

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA
MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
ABU RAYHON BERUNIY NOMLI
TOSHKENT DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI**

Yusupxodjayev A.A., Ziyayeva M.A., Xudoyarov S.R.

**“METALLURGIK
JARAYONLARNING
FIZIK-KIMYOVIY ASOSLARI”
fanidan
ma'ruzalar matni**

Toshkent 2006

“Metallurgik jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslari” fanidan ma’ruzalar matni. Yusupxodjayev A.A., Ziyayeva M.A., Xudoyarov S.R. – Toshkent, ToshDTU, 2006. - 95 b.

Ma’ruzalar matni 5520400 «Metallurgiya» yo’nalishi bo’yicha bakalavrlar tayyorlashda o’qitiladigan «Metallurgik jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslari» fani dasturi asosida tuzilgan va kafedra majlisida tasdiqlangan.

O’quv rejasida ushbu fanga ajratilgan soatlar.

hammasi	114
jami	76
ma’ruza	38
tajriba ishlari	19
amaliy mashg’ulotlar	19
Fan 3-semestrda o’qitiladi.	

«Metallurgiya» kafedrası

Toshkent davlat texnika universiteti ilmiy - uslubiy kengash qaroriga muvofiq nashr qilindi.

Taqrizchilar:

O’zbekiston Milliy

universiteti professori

k.f.d. Xodjayev O.F.

«Metallurgiya» kafedrası

katta o’qituvchisi

t.f.n. Valiyev X.R.

MUQADDIMA

Taqdim etilayotgan ushbu “Metallurgik jarayonlarni fizik-kimyoviy asoslari” fanidan ma’ruzalar matni 19 ta ma’ruzani o’z ichiga olib, ularda moddalarning agregat holatlari haqidagi umumiy tushunchalar, molekulyar-kinetik nazariya, bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o’tishiga ta’sir etuvchi faktorlar, moddalarning gaz, suyuq, va qaynoq holatlarini ifodalash, moddalarning holatlarini o’rganishda asosiy termodinamik tushunchalar, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining ishlatilishi, issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsienti haqida umumiy tushunchalar, entropiya zarrachalarining tartibli va tartibsiz joylashishi bilan entropiya orasidagi bog’lanish, erkin va bog’langan energiya xususidagi ma’lumotlar, termodinamikaning uchunchi qonuni va unga asosan kimyoviy jarayonlarning yo’nalishi, kimyoviy muvozanat holatlari, massalar ta’siri qonuni va muvozanat konstantalari tushunchasi, kimyoviy muvozanatning belgilari va unda Le-Shatelye prinsiplari va bu jarayonni tushuntirishda ammiak sintezi jarayonidan foydalanish, kimyoviy muvozanatga haroratning ta’siri, geterogen sistemalarda bo’ladigan muvozanat holatlari haqida ma’lumotlar yoritilgan.

1-ma'ruza

AGREGAT HOLATLAR HAQIDA MOLEKULYAR-KINETIK NAZARIYA

Tayanch so'zlar

Agregat, molekula, plazma, bosim, harorat, sublimatsiya, kondensatsiya.

Moddalar uch agregat holatda gaz, suyuq va qattiq holatda bo'ladi. Gaz, suyuq va qattiq moddalarning bir-biridan farqi ularning orasidagi masofa va ulardagi molekulalararo ta'sirining tabiati bilan kuchidadir.

Gazlarning molekulalari orasidagi masofasi katta, molekulalarning o'zaro ta'sir kuchi esa kichik bo'ladi. Shuning uchun gazlar katta hajmni egallashga intiladi. Suyuqlik molekulalari orasidagi masofa gazlarnikiga qaraganda ancha kichik, molekulalarning o'zaro ta'sir kuchi esa ancha kattadir. Shu sababli, suyuqliklarning shakli o'zgarsa ham hajmi o'zgarmaydi, chunki molekulalar orasidagi ta'sir kuchi shaklni saqlab turish uchun yetarli emas. O'zgarmas sharoitda qattiq moddalarning hajmi ham o'zgarmas bo'ladi, chunki ularning molekulalari odatda bir-biriga nihoyatda yaqin joylashgan va ularning o'zaro ta'sir kuchi katta bo'ladi.

Demak, moddaning agregat holatini o'zgartirish molekulalar orasidagi masofani va ularning o'zaro ta'sir kuchini (bosim va harorat) o'zgartirish bilan amalga oshiriladi.

Bulardan tashqari moddalar plazma va o'ta qattiq holatda ham bo'ladi. Plazma - bu konsentrlangan gaz bo'lib, bunda bir qism atomlar bitta yoki bir necha elektronini yo'qotib, musbat ionlarga aylanadi. Demak, plazma shunday aralashmaki, erkin elektron musbat

ion va neytron atom yoki molekuladan iborat.

Moddani bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tishiga ta'sir etuvchi omillar

Moddani bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tishiga ta'sir etuvchi omillar bu harorat va bosimdir.

Masalan, suv 0°C dan past haroratda muz holatda (qattiq holat), 0°C - 100°C orasida suyuq holatda, 100°C dan yuqorida bug' holatda (gaz holatda) bo'ladi. Demak, harorat o'zgarishi bilan suvning agregat holati ham o'zgarar ekan.

Moddalarni agregat holatiga bosim ham katta ta'sir ko'rsatadi. Masalan, suv bug'i kuchli bosim bilan siqilsa, u suyuq holatga o'tadi. Ko'pchilik moddalar ma'lum bosimda va ma'lum haroratda bir vaqtning o'zida uchchala holatda ham bo'lishi mumkin. Masalan, 4,579 mm simob ustuni bosimida va $0,0075^{\circ}\text{C}$ haroratda suv gaz (bug') holatda ham, suyuqlik (suv) holatda ham, qattiq (muz) holatda ham bo'ladi.

Lekin ba'zi moddalar sharoit har qancha o'zgartirilsa ham uch agregat holatning biridagina bo'ladi. Masalan, kalsiy karbonat faqat qattiq holatda bo'ladi. Agar u qizdirilsa, hatto ancha yuqori haroratda ham suyuq, gaz holatiga o'tmaydi, agar ancha yuqori haroratda qizdirilsa, parchalanib, kalsiy oksid (CaO) va karbonat angidrid (CO_2) hosil qiladi.

Moddalarni qattiq holatdan suyuq holatga o'tishi suyuqlanish, suyuq holatdan gaz holatga o'tishi bug'lanish deb ataladi. Ba'zi moddalar (masalan, yo'd) suyuq holatga o'tmay turib, qattiq. holatdan to'g'ridan-to'g'ri gaz holatiga o'tadi. Bu hodisa sublimatsiya deyiladi.

Moddalarning gaz holatidan suyuq va qattiq holatga o'tishi

kondensatsiya deyiladi. Shuning uchun moddaning suyuq va qattiq holati uning kondensatlangan holatlari deb ataladi. Moddalar bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tganda issiqlik yutiladi yoki chiqariladi. Masalan. 1 gr muzni 0°Cda 1 gr suvga aylantirish uchun 80 kal issiqlik kerak bo'ladi. Aksincha, 1 gr suv 0°C da muzga aylanganda 80 kal issiqlik chiqadi.

Moddalar suyuq holatdan gaz holatga o'tganda issiqlik yutiladi, gaz holatdan suyuq holatga o'tganda issiqlik chiqariladi. Moddalarning har qaysi holati o'z zarrachalarining bir-biriga nisbatan harakati va o'zaro ta'sir etish shakli bilan farq qiladi. Juda past haroratlarda gaz molekulalardan iborat bo'ladi. Harorat oshishi bilan ma'lum vaqtgacha molekulalar atomlarga dissotsiatsiyalanadi. Qizdirishni davom ettirsak, gaz ionlanishi hosil bo'lib, elektron atomdan uziladi, keyin ichki elektron qobig'lar uziladi. Ionlangan gaz darajasi,

$$\alpha = \frac{n_u}{N}$$

N - umumiy zarralar soni

n_u - ionlar soni

Ionlanish darajasi harorat oshishi bilan, bosim esa kamayishi bilan ortadi.

Savollar.

1. Moddalar nechta agregat holatda bo'ladi?
2. Plazma qanday holat?
3. O'zgarmas sharoitda qattiq moddalarning hajmi qanday bo'ladi?
4. Moddalar agregat holatlarining o'zgarishi qanday amalga oshiriladi?
5. Moddaning agregat holatlarini o'zgartirishga qanday omillar

ta'sir ettiriladi?

6. Moddalarni qattiq holatdan suyuq holatga o'tishi nima deb ataladi?

7. Qattiq holatdan gaz holatga o'tish nima deb ataladi?

8. Kondensatsiya deb nimaga aytiladi?

9. Moddalar bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda qanday hodisa ro'y beradi?

10. Ionlangan gaz darajasi deb nimaga aytiladi?

2 - ma'ruza

MODDALARNING GAZ HOLATI

Tayanch so'zlar

Mexanika, materiya, ideal, sharsimon, ilgarilanma, atmosfera, effuziometriya.

XVIII va XIX asrlarda mexanikaning kuchli taraqqiy qilishi natijasida uning qonunlari asosida materiyaning va shu jumladan, gazlarning fizikaviy xossalarini tushuntirish imkoniyati tug'ildi. Ideal gaz qonunlarini oddiy mexanika asosida tushuntirish natijasida gazlarning kinetik nazariyasi vujudga keldi. Bu nazariyaning asoslarini Bernulli (1738) va Lomonosov (1746) yaratdilar. Klauzius, Maksvell va Kelvinning tadqiqotlari uni mukammal holatga keltirdi.

Oddiy mexanika asosida gazlar kinetik nazariyasining asosiy tenglamasini chiqarish uchun quyidagicha faraz qilish kerak.

1. Har qanday gaz bir-biriga o'xshash, mutlaq elastik va bir-biridan o'z diametriga nisbatan juda katta oraliqda turuvchi sharsimon molekulalardan iborat.

2. Molekulalar o'zaro ta'sir etmaydi, shuning uchun molekulalarning idish devorlari bilan yoki uchrashguncha bosib o'tgan yo'llari to'g'ri chiziqdan iborat.

3. Molekulalar doimo betartib va to'xtovsiz ilgarilanma harakatda bo'ladi.

4. O'zaro va idish devorlariga urilish natijasida molekulalarning tezligi, yo'nalishi va miqdori o'zgarib turadi, ammo ayni gaz uchun umumiy kinetik energiya hamda harakat miqdori o'zgarmaydi. Shuning uchun molekulalarning hajmi hisobga olinmaydi.

Gaz molekulalari, umuman aytganda har xil tezlik bilan harakat qiladi. Lekin har bir haroratda gaz molekulalari ma'lum o'rtacha arifmetik tezlikka ega bo'ladi, bu o'rtacha arifmetik tezlik quyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$U = \frac{U_1 + U_2 + U_3 + \dots + U_n}{n}$$

U – o'rtacha arifmetik tezlik

$U_1, U_2, U_3 \dots U_n$ – har qaysi molekulaning tezligi.

n - molekulalar soni.

Har qanday gazning bosimi, hajmi, harorati bo'ladi. Gazning holatini ifodalovchi bu uch kattalik o'rtasidagi munosabatlar birin - ketin XVII, XVIII va XIX asrlarda aniqlangan.

I – Boyle-Mariott qonuniga muvofiq, o'zgarmas haroratda ma'lum gaz massasaning hajmi uning bosimiga teskari proporsional bo'ladi. Boyle-Mariott qonuni quyidagicha ifodalanadi.

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{P_0}{P_1} \quad \text{yoki} \quad P_0 V_0 = P_1 V_1 \quad \text{yoki} \quad PV = \text{const}$$

Har qanday bosim va har qanday haroratda Boyle-Mariott qonuniga

bo'ysunadigan gaz ideal gaz deyiladi.

II - Sharl–Gey Lyussak qonuniga muvofiq o'zgarmas bosimda olingan ma'lum miqdordagi gaz 1°C qizdirilsa, uning hajmi 0 gradusdagi hajmning $1/273,2$ qismiga qadar ortadi. Hajm bilan ko'rsatsak,

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273,2} t \right) (P = \text{const})$$

Bosim bilan ko'rsatsak,

$$P = P_0 \left(1 + \frac{1}{273,2} t \right) (V = \text{const})$$

Real gazlar Gey Lyussak qonuniga ham to'la bo'ysunmaydi.

Real gazlar sovutilganda, ko'pincha suyuqlikka aylanadi.

Masalan 0 gradus haroratda gazning bosimi P_0 , hajmi V_0 bo'lsin. Bosimni o'zgartirmay, haroratni t° ga oshirsak gazning hajmi Sharl-Gey Lyussak qonuniga binoan

$$V_0 \left(1 + \frac{1}{273,2} t \right) \text{ ga teng bo'ladi.}$$

Endi haroratni o'zgartirmay, bosimni P_0 dan P ga o'zgartiramiz. Bunda gazning hajmi o'zgarib V bo'lib qoladi. Demak, Boyle-Mariott qonuniga muvofiq.

$$PV = P_0 V_0 \left(1 + \frac{1}{273,2} t \right) \text{ yoki}$$

$$PV = \frac{P_0 V_0}{273,2} (273,2 + t) \text{ yoki } \frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{273,2}$$

Bu Klapayron tenglamasi deb ataladi.

Odatda 1 gr molekula gaz uchun yozilgan $P_0 V_0 / 273,2$ qiymat R bilan ifodalanadi R - gazlarning universal konstantasi. Bu holda yuqoridagi tenglama $PV = RT$ shaklida yoziladi.

Bu tenglama Mendeleyev Klapeyron tenglamasi yoki ideal gazning holat tenglamasi deyiladi.

Rning fizik ma'nosi: 1 g molekula gaz 1 g qizdirilganda kengayib, bajaradigan ishidir.

1. Agar hajm litr bilan, bosim atmosfera bilan ifodalansa,

$$R = \frac{P_0 V_0}{273.2} = \frac{1 \times 22.4}{273.2} = 0.08205 \frac{l.atm}{grad.mol}$$

2. Agar hajm ml bilan, bosim mm simob ustuni bilan ifodalansa,

$$R = \frac{P_0 V_0}{273.2} = 22414 ch \frac{760}{273.2} = 62.360 \frac{mm.ml}{grad.mol} \quad \text{bo'ladi.}$$

3. R ni joul bilan hisoblash mumkin

$$1 \text{ at} = 1013250 \text{ dn/sm}^2$$

$$Rl = \frac{P_0 V_0}{273.2} = \frac{1013250 \times 22414}{273.2} = 8,313 \frac{Joul}{grad.mol} = 8,31 \times 10^7 \frac{erg}{grad.mol} \quad (Joul = 10^7 erg)$$

1 kichik kaloriya 4,184 joulga teng bo'lgani uchun

$$R = \frac{8,313}{4,184} = 1,987 \frac{kal}{grad.mol}$$

Metallurgiya sanoatida Mendeleyev - Klapeyron tenglamasi orqali gazning faqat bosimi, harorati, hajmini emas, balki molekulyar massasini ham topish mumkin. Masalan: n mol gaz uchun Mendeleyev-Klapeyron tenglamasi $PV=nRT$ shaklini oladi; n - gazning gramm-molekulyar soni.

$n = q/M = \text{gazning og'irligi} / \text{gazning molekulyar massasi}$; U holda bu tenglama quyidagicha yoziladi.

$$PV = \frac{g}{M} RT$$

Bundan molekulyar massani topsak,

$$M = \frac{gRT}{PV}$$

Gaz bosimini topish uchun atmosfera bosimidan, suv bug'i bosimini ayirib tashlash kerak.

$$M = \frac{gRT}{(B-h)}V;$$

B - atmosfera bosimi;

h - suv bug'ining bosimi.

Biz bilamizki, gazning zichligi d bilan ifodalanadi,

$$d = \frac{mn}{V} \text{ ga teng.}$$

O'zgarmas harorat va o'zgarmas bosimda gaz molekulalarining o'rtacha tezligi gaz zichligining kvadrat ildiziga teskari proporsional bo'ladi. Bu Grem qonunidir.

$$U = \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

Agar ikkita gazning zichligi d_1 va d_2 , molekulyar massalarni M_1 va M_2 , molekulalarning tezligi u_1 va u_2 bo'lsa, $TP = \text{const}$ bo'lsa,

$$\frac{U_1}{U_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Agar gaz kichik teshikdan chiqib ketsa,

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{U_2}{U_1} \text{ yoki } \frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}};$$

Metallurgiya sanoatida gazlarning molekulyar massasini shu usul bilan topiladi. Bu usul effuziometriya deyiladi.

Gey Lyussak qonuniga muvofiq, zichlik va konsentratsiya doimiy bosim bo'lganda, absolyut haroratga teskari proporsionaldir.

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{T_2}{T_1}; \frac{C_1}{C_2} = \frac{T_2}{T_1}$$

Bundan kelib chiqadiki, harorat ortganda, hajm doimiy bo'lganda,

$$P = P_0 (1+d_p t)$$

Savollar.

1. Gazlarning kinetik nazariyasi qachon vujudga keldi?
2. Gazlar kinetik nazariyasining tenglamasini chiqarish uchun qanday farazlar qabul qilindi? To'rtta faraz haqida tushuncha bering.
3. Farazlarga ko'ra gaz qanday molekulalardan iborat?
4. Farazlarga ko'ra molekula bosib o'tgan yo'l qanday ko'rinishga ega?
5. Molekulalar qanday harakatda bo'ladi?
6. Molekulalar harakatida nima hisobga olinadi?
7. Gaz molekulalarining umumiy tezligi qanday formula bilan ifodalanadi?
8. Boyle-Mariott qonuni.
9. Gey-Lyussak qonuni.
10. Sharl-Gey-Lyussak qonuni.
11. Klapeyron tenglamasi.
12. Mendeleyev-Klapeyron tenglamasi.

3-ma'ruza

MODDALARNING SUYUQ HOLATI

Tayanch so'zlar

Kristall, amorf, geometrik qovushqoqlik, oquchanlik, kapillyar, elektron gaz.

Moddalarning suyuq holati o'z tabiatiga ko'ra, gaz holat bilan qattiq holat o'rtasidagi oraliq o'rinni egallaydi. Suyuqliklarning ba'zi xossalari gazlarnikiga ba'zi xossalari qattiq jismlarnikiga o'xshash bo'ladi.

Suyuqliklarning hajmi, massasi (molyar hajmi), solishtirma og'irligi bo'ladi.

$$V = \frac{M}{d}$$

M - molekulyar massasi

d - solishtirma og'irligi

V -molyar hajmi.

Suyuqliklarning eng muhim xususiyati ularning qovushqoqligi va oquvchanligidir.

Suyuqlikning bir qism harakatiga uning ikkinchi qismi ko'rsatadigan qarshilik suyuqlikning qovushqoqligi yoki ichki ishqalanish deb ataladi. Masalan, glitserin, qiyom kabi suyuqliklar qovushqoq suyuqliklar. Efir, suv kabi suyuqliklarning qovushqoqligi kichik bo'ladi.

Suyuqlikning qovushqoqligini topish uchun ma'lum hajmdagi oqib chiqish vaqti o'lchanadi. Agar kapillyar radiusi r, uzunligi l, bosimi p bo'lsa, kapillyardan t sekundda oqib chiqqan suyuqlik hajmi.

$$V = \frac{\pi p r^4 t}{8 \eta l} \text{ bunda, } \eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 V l}$$

Qovushqoqlikka teskari qiymat $1/\eta$ suyuqlikning oquvchanligi deyiladi.

Moddalarning qattiq holati

Qattiq jismlar ikki holatda bo'ladi: kristall va amorf holatda.

Amorf modda aniq bir haroratda suyuqlanmaydi. U qizdirganda asta-sekin yumshaydi va qattiq holatdan suyuq holatga o'tadi. Modda kristallik holatini asosiy belgisi 2 ta:

1) Kristall o'ziga xos aniq geometrik shaklga ega.

2) Kristall o'ziga xos aniq haroratda suyuq holatga o'tadi.

Kristall strukturaga ega bo'lmagan qattiq moddalar amorf moddalar deyiladi.

Kimyoviy elementlarning ko'pchiligini metallar tashkil etadi. Metallar bog'lanuvchanlik, yaltiroqlik, elektr toki va issiqlikni yaxshi o'tkazish kabi xususiyatlarga ega. Metallar elektr tokini yaxshi o'tkazadi. Metallarning qarshiligi haroratga bog'liq bo'lib, harorat o'zgarishi bilan chiziqsimon o'zgaradi. Bu o'zgarish elektron harakatidan kelib chiqadi.

Metall kristall panjarasida, panjara uchlarida metall ionlari bo'lib, butun hajm bo'yicha atomdan ajralgan elektronlar harakat qilib yuradi.

