

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIV VA O`RTA MAXSUS TA`LIM VAZIRLIGI
URGANCH DAVLAT UNIVERSITETI



« KIMYOVIY TEXNOLOGIYALAR» KAFEDRASI

“NOORGANIK MODDALAR FIZIK-KIMYOSI”
FANIDAN

МАЪРУЗА МАТНИ

URGANCH -2018

MA'RUZA – 1

MAVZU: NOORGANIK MODDALARNING TARKIBI VA TUZILISHI

REJA:

1. Fanning maqsad va mazmuni
2. Noorganik moddalarning materiallar tarkibi va tuzilishi.
3. Kremniy: olinishi, xossalari va ishlatilishi.
4. Kremniyning binar birikmalari – silikatlar, silitsidlar, karbidlar, kremniy vodorodlar, kremniy galogenlar va kremniy organik birikmalar va boshqalar.

Noorganik moddalar fizik kimyosi fani barcha turdagi noorganik moddalarni o'rganishda ilmiy asos hisoblanib, u boy nazariy va eksperimental tajribalarga tayanadi. Xozir silikatlar fizik kimyosi fani yirik mustaqil tarzdagi fan bo'lib u o'zining rivojlanish davrida misli ko'rilmagan axborotga ega bo'lgan turli xil usullar asosida boyib bordi. Bu usullarga rentgenografiya, elektronografiya, optik va elektron mikroskopiya, differentsial - termik taxlili, infrakizil spektroskopiya, elektron mikroskopiya va boshqalar kiradi. Noorganik moddalar fizik kimyosi fani noorganik moddalar ishtirokidagi tizimlardagi fazalar muvozanati qonuniyatlari, noorganik moddalarni oddiy va yuqori temperatura sharoitidagi tuzilishi va xususiyatlarini, noorganik moddalarning kristall, shishasimon va suyuq xolatini, noorganik moddalarning termokimyosi va termodinamikasini, silikat suspenziyalarini struktura va mexanik xususiyatlarini, silikatlar va oksidlarda qattiq xolat sharoitida boradigan reaksiyalarni, silikatlarni pishish jarayonini va boshqa muxim jarayonlarni tekshiruvchi fandır.

O'zbekiston Respublikasining Mustaqillik yo'lida qadam tashlayotgan hozirgi zamonda texnika va xalq xo'jaligining uzluksiz rivojlanishi, yangi zamonaviy texnikalar uchun murakkab xossalarga ega bo'lgan yangi materiallarni ishlab chiqarish vazifasini qo'yadi. Bu borada aloxida mexanik xususiyatlarga ega bo'lgan va o'zining elastikligi, qattiqligi, mustaxkamligi elektr xususiyatlari, issiqlikka bardoshligi bilan ajralib turadigan materiallar kiradi. Ulardan tashqari yangi texnika talabiga javob beradigan, elektr xususiyatlariga ega yarim o'tkazgichlar, o'ta o'tkazgichlar, pezoelektriklar, segnetoelektriklar, antiferromagnetiklar, infraqizil va ultrabinafsha optikasida ishlatiladigan kristallar kiradi. Bundan tashqari bu materiallar guruxiga asosiy yarim o'tkazgich material hisoblangan va barcha silikat materiallarning o'zagi bo'lmish kremniy Si kiradi.

SHu borada xossalari turli-tuman bo'lgan shishalar, emallar, yuqori mustaxkamlikka ega bo'lgan shishakristall moddalar, ya'ni sitallar, molekular elaklar va kremniyorganik moddalar aloxida guruxni tashkil etadilar.

YUqorida ko'rsatib o'tilgan yangi zamon texnologiyasining materiallarini yaratish asosida aynan silikatlarining fizik kimyosi fani yotadi.

Fazalar muvozanatini o'rganish fanining eng muxim boblaridan biri bo'lib, unda turli agregat xolatdagi birikmalarning birgalikda muvozanatda bo'la olish sharoitlari o'rganiladi. Muvozanatda bo'lgan fazalarning termodinamik xossalari haqidagi ma'lumotlar va ularning geometrik usulda xolat diagrammalari shaklida ifodalanishi bo'yicha tadqiqot etilishi muxim ahamiyatga ega bo'lgan silikat va qiyin

suyuqlanuvchan birikmalarni olish va o'rganishda ilmiy poydevor hisoblanadi. Ular asosida texnologik jarayonlarning nazariy optimal parametrlarini, ularda ro'y beradigan jarayonlarning tezligini, materiallarning tarkibi va xossalarini, jarayonlarning yurituvchi kuchini aniqlash mumkin. Xolat diagrammalaridan amaliy tarzda foydalanish uchun avvalambor diagrammalar bilan ishlash usullari va qonuniyatlarini o'zlashtirish zarur. Ushbu vazifa xam o'rganilayotgan kursning asosiy maqsadlari qatoriga kiradi.

Bu fanning rivojlanish tarixi o'tgan asrning o'rtalariga borib taqaladi. Lomonosov M. V. o'zining «Sof fizikasi» kursida shishalarning pishishi, uning rang olishi, shishasimon tuzilishning vujudga kelishi va shishani qayta qizdirish (otjig) jarayoni haqida birinchi bor ma'lumotlar bergan. Vinogradov D. I. birinchi bor rus chinnisini ishlab chiqqan, keyin Lomonosov M. V. bilan chinni qobig'ini ikkita fazadan iborat ya'ni kristall va shishasimon fazalardan tashkil topganini ma'lum qildilar. Severgin V. M. I - chi bor rus tuproqlarini tasnif-ladi. 1864 yil Mendeleev shishasimon xolatini aloxida xolat ekanligini ilmiy jixatdan asoslab berib, uni polimerizatsiya jarayoni bilan bog'liq ekanligini ta'kidlagan. Fedorov E.S. fazoviy guruxlar nazariya-sini yaratib, kristall panjaralari tuzilishidagi fazoviy simmetriya qonuniyatlarini o'rgangan. Keyinchalik 1912 yil moddalarni rentgenostruktura usulida tekshirish uslubi yaratilgandan so'ng, Fedorov E. S. qonuniyatlari silikatlarini o'rganishda asos bo'lib qolgan. SHu kabi, ko'p rus olimlarning izlanishlari bu fanning rivojlanishiga katta xissa qo'shgan. Vernadskiy V. I. er qobig'ini silikatlarining rolini aniqlab bergan. Fersman A.E. silikat moddalarning geokimyosi bilan shug'ullangan. Belyankin silikatlarining kristollografiyasi, minerologiyasi va petrografiya bo'yicha ilmiy ishlar olib borgan. Turli silikat materiallarni olish texnologiyasi borasidagi ishlarni Budnikov bajargan. YAngi turdagi shishalarni olish bo'yicha Kitaygorod-skiy ishlagan. Sobiq Sovetlar davrida O'zbekiston olimlari bu fanni rivojlanishiga o'z xissalarini ma'lum miqdorda qo'shganlar. Masalan, F. X. Tojiev lyoss tuproqlaridagi ion almashinish jarayonini va uning tuproqlarni texnologik xususiyatlariga bo'lgan ta'sirini o'rgangan. Bu izlanishlar natijasida qurilish g'ishti ishlab chiqarish texnologiyasi takomillashtirilib, tayyor maxsulotning sifati oshirildi.

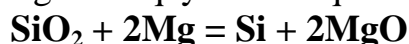
Ismatov A.A.ning ishlari esa silikatlardagi izomorfizm qonuniyatlarini o'rganishga va ular asosida turli xildagi keramika, shisha va shishakristall moddalarni yaratishga bag'ishlangan. Juda ko'p turdagi silikat materiallarini olishda alyumosilikat tizimlarini o'rganish va turli silikat birikmalarini yaratishda Sirojiddinov N. A. va uning shogirdlarining ishlari aloxida e'tiborga loyiq. TSementni turli yangi ko'rinishlarini olishda Otaqo'ziev T. A. ishlari maqtovga sazovordir. Past xaroratli tsementlarni olishda Nudelman B. I.ning ilmiy izlanishlari O'zbekistondan tashqarida xam yaxshi tanish.

NOORGANIK MODDALARNING TARKIBI VA TUZILISHI

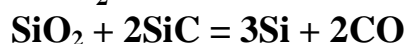
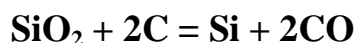
Kremniyning kimyosi

Kremniy davriy sistemaning 14 elementi bo'lib, tashqi elektron kavatida 4 ta elektroni bor. Tabiatda erkin xolatda uchramaydi. U birinchi bor 1811 yil Gey-Lyussak va Tenar tomonidan SiF_4 ni metallik xoldagi kaliy bilan qaytarish asosida olingan. Er qobig'ini kremniyning miqdori 27,6 % bo'lib, u tarqalishi bo'yicha kisloroddan keyingi o'rinda turadi.

Olinishi: SiO_2 kvartsni Mg bilan qaytarish orqali olinadi.



Texnikaviy toza kremniyni olish uchun:



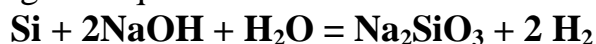
Bu reaksiya elektr pechlarida 1900°S olib boriladi. Kremniyning yirik kristallarini olish uchun:



Kremniy atom og'irligi 28,09. Uning uchta radiaktiv bo'lmagan atom og'irliklari 28,29,30 bo'lgan va uchta sun'iy ravishda olingan radiaktiv bo'lgan va atom og'irliklari 27,31,32 ga teng bo'lgan izotoplari bor. Suyuqlanish xarorati 1414°S , qaynash xarorati 2600°S . Uning elektr o'tkazishga bo'lgan qarshiligi tozaligiga bog'liq. Kremniy kubik singonida olmos panjarasi singari kristallanadi. Ukning o'lchami $a=5,43048$, $kx Z=8$, zichligi $2,35\text{-}2,49 \text{ g/sm}^3$ ga teng. Sindirish koeffitsenti $N -3,87$. Panjarada Si-Si bog'lari gemeopolyar xarakterga ega. Kremniyni kam turg'un bo'lgan geksogonal turi bor.

Kremniyni eng ko'p ishlatiladigan tarmog'i uning yarim o'tkazgich sifatida qo'llanishidir. U shu maqsadda elektron hisoblash uskuna-larida, radioelektronikada, telemexanikada ishlatiladi. Uning yarim o'tkazgichli xususiyati tozaligiga bog'liq. Bunda kremniy tarkibida yot aralashmalarining miqdori 1 atomga 10^{-4} dan 10^{-10} atomdan oshmasligi talab qilinadi. YArim o'tkazgich sifatida kremniyning monokristallari ishlatiladi. Ularni olish uchun avval kremniyni uchuvchan birikmalari, masalan SiCl_4 va Zn parlari olinib, ular 950°S da kvartsli reaktorlardan o'tkaziladi. Bunda Si shoda-shoda xolda tusha boshlaydi. Reaksiyaning boshida SiCl_4 ko'p marta distillanish yordamida tozalanadi. Agar Zn o'rniga N_2 ishlatilsa, Si tozaroq xolda chiqadi. Kremniyni monokristallarini olish uchun toza kvartsdan yasalgan tigellardagi Si qotishmasiga monokristallni bir bo'lagi tomizg'i xolida tushiriladi. So'ng uni suyuqlanish xaroratidan biroz yuqori xaroratgacha qizdiriladi va asta-sekin aylantirib, monokristalni cho'zib chiqarila boshlanadi. Monokristallning o'lchami diametri bo'ylab $Y=50 \text{ mm}$, uzunligi $L=450 \text{ mm}$.

Si ftor va azot kislota aralashmalaridan boshqa barcha kislotalariga chidamli, lekin suyuqlangan va eritilgan ishqorlarda erishi mumkin.



Kremniyni biroz kislotali xususiyati bor. U kuchli qayta-ruvchidir. Suyuklangan metallarda eriydi, polimerlanish xususiyatiga ega. Kremniy davriy sistemaning 79 % elementlari bilan birikib 160 dan ortiq binar birikmalar hosil qiladi.

KREMNIYNING BINAR BIRIKMALARI

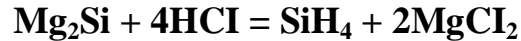
Kremniy vodorodlar

Kremniyning vodorodlar bilan hosil qilgan birikmalari kremnevodorodlar yoki silanlar deyiladi. Silanlarning umumiy formulasi uglevodorodlarning formulasiga o'xshaydi, ya'ni $S_n H_{2n+2}$

SiH_4 –monosilan Si_2H_6 -disilan

Si_3H_8 –trisilan va $Si_{14}H_{30}$ gacha

Silanlar parfinlarga qaraganda aktivroqdirlar. Toza xolda ular geksasilangacha olingan. Ularning olinishi:



Bu reaksiya orqali silanlarning aralashmasi hosil bo'ladi. Aralashmani yodning KJ dagi +% li eritmasi bilan yuvilib, P_2O_5 ustida quritilib, $-180^{\circ}S$ gacha sovutilsa, ularni xaydash yo'li bilan ajratib olish mumkin. Silan $88,48^{\circ}K$ da kristallanadi, $161^{\circ}K$ dan yuqori temperatura rangsiz gazga aylanadi. Kremniy atomining soni ortishi bilan silanlarning mustaxkamligi pasayadi. Xavosiz joyda SiH_4 $400^{\circ}S$ temperaturada Si va H_2 ga ajralib ketsa, disilan Si_2H_6 $250^{\circ}S$ da, polisilanlar esa $0^{\circ}S$ da ajralib ketadilar. Xavoda silanlar alanganib, portlaydilar. Silanlar kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi, lekin ishqorlar bilan quyidagicha ta'sirlashadi.



Hamma silanlar zaxarli moddalardir. Ulardan kremniy organik moddalarni olishda va qaytaruvchi sifatida foydalaniladi. Silanlar bilan bir qatorda silanlar $(SiH_2)_n$ va silanlar $(SiH)_x$ sifatidagi polimerlar olingan.

Kremniyning galogenlar bilan hosil qilgan birikmalari

Silanlardagi vodorod qisman yoki to'liq ravishda galogenlar bilan almasha, kremniy galogenlar hosil bo'ladi.

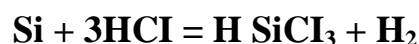


Bu birikmalarning mustaxkamligi SiJ_4 dan SiF_4 gacha qarab ortib boradi. Ular orasida asosan kovalent va ion bog'lari mavjuddir. Uy xarorati sharoitida SiJ_4 qattiq xoldagi moda, $SiCl_4$ va $SiBr_4$ lar suyuqlik SiF_4 esa gazsimon birikmadir. SiF_4 ni olish uchun:



$SiCl_4$ ni olish uchun ferrosilitsit olinib, uni $200^{\circ}S$ gacha qizdiriladi, keyin uni quruq xoldagi xlor yordamida $500^{\circ}S$ dan yuqori temperaturada ishlanadi. Bunda $300-350^{\circ}S$ da Si_2Cl_6 va Si_3Cl_8 lar hosil bo'ladi. $SiCl_4$ ni olish uchun kremniy yoki SiO_2 bilan uglerod aralashmasi xlor bilan ishlanadi.

