitsient $2 > i > 1$, murakkabroq elektrolitlar uchun $3 > i > 2$ ekanligi tajribada aniqlangan. Bunday chetlanishlar ko‘proq yoki kamroq darajada, istisnosiz, barcha elektrolitlar uchun tegishlidir. Demak, elektrolit eritmalarining noelektrolitlar uchun o‘rnatilgan qonunlardan chetlanishi qandaydir umumiy sabablardan kelib chiqadi. Yuqorida aytganimizdek, noelektrolitlar elektr tokini o‘tkazmaydi, elektrolit eritmalariga esa, elektr o‘tkazuvchanlik tavsiflidir. Elektrolitlarga tuzlar, mineral va organik kislotalar va asoslar kiradi. Ushbu moddalarning hammasi katta amaliy ahamiyatga ega va shuning uchun ularning xossalari batafsil o‘rganilgan, xususan ushbu eritmalarining elektr xossalari har tomonlama ko‘rib chiqilgan.

Ma’lumki, elektr tokini o‘tkazuvchilar birinchi va ikkinchi tur o‘tkazgichlarga bo‘linadi. Birinchi tur o‘tkazgichlarda, ya’ni metallarda, elektr tokini elektronlar tashib o‘tadi. Bunday o‘tkazgichlardan tok o‘tishining tavsifli tomoni kimyoviy o‘zgarishlarning kuzatilmasligidadir (faqat issiqlik ajralib chiqadi). Ikkinchi tur o‘tkazgichlarda, ya’ni elektrolit eritmalarida, elektr tokini ionlar tashib o‘tadi. Ikkinchi tur o‘tkazgichlardan o‘zgarish tokning o‘tishi faqat issiqlik ajralishini emas, balki kimyoviy o‘zgarishlarni ham keltirib chiqaradi (elektroliz xodisasi). O‘tkazgichlarning faqat birinchi va ikkinchi turlarga bo‘linishi to‘liq sinflanish emasligini eslatib o‘tish lozim, chunki ulardan tashqari tabiatda yarim o‘tkazgichlar (elektron yoki teshikli o‘tkazuvchanlik) va aralash (elektron va ion) o‘tkazuvchanliklarga ega eritmalar va turli moddalarning suyuqlanmalari mavjuddir.

Elektrolit eritmalaridan o‘zgarish elektr tokining o‘tishi ionlarning elektr maydonning qutblariga yo‘nalgan harakati bilan, ya’ni musbat zaryadlangan zarrachalar – kationlarning manfiy qutbga – katodga va manfiy zaryadlangan zarrachalar – anionlarning musbat qutbga – anodga harakati bilan belgilanadi.

19-asrning oxirigacha elektrolit eritmalarida tashqi elektr maydonning ta’siridagina elektrolit molekulalarining parchalanishi natijasida ionlar paydo bo‘ladi, deb xisoblangan. Ammo elektrolit eritmalarining termodinamik xossalari o‘rganish natijalari ushbu qarashlarni o‘zgartirishga olib keldi.

2. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asosiy holatlari

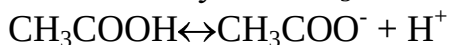
Elektrolit eritmalarining termodinamik xossalarini tushuntirish uchun Arrenius elektrolitlarning molekulari ionlarga elektr maydoni ta'sirida emas, balki eritilgandayoq ajraladi, deb taxmin qildi. Elektrolit molekularining ionlarga bunday ajralishini Arrenius elektrolitik dissotsilanish deb atadi. Ushbu gipoteza keyinchalik kimyoda keng qo'llaniladigan nazariyaga aylandi. Xususan, analitik kimyoning ko'p qismlari elektrolitik dissotsilanish nazariyasiga asoslangan. Bundan tashqari ushbu nazariya koordinatsion birikmalar kimyosida hamda kislota va asoslar nazariyalarini tushuntirishda katta ahamiyatga ega. Elektrolit molekularining eritmada ionlarga ajralishi nima uchun ushbu eritmalarining termodinamik xossalari kutilayotgandan kattaroq natija berishini tushuntiradi. Haqiqatdan ham, agar eritma 1 l da C g-mol CH_3COOH tutsa, uning osmotik bosimi, Vont-Goff qonuni bo'yicha, $R_{\text{naz}} = cRT$ ga teng bo'ladi. Faraz qilaylik, CH_3COOH ning har bir molekulasini 2 ta ionga ajraladi. Unda eritmaning umumiy konsentratsiyasi 2 C bo'ladi. Osmotik bosim erigan modda zarrachalarining miqdorigagina bog'liq bo'lganligi sababli, amaldagi osmotik bosim $R_{\text{taj}} = 2CRT$ ga teng bo'lishi kerak, osmotik koeffitsient esa $i=2$. Haqiqatda esa, osmotik koeffitsient $2 > i > 1$ oraligida o'zgaradi va dissotsilanish kuzatilmagan holatdagidan kattaroq hamda to'liq dissotsilanish kuzatilgan holdan kichikroq qiymatlarni oladi. Ushbu natijalardan Arrenius elektrolitik dissotsilanish oxirigacha bormasligi va eritmada ionlar bilan bir vaqtda dissotsilanmagan molekular ham mavjud ekanligi haqida xulosa qildi. Shunday qilib elektrolitik dissotsilanish nazariyasi asosida quyidagi taxminlar yotadi:

- elektrolit eritmalarida uning molekulari ionlarga ajraladi;
- elektrolitlar suvli eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi eritmadagi ionlarning umumiy konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional;
- elektrolitik dissotsilanish jarayoni qaytardir.

Arrenius taklif qilgan gipoteza avvaliga ko'p e'tirozlarni keltirib chiqardi, buning sababi zamondosh olimlarning ionlar bilan atomlarning xossalari orasidagi prinsipial farqlarni tushunmaganlaridir. Shu sababli Arrenius ko'p yillar davomida elektrolitik dissotsilanish nazariyasini sistematik ravishda asoslashga majbur bo'ldi.

Dissotsilanish darajasi va uni aniqlash:

Arrenius bo'yicha CH_3COOH eritmasida quyidagi muvozanat o'rnatiladi:



Ushbu jarayon oxirigacha bormaganligi sababli, barcha molekularning qanday qismi ionlarga ajralishini belgilaydigan kattalik kiritish zarur. Arrenius ushbu kattalikni elektrolitik dissotsilanish darajasi α deb atadi. Demak, α ionlarga ajralgan molekular miqdorining erigan modda molekularining umumiy miqdoriga nisbatiga teng. α noldan birgacha o'zgarishi mumkin. Dissotsilanish darajasi ayrim hollarda foizlarda ham ifodalanadi.

Arrenius α ni aniqlash usullarini ishlab chiqdi. Birinchi usul α ning osmotik koeffitsient bilan bog'liqligiga asoslangan bo'lib, eng sodda 1-1 turdagi binar elektrolitlar uchun

$$i = \frac{P_{\text{maj}}}{P_{\text{naz}}} = 1 + \alpha$$

Har qanday elektrolitning (masalan, 3 ta ionlarga ajraluvchi ternar elektrolit) dissotsilanish darajasi bilan osmotik koeffitsient orasidagi bogʻliqlik uchun Arrenius quyidagi

$$i = 1 + (v-1)\alpha$$

ifodani taklif qildi, bu erda $v = v_k + v_a$ -dissotsilanuvchi ionlarning soni.

Dissotsilanish darajasini xisoblashning boshqa, birinchi usul bilan bogʻliq boʻlmagan, mustaqil usulini ishlab chiqish juda ham muxim boʻlgan, chunki bu turli yoʻllar bilan aniqlangan α ning qiymatlari bir xil boʻlishini koʻrsatib, Arrenius nazariyasining asosiy holatlarning toʻgʻri ekanligidan dalolat berar edi. Arrenius α ni xisoblashni ikkinchi mustaqil usulini ham taklif qildi. Bunda α ni eritmalarning elektr oʻtkazuvchanliklari orqali aniqlash mumkinligi koʻrsatildi.

Ushbu bir-biri bilan bogʻliq boʻlmagan ikki usulda xisoblangan dissotsilanish darajalarining qiymatlari deyarli bir xil chiqdi, bu esa Arrenius nazariyasining toʻgʻri ekanligining birinchi isboti boʻldi.

Dissotsilanish darajasining qiymati boʻyicha barcha elektrolitlarni 2 guruxga boʻlish mumkin. Birinchi guruxga konsentrlangan eritmalarda ($0,1-1,0$ n) ham $\alpha > 0,5$ boʻlgan kuchli elektrolit eritmaları (barcha tuzlar, mineral kislotalar va ishqorlar) kiradi. Ikkinchi guruxga esa, kuchsiz elektrolitlar (organik kislotalar va asoslar) kiradi, ularda $\alpha < 0,5$. Shuni aytib oʻtish kerakki, kuchli va kuchsiz elektrolitlar chegaraviy hollar boʻlib, oraliq kuchga ega boʻlgan elektrolitlar ham mavjud. Moddaning dissotsilanish darajasi faqat uning xossalarigagina bogʻliq emas, balki erituvchining xossalariga ham bogʻliq. Bir moddaning oʻzi biror muxitda kuchli, boshqa muxitda kuchsiz boʻlishi mumkin. Shunday qilib, erigan moddaning oʻzigina elektrolit emas, balki erigan modda bilan erituvchidan iborat boʻlgan eritma elektrolit xisoblanadi. Erituvchining yuqori ditektrik singdiruvchanligi elektrolitik dissotsilanish jarayonini kuchaytiradi, lekin bu kuchli dissotsilanishning birdan-bir sababchisi emas. Erituvchining erigan modda bilan kompleks birikmalar xosil qilishi mumkinligi ham dissotsilanishni kuchaytirishi koʻrsatilgan. Ammo bunday komplekslarning tabiati xozirgacha toʻliq oʻrnatilmagan, shuning uchun biz avvaldan moddaning u yoki bu erituvchida dissotsilanishini nazariy aytib bera olmaymiz.

Dissotsilanish darajasi tashqi sharoitlar –temperatura va eritma konsentratsiyasiga ham bogʻliq. Temperatura ortishi bilan sistemada endotermik jarayonlar ketadi. Dissotsilanish musbat va manfiy issiqlik effektiga ega boʻlishi mumkinligi tufayli, temperatura ortishi bilan dissotsilanish darajasi ortishi yoki kamayishi mumkin. Eritmaning konsentratsiyasi kamayishi bilan dissotsilanish darajasi ortishi va $C \rightarrow 0$ da $\alpha \rightarrow 1$ ga intilishi kerak. Kuchli elektrolitlarning eritmalarini suyultirilganda dissotsilanish darajasi ayniqsa tez ortadi. Yuqoridagi fikrlar tajribada tasdiqlangan.

Arreniusning elektrolitik dissotsilanish nazariyasi juda katta yutuqlarga erishgani sababli olimlar tomonidan tan olindi. Ammo ushbu nazariya chegarasida tushuntirib berish mumkin boʻlmagan dalillar ham bor edi, ayniqsa kuchli

elektrolitlar uchun. Ushbu nazariyani kuchli elektrolitlarning eritmalariga qo'llash mumkin emas ekanligini ko'p vaqt o'tgandan so'ng ko'rsatib berildi.

3. Elektrolit eritmalarining termodinamik nazariyasi

Dissotsilanish darajasi katta bo'lgan kuchli elektrolitlar uchun dissotsilanish konstantasi konsentratsiyaga bog'liq, chunki eritmada ko'p sonli ionlarning to'planishi natijasida ularning o'zaro ta'siri sezilarli bo'ladi. Bog'ning ionliligi yuqori bo'lgan koordinatsion turdagi kiristall strukturada moddalar kuchli elektrolitlarning xossalriga ega bo'ladi. Bunday moddalarga ko'pgina tuzlarni misol qilish mumkin. Ularning kristall panjarasida alohida molekulani ajratish mumkin emas. Shuning uchun bunday moddalarning kutbli erituvchilarda (suv) erishida eritmaga alohida solvatlangan ionlar o'tadi va buning natijasida elektrolitik dissotsilanish to'liq boradi, ya'ni eritmada dissotsilanmagan zarrachalar bo'lmaydi. Bundan shunday xulosa chiqadiki, kuchli elektrolitlar uchun dissotsilanish konstantasi haqidagi tushunchani qo'llab bo'lmaydi, chunki ushbu tushuncha eritmada dissotsilanmagan zarachalarning bir qismi mavjudligini xisobga oladi.

Ma'lum sharoitlarda, masalan, erituvchining dielektrik singdiruvchanligi kichik bo'lgan vaqtda, qarama-qarshi zaryadli solvatlangan ionlarning o'zaro elektrostatik ta'sirlashishi uchun sharoit yaratiladi. Bunda solvatlangan ionlar bir biriga juda yaqin masofagacha yaqinlashadi va ion juftini hosil qiladi. Ion jufti murakkab agregat bo'lib, erituvchi molekulalari bilan o'rab olingan ikkita qarama-qarshi zaryadlangan ionlardan iborat bo'ladi, unda elektr zaryadlari o'zaro kompensatsiyalangandir. Bunday jarayon assotsilanish deyiladi. O'zining tabiati va hosil bo'lish mexanizmi bo'yicha ion juftlari kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanmagan molekulalariga ayniy emas.

Kuchli elektrolitlar eritmalarida ion juftlarining hosil bo'lishi haqidagi tushuncha Byorrum va Semenchenkolar tomonidan kiritilgan. Ushbu tushunchaga binoan xar bir erituvchi uchun ma'lum q parametri (Byorrum parametri) mavjud bo'lib, bu parametr ion jufti hosil bo'lishi jarayonida ionlarning bir biriga qanchalik yaqin kelishini ko'rsatuvchi masofani bildiradi. Ushbu parametr

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{(2\epsilon kT)} \quad (1)$$

munosabatdan aniqlanadi, bu erda z_+ , z_- -kation va anionlarning zaryadlari; e –elektronning zaryadi $4,8 \times 10^{-10}$ el.st.birlik ($\text{Cm}^{3/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$); k - Bolsman doimiysi, J/K; T –absolyut harorat, K; ϵ –erituvchining dielektrik singdiruvchanligi.

(1) munosabatdan ko'rinishicha, ionlar zaryadining ortishi ularning o'zaro ta'sirlashish masofasini orttiradi. Aksincha, erituvchi dielektrik singdiruvchanligining ortishi ionlar o'rtasida elektrostatik o'zaro ta'sirlashish kuchini ϵ marotaba kamaytiradi. Shu sababli dielektrik singdiruvchanligi katta bo'lgan qutbli erituvchilarda ion juftlarining paydo bo'lishi qiyinlashadi. Xattoki nisbatan kichik masofalarda ionlarning o'zaro ta'sirlashishini hisobga olmasa

bo'ladi (q ning qiymati kichik), shuning uchun ionlarni izolyasiyalangan deb xisoblasa bo'ladi. tenglamaga muvofiq harorat ortishi bilan Byorrum parametri kamayadi va ionlarning o'zaro ta'sirlari kichikroq masofalarda kuchsizlanadi, bu esa ionlarning issiqlik harakati energiyasining ortishi bilan tushintiriladi. Berilgan harorat va ionlarning zaryadida Byorrum parametri har bir erituvchi uchun aniq qiymatga ega bo'ladi. Masalan, bir zaryadli ionlar uchun suvda ($z_+=z_-=1$) 25°C da

$$q = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298 \cdot 8} = 3,57 \cdot 10^{-8} \text{ cM} = 0,357 \text{ нм}.$$

Agar ionlar orasidagi masofa ushbu kattalikdan kichik bo'lsa, u holda molekulani dissotsilanmagan deb hisoblasa bo'ladi. Agar $q > 0,357 \text{ nm}$ bo'lsa, ionlarni izolyasiyalangan deb hisoblasa bo'ladi.

Kuchli elektrolitlarning suyultirilgan eritmalarida ionlar Byorrum parametridan ancha kattaroq masofalarda joylashadilar, o'zaro ta'sirlashmaydilar va bunda elektrolit to'liq ionlangan bo'ladi. Eritmaning konsentratsiyasi oshirilganda ionlar orasidagi masofa qisqaradi, bu esa ionlararo o'zaro ta'sirni kuchaytiradi. Buning natijasida kuchli elektrolitlar eritmalarining (eritma zarachalarining umumiy miqdoridan bog'liq bo'lgan) tajribada aniqlanadigan xossalari (Δp , $\Delta T_{\text{кал}}$, $\Delta T_{\text{мяз}}$, va boshqalar) to'liq ionlangan hol uchun xisoblangandan kichik bo'ladi. Masalan, K_2SO_4 ning ionlanishida izotonik koeffitsientning nazariy qiymati 3 ga teng bo'lishi kerak, chunki ushbu tuz eritmada 3ta ionga ajraladi. Eritmani muzlash haroratining kamayishi bo'yicha aniqlangan izotonik koeffitsientning tajribaviy qiymati 2,42. Shu sababli dissotsilanishning tuyulgan darajasi $\alpha = 71\%$. Ionlanish to'liq bo'lmagan va eritmada dissotsilanmagan zarrachalarning ma'lum miqdori bordek fikr tug'iladi. Aslida esa ushbu effekt solvatlangan ionlarning assotsilanishi natijasida ion juftlarining hosil bo'lishi bilan bog'liqdir. Shu sababli tajribada aniqlanadigan kuchli elektrolitlar eritmalaridagi ionlanish darajasi tuyulgan deyiladi. SHunday qilib, kuchli elektrolitlar eritmaları uchun ideal eritmalar qonunlarini qo'llab bo'lmaydi. Bunday eritmalarining xossalari miqdoriy ifodalash eritmadagi zarrachalarning umumiy sonini belgilaydigan faktorlarning ko'pligi bilan murakkablashadi.

Hozirgi paytdagi tassavurlarga ko'ra kuchli va kuchsiz elektrolitlar erituvchi tabiatiga bog'liq ravishda kimyoviy birikmalarning ikkita turlicha holatidir. Bitta erituvchida (masalan, suvda) elektrolit kuchli bo'lishi, boshqa erituvchida (masalan, organik erituvchi) esa, ushbu elektrolit kuchsiz dissotsilanishi mumkin.

Elektrolit eritmalarida ideallikdan chetlanish kuchliroq bo'ladi. Bu ionlar orasida elektrostatik ta'sirlar bilan tushintiriladi. Kuchsiz elektrolitlarda bunday ta'sirlar kuchsizroq, chunki kuchsiz elektrolitlar qisman dissotsilanadi. Kuchli elektrolitlarda ionlararo elektrostatik ta'sirlar kuchli bo'lganligi sababli, ularni noideal eritmalar deb qarab, aktivlik usulidan foydalanish kerak. Real eritmalarining xossalari ifodalashda ideal eritmalarining sodda munosabatlaridan foydalanish mumkin bo'lishi uchun 1907 yil Lyuis effektiv konsentratsiya, ya'ni

aktivlik degan formal tushunchani fanga kiritdi. Aktivlik eritilgan moddaning haqiqiy konsentratsiyasi bilan

$$a = \gamma C \quad (2)$$

ifoda orqali bog'langan, bu erda a —aktivlik, S —konsentratsiya, γ —aktivlik koeffitsienti. Aktivlik konsentratsiyaning o'lchov birliklarida ifodalanadi, chunki aktivlik koeffitsienti o'lchov birligi bo'lmagan kattalikdir. U ushbu eritma xossalarini ideal eritma xossalaridan chetlanish darajasini tasvirlaydi. Ionlar orasida o'zaro ta'sir deyarli bo'lmagan cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmaları uchun aktivlik konsentratsiyaga teng bo'lib qoladi va aktivlik koeffitsienti birga teng bo'ladi. Agar konsentratsiya o'rniga Raul, Genri, Vant–Goff va boshqa qonunlarni ifodalovchi tenglamalarga aktivlikning tajribaviy qiymatlarini qo'ysak ushbu tenglamalar real eritmalar, xususan, kuchli elektrolitlarning eritmaları uchun ham adolatli bo'lib qoladi. Aktivlik tushunchasining kiritilishi real eritmadagi zarachalarning o'zaro ta'sirlashishini murakkab tomonlariga e'tibor bermasdan, sistema xossalarining ideallikdan chetlashishga olib keluvchi ushbu ta'sirlashishning umumiy effektini baholash va ideal eritmalar qonunlarini real sistemalariga qo'llash imkoniyatini beradi.

$M_{v_+} A_{v_-}$ kuchli elektrolitni ko'rib chiqamiz:

$$M_{v_+} A_{v_-} \leftrightarrow v_+ M^{Z_+} + v_- A^{Z_-}; \quad v = v_+ + v_- \quad (3)$$

Eritmaning elektroneytral bo'lishi talabiga muvofiq elektrolitning kimyoviy potentsiali μ_2 ionlarning kimyoviy potentsiallari bilan quyidagicha bog'langan:

$$\mu_2 = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (4)$$

Elektrolitni tashkil qiluvchilarning kimyoviy potentsiallari aktivliklar bilan quyidagicha bog'langan:

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln a_2; \\ \mu_+ &= \mu_+^0 + RT \ln a_+; \\ \mu_- &= \mu_-^0 + RT \ln a_-; \end{aligned} \quad (5)$$

$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 = (v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0) + RT(v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_-)$ (6)
 μ_2^0 ning shunday standart holatini tanlaylikki, elektrolit va ionlarning standart kimyoviy potentsiallari orasida (7) ko'rinishdagi munosabat adolatli bo'lsin:

$$\mu_2^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 \quad (7)$$

$$\ln a_2 = v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_- \quad \text{yoki} \quad a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad (8)$$

Alohida ionlarning aktivliklarini tajribadan topib bo'lmaganligi sababli, elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligi tushunchasini kiritamiz (kation va anionlar aktivliklarining o'rtacha geometrik qiymati):

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}; \quad v = v_+ + v_- \quad (9)$$

$$a_2 = a_{\pm}^v \quad (10)$$

Kation va anionlarning aktivliklarini quyidagi munosabatlar orqali ifodalasa bo'ladi:

$$a_{+} = \gamma_{+} m_{+}; \quad a = \gamma_{-} m_{-} \quad (11)$$

bu erda γ_{+} va γ_{-} -kation va anionlarning aktivlik koeffitsientlari; m_{+} va m_{-} - elektrolit eritmasidagi kation va anionlarning molyalligi:

$$m_{+} = mv_{+} \text{ va } m_{-} = mv_{-} \quad (12)$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (13)$$

bu erda $\gamma_{\pm}$ -elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsienti:

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{+}^{v_{+}} \gamma_{-}^{v_{-}} \right)^{\frac{1}{v}} \quad (14)$$

$m_{\pm}$ -elektrolit ionlarining o'rtacha molyalligi:

$$m_{\pm} = \left(m_{+}^{v_{+}} m_{-}^{v_{-}} \right)^{\frac{1}{v}} \quad (15)$$

$$v_{\pm} = \left(v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}} \right)^{\frac{1}{v}} \quad (16)$$

Binar bir–bir valentli MA elektrolit uchun (masalan, NaCl):

$v_{+} = v_{-} = 1$; $v_{\pm} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1$; $m_{\pm} = m$ -elektrolit ionlarining o'rtacha molyalligi uning molyalligiga teng.

Binar ikki–ikki valentli MA elektrolit uchun (MgSO_4):
 $v_{\pm} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = (1^2)^{1/2} = 1$ $m_{\pm} = m$.

M_2A_3 elektrolit uchun $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: $v_{\pm} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 108^{1/5} = 2,55$; $m_{\pm} = 2,55m$.

Shunday qilib, umumiy holda, elektrolit ionlarining molyalligi $m_{\pm}$ elektrolitning molyalligi m ga teng emas.

Komponentlarning aktivligini aniqlash uchun eritmaning standart holatini bilish kerak. Eritmadagi erituvchi uchun standart holat sifatida toza erituvchi tanlanadi:

$$x_1 = 1; \quad a_1 = 1; \quad \gamma_1 = 1 \quad (17)$$

Kuchli elektrolitning eritmadagi standart holati sifatida elektrolit ionlarining konsentratsiyasi 1 ga teng bo'lgan gipotetik eritma tanlanadi (cheksiz suyultirilgan eritma xossalriga ega bo'lgan):

$$\begin{aligned} m_{\pm} = 1; \quad \lim_{m \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, m}| \rightarrow 1; \quad a_{\pm, m} = m_{\pm} = 1; \\ c_{\pm} = 1; \quad \lim_{c \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, c}| \rightarrow 1; \quad a_{\pm, c} = c_{\pm} = 1; \\ x_{\pm} = 1; \quad \lim_{x \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, x}| \rightarrow 1; \quad a_{\pm, x} = x_{\pm} = 1 \end{aligned} \quad (18)$$

Elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligi $a_{\pm}$ va elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsienti $\gamma_{\pm}$ elektrolit konsentratsiyasini ifodalashga bog'liq:

$$\begin{aligned} a_{\pm, x} &= \gamma_{\pm, x} x_{\pm}; \\ a_{\pm, m} &= \gamma_{\pm, m} m_{\pm}; \\ a_{\pm, c} &= \gamma_{\pm, c} c_{\pm} \end{aligned} \quad (19)$$

bu erda

$$x_{\mp} = v_{\pm} x; \quad m_{\mp} = v_{\pm} m; \quad c_{\mp} = v_{\pm} c \quad (20)$$

Kuchli elektrolit eritmasi uchun

$$a_{\pm,x} = a_{\pm,m} 0,001M_1 = a_{\pm,c} \frac{0,001M_1}{\rho_1};$$

$$\gamma_{\pm,x} = \gamma_{\pm,m}(1 + 0,001mvM_1) = \gamma_{\pm,c}[\rho - 0,001c(M_2 - vM_1)] \frac{1}{\rho_1},$$

bu yerda M_1 —erituvchining molyar massasi; M_2 —elektrolitning molyar massasi; ρ -eritmaning zichligi; ρ_1 -erituvchining zichligi.

$\gamma_{\pm,x}$ -ratsional aktivlik koeffitsienti; $\gamma_{\pm,m}$ va $\gamma_{\pm,c}$ -amaliy oʻrtacha aktivlik koeffitsienti $\gamma_{\pm,m} \equiv \gamma_{\pm}$ va $\gamma_{\pm,c} \equiv f_{\pm}$ kabi belgilanadi.

Elektrolit eritmalarining elektr oʻtkazuvchanligi: Elektrolit eritmasidagi ionlar tartibsiz harakatda boʻladi. Eritma orqali elektr toki oʻtkazilganda ionlarning harakati tartiblashib, ular katod va anod tomon yoʻnaladi va elektr zaryadini tashib, eritmaning elektr oʻtkazishiga sabab boʻladi. Metallardan elektr toki oʻtganda modda bir joydan ikkinchi joyga koʻchmaydi, elektrolitlardan elektr toki oʻtganda esa, moddaning koʻchishi kuzatiladi.

Solishtirma elektr oʻtkazuvchanlik. Solishtirma qarshilikka teskari boʻlgan kattalik solishtirma elektr oʻtkazuvchanlik deyiladi: yuzasi 1 sm^2 boʻlgan 1 sm masofada joylashtirilgan 2 ta parallel elektrod orasidagi 1 sm^3 hajmdagi eritmaning elektr oʻtkazuvchanligi:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

Ekvivalent elektr oʻtkazuvchanlik. Ekvivalent elektr oʻtkazuvchanlik bir-biridan 1 sm uzoqlikdagi elektrodlar oʻrtasida joylashib, tarkibida 1 g -ekv erigan modda boʻlgan eritmaning elektr oʻtkazuvchanligidir:

$$\lambda = 1000 \kappa / C \quad (2)$$

Elektrolit eritmada har bir ion atrofida ion atmosferasining boʻlishi ionlarning tormozlanishiga olib keladi:

-ion atmosferasining ionga qarama-qarshi tomonga harakati elektroforetik (yoki katoforetik) tormozlanishni keltirib chiqaradi;

-ionning orqasidagi ion atmosferasida ortiqcha miqdorda qarama-qarshi zaryadning boʻlishi relaksatsion tormozlanishga olib keladi. Eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan kuchli elektrolitlarda ionlarning harakatchanligining va λ ning kamayishiga relaksatsion tormozlanish sababdir (kuchsiz elektrolitlarda esa, konsentratsiya ortishi bilan λ ning kamayishiga sabab dissotsilanish darajasining kamayishidir).

Kuchli elektrolitlarda $\lambda = f(\sqrt{c})$ bogʻlanish toʻgʻri chiziqli bilan ifodalanadi: $\lambda = \lambda_0 - a(\sqrt{c})$, bu erda a -erituvchi tabiatiga, dielektrik singdiruvchanligiga, qovushqoqligiga, elektrolit tabiatiga va temperaturaga bogʻliq boʻlgan oʻzgarmas son.

Cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmalarida ionlararo taʼsir yoʻqoladi va λ chegaraviy qiymatga intiladi: $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$; $\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_-$ (Kolraush qonuni).

Kuchli elektrolitlarda $\lambda / \lambda_{\infty} = f_{\lambda}$ elektr oʻtkazuvchanlik koeffitsienti deyiladi.

Kuchsiz elektrolitlar eritmalarida har qanday konsentratsiyada ionlar bir-biridan erkin harakatlanadi. Kuchsiz elektrolitlar uchun $\lambda = f(c)$ bog'liqligi dissotsilanish darajasining o'zgarishi bilan quyidagicha ifodalanadi:

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}; \quad \lambda = \alpha \cdot \lambda_{\infty}. \quad (3)$$

Kuchsiz elektrolitlarda $\lambda = f(\sqrt{c})$ bog'lig'lik chiziqli emas, lekin kichik konsentratsiyalarda $\lambda = f(\sqrt{\alpha \cdot c})$ bog'lanish chiziqlidir.

Kuchsiz elektrolitning dissotsilanish konstantasini aniqlash.

Dissotsilanish darajasi α bo'lsa, eritmadagi kation va anionlarning konsentratsiyalari αs bo'ladi va dissotsilanmagan kislota $(1-\alpha)s$ ni tashkil qiladi. Massalar ta'siri qonunidan: $K_{duc} = c\alpha^2 / (1-\alpha)$. (4)

Agar $\alpha \ll 1$ bo'lsa, $K_{duc} \approx c\alpha^2$. (5)

Dissotsilanish darajasi $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$ va $c = \frac{1}{V}$ ekanligini xisobga olsak:

$$K_{duc} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty} \cdot V(\lambda_{\infty} - \lambda)} \quad (6)$$

tenglama kelib chiqadi. Ushbu tenglama Ostvaldning suyultirish qonunining ifodasidir.

Xozirgi vaqtda kislota-asos uchun 3 xil tushuncha taklif qilingan: Brensted, Lyuis va Usanovich nazariyalari. Ushbu nazariyalar ichida ko'proq e'tirof etilgani Brensted nazariyasidir.

Brenstedning protolitik kislota-asos nazariyasi.

Kislota-o'zidan proton ajratib chiqarish xususiyati bor modda (protonning donori), asos-protonni biriktirib olish xususiyati bor modda (protonning akseptori).

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida oksidlovchidan qaytaruvchiga elektron o'tsa, kislota-asos reaksiyasida kislotadan asosga proton o'tadi.

Kislota-asos reaksiyalarida protonning bilvosita roli ta'kidlanib, kislota va asos protolit deb, kislota-asos reaksiyasi esa, protolitik reaksiya deb atalgan.

Reaksiyada kislota va asos bilan bir qatorda ertuvchi molekulasi ham ishtirok etsa, bunday reaksiya kislota va asosning ionlanishi deyiladi. Ionlangan kislota va asoslarning protolit eritmalaridagi reaksiyalari neytrallanish reaksiyasi deyiladi. Agar ionlar ertuvchi bilan reaksiyaga kirishsa, bunday reaksiya solvoliz (gidroliz) deyiladi.

Adabiyotlar:

1. General chemistry. Martin. S. Silberberg. Chapter: 1-6., 20-22. USA.2010.
2. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Tillaev R.S. "Fizikaviy kimyo", Toshkent:, 2014.

5-mavzuga oid testlar:

1. Elektrolit eritmasi konsentratsiyasining oshishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qanday o'zgaradi?
A. *Dastlab oshib so'ngra kamayadi
B. Ortadi
C. Kamayadi

D. O'zgarmaydi.

2. Elektrolit eritmasi konsentratsiyasini kamayishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik qanday o'zgaradi?

A. *Dastlab oshib so'ngra doimiy qiymatga ega bo'ladi

B. Ortadi

C. Kamayadi

D. Ta'sir qilmaydi

3. Xarorat oshishi bilan elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligi qanday o'zgaradi?

A. *Temperatura ortishi bilan ortadi

B. Temperatura ortishi bilan kamayadi

C. Erituvchining tabiatiga bog'liq

D. Elektrolit tabiatiga bog'liq.

4. Elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligiga bosimning ta'siri qanday?

A. *Kam ta'sir qiladi

B. Ortadi

C. Kamayadi

D. Elektrolit tabiatiga bog'liq.

5. Kuchli elektrolitlar eritmasidagi ionlar o'rtasida sodir bo'ladigan elektrostatik ta'sirlanish kuchi kim tomonidan birinchi o'rganilgan?