Metall kristallarini tashkil etuvchi zarralar asosan musbat ionlar bo'lib, ular bir-biri bilan o'z elektronlari orqali bo'g'lanadi, natijada metallarda elektron gazlar vujudga keladi. Elektronlarning yengil harakatchanligi metallarning ko'p xususiyatlarini belgilaydi. Metallarda elektr toki elektron harakati (elektron gaz) tufayli o'tadi. Har qanday metall parchasiga qo'yilgan elektr maydoni yo'nalishiga qarab, odatda elektron oqimi vujudga keladi va bu oqim kristall yacheykalarning ma'lum bir o'qi bo'yicha bo'ladi.

Ko'pgina metallar kub, geksogonal va hokazo shakldagi ancha zich va mustahkam kristallarni vujudga keltiradi.

Metallarning kristallari, ya'ni metallarning kristall panjarasi neytral atomlardan tuzilmay, balki musbat zaryadli ionlardan tuziladi. Metallar asosan 3 xil panjarada kristallanadi: a) Be, Mg, Zn, Cd, Ti, Cr, Co va boshqa metallar zich geksogonal panjarada; b) Cu, Ag, Au, Al, γ -Fe, α -Co, Ni yoqlari markazlashgan kub shaklli panjarada, d) Na, α -Cr, α -Fe,

Mo, W hajmiy markazlashgan shaklli panjarada kristallanadi.

Bir nechta metall kristallari birlashib (ma'lum tarkibda), metall qotishmalarini vujudga keltiradi. Bunday birikmalar, qattiq eritmalar deb yuritiladi.

Misollar:

1. 2 ta silindr olamiz. Ularning biriga glitserin, ikkinchisiga suv solamiz. Ikkala suyuqlikning sathi bir xil. Ikkala silindrga bir vaqtning o'zida 2 ta chinni sharik tashlab, sekundomerni yoqamiz. Albatta, suvdagi sharik tez tushadi, glitserindagi sharik esa juda sekin. Bunga glitserin qovushqoqligining kattaligi sabab bo'ladi.

2. Temirning 2 xil modifikatsiyadagi ($T=910^0$) (α -Fe, γ -Fe) zichligini toping.

Bu modifikatsiyadagi kub qirralarini shu haroratda hisoblasak, 0,2892 va 0,3633 km (2,892 va 3,6333 Å). Zichlikni topish tenglamasi

$d = nA_m/a$ dan foydalanamiz

$$d_j - Fe_d = nA_m/a^3 = 1 \cdot 55,85 \cdot 1,662 \cdot 10^{-27} / 0,2892 \cdot 10^{-10} = 7682 \text{ ru/v}^3$$

2-2 ta temir ioni soni 1 ta element yacheykaga to'g'ri keladi. α -Fe, 55,85 - temirning atom massasi, $1,66 \cdot 10^{-27}$ vodorod atom massasi, kg

$$d_j - Fe = nA_m/d^3 = 4 \cdot 55,85 \cdot 1,662 \cdot 10^{-27} / (0,3633 \cdot 10^{-10})^3 = 7764 \text{ kg/m}^3$$

Savollar

1. Moddalarning suyuq holati o'z tabiatiga ko'ra qaysi holatlar orasidagi o'rinni egallaydi?

2. Suyuqliklarni solishtirma og'irligi nimaga teng?

3. Suyuqliklar qovushqoqligi deb nimaga aytiladi?

4. Suyuqliklarni oquvchanligi deb nimaga aytiladi?
5. Qattiq jismlar necha holatda bo'ladi?
6. Modda kristallik holatining belgisini aytib bering.
7. Metall kristallarini tashkil etuvchi nimalardan iborat?
8. Metall kristallarining shakli qanday bo'ladi?
9. Metallar necha xil panjarada kristallanadi?
10. Qotishmalar qanday vujudga keladi?

4 - ma'ruza

ASOSIY TERMODINAMIK TUSHUNCHALAR

Tayanch so'zlar

Sistema, termodinamika, parametr, izobarik, izotermik, adiabatik, izoxorik.

Tashqi muhitdan ajralgan deb faraz qilinadigan jism yoki jismlar guruhi termodinamikada sistema deb ataladi, sistemani tashkil qiluvchi moddalar bir-biriga ta'sir etib turadi. Agar sistemaning xossalari o'zaro farq qiladigan tarkibiy qismlari chegara sirtlar bilan ajratilmasa, bunday sistema gomogen sistema deyiladi. Agar sistemaning tarkibiy qismlari bir-biridan chegara sirtlar bilan ajratilsa, bunday sistema geterogen sistema deyiladi. Agar sistema bilan tashqi muhit orasida na modda va na energiya almashuvi bo'lsa, bunday sistema izolyatsiyalangan sistema deyiladi.

Sistemaning holati sistema parametrlarini o'zgartirish (harorat, bosim, hajm, konsentratsiya, ichki energiya) bilan tushuntiriladi.

Jismga berilgan issiqlik jism ichki energiyasining ortishiga va tashqi ish bajarishiga sarf bo'ladi. Barcha termodinamik protsesslar to'rt

xil bo'ladi.

1. Izobarik jarayon. O'zgarmas bosimda sodir bo'ladi. ($P=\text{const}$).
2. Izotermik jarayon. O'zgarmas haroratda sodir bo'ladi. ($T=\text{const}$)
3. Adiabatik jarayon. Jarayon vaqtida tashqi muhitdan issiqlik berilmasa va sistemadan issiqlik olinmasa, bunday jarayon adiabatik jarayon deyiladi.
4. Izoxorik jarayon. O'zgarmas hajmda sodir bo'ladigan jarayon ($V=\text{const}$).

Kimyoviy jarayon, ko'pincha, sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi o'zgarishi bilan boradi. Issiqlik chiqishi bilan boradigan reaksiyalar ekzotermik, issiqlik yutilish bilan boradigan reaksiyalar endotermik reaksiyalar deyiladi. Reaksiya vaqtida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan maksimal issiqlik reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi.

Issiqlik o'zgarmas bosim yoki o'zgarmas hajmda olinadi.

Ekzotermik reaksiyalarda ajralib chiqadigan issiqlikdan kimyoviy ishlab chiqarishda foydalaniladi. Masalan, sulfid angidrid oksidlanganda chiqadigan issiqlikdan issiq almashtirgichlarda dastlabki moddalarni kerakli haroratga ($400-450^{\circ}\text{C}$ ga) qadar isitish uchun foydalaniladi. Ammiak sintezida ajralib chiqadigan issiqlik sintez kolonnalariga kiradigan vodorod va azotni isitish uchun sarflanadi.

Termodinamikaning birinchi qonuni

Termodinamikaning birinchi qonuniga muvofiq, alohida olingan sistemada energiyaning umumiy miqdori o'zgarmaydi, energiya yo'qolib ketmaydi va yo'qdan bor bo'lmaydi.

Har qanday jismda ma'lum energiya zonasi bo'ladi. Jismda bo'ladigan barcha energiya zaxirasi jismning umumiy energiyasi

deyiladi.

Kimyoviy termodinamikada sistemaning ichki energiyasi degan tushuncha kiritiladi. Sistemaning ichki energiyasi uning energiyasi uning umumiy energiya zaxirasi bilan o'lchanadi, sistemaning potensial va kinetik energiyalari hisobga olinmaydi. Demak, sistemaning ichki energiyasi undagi molekulalarning o'zaro tortilish va itarilish energiyasi, ilgarilanma harakat energiyasi, aylanma harakat energiyasi molekula ichida atom va atom gruppasining tebranish energiyasi, atomlarda elektron aylanish energiyasi, atom ijrosida bo'lgan energiya va hokazo energiyalarning yig'indisiga teng. Ichki energiya sistema holatini xarakterlaydi.

Sistemaning ichki energiyasi moddalarning xiliga, ularning miqdoriga, bosim, harorat va hajmga bog'liq. Biz ichki energiyani ΔU harfi bilan belgilaymiz.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

ΔU - ichki energiyaning o'zgarishi, uning qiymati faqat U_1 va U_2 ga, ya'ni sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq, ammo sistema bir holatdan ikkinchi holatga qay usulda o'tganiga bog'liq emas.

Masalan, ma'lum sistema qizdirilsa, unga berilgan issiqlik Δq bilan belgilanadi. D - ning birinchi qonuniga binoan, sistema issiqlikni yutib, o'zining ichki energiyasini ko'paytiradi va tashqi kuchlarga qarshi ish bajaradi. Agar bu ishni ΔA deb belgilasak, u holda F ning birinchi qonuni uchun matematik ifoda hosil bo'ladi.

$$\Delta q = \Delta U + \Delta A$$

ΔU - ichki energiyaning o'zgarishi, uning qiymati faqat U_2 va U_1 ga, ya'ni sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq, ammo sistema

bir holatdan ikkinchi holatga qay usulda o'tganiga bog'liq emas.

Masalan, ma'lum sistema qizdirilsa, unga berilgan issiqlik Δq bilan belgilanadi. Termodinamikaning birinchi qonuniga binoan. sistema issiqlikni yutib, o'zining ichki energiyasini ko'paytiradi va tashqi kuchlarga qarshi ish bajaradi. Agar bu ishni ΔA deb belgilasak, u holda termodinamikaning birinchi qonuni uchun matematik ifoda hosil bo'ladi.

$$\Delta q = \Delta A + \Delta U$$

Demak, sistemaga berilgan issiqlik uning ichki energiyasining o'zgarishiga va tashqi kuchlarga qarshi ish bajarishga sarf bo'ladi.

Savollar

1. Termodinamik sistema deb nimaga aytiladi?
2. Gomogen sistema deb nimaga aytiladi?
3. Geterogen sistema deb nimaga aytiladi?
4. Barcha termodinamik protsesslar necha xil bo'ladi?
5. Kimyoviy jarayon nima hisobiga boradi?
6. Endotermik, ekzotermik reaksiyalar deb qanday reaksiyalarga aytiladi?
7. Issiqlik effekti deb nimaga aytiladi?
8. Termodinamikaning birinchi qonuniga ta'rif bering.
9. Sistemaning ichki energiyasi nimalarga bog'liq?
10. Sistemaga berilgan issiqlik nimalarga bog'liq?

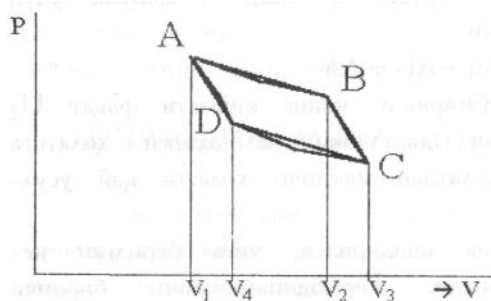
5 - ma'ruza

TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI

Tayanch so'zlar

Sikl, jism, harorat, sovitgich, entropiya, ion, molekula, effekt, konstanta.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni ham birinchi qonun kabi, kishilar to'plagan tajriba materiallariga asoslangan haqiqatdir. Tomson ikkinchi qonunini quyidagicha ta'rifladi: «Issiqlikni ishga aylantirish uchun jismni sovitishning o'zi kifoya emas». Umuman issiqlik ishga aylanadi. Issiqlik ishga aylanayotgan paytda isitgich sovishi bilan birga biror sovitgich issiqlikni ishga aylanmaydigan qismi hisobiga isishi ham shart. Buni Karno sikli tahlilida ko'rish mumkin. Ish bajarish jarayoni siklik, yoki aylanma jarayon tarzida ro'y beradi, (1-rasmga qarang) aylanma jarayondagi har bir jarayon esa ketma-ket sodir bo'ladigan quyidagi to'rt qismdan iborat. 1) gazning izotermik kengayishi, 2) gazning adiabatik kengayishi, 3) gazning izotermik siqilishi, 4) gazning adiabatik siqilishi.



1-rasm. Karno sikli.

Ish jismi sifatida bir mol ideal gaz olamiz. Boshlang'ich holatda (A) nuqtada gazning harorati T , bosimi P va hajmi V bo'lsin. Harorati T bo'lgan isitgichdan olingan issiqlik hisobiga gaz V_1 dan V_2 gacha

izotermik kengaysin.

Kengayish izotermik bo'lgani uchun gazning ichki energiyasi o'zgarmaydi, kengayish ishi (A_1) esa isitgichdan olinayotgan issiqlik (Q_1) hisobiga bajariladi va u quyidagi tenglama bilan yoziladi.

$$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1};$$

($A_1 > 0$). Bu ish AB V_2/V_1 yuzaga teng. Bu jarayon AB izoterma bilan ko'rsatilgan. Endi gazni adiabatik kengaytiramiz, u holda ichki energiyaning o'zgarishi

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

Va bajarilgan ish

$$A_2 = \Delta U - C_v(T_2 - T_1) \quad (A_2 > 0)$$

Bu ish BC V_3/V_2 yuzaga teng.

Bu jarayon BC adiabata bilan ko'rsatilgan.

Gazga harorati T_2 bo'lgan sovitgichni keltiramiz. Gazni siqish uchun sarf qilingan A_3 ish tamomila issiqlikka aylanadi va sovitgichga yutiladi. Uning miqdori

$$-Q_2 = RAT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = A_3 = -VT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (A_3 < 0)$$

Bu ish CD V_4/V_3 ning yuziga tengdir. Bu jarayon CD izoterma bilan ifodalanadi. Endi gazni adiabatik siqamiz.

Bu yerda sarflangan ish (A_4) gazning ichki energiyasini oshirishga ketdi.

$$A_4 = \Delta U = C_v(T_1 - T_2) \quad (A_4 < 0) \quad (\Delta U > 0)$$

Bu ish DA V_1/V_4 ning yuziga tengdir.

Bu jarayon DA adiabata bilan ifodalangan. Bu to'rtta jarayonda ichki energiya o'zgarmaydi. Isitgichdan olingan va sovitgichga berilgan

issiqliklar ayirmasi bajarilgan umumiy ishga teng:

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

A_2 va A_4 kattalik jihatdan teng, ammo ishora jihatdan farq qiladi.

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

$$Q_1 - Q_2 = RT \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

BC va DA adiabatik jarayonlariga Puasson formulasini tatbiq etsak, BC bo'yicha $T_1 v_2^{k-1} = T_2 v_3^{k-1}$ bo'ladi, ularni bir-biriga bo'lib va $K-1$ darajali ildizni olsak, $v_2/v_1 = v_3/v_4$ ekanligi isbot qilinadi

$$A = Q_1 - Q_2 = R(T_1 + T_2) \ln v_2/v_1 \text{ bo'ladi.}$$

Bu ish ABCD yuzaga teng.

Issiqlik mashinasining foydali ish koefitsienti

Issiqlikni ishga aylantiruvchi, ishqalanishsiz va qaytar jarayon bilan ishlaydigan mashina uchun albatta, ham isitgich, ham sovitgich bo'lishi kerak. Agar mashinaning isitgichdan oladigan issiqligini $Q_1 - Q_2$ sovitgichiga beradigan issiqligini Q_2 desak, u vaqtda $Q_1 - Q_2$ ishga aylanishi mumkin bo'lgan issiqlikni ko'rsatadi. Bu ayirma mashinaning foydali ishi (A) ni tashkil qiladi. Mashinaning FIK (mashinada ishlayotganda) quyidagicha bo'ladi.

$$\eta = \frac{A}{Q} = Q_1 - \frac{Q_2}{Q_1} = T_1 - \frac{T_2}{T_1}$$

1824-yilda S.Karno qaytar jarayon (Karno sikli) bilan ishlaydigan issiqlik mashinasini FIKi mashinada ishlayotgan modda xiliga bog'liq bo'lmay, faqat qizdirgich bilan sovitgich absolyut haroratlari T_1 va T_2 ga bogliqligini isbotladi.

Mashinada sovitgichga beriladigan issiqlik ishga aylanish nuqtai nazaridan tamomila foydasizdir. Bu energiya go'yo yo'qolgan, tarqalib

ketgan, ishga aylana olmaydigan, bog'lanib qolgan energiyadir

$$Q_1 - \frac{Q_2}{T_1} = T_1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ tenglamadan } Q_1/T_1 = Q_2/T_2 \text{ kelib chiqadi.}$$

Bu tenglamadan $Q_2 = \frac{T_2 Q_1}{T_1}$ sovitgichga o'tgan foydasiz issiqlik.

Agar T_1 va T_2 bir-biriga yaqin bo'lsa, foydali issiqlik ($Q_1 - Q_2$) juda kam bo'ladi. Foydali ish ($Q_1 - Q_2$) quyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$A = Q_1 - Q_2 = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ yoki } A = Q_1 \frac{\Delta T}{T}$$

Entropiya

Issiqlik mashinalarida issiqlikning ancha qismi bekorga sarflanadi. Boshqa turdagi energiyalardan foydalanilmaydi ham. Energiyaning ma'lum qismi issiqlikka aylanib, bir qismi bekorga isrof bo'ladi. Demak, energiyaning miqdori o'zgarmasa ham, uning sifati o'zgaradi. Qiymatini yo'qotgan bunday energiya miqdorini xarakterlash uchun termodinamikaga "entropiya" degan tushuncha kiritilgan.

Izotermik jarayon jismga yutilgan issiqliklar yig'indisining jism absolyut haroratiga nisbati shu jismning entropiyasi deb ataladi.

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

Agar sistema A holatdan B holatga o'tsa, entropiyaning o'zgarishi

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \text{ yoki } S_B - S_A = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \text{ chunki } dQ = n C_p dT.$$

Agar jarayon o'zgarmas haroratda olib borilsa, bunday izotermik jarayonda modda entropiyasining o'zgarishi shu jarayon issiqlik effektining modda absolyut haroratiga bo'lgan nisbatiga teng.

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

bu yerda ΔS - izotermik jarayonda modda entropiyasining o'zgarishi;

Q – o'sha jarayonning issiqlik effekti;

T - moddaning absolyut harorati.

Entropiya jismda qancha foydasiz energiya borligini ko'rsatadigan kattalik bo'lib, jismning holatiga bog'liq funksiyadir. Jismning holati o'zgarganda, uning entropiyasi ham o'zgaradi.

Demak, qaytar jarayonda modda entropiyasining o'zgarishi $\Delta S > 0$ bo'ladi. Qaytmas jarayonlarda moddaning entropiyasi ortadi ya'ni

$$\Delta S > 0$$

Hozirgi zamon metallurgik jarayonlarda, entropiyaning ortishi jarayonlarning ehtimoli eng ko'p bo'lgan yo'llarni ko'rsatadi. Demak, entropiya ortib boradigan hodisalarga qarama-qarshi hodisalar sodir bo'lishi ham ehtimoldan holi emas.

Modda holatini sodir bo'lish ehtimoli bilan uning entropiyasi orasidagi bog'lanishni dastlab nemis olimi Bolsman o'zining issiqlik fluktuatsiyasi nazariyasida bayon etgan edi. Uning ko'rsatishicha entropiya modda holatining ehtimolligi logarifmiga proporsional funksiyadir.

$$S = R \ln \omega$$

Bu yerda S - entropiya;

K - Bolsman doimiysi;

ω - holatining termodinamik ehtimolligi.

Zarrachalarning tartibli va tartibsiz

joylashishi bilan entropiya orasidagi bog'lanish

Ko'pchilik jarayonlarda bir vaqtning o'zida ikki hodisa ro'y beradi.

- 1) Energiyaning bir jismdan ikkinchi jismga o'tish,
- 2) Modda zarrachalari joylashishidagi tartibning o'zgarishi.

Atom, ion, molekulalar betartib joylashishga intiladi, ular o'z-o'zicha tarqaladi, bir-biridan uzoqlashadi, demak, sistema tartibliroq shakldan (1-holat) tartibsizroq shaklga (2-holat)ga o'tish uchun intiladi. Bu vaqtda sistemaning entropiyasi kattalashadi. Uni quyidagi

$$\Delta S = R \ln \frac{\text{ikkinchi holatdagi tartibsizlik}}{\text{birinchi holatdagi tartibsizlik}}$$

formula bilan topiladi.

Agar kichik hajmga joylashgan modda katta hajmni egallasa,

$$\Delta S = R \ln \frac{\text{ikkinchi holatdagi hajm}}{\text{birinchi holatdagi hajm}}$$

Misol: $\text{C (ko'mir) + CO}_2 \text{ (gaz)} \leftrightarrow 2\text{CO (gaz)}$ - entropiya ortadi.

$3\text{H}_2\text{(gaz) + N}_2\text{(gaz)} \rightarrow 2\text{NH}_3 \text{ (gaz)}$ - entropiya kamayadi.

Savollar

1. Termodinamikaning ikkinchi qonunini Tomson qanday ta'riflagan?
2. Karno sikli necha qismdan iborat?
3. Mashinaning FIKi deb nimaga aytiladi?
4. Foydali ish qaysi formula bilan ifodalanadi?
5. "Entropiya" deb nimaga aytiladi?
6. Jismning holati o'zgarsa, unda qanday o'zgarish sodir bo'ladi?