$SiHCl_3$ - Silikoxloroform deb ataladi. Uni olish uchun metall xolidagi kremniy HCl ta'sirida qizdiriladi:



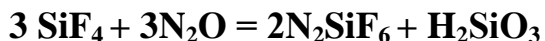
Si_6Cl_{14} gacha bo'lgan polixlorosilanlarni olish uchun $SiHCl_3$ dan kuchsiz elektr razryadi o'tkaziladi. Polixlorosilanlar $Si_{10}Cl_{22}$ gachasi olingan.

$SiBr_4$ metall xolidagi kremniy bilan gaz xoldagi bromni ta'sirlashuvi natijasida hosil bo'ladi, bunda reaksiya qizil cho'g' ostida boradi. Yana $SiBr$ ni SiO_2 bilan S ning qattiq xoldagi aralashmasiga bromni ta'sirlab ham olish mumkin.

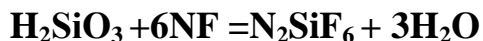
SiF_4 tarkibida fluor bo'lgan kremniy organik birikmalarni olishda va ftorsilikatlarni olishda qo'llanadi. $SiCl_4$ kremniy organik birikmalarni sintez qilishda va metallarni qoplash uchun silitsidlar olishda ishlatiladi.

Kremniyning ftor bilan hosil qilgan birikmalari

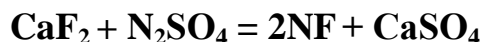
Bu birikmalarga H_2SiF_6 va uning tuzlari kiradi. Bu kislotani olish uchun suv solingan idishning tubiga simob quyilib, undan quvur orqali gaz xolatidagi SiF_4 o'tkaziladi:



H_2SiF_6 eritmasini filtrlab yoki kremniy kislotasi va ftorogidratni HF da eritib ajratib olinadi:



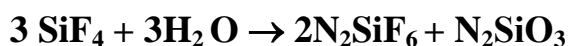
Texnik toza bo'lgan H_2SiF_6 ni olish uchun superfosfat sanoatida apatit va fosforitlarni H_2SO_4 bilan ishlanadi.



Bunda HF aralashmadagi SiO_2 bilan reaksiyaga kirishadi:

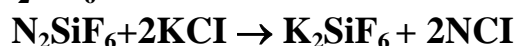


SiF_4 suv bilan yuviladigan mineralarda yutilib, hosil bo'lgan N_2SiF_6 tsentrofuga yordamida ajratib olinadi:



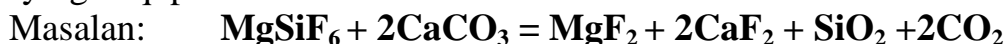
N_2SiF_6 kuchli kislota hisoblanib, u faqatgina suvli eritmalarda turg'undir, ularni natriy gidrooksidi bilan titrlansa Na_2SiF_6 , NaF , Na_2SiO_3 , va suv hosil bo'ladi. Konsentratsiyasi 1N bo'lgan Na_2SiF_6 25°S da 53% miqdorida 2N^+ va $(\text{SiF}_6)^{2-}$ ga dissotsiyalanadi. Na_2SiF_6 uning tuzlarini olish uchun, dezenfektsiya moddasi sifatida, galvanoplastik vannalar tayyorlashda ishlatiladi. Uning Na, K, Rb, Cs, NN_4 , Cu, Ag, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn, Mn, Ni, Co, Ce, Ae, Fe, Cr, Sn, Pb va V lar bilan tuzlari mavjud. Kremniy ftoridlardan $\text{Mg} \rightarrow \text{SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SiF}_6)_3$ va $\text{Sr}_2(\text{SiF}_6)_3$ lar suvda yaxshi eriydi. Kremniyftor kislotasining tuzlari o'yuvchi ishqorlarda parchalanadilar.

K_2SiF_6 ni olish uchun kuchsiz kislotali muxitda N_2SiF_6 ga KCl ta'sir ettiriladi:

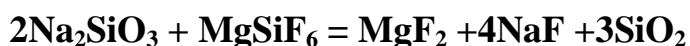


K_2SiF_6 kimyoviy taxlilda kaliyni topish uchun ishlatiladi. Na_2SiF_6 ni olish uchun NaCl eritmasini ta'sir ettiriladi. Cho'kmaga tushgan Na_2SiF_6 ni yuvilib, tsentrofugadan o'tkaziladi. Na_2SiF_6 mikrokimyoviy taxlilda Na ni topish uchun ishlatiladi.

Na_2SiF_6 tiniq bo'lmagan shishalar, sirlar, emal va tish tsementini olishda ishlatiladi. U antiseptik xususiyatga ega bo'lib, insektofungetsit sifatida va daraxtlarni shimdirish uchun ishlatiladi. Na_2SiF_6 yana kislotaga chidamli qorishmalarning qotish muddatini oshirish maqsadida ishlatiladi. VaSiF_6 ni Va ni topishda ishlatiladi. Suvda eriydigan kremniy ftoridlar flyuatlash jarayonida ishlatilib, ular qurilish materiallari yuzasiga surtilsa, materialning emirilishini oldini olinadi. Odatda qurilish materiallari oxakdan tashkil topgan bo'ladi, ularga atmosfera va shamol ta'sir ko'rsatishi sababli, $\text{Sa}(\text{ON})_2$ ni ajratib chiqib, emirila boshlaydi. Qurilish materiallarini emirilib ketishidan saqlash uchun, ularning sirtiga turli qoplamalar ya'ni flyuatlar kiydiriladi. Buning natijasida materialning ustida atmosfera ta'siriga bardosh beradigan, N_2O da erimaydigan qoplama hosil bo'ladi.



Agarda qurilish materiallari tarkibida oxaktosh bo'lmasa, unga avval avanflyuat surtiladi.



Tayanch so'z va iboralar, ularning izohi

Kristall holat - struktura elementlari fazoda tartibli joylashishi natijasida kristall panjarani hosil qilgan qattiq holdagi moddaning holati.

SHishasimon holat - kimyoviy tarkibi va ʻotish temperaturasi qanday bo'lishidan qat'iy nazar suyuqlanish sovitish natijasida hosil bo'lgan izotrop xususiyatga ega hamda suyuqlanish temperaturasi aniq bo'lmagan qattiq jismning holatidir.

Suyuq holat - molekular aro bog'lanish kuchi qattiq moddalarga yaqin bo'lgan, yuqori zichlikka ega, siqilishga kam moyil bo'lgan, izotrop xususiyatli va oquvchanlikka ega bo'lgan moddaning holati.

Pishish - yuqori temperatura ta'sirida donador g'ovakli materialning zichlashib qisqarishi natijasida mustahkamlanish jarayoniga aytiladi.

Izomorfizm - kristall moddalarning bir-biri bilan qattiq eritmalar yoki aralashma kristallar hosil qilish xodisasi.

Silikatlar - asosiy struktura birligi bo'lib himoyalangan yoki bir-biri bilan bog'langan kremniy kislorodli tetraedr guruhlari hisoblangan noorganik birikmalarning maxsus sinfi.

Silitsidlar - kremniyning metallar bilan hosil qilgan birikmalari.

Karbidlar - kremniyning uglerod bilan bo'lgan birikmasi.

Kremniy vodorodlar - kremniyning vodorod bilan hosil qilgan birikmalari.

Ferrosilitsit - kremniyning temir bilan bo'lgan qotishmasi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. "Keramika va shisha materiallar fizik kimyosi" fanining mohiyati va vazifalari nimadan iborat?
2. "Keramika va shisha materiallar fizik kimyosi" fanining asosiy mazmuni nimadan iborat?
3. "Keramika va shisha materiallar fizik kimyosi" fanining rivojlanish tarixida muxim o'rin tutgan olimlar kimlar va ularning ilmiy-tadqiqot ishlari nimaga bag'ishlangan?
4. O'zbekistonda "Keramika va shisha materiallar fizik kimyosi" faniga xissa qo'shgan olimlardan kimlarni bilasiz?
5. Kremniyning olinish yo'llari qanday?
6. Kremniyning fizik va kimyoviy xossalari haqida tushuncha bering?
7. Kremniy qaerda va nima maqsadda ishlatiladi?
8. Kremniyning monokristallari qanday usulda olinadi?
9. Kremniyning qanday binar birikmalari mavjud?

2-MA'RUZA

MAVZU: MODDALARNING KRISTALL XOLATI

REJA:

1. Moddalarning kristallik holati. Elementar yacheyka va kristall panjara.
2. Ionli kristall panjaralarning tuzilishi haqida qoidalar.
3. Silikatlarning struktura turlari. Kristall moddalarning tuzilishini o'rganishda model strukturalardan foydalanish.
4. Kristall panjaraning nuqsonlari. Nuqsonlarning hosil bo'lish sharoitlari va ularning kristall tizimini va xossalari ta'siri. Dislokatsiyalar, ularning hosil bo'lishi sabablari.
5. Energetik, nuqtaviy nuqsonlar, ularning turlari. Kristall panjara nuqsonlarining moddaning xossalari ta'siri.

Kristall panjara va uning parametrlari

Suyuqlikni qattiq xolga holga o'tish jarayoni 2 xil usulda kechishi mumkin:

1. Suyuqlikni qotishi mobaynida modda kristallanadi. Bunda suyuqlik sovishi bilan unda mayda-mayda kristallar hosil bo'lib, so'ng ular yuzasiga yangi zarrachalarning qo'shilib borishi natijasida kristallanish xajmi to'lib boradi va natijada kristall modda hosil bo'ladi. Sovish jarayonining yuqorida hosil bo'lganmayda kristallar kristallanish markazlari deb ataladi.

2. Suyuqlikni sovishi jarayonida uning qovushqoqligi juda katta tezlikda oshib ketadi. Bu turdagi qotish jarayoni o'z xolicha ikki turda namoyon bo'lishi mumkin:

a) ba'zi bir suyuqliklar qotishi mobaynida kristallanish jarayoni umuman ro'y bermaydi, natijada qotish natijasida amorf modda hosil bo'ladi.

b) ba'zi bir suyuqliklar qotish jarayonida ularda kristallanish qobiliyati mavjud bo'lsada, qovushqoqlikni katta tezlikda o'sib ketishi kristallanishga to'sqinlik qiladi, chunki yuqori darajadagi qovushqoqlik kristallarni vujudga kelishi va o'sishi uchun zarur bo'lgan molekulalarning siljishini qiyinlashtirib qo'yadi. Buning natijasida suyuq modda kristallanish jarayoni ro'y bergunga qadar qotib qolishi mumkin. Hosil bo'lgan qattiq moddalar shishasimon xolatdagi moddalar deb ataladi.

Odatda amorf moddalarni qovushqoqligi juda yuqori bo'lgan suyuq moddalarga o'xshatiladi, ular o'z tuzilishi bo'yicha kristallarga qaraganda ko'proq suyuq moddalarga monandirlar.

Kristall va amorf moddalar orasidagi asosiy farq nima? Kristall moddalarda atom, ion va molekulalarning fazoviy muxitda joylashishi tartibli bo'ladi. Buning natijasida ma'lum bir turdagi kristall panjara vujudga keladi. Kristall moddaning xossalari xar xil yo'nalishda turlicha bo'ladi. Bu ularning anizotrop xususiyati deyiladi. Amorf moddalarda esa struktura elementlari ya'ni ion, atom va molekulalar betartib joylashadi va unda kristall panjara bo'lmaydi. Amorf moddaning xossalari turli yo'nalishda bir xil bo'ladi. Bu uning izotrop xususiyati deyiladi.

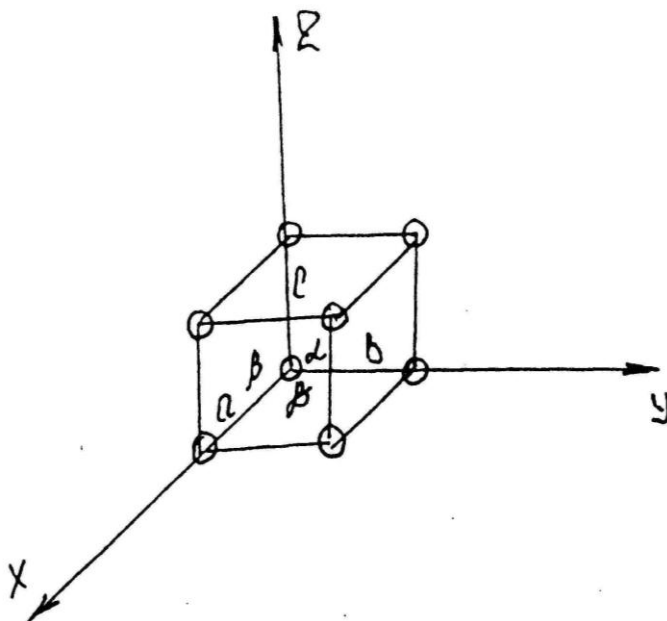
Kristall panjara fazoviy turni hosil qilib, uning tugunlarida struktura elementlari bo'lmish ion, atom yoki molekulalar joylashadi. Kristall panjaraning asosida

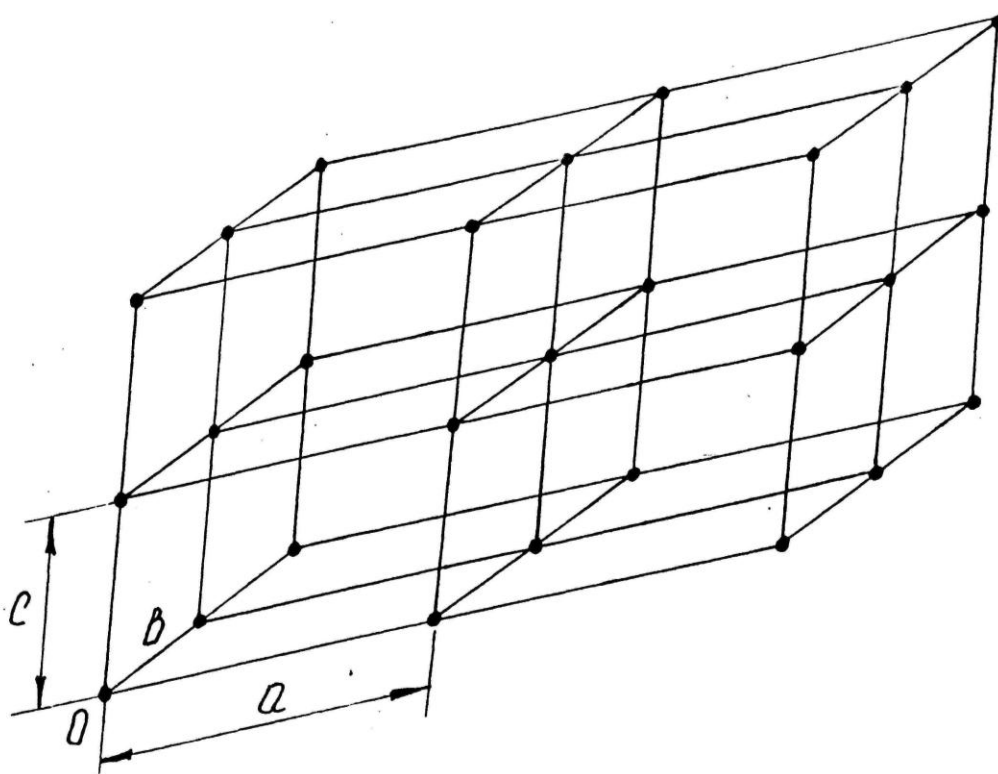
elementar yacheyka yotadi. Elementar yacheykaning atomlari shu kristall panjaraga munosib ravishda joylashish natijasida paraleldopipedni tashkil etadi. Agar biz ko'p miqdordagi elementar yacheykalarni olib, ularni qirralari va tomonlari orasidagi parallelizmni saqlagan xolda ma'lum bir xajmga zich qilib joylashtirsak, unda ideal monokristalning tuzilishini hosil qilgan bo'lamiz.