A. *Debay-Xyukkel

B. Ostvald

C. Om

D. Gibbs

Nazorat uchun savollar:

1. Elektrolit eritmalarning termodinamik nazariyasi

2. Dissotsilanish darajasi va uni aniqlash

3. Elektr o'tkazuvchanlik

4. Elektrolit eritmalarning xossalari

5. Komponentlarning aktivligini aniqlash

6. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik.

7. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar

8. Gazlarning issiqlik sig'imi va uning erkinlik darajasiga bog'liqligi

9. Raul va Genri qonuni

10. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik.

6-Ma'ruza. Elektr yurituvchi kuch

Reja:

1. Elektr yurituvchi kuch . Galvanik element

2. Elektrodlarning sinflash.

Tayanch iboralar: Elektrod, galvanik, standart, elektr yurituvchi kuch, galvanoplastika, potensiallar, adsorbsiya, ionselektiv.

1. Elektr yurituvchi kuch. Galvanik element

Elektrokimyo aslida L. Galvanining qurbaqa ustida o'tkazgan tajribalaridan boshlangan: mis va temir metallari elektrodlar vazifasini bajarib, galvanik

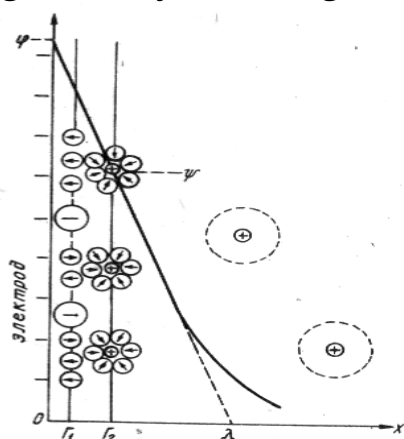
elementni hosil qilgan. Shu sababli, elektrofiziologiya va elektrokimyoning asoschisi bo'lgan Galvanining nomi bilan ko'p ilmiy atamalar nomlangan: galvanik element, galvanometr, galvanoplastika, galvanostegiya, galvanik tok va boshqalar. A. Volta 1799 yilda elektr energiyaning birinchi kimyoviy manbaini yaratdi: turli metallar tutashgan chegarada potentsiallar farqi paydo bo'ladi, buni volta–potensial deyiladi (Voltaning kontakt nazariyasi fanda uzoq vaqt xukm surgan). 1889 yilda V. Nernst galvanik element elektr yurituvchi kuchi (EYuK) ning “osmotik” nazariyasini yaratgan. Nernst nazariyasi Voltaning kontakt nazariyasini butunlay inkor etib, elektrod–eritma chegarasida potentsiallar sakrashi (galvanik potentsial) paydo bo'lishining yagona sababi qo'sh elektr qavatining xosil bo'lishidir, deb tushuntirgan. Agar elektrod potentsialining paydo bo'lishiga faqatgina elektrod–elektrolit chegarasidagi qo'sh elektr qavat sababchi bo'lganda, ayrim metallarning standart solishtirish elektrodiga nisbatan o'lgangan “nol zaryadli potentsiali” nolga teng bo'lishi kerak edi (“metallarning nol nuqtasi” deb ham ataladi). Frumkinning XX–asrning 30–yillardagi izlanishlariga ko'ra, nol zaryadga ega bo'lgan metallarning potentsiallari ham nolga teng emas ekan. Demak, elektrod bilan elektrolit chegarasida umuman qo'sh elektr qavat paydo bo'lmagan taqdirda ham elektrodning potentsiali noldan farq qilishi Nernst nazariyasining noto'g'ri ekanligini ko'rsatdi. Metallar fizikasining rivojlanishi natijasida turli metallar tutashtirilganda potentsiallar farqi paydo bo'lishi ko'rsatildi. Kvant nazariyasiga binoan, potentsiallar farqiga metallardagi ozod elektronlar energiylarining Fermi sathlari turlicha bo'lganligi sabab bo'ladi va metallar tutashtirilganda Fermi sathlari tenglashguncha elektronlar bir metallardan ikkinchisiga oqib o'tadi.

Hozirgi zamon tushunchasiga binoan, elektrodning potentsiali ikki metall chegarasidagi volta–potensial va elektrod–eritma chegarasida qo'sh elektr hosil bo'lishi bilan belgilanuvchi galvani–potentsiallarining yig'indisiga tengdir.

Elektrod tushunchasi.

Elektrod potentsialining paydo bo'lishi zaryadlangan zarrachalar tutgan eritmaga tushirilgan metallni elektrod deb ataymiz. Bunday sistemada metallardan eritmaga kationlar o'tishi mumkin. Olib o'tilayotgan zarrachalarning solvatlanishi (gidratlanishi) ionlarning o'tishiga ko'maklashadi. Kationlarning eritmaga o'tishi natijasida metall manfiy zaryadlanadi, lekin elektrod –eritma sistemasi elektroneytral bo'lib qoladi. Elektrod sirti atrofida metall sirtidan 10^{-5} - 10^{-7} m gacha cho'zilgan ikkilamchi elektr qavat hosil bo'ladi (rasm). Xuddi shunday qilib eritmada kationlar ham metallga o'tishi mumkin, unda metall musbat zaryadlanadi, anionlar esa ikkilamchi qavat hosil qiladi. Metallning sirtqi zaryadiga mos ravishda orientatsiyalashgan suv molekulalari bevosita metall sirtiga tegib turadi (ushbu holatda metall sirti manfiy zaryadlangan). Metall sirtining bir qismini adsorbsiyalangan va kam yoki butunlay gidratlanmagan anionlar egallaydi. Ularning adsorbsiyalanishi maxsus (spetsifik) deb ataladi, chunki u sirtning zaryadiga emas, balki kovalent bog'larning hosil bo'lishiga bog'liq bo'ladi; kontakt adsorbsiya deb ham ataladi, chunki degidratlangan anionlar metall sirtiga zich tegib turadi. 298 K haroratda

simob sirtida Cl^- , Br^- , I^- va Cs^+ ionlarining adsorbsiyalanishi, K^+ , Na^+ va F^- ionlarining adsorbsiyalanmasligi aniqlangan.



1-rasm. Qo'sh elektr qavatining tuzilishi. Manfiy belgili aylanalar bilan spetsifik adsorbiyalangan anionlar ko'rsatilgan;

musbat belgi bilan-gidratlangan kationlar;

shtrixlangan aylanalar bilan-diffuzion qavatdan tashqarida joylashgan gidrat qavat;

o'qli aylanalar bilan-suvning dipollari; φ va ψ lar bilan esa ichki va tashqi potentsiallar ko'rsatilgan.

Zich qavatda ionlar bilan va o'zaro kuchsiz bog'langan suv molekulalari ham bo'ladi. Bu suvning tuzilishi individual suvnikidan farq qiladi, shuning uchun ham zich qavatdagi suvni qayta tiklangan deyiladi. Eritmaning zich qavatdagi dielektrik singdiruvchanligi ε individual suvnikidan kichik bo'ladi. Zich qavatdan tashqarida, ya'ni diffuzion qavatda, zarrachalarning issiqlik energiyasi ularni elektrod maydoni bilan tartiblashtirish energiyasiga solishtiradigan holatga keladi. Buning natijasida zarrachalar tartibsiz taqsimlanadi, ularning konsentratsiyasi esa eritma xajmidagi konsentratsiyaga yaqinlashadi. Shunga mos ravishda ε ham $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ ga yaqinlashadi. Diffuzion qavat eritmaning ichiga tomon ancha cho'zilgan, lekin uning λ masofadagi G_2 tekisligidan samarali qismni ajratish mumkin. λ ning uzunligi kuchli elektrolit eritmasidagi ion atmosferasi radiusining analogidir. Xuddi shu radius kabi λ ham konsentratsiya bo'yicha olingan kvadrat ildizga teskari proporsionaldir. Agar samarali diffuzion qavatdagi xamma zaryadlar λ masofadagi yupqa qavatga yig'ilsa, unda ular elektrod sirtidagi zaryadlarni neytrallaydi. Maxsus adsorbsiya mavjud bo'lmaganda ikkilamchi qavatni yupqa kondensatorga o'xshatish mumkin. Bunda M metallning zaryadlangan sirti kondensatorning bitta qavatini bo'lib xizmat qilsa, λ masofadagi samarali chegara sirt ikkinchi qavat bo'ladi. Metall bilan eritma orasida potentsiallar sakrashi paydo bo'ladi. Har qanday potentsiallar sakrashi o'rnatilgan taqdirda ham elektrod va

eritma orasida kationlar almashinishi kuzatiladi. Metallardan eritmaga qarab ionlarning oqimi ularning eritmada metallga qarab oqimiga teng va elektronlarning eritmada metallga va metallardan eritmaga bo'lgan oqimlariga teng kuchlidir. Elektrodning bir birlik sirti uchun olingan bu oqimning kuchini almashinish toki deyiladi. Eritmaning o'rtacha ion aktivligi birga teng bo'lgandagi almashinish toki standart j_0 hisoblanadi. Turli sistemalarda $j_0=10^3-10^{-9}$ A/m² ga teng. Elektrod potentsiali hosil bo'lishining keltirilgan mexanizmi umumiy emas. Ayrim metallar (oltin, platina) shunchalik maxkam kristall panjaraga egaki, ulardan kationlar ajralib chiqqan olmaydi. Bu metallarda potentsiallar farqi paydo bo'lmaydi. Ammo bunday metallarning sirtiga oksidlanish yoki qaytarilish qobiliyatiga ega bo'lgan ko'pchilik moddalar adsorbsiyalanishi mumkin. Shuning uchun bu metallar yordamida eritmalar bilan muvozanatda bo'lgan sistemalarni hosil qilish mumkin. Bu holda elektrodlar inert deyiladi, potentsial esa inert elektrodda adsorbsiyalanadi va erigan modda orasidagi muvozanat bilan belgilanadi. Bunday elektrodda misol qilib eritmada vodorod ionlari bilan muvozanatda bo'lgan va vodorod adsorbsiyalangan platinalangan platinani olish mumkin. Bunda moddaning oksidlangan shakli eritmada, qaytarilgani esa elektrodda bo'ladi. Moddaning ikkala shakli ham eritmada bo'lishi mumkin, unda almashinish inert elektrod va ionlar orasida sodir bo'ladi. Masalan, Fe^{3+} kationi platinadan bitta elektron tortib olishi va Fe^{2+} gacha qaytarilishi mumkin. Bunda platina musbat zaryadlanadi, eritmada esa ortiqcha anion hisobiga manfiy zaryad paydo bo'ladi (masalan, $FeCl_3$ dan Cl^-), shuningdek keyingi elektronlarni tortib olishi borgan sari qiyinlashib boradi va nihoyat musbat zaryadlangan elektrod va anionlar qavatida muvozanat o'rnatiladi. Shunday qilib, $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ kimyoviy reaksiyasi boradi. Shuningdek, unga qarama-qarshi reaksiya ham borishi mumkin: Elementni ulaganda reaksiyaning u yoki bu yo'nalishi bitta elektrodning tabiatiga emas, balki galvanik elementning ikkala elektroddiga bog'liq. Elektrodni eritmada chiqarib olish eritmani boshlang'ich holatga qaytaradi. Ikkilamchi qavatdagi ionlarni ko'pincha potentsial hosil qiluvchi ionlar deyiladi.

2. Elektrodlarni sinflash

Elektrodlarni sinflarga ajratishda termodinamik nuqtai –nazardan qarash qulaydir, bunda fazalar soni va qaytarlikning turi xisobga olinadi. Termodinamik jihatdan elektrodlar quyidagi sinflarga bo'linadi:

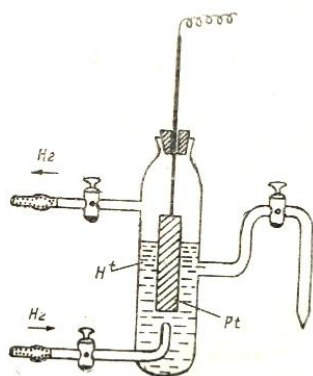
- a.) Birinchi tur: ikki fazali, kation yoki anionga nisbatan qaytar;
- b.) Birinchi tur: uch fazali, gaz elektrodlar;
- v.) Ikkinchi tur: uch fazali, kationga, hamda anionga nisbatan qaytar;
- g.) Redoks: oksidlangan va qaytarilgan ko'rinishlar bitta–suyuq fazada bo'lgan elektrodlar;
- d.) Ion almashinuvchi (ionselektiv) elektrodlar.

Uchinchi tur – to'rt fazali, biologik va fizikaviy elektrodlar ham mavjud.

Standart yoki solishtirish elektrodlariga misol tariqasida vodorod elektrodi, kalomel elektrodi, xingidron elektrodi va umuman, elektrod potentsiali doimiy qiymatga ega bo'luvchi, harorat va boshqa ta'sirlarga chidamli bo'lgan, konstruktiv jihatdan qulay va arzon elektrodlarni keltirish mumkin.

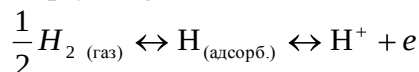
Vodorod elektrodi

Elektrod potentsiali hosil bo'lishining sabablaridan biri aktivligi kam metall sirtiga ionlanish qobiliyatiga ega bo'lgan moddalarning adsorbsiyalanishidir. Masalan, vodorod platina sirtiga adsorbsiyalanadi va ionlanish natijasida elektrodda qo'sh elektr qavatini hosil qiladi. Ushbu usul bilan standart vodorod elektrodi olinadi (rasm). Tarkibida H^+ bo'lgan eritmaga sirti yuqori dispersli platina bilan qoplangan platina plastinkasi tushiriladi. Eritma orqali tozalangan vodorod gazini yuboriladi. Vodorod gazining juda ham toza bo'lishi



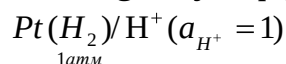
2-rasm. Vodorod elektrod.

va tozalanadi. Eritma ichidan o'tkazilgan vodorod platina elektrodiga adsorbsiyalanib, uning sirtiga o'tirib qoladi. Rasmda vodorod elektrodida ko'rsatilgan *a* naycha boshqa elektrod bilan ulash uchun xizmat qiladi. Pt ning sirtida quyidagi muvozanat o'rnatiladi:



Shuning uchun elektrodning potentsiali eritmada vodorod ionlarining aktivligi bilan belgilanadi.

Vodorod elektrodi potentsialini nazariy hisoblash xuddi Nernst tenglamasini keltirib chiqarishda qo'llangan mulohazalarga asoslangan. Normal vodorod elektrodining zanjiri quyidagidek yoziladi:



Vodorod elektrodining potentsiali etalon sifatida qabul qilingan. Boshqa hamma elektrodning standart potentsiallarining qiymatlari normal vodorod elektrodga nisbatan o'lchangan. Normal vodorod elektrodining potentsiali shartli ravishda nolga teng deb qabul qilingan.

Vodorod elektrodining kamchiliklaridan biri uni potentsialining sekin o'rnatilishi bo'lsa, ikkinchisi, yuqorida aytganimizdek, vodorodni juda ham toza bo'lishi talab qilinibdir. Shuning uchun amalda vodorod elektrodi ishlashga qulayroq bo'lgan boshqa elektrodlar bilan almashtiriladi. Vodorod elektrodi gaz elektrod turi bo'lib, bunday elektrodlardan tashkil topgan zanjirlar gazli zanjirlar deyiladi. Bunday zanjirlarda qo'llanilayotgan metall o'tkazgich vazifasini bajaradi va ushbu metallning sirtida adsorbsiyalangan gazlarning ionlanishi natijasida xosil bo'lgan elektronlarni olib o'tadi. Agar oddiy metallardan iborat elektrodlarda elektrokimyoviy jarayon elektrod materialining

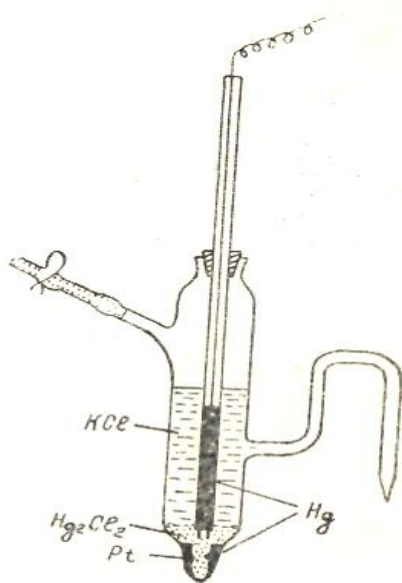
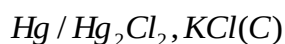
oksidlanishi yoki qaytarilishi bilan bog'liq bo'lsa, gazli elektrodalarda oksidlanish–qaytarilish jarayonida adsorbsiyalangan gazlar qatnashadi, metall elektrodining o'zi esa ushbu jarayonda bevosita ishtirok etmaydi.

Standart (solishtirish) elektrodlar

Turli zanjirlarning EYuK ni o'lchaganda potentsiali oson qayta takrorlanadigan va muvozanat qiymatiga tezda etadigan elektrodlardan keng foydalaniladi. Bunday elektrodlar solishtirish yoki standart elektrodlar deyiladi. Ularga quyidagi talablar qo'yiladi:

- ularning potentsiallari o'zgarmaydigan va vodorod elektrodiga nisbatan aniq o'lchangan bo'lishi kerak;
- standart elektrodlar potentsialining harorat koeffitsienti kam bo'lishi kerak;
- ushbu elektrodning tayyorlanishi oson va arzon bo'lishi kerak;
- bunday elektrodni ishlatish qulay bo'lishi zarur.

Odatda standart vodorod elektrodini kalomel elektrodiga almashtiriladi. Kalomel elektrod ikkinchi tur elektrodga mansub bo'lib, u simobdan iborat bo'ladi va uning usti Hg_2Cl_2 va Hg larning aralashmasi bilan qoplangan bo'ladi (rasm). Elektrolit sifatida KCl ning ma'lum konsentratsiyali (0,1-1,0 n li yoki to'yingan eritma) eritmasidan foydalaniladi. Simobning ichiga platina simi tushirib qo'yiladi, u faqat o'tkazgich vazifasini bajaradi. Kalomel elektrod zanjiri quyidagicha ifodalanadi:



Kalomel elektrod simob elektrod hisoblanadi, uning potentsiali simob ionlarining aktivligiga bog'liq. Ammo Hg_2Cl_2 eritmasi to'yingan bo'lganligi sababli $a_{Hg_2^{2+}} = const$ bo'ladi va elektrodning potentsiali faqat Cl^- ionlarining aktivligi bilan belgilanadi. Cl^- ionlarining konsentratsiyasi qanchalik yuqori bo'lsa, Hg_2^{2+} ionlarining aktivligi shunchalik

3-rasm Kalomel elektrod

kam va elektrodning potentsiali shunchalik manfiyroq bo'ladi. Normal kalomel elektrod ($C_{KCl} = 1$) uchun elektrodning potentsiali 0,283 V ga teng, ya'ni kalomel elektrod standart vodorod elektrodiga nisbatan 0,283 V ga musbatroqdir. Agar quyidagi



zanjirni tuzib uni EYuK ni o'lchasak, o'rganilayotgan eritmaning pH ni oson xisoblash mumkin.

Shunday qilib, pH ni o'lchayotganda standart vodorod elektrodini kalomel elektrodi bilan almashtirish mumkin. Xingidron elektrodi oksidlovchi-qaytaruvchi elektrodlardandir. U oddiy yarim element bo'lib, unga pH noma'lum bo'lgan eritma quyiladi va kam miqdorda xingidron solinadi. Eritmaga o'tkazgich vazifasini bajaruvchi platina simi tushiriladi. Bunday elektrodni normal kalomel elektrodi bilan tutashtiriladi va zanjirning EYuK o'lchanadi. EYuK ni bilgan holda eritmaning pH ni hisoblash mumkin. Xingidron xinon bilan gidroxinonning ekvimolekulyar birikmasidir: $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$, u suvda yomon eriydi. Eritmada xinon bilan gidroxinon o'rtasida quyidagi oksidlanish-qaytarilish muvozanati o'rnatiladi: $C_6H_4(OH)_2 \leftrightarrow C_6H_4O_2 + H_2$; $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e$ yoki $C_6H_4(OH)_2 \leftrightarrow C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e$

Bu muvozanatda vodorod ionlari qatnashgani sababli oksidlanish-qaytarilish potentsiali eritmaning vodorod ko'rsatkichi pH ga bog'liq bo'ladi. Xingidron elektrodini ishqoriy eritmalarida qo'llash mumkin emas, chunki gidroxinonning ishqoriy tuzlari hosil bo'lishi natijasida xinon bilan gidroxinonning nisbati ekvimolekulyar bo'lmay qoladi. Xinon bilan gidroxinonning nisbati kuchli elektrolit tuzlari ishtirokida ham o'zgarib qolishi mumkin. Xingidron elektrodi vodorod elektrodga nisbatan oksidlovchilarga chidamli bo'ladi. Kalomel va xingidron elektrodlaridan iborat bo'lgan galvanik elementda xingidron elektrodi musbat bo'ladi.

Shunday qilib, xingidron elektrodi o'zini vodorod elektrodi kabi tutadi, ammo unda standart vodorod elektrodiga o'xshab atmosfera bosimida emas, balki juda kichik parsial bosimda Pt vodorod bilan to'yinadi. Shu sababli, xingidron elektrodining potentsiali eritmadagi vodorod ionlarining bir xil aktivligida vodorod elektrodining potentsialidan 0,7 V ga musbatroqdir.

Hozirgi vaqtda eritmalarining pH ni o'lchash uchun shisha elektrodlardan (ionselektiv elektrodlar) keng foydalanilmoqda. Ushbu elektrodlar alohida tarkibli shishalardan tayyorlanadi va ularning tarkibiga ko'p miqdorda ishqoriy metallar kiradi, shuning uchun ular oddiy shishaga nisbatan kichik elektr qarshiligiga ega. Ushbu elektrodga kislotaning konsentrlangan eritmasi bilan ishlov berilgan juda yupqa shisha to'siq (membrana) mavjud bo'lib, bu membranadan eritmaga vodorod ionlari o'tadi va membrana manfiy zaryadlanadi (SiO_3^{2-} ionlari xisobiga). Hosil bo'ladigan potentsiallar farqi eritmadagi vodorod ionlarining aktivligiga bog'liq. Shisha elektrodining potentsiali tez o'rnatiladi va eritmadagi oksidlovchilar va platina elektrodini zaxarlaydigan qator moddalarga bog'liq emas. Shisha elektrodining kamchiliklari ham bor, masalan, shisha membrananing yuqori omik qarshiligi EYuK ni o'lchayotganda sezgir asbsoblardan foydalanishni talab qiladi (pH-metrlar). Bundan tashqari, shisha elektrodini pH ning 0-12 oralig'ida qo'llash mumkin.

Ionselektiv elektrodlar yuqorida aytilganlardan farq qiladi, ularda ikkala chegaralangan fazalar – membrana va eritma – ion o'tkazuvchanlikka ega bo'ladi. Jarayon membrana bilan eritma orasida ionlarning almashinishi bilan boradi. Fazalararo chegarani kesib o'tuvchi ionlarning zyaryadi o'zgarmaydi, ammo zyaryad boshqacha taqsimlanishi mumkin. Membrananing tarkibi va tuzilishi

topilsa fazalararo chegaradagi potensial faqat birgina ko‘rinishdagi ionning aktivligiga bog‘liq bo‘ladi. Bunday elektrodlar selektivlik xususiyatiga ega bo‘ladi va alohida ionlarning aktivligini o‘lchash imkoniyatini beradi.

Ionselektiv elektrodلarning membranalarى qattiq va suyuq bo‘lishى mumkin. Qattiq membranalarغا shisha, kristall va geterogen membranalar kiradi. Suyuq elektrodلarga suv bilan aralashmaydigan dielektrik doimiysi kichik bo‘lgan organik erituvchilar kiradi (xlorbenzol, toluol), ularda kerakli ionogenlar eritilgan bo‘ladi (fosfat kislotaning diefirlari, alifatik kislotalar, aminlar, kraun–efirlar).

Adabiyotlar:

- 1.General chemistry. Martin. S. Silberberg. Chapter: 1-6., 20-22. USA.2010.
2. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Tillaev R.S. “Fizikaviy kimyo”, Toshkent, 2014.

6-mavzuga oid testlar:

1. Galvanik element qaytar ishlagandagi maksimal potensiallar ayirmasi nimaga teng bo‘ladi?
 - A. *Elektr yurituvchi kuchga
 - B. Diffuzion potensialiga
 - C. Membrannali potensialiga
 - D. Elektrod potensialiga
2. Kim tamonidan birinchi qaytar ishlovchi galvanik element yaratilgan?
 - A. *Yakobi
 - B. Faradey
 - C. Galvani
 - D. Volt.
3. Galvanik elementning EYuK sini aniqlashda qanday normal elementdan foydalaniladi?
 - A. *Veston elementi
 - B. Volta elementi
 - C. Daniel elementi
 - D. Yakobi elementi
4. Elektrodلarnى klassifikatsiyalang?
 - A. *Birinchi va ikkinchi tur elektrodلar, redoks elektrodلari
 - B. Shisha va metall elektrodلari
 - C. Redoks elektrodلari, metall elektrodلari
 - D. Metall va gaz elektrodلari
5. Elementning EYuKi nimadan bog‘liq?
 - A. *Elektrodلar potensiallari farqidan
 - B. Eritmalar konsentratsiyasi farqidan
 - C. Elektrodلar tipidan
 - D. Barcha faktorlardan.

Nazorat savollari:

- 1.Termodinamik sistemalar?
- 2.Kalorik koeffitsientlar ?

3. Gess qonuni va uning xulosalari?
4. Entropiya tushunchasining paydo bo'lishi?
5. Raul qonuni?
6. Elektr o'tkazuvchanlik?
7. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik?
8. Elektrodnlarni klassifikatsiyalang?
9. Ionselektiv elektrodlar?
10. Kalomel elektrodini tushuntiring?

7-Ma'ruza. Kolloid kimyoning asosiy vazifalari. Kolloidlarni xususiyatlari. Kolloid sistemalarni turmushda va sanotda qo'llanilishi

Reja:

- 1. Kolloid kimyoning asosiy vazifalari**
- 2. Kolloidlarni xususiyatlari**
- 3. Kolloid sistemalarni turmushda va sanotda qo'llanilishi.**

Tayanch iboralar: Kolloid, colla, kyuveta, intensiv, diffuziya, psevd eritmalar, dispers sistemalar, sintetik materiallar.

1. Kolloid kimyoning asosiy vazifalari

Kolloid kimyo fanini dispers (maydalangan) sistemalar va sirt xodisalarining fizik kimyosi deb qarash mumkin. Kolloid so'zi grekcha "colla" ya'ni kley so'zidan olingan bo'lib, hozirgi zamon mazmuniga to'g'ri kelmagani uchun bu nom faqat tarixiy ahamiyatga ega bo'lib saqlanib kelmoqda. 19 asrda italiya olimi Selmi ba'zi eritmalarining anomal (qonuniyatlardan chetlanadigan) xossalarga ega ekanligini kuzatdi ya'ni: ularda yorug'likning tarqalishi, tuzlar ta'sirida ularda erigan moddaning cho'kmaga tushishi. Moddaning bunday eritmaga o'tishi va undan cho'kishida sistemaning xajmi va xarorati o'zgarmagan. Selmi bunday eritmalarini "psevd eritmalar" deb atalgan va keyinchalik ular zollar deb ataladi.

1861 yilda ingiliz olimi Tomas Grem bunday eritmalarini chuqur o'rganib ularni kolloidlar deb atagan. Gremning ta'limotiga ko'ra kolloidlar o'z tabiati jixatidan oddiy (kristalloidlar) moddalardan katta farq qiladi. Lekin Borshchov va Veymarnlar kolloid moddalar kristall xolida xam bo'lishi mumkinligini isbotlab berdilar va xar qanday modda sharoitga qarab xam kolloid, xam kristalloid xolida bo'la olishini ko'rsatib berdilar natriy xlor suvda chin eritma, benzolda esa kolloid eritma xosil qiladi, sovunesa spirtida chin eritma, benzolda kolloid eritma xosil qiladi. Shu sababli kolloid modda emas, balki moddaning kolloid xolati xaqida gapirish to'g'riroq bo'ladi, ya'ni modda juda kichik zarrachalarga qadar maydalangan xolda bo'lib molekulalarning agregatlaridan tashkil topgan. Kolloid sistemaning dispers fazalari dispersion muxitdan ma'lum sirtlar bilan ajralgan mustaqil fazani tashkil etadi.

Kolloid kimyo o'rganadigan sistemalar rus olimi A.P. Peskov tomonidan ta'riflangan ikki belgi bilan xarakterlanadi. Ularning biri disperslik va ikkinchisi geterogenlikdir.

2. Kolloidlarni xususiyatlari

Kolloidlar qator xususiyatlarga ega bo'lgan:

1. Ular intensiv ravishda o'zidan yorug'lik tarqatgan, ayniqsa eritma solingan kyuveta bilan unga tushayotgan yorug'lik o'rtasiga linza qo'yib, sistemaga yorug'lik yo'nalishiga nisbatan biror burchak bilan kuzatganda sistema ichida yorug' konus ko'rinadi. Bu xodisani birinchi bo'lib kuzatgan olim nomi bilan Tindal konusi deb atalgan.

2. Kolloid eritmalar sekinlik bilan diffuziyalangan.

3. Ularni dializ usulida tozalash mumkin, ya'ni eritmani yarim o'tkazgich parda orqali o'tkazilganda parda orqali erigan kristall moddalar o'tib, kolloid zarracha esa o'tmaydi, parda ichida tozalangan eritma qoladi.

4. Kolloid eritmalar chin eritmalaridan farqli o'laroq, agregativ jixatdan beqarorlik xossalarini namoyon qiladi, ya'ni tashqi ta'sirlar: elektrolit qo'shish, isitish, sovitish, mexanik chayqatish ta'sirida zarrachalarning yiriklashishi (koagullanish).

5. Ularda elektroforez xodisasini kuzatish mumkin, ya'ni zarrachalar ma'lum zaryadga ega bo'lganligi uchun eritmaga tashqaridan elektr toki berilganda zarrachalar biror elektrod tomon xarakat qiladi, manfiy zarracha musbat elektrodga, musbat zarracha manfiy elektrod tomon xarakat qiladi.

Shuni aytib o'tish lozimki, elektroforez elektroliz xodisasidan farq qiladi, bunda elektroliz maxsulotlari ekvivalent miqdorda elektrodlarda ajraladi. Kolloid sistemalar na faqat suyuq, eritma xolida bo'ladi, balki ular gaz va qattiq xolatda xam bo'ladi. Biz siz bilan hozirda juda ko'p o'rganilgan va katta ahamiyatga ega bo'lgan kolloid eritmalar xaqida tanishamiz.

Biror moddaning mayda zarrachalari boshqa modda ichida tarqalishidan hosil bo'lgan sistema dispers sistema deyiladi. Tarqalgan modda dispers faza, ikkinchi modda esa dispersion muxit deb nomlanadi. Shunday qilib xar qanday kolloid eritma-geterogen, ko'pfazali sistemalaridir. Shu xossalari bilan ular gomogen, bir fazali chin eritmalaridan farq qiladi.

Yuqoridagilardan xulosa qilib kolloid eritma xosil qilishning 1-chi sharti: dispers faza moddasi shu dispersion muxitda mumkin qadar kam eruvchan bo'lishi kerak. 2-sharti sistemada dispers faza bilan dispersion muxitdan tashqari yana 3-chi modda bo'lishi kerak, bu modda kolloid zarracha sirtiga yutilib dispers faza bilan dispersion muxit o'rtasida mustaxkam bog' xosil qiladi. Bunday moddalarni stabilizatorlar deyiladi.

Demak kolloid kimyo - yuqori disperslikka ega bo'lgan geterogen sistemalar, bu sistemalaridagi sirt xodisalari va ularning fizik-kimyoviy xossalari xaqidagi fandir.

Dispers sistemalar tabiatda juda ko'p tarqalgan, ular ishlab chiqarishning turli-tuman jarayonlarida keng qo'llaniladi. Atrof muxitda mavjud materiallar tuproq gilmayo, tabiiy suv, turli tuman oziq ovqat maxsulotlari, rezina, buyoq va boshqalar xammasi dispers sistemalariga misol bo'la oladi.