Izohlang.

7. Zarrachalarning tartibli va tartibsiz joylashishi bilan entropiya orasidagi bog'lanishni tushuntiring.
8. Moddaning birinchi va ikkinchi holati haqida tushuncha bering.
9. Foydasiz energiya borligini ko'rsatadigan kattalikni tushuntiring.
10. Qaytmas jarayonlarda moddaning entropiyasi qaysi tomonga yuradi?

6 - ma'ruza

ERKIN VA BOG'LANGAN ENERGIYA

Tayanch so'zlar

Funksiya, kuch, absolyut harorat, maksimal integral, suyuqlanish, sig'im.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq jismdagi energiyaning bir qismi ishga aylanmaydi, jism ichki energiyasining faqat ma'lum qismi ishga aylanishi mumkin. Jism energiyasining ishga aylanishi mumkin bo'lgan qismi uning erkin energiyasi, ishga aylana olmaydigan qismi esa bog'langan energiyasi deyiladi. Shunday qilib,

$$I=F+Q^1$$

Bu yerda: I - jismning ichki energiyasi

F - erkin energiya

Q^1 - bog'langan energiya

Sistemadagi erkin energiyaning kamayishi izotermik qaytar jarayonida hosil bo'lishi mumkin bo'lgan maksimal ishning o'lchovidir. Bu ish metallurgiyaga moddalarning kimyoviy reaksiyaga kirishish qobiliyati o'lchovidir.

Agar qaytar jarayonda issiqlikni ishga aylana olmaydigan eng kichik miqdorini dq bilan ifodalasak, bu issiqlik bog'langan energiyaga teng bo'ladi.

$$dq=TdS, \text{ qaytar jarayonlar uchun } \Delta S=dq/T.$$

Agar bog'langan energiya ifodasini F ning birinchi qonuni formulasiga qo'ysak,

$$dq = dU+dA \text{ yoki } TdS=dU+dA \quad TdS=dU-d(\Delta F) \text{ yoki } \Delta F=\Delta U-T\Delta S$$

O'zgarmas bosim uchun,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

kelib chiqadi.

Bu tenglama qaytar jarayonlar uchun termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarini birlashgan tenglamasidir. Qaytmas jarayonlarda $dS = dq/T$ va $TdS = dU + dA$ tenglamalarni tatbiq etib bo'lmaydi.

Qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning birinchi va ikkinchi tenglamasi quyidagi tengsizlik shaklida yoziladi:

$$TdS > dU + dA$$

Termodinamikaning uchinchi qonuni

Entropiya va boshqa termodinamik funksiyalarni absolyut qiymatini aniqlashda termodinamikaning uchinchi qonunidan foydalaniladi.

Nerst jismlarning issiqlik sig'imini past haroratlarda tekshirish natijasida (1906 yilda) termodinamikaning uchinchi qonunini ta'rifladi. Harorat absolyut nolgacha pasaytirilganda kimyoviy jihatdan bir jinsli har qanday moddaning entropiyasi nolga yaqinlashadi.

$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ termodinamikaning uchinchi qonunidan

$T \rightarrow 0$

kelib chiqadigan xulosa, jismni absolyut nolgacha sovita oladigan mashina qurish mumkin emas.

Issiqlik teoremasi: **Absolyut nolga yaqin haroratda kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti amalda kimyoviy jarayonlarning maksimal ishiga teng bo'ladi.**

Demak, past harorat sharoitida kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti kimyoviy moyillik o'lchovi bo'lishi mumkin.

$$Q=A$$

Nerstning issiqlik teoremasidan foydalanib, entropiyani absolyut qiymatini hisoblash mumkin.

Buning uchun

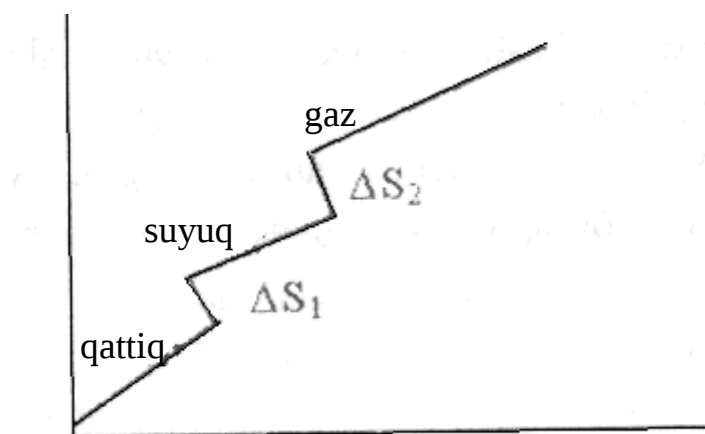
$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} \text{ tenglamani absolyut noldan integrallanadi}$$

$$S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

Agar moddaning suyuqlanish issiqligi L harfi bilan, bug'ga aylanish issiqligi λ bilan belgilansa, 1 mol gazning T haroratdan absolyut entropiyasini hisoblash mumkin.

$$S = \int_0^{T_c} \frac{C_p \cdot qattiq}{T} dT + \frac{L}{T_c} + \int_{T_c}^{T_k} \frac{C_p \cdot suyuq}{T} dT + \frac{\lambda}{T_k} + \int_{T_k}^{T_g} \frac{C_p \cdot gaz}{T} dT$$

Ikkinchi rasmdan ko'rinib turibdiki



2-rasm. Entropiyaning haroratga bog'liqligi.

T_c - qattiq jismning suyuqlanish harorati

C_p - moddaning gaz holatidan issiqlik sig'imi

T_k - moddaning qaynash harorati

Kimyoviy jarayonlarning yo'nalishi

1. Agar biror sistemada energiya o'zgarmasa, ya'ni sistemaga

tashqaridan energiya berilmasa yoki sistemadan energiya chiqmasa, jarayon faqat entropiya ko'payadigan yo'nalishda amalga oshadi, ΔS maksimumga intiladi;

2. Agar sistemada entropiya o'zgarmasa, ya'ni zarrachalarning joylashish tartibi bir xilda qolsa, jarayon faqat energiya kamayadigan yo'nalishda amalga oshadi. O'zgarmas hajm va o'zgarmas haroratda «ichki energiya» ΔU minimumga intiladi. O'zgarmas bosim va o'zgarmas haroratda «entalpiya» ΔU minimumga intiladi;

3. O'zgarmas bosim va o'zgarmas haroratda sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlardan bir vaqtning o'zida ham energiya, ham entropiya o'zgarishi mumkin. Bunday hollarda reaksiyani harakatlantiruvchi umumiy quvvat (kuch) qaysi yo'nalishda minimumga intilsa, kimyoviy jarayon ham shu yo'nalishda amalga oshadi;

4. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamadan ma'lumki, past haroratlarda $T\Delta S$ kichik qiymatga ega bo'ladi, u holda $\Delta G = \Delta H$ bo'ladi. Demak, bu sharoitlarda moddalar orasida borishi mumkin bo'lgan jarayonlardan eng ko'p issiqlik effektiga ega bo'lgan reaksiyalargina sodir bo'lishi mumkin. Bu yerda G - Gibbs erkin energiyasi. Moddadagi energiya va entropiyani ifodalovchi kattalik. Agar reaksiya uchun ΔH manfiy bo'lsa, reaksiya o'z-o'zicha boradi;

5. Yuqori haroratda $T\Delta S$ hadi katta qiymatga ega, u holda ΔH ni nazarga olmasak bo'ladi. Reaksiyalar o'z-o'zicha boradi.

Savollar

1. Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq jismdagi energiyaning bir qismi nima bo'ladi?

2. Bog'langan energiya deb nimaga aytiladi?

3. Maksimal ish deb nimaga aytiladi?
4. Termodinamikaning I va II qonuni umumlashgan formulasini yozib tushuntiring.
5. Faradeyning III qonunini yozib tushuntiring.
6. Kimyoviy jarayonlarda maksimal ish nimaga teng?
7. Entropiyaning haroratga bog'liqligini tushuntiring.
8. Kimyoviy jarayonlarning yo'nalishi nimalarga bog'liq?
9. Past haroratda $T\Delta S$ qanday qiymatga ega bo'ladi?
10. Yuqori haroratlarda $T\Delta S$ qanday qiymatga ega bo'ladi?

7 - ma'ruza

KIMYOVIY MUVOZANATLAR

Tayanch so'zlar

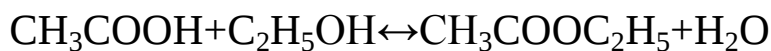
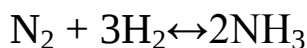
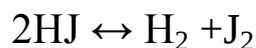
Muvozanat, reaksiya, barqaror, konsentratsiya, proporsional, muvozanat.

Qaytar reaksiyalar oxirigacha bormaydi. Qaytar reaksiyalarning oxirigacha bormaslik sababi bu yerda reaksiya aralashma hosil bo'ladi va reaksiyalarda qarama-qarshi ikki jarayon to'g'ri va teskari jarayon sodir bo'ladi. Bu jarayonlar tezliklari baravarlashganda reaksiya aralashmaning tarkibi ayni sharoitda o'zgarmay qoladi, ya'ni sistema kimyoviy muvozanat holatiga keladi.

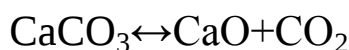
Qarama-qarshi ikki jarayonning tezligi barobarlashgandek reaksiya aralashmaning tarkibi uzoq vaqt o'zgarmay qoladigan barqaror holat kimyoviy muvozanat holati deyiladi.

Reaksiya boradigan muhitning bir jinsli yoki ko'p jinsligiga qarab kimyoviy muvozanat gomogen yoki geterogen muvozanatlarda bo'ladi.

Gazlarda, eritmalarda (cho'kmasi bo'lmagan eritmalarda) bo'ladigan muvozanatlar gomogen muvozanatdir. Masalan,



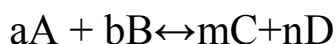
Geterogen muvozanat bir necha fazadan iborat sistemadagi reaksiya natijasida qaror topadi. Masalan:



Massalar ta'siri qonuni va muvozanat konstantalari

Massalar ta'siri qonuni ta'rifi: reaksiya tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyalari ko'paytmasiga proporsionaldir.

Qaytar reaksiyalarni umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



to'g'ri reaksiyaning tezligi:

$$V_1 = K_1 C_A^a * C_B^b$$

K_1 - reaksiyaning tezlik konstantasi;

C_a va C_b - A va B moddalarning molyar konsentratsiyasi.

Teskari reaksiyaning tezligi,

$$V_2 = K_2 C_c^m * C_D^n \text{ ga teng}$$

Kimyoviy muvozanat vaqtida $V_1 = V_2$ yoki

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_D^n * C_C^m}{C_A^a * C_B^b} \quad \text{bo'ladi.}$$

Ma'lum haroratda K_1 va K_2 o'zgarmas kattalik bo'lgani uchun ularning nisbati ham o'zgarmas kattalikdir.

$$\frac{K_1}{K_2} = K_C; \text{yoki} \frac{C_D^n * C_C^m}{C_A^a * C_B^b}$$

K_C - muvozanat konstantasi, har qaysi reaksiya uchun ma'lum qiymatga ega bo'lib, faqat harorat o'zgarishi bilan o'zgaradi.

Ma'lumki, o'zgarmas harorat moddaning parsial bosimi uning konsentratsiyasiga proporsional bo'ladi. Gaz muhitda konsentratsiya o'rniga parsial bosimni ishlatib tenglamani yozamiz:

$$K_p = \frac{P_C^p * P_D^q}{P_A^a * P_B^b}$$

K_p - parsial bosimlar bilan ifodalangan muvozanat konstantasi.

Kimyoviy muvozanat belgilari

Kimyoviy muvozanatning uch belgisi bor.

1. Agar sistema ma'lum bir sharoitda kimyoviy muvozanat holatida bo'lsa, vaqt o'tishi bilan uning tarkibi o'zgarmaydi.

2. Agar kimyoviy muvozanatda turgan sistema tashqi ta'sir orqali muvozanat holidan chiqarilsa, tashqi ta'sir yo'qolganda, sistema yana muvozanat holatga qaytadi.

3. Qaytar reaksiya mahsulotlarni o'zaro reaksiyaga kiritish yo'li bilan yoki olingan moddalarni bir-biriga ta'sir ettirish yo'li bilan (qarama-qarshi ikki tomondan) kimyoviy muvozanat holatiga erishish mumkin.

Le - Shatelye prinsipi

Kimyoviy muvozanatga konsentratsiya, bosim va haroratning ta'siri, sifat jihatdan, 1884-yilda ta'riflangan umumiy qoidaga Le-Shatelye prinsipiga bo'ysunadi. Le-Shatelye prinsipi quyidagicha ta'riflanadi.

Kimyoviy muvozanat holatidagi sistemaga tashqaridan ta'sir etilib,

uning biror sharoiti o'zgartirilsa, sistemada o'sha tashqi ta'sirni kamaytirishga intiladigan jarayon kuchayadi.

Kimyoviy muvozanatga bosim, harorat va konsentratsiya ta'sirini Le-Shatelye prinsipi asosida ko'rib chiqamiz.

1. Kimyoviy muvozanatga konsentratsiya o'zgarishining ta'siri

Kimyoviy muvozanat holatidagi sistemada moddalardan birining konsentratsiyasi oshirilsa, sistemada mumkin bo'lgan reaksiyalardan shunday reaksiya kuchayadiki, natijada konsentratsiyasi oshirilgan modda sarf bo'ladi. Masalan: $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ sistemaga qo'shimcha CO_2 berilsa, sistema CO_2 ning konsentratsiyasini kamaytirishga intiladi.

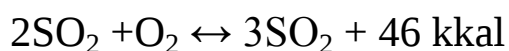
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ tomonga siljiydi.

Agar CO_2 ning miqdori kamaytirilsa, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ reaksiya tomonga siljiydi.

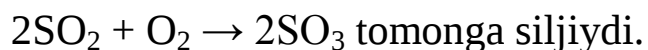
2. Kimyoviy muvozanatga haroratning ta'siri

Haroratning ko'tarilishi endotermik reaksiyaning borishiga, pasayishi ekzotermik reaksiyaning borishiga yordam beradi.

Kimyoviy muvozanatdagi sistemaning harorati oshirilganda, kimyoviy muvozanat harorat pasayadigan, ya'ni issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiya tomonga siljishi kerak. Aksincha haroratning pasayishi, kimyoviy muvozanatni issiqlik ajralib chiqadigan reaksiya tomonga siljitadi. Misol.



Bu yerda SO_3 ning hosil bo'lishi ekzotermik reaksiya bo'lganligi uchun Le-Shatelye prinsipiga muvofiq harorat oshirilganda SO_3 ajraladi, ya'ni muvozanat $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ tomon siljiydi aksincha harorat pasaysa, SO_2 bilan O_2 birikib, SO_3 hosil qiladi. Ya'ni muvozanat,



3. Kimyoviy muvozanatga bosimning ta'siri

Faqat gaz moddalar ishtirok etadigan muvozanat sistemalarda bosim o'zgarishi bilan kimyoviy muvozanat o'zgaradi. Le-Shatelye prinsipiga muvofiq, agar muvozanat holatidagi sistemaning bosimi oshirilsa, kimyoviy muvozanat bosimni pasaytiradigan reaksiya tomonga siljiydi, aksiicha bosim pasaytirilsa, muvozanat bosimni oshiruvchi reaksiya tomonga siljiydi.

Bosim oshirilganda kimyoviy muvozanat gazning oz sonidagi molekulalari hosil bo'ladigan reaksiya tomonga suriladi; bosim pasaytirilganda esa ko'p sonidagi molekulalar hosil bo'ladigan reaksiya tomonga siljiydi.

Ammiak sintezi



Ammiak sintezi fizik-kimyoviy tekshirishlarning eng muhim yutuqlaridan biridir. Ma'lumki, past haroratda azot vodorod bilan birikmaydi. Yuqori harorat (katalizator) ishtirokida reaksiyani olib borish kerak. Yuqori haroratda ammiak hosil bo'ladi. Ammiakning hosil bo'lishida hajm kamayadi va issiqlik chiqadi, demak, Le-Shatelye prinsipiga muvofiq bosimning ortishi va haroratning pasayishi ammiak hosil bo'lishiga yordam beradi. 1913-yildan boshlab sanoatda ammiak yuqori bosimda azot bilan vodoroddan sintez qilinadi. Ammiak sintezi 200-300 (ba'zan 1000) atmosferada va 500-550⁰C haroratda katalizator ishtirokida olib boriladi. Shu tariqa ammiakdan azotning boshqa birikmalarini (HNO₃, azotli o'g'it, portlovchi moddalar) olish mumkin.

Kimyoviy muvozanatga haroratning ta'siri

Harorat oshganda kimyoviy jarayon issiqlik yutiladigan reaksiya tomonga qarab boradi. Harorat o'zgarsa, muvozanat konstantasi ham o'zgaradi. Harorat o'zgarishi bilan muvozanat konstantasi o'zgarishi orasidagi bog'lanishni aniqlash uchun Gibbs-Gelmgols tenglamasi bilan reaksiyaning izotermik tenglamasidan foydalaniladi.

$$\Delta U - \Delta F = T \frac{d(\Delta F)}{dT} \text{ (Gibbs-Gelmgols tenglamasi)}$$

$$\Delta F = RT \ln K_c \text{ (reaksiyaning izotermik tenglamasi).}$$

Agar ΔU ning kamayishi reaksiyani o'zgaras hajmdagi issiqlik effektiga teng $Q_v = -\Delta U$ ekanligi e'tiborga olinsa,

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2} \text{ bu reaksiyaning izoxorik tenglamasi.}$$

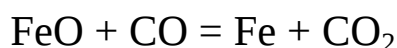
Agar reaksiya o'zgaras bosimda olib borilsa,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2} \text{ yoki } \frac{d \ln K_v}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2};$$

($-Q_p = \Delta H$) bu reaksiyaning izobarik tenglamasi.

Geterogen sistemalarda bo'ladigan muvozanat

Bir-biridan chegara sirtlar bilan ajratilgan geterogen (ko'p jinsli) moddalar sistemasida bo'ladigan muvozanat geterogen muvozanat deyiladi. Domna pechida boradigan jarayon geterogen muvozanatga misol bo'ladi.



Agar bu reaksiyalar uchun muvozanat konstantalarini topish kerak bo'lsa, FeO va Fe larni konstanta ifodasiga kiritishning hojati yo'q; shuningdek, bu reaksiyada $\Delta n = 0$ bo'lgani uchun $K_c = K_p$, K_p esa:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

bo'ladi. Demak, bu sistemada muvozanat holati CO va CO₂ ning parsial bosimiga bog'liq.

Savollar

1. Kimyoviy muvozanat deb nimaga aytiladi?
2. Gomogen muvozanat deb nimaga aytiladi?
3. Geterogen muvozanat deb nimaga aytiladi?
4. Massalar ta'siri qonunini tushuntiring.
5. Muvozanat konstantasi nima?
6. Kimyoviy muvozanat belgilarini tushuntirib bering.
7. Le-Shatelye prinsipi.
8. Kimyoviy muvozanatga konsentratsiyaning ta'sirini tushuntirib bering.
9. Kimyoviy muvozanatga haroratning ta'sirini tushuntirib bering.
10. Kimyoviy muvozanatga bosimning ta'sirini tushuntirib bering.
11. Ammiak sintezi.

8 - ma'ruza

FAZALAR QOIDASI.

FAZA, KOMPONENT VA SISTEMANING ERKINLIK DARAJASI

Tayanch so'zlar

Faza, komponent, sistema, erkinlik darajasi, harorat, radius.

Ko'p fazali geterogen sistemalardagi muvozanatlarni xarakterlash uchun V.Gibbs 1873-1878-yillarda termodinamikaning I va II

qonunlariga asoslanib, fazalar qoidasini taklif qildi.

Sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlar bilan ajraladigan va termodinamik xossalari bilan farq qiladigan qismi faza deb ataladi.

Faza geterogen sistemaning bir modddadan yoki bir necha moddalar aralashmasidan iborat gomogen qismdir.

Har bir sistema bir yoki bir necha modddadan iborat bo'lib, bu moddalar sistemaning tarkibiy qismlari deyiladi. Sistemaning tarkibiy qismlari kimyoviy jihatdan bir jinsli moddalar bo'lib, uzoq vaqt davomida alohida tura oladi.

Sistemaning mustaqil tarkibiy qismlari komponentlar deb ataladi. Komponentlar oddiy va murakkab moddalar bo'lishi mumkin. Masalan: tuz va suv tarkibiy qism. Tuzning suvdagi eritmasi ikki komponentli sistema.