Elementar yacheyka deb, kristall panjaradan xayolan ajralib olingan va uning barcha xossalari o'zida mujassamlashtirgan panjaraning kichik bir bo'lagiga aytiladi. Elementar yacheykalarining uch koordinata o'qlari bo'yicha cheksiz qaytarilishi natijasida kristall panjara hosil bo'ladi (1-rasm).

Kristall panjarani olish uchun elementar yacheykani OX o'qi bo'yicha $a, 2a, 3a... ma$ ta kesmalar bo'yicha qaytaramiz va shu xolda OY va OZ o'qlari bo'yicha xam $v, 2b, 3b... nb$ va $s, 2s, 3s... rs$ kesmalarni ajratamiz. Bunda kristall panjaraga ixtiyoriy bir nuqtaning o'rnini quyidagi vektorlar belgilaydi. $r = ma + nb + pc$

a, b, s vektorlari eng kichik qaytarilish vektorlari deb ataladi. Ularning sonli qiymatlari esa qaytarilish devorlari yoki o'qlar deb ataladi. a, b, s vektorlaridan qurilgan eng kichik paralleloped elementar yacheyka deyiladi.





1-rasm. Elementar yacheyka va oddiy uch o'lchamli panjara

Kristall panjarani hosil qiluvchi hamma elementar yacheykalarining shakli va o'lchamlari bir xil bo'ladi. Ularning uchlarida bir xil turdagi zarrachalar joylashadi. Yacheykaning tomonlari va qirralari bir-biriga ekvivalent bo'ladi. Elementar yacheykani xarakterlash uchun oltita o'lcham berilishi shart. Bu uning uchta tomoni (**a**, **b**, **s**) va shu tomonlar orasidagi burchaklari (α , β , γ). Ana shu oltita o'lcham kristall panjaraning parametrlari deb ataladi.

Agar elementar yacheyka struktura elementlarini ya'ni zarrachalarni faqat o'z uchlaridagina joylashtirsa bunday yacheyka sodda yoki oddiy deb ataladi. Bunday panjaraga zarrachalarning faqat bir butun zaryadi to'g'ri keladi.

Panjaralarning sinflari

Panjaralar tuzilishida uchta sinf mavjud: koordinatsion, murakkab va qavat-qavatli.

1. Koordinatsion panjaralar zaryadlangan yoki zaryadlanmagan, bir xil yoki xar xil struktura elementlaridan tuziladi. Turli elementlar asosida tuzilgan panjaralarda xar bir ion yoki atom qarama-qarshi zaryadlangan ion (atom) bilan o'ralgan bo'lib, ma'lum ionni (atom) o'rab to'rgan ionlar (atomlar) soni koordinatsion son deb ataladi. Panjaradagi turli xil ionlar koordinatsion sonlarning nisbati moddaning

fo rmulasidan elementlar sonining teskari nisbatiga tengdir. Masalan: SiO_2 ning panjarasida

Si^{4+} ning $K_s = 4$

O^{2-} ning $K_s = 2$

Ularning nisbati **2:1** SiO_2 ning formulasida esa Si^{+4} bilan O^{2-} ning nisbati **1:2** ya'ni teskari ravishda namoyon bo'layapti.

2. Murakkab panjaralarning tugunlarida molekular yoki kompleks ionlar joylashgan bo'ladi.

3. Qavat-qavatli panjaralar bir tomonlama qutblanish xodisasi ro'y bergan vaqtda vujudga kelib, bunda ionlar orasidagi masofa turli yo'nalishlarda bir xil bo'lmay qoladi. Qavat-qavatli silikatlarda qublanuvchi ionlar ichida joylashgan qutblovchi kationlardan tashkil topgan uchlamchi paketlar hosil bo'ladi. Paketlar tekislik bo'lib cheksiz davom etishi mumkin. Bunda tekis qavatlar ichida ya'ni molekula ichida valent kuchlari ta'sir etsa, qavatlar orasida esa Van-der-Vaals kuchlari mavjud bo'lib ular kristallning birikishiga olib keladi (2-rasm).

Silikatlarning panjaralari, ionli, koordinatsion va murakkab sinflar oralig'idagi o'tish guruxlariga xos ravishda tuzilgan bo'lib, ular o'zlarida koordinatsion tuzilishni saqlasalarda, markazida kation joylashgan va kompleks hosil qiluvchi simmetrik anionli guruxlaridan tashkil topadilar. Qavat-qavat tuzilishga ega silikat panjaralarining tuzilishida esa 3 ta sinfnig belgilari saqlanib qoladi.

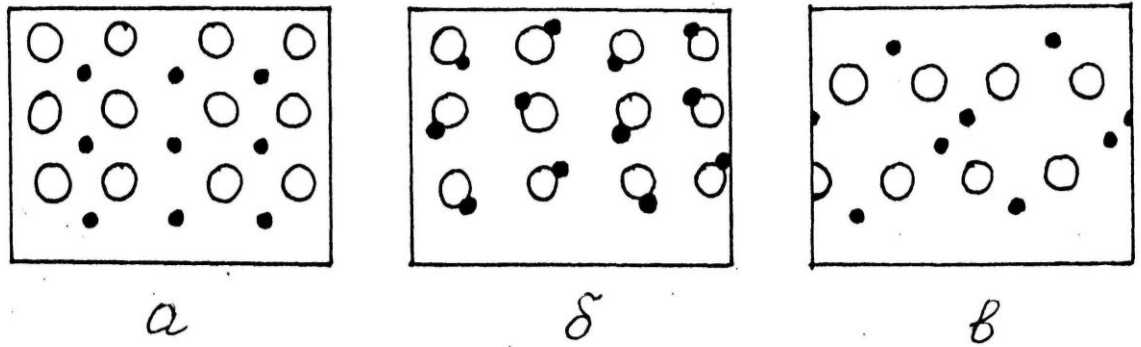
Golshmidt qonuni

Bu qonun kristall kimyoning asosiy qonuni hisoblanib, unga ko'ra kristallarning tuzilishi strukturadagi atom, ion yoki atomlari guruxining sonlari va o'lchamlarining nisbati xamda ularning qutblanishi xususiyatlari bilan aniqlanadi.

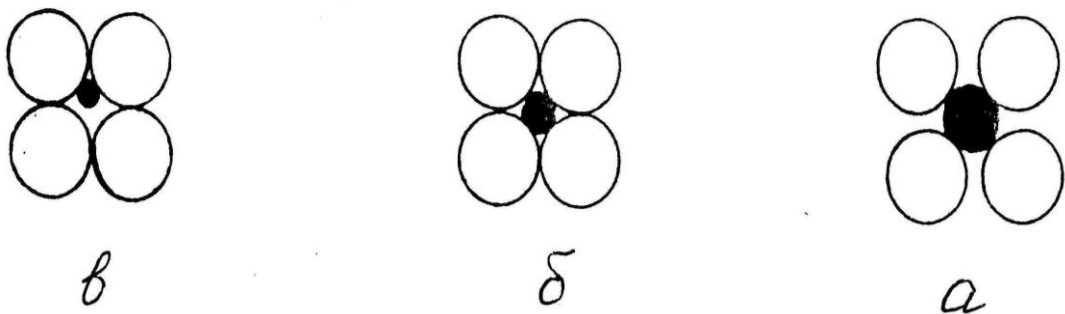
Kristallardagi effektiv ion radiuslari deb ion va atomlarni qattiq sharlar shaklida tasavvur qilingan xolda, ularning markazlari orasidagi masofaga aytiladi. Bunda ion va atomlar markazi bo'ylab effektiv ion radiuslariga teng o'lchamdagi masofa bilan qattiq sfera bo'ylab chizilsa, ular bir-biri bilan tutashib ketishi lozim.

Panjaraning potentsial energiyasi qancha minimal qiymatga ega bo'lsa, kation va anionlarni panjaradagi joylashish shuncha barqaror bo'ladi, bunda xar xil zaryadlangan ionlarning sferasigina bir-biri bilan tutashadi.

Agarda strukturada bir xil zaryadlangan ionlarning sferasi xam bir-biriga tutashib ketsa, unda uning barqarorligi kamayadi. Strukturadagi bir



2-rasm. Panjaralar a-koordinatsion, b-murakkab, v-qavat-qavatli



3-rasm. Turli barqarorlik darajasidagi strukturalarning sxemasi a-barqaror; b-unchalik barqaror emas, v-beqaror.

xil zaryadlangan ionlarning sferasi tutashib, xar xil zaryadlangan-larniki bir-biri bilan tutashmay qolsa, unda struktura beqaror bo'lib, buzilib ketadi (3-rasm).

Ikki komponentli birikmalar uchun kation radiusining anion radiusiga nisbatining qiymati koordinatsion haqida ma'lumotlar berishi mumkin. Agarda

$$r_k / r_A = 0,15 - 0,22 \text{ bo'lsa, u xolda } K_s = 3$$

$$r_k / r_A = 0,22 - 0,41 \text{ bo'lsa, u xolda } K_s = 4$$

$$r_k / r_A = 0,41 - 0,73 \text{ bo'lsa, u xolda } K_s = 6$$

$$r_k / r_A > 0,73 \text{ bo'lsa, u xolda } K_s = 8$$

Ushbu koordinatsion sonlar uchburchak, tetraedr, oktaedr va kub shaklida strukturalarning hosil bo'lishiga olib keladi (4-rasm).

Misol tariqasida SiO ning tuzilishini aniqlaymiz.

$$r_{\text{Si}^{4+}} = 0,39$$

$$r_{\text{O}^{2-}} = 1,36$$

$$r_k / r_A = 0,39 / 1,36 = 0,29 \text{ ga teng. } K_s = 4.$$

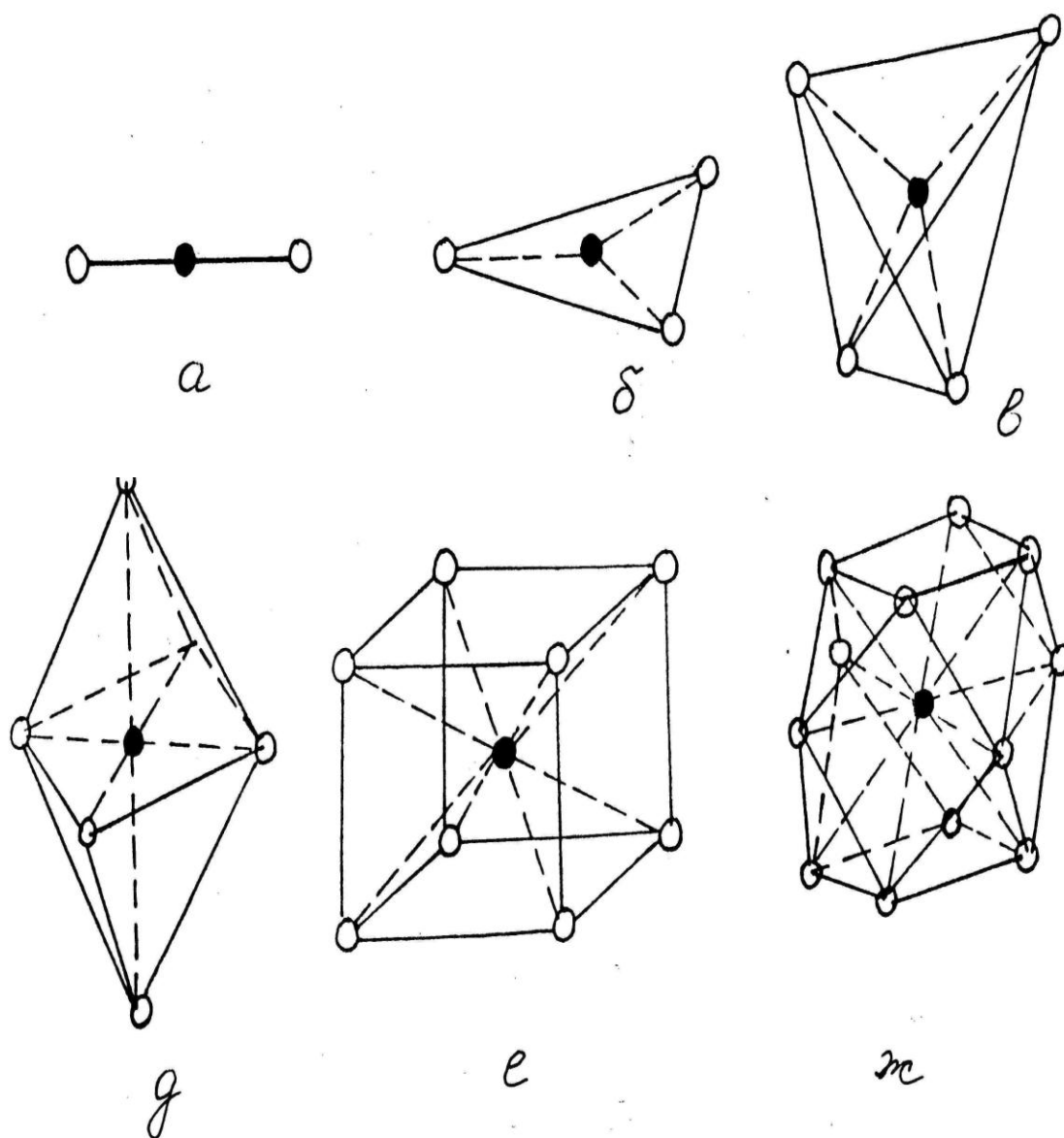
Bunda tetraedr ko'rinishidagi struktura vujudga keladi. Agarda Al_2O_3 ni olsak, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,57$ ga teng bo'ladi.

$$r_k / r_A = 0,57 / 1,36 = 0,419 \text{ ga teng. } K_s = 6$$

Bunda oktaedr ko'rinishidagi struktura vujudga keladi. Koordinatsion sonning ortishi bilan markaziy kationning qutblanish darajasi kamayadi. Qutblanish natijasida

ionlarning shakli o'zgaradi, ularning radiusi va ionlar orasidagi masofa kamayadi va ana shu masofa malum bir miqdorga etganda kordinatsion son bundan xam kamayib, panjara tuzilishi boshqa sinfga o'tib oladi, masalan qavat-qavatli tuzilishga.