Ko'pchilik olimlar kolloid eritmalar odatdagi xaqiqiy eritmalariga o'xshaydi, lekin ulardan zarrachalarning kattaligi bilan farq qiladi degan xulosalar chiqargan xolda, katta molekulali polimer moddalarning xaqiqiy eritmalarini xam kolloid sistemalar bilan birga o'rganish ma'qul deb xisoblashadi.

Shunday qilib kolloid kimyo fanining vazifasi yuqori disperslikka ega bo'lgan geterogen sistemalarni bu sistemalaridagi sirt xodisalarini va yuqori molekulyar sistemalarni o'rganishdan iborat.

Kolloid kimyoning rivojlanish tarixi kolloid sistemalar xakidagi amaliy ma'lumotlarni o'rganish bilan bog'likdir. Bunday ma'lumotlarga xatto Aristotel va alkimyogarlarning ishlarida qadim zamonlardayoq kolloid kimyoviy jarayonlar to'g'risida Xitoyda, Xindistonda, Misrda, Rimda olimlar tomonidan e'tibor berilgan. Kolloid kimyoviy jarayonlarning qonuniyatlarini oziq-ovqat tayyorlash, teriga ishlov berish, matolarni bo'yash va boshqa amaliy ishlarda qo'llab kelishgan. Xozirgi zamon kolloid kimyosi asoschilari ingliz olimi T.Grem, F. Selmi, Faradey, M.V. Lomonosov, D.I. Mendeleev, I.G. Borshev, P.P. Veymarn, F.F. Reys va boshqalar. XX asr kolloid kimyo fanining rivojlanishida A.V. Dumanskiy, N.P. Peskov, P.A. Rebinder, kolloid kimyo va yuqori molekulyar birikmalarning kolloid kimyoviy xossalarini o'rganishda V.N. Kargin, B.V. Deryagin, S.P. Lipatov, F.D. Ovcharenko va O'zbekistonda akad. K.S. Axmedov, S.S. Xamraev, va boshqalarning xizmatlari katta.

3. Kolloid sistemalarni turmushda va sanotda qo'llanilishi.

Kolloid sistemalar turmushda va sanoatda g'oyat katta ahamiyatga ega. O'simlik va xayvonlar organizmlarining asosiy tarkibiy qismlari (oqsil, qon va boshqalar) kolloid xolatda bo'ladi,

Sun'iy ipak va sintetik materiallar (kapron, lavsan va boshqalar) ishlab chiqarishda bo'ktirish, koagulyasiya, adsorbsiya kabi kolloid-kimyoviy jarayonlar katta ahamiyatga ega.

Umuman turmushda va sanoatda kolloid xolatdagi moddaning turlari va kolloid kimyoviy jarayonlar moddalarning xususiyatlarini tushuntirish va o'rganish uchun kolloid kimyo fanining qonuniyatlari va uslublarini mukammal bilish hozirgi zamon talabidir.

Dispers sistemalarning barqarorligiga ta'sir etuvchi omillardan biri dispers faza zarrachalarining katta-kichikligi yoki disperslik darajasidir. SHuning uchun barcha dispers sistemalar dispers fazaning disperslik darajasiga qarab uch sinfga bo'linadi; 1. Dag'al dispers sistemalar (suspensiya, emulsiya, ko'piklar), bu sistemalarda dispers faza zarrachalarining o'lchami $> 10^{-4}$ sm;

2. Mikrogeterogen sistemalar (juda mayda muallaq moddalar, tutun) bu sistemalarda dispers faza zarrachalarining o'lchami $10^{-4} - 10^{-5}$ sm;

3. Ultramikrogeterogen kolloid sistemalar, ularning zarrachalarining o'lchami $10^{-5} - 10^{-7}$ sm (100- 1nm) oralig'ida.

Dispers sistemalarda disperslik darajasi tushunchasi mavjud bo'lib u quyidagicha ifodalanadi: $D = 1/a$; D - disperslik, a- dispers faza zarrachalarining ko'ndalang kesim uzunligi, masalan sferik zarracha uchun; a -sifatida diametri - d, kub shakldagi zarracha uchun kubning qirrasi - L olinadi. Zarrachaning o'lchami qancha kichik bo'lsa sistemaning disperslik darajasi shuncha katta bo'ladi. Disperslik darajasini ifodalovchi o'lcham solishtirma sirt – S_{sol} quyidagi formula bilan ifodalanadi ya'ni $S_{col} = S/v(M^{-1})$ yoki $S_{sol} = S/rn$ (m^2/kg) agar v-ning o'rniga m/d (m-bu erda massa d-zichlik unda) qo'yilsa $S_{sol} = Sd/ m = 1/l$ ga ega bo'lamiz.

Demak ikkala uslub amalda bir xil natijaga olib keladi. Disperslik darajasini aniqlashda asosan ikkinchi usul qo'llaniladi.

$$S_{\text{sol}} = S / m$$

Dispers sistemalar uchun solishtirma sirt $10^{-10} \text{ m}^2/\text{kg}$ atrofidagi qiymatni tashkil etadi. Agar solishtirma sirtning qiymati $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ dan ortiq bo'lmasa bunday xolda biz dag'al dispers sistemaga ega bo'lamiz. Kolloid sistemalarda l-ning qiymati 10^{-7} m atrofida bo'ladi.

Ostvald dispers sistemalarni agregat xolatiga qarab sinfga bo'lishni taklif etadi. Ushbu sinflash asosida 9 xil dispers sistema mavjud bo'lishi mumkin.

Dispers muxit	Dispers faza	Nomlanishi	Sistemalarning nomi va misollar
Qattiq	Qattiq	Q / Q	Qattiq geterogen sistemalar: qotishmalar, aralashmalar, beton, qattiq kolloid eritmalar, kompozitsion materiallar
	Suyuq	Q / S	Kapillyar sistemalar: g'ovaksimon sistemalardagi suyuqlik, gellar, iviqlar.
	Gaz	Q / G	G'ovaksimon sistemalar: pemza, penoplastlar, mikrog'ovakli jismlar, adsorbentlar, gaz katalizatorlari
Suyuqlik	Qattiq	S/ Q	Suspenziyalar, zollar, pulpalar, pastalar.
	Suyuq	S / S	Emulsiyalar: neft, sut, kremlar, suvdagi yog', neftdagi suv.
	Gaz	S/ G	Gazli emulsiya va ko'piklar: flotatsion, yong'inga qarshi, sovunli ko'piklar.
Gaz	Qattiq	G /Q	Aerozollar (chang, tutun), poroshoklar.
	Suyuq	G /S	Aerozoli: ishlab chiqarish bulutlari, tumanlar.
	Gaz	G / G	Kolloid sistemalar kirmaydi.

Dispers faza zarrachalari bilan dispersion muxit zarrachalari orasidagi bog'lanishga qarab dispers sistemalarni liofob va liofil dispers sistemalariga bo'lish mumkin.(grekcha "lio" - eritaman, "fobos" – qo'rqinch va "fileo – yaxshi ko'raman") Agar dispersion muxit suv bo'lsa, gidrofob va gidrofil iboralari ishlatiladi.

Liofob kolloidlarda dispers faza bilan dispersion muxit o'rtasida kuchli bog'lanish bo'lmaydi, ularning zarrachalari aloxida molekulalardan iborat

bo'lmay, balki bir qancha molekulalar agregatini tashkil qiladi. Liofob kolloidlarga oltin, platina, kumush, oltingugurt zollari, metall sulfidlarining gidrozollari va shu kabilar kiradi. Liofil kolloidlarda dispers faza zarrachalari bilan dispersion muxit zarrachalari orasida kuchli bog'lanish bo'ladi ularga: oqsil, jelatina, pepsin va molekulyar massalari juda katta bo'lgan yuqori molekulyar moddalarning eritmalari kiradi.

7-mavzuga oid testlar:

1. Barcha dispers sistemalarda dispers faza zarrachalari sirtida qanday energiya zaxirasi bo'ladi?
 - A. *Erkin energiya.
 - B. Bog'langan energiya.
 - C. Kinetik energiya
 - D. Mexanik energiya
2. Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari yoki ionlarning yig'ilishiga nima deyiladi?
 - A. * Adsorbsiya.
 - B Absorbsiya
 - C. Desorbsiya.
 - D. Sorbsiya
3. Musbat adsorbsiyada moddalar suyuqlik sirtida to'planish bilan birga yutiladi va suyuqlikning sirt tarangligini kamaytiradi. Bunday moddalarga nima deyiladi?
 - A. *Sirt aktiv modda.
 - B. Sirt noaktiv modda.
 - C. Sirt befarq modda.
 - D. Adsorbent.
4. O'zgarmas haroratda qattiq adsorbent sirtiga yutilgan gaz yoki erigan modda miqdori bilan adsorbent massasi orasidagi bog'lanish, qaysi olimning adsorbsiya tenglamasi deb ataladigan formulasi bilan ifodalaniladi?
 - A. *Freyndlix formulasi
 - B. Lengmyur formulasi
 - C. Polyani formulasi
 - D. Teller formulasi.
5. Qaysi nazariyaga muvofiq, gaz yoki erigan modda molekulalari qattiq jismning hamma joylariga emas, balki uning adsorbsion markazlariga adsorbsilanadi?
 - A. *Lengmyur nazariyasi.
 - B. Polyani nazariyasi.
 - C. BET nazariyasi.
 - D. Gibbs nazariyasi

Nazorat savollari:

1. Kalorik koeffitsientlar?
2. Gess qonuni va uning xulosalari?
3. Entropiya tushunchasining paydo bo'lishi?

4. Raul qonunini tushuntiring?
5. Elektr o'tkazuvchanlik?
6. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik?
7. Kolloid kimyoning asosiy vazifalari?
8. Kolloidlarni xususiyatlari?
9. Kolloid sistemalarni turmushda va sanotda qo'llanilishi?
10. Adsorbsiya?

8-Ma'ruza. Kolloid sistemalarning klassifikatsiyasi va olinishi, tozalash usullari

Reja:

1. Kolloidlarning olinish usullari

2. Disperslash usuli

2. Kondensatsiya usuli

3. Peptizatsiya usuli

Tayanch iboralar: Kolloid, kyuveta, intensiv, diffuziya, psevd eritmalar, dispers sistemalar, sintetik materiallar, liofob, kondensatsiya usuli.

Kolloidlarning olinish usullari. Kolloid eritmalar xosil kilish usullari bir-biriga qarama-qarshi ikki prinsipga asoslangan. Bu prinsiplardan biri yirikrok zarrachalarni maydalashdan, ikkinchisi esa molekula yoki ionlardan yirikrok zarrachalar xosil kilishdan (agregatlashdan) iborat: birinchi xil usullar dispersiya ikkinchilari kondensatsiya usullari deyiladi. Kolloid sistemalarda dispers faza zarrachalarining ulchamlari 1 nm dan to 100 nm gacha bulishi kerak. Zarrachalarning o'lchami ana shunday bo'lgan suyuq kolloid sistemani dispersiya yo'li bilan hosil qilishning ikkita sharti bor –birinchidan dispers faza moddasi shu dispersion muhitda mumkin qadar kam eruvchan kam eruvchan bo'lishi lozim, ikkinchidan sistemada dispers faza va dispersion muhitdan tashqari yana uchinchi modda bo'lishi kerak, bu modda kolloid zarrachalar sirtiga yutilib, dispers faza bilan dispersion muhit zarrachalari o'rtasida mustahkam bog'lanishni vujudga keltiradi. Kolloid eritmalarini barqaror qiladigan moddalar stabilizatorlar deyiladi. Dispersiya usulida kolloid eritmalar hosil qilish uchun qattiq jism stabilizator bilan birga kukun qilib maydalanadi yoki elektr yoxud ultratovush yordami bilan suyuqlik ichida kukunga aylantiriladi.

Qattiq jismni kolloid zarrachalar o'lchamida maydalash uchun kolloid tegirmon va virotegirmonlar ishlatiladi.

Kolloid tegirmonning ishlashi quyidagi ikki prinsipga asoslanadi: 1). moddani juda ham maydalash uchun tez-tez beriladigan engil zarblash yaxshi tasir etadi: 2). kolloid tegirmonda beriladigan zarba maydalanadigan moddaning bevosita o'ziga emas balki suyuqlik orqali beriladi. Kolloid eritmasi tayyolanadigan modda avval maydalanadi, suyuqlik (dispersion muhit) va stabilizator bilan aralashtiriladi, so'ngra u teshik orqali tegirmonga solinadi. Suyuqlik va uning ichidagi qattiq jism o'qqa o'rnatilgan kurakcha yordami bilan tez qorishtiriladi (kurakcha minutiga 10000 -15000 marta aylanadi). Natijada suyuqlik va qattiq modda zarrachalari juda tez xarakatlanadi va xarakatsiz tishlarga kelib urilib, maydalanadi. Tayyor maydalangan maxsulot tegirmoning

past qismidagi teshik orqali chiqarib olinadi. Elektrolit qo'shib, erituvchi bilan aralashtiriladi. Kolloid tegirmon yordamida bo'yoq oltingugurt, grafit, kvarts va boshqa moddalarning kolloid eritmaları tayyorlanadi. Kolloid oltingugurt meditsinada dori sifatida va qishloq xo'jaligi zararkunandalarga qarshi kurashda ishlatiladi.

Metallarni elektr yordami bilan changlatish usuli. Bu usulni 1898 yilda Bredig taklif etgan edi. Bunda kolloid eritmasi olinishi kerak bo'lgan metallardan yasalgan ikta sim dispersion muhitga tushirilib, ularning biri elektir manbaining musbat qutbiga, ikkinchisi esa manfiy qutbga ulanadi: simlar bir-biriga tegizilib elektr yoyi hosil qilinadi so'ngra ular bir-biridan bir oz uzoqlashtiriladi. Bu vaqtda metall erituvchi ichida changlana boshlaydi. Barqaror zol hosil bo'lishi uchun ozgina ishqor qo'shiladi. Bu usulda, asosan, asl metallarning zollari olinadi.

Changlatish bilan kolloid eritma hosil qilishda avval metall bug'lanadi, so'ngra uning molekulalari o'zaro birikib, kolloid eritma zarrachalarini hosil qiladi: shuning uchun ham bu kondensatsion usullar qatoriga kiritiladi.

Keyinroq bu Svedberg ancha takomillashtirdi. Dispersion muhitni parchalamaydigan ultra yuqori chastotali toklardan foydalanib har xil suyuqliklarda turli metallarning zollarini olishga muvaffaq bo'ldi. Natriy va kaliyning efirdagi kolloid eritmaları shu usulda hosil qilingan.

Ultratovush yordamida changlatish usuli. Kolloid eritmalar hosil qilish uchun ultratovush bilan changlatish usuli ham qo'llaniladi. Agar ultratovush to'lqinlari maydoniga bir-biri bilan aralashmaydigan ikkita suyuqlik solingan idish qo'yilsa, ikki suyuqlikning impulsiyasi hosil bo'ladi. Bu usul bilan ko'pgina moddalarning kolloid eritmalarini hosil qilish mumkin. Sovet olimlari Rjevkin hamda Ostrovskiy bu usul yordamida Ag, Pd, Sn, Bi metallarning kolloid eritmalarini hosil qildilar.

Kolloid eritmalar peptizasiya usuli bilan ham hosil qilinishi mumkin. Zolning koagulyasiya mahsulotini qaytadan kolloid eritma holatiga o'tkazish peptizatsiya deyiladi. Peptizatsiyani amalga oshirish uchun kolloid cho'kmasiga (koagulyatga) biror elektrolit qo'shib, erituvchi bilan aralashtiriladi. Kolloid eritma olishda shlatilgan elektrolit peptizator deyiladi. Peptizator sifatida elektrolitlar va bazi sirt aktiv moddalar ishlatiladi. Peptizatsiya tezligiga turli omillar (peptizatorning kimyoviy xossasi konsentratsiyasi, cho'kmaning holati va uning miqdori, temperatura, aralashtirish tezligi, pH, ultratovush, radioaktiv nurlar va hokazolar) tasir etadi.

Peptizatsiya murakkab jarayon bo'lib, u peptizatorning dispersion muhitga, cho'kma sirtiga adsorbiyalanishiga, solvat qavatlar hosil bo'lishiga va hokazolarga bog'liq. Dumanskiyning fikricha peptizatsiya vaqtida cho'kma bilan peptizator orasida kompleks birikmalar tipidagi bir qator oraliq mahsulotlar hosil bo'ladi: agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning o'zi yutilib kolloid eritma hosil qilsa, bunday peptizatsiya **bevosita peptizasiya** deyiladi: agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning o'zi yutilmay, balki uning eruvchi modda bilan hosil qilgan mahsulotlari yutilsa, **bilvosita peptizasiya** deyiladi. Masalan, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cho'kmasiga FeCl_3 tasir ettirib, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning gidrozolini hosil qilish bevosita peptizatsiyadir, chunki bu holda temir ionlari kolloid zarracha sirtlariga yutilib,

ularga musbat zaryad beradi: musbat zaryadli zarrachalar bir-biridan qochganligi uchun choʻkma tezda yana erituvchiga tarqaladi (disperslanadi). $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning iviq choʻkmasiga HCl ning kuchsiz eritmasini tasir ettirib, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gidrozolini hosil qilish bilvosita peptizatsiyaga misol boʻladi, chunki bu holda peptizator rolini HCl bilan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ orasida sodir boʻladigan reaksiya mahsuloti FeOCl bajaradi.

Disperslash usulda qattiq jism stabilizator bilan birga kukun qilib maydalanadi yoki elektr, ultratovush taʼsirida suyuqlik ichida kukunga aylantiriladi. Qattiq jismni kolloid zarrachalar oʻlchamida maydalash uchun kolloid tegirmon, vibrotegirmonlar, biserli maydalovchi qurilmalar ishlatiladi.

Kondensatsiya usuli. Kondensatsiya jarayoni ikki xil boʻladi: fizikaviy va kimyoviy kondensatsiya.

Fizikaviy kondensatsiya dispersion muxitga qattiq, jism bugʻining yuborish usulidir. Bu usul bilan simob, selen, oltingugurt, fosfor zollari olinadi.

Kimyoviy kondensatsiya kimyoviy reaksiyalar natijasida qiyin eruvchan birikmalar xosil boʻlishiga asoslanadi.

Ularga: 1) qaytarilish, 2) oksidlanish, 3) almashinish, 4) gidroliz va boshqa usullar kiradi.

qaytarilish: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2 [\text{Ag}] \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

oksidlanish: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 [\text{S}] \downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$

oʻrin olish: $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = [\text{AgI}] \downarrow + \text{KNO}_3$

gidroliz: $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{OH})_3] \downarrow + 3\text{HCl}$

Peptizatsiya usuli. Zolning koagulyasiya maxsulotini qaytadan kolloid eritma holatiga oʻtkazish peptizatsiya deyiladi. Uni amalga oshirish uchun kolloid choʻkmasiga biror elektrolit qoʻshib, erituvchi bilan almashtiriladi, bunday elektrolitlar peptizatorlar deyiladi. Peptizator sifatida elektrolitlar va baʼzi sirt-aktiv moddalar ishlatiladi. Peptizatsiya tezligiga peptizatorning ximiyaviy xossasi, konsentratsiyasi, choʻkmaning holati va uning miqdori, temperatura, rN , ultratovush va boshqa omillar taʼsir qiladi.

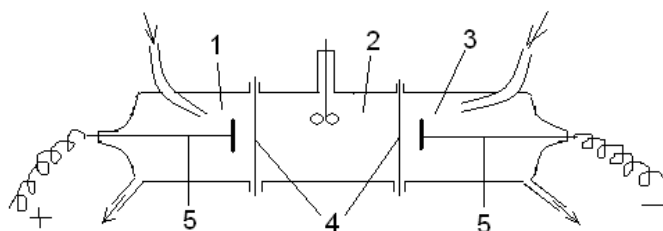
Peptizatsiya jarayoni ikki xil boʻladi. Bevosita peptizatsiya va bilvosita peptizatsiya. Agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning oʻzi yutilib kolloid eritma hosil qilsa, bevosita peptizatsiya deyiladi. Agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning oʻzi yutilmay, balki uning eruvchi modda bilan xosil qilgan maxsulotlari yutilsa bilvosita peptizatsiya deyiladi. Choʻkish qoidasiga muvofiq kolloid eritmaga oʻtgan choʻkmaning miqdori eritish uchun olingan choʻkmaning (peptizatorning miqdori oʻzgarmaganda) miqdoriga bogʻliq.

Eritmaga oʻtgan choʻkma xajmining peptizatorning (eritish uchun oligan choʻkmaning oʻzgarmas miqdorida) konsentratsiyaga bogʻliqligi quyidagi koʻrinishga ega. Peptizatsi xodisasi texnikada katta ahamiyatga ega. Kolloid eritmalarini tozalash usullari. Dispers sistemalar, ayniqsa, kolloid eritmalar kimyoviy reaksiyalar asosida hosil boʻlganida ularning tarkibida ortiqcha miqdorda kolloid eritma barqarorligiga salbiy taʼsir etuvchi tuzlar, kislotalar, asoslar ham hosil boʻladi. Kolloid eritma tarkibidagi ortiqcha miqdordagi elektrolitlarni yoʻqotish kolloid eritmani tozalash deyiladi.

Kolloid eritmalarini tozalash. Kolloid eritmalar xosil bo'lganda ularning tarkibida dispers fazadan tashqari kislota, asos va tuzlar ham bo'ladi. Kolloid eritma barqaror bo'lishi uchun bu eritma ma'lum miqdorda elektrolitlar ham bulishi kerak. Lekin kolloid eritmada ortiqcha miqdordagi elektrolitlarni yo'qotish uchun "dializ", "ultrafiltratsiya", "elektrodializ", "ultrasentrifugalash" usullaridan foydalaniladi.

Kolloid eritmalarini tozalashda dializ, elektrodializ, ultrafiltratsiya, ultrasentrifugalash usullaridan foydalaniladi.

Dializ oddiy dializatorlarda olib boriladi: tagi hayvon pufagi yoki kolloidiy pardadan (nitrotsellyulozaning spirt bilan efir aralashmasidagi eritmasi) iborat idishga tozalanishi kerak bo'lgan kolloid eritma solinadi. So'ngra bu idish suv solingan dializatorga tushiriladi. Yarim o'tkazgich pardaning teshiklari juda mayda (ularning o'lchami 20-30 nm) bo'lib, ulardan molekula va ionlar o'ta olmaydi. Kolloid eritmada elektrolit ionlari suvga diffuzilaniib, parda orqali kolloid eritmada chiqib ketadi. Idishdagi suv vaqt – vaqti bilan almashtirib turiladi. Uzoq vaqt olib borilgan dializ sistemadan stabilizatorning chiqib ketishiga olib keladi, shu sababli dializni elektr toki yordamida tezlatiladi. Quyida uchta kamera 1,2,3 dan iborat elektrodializatorining sxemasi keltirilgan:



Ikki membrana 4 oralig'iga elektrolitlardan tozalanishi kerak bo'lgan kolloid eritma solinadi. Membranalar tushirilgan idishning bir chekkasiga anod 5, ikkinchi chekkasiga 5 katod o'rnatiladi. Idish orqali elektr toki yuborilganda musbat ionlar katodga, manfiy ionlar esa anodga tomon harakat qiladi. Ular membranadan o'tib, idishning elektrodlar tushirilgan qismlarida yig'ila boshlaydi. Tozalangan zol esa idishning ikki membrana o'rtasidagi qismida qoladi.

Elektrodializ – elektr toki yordamida olib boriladi va bu usul qulay bo'lib tez ketadi. Kolloid eritmalarini tozalashda eng qulay usul elektrodializdir. Elektrodializda odatdagi dializ elektr toki yordami bilan tezlatiladi. Ikki membrana oralig'iga elektrolitlardan tozalanishi kerak bo'lgan kolloid eritma solinadi

Membranalar tushirilgan idishning bir chekkasiga anod, ikkinchi chekkasiga katod o'rnatiladi. Idish orqali elektr toki o'tkazilganda musbat ionlar katodga, manfiy ionlar esa anodga tomon harakat qiladi. Ular membranadan o'tib, idishning elektrodlar tushirilgan qismlariga yig'ila boshlaydi. Tozalangan zol esa idishning ikki membrana o'rtasidagi qismida qoladi elektrodializ organik kolloidlarni tozalashda ayniqsa keng qo'llaniladi. Sanoatda elektrodializdan jelatina, elim va xokazolarni tozalashda keng foydalaniladi.

Kolloid eritmalar, xususan tozalangan va stabilizator qo'shilgan lifob kolloid eritmalar termodinamik jixatidan beqaror bo'lishiga qaramasdan juda

uzoq vaqt mavjud bo'la oladi. Ma'salan 1857-yilda M. Faradey tayyorlagan qizil tusli oltin zoli shu kunlarga qadar saqlanib kelinmoqda. Bunday zol tayyorlash uchun Faradey oltin tuzining suvdagi eritmasidan oltinni oq fosfor bilan qaytarish reaksiyasidan foydalangan. Shunga asoslanib, kolloid sistemalar metastabil muvozanat xolatida juda uzoq vaqt mavjud bo'la oladi, degan xulosaga kelish mumkun.

Ultrasentrifugalash. Kolloidlarni tozalashda va ularni turli fraksiyalarga ajratishda eng ko'p ishlatiladigan metod-ultrasentrifugalash metodidir.

Kolloid eritmalarini tozalash uchun sentrifugadan dastlab 1913-yilda A.B. Dumanskiy foydalandi Keyinchalik shved olimi Svedberg va uning shogirdlari 10^5 - 10^6 g ga yaqin tezlanish bilan ishlaydigan ultrasentrifugalari yaratishga muvaffaq bo'ldi. Zamonaviy ultrasentrifugalari yordami bilan faqat gidrofob kolloid zarrachalarigina emas, balki oqsil va boshqa yuqori molekulyar moddalarni xam cho'kmaga tushirish mumkun bo'ldi.

8-mavzuga oid testlar:

1. Kolloid zarrachalar elektr maydonida elektrodlar tomonga xarakat qilishini birinchi bo'lib qaysi olim aniqlagan?

- A. * Reyss
- B. Zelenskiy
- C. Deryagin
- D. Grem

2. Kolloid eritmalaridagi dispres faza zarrachalarning og'irlik kuchi ta'sirida eritma tagiga cho'kishiga qanday xodisa deyiladi?

- A. * Sedimentatsiya
- B. Osmos
- C. Peptizatsiya
- D. Broun

3. Dispers faza zarrachalarining o'lchami 100 nm dan katta bo'lgan sistemaga qanday dispers sistema deyiladi?

- A. * Dag'al dispers sistema
- B. Konsentrlangan dispers sistema
- C. Chin dispres sistema
- D. Kolloid dispers sistema

4. Yuqori dispersilikka ega bo'lgan kolloid eritmaga nima deyiladi?

- A. * Zol
- B. Kserogel
- C. Liogel
- D. Koagel

5. Kolloid eritmalarini tozalashning qaysi usulida kollodiy va sellofanlardan foydalaniladi?

- A. * Dializ.
- B. Elektrodializ
- C. Ultrafiltratsiya.
- D. Sentrifugalash.

Nazorat savollari:

1. Dispers sistemalarda nurning yutilishi ?
2. Kolloid eritmalarini tozalashning qaysi usulini bilasiz?
3. Nefelometriya. Elektron-mikroskopiya va Ultramikroskopiya?
4. Qattiq jism sirtining suyuqlik bilan xo'llanishi, flotatsiya, kapillyar bosim va uning biolojik xodisalarda, tibbiyotda, ishlab chiqarishda, texnikada va xalq xo'jaligidagi ahamiyati?
5. Aerozollar va ularni olinishi. Aerozollarning barqarorligi?
6. Emulsiya va ko'piklar ularni tuzilishi va barqarorligi. Emulsiya va ko'piklarda koalesensiya va stabilizatsiya xodisalari. Qattiq ko'piklar. Deemulgatsiya?
7. Tabiiy va sanoat oqava suvlarini tozalashda koagullanishni qo'llanilishi?
8. Aerozollarning ekologiyaga ta'siri va uni ishlab chiqarishdagi ahamiyati?
9. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari?
10. Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya nazariyasi?

9-Ma'ruza. Kolloid sistemalarning molekulyar – kinetik xossalari**Reja:****1. Kolloid sistemalarning molekulyar – kinetik xossalari****2. Broun xarakati****3. Diffuziya va osmotik bosim.**

Tayanch iboralar: kinetik xossalar, Broun xarakati, diffuziya, liofob, kondensatsiya usuli, osmotik bosim.

1. Kolloid sistemalarning molekulyar – kinetik xossalari

Ma'lumki, molekulyar-kinetik nazariyasiga muvofiq, gaz-o'zicha betartib harakat qiluvchi zarrachalar (molekula va atomlar) yig'indisidan iborat. Umuman molekulyar-kinetik nazariya modda zarrachalarining o'z-o'zicha harakat qilish qonunlarini tekshiradi. Bunday harakatlar haqiqiy eritmalarda ham katta ahamiyatga ega: eritmalarining ba'zi xossalari erigan modda tabiati qanday bo'lishidan qat'iy nazar, eritmaning hajmi (yoki massa) birligida bo'lgan zarrachalar (molekula va ionlar) miqdoriga bog'liq bo'ladi.

Bu xossalar eritmalarining kolligativ xossalari deb ataladi. Ular jumlasiga eritmalarda bo'ladigan diffuziya va osmos hodisalari, eritmada toza erituvchi bug' bosimining kamayishi, muzlash temperaturasining ko'tarilish xodisalari kiradi. Kolloid sistemalarni tekshirish natijasida ularda ham kolligativ xossalar mavjud ekanligi isbotlanadi. Ularda xatto, kolloid zarrachalarning tartibsiz harakatini bevosita kuzatish mumkin ekanligini ham aniqlanadi. Bu tajribalar asosida kolloid zarrachalarga mansub qonuniyatlar kashf etiladi.

Dispers sistemalarning optik xossalarini o'rganish natijasida kolloidlarning tuzilishi, kolloid zarrachalarning o'lchamlari, ularning shakli va kolloid eritma konsentratsiyasiga oid masalalar yoritib berildi. Ayniqsa kolloidlarning optik xossalari bilan ularning molekulyar-kinetik xossalarini birgalikda tekshirish ajoyib samaralarga olib keldi.

Yorug'lik to'liqlari dispers sistemalar orqali o'tganda yorug'lik qayishi, yutilishi yoki zarrachalar sirtidan qaytish hodisasi geometrik optika qonunlariga muvofiq ravishda sodir bo'ladi. Faqat dispers faza zarrachalari ayni yorug'likning to'liq uzunligidan katta bo'lgan hollardagina yorug'lik dispers fazadan qayta oladi. Masalan, ko'zga ko'rinuvchan (ya'ni, to'liq uzunligi 380-760 nm bo'lgan) yorug'lik nurlari faqat dag'al dispers sistema zarrachalarining o'lchami 380 nm dan kichik bo'lganligi uchun biz bu erda yorug'likning yoyilishi hodisasinigina uchratamiz.

2. Broun harakati. Kolloid eritmalarini ultromikroskop orqali tekshirib, kolloid zarrachalar doimo harakatda ekanligini ko'ramiz. Ultromikroskop kashf qilinishidan bir qancha vaqt ilgari (1827 yilda) ingliz botanigi R. Broun mikroskopdan foydalanib, suyuqlikka aralashgan gul changining to'xtovsiz va tartibsiz harakatda bo'lishini aniqladi. Keyinroq borib, bu harakat **Broun harakati** deb atalgan. Broun shu xodisani xilma-xil moddalarda kuzatib, bu tartibsiz harakat moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmay temperaturaga, suyuqlikka aralashgan zarrachaning katta kichikligiga va suyuqlikning qovushqoqliligiga bog'liq ekanligini topdi. Broun harakatining sababi uzoq vaqtgacha aniqlanmay keldi. O'tgan asrning ikkinchi yarmida gazlar ginetik nazariyasining muvaffaqiyatlari asosidagina Broun harakati sababini aniqlash mumkin bo'ldi. Bu nazariyaga muvofiq, suyuqlik molekulalari hamma vaqt harakatda bo'ladi, ular suyuqlikka tushirilgan zarrachaga kelib uriladi va uni bir tomondan ikkinchi tomonga siljitadi. Demak, *Broun harakati suyuqlik molekulalarining issiqlik harakatidan kelib chiqadi.*

Kolloid zarrachalarning harakat yo'li doimo o'zgarib turadi, uning o'tgan yo'lini chizib borish juda qiyin. Perren zarrachaning turgan joyi ma'lum vaqt ichida qancha o'zgarishini aniqlashni taklif qildi. Kolloid zarracha yo'lining ma'lum vaqt o'zgarishi *zarrachaning siljishi deyiladi.*

Mastika suspenziyasining zarrachasi har 30 sekundda o'tgan yo'lining tekislikdagi proeksiyasi ko'rsatilgan. Zarrachaning siljishi Broun harakatining qanchalik sust yoki tez bo'layotganligi haqida fikr yuritishda imkon beradi.