Sistemada har qaysi fazaning kimyoviy tarkibini xarakterlash uchun yetarli bo'lgan modda xillarining eng kichik soni sistemaning mustaqil tarkibiy qismlari yoki komponent soni deb ataladi.

Kimyoviy sistemadagi komponentlar sonini topish uchun sistemadagi tarkibiy qismlar sonidan shu sharoitda borayotgan kimyoviy reaksiyalar sonini ayirib tashlash kerak.

Ma'lum bir sistemaning termodinamik holatini to'la xarakterlash uchun yetarli bo'lgan mustaqil o'zgaruvchilar soni sistemaning erkinlik darajasi deyiladi. Ma'lum chegarada ixtiyoriy o'zgartirish mumkin bo'lgan parametrlar soni sistemaning erkinlik darajasi sonidir.

Fazalar qoidasi

K komponentdan iborat sistemadagi fazalar soni Φ bilan sistemaning erkinlik darajasi F yigindisi sistemaning komponentlar soni

- K plyus ikkiga teng, ya'ni

$$\Phi + F = K + 2$$

F - sistemaning erkinlik darajasi

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

Demak, murakkab sistemalarda erkinlik darajasini topish uchun komponentlar sonidan fazalar sonini ayirib, qoldiqqa ikkini qo'shish kerak. Bosim kam ta'sir etadigan kondensatlangan ya'ni qattiq va suyuq fazalardan iborat sistemalar uchun fazalar qoldig'i: $F = K - \Phi + 1$.

Muvozanatdagi sistemalar, komponentlar soniga qarab bir komponentli, ikki komponentli va hokazolarga bo'linadi.

Bir komponentli sistemaga misol - suv. Bu sistema uch fazali: muz, suv, bug'. Fazalarning bir-biriga bu kabi aylanishida harorat va bosim orasidagi bog'lanish **KLAUZIUS – KLAPEYRON** tenglamasi bilan ifodalanadi.

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

Bu yerda: Q - bir fazaning ikkinchi fazaga aylanish issiqligi,

V_2 - yuqoriroq haroratda barqaror bo'lgan fazaning hajmi,

V_1 - pastroq haroratda barqaror bo'lgan fazaning hajmi,

T - bu ikki fazaning muvozanat harorati.

Suyuq holatdagi metallarning bir jinsli aralashmasi yoki bu aralashmaning qotishidan hosil bo'lgan mahsulot qotishma deyiladi.

Muayyan metallardan tayyorlangan barcha qotishmalar ichida eng past haroratda qotadigan qotishma evtektika deb ataladi.

Endi ikki modda o'zaro qattiq eritma hosil qiladigan ya'ni suyuq holatda ham qattiq holatda ham bir-biriga cheksiz eriydigan hollarni ko'rib chiqamiz. Ikki modda o'zaro qattiq eritma hosil qilishi uchun bir

moddaning oddiy zarrachalari (molekula, atom yoki ionlari) o'zining kristallik panjarasida ikkinchi modda zarrachalari bilan o'rin almash olishi yoki ikkinchi modda kristallik panjarasidagi bo'sh o'rinlarga kirib olishi kerak, ular aralash kristallar hosil qiladi. Bunday sistemalarda bir modda zarrachalari ikkinchi modda zarrachalarining o'rnini almashtirganligi sababli, qattiq faza gomogen sistemani tashkil etadi.

Barcha qattiq eritmalar ikkiga bo'linadi:

- 1) joylashish (singish) bilan;
- 2) o'rin olish bilan.

Singish bilan hosil bo'ladigan qattiq eritmalar vujudga kelganda, eruvchi metallning atomlari erituvchi metallning kristall panjarasida panjara tugunlararo bo'shliqqa joylashadi.

O'rin olish bilan hosil bo'ladigan qattiq eritmalar vujudga kelishida eruvchi metall atomlari bilan erituvchi metall atomlari kristall panjara tugunlarida bir-birining o'rnini almashtiradi. Buning natijasida metallarning kristall panjarasida katta o'zgarish sodir bo'lmasligi uchun ikkala metall atomlarining kattaliklari bir-biriga yaqin bo'lishi kerak.

Agar radiuslar orasidagi ayirma 12-15% dan ortiq bo'lsa, bunday metallar bir-birida ma'lum generagacha eriydi.

Qattiq eritmalar hosil bo'ladigan ikki komponentli sistemalarning suyuqlanish diagrammasi yuqorida ko'rib o'tilgan diagrammadan shunisi bilan farq qiladiki, qattiq eritma hosil bo'ladigan konsentratsiyalar intervalida suyuq fazaning qotish va qattiq fazaning suyuqlanishi boshqa-boshqa haroratlarda sodir bo'ladi. Suyuqlanish egri chiziqlari diagrammada pastroq joylashadi, qotish egri chiziqlari suyuqlanish egri chizig'i ustida yotadi. Pastki chiziq solidus chizig'i

deb, ustki chiziq esa likvidus chizig'i deb ataladi. Likvidus chizig'i suyuq aralashmadan kristallar ajralib chiqadigan haroratlarni ko'rsatadi. Solidus chizig'i qattiq qotishmalar suyuqlana boshlaydigan haroratlarni ko'rsatadi.

Likvidus va solidus chiziqlari toza metallarning suyuqlanish haroratlarida bir-biri bilan birlashadi. Shuning uchun qattiq eritmalar hosil bo'ladigan sistemalarning holat diagrammalari linza shakliga o'xshaydi.

Qattiq eritmalar faqat metallar orasida emas, balki ikki tuz, ikki oksid, (masalan: Al_2O_3 va Cr_2O_3) metall bilan metallmas orasida ham hosil bo'ladi. Metallar orasida hosil bo'ladigan qattiq eritmalar katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega. Metallar o'zaro qotishmalar hosil qilganda, metallik boglanish bilan bir qatorda ma'lum darajada kovalent bog'lanish ham yuzaga chiqadi.

Savollar

1. Gibbs nimaga asoslanib fazalar qoidasini taklif etda?
2. Faza deb nimaga aytiladi?
3. Komponentlar deb nimaga aytiladi?
4. Fazalar qoidasi.
5. Uch fazali sistemaga misol keltiring.
6. Klauzius-Klapeyron tenglamasini yozib, tushuntirib bering.
7. Qattiq eritmalar necha turga bo'linadi?
8. Solidus, likvidus chiziqlari nimani ifodalaydi?
9. Qattiq eritmalar yana qayerlarda uchraydi?
10. Qotishma deb nimaga aytiladi?

9 - ma'ruza

KIMYOVIY KINETIKA

Tayanch so'zlar

Faktor, kinetika, jarayon, konsentratsiya, harorat, aktivlik, effekt.

Kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiyalarning tezliklari haqidagi ta'limotlar.

Kimyoviy jarayonlarni boshqaruvchi eng muhim faktorlar (modda tabiatidan tashqari) to'rtta.

1) Harorat; 2) bosim; 3) reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari; 4) katalizatorlar.

Kimyoviy kinetika qonunlari ikki prinsipga asoslanadi.

1) Reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyalari ko'paytmasiga proporsional bo'ladi (massalar ta'siri qonuni).

2) Ketma-ket borayotgan bir necha jarayonning umumiy tezligi shular ichida eng sust boruvchi jarayon tezligi bilan o'lchanadi.

Kimyoviy reaksiyalar tezligi

Barcha reaksiyalar, avvalo ikki sinfga ya'ni gomogen va geterogen reaksiyalarga bo'linadi. Agar reaksiya birgina fazada (gaz muhitda yoki eritmada) sodir bo'lsa, uni gomogen reaksiya deyiladi. Agar reaksiya bir necha fazada borsa (masalan: gazlar bilan qattiq jismlar yoki suyuqliklar reaksiyaga kirishsa), bunga geterogen reaksiya deyiladi.

Yana barcha reaksiyalarni ikki guruhga bo'lamiz:

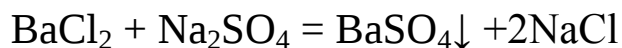
1) qaytmas - oxirigacha boruvchi reaksiyalar;

2) qaytar - oxirigacha bormaydi, ma'lum kimyoviy muvozanatda bo'ladigan reaksiyalar.

Qaytmas reaksiyaga misol

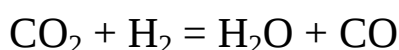


Ba'zi reaksiyalar juda tez boradi.



Ba'zi reaksiyalar (yer bag'rida boruvchilari) million yillar davom etadi. Qaytar reaksiyalar esa, ma'lum holatga qadar davom etadi, so'ngra reaksiya olib borilayotgan idishda bir vaqtning o'zida aralashgan holatda bo'ladi.

Masalan: yuqori haroratda (1200°C da) 1 mol CO_2 bilan 1 mol H_2 ni aralashtirsak, 0,6 mol CO va 0,6 H_2O hosil bo'lgandan keyin reaksiya kimyoviy muvozanat holiga keladi.



Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan o'lchanadi.

Agar modda konsentratsiyasi cheksiz qisqa vaqt ichida $d+$ o'zgargan kichik miqdori dc bo'lsa, reaksiyaning haqiqiy tezligi $v = \pm \frac{dc}{dt}$ hosila bilan ifodalanadi.

Agar moddaning konsentratsiyasi t_1 dan t_2 ga qadar o'tgan ma'lum vaqt ichida C_1 dan C_2 ga qadar o'zgarsa, reaksiyaning o'rtacha tezligi

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \text{ bo'ladi.}$$

Reaksiya tezligiga konsentratsiyaning ta'siri

Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari ko'paytmasiga proporsionaldir.

$aA + bB = nC + qD$ reaksiyaning tezligi quyidagi kinetik tenglama bilan ifodalanadi.

$$V = k[A]^a[B]^b$$

[A] - A moddaning konsentratsiyasi

[B] - B moddaning konsentratsiyasi

k - proporsionallik koeffitsienti bo'lib, tezlik konstantasi deb atalgan. Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi birga teng bo'lsa, $V=k$ bo'ladi.

Bunda k - solishtirma tezlik deb ataladi. k - moddalarning xiliga, haroratga, katalizatorga va reaksiya boradigan muhitga bog'liq.

Kimyoviy reaksiya tezligiga haroratning ta'siri

Har qanday reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, konsentratsiyaga, bosimga, haroratga, yorug'likka, katalizatorga, erituvchining tabiatiga va boshqa sharoitlarga bog'liq bo'ladi.

Vant-Goff tajriba asosida quyidagi qoidani topdi. Gomogen reaksiyaning tezligi harorat 10°C ga ko'tarilganda, 2-4 marta oshadi. Reaksiyaning tezligi geometrik progressiya tarzida ortib boradi.

Reaksiyaning $t+10$ dagi tezlik konstantasining t dagi nisbati, reaksiya tezligining harorat koeffitsienti deb ataladi va γ bilan belgilanadi.

$$\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t}$$

Vant-Goff qoidasiga binoan, gomogen reaksiya tezliklarining harorat koeffitsienti 2-4 ga barobardir.

Arrenius 1889-yilda tezlik konstantasi bilan harorat o'rtasidagi bog'lanishning quyidagi empirik formula orqali ifodalanishini ko'rsatdi:

$$Lgk = C \frac{B}{T}$$

Bu yerda: K reaksiyaning tezlik konstantasi,

C va B ayni reaksiya uchun xos konstantalar.

Reaksiyaning issiqlik effekti to'g'ri va teskari jarayonlarga oid ikki energetik miqdorlar ayirmasi deb qaraylik.

$$\Delta U = E_1 - E_2$$

U holda, Vant-Goffning izoxorik tenglamasi quyidagi shaklda yoziladi.

$$\frac{dLnk_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C \quad \text{va} \quad \frac{dLnk_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C$$

C - integrallash konstantasi. Arrenius E_1 va E_2 lar haroratga bog'liq emas deb faraz qilib, $C=0$ ekanligini hisobladi.

Natijada to'g'ri va teskari reaksiyalar uchun

$$\frac{dLnk_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \text{va} \quad \frac{dLnk_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$$

Bu tenglamalar umumiy tarzda;

$$\frac{dLnk}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad \text{bu tenglama integrallansa,}$$

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + B \quad \text{tenglama hosil bo'ladi.}$$

Bu tenglamadagi E - reaksiyaning aktivlanish energiyasi deb ataladi. (B - integrallash konstantasi). Agar $B = \ln R_0$ deb faraz qilsak, yuqoridagi tenglamani quyidagicha yoza olamiz.

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Tezlik konstantasining haroratga qarab o'zgarishini miqdoriy jihatdan ifodalaydigan bu tenglama Arrenius-Vant-Goff qonuni deb ataladi.

Kimyoviy reaksiya tezligiga erituvchilarning ta'siri

Kimyoviy reaksiya tezligiga erituvchining tabiati ham katta ta'sir ko'rsatadi.

Ba'zi reaksiyalarning gaz fazasidagi va turli erituvchilardagi tezliklari o'zaro yaqin bo'ladi.

Sanoatda, masalan, azot (v) oksidning dissotsiatsiyalanish reaksiyasining tezlik konstantasi gaz fazada ham CHCl_3 , CCl_4 va boshqa erituvchilarda ham bir xil kattalikka ega. Shunga ko'ra $2\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ reaksiyaning eritmadagi mexanizmi uning gaz fazadagi mexanizmi kabidir degan xulosa chiqarish mumkin.

Savollar

1. Kimyoviy kinetika nimani o'rgatadi?
2. Kimyoviy jarayonlarga ta'sir etuvchi faktorlar nechta?
3. Kinetika qonunlari nechta prinsipga asoslanadi?
4. Kimyoviy reaksiyalar nechta turga bo'linadi?
5. Barcha reaksiyalar nechta guruhga bo'linadi?
6. Kimyoviy reaksiyalar tezligi qanday tenglama bilan ifodalanadi?
7. Kimyoviy reaksiya tezligiga haroratning ta'sirini tushuntiring.
8. Vant-Goff qoidasini tushuntiring.
9. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi deb nimaga aytiladi?
10. Kimyoviy reaksiya tezligiga erituvchilar ta'sirini tushuntiring.

10 - ma'ruza

KIMYOVIY REAKSIYALARNING KINETIK

TASNIFI

Tayanch so'zlar

Molekulyar, kinetik, monomolekulyar, biomolekulyar, trimolekulyar, konstanta, empirik.

Kimyoviy reaksiyalar kinetik jihatdan molekulyarligi va tartibiga ko'ra tasniflanadi. Reaksiyaning molekulyarligi bir vaqtda to'qnashib, kimyoviy reaksiyaga kirishgan molekulalar soni bilan belgilanadi.

Reaksiyalar bu jihatdan bir molekulyar (monomolekulyar), ikki molekulyar (bimolekulyar), uch molekulyar (trimolekulyar) va shu kabi sinflarga bo'linadi.

Bir molekulyar reaksiyalar quyidagi

$A \rightarrow B + C + \dots$ - sxema bilan ifodalanadi.

Masalan: gaz muhitida boradigan reaksiya: ϕ_2 - 2 reaksiyaning tezligi $v = -dc/dt = k_c$ ga teng. K- reaksiyaning tezlik konstantasi bo'lib, sekund^{-1} yoki minut^{-1} ga teng.

Bimolekulyar reaksiyalar deb, bir tur moddaning bir molekulasini bir vaqtning o'zida ikkinchi tur moddaning bir molekulasini bilan to'qnashuvi yoki bir turdagi moddaning ikki molekulasini o'zaro to'qnashishi natijasida sodir bo'ladigan reaksiyalarga aytiladi. Bimolekulyar reaksiyaning sxemasi:

$A + B \rightarrow C + D$ yoki $A + A \rightarrow B + C + \dots$ shaklida yoziladi.

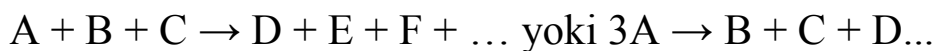
Vodorod yodidning ajralishi $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ misol bo'la oladi.

Bu reaksiyaning tezligi; $dc/dt = K C_1 \cdot C_2$. Agar $C_1 = C_2$ bo'lsa $v =$

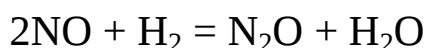
kC_2 bo'ladi.

Bu yerda k ning o'lchami $l^3 m^{-1} t^{-1}$, bo'lib, $l/mol \cdot sek$ o'lchanadi.

Trimolekulyar reaksiyalarda bir vaqtda bir moddaning uch molekulasi to'qnash keladi.



Bu reaksiyaning tezligi, $dc/dt = kC_1 C_2 C_3$ dastlabki $l^6 m^{-1} t^{-1}$ bo'lib $l^2/mol^2 \cdot sek$ da o'lchanadi.

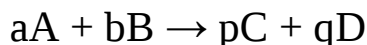


Trimolekulyar reaksiyaga misol bo'la oladi.

Reaksiyalarning tartibi

Reaksiyaning tezligi konsentratsiyaning qanday darajaga chiqarilganiga bog'liq bo'lsa, reaksiya tartibi o'sha darajani ko'rsatgan songa teng bo'ladi.

Reaksiyaning tartibi empirik ravishda topiladi



Reaksiyaning kinetik tenglamasi $v = r[A]^a [B]^b$ bo'lgani uchun, bu reaksiyaning tartibi konsentratsiyaning daraja ko'rsatkichlari yig'indisi $d+b=n$ dir.

Agar reagentlar stexometrik nisbatda olingan bo'lsa, reaksiya tezligi bilan konsentratsiya orasidagi munosabat umumiy tarzda:

$v = \frac{dC}{dt} kC^n$ ko'rinishda yoziladi. Bu tenglamadagi t reaksiyaning tartibi, k esa tezlik konstantasi, C esa reaksiya uchun olingan moddalarning konsentratsiyasi.

Sanoatda reaksiyaning tartibi va uning molekulyarligi degan tushunchalar quyidagi ikki holatda boshqa-boshqa ma'noni beradi.

1) Bu holda reaksiya bosqichlar bilan boradi. Bir necha bosqichda

boradigan reaksiya tezligi eng sust boradigan bosqich tezligiga bog'liq bo'ladi, chunki boshqa bosqichlar tez borsa ham, sust boruvchi bosqich butun jarayonni kechiktirib turadi. Agar ana shu sust boruvchi bosqich, masalan, bimolekulyar bo'lsa, u holda barcha jarayonning tezligi ikkinchi tartibli reaksiya qonunlariga bo'ysunadi. Bu holda eng sust boruvchi bosqichning molekulyarligi umumiy jarayonning qaysi tartibli reaksiya ekanligini aniqlab beradi.

2) Ikkinchi holatda reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning konsentratsiyalari orasidagi farq katta bo'ladi. Reaksiya tezligi konsentratsiyaning o'zgarishiga bog'liq. Demak, reaksiyaning tartibi empirik ravishda topiladigan tushuncha bo'lib, reaksiyaning molekulyarligi nazariy tushunchadir.

Aktivlanish nazariyasi

Molekulalar orasida bo'ladigan har qanday to'qnashish natijasida kimyoviy reaksiya vujudga kelavermaydi. To'qnashishlarning juda kam qismi reaksiyani vujudga keltiradi.

Aktivlanish nazariyasida shunday deyiladi: hamma molekulalar orasida bo'ladigan to'qnashuvlar natijasida kimyoviy reaksiya vujudga kelavermaydi, reaksiya ortiqcha energiyaga ega bo'lgan aktiv molekulalar orasidagi to'qnashuvlar natijasida maydonga keladi.

Ayni reaksiya amalga oshishi uchun zarur bo'lgan eng kichik qo'shimcha energiya miqdori aktivlanish energiyasi deyiladi.

Kimyoviy reaksiya tezligi aktiv va aktivmas molekulalar orasidagi nisbatga bog'liq. Bu nisbat esa Bolsman qonuniga binoan quyidagi tenglama bilan ifodalanadi.

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

Bu yerda N_1 - aktiv molekulalar soni

N_0 - barcha molekulalar soni

E - aktivlanish energiyasi

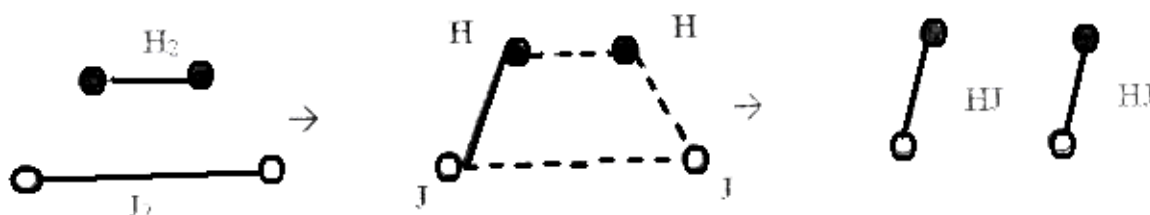
T - absolyut harorat

R - gaz konstantasi

Aktivlanish nazariyasi asosida:

1) Reaksiyaning tezligi molekulyar to'qnashish soniga to'g'ri kelmasligini;

2) Reaksiya tezligining harorat koeffitsienti juda katta ekanligini izohlab berish mumkin.