Silikatlarning kristall panjarasida kationlarni qurshab turgan anionlaridan iboratdir. Buda katta zaryadga ega bo'lgan kichik kationlarning koordinatsion sonlari xamma strukturalarda bir xil va o'zgarmas bo'ladi.



4-rasm. Koordinatsion ko'pyoqliklar. a-gantel, b-uchburchak, v-tetraedr, d-oktaedr, e-kub, j-kubooktaedr.

Silikatlar strukturasiidagi ba'zi kationlarning
koordinatsion sonlari

Kation	G u r u x	Koor. son	Struktura turlariga misollar
V^{3+}	uchburchak {BO ₃ }	3	gambergit danburit, boratsit
	tetraedr {BO ₄ }	4	
Ve^{2+}	tetraedr {BeO ₄ }	4	Ve ning xamma birikmalari
Si^{4+}	tetraedr {SiO ₄ }	4	Xamma silikatlar, SiO ₂ ning modifikatsiyalari, silikat shishalari.
Al^{3+}	tetraedr {AlO ₄ }	4	sillimanit guruxi (qisman) andaluzit korund, berill, granatlar, kianit
	oktaedr {AlO ₅ }	5	
	{AlO ₆ }	6	
Ti^{4+}	oktaedr {TiO ₆ }	6	rutil, anataz, titanit
Fe^{3+}	tetraedr {FeO ₄ }	4	temirli ortoklaz Al ³⁺ ni almashgan xolida
	oetaedr {FeO ₆ }	6	
Mq^{2+}	{MqO ₄ }	4	shpinel, melelit va granat olivin, piroksen, amfibol pirop
	{MqO ₆ }	6	
	{MqO ₈ }	8	
Fe^{2+}	{FeO ₄ }	4	ctavrolit, shpinel ko'pchilik silikatlar almandin
	{FeO ₆ }	6	
	{FeO ₈ }	8	
Zr^{4+}	{ZrO ₆ }	6	lovenit tsirkon
	{ZrO ₈ }	8	
Na^+	{NaO ₆ }	6	analtsin, natrolit, lovenit ishqoriy piroksenlar, albat, lovozerit.
	{NaO ₈ }	8	
Ca^{2+}	{CaO ₆ }	6	montigellit, vollastnit, kaltsiy gidrosilikatlari titanit, skoletsit pirosen va amfibollar, anortit
	{CaO ₇ }	7	
	{CaO ₈ }	8	
Ba^{2+} b	{BaO ₆ }	6	benitoit benitoit, 60 ²⁻ boshqa 60 ²⁻ lardan ancha katta masofa joylashadi.
	{BaO ₁₂ }	12	

Boshqa kationlar esa turli panjaralarda uchtdan ortiq bo'lmaydigan koordinatsion sonlarga xam ega bo'lishlari mumkin. Kation qancha yirik bo'lsa, uning koordinatsion sonlari shuncha katta bo'ladi.

Demak, koordinatsion sonning qiymati r_k / r_A nisbati, kationning qutblanish darajasi, birikmaning kimyosi, temperatura, bosim, kristal-lanish jarayonida muxitning kislotali yoki ishqorli bo'lishi bilan aniqlanadi. Kationning koordinatsion soni oshishi bilan kristallarning sindirish ko'rsatkichi va zichligi ortib boradi.

Ionli panjaralarning tuzilishi to'g'risidagi Poling qoidalari

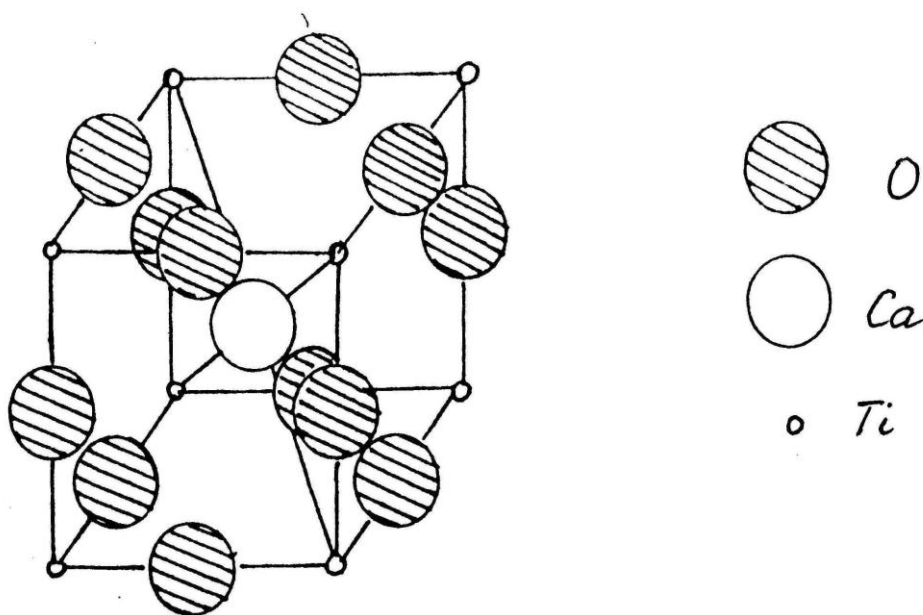
Poling qoidalarining asosiy negizi bo'lib kristall panjaraning ichki potentsial energiyasi hisoblanadi. U qancha kam bo'lsa, struktura shuncha barqaror bo'ladi. Poling ionli kristallarning struktura tuzilishi haqidagi 5 ta qoidani ta'riflab bergan.

1-qoida. Panjarada xar bir kation ko'pqirrali poliedrning uchlarida joylashgan anionlar bilan qurshalgan xolda bo'ladi. Kation va anionlar markazlari orasidagi masofa ularning ion radiuslari yigindisiga teng. Kationning koordinatsion soni poliedr uchlarining soniga teng va r_k / r_A nisbat bilan belgilanadi. Silikatlarning tuzilishi murakkab bo'lganligi sababli, ularda bu nisbat bilan koordinatsion son orasidagi muvofiqlik biroz buzilgan bo'ladi. Bundan tashqari silikatlarning strukturasida ichida kationi bo'lmagan poliedrlar xam uchraydi.

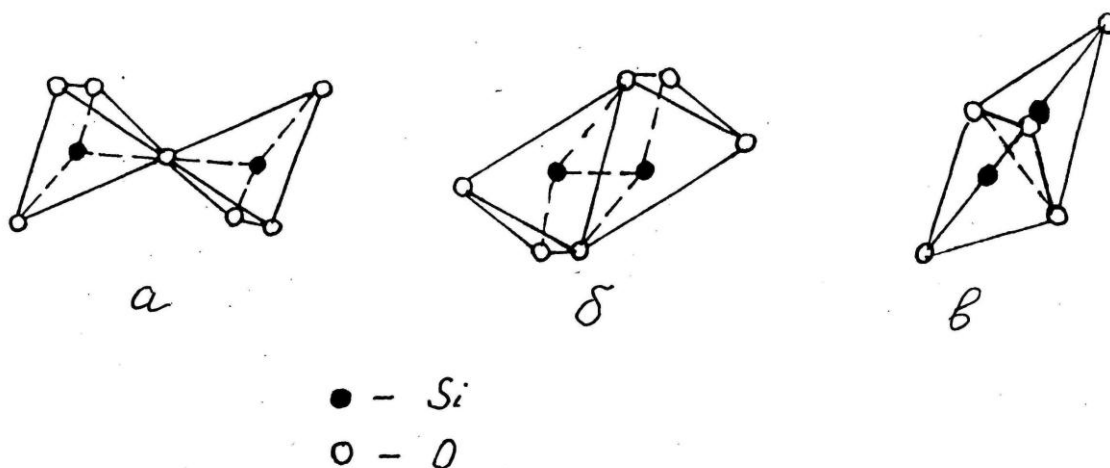
2-qoida. Elektrostatik valentlik qoidasi. Barqaror ionli strukturada anionni bog'lab turgan barcha kationlarning elektrostatik bog'lanish kuchlarining yig'indisi shu o'rab turgan anionlar soniga nisbati bog'lanish kuchi deb ataladi, u koordinatsion sonning o'zgarishi bilan turlicha bo'ladi. Masalan: perovskit strukturasida $\{CaTiO_3\}$ Ca^{2+} ning koordinatsion soni 12 ga teng, demak bog'lanish kuchi $1/6$ bo'ladi. Ti^{4+} ning koordinatsion soni 6 ga teng uning bog'lanish kuchi esa $2/3$ bo'ladi. Xar bir kislorod atomi 4 ta kaltsiy ioni va 2 ta titan ioni bilan o'ralgandir, unda elektrostatik bog'lanish kuchi

$$4 \times 1 / 6 + 2 \times 2 / 3 = 2 \text{ ga teng}$$

ya'ni kislorodning zaryadiga tengdir. O'ta murakkab strukturalarda elektrostatik valentlik qoidasi aniq bajarilmaydi. Elektrostatik



5-rasm. Perovskit $CaTiO_3$ ning kristall panjaralari



6-rasm. Kremniy kislorod tetraedrlarining turli usulda birikishi: a-uchlari bilan (barqaror); b-qirralari bilan; v-tomonlari bilan (beqaror). bog'lanish kuchlarning yig'indisi bilan valentlik orasidagi farq $1/6$ dan oshib ketgan xolda struktura beqaror bo'lib qoladi (5-rasm).

3-qoida. Qo'shni poliedrlarda umumiy qirraning va ayniqsa umumiy tomonning bo'lishi strukturaning barqarorligini kamaytiradi. Ushbu qoida ayniqsa yuqori zaryadli va kichik koordinatsion songa ega kationlar uchun muxim ahamiyat kasb etadi. M: SiO_4 tetraedrlari bir-biri bilan uchlari orqali birikkan xolda, Si^{4+} ionlari orasidagi masofani birga teng qabo'l qilsak, tetraedrlar qirralari bilan birikkan sharoitda ushbu masofa 0,58 gacha kamayadi, birikish tomonlari orqali sodir bo'lsa, u ya'na xam kichrayib 0,33 ga teng bo'lib qoladi. Ko'p zaryadli kationlarni yaqinlashishi natijasi-da itarilishi kuchlari osha borib, struktura beqaror bo'lib qoladi. Yuqori koordinatsion sonli strukturalarda umumiy qirra va tomonlarning bo'li-shi kationlar orasidagi masofaga katta ta'sir ko'rsata olmaydi (6-rasm).

4-qoida. Agar strukturada kationlarning bir necha turi mavjud bo'lsa kichik koordinatsion songa va yuqori zaryadga ega bo'lgan kationlar umumiy uchlari mumkin qadar kam bo'lgan poliedrlarning ichiga joylashib olishga xarakat qiladilar.

5-qoida. Iqtisodiyot qoidasi kimeviy jixatdan o'xshash ionlar odatda strukturada bir xil koordinatsion songa ega bo'ladilar. SHu sababdan, kristallarda kristall kimyo jixatdan turli navdagi atom va ionlarning soni mumkin qadar kam bo'ladi.

Silikatlarning strukturalari to'g'risidagi tasavvurlar

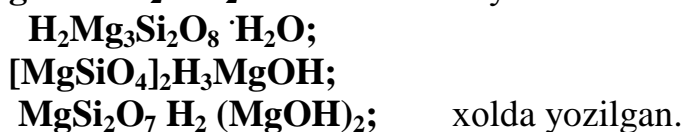
Silikatlar va alyumosilikatlar er qobig'ida eng ko'p tarqalgan minerallardir. Ularni o'rganish tarixida 5 ta bosqich mavjud bo'lib, ular natijasida silikatlar xolida quyidagi tasavvurlar vujudga kelgan.

Birinchi bosqich. Bu davrda silikatlar kimeviy jixatdan o'rganilib, ularning tarkibi haqida ma'lumotlar yig'ilgan. Silikatlarning emperi formulalari kation zaryadining oshib borishi tartibida oksidlar xolida yozilgan. Masalan: albit - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, anortit- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Silikatlarni turkumlash asosida esa kremniy bilan bog'langan kislorod atomlari soniga nisbatan olingan. Ushbu turkumlash bo'yicha silikatlar mono-, di-, trisilikatlarga bo'linganlar. Masalan: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ monosilikat deb atalgan, chunki unda kremniy bilan bog'langan kislorod atomlarining soni kaltsiy va aluminiy bilan bog'langan kislorod atomlarining soniga tengdir.

Xuddi shu kabi leytsit $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$ disilikat deb, albit $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ni trisilikat deb ataganlar. Buning natijasida tabiat-dan bir-biriga o'xshash bo'lgan birikmalar (albit, ortoklaz, anortit) turli sinfga qarashli bo'lib qolganlar va aksincha o'xshash bo'lmaganlar bir sinfga kiritilganlar.

Ikkinchi bosqich. Bunda silikatlar gipotetik polikremniy kislotalari ya'ni metakremniy H_2SiO_3 , ortokremniy H_4SiO_4 va ortokremniy $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ kislotlarining tuzlari sifatida qaralgan. Lekin bunda xam birgina modda turli mualliflar tomonidan turlicha yozila boshlangan, chunki radikalni aniqlash xam o'z xoxishicha amalga oshirilgan. Masalan: serpentin $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uch xil tarzda ya'ni



Uchinchi bosqich. Bu bosqich buyuk rus olimi V.I. Vernadskiy nomi bilan chambarchas bog'liq bo'lib, u 1891 yilda silikatlar tuzilishida alyumi-niyning aloxida roli borligi haqidagi fikrni olg'a suradi. Natijada silikatlarining struktura tuzilishini aniqlash biroz engillashadi.

To'rtinchi bosqich. Bunda silikatlar kompleks birikmalarining stereo kimyo qoidalari asosida o'rganilib, kremniyning koordinatsion sonini xudi 4-valentlik platinining kompleks birikmalaridagi K kabi 6 ga teng deb qabo'l qilingan. Ushbu negiz asosida tuzilgan struktura formulalari noto'g'ri bo'lib chiqqan.

Zamonaviy beshinchi bosqich. Bu bosqich rentgenostruktura taxlili vujudga kelishi bilan chambarchas bog'liq, unda Polingning ionli kristallar tuzilishi haqidagi qoidalariga tayangan xolda V.A. Bregg va F. Maxachki tomonidan silikatlarining strukturalari birinchi bor aniqlab berilgan. Ma'lum bo'lishicha, silikatlar ionli kristallar bo'lmay balki ularda ionli-kovalent bog'lanish ustun turar ekan. Xozirgi paytda juda ko'p murakkab silikatlarining tuzilishi va strukturasi aniqlangan bo'lib, bunda N.V. Belov tomonidan yaratilgan kristollografiya maktabining xizmati juda kattadir.