1905 yilda Eynshteyn va 1906 yilda Smoluxovski (bir-biridan bexabar) Broun harakatining kinetik nazariyasini yaratdilar.

Broun harakatini yanada batafsil va chuqur tekshirish natijasida *fluktuatsiyalar nazariyasi* yaratildi. Fluktuatsiya deganda, ayni sistemaning mikroob'ektlaridagi zichlik, konsentratsiya yoki boshqa parametr qiymatlarining o'rtacha muvozanat qiymatlaridan chetga chiqish xodisasi tushuniladi.

Masalan, Svedberg ma'lumotlariga ko'ra oltin zolining 1000 nm^3 hajmida dispers faza zarrachalarining o'rtacha soni 1,545 ga teng lekin ayrim vaqtlarda bu qiymat 0 bilan 7 orasida bo'ladi. O'rtacha qiymatdan chetga chiqishining sababi shundaki, zarrachalarning betartib harakati natijasida sistemaning mikrohajmiga kelib qoladigan zarrachalar soni ba'zan ko'p, ba'zan esa kam bo'lishi mumkin. SHunday qilib, fluktuatsiya diffuziyaga qarama-qarshi jarayoni ekanligiga ishonch hosil qilamiz, lekin bu ikkala jarayon-zarrachalar issiqlik harakatining oqibati ekanligini unutmazlik kerak. Diffuziya o'z-o'zicha sodir bo'ladigan jarayon ekanligi sababli, termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq, qaytmas holda

sodir bo‘ladi, fluktuatsiyalarning borligi esa termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik xarakterga ega ekanligini, ya’ni bu qonun alohida zarracha (yoki oz sonidagi zarrachalar) qullanilmasligini ko‘rsatadi. Demak, Diqffuziya va fluktuatsiya hodisalarining mavjudligi-dealitiv materializmning qarama-qarshiliklar birligi haqidagi qonunining to‘g‘ri ekanligini ko‘rsatuvchi isbotlardan biridir, deb xulosa chiqarib olamiz. Eynshteyn va Smoluxovskiy Broun xarakatining tezligi emas, ularning o‘rtacha siljishi oralig‘i $\overline{\Delta x^2}$, diffuziya koeffitsienti D va siljish vaqti Δt o‘rtasidagi bog‘liqlikni aniqladi.

$$\Delta x^2 = 2D \cdot \Delta t \quad (1)$$

$$D = (RT) / (N_A) \cdot 1 / (6 \pi r \eta) \quad (2)$$

Agar D (2) ni (1) qo‘ysak u xolda $\overline{\Delta x^2} = 1/3 \cdot (RT) / (N \pi r \eta) \cdot \Delta t$ kelib chiqadi. Tenglamadagi N dan boshqa barcha kattaliklarni tajribadan topish va ulardan foydalanib N (Avagadro soni) ni xisoblab chiqarish mumkin. Perren tajribalar asosida Avagadro soni $6,85 \cdot 10^{23}$ ekanligini topdi.

3. Diffuziya va Osmos xodisalari

Diffuziya broun xarakati tufayli modda zarrachalarining suyuqlik ichida o‘z-o‘zicha xarakat qilishi diffuziya deyiladi. Kolloid zarrachalarning xajm va og‘irligi jixatidan molekulalardan katta bo‘lganligi sababli, kolloid zarrachalarning issiqlik xarakati, diffuziya tezligi molekulalarga nisbatan kam bo‘ladi.

Fik qonuniga ko‘ra eritmaning bir-biridan dx oraliqda turgan ikki joyi o‘rtasidagi konsentratsiyalar ayirmasi dc bo‘lsa, eritmaning katta konsentratsiyali joydan kichik konsentratsiyali joyga S yuza orqali dt sekunda o‘tadigan modda miqdori dm ni quyidagi tenglama bilan topish mumkin. dc/dx :

$dm = -DS (dc/dx) dt$. “-“ belgisi cheksiz kichik diffuziya yo‘lida konsentratsiyaning kamayishini bildiradi va uni konsentratsiya gradienti deyiladi. Tenglamani quyidagi ko‘rinishda yozish mumkin: $1/s (dm/dt) = -D dc/dx$.

Konsentratsiya gradienti birga teng bo‘lganda vaqt birligida (1sek) yuza birligi (1 sm²) orqali o‘tgan modda miqdori diffuziya koeffitsienti deyiladi. (1sm oraliqda 1mol/sm³ konsentratsiyaning o‘zgarishi).

Ya’ni: $[D] = (\text{mol} \cdot \text{sm} \cdot \text{sm}^3) / (\text{sek} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}) = \text{sm}^2/\text{sek}$.

-D*dc/dx - Diffuzion oqim. Konsentratsiya gradienti dc/dx o‘zgarmaganda statsionar diffuzion oqim vujudga keladi. $D = +m$, $m = -D \cdot dc/dx$ st ($dc/dx = -1 \text{ mol, } S=1\text{sm}^2, t=1\text{s.}$) $D = RT / N \cdot 1 / 6\pi\eta r$

yoki $D = KT / 6\pi\eta r$ bundan ko‘rinadiki:

- a) xarorat oshishi bilan diffuziya tezligi ortadi;
- b) muxitning qovushqoqligi oshishi bilan kamayadi;
- v) agar r va η ma’lum bo‘lsa, D ni xisoblab chiqarish mumkin;
- g) agar D ma’lum bo‘lsa, u holda “r” ni topish mumkin. Eng muximi zarracha o‘lchami ma’lum bo‘lsa moddaning molekulyar og‘irligini xisoblab topish mumkin:

$$M = 4/3 \pi r^3 \rho N \quad (3)$$

Osmotik bosim. Erituvchining yarim o‘tkazgich parda orqali o‘z-o‘zicha o‘tish jarayoni osmos deb ataladi. Osmosni vujudga keltiradigan kuchning yarim o‘tkazgich parda sathiga nisbati osmotik bosim π deyiladi.

Vant - Goff qonuniga binoan osmotik $\pi = \nu kT$ tenglama bilan ifodalanadi. Bu erda: ν – konsentratsiya, ushbu tenglama suyultirilgan eritmalar (zollar) uchun xosdir. Kolloid eritmalarining osmotik bosimi “ π ” chin eritmalarining osmotik bosimidan kam ahamiyatga ega va kolloid sistemalar agregativ jixatdan beqaror bo‘lganligi uchun ularning osmotik bosimi doimiy emas. Osmotik bosim zarrachaning o‘lchamiga xam, tabiatiga xam bog‘liq emas. Osmotik bosimni “ π ” bilgan xolda zarracha o‘lchamini “ r ” topish mumkin. Vant-Goff qonuniga ko‘ra

$\pi = CkT$, $C = n/V$, $n = m/M$ bo‘lgani uchun M ni xam topish mumkin: “ n ” qiymatini qo‘yib $C = m/MV$ topiladi va Vant-Goffa tenglamasiga C ning qiymati qo‘yilsa u xolda $\pi V = m kT/M$ (4) ga ega bo‘lamiz. Demak osmotik bosimni bilgan xolda kolloidlarning molekulyar og‘irligini xisoblab topish mumkin.

Kolloidlarning optik xossalari

Kolloidlarning optik xossalari qatoriga yorug‘likning kolloid eritmalarda tarqalishi, kolloid eritmalarining rangi, yorug‘likning kolloidlarga yutilishi, qutblangan yorug‘lik tekisligining burilishi hamda ultramikroskopik va rentgenografik xossalari kiradi.

Kolloid eritmalarining rangi. Yorug‘lik qismlarining tanlanib yutilish hodisasi bilan difraksiya xodisasining birga qo‘yishilishi natijasida kolloid eritmada biror rang hosil bo‘ladi. Kolloid eritmalar (ayniqsa metall zollari) oq rangga, spektrning barcha tuslariga nihoyat tinim qora tusga ega bo‘lishi mumkin. Zollarning o‘tayotgan yorug‘likdagi rangi disperslik darajasiga, zarrachalarning ximiyaviy tabiati va shakliga bog‘liq holda o‘zgaradi. Ayni modda zollari qanday usul bilan tayyorlanganiga qarab boshqa-boshqa ranglarga ega bo‘lishi mumkin (bu hodisa polixromiya deb ataladi), chunki bunda zolning disperslik darajasi katta ahamiyatga ega.

Masalan, disperslik darajasi yuqori bo‘lgan oltin zollarining rangi ko‘pincha qizil va to‘q sariq buladi; disperslik darajasi past bo‘lgan oltin zollari binafsha va ko‘k tuslidir. Disperslik darajasi ortuvi bilan zolning rangi ayni kolloid eritmalarini hosil qilgan dispers faza moddasining bug‘ holatidagi rangiga yaqinlashadi. jadvalda kumush zollarning disperslik darajasi va rangi ko‘rsatilgan.

jadval

Kumush zolining disperslik darajasiga ko‘ra rangi

Zarrachaning o‘lchami, nm xisobida	Zolning rangi
79	to‘q sariq
90	qizil
110	ko‘k binafsha
160	ko‘k

As_2S_3 zoli-sariq, Sb_2S_3 zoli-qovoq rang, $Fe(OH)_3$ zoli jigar rang tuslarga ega. Metall zollarining o‘tayotgan yorug‘likdagi rangi yutilgan nurning to‘lqin uzunligiga ham bog‘liq. Masalan, oltinning yuqori dispers zoli orqali yorug‘lik nuri o‘tganda zol to‘lqin uzunliklari 550,0-510,0 nm bo‘lgan yashil nurlariga yutadi. Shuning uchun zol qizil tusga kirib turadi, chunki fizikadan ma’lumki,

yashil rang uchun qo'shimcha rang qizil rangdir. Oltinning disperslik darajasi past bo'lgan zollari orqali yorug'lik nuri o'tganda zol to'lqin uzunligi 585,0-575,0 nm bo'lgan sariq nurlarni yutadi; sariq rang uchun qo'shimcha rang ko'k rang bo'lganligidan, bu zol ko'k ranglidir. Agar oltin zolining disperslik darajasi nihoyatda yuqori bo'lsa, u to'lqin uzunliklari 480,0-450,0 nm bo'lgan ko'k nurni yutadi. Shu sababli bunday zol sariq tusda bo'ladi.

Kolloid sistemada yorug'lik yoyilishi: Jism zarrachalarining o'lchamlari tushayotgan yorug'likning to'lqin uzunligidan ancha kichik bo'lsa yorug'likni yoyilishi kuzatiladi. Shuning uchun kolloid sistemalar yorug'lik nuri bilan yoritilganda dispers faza zarrachalari tushayotgan yorug'lik nurlarini yoyib yuboradi. Dispers sistemadan intensiv yorug'lik nuri o'tkazib sistemaga yorug'lik nuri yo'nalishiga nisbatan biror burchak bilan qaraganimizda sistema ichida yorug'lik konusni ko'ramiz. Bu hodisani Faradey – Tindal effekti deyiladi. Sababi: kolloid zarrachaga tushgan yorug'lik zarrachalar tomonidan yoyiladi. Natijada xar qaysi zarracha xuddi yorug'lik beruvchi nuqtadek bo'lib ko'rinadi. Mayda zarrachalarni yorug'likni yoyilish hodisasi opalessensiya deyiladi. Chin eritmalar va toza suyuqliklarda yorug'lik nihoyatda kam yoyiladi.

Faradey – Tindal effekti intensivligi zolning disperslik darajasi ortishi bilan kuchayadi. Kolloid zarrachalardan nurning yoyilishi hodisasi o'sha nurning to'lqin uzunligiga bog'liq bo'ladi.

Dag'al dispers sistemalarda muhit bilan zarracha chegarasida yorug'likning tartibsiz qaytishi va betartib sinishi natijasida yorug'likning yoyilishi hodisasi kuzatiladi. Lekin kolloid eritma zarrachalarining o'lchamlari yorug'likning to'lqin uzunligidan kichik bo'lgani uchun difraksiya, ya'ni yorug'lik zarrachani "o'rab o'tib", o'z yo'nalishini o'zgartirish hodisasi vujudga keladi.

Reley qonunlariga muvofiq kolloid zarrachadan yoyilayotgan nurning intensivligi:

$$I = k I_0 \cdot v V^2 / \lambda^4 \cdot (n_1^2 - n_2^2 / n_1^2 - 2n_2^2)^2 \quad (5)$$

J_0 - yorituvchi nurning intensivligi

v – sistemaning xajm birligidagi zarrachalar soni

v – xar qaysi zarrachaning xajmi

n_1 -kolloid zarracha xosil qilgan moddaning yorug'likni sindirish koeffitsienti

k – proporsionallik koeffitsienti

bu formula zarrachaning o'lchamlari 40 – 70 nm dan katta bo'lmagan sistemalar uchungina qo'llaniladi.

Dispers faza va dispers muhit moddalarining yorug'likni sindirish koeffitsientlari o'rtasidagi farq qancha katta bo'lsa Faradey – Tindal effekti shuncha ravshan ko'rinadi. To'lqin uzunliklari kichik bo'lgan binafsha va xavorang nurlar kolloid sistemalarda yaxshi yoyiladi, lekin to'lqin uzunligi katta bo'lgan qizil nur yaxshi yoyilmaydi. Faradey – Tindal effekti zolning konsentratsiyasi haqida fikr yuritishga imkon beradi. Kolloid eritmani konsentratsiyasini aniqlovchi asbobga nefelometr deyiladi. Nefelometrning ishlashi sinaladigan zolda yoyilgan yorug'lik intensivligining standart zolda yoyilgan intensivligi bilan solishtirib ko'rishga asoslangan.

Ultramikroskopiya yordamida ma'lum xajmdagi zarrachalarning soni hisoblab topiladi, lekin zarrachaning shakl va o'lchamlarini beosita aniqlab bo'lmaydi.

Bu usulda zarrachaning shaklini aniqlasa bo'ladi, masalan: kolloid zarrachalar tayoqcha shakliga ega bo'lsa ultramikroskopiya ko'radigan yorug' nuqtalarning ravshanligi o'zgarib turadi. Kolloid zarrachalar shaklini elektromikroskop yordamida aniq ko'rish mumkin. Bu asbobdan foydalanib kolloid zarrachalarni va xatto polimer molekulalarini, 0.5 – 1 nm kattalikdagi zarrachalarni ko'rish mumkin. Kolloid zarrachalarning ichki sferasi va uning turli jarayonlar vaqtidagi o'zgarishi rentgenografik va elektronografiya usullarida aniqlanadi. Rentgenografiya usulida kolloid zarrachani ichki tuzilishi haqida ma'lumot olish mumkin. Bu usulda turli kolloidlarning ko'pchiligi kristall tuzilishga ega ekanligi aniqlandi. Kolloid sistemalarda dispers faza sirtini tekshirishda elektronografiya usulidan foydalaniladi. Bu usulda sirt qatlamda tuvchi atomlararo masofalarni bevosita aniqlash mumkin va ayniqsa adsorbsion qavatlarni puxta o'rganish mumkin.

10-Ma'ruza. Sedimentatsiya

Reja:

1. Sedimentatsiya

2. Sedimentatsiyani amalga oshirish.

Tayanch iboralar: kinetik xossalar, Broun xarakati, diffuziya, liofob, kondensatsiya usuli, osmotik bosim, sedimentatsiya.

Sedimentatsiya. Kolloid zarrachalar tabiati qanday bo'lishidan qat'i nazar, og'irlik kuchi ta'siri ostida eritma tagiga cho'kadi, bu hodisa *sedimentatsiya* deyiladi. Sedimentatsiya tufayli kolloid eritmaning konsentratsiyasi o'zgaradi. Lekin eritmada Broun harakatining mavjudligi sedimentatsiyaga qarshilik ko'rsatadi. Kolloid zarrachaning o'lchami qancha kichik bo'lsa, Broun harakatining ta'siri shuncha katta bo'ladi. SHu sababli kolloid eritmalarda sedimentatsiya nihoyatda sust bo'ladi. Lekin kolloid zarrachalarga markazdan qochuvchi kuch ta'sir ettirish bilan sedimentatsiyani kuchaytirish mumkin. Shu maqsad uchun yuqorida aytib o'tganimizdek, birinchi sentrifuga dastlab 1913 yilda A.V. Dumanskiy tomonidan qullanildi. So'ngra 1923 yilda Svedberg sedimentatsiyani nihoyatda tezlashtiradigan juda kuchli ultratsentrifugadan foydalanishni taklif qiladi. Bunday sentrifugada gidrofob kolloid zarrachalargina emas, balki oqsillar va yuqori molekulyar moddalarning molekulalari ham cho'kadi. Sedimentatsiya tezligini o'lchash orqali kolloid zarrachalarning molekulyar massasini topish mumkin.

Dispers fazasi zarrachalarining katta-kichikligi oddiy mikroskopda ko'rinadigan dispers sistemalar mikroeterogen sistemalar deyiladi. Ularga suspenziyalar, emulsiyalar, ko'piklar, kukunlar va aerezollar kiradi. Mikroeterogen sistemalarning zarrachalari nisbatan tez cho'kishi mumkin.

Dispers sistemada zarrachalarning butun xajm bo'yicha bir xil tarqalib turishi sedimentatsion yoki kinetik barqarorlik deyiladi. Kinetik barqarorlikda har bir zarracha issiqlik harakati tufayli mustaqil harakatda bo'ladi.

Kolloid zarrachalar tabiati qanday bo'lishidan qat'iy nazar, og'irlik kuchi ta'sirida cho'kish sedimentatsiya deyiladi. Sedimentatsiya xodisasini xamma suspenziyalarda xam kuzatish mumkin. Suspenziyalarning cho'kish tezligi dispersion muxitning zichligiga, qovushqoqligiga va dispers faza zarrachalarining zichligiga xamda ularning o'lchamiga bog'liqdir.

Sedimentsion analiz erni tortish kuchi yoki markazdan qochma kuch maydonida dispersik darajasi har xil bo'lgan sistemadagi zarrachalarning cho'kish tezligini o'rganadi. Erni tortish kuchi maydonida shar shaklidagi zararchalarning xarakatga keltiruvchi kuch R:

$$R = \frac{4}{3} \pi r^3 (D - d)g \quad (1)$$

D – zarracha moddasining zichligi, d – dispersion muxit zichligi, g- og'irlik kuchi tezlanishi.

Agar modda zarrachasining zichligi $D > d$ muxit zichligi katta bo'lsa (suspenziya) xarakat pastga qarab, $D < d$ bo'lsa (emulsiya) yuqoriga qarab bo'ladi.

Zarrachaning cho'kish tezligiga ishqalanish kuchi qarshilik qiladi:

$$f = 6\pi\eta r v \quad (2)$$

Bu erda: η - dispersion muxitning qovushqoqligi, r- zarracha zichligi, v- zarrachaning cho'kish tezligi.

Avval zarracha tez xarakat qiladi. Shu bilan birga muxitning qarshiligi ortib boradi va ma'lum tezlikda og'irlik kuchiga tenglashib zarrachalar bir xil tezlikda xarakat qiladi. 1 va 2 tenglamalarni tengligidan foydalanib radius r bilan cho'kish tezligi v orasidagi bog'lanish topiladi.

$$R = \frac{4}{3} \pi r^3 (D-d)g = 6\pi\eta r v \quad (3)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{9\eta v}{2(D-d) \cdot g}} \quad (4)$$

shu sistema uchun η va (D-d) miqdorlari o'zgarmas bo'lgani uchun uni quyidagicha yozish mumkin $r = s\sqrt[3]{v}$

$$\text{bu yerda } C = \sqrt[3]{\frac{9\eta}{2(D-d) \cdot g}} \quad (5)$$

cho'kish tezligi esa $v = H/t$

bu yerda: H-idishning suyuqlikka botib turgan qismi, t - vaqt

Bu tenglama bir xil va o'rtacha tezlikda xarakat qiladigan sharsimon zarrachalar uchun qulay.

Oddiy suspenziya va emulsiyalarda katta - kichikligi jixatidan bir-biridan keskin farq qladigan zarrachalar bo'ladi. Sedimentatsiya usulining vazifasi faqat eng yirik yoki eng kichik zarrachalarning xajmini aniqlashdangina iborat bo'lmay, balki dispers sistemalarning to'la granulometrik yoki fraksiyalar tarkibini aniqlashdan iboratdir. Bu usul bilan xar bir fraksiyaning foiz miqdorini aniqlash mumkin.

Sedimentatsiya turli usullar bilan amalga oshiriladi: Tinch turgan suyuq ichida zarrachalarning cho'kish tezligi kuzatiladi. Suspenziyani chayqatib xarakatdagi suyuqlik ichida dispers fazani fraksiyalar shaklida ketma-ket cho'ktirish.

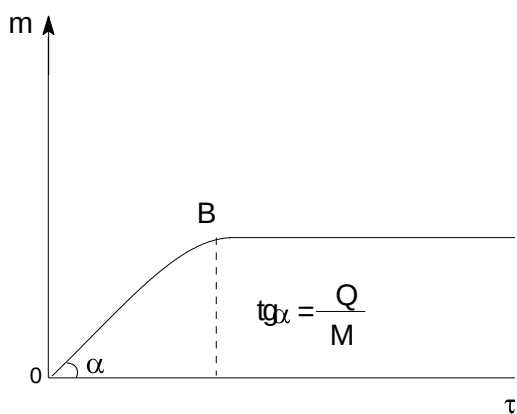
Xavo oqimi ta'sirida zarrachaning o'lchamlariga qarab bir biridan ajratish. Markazdan qochma kuch maydonida yuqori dispers sistemalarning cho'kish

tezligini kuzatish. Bularning ikkisi qulay bo‘lib suspenziyaning cho‘kish tezligi aniqlanadi.

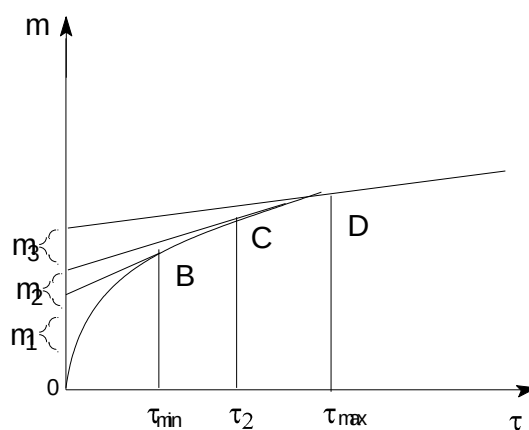
Yuqoridagilardan ikkinchi usul ko‘proq qo‘llaniladi. Sedimentatsion analiz Figurovskiy asbobida olib boriladi. Bu usul o‘zining aniqligi bilan boshqa usullardan farq qilib, kam miqdorda dispers fazaga va sekin cho‘kadigan zarrachalarga ega bo‘lgan suspenziyalar uchun qo‘llaniladi.

Cho‘kish tezligi turg‘un bo‘lishi kerak. Zarrachaning turg‘un holat vaqti juda qisqa bo‘lib, sedimentatsiya naliz natijasiga ta’sir qiladi. Cho‘kish mexanik kuch ta’sirisiz ketishi kerak. Bu usulning mohiyati shundaki, suspenziya ichiga joylashgan pallachaga t vaqt ichida cho‘kkan modda massasi m aniqlanadi. Absissalar o‘qiga t ni, ordinatalar o‘qiga elkaning deformatsiyalanish miqdorini m ni qo‘yib sedimentatsiya diagrammasi chiziladi. Agar suspenziya bir xil o‘lchamli (monodispers) zarrachalardan iborat bo‘lsa, bu zarrachalar boshlang‘ich vaqtda xajm bo‘yicha bir xil tarqaladi va to‘g‘ri chiziqli koordina boshidan boshlanadi (1-rasm).

Burchakni xosil qilgan OB to‘g‘ri chizig‘i suspenziyaning konsentratsiyasiga, zarrachalar miqdoriga, idish bilan suspenziya orasidagi balandlikka bog‘liqdir. To‘la cho‘kish vaqti t_0 aniqlan bo‘lsa Stoks tenglamasi orqali zarrachalarning o‘lchamlarini topish mumkin $r = K\sqrt{N/t_0}$. Agar suspenziya ikki xil o‘lchamdagi zarrachalardan iborat bo‘lsa, cho‘kish grafigi ikki sinuq chiziqdan iborat bo‘ladi. Demak zarracha o‘lchami har xil bo‘lsa, grafikda sinuq chiziqlar shuncha ko‘p bo‘ladi. Polidispers sistemalarda sinuq chiziqlar ko‘p bo‘lib, uning ko‘rinishi parabola shaklida chiziladi 2-rasm.

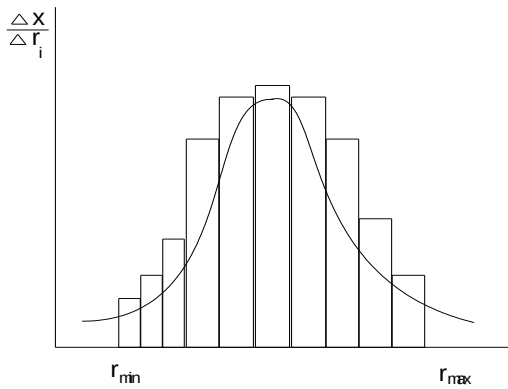


1-rasm. Monodispers sistemalarning cho‘kish grafigi

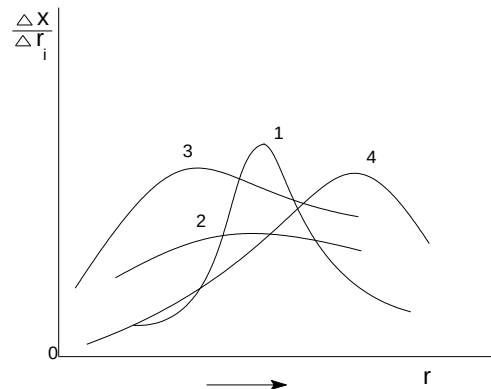


2-rasm. Polidispers sistemalarning cho‘kish grafigi

Grafikda urinma o‘tkazish mumkin bo‘lgan nuqtadan urinma o‘tkazib ordinata o‘qi bilan kesishguncha davom ettiramiz xosil bo‘lgan masofalarni $m_1, m_2, m_3, \dots$ belgilab, zarrachalarni vaqt t_1, t_2, t_3 birligida cho‘kkan miqdorini aniqlaymiz. Polidispers sistemalarning zarrachalarining o‘lchamlariga qarab taqsimlanish grafigi chiziladi. 3-rasmdagi maksimum aniq o‘lchamga ega bo‘lgan zarracha va yirik fraksiyaga ega bo‘lgan zarrachalarni 100% cho‘kish miqdorini ko‘rsatadi.



3-rasm. Dispers sistemaning o'lchamlariga ko'ra taqsimlanish grafigi



4-rasm. Taqsimlanish grafigi

4-rasmda zarrachlarning o'lchamlari ($r_{\min}$ $r_{\max}$) bir-biridan qancha kam farq qilsa va yuqori maksimumga ega bo'lsa u xolda sistema (1) - monodispers sistemaga yaqin bo'ladi, (2) - polidispers sistema, (3) - zarrachalarining o'lchamlari mayda sistemalar, (4) - dag'al dispers sistema bo'lib u yirik o'lchamli zarrachalardan iborat bo'ladi.

Sedimentatsion analiz usulida poroshoklarning sirt yuzalarini topish mumkin $S_m = S_v/d \cdot m^{3/2}$;

S_m – umumiy sirt yuzasi;

S_v – xajm birligidagi sirt yuzasi;

d – solishtirma og'irlik.

Adabiyotlar:

1. General chemistry. Martin. S. Silberberg. Chapter: 1-6., 20-22. USA. 2010.
2. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Tillaev R.S. "Fizikaviy kimyo", Toshkent, 2014.
3. Boboev T.M., Raximov X.R. Fizikaviy va kolloid kimyo. Toshkent, G'afur G'ulom nomidagi nashriyot matbaa uyi. 2004.

10-mavzuga oid testlar:

1. Barcha dispers sistemalarda dispers faza zarrachalari sirtida qanday energiya zaxirasi bo'ladi?
 - A. *Erkin energiya
 - B. Bog'langan energiya
 - C. Kinetik energiya
 - D. Mexanik energiya
2. Qaysi nazariyaga muvofiq, qattiq faza sirtidagi elektr qavat o'ziga ekvivalent miqdorda eritmadan qarama-qarshi ishorali zaryadlarni tortib olib monoion qavat hosil qilishga intiladi?
 - A. *Gelmhols va Perren nazariyasi
 - B. Gui va Chepmen nazariyasi
 - C. Shtern nazariyasi
 - D. Mitsellyar nazariyasi

3. Dispers faza zarrachalarining elektr maydonida qarama-qarshi elektrod tomonga harakatlanishga nima deyiladi?

A. * Elektroforez.

B. Elektrodializ

C. Elektr osmos

D. Elektroliz

4. Qo'sh elektr qavatni hosil bo'lishi haqidagi ta'limotni birinchi bo'lib qaysi olim 1859 yilda yaratgan?

A. * Kvinke

B. Deyargin

C. Gibbs

D. Gui va Chepmen

5. Bir elektrolitga ikkinchi elektrolit qo'shilganda birinchi elektrolitning koagullash ta'siri kuchayadi. Bu hodisa nima deyiladi?

A. *Sensibilizatsiya

B. Sinergizm

C. Elektroliz

D. Elektroforez

Nazorat savollari:

1. Qattiq jism sirtining suyuqlik bilan xo'llanishi, flotatsiya, kapillyar bosim va uning bioloik xodisalarda, tibbiyotda, ishlab chiqarishda, texnikada va xalq xo'jalidagi ahamiyati?

2. Aerozollar va ularni olinishi?

3. Emulsiya va ko'piklar ularni tuzilishi va barqarorligi?

4. Tabiiy va sanoat oqava suvlarini tozalashda koagullanishni qo'llanilishi?

5. Aerozollarning ekologiyaga ta'siri va uni ishlab chiqarishdagi ahamiyati?

6. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari?

7. Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya nazariyasi?

8. Kolloid sistemada yorug'lik yoyilishi?

9. Mikroeterogen sistemalar?

10. Kolloidlarning optik xossalari?

11-Ma'ruza. Dispers sistemalarning satxiy xossalari. Adsorbsiya. Asosiy tushunchalar

Reja:

1. Dispers sistemalarning satxiy xossalari

2. Adsorbsiya. Asosiy tushunchalar

3. Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya nazariyasi

4. Suyuq-gaz chegara sirtidagi adsorbsiya

Tayanch iboralar: monomolekulyar adsorbsiya, liofob, kondensatsiya, faza, izoterma, fazalararo, dispers, satx, qavatlar, adsorbsiya.

1. Dispers sistemalarning satxiy xossalari

Kolloid kimyoda fazalararo sirtlarda sodir bo'ladigan jarayonlarni o'rganish muhim vazifa deb qaraladi, chunki dispers sistemalarning geterogenlik yoki ko'p fazalik belgisi kolloid kimyoda fazalararo satxlar, satx qavatlar mavjudligini ta'minlovchi belgi sifatida namoyon bo'ladi Kolloid zarrachalar juda katta satxga ega, shuning uchun ular satxiy energiyaga ega. Satx o'zgarishi bilan satxiy energiya xam o'zgaradi. Fazalararo satx kattaligining ayni faza xajmiga bo'lgan nisbati solishtirma satx deb ataladi: $S_{sol} = S/V$. Masalan hajmi 1 sm^3 bo'lgan kubning har qaysi sirti 1 sm^2 dan, jami 6 sm^2 ga teng bo'ladi. Agar uni 10 bo'lakka bo'lsak, uning hajmi o'zgarmaydi, lekin uning sirti 60 sm^2 bo'lib qoladi, bu esa liofob kolloidlarning xarakterli xususiyatlaridan biridir. Fazalararo satxning mavjudligi sirt taranglik birligidan xabar beradi. Suyuqlik o'z sirtini mumkin qadar kamaytirishga intiladi. Demak, suyuqlik sirtini kattalashtirish uchun ish sarf qilish kerak. Suyuqlik sirti kamaygnda energiya ajralib chiqadi. Demak, suyuqlikning sirt qavati ma'lum energiya zapasiga ega va uni suyuqlikning sirt energiyasi deyiladi. Suyuqlik sirtini 1 sm^2 kattalashtirish uchun sarf bo'lgan energiya miqdori shu suyuqlikning sirt taranglik koefitsenti yoki sirt tarangligi deyiladi. Sirt taranglikning o'lchamligi sirt birligiga to'g'ri keladigan energiya miqdori bilan ifodalanadi: SGS sistemasida $\text{erg/sm}^2 = \text{din} \cdot \text{sm/sm}^2 = \text{din/sm}$ bilan, SI sistemasida $\text{Dj/m}^2 = \text{N} \cdot \text{M/m}^2 = \text{N/M}$ bilan ifodalanadi. $1 \text{ Dj/m}^2 = 1000 \text{ erg/sm}^2 = 1 \text{ N/M} = 1000 \text{ din/sm}$ ekanligini nazarda tutish kerak. Sirt tarangligining kelib chiqish sababi suyuqlik molekulalari orasidagi bog'lanishdir. Ayni modda molekulalari orasidagi bog'lanish qancha kuchli bo'lsa, ularning sirt tarangligi shuncha katta qiymatga ega bo'ladi.