3-rasm. Aktiv kompleks

Masalan:

Reaksiyaning aktivlanish energiyasi dastlabki moddalarni «aktiv kompleks» holatiga o'tkazish uchun zarur bo'lgan energiya miqdoridir. «Aktiv kompleks» (yoki «o'tar holat») nazariyasiga muvofiq dastlabki moddalar «aktiv kompleks» orqali reaksiya mahsulotlariga o'ta oladi.

Geterogen reaksiyalar

Agar reaksiyada qatnashayotgan moddalar boshqa-boshqa fazalarga mansub bo'lsa, bunday reaksiyalar geterogen reaksiyalar deb yuritiladi.

Fazalar chegarasidagi sirtida boradigan geterogen reaksiyalarning kinetikasi uch bosqichdan iborat:

1) Dastlabki moddalarning reaksiyon zonaga kelishi: (bu bosqich

diffuziya tufayli amalga oshadi).

2) Kimyoviy reaksiya sodir bo'ladigan bosqich.

3) Reaksiya mahsulotlarining reaksiyon zonadan chetlanishi (bu bosqich ham diffuziya tufayli amalga oshadi).

Harorat va moddalar konsentratsiyasini shunday idora qilish mumkinki, natijada reaksiyaning tezligi moddalarning chegara sirtiga kelish va sirtdan qaytish tezligidan ortiq bo'ladi. Bunday sharoit reaksiyaning diffuzion sohasi deyiladi.

Zanjir reaksiyalar

Valentliklari to'yinmagan aktiv zarrachalar (erkin atom, radikal va g'alayonlangan molekulalar) ishtirokida ketma-ket bosqichlar bilan boradigan reaksiyalar zanjir reaksiyalar deyiladi. Zanjir reaksiyalar qatoriga yonish, portlash va juda ko'p fotokimyoviy reaksiyalar kiradi. Bu reaksiyalarning tezlik tenglamalari oddiy reaksiyalarnikiga qaraganda ancha murakkab bo'ladi.

Zanjir reaksiyalarning mexanizmi N.N.Semyonov tomonidan yaratilgan.

Zanjir reaksiya boshlanishi uchun birinchi shart aktiv markazlarining hosil bo'lishidir. Aktiv markazlar vazifasini valentliklari to'yinmagan atom va radikallar bajaradi. Har qanday zanjir reaksiyani uch qismdan iborat deb qarash mumkin.

1) Zanjirning vujudga kelishi, «boshpana reaksiya».

2) Reaksiyalar zanjiri, (zanjirning davom etishi va tarmoqlanishi).

3) Zanjirning uzilishi.

Misol:

$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^*$ boshlama reaksiya.

$\text{Cl}^*\text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^*$ reaksiyalar zanjiri.

$\text{H}^* + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$

$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^*$ va hokazo.

Zanjir reaksiyalarning eng muhim hususiyati zanjirning uzunligidir.

Zanjir reaksiyasida bir aktiv markaz vujudga keltirgan oddiy reaksiyalarning (zvenolarning) soni zanjirning uzunligi deyiladi.

Portlash - nihoyatda tez boradigan reaksiyalardir.

Savollar

1. Kimyoviy reaksiyalar qanday klassifikatsiyalanadi?
2. Gaz muhitda boradigan tezlik konstantasini yozib tushuntirib bering.
3. Bimolekulyar reaksiyalarni sxemasini yozib tushuntirib bering.
4. Trimolekulyar reaksiyalarning sxemasini yozib, tushuntirib bering.
5. Reaksiya tartibi deb nimaga aytiladi?
6. Sanoatda reaksiya tartibi va uni molekulyarligi degan tushuncha qanday tushuntiriladi?
7. Aktivlanish nazariyasini tushuntirib bering.
8. Aktivlanish nazariyasi asosida aktiv kompleks hosil qilishni tushuntirib bering.
9. Geterogen reaksiyalar necha bosqichda boradi?
10. Zanjir reaksiyalar necha bosqisda boradi?

11 - ma'ruza

KATALIZ

Tayanch so'zlar

Kataliz, katalizator, kontakt, katalitik muvozanat, promotor, treger.

Reaksiya tezligini o'zgartiradigan, lekin o'zi reaksiya natijasida kimyoviy jihatdan o'zgarmaydigan modda katalizator deb ataladi. Katalizator faqat kimyoviy jihatdan emas, fizikaviy jihatdan ham o'zgaradi. Ko'pincha katalizatorning ta'siri reaksiyaning tezligini oshirishdan iborat bo'ladi. Lekin ba'zan «chet» moddalarning ishtirok etishi kimyoviy reaksiyaning tezligini kamaytiradi. Bunday moddalar manfiy katalizatorlar, yoki ingibitorlar deb ataladi.

Barcha katalitik jarayonlarni ikki guruhga: gomogen va geterogen katalizga bo'lish mumkin.

Gomogen katalizda reaksiyaga kirishadigan moddalar ham, katalizatorlar ham bir xil fazada (b gaz holatida, yoki eritmada) bo'lishi lozim. Geterogen katalizda reagentlar va katalizatorlar boshqa-boshqa fazalarda bo'ladi. Geterogen katalizning eng ko'p tarqalgan xili kontakt kataliz bo'lib, bu katalizda katalizatorlik rolini qattiq jism sirti bajaradi.

Sanoatda kontakt usulda sulfat kislota olish geterogen katalizga misol bo'la oladi. Katalitik jarayonlar quyidagi xususiyatlarga ega:

1) Katalizator juda oz miqdorda bo'lganda ham reaksiya tezligini deyarli o'zgartiradi.

2) Katalizatorning ta'siri to'yinish darajasiga qadar uning miqdoriga proporsional bo'ladi, to'yinish darajasiga yetgandan keyin,

katalizator miqdori oshsa ham, reaksiya tezligi o'zgarmaydi.

3) Reaksiyada katalizator miqdori o'zgarmay qoladi.

4) Katalizator reaksiyada ishtirok etganda kimyoviy muvozanatni siljitmaydi, ya'ni qaytar reaksiyalarda qarama-qarshi jarayonni bir xilda o'zgartiradi, demak, muvozanat konstantaga ta'sir etmaydi.

5) Ko'pincha ikki va bir necha katalizatorlardan tuzilgan aralash katalizator kuchliroq ta'sir ko'rsatadi.

6) Har qaysi katalizator ma'lum bir reaksiyani yoki bir necha reaksiyanigina tezlatadi. Har qaysi reaksiyaning o'ziga xos katalizatorlari bo'ladi.

7) Eritmalarda boradigan reaksiyalarda ba'zan vodorod yoki gidroksid ionlari katalizatorlik vazifasini o'taydi.

8) Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini pasaytirib, reaksiya tezligini oshiradi.

9) Ba'zan muayyan reagentlardan bir katalizator ishtirokida bir xil mahsulot, boshqa bir katalizator ishtirokida boshqa xil mahsulot hosil bo'ladi.

Sanoatda bu hollar juda yaxshi o'rganilib, so'ng yo'lga qo'yiladi.

Katalizatorlarga boshqa moddalar aralashtirilganda quyidagi uch holning biri bo'lishi mumkin.

A) katalizatorda o'zgarish bo'lmaydi;

B) katalizatorning ta'siri kuchayadi;

D) katalizatorning ta'siri pasayadi;

Katalizator ta'sirini kuchaytiradigan moddalar promotorlar deyiladi. Masalan, nikelga 1% seriy qo'shilsa, uning aktivligi taxminan 20 marta ortadi.

Ammiak sintezida temirning katalizatorlik ta'sirini kuchaytirish uchun jarayonga ishqoriy metall va alyuminiy oksidlari qo'shiladi.

Promotorlarni o'rganish sanoat uchun juda katta ahamiyatga ega. Kattalik yoyuvchilar yoki tregerlar deb ataladigan moddalar ta'sirini o'rganish ham katta ahamiyatga ega.

Katta sirtga ega bo'lgan g'ovak moddalarga (silikagel, aktiv ko'mir, alyuminiy, oksid, ba'zi metallar, ba'zi metallarning oksidlari va boshqalar) katalizator berilib, triggerning hamma joyiga katalizator teng taqsimlanadi, ya'ni yoyiladi. Masalan, platinalangan asbestda asbest katalitik yoyuvchi vazifasini o'taydi. Eruvchi ishlatilganida katalizator yaxshi maydalaganligi tufayli uning aktiv sirti ortib, katalitik ta'siri kuchayadi, shu bilan birga qimmatbaho katalizator tenglanadi. Katalizatorlarga ba'zi moddalardan ozgina qo'shilganda uning aktivligini pasaytiradigan moddalarga katalitik zaharlar deyiladi. Katalizatorni zaharlash uchun kerak bo'ladigan zahar moddaning miqdori katalizatorning barcha sirtini bir qavat molekulalar bilan qoplab olish uchun kerak bo'ladigan miqdorga qaraganda ancha kam bo'ladi. Bu hol katalizatorning hamma sirti reaksiya tezligini oshirishda ishtirok etmasligini hamda uning ba'zi qismlarigina aktiv ekanligini tasdiqlaydi. Katalizatorning bu nuqtalari uning aktiv markazlari deyiladi.

Masalan, platina sirtida SO_2 ning SO_3 ga aylanish reaksiyasi deyarli yo'q miqdorda mishyak aralashuvi bilan to'xtab qoladi.

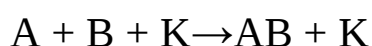
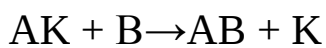
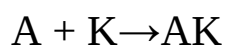
Temir sirtida CO ning CO_2 ga aylanish reaksiyasi ozgina H_2S aralashuvi bilan to'xtaydi.

Zaharlarning katalizatorga ta'siri shundan iboratki, ular katalizatorning aktiv markazlariga adsorblanadi yoki u bilan kimyoviy

birikadi. Har qaysi zahar o'ziga xos katalizatorni zaharlaydi. Masalan, platinani zaharlaydigan zahar HCN, H₂S, AS birikmalari, Se, Te, Hg tuzlari va boshqalardir.

Katalitik zaharlarni bilish va ularga qarshi kurashish sanoat uchun katta ahamiyatga ega.

Kataliz hodisasini oraliq mahsulot hosil bo'lish nazariyasi tushuntirib beradi. Bu nazariyaga muvofiq, katalizator reaksiya oxirida o'z tarkibi va miqdorini o'zgartirmasa ham reaksiyaning oraliq bosqichlarida ishtirok etadi. A+B-AB reaksiya o'z-o'zicha sust borib, katalizator (K) ishtirokida tezlashadi. Reaksiya tezlashishiga sabab, reaksiyaning oraliq bosqichida katalizatorning ishtirok etishidir.



Katalizator reagentlar bilan birikib, beqaror birikmalar hosil qilganligidan reaksiya tezlashadi.

Agar katalizator sifatida qattiq yoki suyuq modda olingan bo'lsa, katalizator sirtida adsorbsiya hodisasi sodir bo'ladi. Kimyoviy reaksiya asosan, adsorbsiya qavatida vujudga keladi, chunki adsorbsiya tufayli katalizator sirtida reagentlarning konsentratsiyasi ortib ketadi, bu esa reaksiyani o'z-o'zidan tezlatadi. Lekin katalizatorning ta'siri shuning o'zi bilan chegaralanmaydi. Reagentlar tarkibidagi ayrim atomlarga katalizatorlar atomi ta'sir etishi natijasida ularning molekulalarida atomlarning o'zaro tortishuv kuchi kamayadi, shu sababli reagentlar aktivlashadi. Ba'zan adsorbsiyalangan molekulalar atomlari ajraladi. Erkin atomlar reaksiyaga tezroq kirishganligidan katalizator ishtirokida

reaksiya tez boradi.

Kataliz fan va sanoat uchun katta ahamiyatga ega. Hozirgi zamon kimyo sanoatida turli katalizatorlardan iborat aralash katalizatorlar ishlatiladi. Bunda umumiy katalitik ta'sir aralashtirilganda katalizatorlarning ayrim holatda olingan ta'sirlari yig'indisiga teng va ba'zan unga qaraganda bir necha marta ortiq bo'lishi mumkin, chunki aralashish natijasida tamomila boshqa xossa yuzaga chiqadi: agar aralashayotgan katalizator o'zaro chegara sirtlar hosil qilsa, katalitik ta'sir kuchli ravishda namoyon bo'ladi, chunki ana shunday fazalar chegarasi ayniqsa kuchli katalitik ta'sirga ega joylardir. Aralash katalizatorlar katalitik zaharlar ta'siriga ko'proq bardosh beradi.

Savollar

1. Katalizator deb nimaga aytiladi?
2. Katalitik jarayonlar necha turga bo'linadi?
3. Gomogen kataliz deb nimaga aytiladi?
4. Geterogan kataliz nima?
5. Sulfat kislotasini sanoatda kontakt usulda olishda necha bosqich mavjud?
6. Katalizatorlarga boshqa moddalar aralashtirilganda nechta hol bo'lishi mumkin?
7. Promotorlar deb nimaga aytiladi?
8. Triggerlar deb nimaga aytiladi?
9. Katalizatorlar aktivligini pasaytiradigan moddalar nima deb ataladi?
10. Oraliq mahsulot nazariyasi nimani o'rganadi?

12 - ma'ruza

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK

Tayanch so'zlar

Elektron ion, o'tkazgich, yarimo'tkazgich, elektrolit, qarshilik sig'imi, absolyut, ekvivalent.

Barcha o'tkazgichlar ikki guruhga bo'linadi:

- 1) elektron o'tkazgichlar (metall va yarimo'tkazgichlar).
- 2) ion o'tkazgichlar (elektrolitlar).

Metallar va yarimo'tkazgichlar orqali elektr toki o'tganda hech qanday kimyoviy o'zgarish sodir bo'lmaydi. Shuning uchun ular bir xil o'tkazgichlar jumlasiga kiradi. Elektrolitlar (ya'ni ikkinchi xil o'tkazuvchilar) orqali elektr toki o'tganda albatta, kimyoviy o'zgarish sodir bo'ladi.

Birinchi xil o'tkazgichlarda elektr toki ionlar oqimidan iborat bo'ladi.

Elektrolitlar orqali tok o'tganda ionlar harakat qiladi.

Moddaning elektr o'tkazuvchanligi deganda, uning qarshiligiga teskari qiymat tushuniladi. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik solishtirma qarshilikka teskari qiymatdir.

Bu yerda: $R=1/S$

R - solishtirma elektr o'tkazuvchanlik;

S - solishtirma qarshilik.

Birinchi xil o'tkazuvchilarning elektr o'tkazuvchanligi harorat ko'tarilganda kamayadi. O'tkazgichning qarshiligi (R) jismning uzunligiga to'g'ri, ko'ndalang kesim yuzasiga teskari proporsional

bo'ladi.

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

bu yerda, ρ - solishtirma qarshilik

S – ko'ndalang kesimi 1 sm^2 bo'lgan o'tkazgichning qarshiligi uning solishtirma qarshiligi deb ataladi.

Yuqorida ko'rsatilgan tenglamaga qarshilikka teskari ya'ni o'tkazuvchanlik ko'rsatkichini kiritish mumkin. Bunda tanglama quyidagicha ifodalanadi:

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} * \frac{S}{l}$$

Bu yerda: K – o'tkazuvchanlik (om^{-1} hisobida ifodalanadi).

Agar yuqoridagi formulada $1/\rho$ o'rniga solishtirma elektr o'tkazuvchanlik K qo'yilsa, $\frac{1}{R} = K \frac{S}{l}$ yoki $K = \frac{1}{R} * \frac{l}{S}$ formula kelib chiqadi.

Bu formuladagi $l/S = c$ idishning qarshilik sig'imi deb yuritiladi.

l - elektrodlararo masofa

S - elektrod sirti.

Bir-biridan 1 sm masofada turgan va har birining sirti 1 sm^2 ga teng bo'lgan ikki parallel elektrod orasiga joylashgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ayni elektrolit eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligidir. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik $\text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ bilan ifodalanadi.

Bir gramm ekvivalent modda uchun hisoblangan elektr o'tkazuvchanlik o'sha moddaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi deyiladi.

Metallarning elektr o'tkazuvchanligi harorat ortishi bilan kamayadi, harorat pasayishi bilan ortadi, nihoyat absolyut nolga yaqin

haroratda metallarning elektr o'tkazuvchanligi cheksiz katta qiymatga erishadi, metall o'ta o'tkazuvchan bo'lib qoladi. Hamma metallar elektrni bir hilda o'tkazavermaydi. Kumush eng yaxshi o'tkazadi. Vismut juda yomon o'tkazadi.

Kumushning 0 dagi elektr o'tkazuvchanligi $66,7 \cdot 10^{-1} \text{ om} \cdot \text{sm}^{-1}$, misniki $64,5 \cdot 10^4 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$, litiyniki $11,8 \cdot 10^4 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$, berilliyniki $18 \cdot 10^4 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-2}$, alyuminiyniki $40 \cdot 10^4 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$, vismutniki $0,9 \cdot 10^4 \text{ om} \cdot \text{sm}^{-1}$.

Shunga asoslanib metallarni elektr o'tkazuvchanligiga ko'ra quyidagi qatorga terish mumkin.

Ag, Cu, Au, Cr, Al, Mg, Na, Zr, W, Be, Li, Fe...Ng, Bi

Metall begona moddalar qo'shimchasidan tozalanganida, uning elektr o'tkazuvchanligi ortadi.

Kolraush qonuni

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi haroratga, ionlar konsentratsiyasiga, erituvchining xiliga va ionlar tezligiga bog'liq. Kolraush eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini batafsil tekshirib, ularning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi o'zgarmas haroratda cheksiz suyultirilgan eritmada o'lchansa, ionlar tezligigagina bog'liq ekanligini ko'rsatdi.

Kolraush tarkibida o'xshash ionlar bo'lgan elektrolit eritmalarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini solishtirib ko'rib, tubandagi qonunni topdi: **ayni ionning elektr o'tkazuvchanligi elektrolit tarkibida shu ion qanday ion bilan birikkanligiga bog'liq emas, eritma cheksiz suyultirilganda elektrolitning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi anion va kation harakatchanligining yig'indisiga**

teng. Kolraush qonuni quyidagi tenglama bilan ifodalanadi.

$$\lambda_{\infty} = I_a + I_k$$

Ionlarning harakatchanligi ularning absolyut tezligiga proporsional bo'ladi:

$$I_a = F U_a ; I_k = F U_k$$

Bu yerda: $F = 96500$ Kulon

U_k - kation tezligi

U_a - anion tezligi

Endi Kolraush qonunini tubandagicha yozish mumkin:

$$\lambda_{\infty} = F(U_k + U_a)$$

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi nazariy jihatdan ham ahamiyatga ega. Elektr o'tkazuvchanlikdan foydalanib, bir qancha amaliy misollarni hal qilish mumkin. Chunonchi, oz eriydigan tuzlarning eruvchanligini aniqlash, gidroliz darajasini hisoblash kabi muhim masalalar elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash bilan tez hal bo'ladi.

Ishlab chiqarish sharoitida ko'p mahsulotlar ayniqsa xomashyolarni kislota yoki ishqorlar bilan sinab ko'rish kerak bo'ladi. Lekin bunday hollarda ba'zan kimyoviy titrlash usullaridan foydalanish qiyin, chunki eritma loyqa bo'lganidan indikator tiniq rangni ko'rsatmaydi. Ana shunday hollarda eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchab, to'g'ri natija olish mumkin. H^+ va OH^- ionlar elektr maydonida hamma ionlarga qaraganda tez harakat qiladi. Shuning uchun ham kislota va asos eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi ularga muvofiq keladigan tuzlarnikidan ortiq bo'ladi.

Bu konduktometrik titrlashdir.

13 - ma'ruza
ELEKTR YURITUVCHI KUCH (EYUK)
GALVANIK ELEMENTLARNING ELEKTR
YURITUVCHI KUCHI

Tayanch so'zlar

Galvanik element, volta, sifon, polyar, potensial, amalgama.

Kimyoviy reaksiya natijasida elektr energiyasi hosil qiladigan, ya'ni kimyoviy energiyani elektr energiyaga aylantiradigan asboblarni galvanik elementlar deyiladi.