KRISTALL PANJARALARDAGI NUQSONLAR

Kristall panjaralar ideal va real bo'lishi mumkin. Ideal panjara-larda ularning tugunlarini tashkil etgan zarrachalar fazoda geometrik jixatdan to'g'ri joylashgan bo'ladi va simmetriya qonunlarga bo'ysunadi. Lekin tabiatda xamma panjaralar ideal bo'la olmaydi, ularning xar birida tuzilishi bo'yicha ma'lum bir chetga chiqishlar yoki nuqsonlar mavjuddir. Ana shu mavjud bo'lgan struktura buzilishlari kristall panjaraning defektlari yoki nuqsonlari deb ataladi. Panjara nuqsonlari qattiq jismlarning juda ko'p xossasiga ma'lum darajada ta'sir ko'rsatadi. Jumladan, nuqsonlar qattiq moddalarning mexanik xossalariga, elektron o'tkazuvchanligiga, magnit xossalariga va boshqalarga ta'sir ko'rsatadi. Struktura defektlariga bog'liq

bo'lgan xossalar strukturaga ta'sirchan xossalar deb ataladi. Barcha kristalografik nuqsonlar 3 ta guruxga bo'linadi:

1. Nuqtaviy nuqsonlar. Nuqtaviy nuqsonlar 4 ta guruxga bo'linadi.

a) energetik nuqsonlar.

b) vakansiyalar yoki bo'shliklar.

v) strukturaga atomlarning kirib qolishi.

g) yot qo'shimchalar yoki aralashmalar.

2. CHiziqli nuqsonlar.

a) chiziqli va b) vintli dislokatsiyalar.

3. YUza nuqsonlari.

Energetik nuqsonlar

Nuqtaviy defektlar bu strukturaning ayrim nuqtalaridagi ro'y bergan struktura buzilishlaridir. Energetik defektlar asosan panjaradagi atom, ion va molekularning tebranma xarakati vujudga keladi.

Odatda ideal kristall panjarada atom va ionlar qaerga joylashishi kerak bo'lsa shu erda turadi, ya'ni ularni kristall panjaraning tugunlarida qo'zg'almas joyni egallab turgan deb tasavvur qilinadi. Lekin xar qanday kristall panjaradagi atomlarni o'z joyidan kuzatishimiz mumkindir.

Xar bir zarracha kristall panjaraning tuguniga malum bir kuch orqali o'rnashib turadi. Lekin bu kuch uncha katta bo'lmay xar bir atomda mavjud bo'lgan tebranish kuchlarning energiyasining o'zi ana shu atomlarni o'z joyidan qo'zg'ata oladi, ya'ni tebranma xarakat natijasida xar bir atom o'z o'rnida ma'lum masofaga surilishi mumkin (7-rasm).

Tebranish natijasida strukturadagi atomlarning qo'zg'alishi energetik defektni vujudga keltiradi, xar bir atomning aloxida qilgan tebranishi **fonon** deb ataladi.

Atomning o'z joyidan qo'zg'alishi xamma fanonlarning yig'indisidan iborat bo'lib, xar bir fanon o'z energiyasiga ya'ni tebranish amplitudasi va chastatasiga egadir.

Energetik defektlarga bundan tashqari kristall moddalarning tashqi faktorlar ta'sirida struktura buzilishlari misol bo'la oladi. Bunday kristall panjara yorug'lik nuri rentgen, nurlari va neytron oqimi ta'sirida o'z strukturasi vaqtinchalik defektlantiradi, ya'ni xayajonli xolatga o'tadi. Bu xam energetik defektlarning bir turidir umuman olganda energetik defektlar strukturani juda katta miqdorda chetga chiqishiga olib kelmaydi va miqdori jixatidan juda kichikdir.

Vakansiyalar va bo'shliqlar

Agarda kristall panjaraning biror bir tugunida zarracha bo'lmasa yoki o'sha tugun bo'sh bo'lsa, bunda hosil bo'lgan nuqson vakansiya deb ataladi. Vakansiyalar barcha kristallarda mavjud bo'lib, ular paydo bo'lishi va yo'q bo'lib ketishi mumkin. Xar bir kristall panjarada vakansiya hosil bo'lishi uchun atom o'z o'rnidan uni bog'lab turgan kimyoviy kuchlarni engil chiqib ketishi kerak. SHundagina uning urnida vakansiyasi hosil bo'ladi (8-rasm).

Lekin bir atomning o'z o'rnini tashlab chiqib ketishi uchun unga 1 e.v. ga teng miqdorda energiya kerak bo'ladi, vaxolanki, atomlarning tebranish energiyasi oddiy temperaturada 1 e.v. dan ancha kichikdir.

Kristall panjaradagi atom va gazlar hosil qilish yoki ular o'rnini tashlab chiqib ketish energiyasini katta fluktuatsiya xodisasi natijasida oladi. Bunda ma'lum bir vaqt ichida ancha katta energiyaga ega bo'lib qolgan atom faqatgina o'z o'rnidan anchagina masofaga uzoqlashib qolmay atrofidagi atomlarning tortish kuchini engib, o'z o'rnini tashlab yangi atomlar qurshoviga o'ta oladi. Bunda atomning avvalgi o'rnida vakansiya hosil bo'ladi. O'z o'rnini tashlab ketgan atom strukturaning turli joylaridan o'rin olish mumkin. Xarakterlanayotgan atom yoki ionlar o'z o'rnini tashlab, struktura ichki qismlaridagi 2 ta tugun orasiga ya'ni tugunlar aro maydonga joylashib olsa, bunda hosil bo'lgan defekt frenkel defekti deb ataladi (9-rasm).

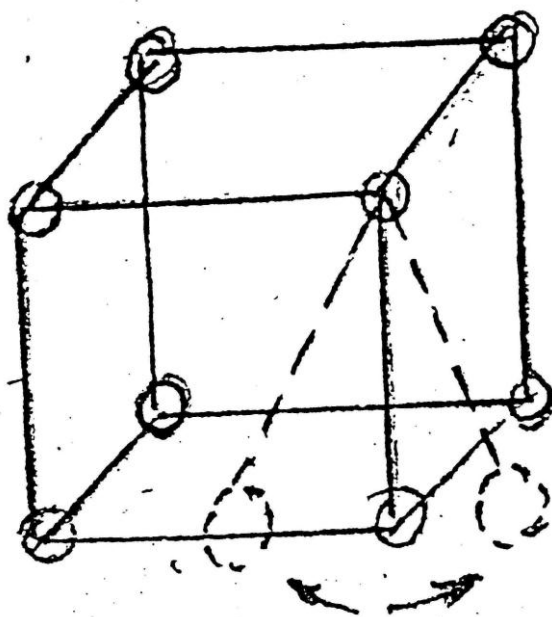
Frenkel defekti strukturadagi atomlar zich joylashmagan kristall panjaralarda, ya'ni tugunlar orasidagi masofa atomlar o'lchamiga mos keladigan kristallarda ro'y berishi mumkin. Bu defekt zich taxlangan strukturalarda ro'y bermaydi. Vakansiya hosil qilgan atom yoki ionlar o'z joyini tashlab struktura yuzasiga qarab xarakterlansa va kristall panjaraning qurilishini davom ettirishga yordam bersa, bunda hosil bo'lgan defekt SHotki deb ataladi.

Strukturaga atomlarning kirib qolishi

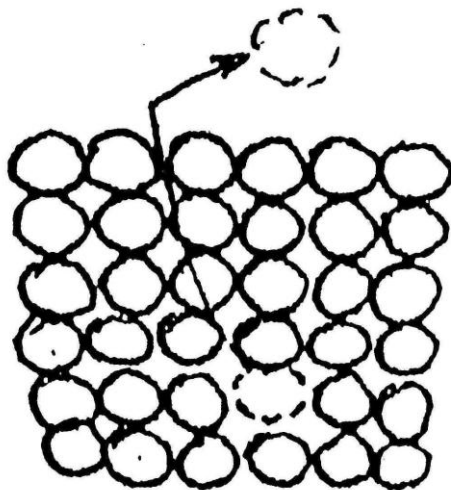
Bu xil nuqson struktura tarkibiga qo'shimcha atomlarning miqdorda kirib qolishi natijasida ro'y beradi. Strukturaga kirib qolgan qo'shimcha atomlar 2 xolda bo'lishi mumkin:

1. Qo'shimcha atom o'z kimyoviy tabiati bo'yicha struktura tugunlaridagi asosiy atom bilan bir xil bo'ladi (10-rasm).

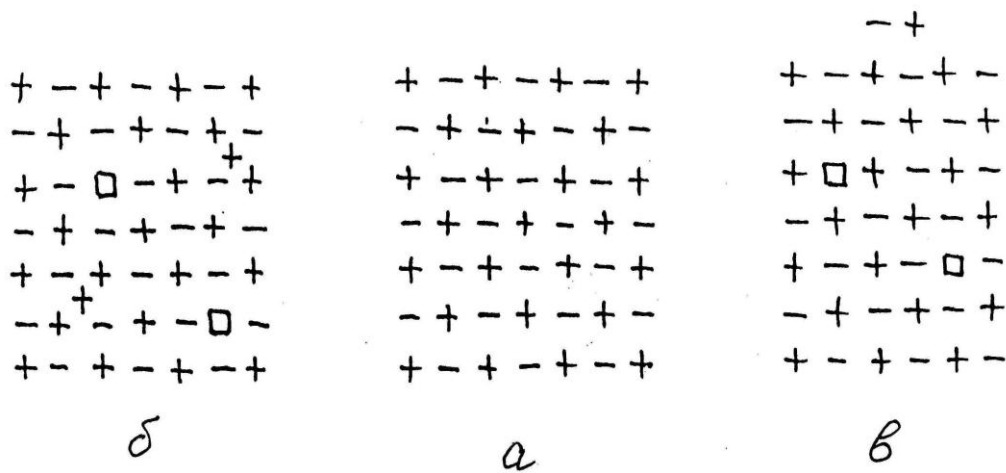
2. Strukturaga kirib qolgan atom o'z kimyoviy tabiati bo'yicha strukturaning asosiy atomidan farq qiladi . Ikkala xolda kirib qolgan



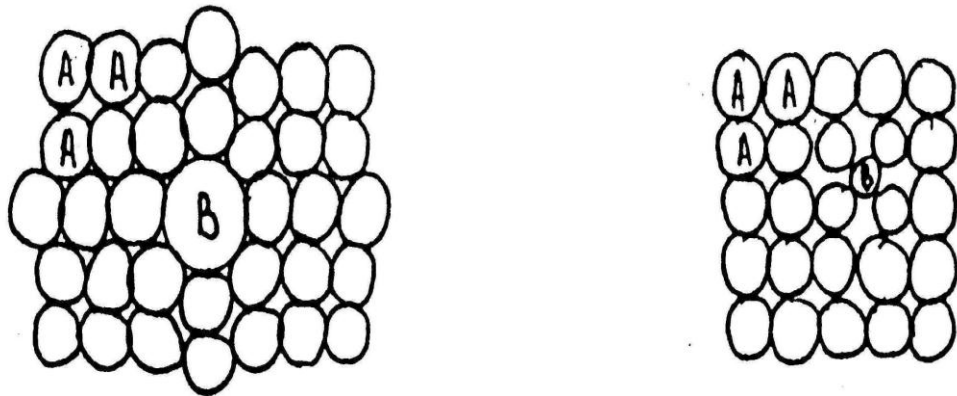
7-rasm. Energetik nuqsonlarning xosil bo'lish sxemasi



8-rasm. Vakansiyaning xosil bo'lishi



9-rasm. Frenkel va SHottki nuqsonlari



10-rasm. Strukturaga atomlarning kirib qolishi

atom struktura tugunlaridan joy olmay ularning oralig'iga joylashadi. Bu xildagi defekt yana strukturaning bir joydagi atom o'z joyini tashlab boshqa joyga qo'shimcha ravishda kirib olish natijasida xam hosil bo'ladi.

YOt qo'shimchalar yoki aralashmalar

Kristallardagi yot qo'shimchalar eng ko'p tarqalgan defektlarga kiradi. Xozirgi zamonning eng ilg'or ilm texnikasi xam absolyut miqdorda toza bo'lgan moddalar olish imkonini bermaydi. Xar bir real modda malum darajada ifloslangan bo'ladi.

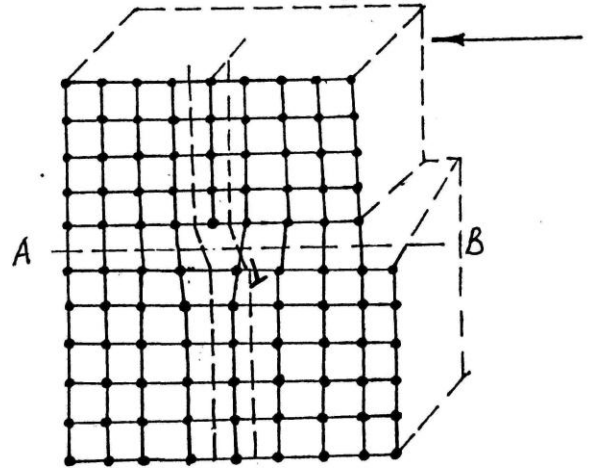
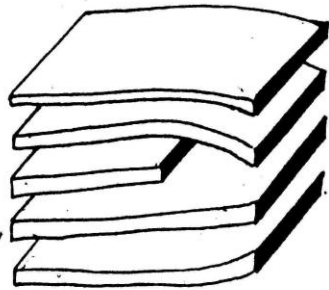
Eng yuqori darajadagi toza moddaning tarkibida xam 10^{-9} % miqdorda yot qo'shimchalar bo'ladi. Bu 1 m^3 xajmdagi moddaning tarkibida 10^{17} ga teng. Qo'shimcha atomlar borligiga to'g'ri keladi. Bu degan so'z 1 t bug'doyning tarkibida 1 ta dona arpa bor demakdir.

YOt qo'shimchalar struktura tarkibida erigan xolda yoki xar xil kattalikdagi aralashma xolida bo'lishi mumkin.

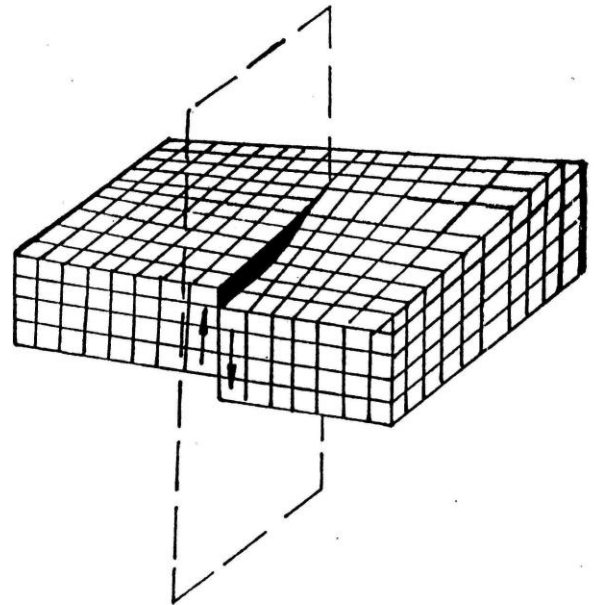
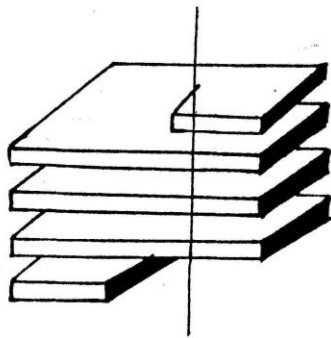
Erigan yot qo'shimchalar struktura tugunlaridagi atomlarga almashib o'z o'rnini olishi yoki bo'lmasa tugunlar aro maydonga kirib olishi mumkin.