2. Adsorbsiya. Asosiy tushunchalar

Kolloid kimyoda fazalararo sirtlarda sodir bo'ladigan jarayonlarni o'rganish muhim vazifa deb qaraladi, chunki dispers sistemalarning geterogenlik yoki ko'p fazalik belgisi kolloid kimyoda fazalararo satxlar, satx qavatlar mavjudligini ta'minlovchi belgi sifatida namoyon bo'ladi Kolloid zarrachalar juda katta satxga ega, shuning uchun ular satxiy energiyaga ega. Satx o'zgarishi bilan satxiy energiya xam o'zgaradi. Fazalararo satx kattaligining ayni faza xajmiga bo'lgan nisbati solishtirma satx deb ataladi: $S_{sol} = S/V$. Masalan hajmi 1 sm^3 bo'lgan kubning har qaysi sirti 1 sm^2 dan, jami 6 sm^2 ga teng bo'ladi. Agar uni 10 bo'lakka bo'lsak, uning hajmi o'zgarmaydi, lekin uning sirti 60 sm^2 bo'lib qoladi, bu esa liofob kolloidlarning xarakterli xususiyatlaridan biridir.

Fazalararo satxning mavjudligi sirt taranglik birligidan xabar beradi. Suyuqlik o'z sirtini mumkin qadar kamaytirishga intiladi. Demak, suyuqlik sirtini kattalashtirish uchun ish sarf qilish kerak. Suyuqlik sirti kamaygnda energiya ajralib chiqadi. Demak, suyuqlikning sirt qavati ma'lum energiya zapasiga ega va uni suyuqlikning sirt energiyasi deyiladi.

Suyuqlik sirtini 1 sm^2 kattalashtirish uchun sarf bo'lgan energiya miqdori shu suyuqlikning sirt taranglik koefitsenti yoki sirt tarangligi deyiladi. Sirt taranglikning o'lchamligi sirt birligiga to'g'ri keladigan energiya miqdori bilan ifodalanadi: SGS sistemasida $\text{erg/sm}^2 = \text{din} \cdot \text{sm/sm}^2 = \text{din/sm}$ bilan, SI sistemasida $\text{Dj/m}^2 = \text{M/m}^2 = \text{H/M}$ bilan ifodalanadi. $1 \text{ Dj/m}^2 = 1000 \text{ erg/sm}^2 = 1 \text{ H/M} = 1000 \text{ din/sm}$ ekanligini nazarda tutish kerak. Sirt tarangligining kelib chiqish sababi

suyuqlik molekulalari orasidagi bog‘lanishdir. Ayni modda molekulalari orasidagi bog‘lanish qancha kuchli bo‘lsa, ularning sirt tarangligi shuncha katta qiymatga ega bo‘ladi.

Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari yoki ionlari yig‘ilishiga adsorbsiya deyiladi. Yutilish xajm bo‘yicha ketsa absorbsiya deyiladi. O‘z sirtiga boshqa modda zarrachalarini yutgan modda adsorbent, yutilgan modda esa adsorbktiv deyiladi. Adsorbsiya jarayoni satx yuzasida ketadigan xodisa bo‘lib u liozollarning koagullanishi, kolloid cho‘kmalarni peptizatsiyasi, zarracha zaryadining o‘zgarishi, ularni xo‘llanishi va boshqalar bilan bog‘liqdir.

Adsorbsiya ikki xil fizikaviy va kimyoviy bo‘ladi. Birinchisi qaytar bo‘lib u molekulalararo kuchlar ta’siriga bog‘liq, adsorbsiyada bir – biriga qarama – qarshi ikki jarayon bo‘ladi: biri yutilish bo‘lsa, ikkinchisi yutilgan moddaning desorbsiyasidir. Har qanday qaytar jarayondagi kabi, yutilish va ajralib chiqish jarayonlarining tezliklari tenglashib, sistema adsorbsion muvozanat xoliga keladi. Bu esa sistemada moddaning issiqlik xarakati tufayli bir tekis tarqalishiga olib keladi.

Yutilgan modda miqdorini aniqlash uchun tajribada adsorbktivning adsorbsiyadan oldingi va keyingi konsentratsiyalari topiladi. Adsorbentning 1 sm^2 sirtiga yutilgan moddaning g/mol xisobdagi miqdoridan adsorbsiyani mol/sm² yoki mol/m² ifodalanadi va Γ bilan belgilanadi:

$$\Gamma = \frac{X}{S}, \text{ bunda } X - \text{yutilgan modda miqdori; } S - \text{adsorbent sirti.}$$

Adsorbsiyani quyidagicha xarakterlash mumkin:

Yutilgan modda miqdorini temperaturaga bog‘liqligi:

$$\Gamma = f(T) \quad P = \text{const (izobara)} \text{ yoki } C = \text{const (izopika)}$$

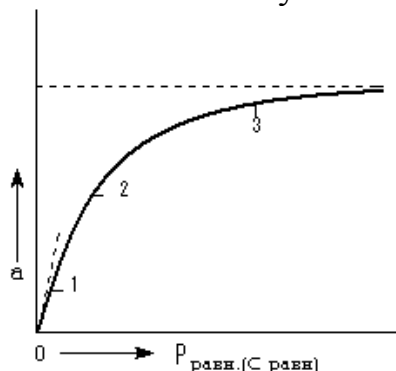
Bosim yoki konsentratsiyani temperaturaga bog‘liqligi:

$$P = f(T), \quad C = f(T) \quad (P \text{ va } C - \text{muvozanatda}) \quad \Gamma = \text{const (izoterma)}$$

Yutilgan modda miqdori bosim yoki temperaturaga bog‘liq:

$$\Gamma = f(P), \quad \Gamma = f(C) \quad (P \text{ va } C - \text{muvozanatda}) \quad T = \text{const (izoterma)}$$

Bulardan ko‘pincha adsorbsiya izotermasidan foydalaniladi.



1-rasm. Adsorbsiya izotermasi

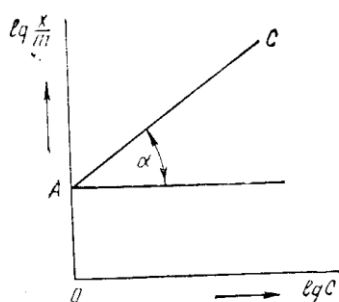
Adsorbsiya izotermasi (1-rasm) 3 ta qismdan iborat bo‘lib, birinchi qismda grafikni boshidagi to‘g‘ri chiziqda adsorbsiya P va C ga proporsional ravishda o‘zgaradi. Ikkinchi egri qism va absissa o‘qiga parallel to‘g‘ri chiziq maksimal miqdordagi adsorbsiyani ifodalaydi. O‘zgarmas temperaturada qattiq adsorbent

sirtiga yutilgan gaz yoki erigan modda miqdori bilan adsorbent og'irligi orasidagi bog'lanish Freyndlixning adsorbsiya tenglamasi bilan ifodalanadi:

$\Gamma = \frac{X}{m} = K \cdot C^{1/n}$, bu erda X – yutilgan modda miqdori; m – adsorbentning massasi; C – eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi; K va $1/n$ – tajribadan topiladigan o'zgarmas qiymatlar. K -adsorbilanuvchi modda tabiatiga bog'liq. Uning fizik ma'nosi shuki, agar $C=1$ va $m=1$ bo'lsa $K=X$ teng bo'ladi. n – ning qiymati 1.5 bilan 5 orasida bo'ladi. Freyndlix formulasi asosida Γ ni xisoblash uchun formuladagi K va n konstantalarning son qiymatlarini topish kerak.

Buning uchun grafik usulidan foydalanamiz va formulani Logorifm shaklda yozamiz:

$\lg \frac{X}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$, $\lg \frac{X}{m}$ билан $\lg C$ orasidagi bog'lanish grafikda to'g'ri chiziqni beradi.



Shunday qilib bir necha konsentratsiyada x/m ni aniqlab grafikdan K va n ni topamiz. Bu formula o'rtacha konsentratsiya va bosimlarda to'g'ri natija beradi.

2-rasm. Freyndlix formulasining logarifmik koordinatalarda chizilgan grafigi.

3. Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya nazariyasi

1916 yil Lengmyur bu nazariyani yaratganda quyidagilarga asoslangan: Adsorbsion kuchlar ma'lum atomlar atrofida lokallangan bo'lib, ularning tabiati ximiyaviy kuchlar tabiatiga yaqin bo'ladi. Adsorbsiya jismning xamma joylarida emas balki uning adsorbsion markazlar deyiladigan qismlarida ketadi. Adsorbsion sirtga yutilgan modda monomolekulyar qavat hosil qiladi. Adsorbsion molekulalar bir – biriga ta'sir qiladi. Adsorbilangan molekulalar bir – biri bilan ta'sirlashmaydi. Qattiq jism va gaz chegara sirtidagi adsorbsiya uchun Lengmyur formulasi:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kp}{1+Kp}$$

Bu tenglama kichik va katta bosimlarda adsorbsiyani to'g'ri aks ettiradi. Bosim juda kichik bo'lsa, bu formuladagi $1+Kp$ ni hisobga olmasa xam bo'ladi va u izotermadagi birinchi to'g'ri chiziqni ifodalaydi, katta bosimlarda esa $Kp=1$ bo'ladi, unda $\Gamma=\Gamma_{\infty}$ bo'ladi, yani adsorbsiya maksimumga etgandan keyin bosim ortsa xam adsorbsiya o'zgarmay qoladi.

Eritmalar uchun esa bu formula:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}$$

Γ – solishtirma adsorbsiya; Γ_{∞} - maksimum solishtirma adsorbsiya; C – eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi; K – konstanta.

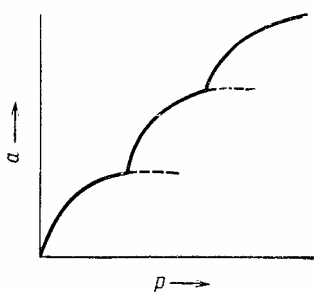
1 – pog‘ona kam konsentratsiya yoki bosimda eng aktiv markazlarni to‘lishini; 2 – pog‘ona yuqori konsentratsiya yoki bosimda aktivligi kam bo‘lgan markazlarni to‘lishini va xokazolarni ko‘rsatadi. Lekin yuqori konsentratsiyalarda g‘ovakli adsorbentlarda adsorbsiya izotermasi uchun monomolekulalar nazariyani qo‘llab bo‘lmaydi. Brunauer, Emmet va Teller (**BET**) 1935-1940 yillarda Lengmyur va Polyani nazariyalarini umumlashtirib yangi polimolekulyar adsorbsiya nazariyasini yaratdilar. Bu nazariya quyidagi qoidalardan iborat:

1. Adsorbent sirtida energetik jixatdan bir xil qiymatga ega bo‘lgan va adsorbentiv molekulalarini tutib tura oladigan aktiv markazlar mavjud.

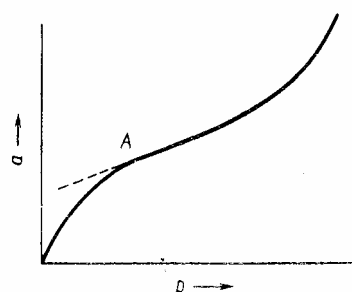
2. Adsorbent sirtiga adsorbilangan molekulalar bir-biriga xech qanday ta’sir ko‘rsatmaydi. 3. Adsorbent sirtiga adsorbilangan molekulalarning birinchi qavatini ikkinchi qavat xosil bo‘lishiga imkon beradigan markaz deb qarash mumkin va hokozo. 4. Birinchi qavatdan boshqa barcha qavatlardagi molekulalarning statistik xolat yig‘indilari xuddi suyuqlikning statistik holat yig‘indisi kabi bo‘ladi, deb taxmin qilinadi. Adsorbsiya izotermasini xarakterlovchi tenglama:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kp/P_s}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right)[1 + (K-1)P/P_s]}$$

Bu erda $\Gamma_{\max}$ – monomolekulyar qavatdagi yutilgan modda miqdori; K – adsorbsiya energiyasi; P – tajriba vaqtidagi muvozanatda bosim yoki bug‘ning ayni sharoitdagi bosimi; P_s – yutilgan modda miqdorining to‘yingan bug‘ bosimi. Adsorbsiya izotermasi S shaklida bo‘ladi. Bunda yuqoriga ko‘tarilish kapillyar kondensatsiya bilan bog‘liq bo‘ladi va ko‘p qavatli adsorbsiya ketadi.



3-rasm. Pog‘onali adsorbsiya izotermasi



4-rasm. Polimolekulyar adsorbsiya izotermasi

Demak BET nazariyasiga ko‘ra adsorbilangan faza ayrim–ayrim molekulalarning zanjiridan iborat komplekslardan tashkil topadi.

Har bir qavat ikkinchi qavat hosil bo‘lishiga imkon beradigan markaz deb qarash mumkin.

Lengmyur va BET nazariyalari adsorbentning solishtirma sirtini S_{sol} topishda imkon beradi:

$$S_{\text{sol}} = \Gamma_{\max} N \cdot q$$

$$q - \text{bitta molekulani sirtida egallagan o'zni: } q = \frac{1}{N \cdot \Gamma_{\max}}$$

Kimyoviy (xemosorbsiya) adsorbsiya.

Kimyoviy kuchlar xisobiga ketadigan adsorbsiya xemosorbsiya yoki kimyoviy adsorbsiya deyiladi. Ko‘pincha fizik adsorbsiya kimyoviy adsorbsiyaga

o'tadi. Fizik adsorbsiya xatto past temperaturada xam katta tezlik bilan ketadi va unga xech qanday energiya sarflash kerak emas.

Fizik adsorbsiya issiqligi 2 – 8 kkal/mol, kimyoviy adsorbsiya issiqligi 200 kkal/molga teng. Xemosorbsiyada adsorbsiya grafigi monomolekulyar bo'lishi, fizik adsorbsiyada adsorbsiya grafigi mono yoki polimolekulyar bo'lishi mumkin.

Adsorbsiya vaqtida ajralib chiqadigan issiqlik adsorbsiya issiqligi deyiladi.

Adsorbsiya issiqligi ikki xil bo'ladi: 1. Integral; 2. Differensial issiqlik.

1g–adsorbentga gaz yoki bug' yutilganda ajralib chiqqan umumiy issiqlik miqdori adsorbsiyaning integral issiqligi deyiladi.

Adsorbentga ma'lum miqdorda modda yutilgandan keyin yana bir mol modda yutilganda ajralib chiqadigan issiqlik adsorbsiyaning differensial issiqligi deyiladi.

Adsorbentlar polyar va polyarmasligiga qarab ikki xil bo'ladi:

Polyar adsorbentlar suvni, suvli eritmaları yaxshi adsorbsiyalaydi, bunday adsorbentlarni gidrofil adsorbentlar deyiladi.

Polyarmas adsorbentlar, benzolni va shunga o'xshash yog' moddalarni yaxshi adsorbsiyalaydi, ularni gidrofob adsorbentlar deyiladi. Gidrofil adsorbentlarga silikagel, gilmoya (bentonit); Gidrofob adsorbentlarga ko'mir, oltingugurt kiradi. Amaliyotda asosan adsorbent sifatida aktivlangan ko'mir, silikagel, xar xil tabiiy silikatlar, alyumogel metallarni oksidlari, har xil gilmoyalar ishlatiladi.

Aktivlangan ko'mir eritmaları rangsizlantirishda, oziq – ovqat sanoatida shakar sharbatlarini, meva soklarini tozalashda, tibbiyotda ishlatiladi. Aktivlangan ko'mir faqat zaharni emas balki qondagi organizm uchun kerakli bo'lgan oqsil moddalarni ham yutadi, yana ko'mir kukunlari buyrakda, o'pkada uchrashi mumkin. Shu sababli ko'mir, sirop, albumin plyonkasi, selyuloza atsetati kabi gidrofil modda bilan qoplanadi. Silikagel – gazlarni quritishda ishlatiladi. Gilmoyalar – keramikada, yog' zavodida, vinolarni tozalashda ishlatiladi.

4. Suyuq-gaz chegara sirtidagi adsorbsiya

Suyuqlik sirtiga adsorbsiyalanganda suyuqlikning sirt tarangligini kamaytiruvchi moddalar sirt faol moddalar deyiladi. Masalan, suvga organik kislota yoki spirt (aldegid, keton, murakkab efir, oqsil va x.k.) aralashtirilsa ular suvning qavatida ko'p yig'ilib suvning sort tarangligini kamaytiradi. suyuqlikning sirt tarangligini oshiruvchi moddalar esa sirt noaktiv moddalar deyiladi. Suyuqlikning sirt tarangligini o'zgartirmaydigan moddalar sirt farqsiz moddalar deyiladi. Bularga disaxarid va polisaxaridlar kiradi.

Sirt faol moddalar assimetrik tuzilishdagi molekula bulganligi sababli ular suv -xavo (suv — bug'), suv- uglevodorod (suv-yog'), suv - qattiq jism kabi sirlarga adsorbilanadi. Sirt faol moddani O— shaklida (yoki O~ shaklda) belgilanadi. Bu shaklning doira qismi qutubli gruppalarni to'g'ri chiziq qismi esa uglevodorod radikallarini bildiradi. Molekulaning gidrofil qismi suvda, gidrofob qismi qutbsiz fazada bo'lganida izobar potensial minimal qiymatga ega bo'ladi.

Sirt faol moddalar suvdagi eritmalarida dissotsilanish qobiliyatiga qarab **ionlanmaydigan** va **ionlanadigan** (kation, anion, amfoter) sirt faol moddalarga bo'linadi.

Kation sirt faol moddalarga birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi alifatik va aromatik aminlarning tuzlari, va alkilga alkilga almashingan ammoniy asoslarining tuzlari kiradi. Musbat zaryadli zarrachalarga ega bo'lgan dispers sistemalar hosil qilishda kation sirt faol moddalardan foydalaniladi. Ular yaxshi flokulyant – koagulyant sifatida suvlarni tozalash va qurilish ishlarida qo'llaniladi.

Anion sirt faol moddalar suvda sirt faol anionlar hosil qiladi. Ular jumlasiga: a) ba'zi karbon kislotalar va ularning tuzlari ($C_{17}H_{35}COONa$ -natriy steorat (sovun), $C_{17}H_{33}COONa$ -natriy oleat, $C_{15}H_{31}COONa$ -natriy palmitat), b) alkilsulfatlar – $ROCO_2OMe$, alkilarilsulfonatlar, g) boshqa tipdagi anion gidrofil gruppalari bo'lgan moddalar (fosfatlar, tiofosfatlar va x.k) kiradi.

Xozirgi vaqtda tarkibida C_{10} dan C_{17} gacha uglerod atomlari bo'lgan sintetik yog' kislotalarning tuzlari anion sirt faol moddalar sifatida keng qo'llanilmoqda, ular o'simlik va hayvonlardan olinadigan organik yog' kislotalarining o'rnini bosmoqda. Bunday moddalar O'zFA UNKI xodimlari tomonidan olinib, halq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llanilmoqda.

Ionlanmaydigan sirt faol moddalar suvda eriganida ionlarga parchalanmaydi. Ularni olish uchun etilen oksid spirtlarga, karbon kislotalarga, aminlarga, alkilfenollarga va boshqa organik moddalarga ta'sir ettiriladi. Alkilfenollarning polioksietillangan efirlari kir yuvishda ishlatiladi. P.A. Rebinder barcha difil sirt faol moddalarni xaqiqiy eruvchan sirt faol moddalar va kolloid sirt faol moddalar degan ikki guruxga bo'ldi. Haqiqiy eruvchan sirt faol moddalar jumlasiga-kichik radikalga ega bo'lgan difil eruvchan organik birikmalar (quyi spirtlar, fenollar, organik kislotalar, ularning tuzlari, aminlar va x.k.) kiradi.

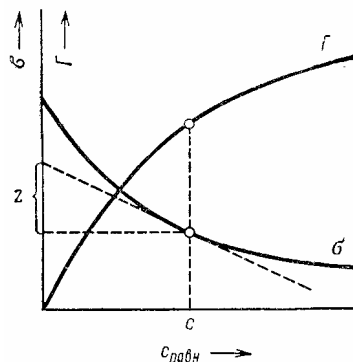
Kolloid sirt faol moddalar termodinamik jixatdan barqaror kolloid (liofil) dispers geterogen sistemalar hosil qiladi va ularning asosiy xossalari: a) sirt faolligi yuqori, b) mitsellalar hosil bo'ladigan kritik konsentratsiyadan yuqori konsentratsiyalarga ega bo'lgan liofil-kolloid eritmalar hosil qila oladi, v) ularning eritmalarida solyubilizatsiya hodisasi kuzatiladi.

Kolloid sirt faol moddalar kuchli adsorbilanish xossasiga ega. Dyuklo Traube organik kislotalar bilan suv orasidagi bo'ladigan ta'sirni o'rganish natijasida, kislota tarkibida bitta - CH_2 guruhining ortishi bilan kislota bilan suv sirtidagi adsorbilanishi taxminan 3,2 marta ortishini aniklagan. Sirt-faollikni aniqlashda cheksiz suyultirilgan eritma asos qilib olingan.

Suyuqlik sirtidagi adsorbsiya bilan suyuqlikning sirt tarangligi orasida miqdoriy bog'lanish borligini 1876 yilda V. Gibbs ko'rsatib berdi va ushbu bog'lanishni quyidagi tenglama asosida ifodaladi:
$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

bu erda Γ - erigan moddaning suyuqlik sirt birligiga yig'ilgan miqdori; C - eritma konsentratsiyasi; R - gaz konstantasi; T -absolyut temperatura; $d\sigma/dc$ - konsentratsiya o'zgarganda sirt tarangligining o'zgarishi. $d\sigma/dc$ ni Rebinder sirt aktivlik deb atadi. Eritma konsentratsiyasi oshganda sirt tarangligi kamaysa, $d\sigma/dc$ manfiy, lekin adsorbsiya G musbat qiymatga ega bo'ladi, ya'ni modda suyuqlik sirtida adsorbilanadi. Agar konsentratsiya ortishi bilan suyuqlikning sirt tarangligi ko'paysa, $d\sigma/dc$ musbat qiymatga ega bo'ladi, unda adsorbsiya sodir bo'lmaydi.

Sirt tarangligi σ izotermasi orqali adsorbsiya izotermasini chizish mumkin. Izoterma orqali $-\frac{d\sigma}{dc}$ ni topib Gibbs tenglamasiga qo'ysak $\frac{z}{c} = -\frac{d\sigma}{dc}$; $\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{z}{RT}$ bo'ladi. Bir necha sirt tarangligi σ nuqtalarini topib adsorbsiya izotermasini chizish mumkin (rasm).



5-rasm. Sirt tarangligi izotermasi orqali adsorbsiya izotermasining o'zgarishi.

Dyuklo Traube organik kislotalar bilan suv orasidagi bo'ladigan ta'sirni o'rganish natijasida, kislota tarkibida bitta - CH_2 guruhining ortishi bilan kislotaning suv sirtidagi adsorbilanishi taxminan 3,2 marta ortishini aniqlagan.

Eritmalarning sirt tarangligi bilan konsentratsiyasi orasidagi boglanish Shishkovskiy B. A. tenglamasi orqali ifodalanadi: $\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + AC)$; bundagi σ_0 — toza erituvchining sirt tarangligi; σ — eritmaning sirt tarangligi; A — va B empirik konstantalar.

Adabiyotlar:

1. General chemistry. Martin. S. Silberberg. Chapter: 1-6., 20-22. USA. 2010.
2. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Tillaev R.S. "Fizikaviy kimyo", Toshkent, 2014.
3. Boboev T.M., Raximov X.R. Fizikaviy va kolloid kimyo. Toshkent, G'afur G'ulom nomidagi nashriyot matbaa uyi. 2004.

11-mavzuga oid testlar:

1. Qattiq dispers faza va suyuq dispersion muhitdan iborat dag'al dispers sistemalarga nima deyiladi?
A. *Suspenziyalar
B. Kukunlar
C. Ko'piklar
D. Emulsiyalar.
2. Xar qanday adsorbent ma'lum miqdordan ortiq moddani yuta olmaydi. Moddani sirt birligiga (1m^2 ga) yutilishi mumkin bo'lgan eng ko'p miqdoriga nima deyiladi?
A. *Solishtirma adsorbsiya

- B. Adsorbsiyaviy muvozanat
 - C. Adsorbsiyaviy issiqlik chiqishi
 - D. Adsorbsiyaviy issiqlik yutilishi
3. Bir necha xil qattiq jismlardan tuzilgan sistemalarga nima deyiladi?
- A. * Kukunlar
 - B. Ko‘piklar
 - C. Ko‘piklar va tutunlar
 - D. Suspenziyalar
4. FeCl_3 ning gidrolizlanishi tufayli $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zoli xosil bo‘ladi. Bu kolloid eritma olishning qaysi usuli xisoblanadi?
- A. * Kimyoviy kondensatsiya usuli
 - B. Polimerlanish usuli
 - C. Peptizatsiya usuli.
 - D. Fizikaviy kondensatsiya usuli
5. Kolloid eritmalarining konsentratsiyasi va undagi zarrachalarning o‘lchami qaysi asbobdan aniqlanadi?
- A. *Ultramikroskopda
 - B. Optikaviy mikroskopda
 - C. Nefelometrda.
 - D. Elektron mikroskopda.

Nazorat savollari:

1. Qattiq jism sirtining suyuqlik bilan xo‘llanishi, flotatsiya, kapillyar bosim va uning bioloik xodisalarda, tibbiyotda, ishlab chiqarishda, texnikada va xalq xo‘jalidagi ahamiyati?
2. Aerozollar va ularni olinishi. Aerozollarning elektrik xossalari?
3. Emulsiya va ko‘piklar ularni tuzilishi va barqarorligi?
4. Emulsiya va ko‘piklarda koalesensiya va stabilizatsiya xodisalari. Qattiq ko‘piklar. Deemulgatsiya?
5. Tabiiy va sanoat oqava suvlarini tozalashda koagullanishni qo‘llanilishi?
6. Aerozollarning ekologiyaga ta’siri va uni ishlab chiqarishdagi ahamiyati?
7. Dispers sistemalarining struktur-mexanik xossalari?
8. Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya nazariyasi?
9. Kolloid sistemada yorug‘lik yoyilishi?
10. Kolloidlarning optik xossalari?

12-Ma'ruza. Dispers sistemalarning elektr xossalari. Elektrokinetik xodisalar

Reja:

1. Dispers sistemalarning elektr xossalari

2. Elektrokinetik xodisalar

Tayanch iboralar: Kondensatsiya usuli, elektrokinetik, monomolekulyar adsorbsiya, liofob, faza, izoterma, fazalararo, dispers, satx, qavatlar, dispers sistema, elektroforez, elektroosmos.

1. Dispers sistemalarning elektr xossalari

Elektrokinetik xodisalar: ularga elektroforez, elektroosmos, Dorn effekti va oqib chiqish potentsiallari kiradi.

Elektroforez - kolloid zarrachalarning tashqi elektr maydon ta'sirida xarakat qilish xodisasidir. (1808 yilda prof. Reyss tomonidan kashf etilgan).

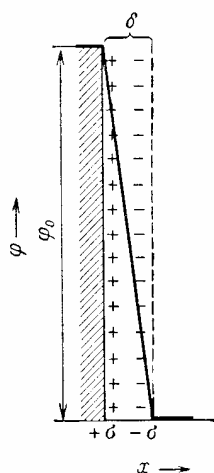
Elektroosmos – suyuqlikning elektr maydonida g'ovak jism orqali elektrodlar tomon harakat qilishi elektroosmos deyiladi. Bu ikkala xodisa asosida qattiq va suyuq fazalarning turli zaryadga ega ekanligi yotadi.

Dorn effekti (cho'kish potentsiali) - bu xodisa elektroforezga qarama – qarshi xodisa bo'lib u 1878 yilda Dorn tomonidan kashf etilgan. Og'irlik kuchi ta'siri ostida qattiq faza kolloid eritmadan cho'kkanida qattiq faza bilan suyuqlik chegarasida elektr potentsial paydo bo'lishi cho'kish potentsiali deyiladi.

Oqib chiqish potentsiali – elektroosmosga qarama-qarshi xodisa bo'lib, 1859 yilda Kvinke tomonidan kashf etilgan. Suyuqlik bosim ta'siri ostida kapillyar naydan oqib chiqish joyida elektr potentsial – “oqib chiqish” potentsiali paydo bo'ladi.

2. Elektrokinetik xodisalar

Qo'sh elektr qavatning tuzilishi. Qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi xaqidagi tasavvurni dastlab Kvinke ilgari surdi. Qo'sh elektr qavatning tuzilishini birinchi marta Gelmgols va Perren tushuntirib berdilar. Ularning fikricha, qo'sh elektr qavat xuddi yassi kondensator kabi tuzilgan bo'lib, zaryadlar fazalar chegarasida ikkita qarama – qarshi ionlar qatori shaklida joylashadi. Ikki qavatning biri qattiq jism sirtiga bevosita yopishib turadi, ikkinchisi (ya'ni birinchisiga nisbatan qarama – qarshi zaryadli qavat) esa suyuqlik muxitida bo'ladi. Qavatlar orasidagi masofa juda kichik bo'lib, uning qalinligi molekulalarning (yoki solvatlangan ionlarning) radiuslari kattaligiga yaqin bo'ladi. Qattiq faza sirtiga musbat va manfiy ionlar adsorbilanadi.



1-rasm.

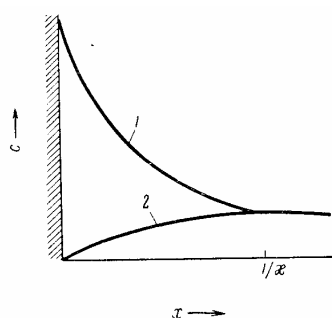
Gelmgols va Perren tasavvur qilgan qo'sh elektr qavatning tuzilish sxemasi.

Bu qavat potensial belgilovchi qavat deyiladi. Natijada oralig'i 1 – 2 molekula radiusiga teng bo'lgan qarama – qarshi zaryadli ionlardan iborat qo'sh elektr qavat paydo bo'ladi. Bunday qo'sh elektr qavat ichida elektr potensialning qiymati xuddi kondensatordagi kabi (to'g'ri chiziq bo'ylab) keskin o'zgarishi lozim.(rasm)

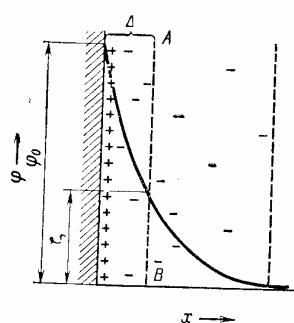
Rasmning shtrixlanmagan qismi eritmani ifodalaydi. +q va –q sirtlar orasidagi punktir chiziq elektr potensiallar qiymatini ko'rsatadi. Bu qiymat qattiq faza bilan eritma orasidagi potensiallar ayirmasini xam ko'rsatadi. Bu sxemaning asosiy kamchiligi ionlarning suyuqlik ichidagi Broun xarakati xisobga olinmaydi xamda qavatlar orasidagi masofani juda kichik deb faraz qilganlar.

Gui – Chepmen nazariyasi. 1913 yilda Gui-Chepmen qo'sh elektr qavat tuzilishi xaqida nazariyani yaratdilar. Bu nazariyaga ko'ra qo'sh elektr qavat hosil bo'lishida bir tomondan qarama – qarshi zaryadlarni ikki qavat shaklida yig'ishga intilgan elektrostatik tortishuv kuchi va ikkinchi tomondan ionlarni suyuqlik ichida tarqatuvchi Broun xarakat kuchi borligi katta ahamiyatga ega. Gui – Chepmen qo'sh elektr qavat tartibidagi qarshi ionlar qavati difuz (yoyiq) tuzilishga ega deb faraz qildilar.