Galvanik element tuzish uchun bir-biriga tegib turgan (yoki bir-biri bilan sifon orqali tutashtirilgan) ikki elektrolit eritmasiga ikki xil metall tushirilib, ularning uchlari tashqi zanjir orqali bir-biriga ulanadi. Ikkala elektrod birgina metallardan yasalgan bo'lishi ham mumkin, u holda bir elektrodni suyultirilgan eritmaga, ikkinchisini konsentrlangan eritmaga tushirib, konsentratsion galvanik element hosil qilinadi.

Volta mis va ruh plastinkalarini sulfat kislotaga tushirib, misni ruh bilan tutashtirilganda elektr toki hosil bo'ladi, elektr tokining bu manbai Volta elementi deb ataladi.

Volta elementining elektr yurituvchi kuchi dastlabki vaqtda taxminan 1 voltga yetadi. So'ngra, bu elementning musbat qutbi bo'lgan misda vodorod ajralib chiqishi (qutblanishi) sababli, uning elektr yurituvchi kuchi kamayib ketadi.

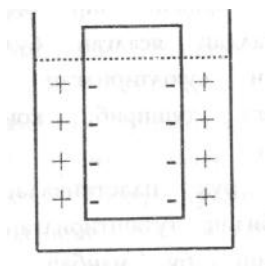
Galvanik elementga Yakobi-Daniel taklif qilgan element misol bo'la oladi. Bu element mis sulfat va ruh sulfat eritmalariga tushirilgan

mis va ruh plastinalaridan iborat.

Galvanik elementlarda elektr tokining hosil bo'lish mohiyati quyidagicha: agar biror metall parchasi suvga botirilsa, metall ionlari suvning polyar molekulalariga tortilishi sababli eritmaga o'ta boshlaydi. Buning natijasida musbat ionlarining bir qismini yo'qotgan metall ortiqcha elektronlarga ega bo'lib qoladi va manfiy zaryadlanadi, eritma esa musbat zaryadlanadi.

Metallda hosil bo'lgan manfiy zaryad metalldan eritmaga o'tgan musbat ionlarni torta boshlaydi, sistema muvozanat holatga keladi. Vaqt birligi ichida metalldan necha ion eritmaga o'tsa, xuddi o'shancha ion eritmadan metallga o'tadi.

Metalldan eritmaga o'tgan ionlar eritmaning butun hajmiga babbarobar taqsimlanmay, metallga tortiladi va metall sirti yaqinida joylashib, qo'sh elektr qavat hosil qiladi (3-rasm.).



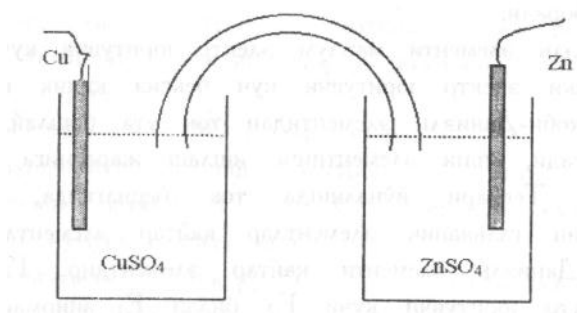
4-rasm. Qo'sh elektr qavat hosil qilish.

Buning natijasida metall bilan eritma orasida potentsiallar ayirmasi vujudga keladi. Bu potentsiallar ayirmasi metallning muvozanat potentsiali deb yuritiladi. Muvozanat potentsialining qiymati metall tabiatiga, elektrod tushirilgan eritmada ionlar konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Eritmada ionlar konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, kationlarning metalldan eritmaga o'tishi qiyinlashadi. Shu sababli ionlar konsentratsiyasi oshganda, metall bilan eritma orasidagi avvalgi muvozanat holati buzilib, uning o'rniga boshqa muvozanat yuzaga

chiqadi, metallardan eritmaga o'tayotgan kationlar soni kamayadi, lekin muvozanat dinamik xarakterga ega bo'lgani uchun vaqt birligi ichida metallardan eritmaga o'tgan kationlar soni, eritmada metallga o'tgan kationlar soniga teng bo'lib qoladi, natijada metallning manfiy potentsiali kamayadi. Elektrod eritmada olinganda qo'sh elektr qavatni hosil qilgan kationlar yana qaytadan metallning kristallik panjarasiga o'tadi va eritma elektr jihatdan neytral bo'lib qoladi.

Musbat va manfiy elektrodlar orasidagi ayirma shundaki, musbat elektrod erishgan manfiy muvozanat potentsial manfiy elektrod erishgan manfiy potentsialga qaraganda kichikroq bo'ladi. Shu sababli, bu ikki metallni bir-biri bilan o'tkazgich orqali ulanganda, elektronlar manfiy elektroddan musbat elektrodga o'tadi.

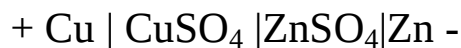
Endi Yakobi-Daniel elementini ko'rib chiqamiz (4-rasm).



5-rasm. Yakobi - Daniel elementi

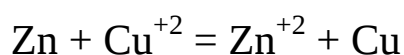
Bu elementni tayyorlash uchun ruh plastinakasi Zn SO₄ eritmasiga, mis plastinkasi CuSO₄ eritmasiga tushiriladi; so'ngra ikkala eritma KCl sifon orqali bir-biri bilan tutashtiriladi (4-rasm). Agar mis elektrod Zn elektrod bilan birlashtirilsa, zanjirda elektr toki hosil bo'ladi, ruh ZnSO₄ eritmasiga tushirilganda ruh mis zaryadlanadi.

Shuning uchun ruh bilan mis bir-biriga ulanganda elektronlar ruhdan misga tomon harakat qiladi. Yakobi elementini quyidagi sxema bilan yozish mumkin.



Elektr tokini o'tishi natijasida ruh elektrod atrofida Zn^{+2} ionlarining konsentratsiyasi ortadi, mis elektrod atrofida esa aksincha, Cu^{+2} ionlarining konsentratsiyasi kamayadi chunki, ruh erib, mis cho'kadi: $\text{Zn} - \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$.

Bu yerda e^- - elektron. Agar birinchi va ikkinchi tenglamani bir-biriga qo'shsak, Yakobi-Daniel elementida boradigan reaksiyaning tenglamasini hosil qilamiz.



Galvanik elementlarda manfiy elektrod sifatida hamma vaqt aktivligi ortiqroq metall ishlatiladi, bu metallardan elektronlar noaktivroq metall ionlariga o'tadi va ularni neytral atomlarga aylantiradi. Elementning ishlash jarayonida manfiy elektrodni tashkil qilgan atomlar eritmaga ionlar holida o'tib turadi, buning natijasida bu elektrod sekin-asta yemirilib boradi.

Yakobi-Daniel elementi ma'lum elektr yurituvchi kuchga ega. Shuningdek, tashqi elektr yurituvchi kuch cheksiz kichik qiymatga ko'paytirilsa, Yakobi-Daniel elementidan tok o'ta boshlaydi, mis eriydi, ruh cho'kadi, ya'ni elementning ishlash jarayoniga teskari jarayon boradi. Teskari yo'nalishda tok berilganda, teskari reaksiya boradigan galvanik elementlar qaytar elementlar deb ataladi. Yakobi-Daniel elementi qaytar elementdir. Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi E_2 bilan E_1 ayirmaga teng. Yakobi elementi uchun bu ayirma quyidagicha topiladi.

$$E = E_2 - E_1 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}]^{+2}}{[\text{Zn}]^{+2}} + (E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0)$$

Elektrodlar asosan ikki turga bo'linadi: birinchi tur elektrodlar,

ikkinchi tur elektrodlar. Ular quyidagi turlarda mavjud. Gaz elektrodlar, amalgamali elektrodlar, oksidlanish qaytarilish elektrodleri, shisha elektrodlar va hokazo. Birinchi tur elektrodlarning potentsiallari elektrod reaksiyasida ishtirok etadigan elementning boshqa-boshqa oksidlanish darajalaridagi formalari konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Ular jumlasiga potentsiallari metall ionlar va metallmas ionlar konsentratsiyalariga bog'liq bo'lgan elektrodlar kiradi.

Metall ionli elektrodlar kationlarga nisbatan qaytar elektrodlar deyiladi. Metallmas ionli elektrodlar esa, anionlarga nisbatan qaytar elektrodlar deyiladi.

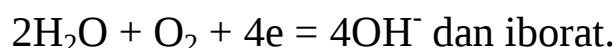
Ikkinchi tur elektrodlarda metall sirtini uning yomon eriydigan birikmasi, masalan, xloridi o'raydi va albatta bir nomli anioni bo'lgan yaxshi eruvchi elektrolit eritmasi bo'ladi.

Gaz elektrodlarda elektrod reaksiya gazlar ishtirokida sodir bo'ladi.

Gaz elektrod uchun vodorod elektrod, xlor elektrod misol bo'la oladi.



Kislorodli elektrodda platina elektrodni elektrolit eritmaga botirib, suyuqlik orqali kislorod o'tkazib turiladi. Elektrod jarayoni.



Kumush bu - kumush xlorid elektrod sirti kumush xlorid AgCl bilan qoplangan va Cl^- ionlari bo'lgan eritmaga botirilgan kumush elektroddir.

Amalgamali elektrod. Bu elektrodlarda elektrod materiali sifatida biror metallning simobdagi qotishmasi olinadida, uni shu metall tuzi

eritmasiga botiriladi. Bunda eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Oksidlanish, qaytarilish elektrodlarini tayyorlash uchun biror elementning oksidlangan va qaytarilgan ionlari bo'lgan eritmaga platina elektrod tushiriladi. Elektrod reaksiyalarda H^+ , OH^- ionlar va suv ishtirok etadi.

Shisha elektроди - bosh qismi yumaloq, yoki tekis shaklga ega bo'lgan 0,01-0,01 mm qalinlikdagi shisha naycha, uni o'zgarmas pHli elektrolit eritmasi bilan to'latib, eritmaga metall sim tushiriladi. So'ngra shisha elektrod sinaladigan (pH noma'lum) eritmaga botiriladi. Shisha pardaning (membrananing) ichki va tashqi sirtlarida ion almashish jarayonlari sodir bo'ladi. Natijada membran potentsial yuzaga chiqadi.

Metallurgiyada shisha elektrodlar turli (ayniqsa oksidlovchi va iflos) eritmalarning pHni o'lchashda keng qo'llaniladi.

Savollar

1. Galvanik element deb nimaga aytiladi?
2. Volta elementi nima?
3. Yakobi-Daniel elementiga izoh bering.
4. Qo'sh elektr qavat qachon hosil bo'ladi?
5. Muvozanat potentsiali deb nimaga aytiladi?
6. Elektrodlar necha turga bo'linadi?
7. Qaytar elektrodlar deb nimaga aytiladi?
8. Amalgamali elektrod deb nimaga aytiladi?
9. Shisha elektrod deb nimaga aytiladi?
10. Elektrod reaksiyalarda qanday ionlar ishtirok etadi?

14 - ma'ruza
ELEKTROLIZ
Tayanch so'zlar

Elektroliz, elektrokimyoviy, proporsional, ekvivalent, akkumlyator, zaryad.

Elektr energiyasi ta'sirida sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarish jarayonlari elektroliz deb ataladi. Elektrolit eritmasi yoki suyuqlanmasi orqali elektr toki o'tganda sodir bo'ladigan barcha jarayonlarni elektroliz deb tushunish mumkin.

Galvanik elementlardan teskari o'laroq, elektrolizda katod manfiy, anod musbat zaryadga ega bo'ladi. Elektrolizda boradigan jarayonlar galvanik element ishlashida sodir bo'ladigan jarayonlarga qarama-qarshidir.

Suvdagi eritmalarining elektrolizida eritmada suvning dissotsiatsiyanish mahsuloti vodorod va gidroksil ionlari borishini nazarda tutish kerak. Vodorod ionlar elektr maydonida katod tomon, gidroksil ionlar-anod tomon harakatlanadi. Demak, katodda ikkita ion elektrolitning kationi hamda vodorod ion, anodda esa elektrolit anioni yoki gidroksil ionlar zaryadsizlanishi mumkin. Elektrodda bu jarayonlarning sodir bo'lishi birinchi navbatda normal elektrod potensialga, konsentratsiyaga va elektrod qanday materialdan yasalganiga bog'liq bo'ladi.

Metall o'z elektronlarini qanchalik qiyin bersa, ya'ni elektrod potentsiali qanchalik katta bo'lsa, uning ionlari katodda shunchalik oson neytrallanadi, aksincha kichik elektrod potentsialga ega bo'lgan

elementlarning anionlari anodda oson neytrallanadi.

Elektronlarning suvdagi eritmalarida sodir bo'ladigan katod jarayonlarni ko'zdan kechirishda birinchi navbatda vodorod ionlari qaytarilishi potensialini nazarda tutish kerak.

Anodda sodir bo'ladigan jarayonlarni ko'zdan kechirganimizda anodlar ikki xil: inert va aktiv bo'lishi mumkinligini nazarda tutib, inert anod elektroliz vaqtida o'zgarmaydi, aktiv anod esa elektroliz vaqtida oksidlanadi. Inert anod sifatida grafit, ko'mir va platinadan yasalgan elektrodlar xizmat qiladi.

Elektroliz aktiv anod bilan olib borilganda amalga oshirilishi mumkin bo'lgan jarayonlar soni unga teng:

- A) suvning oksidlanib, kislorod ajralib chiqishi.
- B) anionning zaryadsizlanishi ya'ni anionning oksidlanishi.
- D) anod metalining oksidlanishi.

Bu uch jarayonning qay biri eng kam energiya talab qilsa, shunisi amalga oshadi.

Elektroliz qonunlari

Elektr energiya bilan kimyoviy jarayonlar orasida miqdoriy bog'lanish borligini dastlab (1836-yilda) ingliz olimi M.Faradey aniqladi.

Faradey o'z tajribalarini bajarishda bir necha galvanik elementni ketma-ket o'lchab batareya hosil qildi, elektroliz qilishda ana shu batareyadan elektr manbai sifatida foydalandi va elektroliz qonunlarini tavsiflab berdi. Elektrolizning birinchi qonuni quyidagicha.

Elektroliz vaqtida elektroddan ajralib chiqadigan moddaning og'irlik miqdori eritmadan o'tgan elektr miqdoriga to'g'ri

proporsionaldir.

Agar elektrodda ajralib chiqqan moddaning og'irlik miqdorini t bilan, elektr miqdorini Q bilan, tok kuchini i bilan, vaqtni t bilan belgilasak, Faradeyning 1 qonuni quyidagicha yoziladi.

$$M = KQ = Kit;$$

bu yerda K - ayni elementning elektrokimyoviy ekvivalenti, ya'ni eritma orqali 1 kulon elektr o'tganda ajralib chiqadigan miqdori.

Elektrolizning 2-qonuni: agar bir necha elektrolit eritmasi orqali ketma-ket ulangan holda, bir xil miqdorda elektr o'tkazilsa, elektrodlarda ajralib chiqadigan moddalarning og'irlik miqdorlari o'sha moddalarning kimyoviy ekvivalentlariga proporsional bo'ladi. Faradeyning ikkinchi qonuni:

$$K = \frac{1}{96500} E \text{ formula bilan ifodalanadi.}$$

Uning birinchi va ikkinchi qonunlari uchun $m = \frac{Eit}{96500}$ ifoda kelib chiqadi. Bu yerda E -moddaning kimyoviy ekvivalenti.

Elektroliz vaqtida asosiy jarayondan tashqari turli qo'shimcha xossalar ham sodir bo'lishi sababli ma'lum miqdorda elektr berilganda elektrodlarda ajralib chiqadigan moddaning miqdorlari Faradey qonunlari bilan hisoblanadigan miqdordan kamroq bo'ladi. Shunga ko'ra "elektroliz unumi" yoki "tokka nisbatan unum" degan tushuncha kiritilgan.

$$\eta = \frac{m_1}{m} 100\%$$

Bu yerda:

m_1 - amalda ajralib chiqadigan modda miqdori

m - nazariy miqdor

Ya'ni $m = \frac{E_{it}}{96500};$

Binobarin $\eta = \frac{m_1 96500}{E_{it}} 100\%$ ga ega bo'lamiz.

O'ta kuchlanish

Elektrolitning parchalanish kuchlanishi elektroliz jarayoniga qarshi reaksiya natijasida sodir bo'ladigan qaytar galvanik elementning elektr yurituvchi kuchidan kam bo'lmasligi kerak. Lekin ko'pchilik hollarda, ayniqsa, gazlar ajralib chiqarilgan hollarda elektrolitni parchalash uchun haqiqatda beriladigan potentsiallar ayirmasi o'sha moddalardan tuzilgan qaytar galvanik elementning elektr yurituvchi kuchidan farq qiladi. Ular orasidagi ayirma o'ta kuchlanish deyiladi: Bu yerda,

$$\eta = E - E_1$$

η – o'ta kuchlanish;

E - haqiqatda beriladigan parchalanish kuchlanish

E_1 - qaytar galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi.

Akkumulyatorlar

Ba'zi elektrodalarda elektrokimyoviy polyarizatsiya natijasida hosil bo'ladigan mahsulotlar masalan, oksidlar barqaror bo'ladi. Bu xilda qutblanadigan elektrodlardan foydalanib, elektroliz vaqtida elektr energiyasi to'plash mumkin.

Elektr energiyasini to'plab, kerak vaqtda sarf qilishga imkon beradigan asboblari akkumulyatorlar deyiladi.

Akkumulyatorlarda energiyani to'plash uchun, avval akkumulyator orqali elektr toki o'tkaziladi; bu vaqtda elektrodga vujudga keladigan elektrokimyoviy polyarizatsiya jarayoni natijasida elektr energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. Buning natijasida akkumulyator zaryadlanadi. Zaryadlangan akkumulyatorni tok manbai sifatida ishlatish

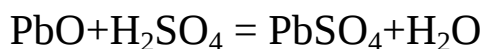
bo'ladi.

Amalda ikki xil akkumulyatorlar ko'p ishlatiladi

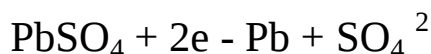
1) Qo'rgoshinli akkumulyatorlar.

2) Temir-nikelli (yoki ishqoriy) akkumulyatorlar.

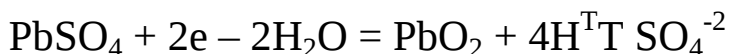
Qo'rgoshinli akkumulyator elektrodleri katak-katak qo'rgoshin plastinkadan iborat bo'lib, bu kataklarning ko'zlari qo'rg'oshin oksidining suvga qorilgan bo'tqasi bilan to'ldiriladi. Plastinkalar H_2SO_4 ning 20-30% li eritmasi solingan shisha bankaga tushiriladi. Bir oz o'tgandan keyin qo'rg'oshin oksid sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishib, qo'rg'oshin sulfat hosil bo'ladi.



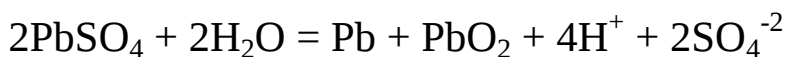
Agar bu sistema orqali elektr toki o'tkazilsa, akkumulyatorning manfiy qutbida (katodda) qo'rg'oshin qaytariladi



Anodda qo'rg'oshin oksidlanib, to'rt valentli holatga keladi;



Bu reaksiya yig'indisi quyidagicha bo'ladi:



Demak, zaryadlangan akkumulyatorning bir elektrodida qo'rgoshin, ikkinchi elektrodida esa PbO_2 bo'ladi.

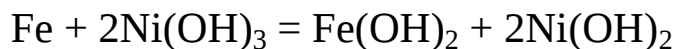
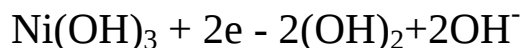
Ishqorli akkumulyatorlardan temir-nikelli akkumulyatorni ko'rib chiqamiz. Bu akkumulyatorda manfiy elektrod sifatida presslangan temir kukuni, musbat elektrod sifatida nikel gidroksid xizmat qiladi. Elektrolit sifatida KOH ning 30% li eritmasi olinadi. Bu akkumulyator qo'rg'oshinli akkumulyatordan ancha yengil va chidamlidir.

Ishqorli akkumulyatorda ketadigan reaksiyalar manfiy elektrod

quyidagicha bo'ladi:

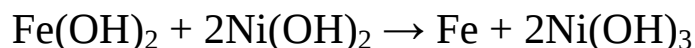


Musbat elektrodda



Akkumulyator zaryadlanayotganda bu reaksiya teskari yo'nalishda boradi: katodda $\text{Fe}(\text{OH})_2$ elektronlar biriktirib olib temir metaliga aylanadi.

Anodda esa $\text{Ni}(\text{OH})_2$ elektronlar berib, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ni hosil qiladi. Shuning uchun zaryadlanish va zaryadsizlanish formulasini quyidagicha yozish mumkin.