Birinchi xolda, ya'ni tugunlarda joylashgan xolda almashishini qattiq eritmalari hosil bo'ladi. Ikkinchi xolda kirib olish qattiq eritmalari hosil bo'ladi. Ikkala xolda xam hosil bo'lgan eritmalar qattiq eritmalaridir.

Strukturaga kirib qolgan yot qo'shimchalar o'z o'lchami va fizik xossasi bo'yicha boshqacha bo'lganligi sababli strukturada nuqsonlar hosil bo'ladi. YOt qo'shimchalar moddalarning ko'pgina xossasalariga ta'sir qiladi. Masalan: Elektr o'tkazuvchi moddalarda qarashlikni vujudga keltiradi. YArim o'tkazuvchan moddalarda aralashmalar o'tkazuvchanligi hosil bo'ladi. Izolatorlarning esa qarashligini kamaytirib yuboradi



11-rasm. CHekkaviy dislokatsiya



12-rasm. Vintli dislokatsiya

Masalan: toza kremniyning qarashligi 2000 om ga teng bo'lsa, uning tarkibida 10^{-9} % miqdordagi yot qo'shimchalar bu qarashlikni 1 gacha kamaytiradi.

Dislokatsiyalar

Real kristall tarkibida bir vaqtning o'zida katta bir atom gruppasini o'z ichiga olgan cho'ziq ko'rinishdagi defektlar xam uchrab turadi. Bunday defektlarning 1, 2 va 3 o'lchamli bo'lishi mumkin. Bunday defektlar uzunligi atomlar aro masofaga qaraganda ancha yuqori bo'ladi va makroskopik darajaga xam etishi mumkin.

Bunday defektlarga dislokatsiyalar kiradi. Dislokatsiya rus tiliga surilish degan ma'noda tarjima qilinadi. Dislokatsiyalar chekkaviy va vintli bo'lishi mumkin

Agarda kristall panjara tarkibidagi parallel tekisliklar oilasida biror bir tekislik tuzilishi paytida uzilib qolsa, unda hosil bo'lgan defekt chekkaviy dislokatsiya deb ataladi (11-rasm).

Rasmning tepa qismidagi tekisliklar soni 1 taga ko'p. SHu sababdan, tepa maydonidan siqilish kuchlanishi, pastki maydonda esa cho'zilish kuchlanishi paydo bo'ladi, bu esa panjaraning mustaxkamligini kamaytiradi. Panjaraning defekti yoki nuqsonni dislokatsiya nuqtasidan uzoqlashgan sari kamayib boradi. Vintli dislokatsiyalarda nuqtasidan uzukli tekislikning uzilish o'rni chekkaviy dislokatsiyani belgilab, perpendikular ishorasi bilan aniqlanadi. Rasmda AV chizig'i bo'ylab chekkaviy dislokatsiya ro'y beradi. Vintli dislokatsiyalarda esa atomlar tekisliklar uzilishi ro'y bermaydi balki tekisliklar vintli zina singari joylashgan bo'ladi (rasm - 12).

Vintli dislokatsiyada atomlar tekisliklari vintli zina shaklida joylashadi. YOki bu vint liniyasi bo'ylab buralgan bitta tekislik shaklida ifodalanadi, agarda vint dislokatsiyasi bo'ylab xarakter qilinsa xarakter tekisliklararo masofaga teng bo'lgan vint qadami bo'ylab yo pastga tushiladi yo tepaga ko'tariladi. Vintli dislokatsiyaga yopishgan maydon 2 ta blok shaklida tasvirlanib, ularning biri 2 chisiga nisbatan bir davrga teng masofaga surilib ketgandek bo'ladi. Dislokatsiyalar qattiq moddalarning asosan mustaxkamligiga katta ta'sir ko'rsatadi. Dislokatsiyasi bo'lmagan kristallari mustaxkamligi dislokatsiyali kristallarnikidan minglarcha barobar kattadir. SHu nuqtai nazardan o'ta qattiq moddalar olishda uning tarkibidagi dislokatsiyalarni yo'qotish eng asosiy usul xisoblanadi.

Tayanch so'z va iboralar

Qovushqoqlik - suyultma bir qismining boshqa qismiga nisbatan xarakterlanishga qarshilik ko'rsatish xususiyatidir.

Koordinatsion son - Strukturada kationni qurshab turgan anionlar soni va aksincha.

Poliedr - ichida kation va uchlarida anionlar joylashgan ko'p yoqli prizma.

Effektiv ion radiusi - kristalldagi ion va atomlar markazlari orasidagi masofa.

Kremniy kislorodli motivlar - tetraedrlarning bir-birlari bilan qo'shilishi natijasida hosil bo'lgan turli shakldagi struktura birliklari.

Kristall panjara nuqsonlari - struktura tuzilishidagi ma'lum bir buzilishlar.

Vakanisiya - struktura elementi yoki zarrachasi bo'lmagan panjaraning bo'sh tuguni.

Fonon - panjaradagi xarakter bir atomning alohida qilgan tebranuvchi xarakati.

YOt qo'shimchalar - strukturaga kirib qolgan va kimyoviy tabiati jihatidan asosiy struktura elementlaridan farq qiladigan atom yoki ionlar.

Dislokatsiya - katta bir atomlar guruxini o'z ichiga olgan cho'ziq ko'rinishdagi makroskopik o'lchamli nuqsonlar.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Golshmid qonuni nima haqida tushuncha beradi?
2. Ionli panjaralarning tuzilishi to'g'risida Poling qoidalarining mohiyati nimadan iborat?
3. Moddaning tuzilishi koordinatsion son bilan qanday bog'langan holda bo'ladi?
4. Kristall panjaralarning nechta sinfi mavjud?
5. Poling qoidalari bilan silikat birikmalarining tuzilishi orasidagi bog'lanish qanday?
6. Real va ideal panjaralar deb nimaga aytiladi?
7. Kristall panjaraning nuqsonlari qanday turlarga bo'linadi?
8. Nuqtaviy nuqsonlarga qanday nuqsonlar kiradi?
9. SHotki va Frenkel nuqsonlarining mohiyati nimadan iborat?
10. Dislokatsiyalar necha xil bo'ladi?
11. Dislokatsiya so'zi nimani anglatadi?
12. YOt qo'shimchalar strukturaga necha xil usulda kirib qoladi?

3-MA'RUZA

MAVZU: SILIKATLARDAGI IZOMORF ALMASHINISHLAR

REJA:

1. Silikatlardagi izomorf almashinishlarning xossalari avvaldan belgilab olingan moddalarni yaratishdagi roli. Tabiiy va texnikaviy silikatlar (plagioklazlar, melelitlar, piroksenlar va sh.k.).
1. Modalarning suyuq holati. Silikat va qiyin eriydigan nometall materiallari suyultmalarining xossalari, tuzilishi haqidagi gipotezalar..
2. Moddalarning shishasimon holati. Silikat shishalarining tuzilish xususiyatlari.
3. SHisha hosil qiluvchilar va modifikatorlar. Qattiq moddalarning elektron tuzilishi.
4. Zonalar nazariyasi va uning silikat va qiyin eriydigan nometall materiallarida qo'llanishi. Tashqi zonalarining elektronlar bilan to'lishi va ularning qattiq modda xossalariga ta'siri.

Silikatlarning struktura turlari asosida kristall panjarada kremniy kislorodli tetraedrlarning bir-biri bilan qo'shilish usullari yotadi. Ana shu turkumlanish asosida silikatlar quyidagi guruxlarga bo'linadilar:

- a) ximoyalangan tetraedrlardan tuzilgan orollar turidagi silikatlar.
- b) tetraedr va diortogruppadan tashkil topgan murakkab so'nggi o'lchamli gruppalar.
- v) cheksiz bir va ikki o'lchamli radikallarga kiruvchi zanjirli, tasmali va qavat-qavatli tuzilishdagi silikatlar.
- g) cheksiz uch o'lchamli radikallarga kiruvchi sinch strukturali silikatlar.

Silikatlarning tuzilish xususiyatlari ularni tashkil etgan kremniy kislorodli yoki alyumokislorodli radikallarni kvadrat qavs ichiga olib yozilgan formulalarida yoritib berilishi mumkin. Ulardagi cheksizlik belgisi ∞ radikalning cheksiz ulchamda ekanligini ko'rsatadi. Masalan: zanjirli, qavat-qavatli va sinchli strukturalar ∞ , ∞ , ∞ tarzda ifodalanadilar. YUmaloq qavslarga bir-birini izomorf almashgan kation-lar yoziladi. Masalan: kaltsiy va marganets kationlari orasidagi izomorof almashinishga ega zanjirli silikatni quyidagicha yozish tavsiya etiladi: $(\text{Mn}, \text{Ca})_5 [\text{Si}_5\text{O}_{15}]^1_{\infty}$. Agarda ma'lum bir kation turli koordinatsion songa ega bo'lsa, uni ushbu kation o'ng tarafining tepa qismiga qo'yiladi. Masalan: $\text{Al}^{\text{VI}} \text{Al}^{\text{VO}} [\text{SiO}_4]$ - andaluzit.

Oroli silikatlar. Bu guruxga ortosilikatlar kiritilib, ulardagi $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - tetraedrlar bir-biri bilan uchlari orqali birikmaydilar, natijada xar bir kislorod ioni faqat birgina tetraedrga qarashli bo'ladi. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - tetraedrlari esa bir-biri bilan kichik va o'rta o'lchamdagi ikki zaryadli quyidagi kationlar orqali birikadilar: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} . Oroli silikatlar qatoriga olivin, sillimanit gruppasidagi silikatlar xamda tsirkon kiradi. Olivin deb nom olgan va tabiatda keng tarkalgan magniy silikati bilan temir silikati (fayalit)ning qattiq eritmasini tuzilishini ko'rib chiqamiz.

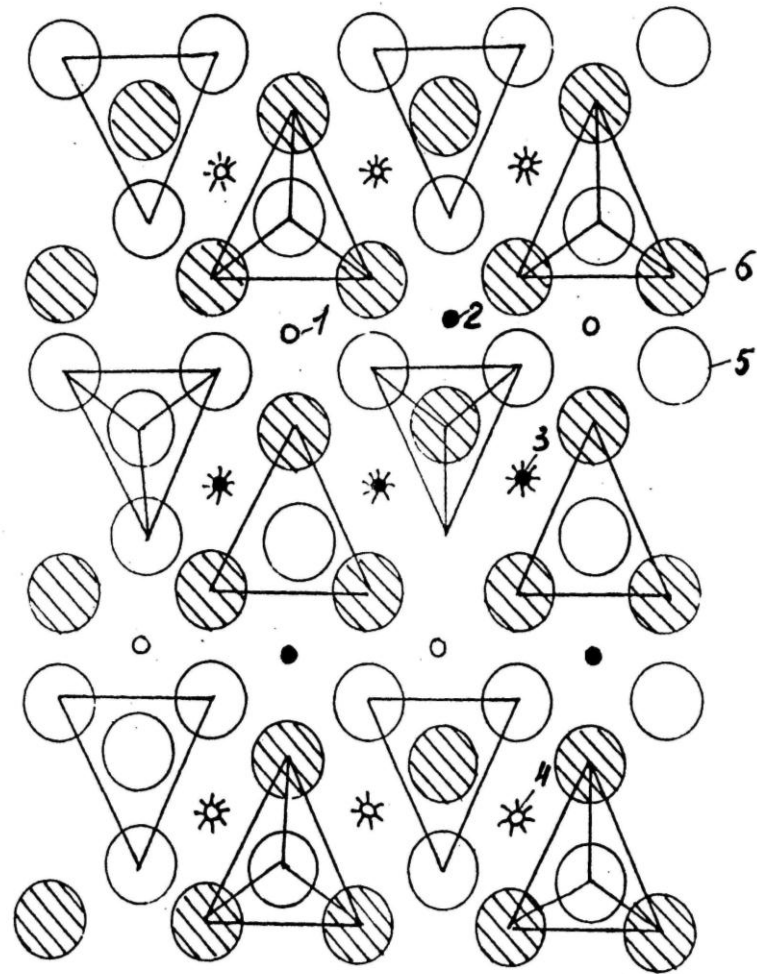
Strukturada aloxida kremniy kislorodli tetraedrlar bir-biri bilan Mg^{2+} va Fe^{2+} ionlari orqali birikadilar. Tetraedrning bir qismi uchi bilan bir tarafga qaragan bo'lsa, boshqa bir qismi qarama - qarshi tarafga qaralgan bo'ladi. Xar bir Mg^{2+} ionni 6 ta O^{2-} ioni qurshab tursa, xar bir O^{2-} ionini esa 3 ta Mg^{2+} ioni o'rab turadi. Olivinlar o'tga chidamli materiallar olishda qo'llaniladilar (13-rasm).

Ortosilikatlarga portlandtsement klinkerining asosiy minerallari hisoblangan uch kaltsiyli silikat $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_3SiO_5) va ikki kaltsiyli silikatlar $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_2SiO_4) kiradi.

So'nggi o'lchamli radikallardan tashkil topgan xalqali silikatlar va diortosilikatlar

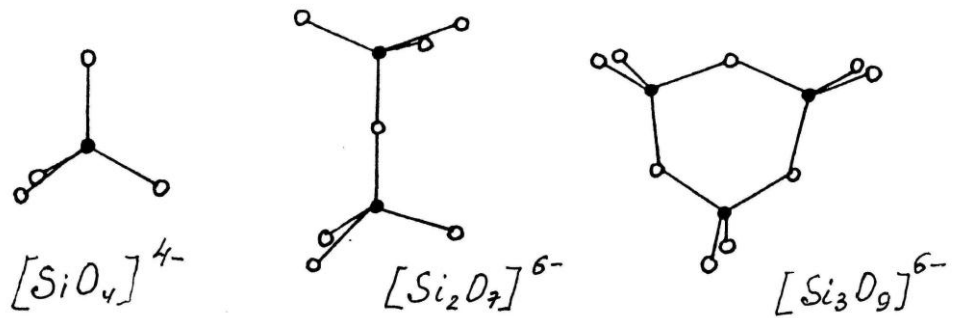
Xalqali silikatlar kremniy kislorodli tetraedrlar asosida ikki, uch, to'rt, olti xadli xalqalardan iborat radikallar asosida hosil bo'ladi. Ularni quyidagi formulalar yordamida ifoda etish mumkin: $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ va x.k. (14-rasm). Bunda 2 ta kremniy kislorodli tetraedr uchun umumiy bo'lgan kislorod atomlari boshqa kationlar bilan bog'lana olmaydilar. Tetraedrning qolgan kislorod atomlari esa kremniy bilan faqat bir valent kuch bilan bog'lanadilar, bo'sh qolgan ikkinchi valent kuchlari kremniy kislorod kuchlari radikallarini kationlar bilan bog'lanib, kristall struktura hosil qilishi uchun imkoniyat yaratib beradi.