Bu nazariyaga muvofiq, qattiq faza sirtidagi elektr qavat o'ziga ekvivalent miqdorda eritmadan qarama – qarshi ishoralari zaryadlarni tortib olib, monoion qavat xosil qilishga intiladi, lekin suyuqlik ichidagi issiqlik xarakati bu ionlarni eritma qismiga tarqatib turadi. (rasm)



2-rasm. Qarama-qarshi ionlar konsentratsiyasining (1 egri) va potensial aniqlovchi ionlarning (2 egri) masofaga bog'liqligi



3-rasm. Gui-Chepmenning qo'sh elektr qavat sxemasi

Shu sababli qattiq fazaga bevosita yaqin joyda qarama – qarshi ionlar konsentratsiyasi eng yuqori qiymatga ega bo'ladi, qattiq fazadan uzoqlashgan sari qarshi ionlar konsentratsiyasi kamaya boradi. Eritma bilan qattiq faza chegarasida qattiq fazadagi zaryadlar qavatining elektr maydoni nixoyatda kuchli bo'ladi;

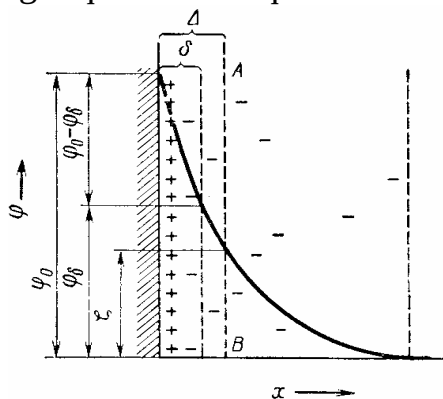
qattiq faza chegarasidan uzoqlashgan sari bu elektr maydonning kuchi asta – sekin zaiflasha boradi, qo‘sh qavatning qarshi ionlari issiqlik xarakati ta’siridan ko‘proq yoyila boshlaydi, va, nixoyat, ularning konsentratsiyasi eritma ichidagi konsentratsiyasiga tenglashib qoladi. Natijada qattiq faza bilan bog‘langan qarshi ionlar muvozanat xolatda turuvchi dinamik diffuz yoyiq qavatni vujudga keladi. Diffuz qavatning qalinligi ionlarning kinetik energiyalariga bog‘liq bo‘lib, absolyut nolga yaqin temperaturalarda qarshi ionlarning hammasi qattiq faza sirtiga yaqin joylashadi. Rasmdan ko‘rinadiki, bu holda potensial Gelmgols-Perren nazariyasidagi kabi to‘g‘ri chiziq bo‘ylab emas, balki egri chiziq bo‘ylab pasayadi.

Gui – Chepmen nazariyasi elektrokinetik xodisalarga yaxshi izox berishga imkon beradi. Lekin u kolloidlarning qayta zaryadlanish xodisasini, valentligi bir xil bo‘lsada, tabiatlari boshqa – boshqa bo‘lgan anionlar ta’sirini tushuntirib berolmadi, u suyultirilgan kolloid eritmalar uchungina qo‘llana oladi.

Shtern nazariyasi bo‘yicha qo‘sh elektr qavatning tuzilishi.

Qo‘sh elektr qavatning tuzilishi xaqidagi 1924 yilda Shtern taklif qilgan nazariyada Gelmgols-Perren va Gui–Chepmen nazariyalari birlashtiriladi. U quyidagi faraziyalarni ilgari suradi:

Birinchidan, xar qanday ion o‘ziga xos aniq o‘lchamga ega. Ikkinchidan, ionlar Van–der–Vaals kuchlari ta’sirida o‘ziga xos ravishda – qattiq faza sirtiga adsorbilana oladi. Lekin qarshi ionlar qattiq faza sirtiga ion radiusidan kattaroq masofaga qadar yaqinlasha olmaydi, chunki Van–der–Vaals kuchlari elektrik tabiatga ega bo‘lmaganidan ularning ta’siri masofa kattalashishi bilan tezda susayib ketadi; bu kuchlar sirdan taxminan 0,1-0,3 nm uzoq masofalarga qadargina o‘z ta’sirini ko‘rsata oladi. Shtern fikriga muvofiq, qarshi ionlarning faqat bir qismi qattiq faza yaqinida 1-2 molekula radiusiga teng masofada Gelmgol qavtni hosil qiladi.



Sirdagi ionlar zaryadini batamom krmpensatsiyalash uchun zarur bo‘lgan qarshi ionlarning qolgan qismies diffuzion qavatda joylashadi. (rasm.4).

Shunday qilib, qo‘sh elektr qavatning tuzilishi qattiq faza sirtida zaryadning hosil bo‘lish mexanizmiga emas, balki zaryadlarning sirda joylashishiga bog‘liq ekan.

4-rasm. Shternning qo‘sh elektr qavat sxemasi.

Rasmda - φ_0 qattiq faza sirtidagi barcha ionlar potentsiali, φ_δ – Gelgols qavatida φ_0 ning pasayishi, $(\varphi_0 - \varphi_\delta)$ esa φ_0 ning diffuz qavatda pasayishi:

$$\varphi_0 = \varphi_\delta + (\varphi_0 - \varphi_\delta)$$

AB – siyqalanish tekisligi.

Shtern nazariyasi kolloid zarrachalarning qayta zaryadlanish xodisasini tushuntira oldi., chunki Shtern fikricha, qo‘sh elektr qavatning tuzilishiga qarshi

ionlar tabiati katta ta'sir ko'rsatadi. Agar eritmaga elektrolit qo'shilsa, diffuz qavat qisqarib qarshi ionlar adsorbsiya qavatga ko'proq yig'ila boshlaydi, buning natijasida qo'sh elektr qavat Gelmgols va Perren sxemasiga yaqin tuzilishga ega bo'lib qoladi, bunda (dzeta-potensial) ξ – potensial qiymati kamayadi. Agar eritma suyultirilsa, diffuz qavat, aksincha kattalashadi va ξ – potensial ko'payadi.

Qo'sh elektr qavat tuzilishiga qarshi ionlarning xilma xil valentlikka ega ekanligi xam katta ta'sir ko'rsatadi, chunki Shtern fikricha diffuz qavatning qalinligi va adsorbsiya qavatdagi ionlar soni ularning valentligiga bog'liqdir. Qarshi ionning valentligi qancha katta bo'lsa, diffuz qavat shuncha yupqa va ξ – potensial shu qadar kichik qiymatga ega bo'ladi.

Elektr–kinetik potensial kolloid zarrachaning sirti katta bo'lgani uchun ionlar ularga oson yopishadi, ya'ni adsorbilanadi. Bu ionlar kolloid eritmalarning barqarorligiga ta'sir etadi.

Kolloid eritma ichidagi barcha zarrachalar musbat va manfiy zaryadga ega bo'lib, ular bir – biridan qochadi, bu esa kolloid eritmani barqaror bo'lishiga olib keladi. Suyuqlik qattiq zarrachaga nisbatan (yoki zarracha suyuqlikka nisbatan) xarakat qilganda qo'sh elektr qavatning adsorbsion va diffuz ion qavatlari chegarasida xosil bo'ladigan potensial elektr- kinetik potensial deyiladi va ξ – bilan belgilanadi.

Termodinamik potensialning kattaligi sirtga adsorbilangan barcha anionlar bilan suyuqlikning adsorbsion va diffuzion qavatlaridagi o'shancha kationlar orasidagi umumiy potenciallar ayirmasini ko'rsatadi. Elektrokinetik potensialning kattaligi esa sirtga adsorbilangan anionlar sonidan adsorbsion qavat tarkibidagi kationlar sonini olib tashlaganda qoladigan kationlar soni bilan sirtning anionlari orasidagi potenciallar ayirmasini ko'rsatadi. Demak elektrokinetik potensial termodinamik potensialning faqat ma'lum qismini tashkil etadi. Eritmada ionlar konsentratsiyasi kamaysa, ular qattiq zarracha sirtidan uzoqlashgani sababli qo'sh elektr qavatning qalinligi ortadi, bunda qarshi ionlarning bir qismi adsorbsion qavatdan diffuzion qavatga o'tadi va ξ potensial ortadi. Agar diffuzion qavatdagi ionlarning xammasi adsorbsion qavatga o'tsa, unda qo'sh elektr qavat qalinligi adsorbsion qavat qalinligiga teng bo'lib qoladi va ξ - potensial nolga teng bo'lib, termodinamik potensial esa o'zgarmaydi. Elektr-kinetik potensialga turli omillarning ta'siri.

Elektr-kinetik potensialga turli omillarning ta'siri. Elektr-kinetik potensialga indiferent elektrolit ta'siri o'rganiladi. Indiferent elektrolitlar – bularning tarkibida kolloid zarrachasini kristallik panjarasiga ta'sir etuvchi ionlar yo'q. Amaliyotda indiferent elektrolitlar ta'sirida kolloidlarni koagullanishi o'rganiladi.

Bu elektrolitlar kolloid zarrachaning umumiy potensialiga xech qanday ta'sir ko'rsatmaydi. Elektrokinetik potensial esa qarama – qarshi ionlarning konsentratsiyasi oshishi bilan va ikkilamchi elektr qavatning siqilishi bilan kamayadi. Indiferent elektrolitlar qo'shilganda ikki ko'rinishni ajratish lozim: Sistemaga qarama – qarshi ioni bilan bir xil ionli elektrolit qo'shish. Termodinamik potensial kattaligi sirtga adsorbilangan barcha anionlar bilan suyuqlikning adsorbsion va diffuzion qavatlaridagi o'shancha kationlar orasidagi

umumiy potentsiallar ayirmasini ko'rsatadi. Elektrostatik potentsialning kattaligi esa sirtga adsorбилangan anionlar sonidan adsorbsion qavat tarkibidagi kationlar sonini olib tashlaganda qoladigan kationlar soni bilan sirtning anionlari orasidagi potentsiallar ayirmasini ko'rsatadi. Sistemaga elektrolit – stabilizator bilan ionlari umumiy bo'lmagan elektrolit qo'shish.

Birinchi xolatda – agar barcha qarshi ionlarning valentliklari bir xil bo'lgan ikkilamchi elektr qavat, qalinligi diffuz qavatning siqilishi natijasida adsorbsion qavat qalinligiga tenglashishga xarakat qiladi. Natijada ξ – potentsial nolga tenglashguncha kamayadi, bu esa sistemani izoelektrik xolatiga olib keladi (ya'ni musbat va manfiy zaryadlar tenglashadi).

Ikkinchi xolatda, ya'ni elektrolit stabilizatorning ikkala ionidan bo'lmagan elektrolit qo'shilganda kolloid zarrachaning qarshi ionlari ekvivalent miqdorda qo'shilganda elektrolit ionlari bilan almashinadi. Almashinish ionlarning valentligiga bog'liq bo'ladi.

Bunday elektrolitning bitta ioni dispers fazasining kristallik panjarasini tuzilishida qatnashadi, bu elektrolitning potentsial aniqlovchi ioni φ_0 potentsialni oshirishi mumkin. Uning yonidagi ion, qarshi ion zaryadi bilan bir xil bo'lgan ion esa ikkilamchi elektr qavatni siqa boshlaydi. Elektrolitning kichik konsentratsiyada ion sirtga ta'sir etib, kristallik panjara tuzilib bo'lgandan so'ng, ikki xolat yuz beradi. Shuning uchun sistemada noindiferent elektrolitning konsentratsiyasi oshishi bilan ξ – potentsial avval oshib so'ng kamayadi.

Sistemaga qo'shilgan noindiferent elektrolitning ioni kristallik panjarasiga ta'sir eta boshlaganda ξ – potentsial oshadi, elektrolitning konsentratsiyasi oshganda esa ikkilamchi elektr qavat siqilib ξ – potentsial kamayadi va maksimumga o'tadi.

Masalan, buni AgJ zolini misolida ko'rish mumkin. Zolni stabilizatori sifatida AgNO₃ olingan bo'lsin. Elektrolit qo'shishdan oldin zolning potentsiali aniqlangan ioni Ag⁺, qarshi ioni NO₃⁻ bo'lib, zolimiz musbat zaryadga ega. Sistemaga KJ ni ortiqcha miqdorda qo'shilsa, potentsiali aniq ion J⁻ bo'lib, qarshi ion esa K⁺ bo'ladi, zol manfiy zaryadga ega bo'lib qoladi.

Dispersion muxitdagi AgNO₃ qo'shilgan KJ bilan reaksiyaga kirishib, sistemada qo'shimcha miqdorda manfiy zaryadli dispers faza xosil bo'ladi. Zolning bunday qayta zaryadlanishida nafaqat ξ – potentsial balki φ_0 - potentsial xam o'zgaradi. Sistemaga begona ionli elektrolit qo'shilganda faqat ξ – potentsial o'zgaradi.

Elektr-kinetik potentsialga pH ta'siri: dispersion muhitning pH muxiti ξ – potentsialga katta ta'sir ko'rsatadi, chunki H⁺ va OH⁻ ionlar kuchli adsorбилanish qobiliyatiga ega. H⁺ – ionlari o'zlarining kichik radiuslari xisobiga OH⁻ - ionlari esa katta dipol momentiga ega bo'lgani uchun qattiq faza sirtiga yaqinlasha oladi.

Kolloid sistemaning konsentratsiyasining ta'siri: xar qanday kolloid sistemani suyultirish natijasida ikkilamchi elektr qavatning qalinligi oshib, eritmada qarshi ionlarning konsentratsiyasi kamayib, ξ – potentsial oshadi. Shu bilan birga suyultirish natijasida dispers faza sirtidan potentsial aniqlovchi ionlarning desorбилanishi kuzatiladi va ξ – potentsial, φ_0 – potentsial kamayadi. Konsentrlangan kolloid sistemalarda buning aksi kuzatiladi.

Elektr-kinetik potensialga xaroratning ta'siri: Xarorat oshishi bilan, issiqlik xarakatining intensivligi oshishi bilan qarshi ionlarning xarakati ortib, ξ – potensial xam ortishi kerak, lekin potensial aniqlovchi ionlarning desorbsiyasi xam oshishi mumkin, bu xolda ξ – potensial va ϕ_0 – potensial kamayadi. Xarorat pasayishi bilan bu xolning aksi kuzatiladi.

Kolloid zarrachalarning tuzilishi xakidagi mitsellyar nazariya:

Kush elektr qavat nazariyasi asosida dispers sistema zarrachalarining tuzilishi xaqidagi mitsellyar nazariya yaratildi. Mitsellyar nazariyaga muvofik, xar qanday liofob (gidrofob) kolloid eritma ikki qismdan iborat: ularning biri – mitsellalar bo'lib ikkinchisi intermitsellyar suyuqlikdir. Mitsellalar - aloxida kolloid zarrachalar bo'lib, ular zolning dispers fazasini tashkil etadi. Intermitsellyar suyuqlik esa o'sha zolning dispersion muxitidan iborat. Uning tarkibida erituvchidan tashqari yana boshqa erigan moddalar (elektrolit va elektrolitmaslar) bo'ladi. Mitsella oddiy molekulalarga qaraganda ancha murakkab tuzilishga ega. Unda ikki qism - neytral modda - yadro va qo'sh qavatdan iborat sirtqi ionogen qism mavjud. Mitsella agregati juda ko'p atom yoki molekulalardan tarkib topgan bo'lib unga adsorbsiyalangan ionlar bilan birgalikda mitsella yadrosini tashkil etadi. Mitsella yadrosini qarama qarshi ishoraga ega bo'lgan ionlar qurshab turadi. Yadro va unga adsorbilangan ionlar birgalikda granula yoki kolloid zarracha deyiladi. Kolloid zarrachasi ma'lum zaryadga ega bo'ladi, ya'ni mitsella agregat, adsorbsion qavat qarama qarshi ionlar (diffuzion kavat) dan tashkil topgan bo'ladi.

Adabiyotlar:

1. General chemistry. Martin. S. Silberberg. Chapter: 1-6., 20-22. USA. 2010.
2. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Tillaev R.S. "Fizikaviy kimyo", Toshkent., 2014.
3. Boboev T.M., Raximov X.R. Fizikaviy va kolloid kimyo. Toshkent, G'afur G'ulom nomidagi nashriyot matbaa uyi. 2004.

12-mavzuga oid testlar:

1. Fazalararo sirt kattaligining ayni faza xajmiga nisbati shu fazaning nimasi deyiladi?
 - A. *Solishtirma sirt.
 - B. Sirt tarangligi
 - C. Sirt erkin energiyasi
 - D. Sirt taranglik koeffitsenti.
2. Jismning sirtiga yutilgan moddalarning qaytadan chiqarish jarayoniga nima deyiladi?
 - A. *Desorbsiya.
 - B. Adsorbsiya
 - C. Absorbsiya
 - D. Xemosorbsiya
3. Adsorbentga ma'lum miqdorda modda yutilgandan keyin yana bir mol modda yutilganda ajralib chiqqan issiqlik adsorbsiyaning qanday issiqligi deyiladi?
 - A. *Differensial issiqligi

- B. Neytralanish issiqligi
- C. Integral issiqligi
- D. Erish issiqligi.
- 4. Adsorbentning sirt birligiga ($1m^2$ ga) yutilgan moddaning gramma-molekula xisobidagi miqdoriga nima deyiladi?
 - A. *Solishtirma adsorbsiya
 - B. Adsorbsion muvozanat.
 - C. Adsorbsion issiqlik chiqishi
 - D. Adsorbsion issiqlik yutilishi
- 5. Elektrolitning konsentratsiyasi qancha yuqori va koagulloviuchi ionni zaryadi qancha katta bo'lsa, mitsellaning qaysi qismi ko'p siqiladi va koagulyasiya tezroq boradi?
 - A. *Adsorbsion qavati
 - B. Granula
 - C. Qarshi ionlar qavati
 - D. Diffuzion qavat.

Nazorat savollari:

1. Qattiq jism sirtining suyuqlik bilan xo'llanishi, flotatsiya, kapillyar bosim va uning bioloik xodisalarda, tibbiyotda, ishlab chiqarishda, texnikada va xalq xo'jalidagi ahamiyati?
2. Aerozollar va ularni olinishi?
3. Aerozollarning elektrik xossalari. Aerozollarning barqarorligi va buzish.
4. Emulsiya va ko'piklar ularni tuzilishi va barqarorligi?
5. Tabiiy va sanoat oqava suvlarini tozalashda koagullanishni qo'llanilishi.
6. Aerozollarning ekologiyaga ta'siri?
7. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari?
8. Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya nazariyasi?
9. Kolloid zarrachalarning tuzilishi xakidagi mitsellyar nazariya?
10. Xemosorbsiyani tushuntiring?

13-Ma'ruza. Mikroeterogen sistemalar. Aerozollar. Tuproq kolloidlari

Reja:

1. Mikroeterogen sistemalar
2. Aerozollar
3. Tuproq kolloidlari

Tayanch iboralar: Kondensatsiya usuli, elektrokinetik, monomolekulyar adsorbsiya, liofob, faza, izoterma, fazalararo, dispers, satx, qavatlar, dispers sistema, elektroforez, elektroosmos, mikroeterogen sistemalar.

1. Mikroeterogen sistemalar

Dispers faza zarrachalarining katta-kichikligi oddiy mikroskopda ko'rinadigan dispers sistemalar mikroeterogen sistemalar deyiladi. Mikroeterogen sistemalar tabiatda, qishloq xo'jaligida, oziq-ovqat sanoatida va boshqa sohalarda keng tarqalgan.

Emulsiyalar bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlikdan tashkil topgan mikrogeterogen sistemalaridir. Emulsiya hosil bo'lishi uchun suyuqliklar bir-birida juda oz erishi kerak. Masalan emulsiya hosil qiluvchi suyuqliklardan biri sifatida suv olinsa, oz eriydigan suyuqlik shartli ravishda "moy" deb ataladi. Suyuqliklarning qaysi biri dispers faza bo'lishiga qarab, ular ikki turga bo'linadi. Birinchi tur emulsiyalarga, agar "moy" tomchilari suv ichida tarqalgan bo'lsa, moyning suvdagi (M/S) emulsiyasi deyiladi, ikkinchi tur emulsiyalarga, agar suv tomchilari "moy" ichida tarqalgan bo'lsa, suvning moydagi (S/M) emulsiyasi deyiladi.

Agar emulsiyada dispers fazaning miqdori 0,1% ni tashkil etsa, ularni **suyultirilgan emulsiyalar** deyiladi. Dispers faza miqdori 74% gacha bo'lsa, konsentrlangan, 74% dan ortiq bo'lsa, o'ta **konsentrlangan emulsiyalarga** bo'linadi. Vaqt o'tishi bilan dispers faza tomchilari bir-biri bilan birlashib, ikki qavatga ajralishi **koalesensiya** deyiladi.

Barqaror emulsiyalar hosil qilish uchun sistemaga suyuqliklarning sirt tarangligini kamaytiruvchi, suyuqliklar sirtida mustahkam parda hosil qilib dispers faza zarrachalarini bir-biri bilan yopishib ketishiga yo'l qo'ymaydigan uchinchi modda-emulgatorlar qo'shish kerak. Emulgator sifatida ishlatiladigan sirt-aktiv moddaning tarkibida gidrofil va gidrofob gruppalar bo'lishi kerak. Kuchli gidrofil xususiyatga ega emulgator M/S tipidagi emulsiyalar olish uchun xizmat qiladi. Gidrofob xossaga ega bo'lgan emulgatorlar S/M tipidagi emulsiyalar olishda ishlatiladi. Bir tipdagi emulsiyaning ikkinchi tipdagi emulsiyaga o'tish hodisasi emulsiya fazalarning almashinuvi deyiladi. Qattiq dispers faza va suyuq dispersion muxitdan iborat dag'al dispers sistemalar **suspenziyalar** deyiladi. Suspenziya va emulsiyalar kolloid eritmalaridan quyidagi xossalari bilan farq qiladi;

a) suspenziya bilan emulsiya optik jihatdan bir jinsli emas, sedimentatsion beqaror;

b) suspenziya bilan emulsiya ikki va uch qavatga bo'linishi va ularning tarkibiy qismlari bir-biridan ajralishi mumkin. Dispers sistemalarning bu xossalariidan foydalanib texnologiyada bir modda boshqa moddalardan ajratib olinadi.

Emulsiyalar ma'lum qovushqoklikka ega, ularning qovushqoqligi dispers faza konsentratsiyasiga, dispresion muhit tabiatiga va boshqa omillarga bog'liq ravishda o'zgaradi.

Tabiatda va sanoatda ko'p uchraydigan dispers sistemalarga **kukunlar** kiradi. Ular jumlasiga chang xoliga qadar maydalangan ko'mir (chang xolatidagi yoqilg'i), qurum, turli qurilish materiallarini kiritish mumkin. Kukun zarrachalari bir biriga yopishib mushtlashib (yiriklashib) qolishi xam mumkin. Kukunlarning yiriklashib granulalar holatiga o'tishida sistemalarning sirt energiyasi kamayadi, shu sababli granulyasiya xodisasi o'z-o'zicha sodir bo'ladigan hodisalar jumlasiga kiradi. Lekin kukun qo'llanganda bu jarayon aktivlashadi, chunki uning natijasida katta qovushqoklikki ega bo'lgan chegara qavat paydo bo'lganida zarrachalar orasidagi o'zaro adgezion ta'sir kuchayib zarrachalar bir-biri bilan birlashib ketadi.

Dispers muhit suyuq emas qattiq moddadan iborat bo'lgan ultramikrogeterogen sistemalar **qattiq zollar** deb ataladi. Bunday dispers sistemalarning dispers fazasi gaz, suyuqlik va qattiq moddalardan iborat bo'lishi mumkin. Dispersion muxiti qattiq va dispers fazasi gazdan iborat bo'lgan sistemalar **qattiq ko'piklar** deb ataladi. Bunda gaz puffakchalarining katta kichikligiga qarab qattiq ko'piklar mikrogeterogen, makrogeterogen yoki dag'al dispers sistemalar shaklida bo'ladi.

Qattiq dispersion muxitli va suyuq dispers fazali sistemalar qattiq emulsiyalar deyiladi. Dispers sistemalarning alohida bir turiga yarim kolloidlar mansubdir. Yarim kolloiddarning asosiy xususiyati shundaki, bu sistemalar ko'p suyultirilganda chin eritma xossalariga ega bo'lib qoladi, lekin moddaning konsentratsiyasi ortib xarorat pasaytirilsa, eritmada mitsellalar hosil bo'ladi. Yarim kolloidlar, molekulalar va turli disperslik darajasiga ega bo'lgan mitsellalar borligi uchun polidispers sistemalar xisoblanadi.

Ko'pchilik yarim kolloidlar elektrolitlar bo'lib, ular yakka ionlarga va assotsilangan (murakkab) ionlarga ajrala oladi. Agar yarim kolloidlarning assotsilangan ioni anion bo'lsa bunday yarim kolloidlar anion-faol yarim kolloidlar deyiladi. Agar assotsilangan ion kation bo'lsa u xolda kation-faol yarim kolloidga ega bo'lamiz. Masalan, sovun eritmasi anion-faol yarim kolloid, alkolloidlarning eritmalari esa kation-faol yarim kolloidlardir. Yarim kolloidlar nixoyatda yaxshi emulgatorlar xisoblanadi.

Ko'pik gaz va suyuqlikdan iborat yuqori konsentrlangan mikrogeterogen sistemadir. Ko'pikning disperslik darajasi juda past bo'ladi va shuning uchun ko'piklar dag'al dispers sistemalar jumlasiga kiradi.

Konsentrlangan ko'piklar xosil qilish uchun xuddi emulsiyalardagi kabi stabilizator kerak bo'ladi. Bunda stabilizatorlar suyuqlikning sirt tarangligini kamaytirib, mexanik jixatdan mustaxkam pardalar xosil bo'lishini ta'minlaydi. Faqat pishiq va elastik pardalardan iborat ko'piklar uzok vaqt tura oladi.

Amaliy jixatdan qaraganda ko'pikning ikki ko'rsatkichi, ya'ni stabillanishi va emirilish vaqti katta ahamiyatga ega. Ko'pikka turli moddalar ko'shish bilan bu ikki jarayonning tezligiga katta ta'sir ko'rsatish mumkin. Ko'pik umrining uzoq-qisqaligiga xarorat va eritmaning pH qiymati xam katta ta'sir ko'rsatadi.

Xozirgi vaktida struktura to'rlari qattiq moddalardan iborat qattiq ko'piklar aerogellar nixoyatda katta ahamiyatga ega. Konditer ko'piklar (tort va boshqa noz ne'matlar) xam qattiq ko'piklar jumlasiga kiradi.

2. Aerozollar. Suyuqlik yoki qattiq jism zarrachalarining gaz muxitida (masalan, xavoda) tarqalishi natijasida hosil bo'lgan mikrogeterogen dispers sistemalar aerozollar deb ataladi. Barcha aerozollar tabiiy va texnik aerozollar deb ikkiga bo'linadi. Tabiiy aerozollar er atmosferasida sodir bo'ladigan turli tuman jarayonlar natijasida kelib chiqadi. Texnik aerozollar insonning ishlab chiqarish faoliyati tufayli paydo bo'ladi. Sanoatda paydo bo'ladigan aerozollar, ko'pincha inson salomatligiga salbiy ta'sir ko'rsatadi va tabiatga xam zarar etkazadi. Ilti sababli texnik aerozollarni yo'qotish ilm va fan xamda jamiyat oldida turgan aktual masalalardan biri bo'lib xisoblanadi. Lekin qishloq xo'jaligida ekinlarga sepiladigan, sanoatda buyoq sifatida ishlatiladigan sun'iy aerozollar ko'pchilik

xolda mehnat unumdorligini oshiradi. Masalan, sun'iy aerosollar ba'zi kasalliklarni ingalyasiyalash yuli bilan davolashda qariyb 100 yildan beri ishlatilib kelinadi.

Aerosollar xam xuddi boshqa dispers sistemalar singari disperslash va kondensatlash usullari bilan hosil qilinadi. Aerosollarni suyuq kolloid sistemalardan ajratib turadigan asosiy ko'rsatkichi shundan iboratki, gaz muhitda molekulalarning erkin xarakat uzunligi aerosol dispers faza zarrachalari diametridan katta bo'lishi mumkin. Aerosollar xam ma'lum elektrokinetik xossalarga ega. Chunki qutubli suyuqlik havoda saqlanilganida uning mayda tomchilari havodagi manfiy yoki musbat ionlarni ham o'ziga olib, tomchi musbat yoki manfiy zaryadli bo'lib qoladi.

Aerosollar optik xossalari jihatidan liozollar bo'ysungan qonunlarga bo'ysunadi. Aerosollarning dispersion muhiti bilan liozollarning dispersion muxiti zichligi va yorug'likni sindirish koeffitsenti jihatidan bir-biridan keskin farq qiladi.

Aerosollar zarrachalarining issiq jism atrofida sodir bo'ladigan harakati termoforez deb ataladi. Aerosol kuchli ravishda yoritilganda sodir bo'ladigan hodisa fotoforez deb ataladi. Fotoforez musbat va manfiy bo'lishi mumkin. Musbat fotoforezda zarrachalarining harakati yorug'lik manbaidan boshlanadi, manfiy fotoforezda esa aksincha, zarrachalar harakati yorug'lik manbai tomon yo'nalgan bo'ladi.

Aerosol dispers fazasi zarrachalarining sovuq jismlar sirtiga qamralib qolishi termopretseptatsiya deb ataladi. Ana shu xodisa tufayli pech, radiator yaqinidagi de vorlarda chang-to'zon o'tirib qoladi.

3. Tuproq kolloidlari.

Tuproq kolloidlari erning sirt qavatida uchraydigan kolloidlar bo'lib, ularda dispers faza rolini diametri 1 nm dan 100- 200 nm gacha bo'lgan juda mayda tuproq zarrachalari, dispers muxit rolini esa tuproq eritmasi bajaradi.

Tuproq kolloidlari hosil bo'lishida tuproq eritmasining roli katta. Tuproq eritmasi tuproqning suyuq fazasi bo'lib u o'zida turli moddalarni eritgan suvdan iborat. Tuproq eritmasining tarkibi tuproq hosil qiluvchi tog' jinslarining xossalari, tuproqning tipiga, erga o'g'it solingan solinmaganligiga bog'liq. Sho'rmas tuproqlarning eritmasida kalsiy bikarbonat ancha miqdorda bo'ladi, lekin sulfat, nitrat va fosfatlar oz miqdorda uchraydi. Bunday tuproq eritmasining osmotik bosimi 10 atm dan oshmaydi. Sho'r tuproqlardagi tuproq eritmasida sulfat, xlorid va sodaning miqdori juda ko'p bo'lganligi uchun bunday eritmaning osmotik bosimi 30 — 40 atm. gacha etadi. Agar tuproq eritmasining osmotik bosimi o'simlik organizmidagi osmotik bosimidan ortiq bo'lsa, tuproqdan o'simliklarga suvning chiqishi qiyinlashadi va bunday tuproqda ekin qurib qoladi. Tuproq eritmasidagi kolloid zarrachalarining umumiy miqdori turli xil tuproqlarda turlicha bo'ladi. Engil tuproqlarda kolloidlar kam, og'ir tuproqlarda ko'p uchraydi.

Tuproq kolloidlari uch guruxga bo'linadi.

1. Mineral kolloidlar (tuproq kolloidlari mineral moddalarning kimyoviy nurash jarayonida paydo bo'lgan oksidlardan (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2): ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) va boshqalardan iborat).

2. Organik kolloidlar (bu o'simlik va hayvon qoldiqlarining chirishi, ya'ni gumifikasiya jarayoni natijasida paydo bo'lgan organik kislotalardan iborat).

3. Organik mineral kolloidlar (organo-mineral kolloidlar mineral va organik kolloidlarning birikishi natijasida vujudga keladi).

Tuproq kolloidlarining agronomik ahamiyati nihoyatda katta. Chunki tuproq kolloidlarining miqdori va tarkibi tuproqning shimish qobiliyatiga, tuproqda qumoq-qumoq zaruriy strukturalar hosil bo'lishiga, xamda tuproqning boshqa xossalari katta ta'sir ko'rsatadi.

Tuproqning shimishi deganda tuproqning gazlarni, suyuqliklarni, erigan moddalarni va tuproq orqali o'tgan suvdagi qattiq zarrachalarni ushlab qolish xususiyatini tushunish kerak. XX asrning boshlarida rivojlangan K.K. Gedroys ta'limotiga muvofiq tuproqning shimish xususiyatiga biologik, kimyoviy, fizik kimyoviy, fizik va mexanik shimish xususiyatlari kiradi.

Tuproqning biologik shimish xususiyati tuproqdagi mikroorganizmlar faoliyatidan kelib chiqadi. Kimyoviy shimilishda erigan modda tuproqdagi turli komponentlar bilan kimyoviy reaksiyalarga kirishib, yomon eruvchan moddalar hosil qiladi, hosil bo'lgan moddalar esa tuproqning qattiq fazasi tarkibiga o'tadi.