Metallurgiyada elektrokimyoviy jarayonlar keng qo'llaniladi. Eritmalardagi pH ni aniqlash, potensiometriya, polyarografiya, amperiometriya, voltometriya, kulonometriya elektrokimyoga tayanadi.

Savollar

1. Elektroliz deb nimaga aytiladi?
2. Elektrolizda qanlay jarayonlar boradi?
3. Elektrolizda eritmadagi qaysi mahsulotni nazarga olish kerak?
4. Elektrolizda aktiv anod bilan olib borilganda amalga oshirilishi mumkin bo'lgan jarayonlarni izohlab bering.
5. Elektroliz qonunlari kim tomonidan kashf qilingan?
6. Elektrolizning birinchi qonunini tavsiflab bering.
7. Elektrolizning ikkinchi qonunini tavsiflab bering.
8. "Elektroliz unumi" degan tushunchani izohlab bering.
9. O'ta kuchlanish nima?

10. Akkumulyatorlar deb nimaga aytiladi?
11. Amalda necha xil akkumulyatorlar qo'llaniladi?
12. Ishqorli akkumulyatorlarda qanday jarayonlar boradi?

15 - ma'ruza

METALLARNING KORROZIYASI

Tayanch so'zlar

Korroziya, po'lat, metall, sirt, passiv.

Ko'p metallar tevarak-atrofdagi havo, suv, kislota, miqdor va tuzlarning eritmalari ta'sirida yemiriladi. Bu hodisa korroziya deb ataladi. Korroziya, lotincha (corrosio) so'z bo'lib, yemirilish so'zidan kelib chiqqan. Korroziya o'zining fizik - kimyoviy xarakteri jihatdan ikki xil bo'ladi.

- 1) Kimyoviy;
- 2) Elektrokimyoviy korroziyalardir.

Metallda korroziyaning qaysi turi sodir bo'lishi metallni qurshab turgan tashqi muhitga bog'liq. Metallga quruq gazlar (masalan: kislorod, sulfid angidrid, vodorod sulfid, galogenlar) ta'sir etganda kimyoviy korroziya sodir bo'ladi. Bu hodisa ayniqsa, yuqori haroratli sharoitlarda ko'p uchraydi. Shuning uchun u metallni gaz korroziyasi deb ham ataladi. Gaz korroziyasi ayniqsa, metallurgiyaga katta zarar yetkazadi. Temir va po'lat buyumlarini gaz korroziyadan saqlash uchun ularning sirti alyuminiy bilan qoplanadi.

Suyuq yoqilg'ilar ta'sirida vujudga kelgan korroziya ham kimyoviy korroziya jumlasiga kiradi suyuq yoqilg'ilarning asosiy

tarkibiy qismlari metallarni korroziyalantirmaydi, lekin neft va surkov moylari tarkibidagi oltingugurt, vodorod sulfid va tarkibida oltingugurt bo'lgan organik moddalarning metallarga ta'siri natijasida korroziya vujudga keladi. Suvsiz sharoitda bu ta'sir kuchli namoyon bo'ladi.

Sof kimyoviy korroziya nisbatan kam uchraydi. Metallar asosan elektrokimyoviy korroziya tufayli yemiriladi.

Elektrokimyoviy korroziya metallda kichik galvanik elementlar hosil bo'lishi natijasida vujudga keladi. Bunday galvanik elementlarni hosil bo'lishiga sabab:

1) Ko'p metallar tarkibida qo'shimcha holida boshqa metallar bo'lishi;

2) Metall hamma vaqt suv, havo nami va elektrolitlar qurshovida turishidir.

Misol uchun po'lat korroziyasini ko'rib chiqamiz.

Nam havoda po'latda ham galvanik elementlar yuzaga chiqadi, chunki po'latda hamma vaqt sementit Fe_3C qo'shimchasi bo'ladi. Po'lat elektrolitlar eritmasi qurshovida bo'lganida, uning temiri - anod va sementit - katod rolini o'taydi. Bunday galvanik element ishlaganida elektronlar temirdan Fe_3C ga tomon harakat qiladi va uning sirtidagi kislorod bilan suvni OH ionlariga aylantiradi.

H^+ ionlarni esa H_2 ga qadar qaytaradi. Po'lat tarkibidagi temir OH ionlari bilan birikib, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ga aylanadi. Natijada po'lat korroziyalanadi.

Temir qalayga tegib tursa, korroziya temir misga tegib turgandagiga qaraganda sustroq sodir bo'ladi. Temir ruhga tegib tursa, hech zanglamaydi, chunki temir ruhga qaraganda asl metallidir:

elektrolitlar ishtirokida ruh bilan temir hosil qilgan galvanik elementda ruh anod, temir katod vazifasini bajaradi. Ruh sirtidan Zn^{+2} ionlar ajralib chiqadi. Ular eritmadagi OH^- ionlar bilan birikib, $Zn(OH)_2$ ga aylanadi.

Metallarni korroziyadan saqlash

Metallarni korroziyadan saqlashda bir qancha tadbirlar ko'riladi:

1) Metall sirtini boshqa metall bilan qoplash.

Bu maqsadda ishlatiladigan metallning normal elektrod potentsiali metallarning aktivlik qatorida korroziyadan saqlanishi kerak bo'lgan metallnikiga qaraganda manfiy qiymatga ega bo'lishi lozim.

Temirni qalay bilan qoplaganimizda katod qoplashga ega bo'lamiz, chunki qoplovchi metall qoplanuvchi metallga qaraganda asloq.

2) Metallni metall bo'lmagan moddalar bilan qoplash.

Metallarning sirtini lak, bo'yoq, rezina, tez quriydigan mineral, moylar (salidol, texnikaviy vazelin) bilan qoplash. Emallash va hokazolar metallarni korroziyadan asraydi.

3) Metallarga turli qo'shimchalar kiritish. Odatda, po'latga 0,2-0,5% mis qo'shish bilan po'latning korroziyaga nisbatan mustahkamligini atmosfera sharoitida 1,5-2 martaga oshirish mumkin. Zanglamaydigan po'lat tarkibida 12% ga qadar xrom bo'ladi. Bu xrom passiv holatda bo'lib, po'latga mustahkamlik beradi. Po'latga nikel va molibden qo'shilganda uning korroziyaga chidamliligi yanada ortadi. Tarkibida 18% xrom va 8% nikel bo'lgan po'lat hech ham zanglamaydi.

4) Metall sirtini kimyoviy birikmalar bilan qoplash. Maxsus kimyoviy operatsiyalar o'tkazib, metall sirtini korroziyaga chidamli birikmalar pardasi bilan qoplash mumkin. Bunday pardalar - oksidli, fosfatli, xromatli va hokazo pardalar nomi bilan ataladi. Ular bir necha

sinfga bo'linadi.

Metall sirtida korroziyaga chidamli oksid parda hosil qilish jarayoni oksidlash deyiladi. Metall buyumlarini oksidlashning uch usuli mavjud.

1) Metall buyum sirti yuqori haroratda organik moddalar bilan oksidlantiriladi (qoraytiriladi, ko'kartiriladi va hokazo).

2) Metall buyum (MnO_2 , K_2O_7 kabi) oksidlovchilar ishtirokida konsentrlangan ishqor eritmasi bilan suyuqlikning qaynash haroratigacha qizdiriladi.

3) Metall buyumni biror elektrolit eritmasi ichida anod qutichaga joylab elektroliz o'tkaziladi, bu jarayon anodirlanish deyiladi.

Po'lat buyumlarini oksidirlash natijasida hosil bo'ladigan himoya parda asosan temirning magnitli oksion Fe_3O_4 dan iborat bo'lib, nihoyatda zichdir.

Metall buyum sirtida fosfatli himoya pardalar hosil qilish uchun buyumli sulfat kislotaning temirli yoki marganesli turlarining qaynoq eritmasi bilan ishlov beriladi.

Natijada metallning sirti juda puxta suvda erimaydigan fosfat parda bilan qoplanadi.

Savollar

1. Korroziya deb nimaga aytiladi?
2. Korroziya necha xil bo'ladi?
3. Kimyoviy korroziya deb nimaga aytiladi?
4. Elektrokimyoviy korroziya deb nimaga aytiladi?
5. Suyuq yoqilg'ilar ta'sirida qanday korroziya vujudga keladi?

6. Elektrokimyoviy korroziyada galvanik elementlarning hosil bo'lishiga nima sabab bo'ladi?
7. Po'lat korroziyasi qanday sodir bo'ladi?
8. Metallarni korroziyadan saqlash uchun qanday tadbirlar qo'llaniladi?
9. Metall buyumlarni oksidlashning nechta usuli mavjud?
10. Metall sirtida korroziyaga chidamli oksid parda hosil qilish jarayoni nima deb ataladi?

16 - ma'ruza

SIRT HODISALARI. SIRT ENERGIYASI

Tayanch so'zlar

Sirt, potensial, adsorbsiya, adsorber, gel, xemosorbsiya, silikagel.

Suyuqliklarda sirt taranglik kuchining kelib chiqishiga sabab, suyuqlikning sirt qavatidagi molekulalarni uning ichki qavatidagi va tomonlaridagi molekulalar tortib turishi natijasida suyuqlikning sirt qavati uning ichki qavatlariga qaraganda ortiqcha erkin energiya zaxirasiga ega bo'ladi. Sirt qavatidagi ortiqcha erkin energiya miqdori:

$$A = \sigma \cdot S$$

Bu yerda, A - ortiqcha erkin energiya;

σ - suyuqlikning sirt tarangligi, ya'ni sirtni 1m^2 kattalashtirish uchun sarf qilinadigan ish miqdoriga teng energiya;

S - suyuqlik sirti.

Sirt energiyasi o'z tabiati jihatdan potensial energiya. Termodinamikaning II qonuniga muvofiq har qanday jism o'zining sirt

energiyasini mumkin qadar kamaytirishga intiladi. Jism sirtida erkin energiyani kamaytiradigan jarayonlar sodir bo'ladi. Shuning uchun ham kolloid sistemalar termodinamik jihatdan barqaror sistemalaridir.

Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari va ionlarining yig'ilishi adsorbsiya deyiladi.

O'z sirtiga boshqa modda zarrachalarini yutgan modda adsorbent, yutilgan modda esa adsorbent deb ataladi.

Metallurgiya sanoatida ammiakni idishda qizdirilib, so'ngra sovutilib, faollashtirilgan ko'mir solinsa, u ammiakni yutib olib, uning bosimini kamaytiradi. Pechlarda ko'mir boshqa (H_2S va hokazo) gazlarni ham yuta oladi. Buning natijasida ko'mirning og'irligi ortadi. Agar gazning konsentratsiyasi kam bo'lsa, ko'mir idishdagi gazning hammasini yutib olishi mumkin. Adsorbsiya hodisasi faqat ko'mirgagina emas, balki boshqa barcha g'ovak moddalarga ham xosdir. Masalan, sanoatda turli gellar o'z sirtiga har xil to'siqlarni yutadi. Qattiq jismga tashqi muhitdan moddalarning yutilishi sorbsiya deyiladi. Agar modda qattiq jism sirtiga yutilsa, bu hodisa adsorbsiya, uning ichki qismiga yutilsa, adsorbsiya deyiladi. Agar kimyoviy reaksiya tufayli yutilsa, bu hodisa (kimyoviy) xemosorbsiya deyiladi. Adsorbsiya hodisasi qattiq jism bilan suyuq jism o'rtasida qattiq jism bilan gaz o'rtasida, suyuqlik bilan gaz o'rtasida va bir-birida kam eriydigan ikki suyuqlik o'rtasida sodir bo'lishi mumkin.

Adsorbsiya yutuvchi va yutiluvchi moddalarning tabiatiga, haroratga, gazning bosimiga (yoki eritmaning konsentratsiyasiga), shuningdek, adsorbentning solishtirma sirtiga bog'liqdir.

Adsorbentning solishtirma sirti

Metallurgik sanoatda modda ko'pincha maydalanadi. Modda hadeb maydalanaversa, uning sirti kattalashadi.

Masalan 1 sm^2 kubning sirti 6 sm^2 ga teng

Kubning qirrasi	Donasi	Umumiy sirti
1 sm	1 dona	6 sm
10^{-1}	10^3 dona	$6 \cdot 10$
10^{-2}	10^6 dona	$6 \cdot 10^2$
10^{-3}	10^9 dona	$6 \cdot 10^3$
10^{-4}	10^{12} dona	$6 \cdot 10^4$
10^{-5}	10^{15} dona	$6 \cdot 10^5$
10^{-6}	10^{18} dona	$6 \cdot 10^6$
10^{-7}	10^{21} dona	$6 \cdot 10^7 (6000 \text{ m}^2)$

Fazalar o'rtasidagi sirtni xarakterlash uchun solishtirma sirt degan tushuncha kiritilgan. 1 kg modda sirti shu moddaning solishtirma sirti deyiladi.

Sanoatda moddaning solishtirma sirti uning maydalanish (yoki disperslik darajasiga bog'liq bo'ladi. Modda maydalangan sari uning solishtirma sirti kattalashaverada.

Adsorbsion muvozanat

Adsorsiya hodisasi ham xuddi suyuqlikning bog'lanishi, moddaning suvda erishi kabi qaytar jarayondir. Har qanday qaytar jarayondagi kabi, bu yerda ham yutilish va ajralib chiqish jarayonlarining tezligi barobarlashib, sistema adsorbsion muvozanatga keladi.

Odatda, adsorbsion muvozanatlar juda tez (sekundlar, minutlarda) qaror topadi.

Sanoatda adsorbsion muvozanat uzoq vaqt davomida qaror topmasa, adsorbsiya boshqa xil jarayonlar bilan murakkablashgan deyish mumkin. Adsorbsion muvozanat holati harorat o'zgarganda o'zgaradi.

Adsorbsiya jarayoni issiqlik chiqishi bilan boradi. Adsorbsiya vaqtida ajralib chiqadigan issiqlik adsorbsiya issiqligi deyiladi. Sanoatda haroratni oshirish orqali adsorbentga yutilgan moddani ko'proq qaytadan chiqarish mumkin.

Qattiq jism sirtidagi adsorbsiya

Qattiq jism ham xuddi suyuqlik kabi, sirt energiyasiga, demak, sirt tarangligiga ega.

Adsorbentning sirt birligiga (1m^2 ga) yutilgan moddaning gramm - molekula hisobidagi miqdori solishtirma adsorbsiya deyiladi. Solishtirma adsorbsiya $\Gamma = x/S$ ga teng.

X - yutilgan modda miqdori;

S - adsorbent sirti.

Lekin g'ovak-g'ovak tuzilgan qattiq adsorbentlarning (ko'mir silikagel) sirtini o'lchash juda qiyin bo'lgani uchun amalda sanoatda solishtirma adsorbsiyani topishda yutilgan modda miqdori adsorbent og'irligiga bo'linadi.

$$X/T$$

X - yutilgan moddaning gramm hisobidagi og'irligi

M - adsorbentning gramm hisobidagi og'irligi.

Moddaning sirt birligiga (1m^2 ga) yutilishi mumkin bo'lgan eng ko'p miqdori, maksimal solishtirma og'irligi deyilib, Γ_m bilan belgilanadi.

Metallurgiya sanoatida adsorblanish maqsadida aktivlangan ko'mir

juda ko'p ishlatiladi. Aktivlangan ko'mir g'ovak modda bo'lib, asosan ugleroddan iborat. Turli organik moddalarning havo kirmaydigan mayda kuydirilishidan hosil bo'lgan ko'mirda har xil smolalar bo'lib, ular ko'mirning teshiklarini bekitib qo'yadi. Bu smolalarni yo'qotib, ko'mirning g'ovakligini oshirish maqsadida ko'mir maxsus ishlanadi, ya'ni aktivlashtiriladi. Ko'mir qanday sharoitda aktivlanganiga qarab yo kislotalarni yo asoslarni ko'proq adsorbsiyalaydi.

Metallurgik jarayonlarda 900°C da aktivlangan toza ko'mir kislotalarni, $400-450^{\circ}\text{C}$ da aktivlangan ko'mir asoslarni adsorbsiyalaydi.

Sanoatda adsorbsiya bilan bog'liq ishlarda ko'mirdan tashqari, boshqa bir adsorbent silikatel ham ishlatiladi. Silikatel silikat kislotaning suvsizlantirilgan geliydir. U asosan asoslarni adsorbsiyalaydi.

Adsorbsiya jarayoni bu moddani ikkinchisida so'rilishi bo'lib, kimyoviy texnologiyada katta rol o'ynaydi.

Masalan, gaz aralashmalarini ajratib tozalashda aktiv ko'mir, silikagel, kolloid moddalar kabi adsorbentlar ishlatiladi.

Adsorbsiyadan koks gazlaridan benzol olishda foydalaniladi. Buning uchun aktiv ko'mir bilan to'latilgan adsorberga adsorbent to'yinguncha gaz aralashmasi yuboriladi. So'ngra adsorberga 100°C li suv bug'i beriladi, suv bug'i ko'mirga yutilgan benzolni siqib chiqaradi. Natijada, benzol va suvdan iborat sistema hosil bo'ladi. Benzol suvda erimasligi uchun endi benzolni ajratib olish qiyin bo'lmaydi.

Gazlar aralashmasini ajratishda ketma-ket adsorbsiya o'tkaziladi. Avval past haroratda gazlar aralashmasi adsorbentga yuttiriladi. Keyin asta-sekin qizdirilganda gazlar o'zining qaynash haroratiga muvofiq adsorbentdan chiqib boradi.

Shu tariqa geliy va boshqa inert gazlar olinadi.

Savollar

1. Sirt qavatidagi ortiqcha erkin energiya miqdori nimaga teng?
2. Sirt energiya o'z tabiatiga ko'ra qanday energiya?
3. Adsorbsiya deb nimaga aytiladi?
4. Yutilgan moddalar nima deb ataladi?
5. Sanoatda gellar o'z sirtiga qanday moddalarni yutadi?
6. Xemosorbsiya deb nimaga aytiladi?
7. Adsorbsiya moddalarning qanday faktorlariga bog'liq?
8. Adsorbsion muvozanat deb nimaga aytiladi?
9. Qattiq jism sirtidagi adsorbsiya deb nimaga aytiladi?
10. Solishtirma adsorbsiya deb nimaga aytiladi?

17 - ma'ruza

FREYNDLIX FORMULASI

Tayanch so'zlar

Izoterma, empirik, muvozanat, desorbsiya, kinetik, taranglik.

O'zgarmas haroratda qattiq adsorbent sirtiga yutilgan gaz yoki erigan modda miqdori bilan adsorbent og'irligi orasidagi bog'lanish Freyndlixning adsorbsiya izotermasi deb ataydigan empirik formula bilan ifodalanadi.

Bu yerda: $x/m = x \cdot c_1/n$

x - yutilgan moddaning gramm hisobidagi miqdori;

m - adsorbentning gramm hisobida olingan og'irligi;

c-eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi;

k va n - tajribadan topiladigan o'zgarmas qiymatlar;

K - adsorbsiyalanuvchi modda tabiatiga bog'liq kattalik.

Freyndlix formulasidan n va k g konstantalarni topish uchun grafik usulidan foydalaniladi. Buning uchun tenglama logarifmlanadi.

$$\lg x/m = \lg K + 1/n \lg C$$

$\lg C$ va $\lg x/m$ tajriba yo'li bilan topiladi.

AO chiziq $\lg K$ ga teng. Grafikdagi α burchak tangensi $1/n$ ga teng. Shunday qilib bir necha konsentratsiyalarda x/m ni aniqlab, $\lg C$ va $\lg x/m$ ning grafigidan k va n ni topa olamiz.

Sanoatda Freyndlix formulasi o'rtacha konsentratsiyalar uchungina to'g'ri keladi, lekin katta va kichik konsentratsiyalar, shuningdek, katta bosim uchun to'g'ri natijalar bermaydi.

Lengmyur formulasi

1916-yilda Lengmyur adsorbsiya izotermasi uchun yangi formula taklif qildi. Bu formula molekulyar kinetik nazariyaga asoslanadi.

Molekulalarning adsorbsiyalanish tezligi uch faktorga:

- 1) Molekulalarning bir sekundda kelib sirtga urilish soniga;
 - 2) Sirtida tasodifan ushlanib qoladigan molekulalar soniga;
 - 3) Sirtning molekulalar bilan band bo'lmagan qismiga, desorbsiya tezligi esa molekulalarning band joylardan ketish tezligiga bog'liqdir.
- Shu asosda lengmyur tenglamasi quyidagicha yoziladi.

$$G = a p / (1 + b p)$$

Bu yerda: G- adsorbsiyalangan gaz miqdori;

a, b - a va b moddalarning gaz bosimi.