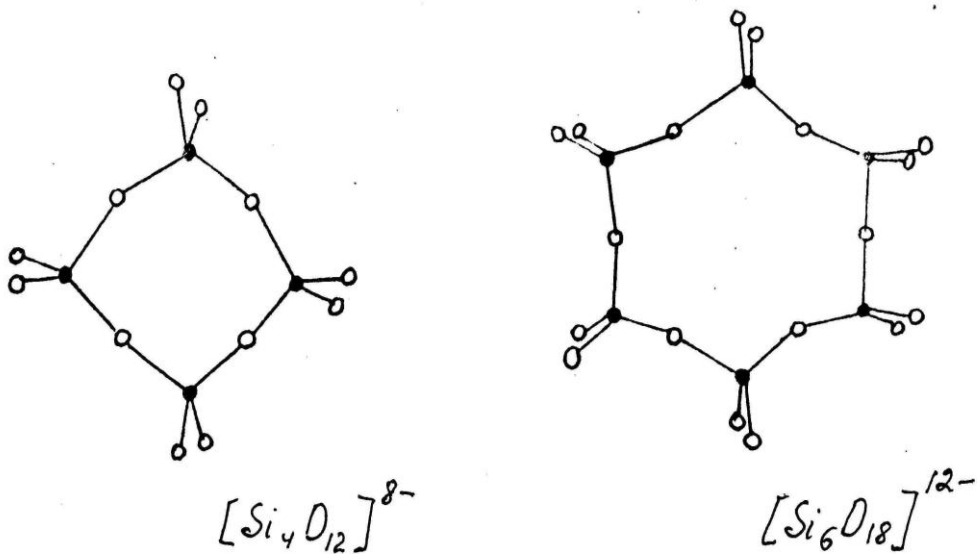
$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ radikalli diortogruppa deb ataladi va mellit gurixidagi minerallarda uchraydi. Rankinit - $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$, gelenit - $\text{Sa}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$,



13-rasm. Fvvorsteritning strukturasi:

- 1) rasm tekisligidagi Mg^{2+} ,
- 2) S a satxidagi Mg^{2+} ,
- 3, 4) markaziy simmetriya o'rnidagi Mg^{2+} ,
- 5) s a satxidagi O^{2-} ,
- 6) j satxidagi O^{2-} (a-panjaraning X o'qi bo'yicha parametri).





14-rasm. Orolli tetraedr va $[SiO_4]$ tetraedrlaridan tuzilgan murakkab tugallangan guruxlar.

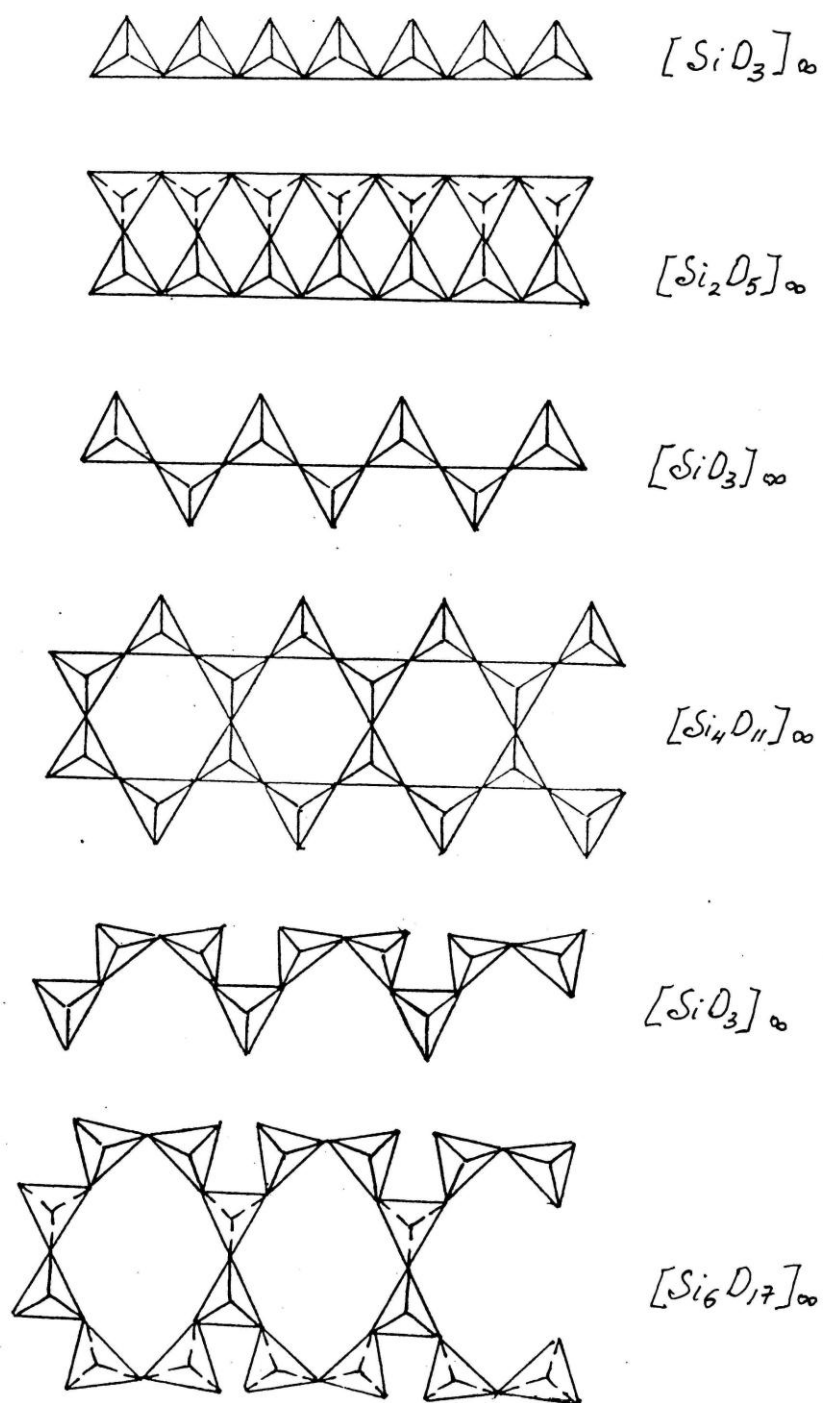
okermaniy - $Ca_2Mg[Si_2O_7]$. Ushbu minerallar domna, titanli va yuqori glinozemli toshqollar tarkibida hosil bo'ladilar. N.V. Belov ta'limotiga ko'ra diortosilikatlarga asosiy yirik kationli silikatlar kiradi, ya'ni Na^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} va shu kabi. Ular asosida hosil bo'lgan uch xadli xalqa benitoitda $VaTi[Si_3O_9]$, olti xadli xalqa berillda - $Ve_3Al_2[Si_6O_{18}]$ va korderitda - $(Mg, Fe)_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ da uchraydi.

CHEKSIZ BIR VA IKKI O'LCHAMLI RADIKALLARDAN TUZILGAN SILIKATLAR

Bunday radikallar cheksiz o'lchamli bo'lib, ular $[SiO_4]^{4-}$ tetraedr-laridan tuzilgan zanjirli va tasmali silikatlarni o'z ichiga oladi. Tetraedrlar bir-biri bilan umumiy bo'lib qolgan kislorod atomi orqali birikib, cheksiz xoldagi zanjirni hosil qiladilar $[SiO_3]^{2-\infty}$ radikalidan tuzilgan cheksiz zanjirlar peroksenlarga o'xshash metasilikatlarning tuzilishida namoyon bo'ladi. Masalan: enstatit - $Mg_2[Si_2O_6]^{1-\infty}$. Bu gurux silikatlarining tuzilishida xar bir tetraedrga ikkitadan kislorodning bo'sh valentligi to'g'ri keladi va aynan ular Mg^{2+} va Ca^{2+} ga o'xshash kationlarni bog'lab olish uchun xizmat qiladilar. Masalan: diopsid - $CaMg[Si_2O_6]^{1-\infty}$.

Agarda ikkita zanjir bir-biri bilan umumiy kislorod ionlari orqali biriksa, unda ikkilamchi zanjirlar yoki tasmalar hosil bo'ladi. Bunda 2 ta piroksen zanjirining qo'shilishidan amfibo tasmasi hosil bo'ladi, u undagi radikalning yozilishi $[Si_4O_{11}]^{6-}$ bo'ladi. Amfibonlar tabiatda keng tarqalgan jinslarni hosil qiluvchi minerallar qatoriga kiradilar. Ularning miqdori yer po'stlogida 10% gacha boradi.

2 ta vallastoniylil zanjirning qo'shilishidan xamda kislorod atomi bilan kaltsiyning bog'lanishidan ksonotlili tasmalar hosil bo'ladi. Undagi $[Si_6O_{17}]^{10-m}$ radikali, kaltsiyning gidrosilikatiga ya'ni ksonotlitga mosdir (15-rasm).

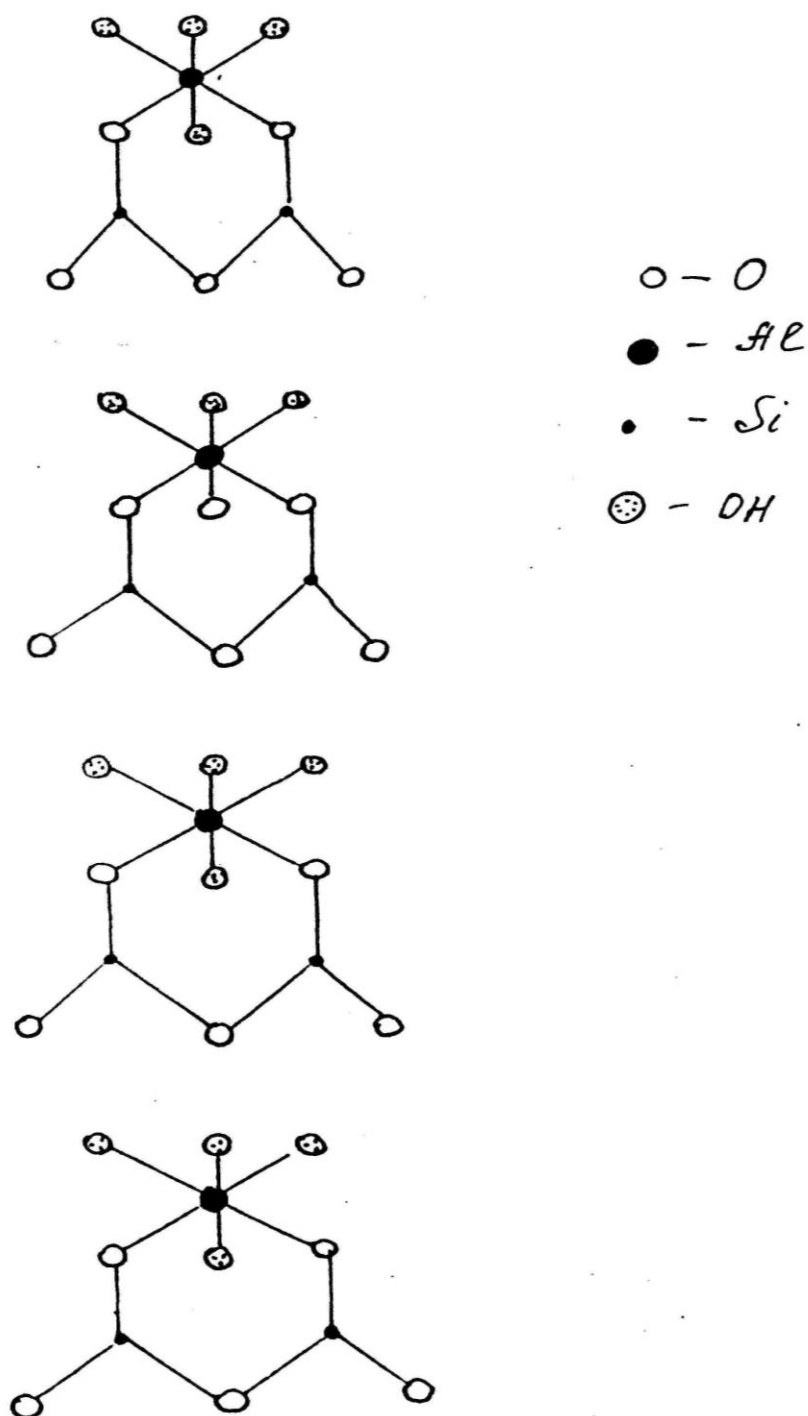


15-rasm. Kremniy tetraedrlaridan tashkil topgan cheksiz kremniy kislorodli zanjirlar va ularning kondensatsiyalanishidan vujudga kelgan tasmalar.

Qavat - qavat tizimidagi silikatlar eng ko'p tarqalgan strukturali silikatlar hisoblanadi. Ular asosan tuproq minerallari, slyudalar, xlorit, talk ko'pgina kaltsiyn-ing gidrosilikatlari tuzilishining asosini hosil qiladi. Ularda kremniy kislorodli tetraedrlar uchta umumiy bo'lib qoladigan uchlari orqali olti xadli, ba'zan sakkiz xadli va besh xadli xalqalarga birikadilar. Bunda xar birida bittadan bo'sh kislorodning valent bog'i qolgan tetraedrlardan tuzilgan qavatlar bir-biridan $Al(OH)_3$,

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ yoki Mg^{2+} , Al^{3+} , kaliy, gidroksil gruppalaridan tuzilgan oraliq qavat bilan bog'lanadilar. Qavatli silikatlarining tuzilgan oraliq qavat bilan bog'lanadilar. Qavatli silikatlarining asosiy motivlari bo'lib ikki va uch qavatli paketlar hisoblanadilar. Ikki qavatli paket bitta tetraedrli va bitta oktaedrli qavatlardan tuziladi. Paketli qavatlarda tetraedr qatlamining o'rta qismida qutblanuvchi kationlar joylashadilar va qavatning ikki tomonida qutblovchi kislorod anionlari o'rin oladi. Oktaedr qatlamining tashqi qismida kislorod atomlaridan tashqari gidroksil ionlari joy olsa, o'rta qismida kutblanuvchi Al^{3+} kationlari o'rnashadi. Masalan: kaolinit mineralida $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2^\infty(\text{OH})_8$ bir qavat Si_2O_5 motivi bir qavat $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ motivi bilan birikadi. Paket 5 ta qavatdan iborat bo'lib, birinchi qavatda O^{2-} ionlari, ikkinchi qavatda Si^{4+} ionlari, uchinchi qavatda O^{2-} ionlari OH ionlari bilan almashinib turadi, to'rtinchi qavatda Al^{3+} ionlari, beshinchi qavatda OH ionlari joylashadi. Bir paketning kislorod ionlari bilan boshqa paketning kislorod ionlari orasida vodородli bog' ta'sir etadi. SHu sababdan ikki qavatli paketdan tuzilgan kaolinlar bo'kish xususiyatiga ega emas (16-rasm).