Fizik kimyoviy shimish tuproq kolloidlari ishtirokida sodir bo'ladi. Tuproq kolloidlari o'z kationlarini almashtira oladi. Bunda almashina oladigan kationlar almashinuvchan yoki shimiluvchan kationlar deyiladi. Tarkibida shimiluvchan kation bor mayda tuproq zarrachalarining ja'mi tuproqning shimiluvchan kompleksi deyiladi.

Fizik shimishda erigan modda molekulalarining tuproqning mayda dispers zarrachalarining sirtiga adsorбилanishi kiradi. Mexanik shimishga esa tuproqdan o'tgan suvdagi qattiq zarrachalarning tuproqda tutilib qolishiga aytiladi.

Tuproq kolloidlari tufayli tuproqda struktura agregatlar hosil bo'ladi, ya'ni tarkibida shimilgan kalsiy ioni bo'lgan va suvda erimaydigan (parchalanmaydigan) chirindi modda tuproq zarrachalarini qovushtirib, diametri 1-10 mm bo'lgan qumoq-qumoq donalar hosil qiladi va suv ta'sirida yoyilib ketmaydi. Tuproqda shunday strukturaga ega bo'lgan agregatlarning bo'lishi ekinning o'sishiga katta yordam beradi.

Bu jixatdan akad. K.S. Axmedov va uning shogirdlari taklif etgan suvda eruvchi yuqori polimer moddalar katta ahamiyatga egadir.

Ishlab chiqarish jarayonida va tabiatni muxofaza qilishga oid muammolarni echishda qator dispers sistemalar kuni duch kelinadi. SHu sababli dispers sistemalarning rolini bilish va ularni boshqarish masalasi ishlab chikarishda, qishloq xo'jaligida uchraydigan konkret masalalarni hal kilishda va tabiatni muxofaza qilishda katta ahamiyatga ega.

Masalan, sanoatning deyarli barcha soxalarida turli hil ishlab chiqarishlarda aerozollar hosil bo'ladi. Shu kabi zararli gaz va chang holidagi aerozollardan xavoni tozalash zarur. Bunga erishishda asosan ikki usul ishlatilishi mumkin: 1.

Tarkibida zararli qo'shimchalar bo'lgan aerosolning hosil bo'lishini tuxtatish. 2. Aerosolni emirilishga majbur qilish.

Shu bilan birga tabiatni muxofaza kilishda atmosferadagi turli xil gaz holatdagi chiqindilardan, chang, tutun kabi dispers sistemalardan tozalash va ularni hosil bo'lishini oldini olish choralarini ko'rish katta ahamiyatga ega.

Ayniqsa suvning ifloslanishini oldini olishda dispers sistemalarning hosil bo'lish konuniatlarini bilish va undan oqilona foydalanish muxim. Suvda uchraydigan (va uni bulg'atuvchi) moddalarning xammasini uch guruxga bo'lish mumkin:

1. Oksidlanadigan moddalar.

2. Oksidlanmaydigan moddalar.

3. Mikrogeterogen va ultramikrogeterogen dispers sistemalar ham suvni iflos qiluvchi moddalarga kiradi.

Shuning uchun asosan vodoprovod uchun kerakli ichimlik suv tayyorlashda oqar suvni 5 ta ketma-ket jarayon yordamida tazalanadi. Bular mexanik filtrlash, tindirish, shag'al va qum orqali asta-sekin filtrlash, aeratsiya, nihoyat xlor qo'shib suvni sterillashdan iborat.

Oqava suvlarni suv xavzalariga tashlashdan avval suvga ishlov berish lozim. Oqava suvlarga uch marta ishlov berish tavsiya etiladi. Birlamchi ishlovda oqava suvni filtrlab yirik axlat va qattiq moddalardan tozalanadi, so'ngra suv tindiriladi, bunda loyqa hosil qiluvchi moddalar suv tubiga cho'kadi. SHundan keyin suvga ikkilamchi ishlov berish zarur bo'lmasa, unga xlor ko'shib so'ngra oqar suvga yoki, boshqa suv xavzasiga tushirilib yuboriladi. Bundan tashqari oqava suvlarni tozalashda adsorbsiya, mexanik, texnik, kimeviy, biokimyoviy usullar ishlatiladi.

Turli ishlab chikarish jarayonlarida ko'pincha dispers sistemalar hosil bo'ladi. Masalan, ruda boyituvchi fabrika pulpasi, asosan suspenziyadan iborat, shuning uchun rudani boyituvchi fabrikalarning oqava suvlaridan qayta foydalanishda koagulyasiya, flokulyasiya va peptizatsiya muhim ahamiyatga ega.

Ishlab chikarish jarayonida gel hosil bo'lishi katta ahamiyatga ega. Gel hosil bo'lishiga yordam beruvchi qo'shimcha sifatida difil molekulalardan tuzilgan moddalar qo'llaniladi. Kimyo sanoatining rivojlanishi chiqindi moddalarning miqdorini ko'payib borishiga, ya'ni xavo, tuproq va suvning ifloslanishiga olib kelmokda. Shuning uchun chiqindilarni qayta ishlash va ulardan tuproqni, xavoni, suvni tozalashda yuqori molekulali koagullovchi, flokullovchi va gel hosil qiluvchi moddalarning yangi yuqori unumli turlarini yaratishda O'zbekistonda ma'lum ishlar amalga oshirilib, ishlab chiqarishga qo'llanilmokda. ya'ni O'zbekistonda mavjud xom ashyolar asosida har hil barqarorlashtiruvchi moddalar yaratishda o'zbek olimlari va muxandislarining tinimsiz izlanishlari natijasida yuqori unumli barqarorlashtiruvchi moddalar, o'simliklarni himoyalovchi yangi preparatlarning yaratilishiga va ishlab chiqarishga tadbiq etilishiga olib keldi. Kolloid kimyo fani kelajakda yanada ko'proq rivojlanadi va uning yutuqlari mustaqil O'zbekistonning xalq xo'jaligini tarmoqlarida qo'llanilaveradi.

13-mavzuga oid testlar:

1. Fazalararo sirt kattaligining ayni faza xajmiga nisbati shu fazaning nimasi deyiladi?
 - A. *Solishtirma sirt.
 - B. Sirt tarangligi
 - C. Sirt erkin energiyasi
 - D. Sirt taranglik koeffitsienti.
2. Jismning sirtiga yutilgan moddalarning qaytadan chiqarish jarayoniga nima deyiladi?
 - A. *Desorbsiya
 - B. Adsorbsiya
 - C. Absorbsiya
 - D. Xemosorbsiya
3. Adsorbentga ma'lum miqdorda modda yutilgandan keyin yana bir mol modda yutilganda ajralib chiqqan issiqlik adsorbsiyaning qanday issiqligi deyiladi?
 - A. *Differensial issiqligi
 - B. Neytralanish issiqligi
 - C. Integral issiqligi
 - D. Erish issiqligi
4. Adsorbentning sirt birligiga ($1m^2$ ga) yutilgan moddaning gramma-molekula xisobidagi miqdoriga nima deyiladi?
 - A. *Solishtirma adsorbsiya
 - B. Adsorbsion muvozanat.
 - C. Adsorbsion issiqlik chiqishi
 - D. Adsorbsion issiqlik yutilishi
5. Elektrolitning konsentratsiyasi qancha yuqori va koagullovdchi ionni zaryadi qancha katta bo'lsa, mitsellaning qaysi qismi ko'p siqiladi va koagulyasiya tezroq boradi?
 - A. *Adsorbsion qavati
 - B. Granula
 - C. Qarshi ionlar qavati
 - D. Diffuzion qavat

Nazorat savollari:

1. Qattiq jism sirtining suyuqlik bilan xo'llanishi, flotatsiya, kapillyar bosim va uning bioloik xodisalarda, tibbiyotda, ishlab chiqarishda, texnikada va xalq xo'jalidagi ahamiyati?
2. Aerozollar va ularni olinishi?
3. Aerozollarning elektrik xossalari. Aerozollarning barqarorligi va buzish?
4. Emulsiya va ko'piklar ularni tuzilishi va barqarorligi?
5. Tabiiy va sanoat oqava suvlarini tozalashda koagullanishni qo'llanilishi.
6. Aerozollarning ekologiyaga ta'siri?
7. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari?
8. Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya nazariyasi?
9. Kolloid zarrachalarning tuzilishi xakidagi mitsellyar nazariya?
10. Xemosorbsiyani tushuntiring?

Kimyo (Fizikaviy va kolloid kimyo) bo'yicha laboratoriya mashg'ulotlari

1-Laboratoriya mashg'uloti.

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi

Ishning maqsadi:

kuchsiz elektrolitning solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini aniqlash;

kuchsiz elektrolitning dissotsilanish darajasini va disotsilanish konstantasini aniqlash;

Hisoblash formulalari: $R_M / R_x = R_1 / R_2 = \frac{l_1}{l_2}$ (1)

$$R_x = R_M \cdot \frac{l_2}{l_1} \quad (2)$$

$$\kappa = k_w = k / R_x = \frac{k}{R_M} \cdot \frac{l_1}{l_2} \quad (3)$$

$$k = \kappa_{H_2O} R_{KCl} = \kappa_{H_2O} \cdot \frac{l_2}{l_1} \cdot R_M \quad (4)$$

$$\lambda = 1000 \kappa / s \quad (5)$$

$$f_\lambda = \lambda / \lambda_\infty \quad (6)$$

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- \quad (7)$$

$$\alpha = \lambda / \lambda_\infty \quad (8)$$

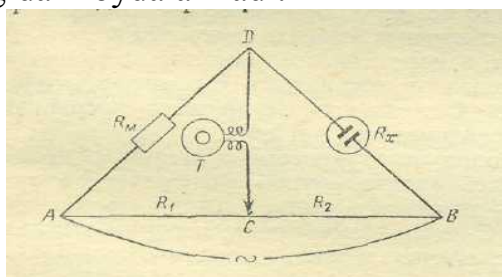
$$K_{dis} = s \alpha^2 / (1 - \alpha) \quad (9)$$

$$s = 1000 (\kappa_{eritma} - \kappa_{H_2O}) / \lambda_\infty \quad (10).$$

Topshiriqlar: kuchsiz elektrolitlar solishtirma elektr o'tkazuvchanliklarining konsentratsiyaga bog'liqliklarini $\kappa = f(c)$ solishtiring;

kuchsiz elektrolitning λ_∞ chegaraviy qiymatini topish uchun $\lambda = f(\sqrt{\alpha c})$ grafigini tuzing.

Ishning bajarilishi: Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlash uchun Kolraush-Uitston ko'prigidan foydalaniladi.



Kolraush ko'prigi:

AB- reoxord;

R_1 va R_2 - ko'priklar elkalari;

C- xarakatlanuvchi kontakt;

T- nol-asbob (ossilloqraf);

R_M -magazinlar qarshiligi;

R_x -elektrolit eritmasi solingan

idish.

Elektrolit konsentratsiyasini o'zgartiruvchi va elektrodning qutblanishini keltirib chiqaruvchi elektroliz jarayonining oldini olish maqsadida tovush chastotasiga ega bo'lgan generator yordamida yuqori chastotali tok ishlatiladi. O'zgaruvchan tok zanjirida aktiv qarshilik (omik qarshilik) R dan tashqari reaktiv qarshilik R_{CL} ham mavjud, u o'z navbatida sig'im (C) va induktiv (L)

qarshiliklardan iborat. Zanjirning to'la qarshiligi impedans deyiladi. Ushbu holda muvozanat qarshiliklarning nisbati (1) bilan emas, balki impedanslarning nisbati bilan belgilanadi. Reaktiv qarshilikni maksimal kamaytirish uchun ulash simlarini qisqa olish, kontaktlarni yaxshilab tozalash va payvandlash, ko'priklar zanjirlarini ekranlash va ekranni erga ulash kerak. Ammo ushbu tadbirlar elektr yacheykasining sig'im qarshiligini batamom yo'qota olmaydi, lekin sig'im qarshiligi aktiv (omik) qarshilikka nisbatan juda kichik bo'lganligi sababli, hisoblashlarda (3) tenglamadan foydalaniladi. Sig'im qarshiligini batamom yo'qotish mumkin bo'lmagani uchun ossillograf ekranidagi sinusoidning minimal amplitudasiga javob beruvchi tok kuchining eng kichik qiymatini beruvchi S konstantning holati topiladi.

Idish doimiysini aniqlash:

Yuzasi 1 sm^2 va orasidagi masofa 1 sm bo'lgan ikki elektrod orasidagi ionlarning o'tkazuvchanligi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyiladi. Lekin aslida elektrodning atrofidagi ionlar ham elektr tokini o'tkazishda qatnashgani uchun elektr o'tkazuvchanlik ω solishtirma elektr o'tkazuvchanlikka teng bo'lmasada, unga proporsional bo'ladi. (3) tenglamadagi proporsionallik koeffitsienti k idish doimiysi deyiladi, uning qiymati ℓ/s nisbatga bog'liq. Idish doimiysini topish uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanligi aniq bo'lgan standart elektrolit eritmalarning (KCl, NaCl) bir necha konsentratsiyadagi qarshiliklari o'lchanadi va k ning qiymati (4) tenglamadan hisoblanadi. Idish doimiysini topish uchun eritmalar $0,02 \text{ N}$ li KCl eritmasini ketma-ket suyultirish $0,01$; $0,005$; $0,001$ bilan tayyorlanadi. Barcha tajribalarda idishdagi eritmaning hajmi bir xil bo'lishi shart. Idish distillangan suvda, keyin 2-3 marta o'rganilayotgan konsentratsiyali eritmada chayiladi. So'ngra idishga 20 ml $0,02 \text{ N}$ li KCl eritmasi pipetka yordamida quyiladi, bunda elektrodlar eritmaga to'liq botirilganligiga iqror bo'lish lozim. Eritma solingan idish o'lchash sxemasiga ulanadi, 10-15 min. davomida termostatlangandan so'ng o'lchashlar boshlanadi.

Harakatchan kontaktning reoxordning o'rtasiga qo'yib, magazinlar qarshiligi yordamida CD diagonalidan minimal tok o'tishiga erishiladi. Bu sharoitda (2) tenglamaga muvofiq R_M ning qiymati R_x ga teng bo'ladi, chunki $I_2/I_1=1$. So'ngra R_M ning qiymatini 10-15% ga kamaytirib yoki ko'paytirib, harakatchan kontakt yordamida CD diagonalidagi tok kuchining minimal holati topiladi. Bunday o'lchashlar tajriba xatosining kam bo'lishini ta'minlaydi. Elektr o'tkazuvchanlikni hisoblash uchun R_x ning o'rtacha qiymatidan foydalaniladi. Juda kichik konsentratsiyalarda elektrolitning elektr o'tkazuvchanligi suv ($\kappa \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$)

H_2O

bilan solishtirarli bo'lib qolgani uchun, hisoblarda buni e'tiborga olish zarur: $\kappa_0 = \kappa_{\text{eritma}} - \kappa_{H_2O}$. Tajriba natijalari 1-jadvalga yoziladi.

Kuchsiz elektrolitning κ , λ , λ_∞ , α va K_{dis} qiymatlarini aniqlash

Kuchsiz elektrolitning $0,5$ dan $0,001 \text{ g-ekv/l}$ gacha bo'lgan konsentratsiyalari uchun R_x qiymatlari o'lchanadi. (3), (5), (7), (8) va (9) tenglamalardan kuchsiz elektrolitning κ , λ , λ_∞ , α va K_{dis} qiymatlari hisoblanadi va 4-jadvalga yoziladi.

$\kappa=f(c)$, $\lambda=f(s)$ va $\lambda=f(\sqrt{\alpha c})$ grafiklari chiziladi. Ionlarning elektr o'tkazuvchanliklari [1;2] lardan topiladi.

1-jadval

Idish doimiysini aniqlash natijalari

T, K	c, g·ekv/l	R _{M, om}	l _{1, mm}	l _{2, mm}	R _{KCl, om}	R _{KCl, om}	$\kappa \cdot 10^3 \text{ Sm/sm}^{-1}$	k, sm ⁻¹	k _{cp, sm⁻¹}
298	0,02 0,01 0,005 0,001						2,7670 1,4130 0,7177 0,1469		

2-jadval

Ayrim elektrolitlarning 25°C dagi K_{dis} va λ_{∞} qiymatlari

Elektrolitlar	Sirka kislotalari CH ₃ COOH	Limon kislotalari C ₃ H ₄ OH(COOH) ₃	Chumoli kislotalari HCOOH	Propion kislotalari C ₂ H ₅ COOH	Qaxrabo kislotalari CH ₂ (COOC) ₂
K _{dis}	1,75·10 ⁻⁵	8,7·10 ⁻⁴ 1,8·10 ⁻⁵ 4,0·10 ⁻⁶	1,77·10 ⁻⁴	1,34·10 ⁻⁵	6,4·10 ⁻⁵ 2,9·10 ⁻⁵
λ_{∞} , sm·sm ² / g·ekv	391	383	404	386	381

3-jadval

Kuchsiz elektrolitning κ , λ , λ_{∞} , α i K_{dis} qiymatlari
t=25°C

c, g·ekv/l	R _{M, Om}	l _{1, mm}	l _{2, mm}	R _{x, Om}	$\bar{R}_x, Om$	$\kappa_{er}, \text{ Sm/sm}$	$\Lambda_{er} - \kappa_{H_2O}, \text{ m/sm}$	$\lambda, \text{ Sm·sm}^2/\text{g·ekv}$	λ_{∞}	α	K _{dis}	ΔK_{dis}
0,10 0,05 0,01 0,005 0,001 0,0001												

Kollokvium savollari:

1. Elektrolitik dissotsilanishning asosiy sabablari nimada ?

2. Dissotsilanishning qanday mexanizmlarini bilasiz ?
3. Arrenius nazariyasini tushuntiring ?
4. Debay-Gyukkel nazariyasi qanday elektrolitlar uchun ishlab chiqilgan?
5. Dissotsilanish darajasini aniqlash usullari.
6. Kislota-asos nazariyalari haqida nimalarni bilasiz
7. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiyaga qanday bog'liq ?
8. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiyaga qanday bog'liq ?
9. Ionlarning harakatchanligi tushunchasini izohlang.
10. Ostvaldning suyultirish qonuni.
11. Kolraush qonuni.

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. H.I. Akbarov, R.S. Tillaev. "Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar" (ruscha nashrdan tarjima). Toshkent: "O'zbekiston", 1998, 48-66 b.
2. N.K. Vorobev. «Praktikum po fizicheskoy ximii». M.: "Visshaya shkola", 1986, 123-136 b.
3. Citfford E. Dikte Physical Chemistri a modern information, Teylor and Francis Grup. LLC, 2012, 452 p.
4. S.V. Gorbachev. "Praktikum po fizicheskoy ximii". M.: "Visshaya shkola", 1966, 129-163 b.
5. Eshmamatova N.B. Tarkibida N, P, S tutgan birikmalar asosidagi oligomer korroziya ingibitorlarining sintezi va fizik–kimyoviy xossalari. Doktorlik dissertatsiyasi, 2016 yil.

2-Laboratoriya mashg'uloti.

Kompensatsiyalash usulida elektrokimyoviy zanjirlarning elektr yurituvchi kuchini o'lchash

Ishning maqsadi:

Yakobi-Daniel elementining EYuK ni aniqlash;

Mis va rux elektrodlarining elektrod potentsiallarini aniqlash;

Bufer eritmaning vodorod kysratkichini aniqlash.

Usulning mohiyati: Galvanik elementning EYuK termodinamik kattalik bo'lganligi sababli uni zanjirda elektr toki yo'q bo'lganda o'lchash kerak. Amaliyotda muvozanat holatini sezilarli siljitmaydigan darajadagi kichik toklar bulgan sharoitlarda o'lchovlar o'tkaziladi. Kompensatsiyalash usulida bunday toklar galvanometr (nol asbob) ning sezgirligi bilan belgilanadi. Kompensatsiyalash nuqtasida tashqi kuchlanish galvanik elementning o'lchanayotgan kuchlanishini kompensatsiyalaydi va zanjirda tok bo'lmaydi.

Hisoblash formulalari:

Yakobi-Daniel elementining EYuK ni quyidagi tenglamalardan hisoblanadi:

$$E_{\text{naz}} = \pi_{\text{Cu}}^0 - \pi_{\text{Zn}}^0 \quad (1)$$

$$E_{\text{xisob}} = \pi_{\text{Su}(\text{ylch.})} - \pi_{\text{Zn}(\text{ylch.})} \quad (2)$$

$$E_{\text{taj}} = \pi_{\text{Su}} - \pi_{\text{Zn}} \quad (3)$$

$$\Delta E_1 = E_{\text{taj}} - E_{\text{naz}} \quad (4)$$

$$\Delta E_2 = E_{\text{taj}} - E_{\text{xisob}} \quad (5)$$

Muvozanat konstantasini topish tenglamalari:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = -zFE^0 \quad (7)$$

$$\lg K_a = zFE_{\text{taj}}/2,303RT \quad (8)$$

Elektrod potentsiallarini aniqlash tenglamalari:

$$E_{\text{taj}} = \pi_{\text{Su}} - \pi_{\text{n.k.e.}} \quad (9)$$

$$\pi_{\text{Su}} = E_{\text{taj}} + \pi_{\text{n.k.e.}} \quad (10)$$

$$E_{\text{taj}} = \pi_{\text{n.k.e.}} + \pi_{\text{Zn}} \quad (11)$$

$$\pi_{\text{Zn}} = \pi_{\text{n.k.e.}} - E_{\text{taj}} \quad (12)$$

Bufer eritmaning pH ni Nernst tenglamasidan hisoblanadi:

$$E_{\text{taj}} = \pi_{\text{x.g.}}^0 + 0,0591 \lg a_{\text{N}^+} - \pi_{\text{H.K.Э.}}^0 \quad (13)$$

$$E_{\text{maj}} = E_{\text{naz}} + 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{naz}} - 0,0591 \text{pH} \quad (14)$$

$$\text{bu erda } E_{\text{naz}} = \pi_{\text{x.э.}}^0 - \pi_{\text{H.K.Э.}}^0; \quad \lg a_{\text{H}^+} = \frac{E_{\text{maj}} - E_{\text{naz}}}{0,0591} \quad (15)$$

$$\text{pH}_{\text{xuc.}} = \frac{E_{\text{naz}} - E_{\text{maj}}}{0,0591} \quad (16),$$

bu erda $T=298 \text{ K}$ da $2,303RT/F=0,0591$.

Galvanik elementlarning EYuK va elektrod potentsiallarining nazariy qiymatlari:

$$E_{\text{ya-d}}=1,10 \text{ V}; \quad E_{\text{n}}=1,0183 \text{ B}; \quad \pi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}=0,521 \text{ B};$$

$$\pi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}=0,337 \text{ B}; \quad \pi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}=-0,763 \text{ B}; \quad \pi_{\text{x.э.}}^0=0,699 \text{ V};$$

$$\pi_{\text{n.k.e.}}=0,2415 \text{ V (to'yingan eritma)}; \quad \pi_{\text{n.k.e.}}=0,2812 \text{ V (1,0 M eritma)};$$

$$\pi_{\text{n.k.e.}}=0,3341 \text{ V (0,1 M eritma)}.$$

Ishning bajarilishi:

Yakobi-Daniel elementining EYuK ni aniqlash tartibi o'quv qo'llanmada amaliy mashg'ulotlarga bag'ishlangan darslikda batafsil bayon etilgan.

(1)-(5) tenglamalardan Yakobi-Daniel elementining EYuK hisoblangandan so'ng (6)-(8) tenglamalardan galvanik elementdagi termodinamik muvozanat konstantasi hisoblanadi va jarayonning kimyoviy qaytar yoki qaytmasligi haqida fikr yuritiladi (1-jadval).

Alohida elektrodning potentsialini aniqlash uchun solishtirish elektrodi (vodorod, kalomel, kumush xlorid yoki boshqa qutblanmaydigan standart elektrod) va o'rganilayotgan elektroddan iborat galvanik element tuziladi (1-jadval) va (9)- (12) tenglamalardan elektrodning potentsiali hisoblanadi. Bufer eritmaning pH ini aniqlayotganda standart elektrodlardan iborat (xingidron va kalomel) zanjir tuziladi va ushbu galvanik elementning EYuK E_{taj} o'lchanadi (1-jadval). Sungra zanjir EYuK ning nazariy qiymati E_{naz} ni bilgan holda bufer eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi pH_{xis} (13)-(16) tenglamalardan hisoblanadi. Bufer eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasini tajribada pH_{taj} yamam pH -metrdan foydalanib o'lchanadi va olingan natijalar solishtiriladi.

Yakobi-Daniel elementining EYuK va termodinamik muvozanat konstantasi, alohida elektrodning potentsiallari va bufer eritmaning vodorod ko'rsatkichi.

Element zanjiri	E_{tajrib}	E_{hisob}	E_{nazar}	$\Delta E_1 = E_{\text{tajrib}} - E_{\text{nazar}}$	$\Delta E_2 = E_{\text{hisob}} - E_{\text{nazar}}$	$\lg K_{\alpha}$	K_{α}	$\pi_{\text{Cu tajrib}}$	$\pi_{\text{Zn tajrib}}$	E_{Cu}^0	E_{Zn}^0	pH	
												hisob	tajriba
$(+)\text{Cu}/\text{CuSO}_4//\text{ZnSO}_4/\text{Zn}^{(-)}$ $(+)\text{Cu}/\text{CuSO}_4//\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^{(-)}$ $(+)\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2//\text{KCl}/\text{ZnSO}_4/\text{Zn}^{(-)}$ $(+)\text{Pt}/[\text{H}^+]_{\text{kg.}}//\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^{(-)}$													

Tajribalarning yakunida o'lchashlarning xatoliklari baholanadi.

Kollokvium savollari:

1. Elektrodlar qanday tasniflanadi
2. Standart elektrodlar tushunchasi
3. Veston elementini tushuntiring
4. Galvanik element nima
5. Elektr yurituvchi kuch nima
6. Nernst tenglamasi
7. Standart elektrodga qo'yiladigan talablar
8. Konsentratsion zanjirlar
9. Vodorod elektrodi
10. Kalomel elektrodi.

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. H.I. Akbarov. "Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. Elektrokimyo", o'quv qo'llanma. Toshkent: O'zR OO'MTV, 1991, 3-20 b.
2. B.B. Damaskin. "Praktikum po elektroximii". M.: "Visshaya shkola", 1991, 107-123 b.
3. Anatol Malijevsky Physical Chemistry in brief, Institute of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.
4. A.Ya. Shatalov, I.K. Marshakov. "Praktikum po fizicheskoy ximii". M.: "Visshaya shkola", 1975, 94-116 b.
5. N.B. Eshmamatova "Tarkibida N, P, S tutgan birikmalar asosidagi oligomer korroziya ingibitorlarining sintezi va fizik-kimyoviy xossalari" Doktorlik dissertatsiyasi, 2016 yil.

3-Laboratoriya mashg'uloti.

Kolloid eritmalarini olinishi va ularni tozalash usullari

1. Disperslash usuli. Disperslash usulida qattiq jism stabilizator bilan birga kukun qilib maydalanadi yoki elektr, ultratovush ta'sirida suyuqlik ichida kukunga aylantiriladi. Qattiq jismni kolloid zarrachalar o'lchamida maydalash uchun kolloid tegirmon, vibrotegirmonlar, biserli maydalovchi qurilmalar ishlatiladi.

2. Kondensatsiya usuli. Kondensatsiya jarayoni ikki xil bo'ladi: fizikaviy va kimyoviy kondensatsiya.

Fizikaviy kondensatsiya dispersion muxitga qattiq, jism bug'ining yuborish usulidir. Bu usul bilan simob, selen, oltingugurt, fosfor zollari olinadi.

Kimyoviy kondensatsiya kimyoviy reaksiyalar natijasida qiyin eruvchan birikmalar hosil bo'lishiga asoslanadi.

Ularga: 1) qaytarilish, 2) oksidlanish, 3) almashinish, 4) gidroliz va boshqa usullar kiradi.

3. Peptizatsiya usuli. Zolning koagulyasiya maxsulotini qaytadan kolloid eritma holatiga o'tkazish peptizatsiya deyiladi. Uni amalga oshirish uchun kolloid cho'kmasiga biror elektrolit qo'shib, erituvchi bilan almashtiriladi, bunday elektrolitlar peptizatorlar deyiladi. Peptizator sifatida elektrolitlar va ba'zi sirt-aktiv moddalar ishlatiladi. Peptizatsiya tezligiga peptizatorning ximiyaviy xossasi, konsentratsiyasi, cho'kmaning holati va uning miqdori, temperatura, pH, ultratovush va boshqa omillar ta'sir qiladi. Peptizatsiya jarayoni ikki xil bo'ladi. Bevosita peptizatsiya va bilvosita peptizatsiya. Agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning o'zi yutilib kolloid eritma hosil qilsa, bevosita peptizatsiya deyiladi. Agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning o'zi yutilmay, balki uning eruvchi modda bilan hosil qilgan maxsulotlari yutilsa bilvosita peptizatsiya deyiladi.

Ishning maqsadi: Berlin lauzeri zolini o'rin almashinish, peptizatsiya usuli bilan olish va olingan zolni dializ usuli bilan tozalash.

Ishning bajarilishi:

1-ish. Erituvchini almashlash yo'li bilan kanifol gidrolizini olish.

Bir gramm kafinolning 25 ml etil spirtidagi eritmasi tayyorlanadi. Kafinolning bu eritmasini oz-ozdan miqdorda aralashtirib turilgan holda 600 ml distillangan suvga qushiladi. Olingan gidroloz suv bilan ho'llangan filtr qog'ozi orqali filtrlanadi va dializga qo'yiladi. Dializ vaqtida kolloid eritma har xil aralashmalardan tozalanadi. Xuddi shu usulda parafin gidrozoli ham olinadi.

2-ish. Veymarn usulida oltingugurt gidrolizini olish.

Oltingugurtning etil spirtidagi to'yingan eritmasi oltingugurtning spirtida uzoq vaqt ishqalash –ezish yo'li bilan to'yintirib olinadi. Erimay qolgan oltingugurt spirt bilan ho'llangan filtr qog'ozi orqali fitrlab olinadi, 25 ml eritma oz-oz miqdorda yoki tomchilab 100 ml distillangan suvga qo'shiladi. Oq-sut rangli tovlanuvchan oltingugurt gidrozoli hosil bo'ladi. Gidrozol spirtidan orqali tozalanadi.

3-ish. Qaytarilish usuli bilan kumush gidrozolini olish.

a) 5ml 1% li kumush nitrat eritmasiga 0,01% li ammiak eritmasidan tomchilatib qo'shib boriladi va uni hosil bo'layotgan cho'kma yo'qolib

ketguncha qo'shiladi. Eritmani distillangan suv bilan 100 ml gacha suyultirib, 0,5 yoki undan sal ko'proq yangi tayyorlangan 0,5% li tannin eritmasidan qo'shiladi va qaynaguncha qizdiriladi.

b) Kumush gidrozolini bir necha boshqa sharoitlarda ham olish mumkin: 100ml distillangan suv 1ml 0,1 n. Kumush nitrat eritmasidan 1-2 tomchi 1% li kaliy karbonat eritmasidan va 2-3 tomchi yangi tayyorlangan itannin eritmasidan qo'shiladi. Eritma kuchsiz qizdiriladi va hosil bo'lgan zol dializga qo'yiladi. Zolning reaksiya tenglamasini va mitsella tuzilishini yozing.

4-ish. Kaliy permanganatni qaytarilishi yo'li bilan marganets IV oksid gidrozolini olish.

500 ml 0,1 n kaliy permanganat eritmasiga shisha tayoqcha bilan to'xtovsiz aralashtirgan holda tomchilatib 1% li vodorod peroksidi yoki natriy giposulfiti qo'shiladi. Bu jarayon toki hosil qilingan gidrozoldan shisha tayoqcha bilan bir tomchi olib filtr qog'oziga tomizilganda uni qizg'ish rangga bo'yamaguncha davom ettiriladi. Hosil bo'lgan gidrozolni suv bilan uch marta suyultirib dializga qo'yiladi. Bu zolni zarrachasi manfiy zaryadga ega.

Marganets marganets IV oksidi zolini hosil bo'lish reaksiyasini va mitsella tuzilishini yozing

5- ish. O'rin almashinish reaksiyasi orqali kumush yodid zolini olish.

10 ml 0,02 n Kl eritmasiga 1ml 0,01 n AgNO_3 qo'shib chayqatiladi. Zarrachasi manfiy zaryadli sarg'ish loyqa holdagi zol hosil bo'ladi. Olingan zol dializga qo'yiladi.