Eritmalarda sodir bo'ladigan adsorbsiya uchun Lengmyur tenglamasi quyidagicha yoziladi.

$$G = G_e \cdot \kappa / (1 + \kappa C) \text{ mol/sm}^2$$

Bu yerda: G - solishtirma adsorbsiya;

G_e - maksimal solishtirma adsorbsiya

C - eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi

K - konstanta

Suyuqlik sirtida bo'ladigan adsorbsiya

Suyuqlik sirtida bo'ladigan adsorbsiya ikkiga bo'linadi:

1) musbat adsorbsiya

2) manfiy adsorbsiya

Suvga organik kislota yoki spirt (yoxud aldegid, keton, murakkab efir, oqsil va hokazolar) aralashtiriladi, bu moddalar suvini sirt qavatida yig'ilib, suvning sirt tarangligini kamaytiradi. Bu musbat adsorbsiya.

Lekin shunday moddalar borki, ular suv sirtiga tushib qolsa, suvning sirt tarangligini oshirib yuboradi. Bular qatoriga osh tuzi va boshqa elektrolitlar kiradi. Bu hodisa manfiy adsorbsiyalar.

Sanoatda ko'pincha sirt aktiv moddalar ishlatiladi. Suyuqlikni sirt tarangligini kamaytiruvchi moddalar sirt aktiv moddalar, sirt tarangligini oshiruvchi moddalar sirt noaktiv moddalar deyiladi.

Gibbs tenglamasi

Suyuqlik sirtidagi adsorbsiya bilan suyuqlikning sirt tarangligi orasidagi miqdoriy bog'lanishni Gibbs quyidagi tenglamasi orqali tushuntiradi.

$$G = - C/RT \cdot D/DC;$$

G - erigan moddaning suyuqlik sirt birligida yig'ilgan miqdori;

C - eritma konsentratsiyasi;

R - gaz konstantasi;

T - absolyut harorat;

D/DC - konsentratsiya o'zgarganda sirt tarangligining o'zgarishi;

D/DC ni P.A. Rebinder sirt aktivlik deb atagan.

Eritma konsentratsiyasi o'zgarsa, sirt taranglik kamaysa, modda suyuqlik sirtiga adsorbsiyalanadi.

Eritma konsentratsiyasi ortishi bilan, sirt taranglik oshsa, adsorbsiya bo'lmaydi.

Almashinish adsorbsiyalanishi

Elektrolitlar o'ziga xos ravishda adsorbsiyalanadi. Qarama-qarshi zaryadlangan ionlar, adsorbentga qarab, bir-biriga zid ravishda adsorbsiyalanadilar. Masalan, tabiiy siolitlar o'zlaridagi Na^+ ionini Ca^{++} , Mg^{++} ionlariga ekvivalent miqdorda almashtiradi. Ionlarni almashtirib adsorblash qobiliyati bo'lgan adsorbentlar ionitlar deyiladi. Ularni bir xili kationlarnigina almashtiradi va anionitlar deyiladi. Anionlarni almashtiradiganlari anionitlar deyiladi. Sharoitga qarab, kationni yoki anionni almashtiradigan amfoter ionitlar ham bor.

So'nggi vaqtlarda bu ionitlarni almashtirib adsorblash xususiyatlaridan turli maqsadlarda, masalan, suvni yumshatish, qand sharbatini ionlardan tozalash, sanoatning chiqindi suvlaridan qimmatbaho moddalarni tutib qolish va boshqa maqsadlarda keng foydalanilmoqda.

Savollar

1. Adsorbsiya izotermasi deb nimaga aytiladi?

2. Freyndlix adsorbsiya izotermasi uchun qanday formula taklif etdi?
3. Adsorbsiyalanuvchi modda tabiatiga bog'liq kattalik qanday ifodalanadi?
4. Sanoatda Freyndlix formulasi qaysi konsentratsiyalar uchun to'g'ri keladi?
5. Adsorbsiya izotermasi uchun Lengmyur qanday formula taklif etdi?
6. Molekulalarning adsorblanishi necha xil omillarga bog'liq?
7. Adsorblangan gaz miqdori nimalarga bog'liq?
8. Suyuqlik sirtidagi adsorbsiya necha xil bo'ladi?
9. Gibbs tenglamasida qanday bog'liqlik o'rganiladi?
10. Sirt aktivlik deb nimaga aytiladi?

18 - ma'ruza

KOLLOIDLARNING OLINISHI VA XOSSALARI

Tayanch so'zlar

Kolloid, sistema, dispers, faza, suspenziya, emulsiya, dispersion.

Kolloid kimyo mustaqil fan bo'lib, bir qator xususiyatlari jihatdan bir-biriga o'xshash turli-tuman sistemalarni tekshiradi. Kolloid kimyoni ma'lum sinflarga oid dispers sistemalarning fizik kimyosi deb qarash mumkin.

Biror moddaning mayda bo'lakchalari boshqa bir modda ichida tarqalishidan hosil bo'lgan sistema dispers sistema deyiladi (dispers so'zi lotincha "dispersus" ya'ni "tarqalmoq" so'zidan kelib chiqqan).

Tarqalgan modda dispers faza ikkinchi modda dispersion muhit deb nomlanadi.

Dispers sistemaning barqarorligi dispers faza va dispersion muhit zarrachalarining katta-kichikligiga qarab uch sinfga bo'linadi.

1) Dag'al dispers sistemalar (suspensiya, emulsiya va ko'piklar). Bu sistemalarda dispers faza zarrachalarning o'lchami 100 mmkm (mmkm-millimikron) dan ortiq bo'ladi.

2) Kolloid sistemalar. Bularda dispers faza zarralarning o'lchami 1 mmkm dan 100 mmkm gacha bo'ladi.

3) Chin eritmalar dispers faza zarrachalarning o'lchami 1 mmkmdan kichik bo'ladi.

Kolloid sistemaning dispers fazalari dispersion muhitdan ma'lum sirtlar bilan ajralgan mustaqil fazani tashkil etadi. Shuning uchun kolloid sistemalar mikroeterogen sistemalar deb qaraladi.

Har qanday modda ba'zi sharoitda kolloid eritma, ba'zi sharoitda esa chin eritma hosil qilishi mumkin.

Misol: sovun suvda eriganda kolloid eritmasini hosil qiladi, lekin sovunni spirtida eritib, chin eritma hosil qilish mumkin.

Kolloid sistemalar turmush sanoatda g'oyat katta ahamiyatga ega. O'simlik va hayvon organlarining asosiy tarkibiy qismlari kolloid holatda bo'ladi. O'simlik va hayvonlar ham ko'pincha kolloid bilan oziqlanadi.

Sintetik kauchuk, sun'iy shlak, plastmassa va hokazolar ishlab chiqarish texnologiyasi ham kolloid kimyo yutuqlariga asoslanadi.

Sun'iy ipak va sintetik materiallar (kapron, lavsan va boshqalar) ishlab chiqarishda, bo'ktirish, koagulyatsiya, adsorbsion va boshqa

kolloid kimyoviy jarayonlar katta ahamiyatga ega.

O'simliklardan olingan tolalarni, hayvonlardan olingan jun va sintetik tolalarni bo'yash uchun kerakli bo'yoqlar ham kolloid sistemalar holida bo'ladi. Charm tayyorlash sanoatida terini bo'ktirish, qo'llash, oshlash, qo'lda yuvish va hokazo jarayonlar kolloid kimyoga oiddir.

Metallurgiya, kulolchilik ishlarida, sement, plastmassa, sun'iy toshlar, rangli shisha, qog'oz, sovun, surkov moylari, langar ishlab chiqarishda, tibbiyot va texnikaning boshqa sohalarida kolloid-kimyoviy jarayonlarning ahamiyati juda katta.

Kolloid sistemalarning xillari

Barcha dispers sistemalar dispers faza zarrachalarining katta-kichikligiga, disperslik darajasiga qarab va dispersion muhitning agregat holiga qarab bir necha sinfga bo'linadi.

Dispersion muhitning agregat holiga qarab, dispers sistemalar 9 turda bo'lishi mumkin.

- | | | |
|---------------|------------------|--------------------|
| 1) gaz-gaz | 4) suyuq - gaz | 7) qattiq - gaz |
| 2) gaz-suyuq | 3) suyuq - suyuq | 8) qattiq - suyuq |
| 3) gaz-qattiq | 6) suyuq-qattiq | 9) qattiq - qattiq |

Birinchi o'ringa dispersion muhit, ikkinchi o'ringa dispers faza qo'yilgan.

Kolloid eritma, odatda, zol deb ataladi.

Dispers faza zarrachalari bilan dispersion muhit zarrachalari orasidagi bog'lanishga qarab, kolloid sistemalar liofob va liofil kolloidlar degan ikki guruhga bo'linadi («lio» - eritaman degan ma'noni anglatadi).

Liofob kolloidlarga oltin, platina, kumush, oltingugurt zollari, metall sulfidlarning gidrozollari va shu kabilar kiradi.

Liofil kolloidlar shu bilan xarakterlanadi, bu moddalar dispersion muhit bilan kuchli bog'lanadi va ayni suyuqlikda mustaqil ravishda eriy oladi.

Kolloid sistemalarni quyidagi uch sinfga bo'lishni tavsiya qiladilar:

1) Haqiqiy kolloidlar (metallarning gidrozollari, metall sulfidlarning gidrozollari va hokazo).

2) Dag'al dispers sistemalar (emulsiya, suspenziyalar) va kolloid-dispers sistemalar (aerozollar, yarim kolloidlar va hokazolar).

3) Yuqori molekulyar moddalar va ularning eritmalari (oqsillar, polisaxaridlar, kauchuklar, poliamidlar va hokazo).

Metallarni elektr yordami bilan «changlatish» usuli

Buning uchun kolloid eritmasi olinishi kerak bo'lgan metallardan yasalgan ikki sim dispersion muhitga tushirilib, ularning biri elektr manbaining musbat qutbi bilan, ikkinchisi esa manfiy qutbiga ulanadi, simlar bir-biriga tekizilib, elektr yoyi hosil qilinadi, so'ngra ular bir-biridan uzoqlashtiriladi. Bu vaqtda metall erituvchi ichida changlana boshlaydi. Barqaror zol hosil bo'lishi uchun ozgina ishqor qo'shiladi. Bu usulda asosan asl metallarni zollari olinadi.

Changlatish bilan kolloid eritma hosil qilishdan avval metall bug'lanadi, so'ngra uning molekulalari o'zaro birikib, kolloid eritma zarrachalarini hosil qiladi; shuning uchun ham bu usul kondensatsion usul deyiladi.

Keyinroq bu usulni Shvedberg ancha takomillashtirdi. Dispersion muhitda parchalanmaydigan va isitmaydigan ultrayuqori chastotali

toklardan foydalanilib, har xil suyuqliklarda turli metallarning zollarini olishga muvaffaq bo'lindi. Shunday qilib, natriy va kaliyning suvsiz efirdagi kolloid eritmasi hosil qilindi.

Savollar

1. Dispers sistema deb nimaga aytiladi?
2. Dispers sistema necha sinfga bo'linadi?
3. Chin eritmalar deb nimaga aytiladi?
4. Mikroeterogen sistema deb qanday sistemaga aytiladi?
5. Kolloid sistema necha xil bo'ladi?
6. Agregat holatiga qarab dispers sistemalar nechta turga bo'linadi?
7. Gidrofob zarralar deb qanday zarralarga aytiladi?
8. Gidrofil zarralar deb qanday zarralarga aytiladi?
9. Kolloid sistemalar nechta sinfga bo'linadi?
10. Metallarni elektr yordami bilan "changlatish" usulini tushuntirib bering.

19 - ma'ruza

KOLLOIDLARNING KOAGULYATSIYASI

Tayanch so'zlar.

Kolloid, koagulyatsiya, solishtirma sirt, sirt energiya, solishtirma og'irlik, zol, struktura, asimmetrik.

Kolloid sistema dispers fazaning solishtirma sirti katta bo'lganligi sababli sistemada ortiqcha erkin sirt energiya hosil bo'ladi. Shuning uchun kolloid sistemalar termodinamik jihatdan barqaror bo'lmaydi. Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq erkin energiya minimumga intilishi kerak. Kolloid zarrachalar bilan suyuqlik chegarasi

orasidagi sirt kamaygandagina kolloid sistemadagi erkin sirt energiya minimumga erisha oladi. Kolloid zarrachalarning molekulyar kuchlar ta'siri ostida o'zaro birlashib yiriklasha borish jarayoniga koagulyatsiya deyiladi. Yiriklanish jarayoni ba'zi kolloidlarda juda tez, ba'zilarida esa ancha uzoq davom etadi. Koagulyatsiyaga uchragan sistemada dispers faza zarrachalari (suyuqlik va qattiq jismning solishtirma og'irliklariga qarab) idish tubiga cho'kish (sedimentatsiya, yoki emulsiyalarda suyuq qavat holida ajralib qolishi (koatservatsiya) mumkin. Dispers fazaning zarrachalari og'irlik kuchi ta'siri ostida sezilarli darajada cho'kmaydigan dispers sistemalar sedimentatsion barqaror sistemalar deyiladi.

Dispers sistemaning sedimentatsion barqarorligi dispers faza zarrachalarining og'irlik kuchiga (yoki markazdan qochuvchi kuchga) bardosh berish qobiliyatini ko'rsatadi. Sedimentatsion barqarorlik diffuziyaga va broun harakatiga bog'liq bo'ladi. Sistemaning sedimentatsion barqarorligini aniqlash uchun dispers faza zarrachalarining dispersion muhitdan og'irlik kuchi (yoki markazdan qochirma kuch) ta'siri ostida ajralib chiqish shartlarini ko'rib chiqish kerak.

Suspenziya va emulsiyalarda zarrachalarning o'lchamlari ancha katta bo'lganligidan ular o'z-o'ziga harakat qila olmaydi, ya'ni ularda diffuziya deyarli bo'lmaydi. Shuning uchun suspenziya va emulsiyalar sedimentatsion jihatdan barqaror emas. Demak, dag'al dispers sistemalar sedimentatsion jihatdan barqaror bo'lmagan geterogen sistemalaridir.

Kolloid eritmalarida dispers faza va dispersion muhit o'rtasidagi sirtning potensial energiyasi ortib ketadi. Erkin energiya minimumga intilganda kolloid eritmaning fazalar o'rtasidagi sirt energiya

kamayishga intiladi. Kolloid eritma zarrachalarining bir-biri bilan qo'shilib, yiriklashish hodisasi koagulyatsiya (koagullanish) deyiladi. Yiriklashgan zarrachalar og'irlik kuchi ta'siri ostida eritmaning yuqori qismidan past qismlariga ko'cha boshlaydi, nihoyat zarrachalar eritmadan ajralib chiqadi. O'z-o'ziga qoldirilgan liofob kolloid ma'lum, ba'zan juda uzoq vaqt o'tgandan keyin koagulyatsiyalanadi. Turli vositalar yordami bilan koagulyatsiyani tezlatishi mumkin.

Koagulyatsiyani uch xil yo'l bilan tez vujudga keltiriladi:

- 1) Zolga elektrolit qo'shish;
- 2) Zolga boshqa kolloid qo'shish;
- 3) Zolni qizdirish yo'li bilan.

Kolloid sistemalarning struktura hosil qilishi

Kolloidning mitsellalari ikki xil shaklda bo'ladi:

- 1) simmetrik mitsella (masalan, sharsimon);
- 2) Asimmetrik mitsella (masalan, tekis plastinkasimon, cho'ziq tayoqchasimon).

Mitsellaning shakli mitsella yadrosining kristallik tuzilishiga bog'liq, chunki yadro tarkibiga kiruvchi atom yoki molekulalar ma'lum tipdagi kristallik panjaraga ega.

Asimmetrik zarrachalardan iborat kolloid sistemalar alohida xususiyatga ega, bu sistemalar ichida to'rsimon strukturalar hosil bo'ladi.

Kolloidlarning elektrik xossalari

Kolloid zarrachalarning sirti katta bo'lganligi uchun ionlar ularga oson yopishadi, ya'ni adsorbsiyalanadi. Adsorbsiyalangan shu ionlar kolloid eritmalarning barqarorligiga ta'sir qiladi.

Kolloid eritma ichidagi barcha zarrachalar musbat yoki manfiy zaryadga ega bo'lib, bu zarrachalar bir-biridan qochadi, bu esa kolloid zarrachaning barqaror bo'lishiga olib keladi. Zaryadlangan qarama-qarshi zaryadli ionlarni tortib olishga intiladi, natijada zarracha bilan suyuqlik orasida, xuddi kondensator kabi qarama-qarshi zaryadli ionlar qavati, ya'ni qo'sh elektr qavat vujudga keladi.

Zarrachaga yopishib olgan birinchi qavat (undagi qarama-qarshi zaryadli ionlar bilan birgalikda) adsorbsion qavat deyiladi.

Suyuqlik qattiq zarrachaga nisbatan (yoki zarracha suyuqlikka nisbatan) harakat qilganida qo'sh elektr qavatning adsorbsion va diffuzion qavatlar chegarasida hosil bo'ladigan potensial elektrokinetik potensial deyiladi.

Yana termodinamik potensial degan tushuncha ham bor.

Termodinamik potensial qattiq zarracha sirti bilan suyuqlik o'rtasidagi umumiy potenciallar ayirmasini ko'rsatadi.

Elektrokinetik potensial - E harfi bilan, termodinamik potensial - c harfi bilan belgilanadi.

Termodinamik potensial orasidagi ayirma quydagicha, $E = e - Z$ zarracha bilan harakat qiladigan suyuqlikning yupqa qavati va zarracha o'rtasidagi potenciallar ayirmasini ko'rsatadi.

Eritmadagi barcha ionlar konsentratsiyasiga elektrokinetik potensial kattaligi ta'sir etadi, eritmada ionlar konsentratsiyasi kamaysa, ularda qattiq zarrachalar sirtidan uzoqlashgani sababli, qo'sh elektr qavatning qalinligi ortadi.

Savollar

1. Ortiqcha sirt energiya qanday hosil bo'ladi?
2. Sirt energiya minimumga qachon erishadi?
3. Kogulyatsiya deb nimaga aytiladi?
4. Sedimentatsion barqaror sistemalar deb nimaga aytiladi?
5. Sedimentatsion barqarorlik qanday faktorlarga bog'liq?
6. Suspenziya nima?
7. Emulsiya nima?
8. Koagulyatsiya necha xil yo'l bilan vujudga keladi?
9. Kolloid sistemaning mitsellalari necha xil bo'ladi?
10. Kolloidlarning elektrik xossalari nimalarga bog'liq?
11. Adsorbsion qavat deb nimaga aytiladi?
12. Elektrokinetik potensial nimalarga ta'sir ko'rsatadi?

Adabiyotlar

1. Волцкий А.В., Сергеевская Е.С. Теория металлургических процессов. -М.: Металлургия, 1996. - 380 с.
2. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 2000. - 230 с.
3. Есин О.А., Гелд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. I часть. - Свердловск, 1992. – 671 с.
4. Рахимов В.Р. Физикавий ва коллоид кимё. – Т.: Ўқитувчи, 1978.
5. www.misis.ru;
6. <http://www.weimar.de>;
7. info4ru.de
- 1) Ленник Г.А., Пехсин П.О. Современная техника изотермического нанесения покрытий. - М.: Металлургия, 2000.-123 с.
- 2) Ганин Н И. Диаграмма состояния металлургических систем. - М.: Металлургия, 1998. -8 с.

Mundarija

Muqaddima	2
1-ma’ruza. Agregat holatlar haqida molekulyar-kinetik nazariya.....	3
2-ma’ruza. Moddalarning gaz holati	6
3-ma’ruza. Moddalarning suyuq holati	11
4-ma’ruza. Asosiy termodinamik tushunchalar	15
5-ma’ruza. Termodinamikaning ikkinchi qonuni.....	19
6-ma’ruza. Erkin va bog’langan energiya	25
7-ma’ruza. Kimyoviy muvozanatlar	29
8-ma’ruza. Fazalar qoidasi. Faza, komponent va sistemaning erkinlik darajasi.....	36
9-ma’ruza. Kimyoviy kinetika	40
10-ma’ruza. Kimyoviy reaksiyalarning kinetik klassifikatsiyasi.....	45
11-ma’ruza. Kataliz	51
12-ma’ruza. Elektr o’tkazuvchanlik	56
13-ma’ruza. Elektr yurituvchi kuch (EYK). Galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchi.....	60
14-ma’ruza. Elektroliz	66
15-ma’ruza. Metallarning korroziyasi	72
16-ma’ruza. Sirt hodisalari. Sirt energiya	76
17-ma’ruza. Freyndlix formulasi	81
18-ma’ruza. Kolloidlarning olinishi va xossalari	82

19-ma'ruza. Kolloidlarning koagulyatsiyasi	90
Adabiyotlar	94

Muharrir: M.M.Botirbekova