Kumush yodid zolining reaksiya tenglamasini va kalsiy yod hamda kumush nitrat elektrolitlari ortiqcha olingandagi mitsella tuzilishini yozing.

6-ish. Berlin lazur zolini olish.

400 ml distillangan suvga 4ml 1% li $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasidan qo'shiladi va tomchilatib yangi tayyorlangan 2% li FeCl_3 eritmasidan qo'shiladi. Darhol berlin lazuri zoli hosil buladi. Zolni filtrlab so'ngra dializga quyiladi. Berlin berlin lazuri zolining olinish reaksiyasini va mitsella tuzilishini yozing.

7-ish. Gidroliz usulida temir III gidroliz zolini olish. Krekke usuli.

Silindrik kolbada 85 ml distillangan suv qaynatiladi. Kolbani setka ustidan olmasdan turib (faqat yonib turgan gorelka olib quyiladi), suv ustiga 15ml 2% li temir III xlorid eritmasi tomchilatib qushiladi. Bir necha daqiqa qaynatilgandan so'ng gidroliz jarayoni natijasida qizil qo'ng'ir tusli temir III gidroksid zoli hosil buladi. Eritma sovishi natijasida gidroliz reaksiyasi qisman teskari tomonga ketadi. Shuning uchun hosil bo'lgan gidrozolni issiq vaqtida dializga quyish tavsiya etiladi. Temir III gidroksid zolini olinish va mitsella tuzilishini yozing.

8-ish. Grem usulida temir III gidroliz zolini olish.

1 n FeCl_3 eritmasi ustiga beto'xtov aralashtirgan holda $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ n konsentrlangan eritmasidan (2 n eritma) toki hosil bo'lgan cho'kma butunlay erib ketguncha qadar tomchilab qo'shiladi. Hosil bo'lgan zolni tozalash uchun dializga qo'yiladi. Zolning hosil bo'lish reaksiyasini va mitsella tuzilishini yozish.

9- ish. Mishyak sulfid zolini olish.

300 ml hajmli kolbaga 50ml distillangan suv solinadi. U orqali asta sekin vodorod sulfid gazi o'tqaziladi va bir vaqtda 150ml sovutilgan mishyak kislotasining suvdvigi to'yingan eritmasi ingichka byuretkaga orqali tomchilatib qo'shiladi va ralashtiriladi. Hosil bo'lgan sariq tusli tovlanuvchan mishyak sulfid zoli dializga qo'yiladi. Zolning reaksiya tenglamasini va mitsella tuzilishini yozing

10-ish. Peptizatsiya usulida vanadiy V oksidi zolini olish.

1-2 gr ammoniy metavanadatni chinni hovonchada 5ml konsentrlangan xlorid kislota bilan aralashtiriladi. Hosil bo'lgan vanadiy V oksid cho'kmasi oddiy filtr qog'ozi orqali toki quyuq qo'ng'ir tusli vanadiy V oksid kolloid eritmasi o'tguncha yuviladi. Zolda vanadiy V oksidining miqdorini mo'loq qilib olish uchun filtdan cho'kmani stakanga distillangan suv bilan yuvib tushiriladi, ma'lum vaqtdan so'ng u erda qo'ng'ir tusli yuqori dispersli, manfiy zaryadli zol hosil bo'ladi. U zol qizdirilsa disperslik darajasi ortadi hamda o'z rangini bir oz o'zgartiradi. Zolning tarkibida xlor va ammoniy ionlarni aralashmasi bo'ladi, ularni esa dializ yoki ultrafiltrlash yo'li bilan yo'qotish mumkin. Vanadiy V oksid zolini hosil bo'lish tenglamasini va mitsella tuzilishini yozing.

11-ish. Peptizatsiya usuli bilan berlin lazuri zolini olish.

10-15 ml 20% li sariq qon tuzi $K_4Fe(CN)_6$ eritmasiga, to'yingan temir xlorid eritmasidan 2-3 tomchi qushiladi. Quyuq ko'k rangli berlin lazuri cho'kmaga tushadi, u esa tezlikda gel holatiga otadi. Gel ustidagi suyuqlik ohistalik bilan quyib tashlanadi. Agar oz miqdorda shunday geldan shissha tayoqcha yordamida distillangan suvli stakanga o'tkazilsa, gel quyuq rangli berlin lazur zoli holatida peptidlanadi. Bunday zolning zarrachasi manfiy zaryadlangan bo'ladi. Reaksiya tenglamasi va mitsella tuzilishini yozing.

Kollokvium savollari:

1. Kolloid zarrachaning tuzilishi qanday?
2. Liofob va liofil dispers sistemalar misollar keltiring?
3. Dag'al dispers sistemalar misollar keltiring?
4. Dispers sistemalar dispersion muxitning agregat holatiga qarab qanday tasniflanadi?
5. Kolloid sistemalarni olishning qanday usullarini bilasiz?
6. Peptizatsiya qanday usul. Misollar keltiring?
7. Kolloid eritmalarini qanday tozalash usullari bor?
8. Kondensatsiya usuli?
9. Peptizatsiya usuli?
10. Disperslash usuli?

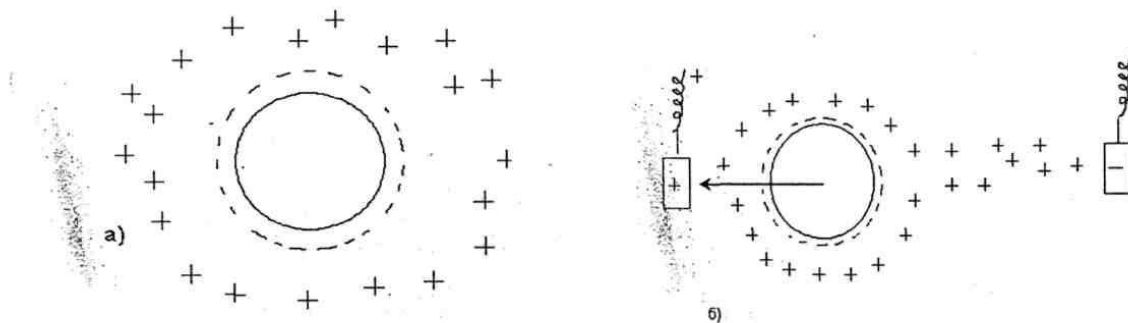
Foydalanilgan adabiyotlar:

1. Terence Cosgrove. Colloid Science: Principles, Methods and Applications. Blackwell. 2005.
2. Voyuskiy S.S. "Kurs kolloidnoy ximii". Moskva: "Ximiya", 1976.
3. Axmedov K.S., Rahimov H.R. "Kolloid ximiya". Toshkent: "O'qituvchi", 1992.

4-Laboratoriya mashgʻuloti

Elektroforez

Dispers fazaning dispers muxitga nisbatan siljishi elektroforez deb ataladi. Zarrachalar ishorasiga qarab katod yoki anod tomon harakat qiladi. Buning natijasida zollarning zaryadi aniklanadi (1-rasm).



1- rasm. Elektroforez sxemasi:

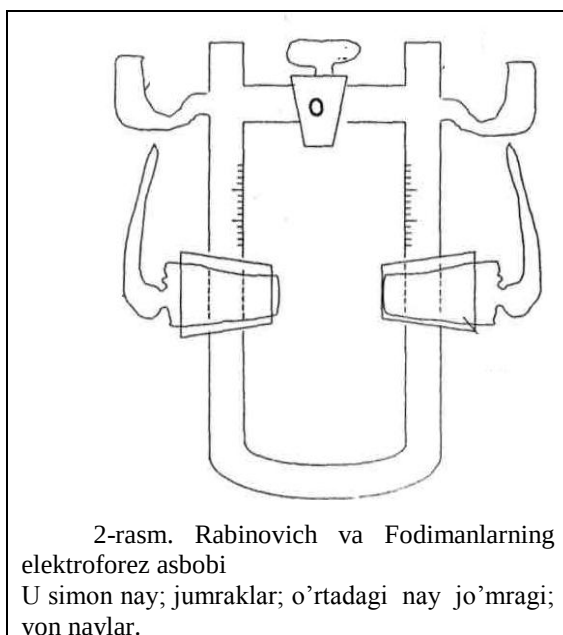
- a) — eritmadagi kolloid zarracha, elektr maydoni yoʻq boʻlganda,
b) — elektr maydonidagi kolloid zarracha.

Elektr maydonida zarrachaning potensial gradientining harakat tezligini oʻlchash bilan zarrachaning elektroforezdagi harakatchanligini hisoblash mumkin. 1 v/sm potensial gradientda 1 sek zarrachaning bosib oʻtgan masofasiga shu zarrachaning elektroforetik harakatchanligi (U) deyiladi. Buni quyidagicha ifodalash mumkin: $U = h/t$ Bu erda h —zarracha bosib oʻtgan masofa, sm.

t —vaqt, sekund. $H = E/l$ tashqi elektrik maydonning gradient potentsiali.

E —potensial farq, volt, l —elektrodlar orasidagi masofa, sm. Gelmgols-Smoluxovskiy tenglamasi boʻyicha elektroforetik harakatchanlikning ξ -potensialga toʻgʻri, eritmaning yopishqoqlik koeffitsientiga teskari proporsionaldir.

$U = -\frac{\epsilon \xi}{4\pi\eta}$ (sm/sek) / (v/sm). ϵ —dielektrik doimiylik. Bu tenglamadan ξ -potensialni topish mumkin: $\xi = 4\pi\eta U / \epsilon$ 20 °C muhitda elektroforez kuzatilsa, u holda $\eta = 0,01$;



2-rasm. Rabinovich va Fodimanlarning elektroforez asbobi
 U simon nay; jumraklar; oʻrtadagi nay joʻmrangi; yon naylar.

Ishdan maqsad: Kolloid zarrachaning zaryadini ishorasini aniqlash:

Ishning bajarilishi: Zarrachalarni zaryadini aniqlash metodikasi zarrachalarni zaryadini Rabinovich va Fodimanlar taklif etgan asbobda aniqlash mumkin (2-rasm). Hidrozol M holatdagi shisha nayning pastki qismiga shunday qo'yiladiki uning sathi kranlarning ustki qismigacha bo'lishi kerak. Kranlar yopilib asbobni yuqori, qismi distillangan suv so'ngra yon suyuqlik bilan chayiladi. Kranlar ochilib asbob yon suyuqligi bilan to'ldiriladi, joyiga o'rnatiladi, asbobni yonidagi naychaga agar+agarlik ko'prik o'rnatib yuqori voltda vmpriyamitel elektrodi bilan birlashtiradi va kranlar berkitiladi. Asbob tok manbaiga ulanadi. Sekin asta kolloid eritma bilan yon suyuqlikni biriktiruvchi kranlar ochiladi, sekundomer ishga solinadi va zol-yon suyuqlik ajratuvchi chegarada aralashishini kuzatiladi. Ajratuvchi chegara aniq bo'lishi kerak. Kuzatishni asbobdagi o'lchov chiziqlar orqali yoki gorizontal mikroskop yordamida olib borish mumkin. Yon suyuqlik sifatida ultrafiltrat yoki Rn qiymati mos keladigan elektr o'tkazuvchanligi gidrozol elektr o'tkazuvchanligiga teng elektrolit eritmaları olinadi. Bu vaqtda elektrolit gidrozol turg'unligini o'zgartirmasligi kerak. Ish vaqtida asbobga ehtiyot bo'lish kerak ayniqsa kranlarga, ular tushib ketmasin. Agar kranlarni buralishi katta bo'lsa ularni chiqarib olib asbob hamda zol ifloslanmasligi uchun kran teshiklaridan sal nari joylarni ozgina vazilin bilan moylash kerak.

Tajribalar soni	Kuzatuv vaqti t, sek	Zarrachani yurib o'tgan yo'li, l	Kuchlanish E. v.	Gradient potensial U v/sm.	ξ-potensial volt yoki millivolt

Kollokvium savollari:

1. Kolloid zarrachada zaryad xosil bo'lishi nimaga bog'liq ? Misollar bilan tushuntiring?
2. Termodinamik potensial va dzeta potensial qanday xosil bo'ladi ?
3. Elektroosmos va elektroforez usullari?
4. Gidrofob zollarning koagullanishini tushuntiring?
5. Qo'sh elektr qavatning xosil bo'lish nazariyalari?
6. Elektroforez
7. Gui – Chepmen nazariyasi elektrokinetik xodisalar?
8. Shtern nazariyasi bo'yicha qo'sh elektr qavatning tuzilishi?
9. Elektroosmos
10. Qo'sh elektr qavat.

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. H.I. Akbarov. "Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. Elektrokimyo". o'quv qo'llanma. Toshkent: O'zR OO'MTV, 1991, 3-20 b.
2. B.B. Damaskin. "Praktikum po elektroximii". M.: "Visshaya shkola", 1991, 107-123 b.
3. Anatol Malijevsky Physical Chemistry in brief, Institute of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.

4. A. Ya. Shatalov, I.K. Marshakov. "Praktikum po fizicheskoy ximii". M.: "Visshaya shkola", 1975, 94-116 b.

5-Laboratoriya mashg'uloti

Kolloid sistemalarning agregativ barqarorligi

Ishdan maqsad: Zollarning koagullanish ostonasini Shulze-Gardi qoidasiga binoan topish

- 1- Ish uchun zarur buyumlar:** Tekshiriladigan zol, 25 ml byuretk, 2 ta 5 ml pipetka, elektrolitlarni suyultirish uchun 50 ml kolba, shtativ. Koagullanish uchun ishlatiladigan elektrolitlar.

Ishni bajarish tartibi:

1. Musbat zollar uchun KCl, K₂SO₄, K₃PO₄, K₄[Fe(CN)₆]
2. Manfiy zollar uchun KCl, BaCl₂, AlCl₃, SnCl₄

Har bir elektrolit uchun koagullanish ostonasi topiladi. Buning uchun elektrolitning qo'yidagi konsentratsiyali eritmaları tayyorlanadi: 0,1; 0,01; 0,001, 0,0001 va 0,00001 mol/l. Bu eritmaları tayyorlash uchun probirkaga 1 mol eritmadan 1 ml olib 9 ml suv qo'yib aralashtiriladi. So'ngra 1 ml shu eritmadan olib 9 ml suv qo'yiladi va h.k. Keyingi suyultirishlar ham shunday bo'ladi.

Tajriba o'tkazish uchun qo'yidagi jadvaldan foydalaniladi.

1-jadval

Zol miqdori, ml	Suv miqdori, ml	Elektrolit miqdori, ml	Koagullanish ostonasini aniqlash
3	3	-	Kontrol
3	-	3	+
3	2,5	0,5	-
3	1	2	+
3	2	1	+
3	2,5	0,5	Koagullanish ostonasi

Har xil elektrolitlar ta'sirida musbat va manfiy zollarni koagullanish ostonasi jadvaldagi kabi aniqlanadi. Zollarning koagullanish ostonasini mmol/l da ifodalash uchun qo'yidagi tenglamadan foydalaniladi: $\gamma = C \cdot v / \omega \cdot 1000$ mmol/l bunda: S-elektrolitning molyar konsentratsiyasi, v-zolni koagullanishi uchun ketgan elektrolitning eng kam miqdori, ω -zolning hajmi, ml.

So'ngra tajribada olingan ma'lumotlarga ko'ra tarkibida turli valentli ion koagulatorlar bo'lgan 3 ta elektrolit uchun koagullanish ostonasining qiymatini uning eng kichik qiymatiga bo'linadi:

$$\gamma_1 / \gamma_1 \div \gamma_2 / \gamma_1 \div \gamma_3 / \gamma_1$$

2 – ish. Koagullanish zonasini aniqlash

Zollarning koagullanish ostonasini faqat elektrolitlar ta'sirida emas, balki NFM, FEK asboblari yordamida ham aniqlash mumkin. Bunga sabab koagullangan zol yorug'likni koagullanmagan zolga nisbatan ko'p tarqatadi.

Bunda xiralik τ va optik zichlik D quyidagicha bog'langan bo'ladi: $\tau=2,3 D/l$ bunda l – muxit qatlamining qalinligi.

Ishdan maqsad: liofob zolning barqarorligiga qarab unga ko'p valentli elektrolitlarning ta'sirini tekshirish va zolning qayta zaryadlanishini kuzatish.

Ish uchun kerakli buyumlar: tekshiriladigan zol AgJ , optik zichligini o'lchash uchun NFM, FEK asbobi va 17 va 25 ml konussimon kolba, $4 \cdot 10^{-4}$ m. KJ eritmasi, $1 \cdot 10^{-4}$ m. $AgNO_3$ eritmasi va yana $2,1 \cdot 10^{-4}$, $2,1 \cdot 10^{-3}$ va $2,1 \cdot 10^{-2}$ m $Al(NO_3)_3$ eritmasi, 3 ta 1 ml-li pipetka.

Ishni bajarish tartibi: Tekshiriladigan eritmalar tayyorlanadi. (jadvalga ma'lumotlar yo'ziladi, ya'ni aralashmaning optik zichligi va AgJ zolining xiraligini o'zgarishi). Kolbalarining xar biriga 10 ml $AgNO_3$ va 10 ml AgJ qo'shiladi, xamda kerakli miqdorda H_2O va $Al(NO_3)_3$ eritmasi quyilib aralashtiriladi. Kolbadagi eritmalarining umumiy hajmi 21 ml bo'lishi kerak.

O'n daqiqadan so'ng $Al(NO_3)_3$ miqdori kam bo'lgan aralashmadan boshlab kyuvetaga solinadi va elektrokallorimetr yordamida asbobning zangori svetofiltridan foydalanib, uning optik zichligi topiladi. Olingan optik zichlik asosida xiralik xisoblanadi va τ_0 ning koagullovluchi ion konsentratsiyasi $IgC Al^{3+}$ ga bog'liqlik egrisi chizildi va uning asosida barqaror va beqarorlik zonolari aniqlanadi.

3 – ish. O'zaro koagullanish.

Zarrachalarni har xil zaryadga ega bo'lgan ikki zolni aralashtirish natijasida ham koagullanish hodisasini kuzatish mumkin. Buning uchun optik yoki vizual usullardan foydalanish mumkin.

Ishdan maqsad: To'liq o'zaro koagullanishni kuzatishda zollarning (hajmiy) nisbatlarini aniqlash.

Ish uchun kerakli buyumlar: Krekke usuli bilan olingan temir gidroksid zoli, MnO_2 zoli (zollar 1 n $KMnO_4$ va 1% li H_2O_2 eritmaları ta'sirida olingan va uch marta suyultirilgan bo'lishi kerak), 10 ta probirka, 10 ml 2 ta pipetka.

Ishni bajarish tartibi: Zollarni probirkalarda aralashtirish tartibi 2- jadvalda ko'rsatilgan.

2-jadval

$Fe(OH)_3$ va MnO_2 zollarini aralashtirish tartibi va natijasi

№ Probirkalar	$Fe(OH)_3$ zoli ml	MnO_2 zoli ml	Aralashtirish natijalari	Optik zichlik
1	9,9	0,1	O'zgarishsiz ozgina loyqa va h.k.	
2	9,7	0,3		
3	9,5	0,5		
4	9,0	1,0		
5	7,0	3,0		
6	5,0	5,0		
7	3,0	7,0		
8	1,0	9,0		
9	0,5	9,5		
10	0,2	9,8		

Natijalarni 10-12 daqiqadan keyin aniqlash mumkin.

4 – ish. Koagullash va flokullash yordami bilan suvlarni tozalash

Sanoat va tabiiy loyqa suvlarni tozalash jarayonida yuqori molekulali suvda eruvchan birikmalarning eritmalaridan foydalaniladi.

Ishdan maqsad: tabiiy loyqa suvlarning zarrachalarini cho‘kish tezligini $Al_2(SO_4)_3$, (suvda eruvchi polimerlar: fumar va malein kislotalarining akrilamid bilan hosil qilgan sopolimerlari), FAA yoki MAA flokulantlar ishtirokida tinish darajasini aniqlash.

Ish uchun zarur buyumlar: 0,5 l loyqa suv, 25 ml 12 ta slindr, 2 ml pipetka, sekundomer, FEK.

Ishni bajarish: 6 ta slindrga Keless bentonitining 0,5 % li loyqa suvidan 20 ml solinadi va ko‘rsatilgan miqdorda $Al_2(SO_4)_3$ eritmasidan solinib, besh marta slindrlarni u yoq va bu yoqqa chayqatiladi. Ma’lum vaqtdan keyin cho‘kmaning hajmi aniqlanadi. Xuddi shunday tajribani flokulantlar FAA va MAA ishtirokida olib boriladi. Olingan natijalar asosida cho‘kish hajmini vaqtga bog‘liqlik egrisi chiziladi. $\theta = \frac{V}{V_0}$ cho‘kma hajmi ml., τ – vaqt.

Loyqa suvning tinish darajasini aniqlash uchun 0,5 soat tinib turgan va uning 10 sm chuqurligidan olingan suvning optik zichligi FEK asbobida aniqlanadi. Olingan natijalar asosida $D=f(s)$ egrisi chiziladi. D – optik zichlik, S – qo‘shilayotgan elektrolit yoki flokulyant konsentratsiyasi.

Kollokvium savollari:

1. Agregativ barqarorlik omillari?
2. Koagullanish hodisasi?
3. Shulse-Gardi qoidasi?
4. Elektrolitlar ta’siridagi koagullanish?
5. O‘zaro koagullanish hodisasi?
6. Koagullanishning ahamiyati?
7. Koagullanish zonasini aniqlash
8. liofob zolning barqarorligi
9. Koagullash yordami bilan suvlarni tozalash
10. Flokullash yordami bilan suvlarni tozalash.

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. Starov V.M. Nanoscience: Colloidal and Interfacial. Aspects. 2010.
2. Rahimov H.R. “Fizik va kolloid ximiya”. Toshkent: “O‘rta va oliy maktab”, 1964.
3. Boboev T.M., Rahimov H.R. “Fizik va kolloid kimyo”. Toshkent: “G‘. G‘ulom nashriyoti”, 2004.

6-Laboratoriya mashg‘uloti

Sedimentatsiya

Dispers fazasi zarrachalarining katta-kichikligi oddiy mikroskopda ko‘rinadigan dispers sistemalar mikroeterogen sistemalar deyiladi. Ularga suspenziyalar, emulsiyalar, ko‘piklar, kukunlar va aerezollar kiradi. Mikroeterogen sistemalarning zarrachalari nisbatan tez cho‘kishi mumkin.

Dispers sistemada zarrachalarning butun xajm bo'yicha bir xil tarqalib turishi sedimentatsion yoki kinetik barqarorlik deyiladi. Kinetik barqarorlikda har bir zarracha issiqlik harakati tufayli mustaqil harakatda bo'ladi. Kolloid zarrachalar tabiati qanday bo'lishidan qat'iy nazar, og'irlik kuchi ta'sirida cho'kish sedimentatsiya deyiladi. Sedimentatsiya xodisasini xamma suspenziyalarda xam kuzatish mumkin. Suspenziyalarning cho'kish tezligi dispersion muxitning zichligiga, qovushqoqligiga va dispers faza zarrachalarining zichligiga xamda ularning o'lchamiga bog'liqdir.

Sedimentsion analiz erni tortish kuchi yoki markazdan qochma kuch maydonida dispersik darajasi har xil bo'lgan sistemadagi zarrachalarning cho'kish tezligini o'rganadi. Erni tortish kuchi maydonida shar shaklidagi zarrachalarning xarakatga keltiruvchi kuch R:

$$R = 4/3 \pi r^3 (D - d)g \quad (1)$$

D – zarracha moddasining zichligi, d – dispersion muxit zichligi, g- og'irlik kuchi tezlanishi.

Agar modda zarrachasining zichligi $D > d$ muxit zichligi katta bo'lsa (suspenziya) xarakat pastga qarab, $D < d$ bo'lsa (emulsiya) yuqoriga qarab bo'ladi.

Zarrachaning cho'kish tezligiga ishqalanish kuchi qarshilik qiladi:

$$f = 6\pi\eta r v \quad (2)$$

Bu erda: η - dispersion muxitning qovushqoqligi, r- zarracha zichligi, v- zarrachaning cho'kish tezligi.

Avval zarracha tez xarakat qiladi. Shu bilan birga muxitning qarshiligi ortib boradi va ma'lum tezlikda og'irlik kuchiga tenglashib zarrachalar bir xil tezlikda xarakat qiladi. /1/ va /2/ tenglamalarni tengligidan foydalanib radius r bilan cho'kish tezligi v orasidagi bog'lanish topiladi.

$$R = \frac{4}{3} \pi r^3 (D-d)g = 6\pi\eta r v \quad (3)$$

$$r = \sqrt[3]{9\eta v / 2(D-d) \cdot g} \quad (4)$$

shu sistema uchun η va (D-d) miqdorlari o'zgarmas bo'lgani uchun uni quymdagicha yozish mumkin $r = S\sqrt{v}$

$$\text{bu erda } S = \sqrt[3]{9\eta / 2(D-d) \cdot g} \quad (5)$$

cho'kish tezligi esa $v = H/t$

bu erda: H-idishning suyuqlikka botib turgan qismi, t - vaqt

Bu tenglama bir xil va o'rtacha tezlikda xarakat qiladigan sharsimon zarrachalar uchun qulay.

Oddiy suspenziya va emulsiyalarda katta - kichikligi jixatidan bir-biridan keskin farq qladigan zarrachalar bo'ladi. Sedimentatsiya usulining vazifasi faqat eng yirik yoki eng kichik zarrachalarning xajmini aniqlashdangina iborat bo'lmay, balki dispers sistemalarning to'la granulometrik yoki fraksiyalar tarkibini aniqlashdan iboratdir. Bu usul bilan xar bir fraksiyaning foiz miqdorini aniqlash mumkin.

Ishdan maqsad: Suspenziyani disperslik darajasini aniqlash.

Ishning bajarilishi: Sedimentatsion analiz Figurovskiy asbobida olib boriladi. Bu usul o'zining aniqligi bilan boshqa usullardan farq qilib, kam miqdorda dispers

fazaga va sekin cho'kadigan zarrachalarga ega bo'lgan suspenziyalar uchun qo'llaniladi.

Sedimentatsiya turli usullar bilan amalga oshiriladi:

1. Tinch turgan suyuq ichida zarrachalarning cho'kish tezligi kuzatiladi.
2. Suspenziyani chayqatib xarakatdagi suyuqlik ichida dispers fazani fraksiyalar shaklida ketma-ket cho'ktirish.
3. Xavo oqimi ta'sirida zarrachaning o'lchamlariga qarab bir biridan ajratish.
4. Markazdan qochma kuch maydonida yuqori dispers sistemalarning cho'kish tezligini kuzatish. Bularning ikkisi qulay bo'lib suspenziyaning cho'kish tezligi aniqlanadi.

Yuqoridagilardan ikkinchi usul ko'proq qo'llaniladi. Sedimentatsion analiz Figuravskiy asbobida olib boriladi. Bu usul o'zining aniqligi bilan boshqa usullardan farq qilib, kam miqdorda dispers fazaga va sekin cho'kadigan zarrachalarga ega bo'lgan suspenziyalar uchun qo'llaniladi.

Tajriba vaqtida quyidagilarga e'tibor beriladi:

1. Suspenziyaning xarorati turg'un bo'lishi.
2. Tajriba vaqtida dispersion muxit bug'lanmasligi.
3. Osilgan tarelka tagida mikroskopning ko'rsatishiga xalal beruvchi xavo puffakchalari bo'lmasligi.
4. Cho'kayotgan zarrachalar orasida masofa katta bo'lib, bir zarrachaning cho'kish tezligiga ikkinchi zarracha xalaqit bermasligi.
5. Tajriba olib borilayotgan idish keng bo'lishi kerak.
6. Zarracha xarakati laminar ya'ni parallell bo'lishi kerak. Qovushqoq muhitda xarakat qilayotgan shar shaklidagi zarrachalar uchun laminar harakat $Re = rvd_o/\eta < 1$ da kuzatiladi. Re – Reynolds soni. Agar $Re = r_k vd_o/\eta_t = 1$ bo'lganda sharning kritik radiusi r_k aniqlanadi.
7. Cho'kish tezligi turg'un bo'lishi kerak. Zarrachaning turg'un holat vaqti juda qisqa bo'lib, sedimentatsiya naliz natijasiga ta'sir qiladi.
8. Cho'kish mexanik kuch ta'sirisiz ketishi kerak.

Bu usulning mohiyati shundaki, suspenziya ichiga joylashgan pallachaga t vaqt ichida cho'kkan modda massasi m aniqlanadi. Absissalar o'qiga t ni, ordinatalar o'qiga elkaning deformatsiyalanish miqdorini n qo'yib sedimentatsiya diagrammasi chiziladi.

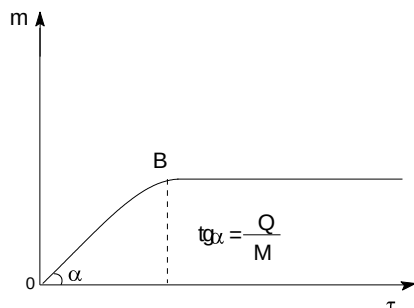
Agar suspenziya bir xil o'lchamli (monodispers) zarrachalardan iborat bo'lsa, bu zarrachalar boshlang'ich vaqtda xajm bo'yicha bir xil tarqaladi va to'g'ri chiziq koordinta boshidan boshlanadi (1-rasm). Burchakni xosil qilgan OB to'g'ri chizig'i suspenziyaning konsentratsiyasiga, zarrachalar miqdoriga, idish bilan suspenziya orasidagi balandlikka bog'liqdir. Cho'kayotgan cho'kmaning miqdori $q < t_0$ vaqtda quyidagicha $q = Qvt / H$

bunda: Q - suspenziyadagi moddaning umumiy miqdori,
 v - cho'kish tezligi,

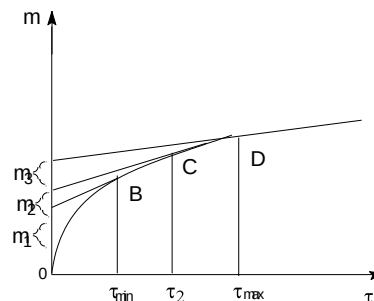
H - idish bilan suyuqlik orasidagi masofa,

t_0 – to'la cho'kish vaqti. To'la cho'kish bo'lishi uchun $q = Q$ va $t = t_0$

vt /H bo'lsa, bundan $t_0=H/v$ yoki $v=H/t$ bo'ladi. To'la cho'kish vaqti t_0 aniq bo'lsa Stoks tenglamasi orqali zarrachalarning o'lchamlarini topish mumkin $r=K\sqrt{H/t_0}$. Agar suspenziya ikki xil o'lchamdagi zarrachalardan iborat bo'lsa, cho'kish grafigi ikki siniq chiziqdan iborat bo'ladi. Demak zarracha o'lchami har xil bo'lsa, grafikda siniq chiziqlar shuncha ko'p bo'ladi. Polidispers sistemalarda siniq chiziqlar ko'p bo'lib, uning ko'rinishi parabola shaklida chiziladi 2-rasm.



1-rasm. Monodispers sistemalarning cho'kish grafigi



2-rasm. Polidispers sistemalarning cho'kish grafigi

Grafikda urinma o'tkazish mumkin bo'lgan nuqtadan urinma o'tkazib ordinata o'qi bilan kesishguncha davom ettiramiz xosil bo'lgan masofalarni $m_1, m_2, m_3...$ belgilab, zarrachalarni vaqt $t_1, t_2, t_3...$ birligida cho'kkan miqdorini aniqlaymiz. Polidispers sistemalarning zarrachalarining o'lchamlariga qarab taqsimlanish grafigi chiziladi. Rasmdagi maksimum aniq o'lchamga ega bo'lgan zarracha va yirik fraksiyaga ega bo'lgan zarrachalarni 100% cho'kish miqdorini ko'rsatadi.

Kollokvium savollari:

1. Mikroeterogen sistemalar nimalar kiradi?
2. Sedimentatsion yoki kinetik barqarorlik nima?
3. Sedimentatsiya hodisasi?
4. Stoks tenglamasi?
5. Sedimentatsiya hodisasi qanday usullar bilan amalga oshiriladi?
6. Zarrachani radiusi bilan cho'kish tezligi orasidagi bog'lanish?
7. Polidispers sistemalarning cho'kish grafigi
8. Monodispers sistemalarning cho'kish grafigi
9. Mikroeterogen sistemalar
10. Sedimentatsiya usulining vazifasi?

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. Starov V.M. Nanoscience: Colloidal and Interfacial. Aspects. 2010.
2. Rahimov H.R. "Fizik va kolloid ximiya". Toshkent: "O'rta va oliy maktab", 1964.
3. Boboev T.M., Rahimov H.R. "Fizik va kolloid kimyo". Toshkent: "G'. G'ulom nashriyoti", 2004.