3 qavatli paketlarda Al^{3+} kationi va O va O^{2-} xamda OH ionlaridan tashkil topgan oktaedr qatlami Si^{4+} kationlari va O^{2-} anionlaridan tashkil topgan tetraedr qatlamlaridan orasida joylashadi. 3 qavatli paketlardan tuzilgan minerallar qatoriga montmorillonit, gidroslyudalar, talk, pirofillit va slyudalar kiradi.

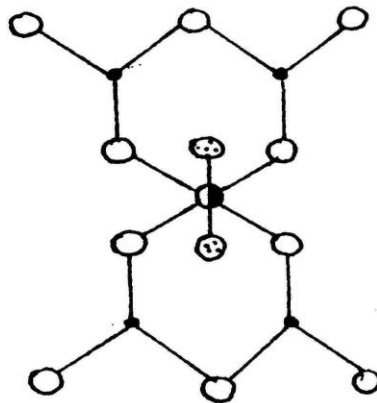
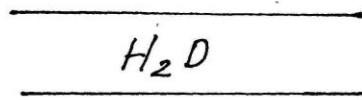
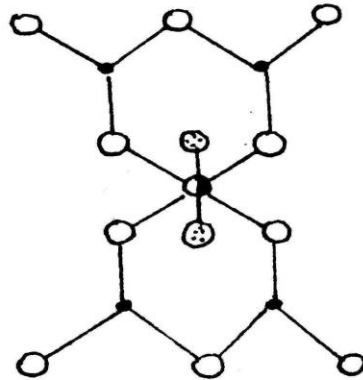
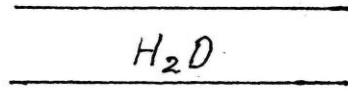
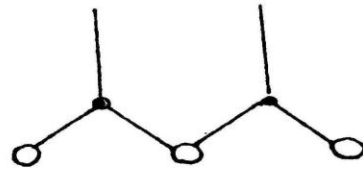


16-rasm. Qavat-qavatli struktura tuzilishiga ega bo'lgan kaolinitning tuzilish tasviri

Montmorillonit - $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ da $[Al_2(OH)_6]$ qatlami ikki-ta $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty}$ tetraedr qatlamini bog'lab turadi. Hosil bo'lgan uch qavatli paketlarning tashqi tomonida kislorod ionlari joylashganligi uchun, paketlar bir-biri bilan kuchsiz bog'langan xolos. Paketlar orasida vandervals kuchlari bilan bog'lanib turuvchi paketlararo suv joylashadi. Nam muxitda paketlararo suvning miqdori oshib, paketlararo orasidagi masofa uzayadi, ya'ni montmorillonit bo'kadi.

Talkning $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ strukturasi plastinkali bo'lib, uning paketlari ikkita kremniy kislorodli tetraedr qatlamlari orasida joylashgan brusit qatlamidan tuzilgan. Strukturaning elektroneytralligi tashqi qavatlarini musbat zaryadli magniy ionini bilan qoplanishi asosida ro'y beradi. Paketlar orasida vandervals kuchlari ta'sir ko'rsatadi (17-rasm).

Montmorillonit bentonit tuproqlarining asosiy minerali hisoblanib, 30% li namlikda uning paketlari orasidagi masofa 20 Å ni tashkil etdi. Agarda montmorillonitni 350°C da suvsizlantirilsa 6% li qoldiq namlik sharoitida paketlar orasidagi masofa 9,8 Å gacha kamayadi, bunda mineralning struktura tuzilishida o'zgarishlar kuzatilmaydi. Montmorillonit strukturasi kremniy kislorodli tetraedrlarning Si^{4+} ion izomorf tarzda Al^{3+} ioniga hamda alyumokislorodli oktaedrlarning Al^{3+} ionini Mg^{2+} va Fe^{2+} ionlariga izomorf xolda almashinishi oqibatida mineralning manfiy zaryadi ortiqcha bo'lib qoladi. Ushbu xol bilan paketning tashqi qatlamida joylashgan gidroksil guruxlari birgalashib, montmorillonitga kationlarni almashinib yuta olish qobiliyatini beradi. SHu sababdan bentonit keramika sanoatidan tashqari, tabiiy adsorbent sifatida xam keng ravishda ishlatiladi.



- - O
- - Al eku Mg
- - Si eku Al
- ⊕ - OH

17-rasm. Montmorillonit struktura tuzilishining sxematik tasviri

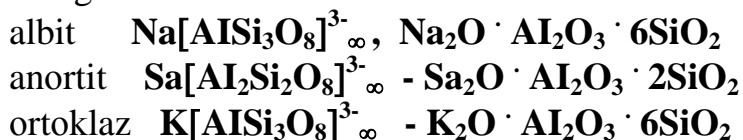
Cheksiz uch o'lchamli radikallardan tashkil topgan silikatlar

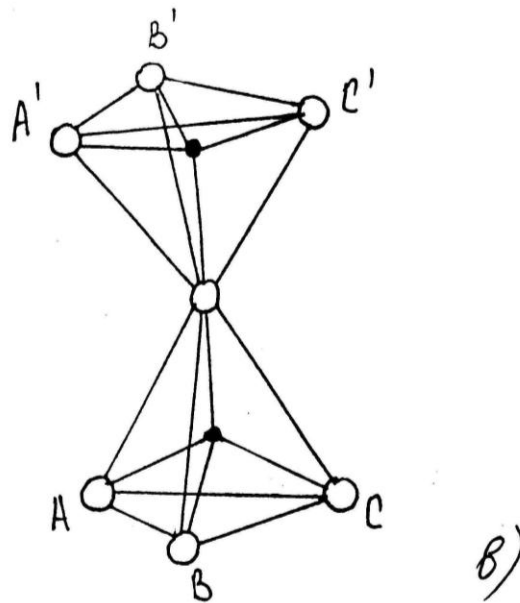
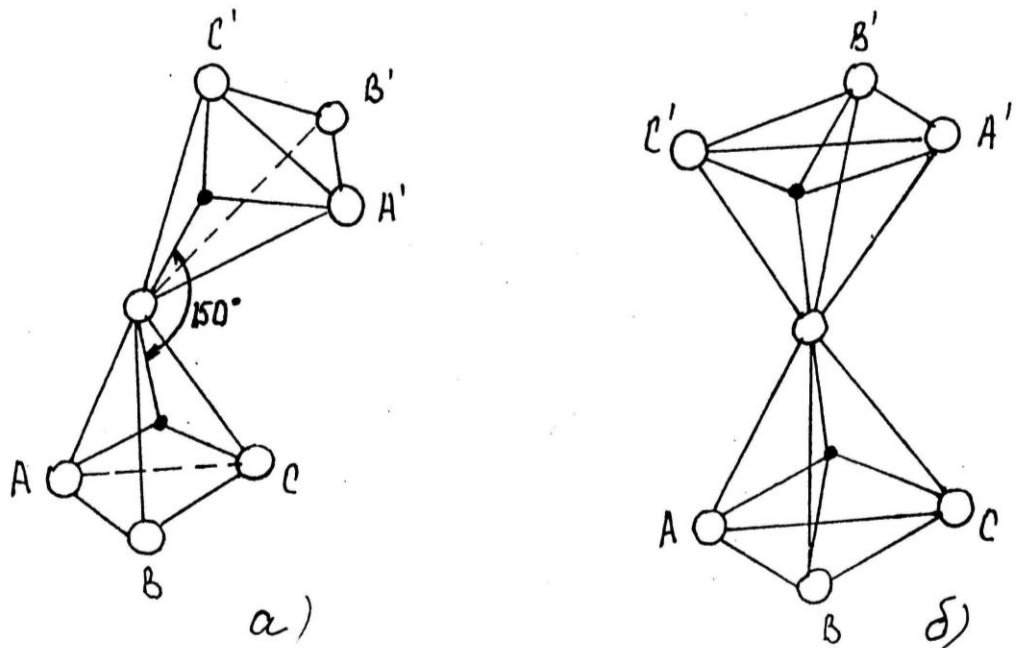
Agarda kremniy kislorodli tetraedrlarning bir-biri bilan birikishi jarayonida ularning 4 ta uchida joylashgan kislorod ionlari ikkita qo'shni kremniy atomlari uchun umumiy bo'lib qolsa, uch o'lchamli cheksiz bo'lgan sinch strukturasi vujudga keladi. Bu xolda kremniy bilan kislorod orasidagi nisbat 1:2 ga teng bo'lib, struktura

elektroneytral bo'lib qoladi va unga xech qanday kationlarning bog'lanishi mumkin emas. SHunday kremniy kislorodli sinchlar kvartsning polimorf modifikatsiyalariga xosdir (18-rasm).

Agarda sinch strukturasi hosil bo'lishida qavatlar qo'shilishi natijasida umumiy bo'lib qolgan kislorod atomlari juft tetraedrlar uchun simmetriya markazi bo'lib qolsalar, unda kvartsning yuqori temperaturali modifikatsiyasi bo'lmish α - kristobalit hosil bo'ladi. Agarda umumiy bo'lib qolgan kislorod atomi orqali simmetriya tekisligi o'tsa, unda yuqori temperaturali geksagonal α - tridimit vujudga keladi. Bunda Si_2O_5 xalqalari kristalldan o'tuvchi kanallar hosil qiladilar. Kristobalitada ushbu bo'shliqlar 3 ta qavatga to'g'ri keladigan balandlikni egallaydi.

Bu strukturalar zich taxlanish qonunlariga bo'ysinmaydilar, shu sababdan ular bo'sh tuzilgan bo'lib qoladi. Ularda yirik o'lchamdagi bo'shliklar mavjud bo'lib, u erga katta radiusli va kichik zaryadli kationlar kirib joylashib oladilar. Bu kationlar qatoriga K^+ , Na^+ va Ca^{2+} lar kiradi, ular sinch strukturaning ortiqcha zaryadini neytrallab, bo'shliqlarni to'ldirib turadilar. Sinch strukturali alyumosilikatlarga dala shpatining vakillari:





18-rasm. SiO₂ modifikatsiyalaridan [SiO₄]⁴⁻ tetraedrlarining birikish usullari: a- α -kvarts, b- α -kristobalit, v- α -tridimit.

suvli alyumosilikatlar yoki tseolitlar, vakillari:

shabazit - (Sa, Na)[Al₂Si₄O₁₂] · 6N₂O natrolit va boshqalar kiradi.

Dala shpatlari er qobig'ida eng ko'p tarqalgan minerallar hisoblanib, litosferaning yarmini egallaydilar. Ular kaliyli, natriyli, kaltsiyli va ba'zan bariyli bo'ladilar. Kaliyli dala shpati chinni sanoatida xom-ashyo sifatida ishlatiladi, albit bilan anortit uzluksiz qatordagi qattiq eritmalarini hosil qiladilar, ularni plasioklazlar deb ataladi.

TSeolitlar suvli alyumosilikatlar bo'lib, ular xam yirik o'lchamdagi kationlarni (Na^+ , Ca^{2+}) saqlaydilar. TSeolitlardagi suv sekin - asta qizdirish davomida chiqadi, lekin bunda uning strukturasi buzilmaydi. Teskari jarayon nam atmosfera xavosi muxitga kelishi mumkin. SHunga ko'ra, tseolitlar quritguvchi agent yordamida ishlatiladilar. TSeolitlar tabiatda bazalt va boshqa jinslarning yoriqlarida uchraydi, lekin sun'iy ravishda olingan tseolitlarning axamiyati yuqoriroqdir. Tabiiy va sun'iy tseonitlar panjarasidagi bo'shliklarga aniq o'lchamdagi molekular kira oladilar, shuning uchun ularni molekular elaklar deb ataladi.

Silikatlarning fizik xossalari ularning strukturalari bilan chambarchas bog'liqdir. Orolli silikatlarining zichligi va qattiqligi sindirish ko'rsatkichi yuqori bo'lib, ular asosan izometrik tusda o'rta va to'liq bo'lmagan turli yo'nalish bo'yicha jipslashishlari mumkin. Xalqali silikatlar zichlikka etarli darajadagi qattiqlikka va katta bo'lmagan sindirish ko'rsatkichiga egadirlar.

Silikatlardagi qattiq eritmalar

Ko'pgina silikat minerallari kimyoviy tarkibining o'ta murakkab bo'lishi ko'p jixatdan izomorfizm xodisasi bilan o'lchanadi. Izomorfizm deb kimyoviy tarkibi va struktura tuzilishi o'xshash bo'lgan kristall moddalarning bir-biri bilan aralash kristallar yoki qattiq eritmalar qatorini hosil qilish qobiliyatiga aytiladi. Qattiq eritmalar 3 turda bo'ladi:

1) kristall panjaraning tugunida joylashgan bir komponentning atomlari (ionlari) 2 chi komponentning atomlari (ionlari) bilan almashinishi natijasida almashinish qattiq eritmasi hosil bo'ladi.

2) biror - bir moddaning atomlari (ionlari) boshqa bir moddaning kristall panjarasidagi tugunlararo maydonga kirib olsalar, kirib olish qattiq eritmasi hosil bo'ladi.

3) kristall panjarada bir yoki ikkala komponentning atom (ionlari) joylashib turadigan ba'zi - bir o'rinlar bush kolsa ayirish qattiq eritmasi hosil bo'ladi.

Izomorfizm xodisasining amalga oshishi uchun quyidagi shartlar bajarilishi lozim:

a) brikmalarning formulalarida musbat va manfiy ionlarning soni bo'yicha o'xshashlik kerak.

b) birikmalarning elementar yacheykalarida bir xil sondagi musbat va manfiy ionlarning joylashish geometrik jixatdan o'xshash bo'lishi kerak.

v) qattiq eritma hosil kilayotgan komponentlari radiuslarining o'lchamida va ularning qutblanish xususiyatida yaqinlik bo'lishi lozim. Agarda $r_1 - r_2 / r_2 \times 100\% < 10-15\%$ bo'lsa r_1 va r_2 - bir-birini almashayotgan katta va kichik ionlarning radiuslari, unda izomorfizm to'liq bo'ladi, kristallar cheksiz ravishda aralashishi mumkin. Agarda bu nisbat 25-40% ni tashkil etsa, past temperatura sharoitida izomorfizm amalga oshmaydi, suyuqlanish temperaturasiga yaqin temperatura sharoitida esa u to'liq bo'lmaydi. YUqoridagi ikki xol orasidagi sharoitlarda temperatura pasayishi bilan chegarali erish kuzatiladi. Bir-birini almashtirayotgan komponentlarda kimyoviy bog' turlarining saqlanib qolishi xam izomorfizmning ro'y berishi uchun muxim sharoitdir.

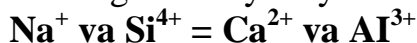
Silikatlarda izomorfizm xodisasining amalga oshishi uchun ko'rsatib o'tilgan sharoitlarning bajarilish etarli emas, chunki ulardagi almashinish jarayonlari juda murakkab va turli - tumandir. Almashinish jarayonida musbat va manfiy zaryadlarning qoplanishi zarurdir. Diffuziya jarayonning juda sekinlik bilan kechishi sababli erigan kationlarning kristall panjarada barobar taqsimlanishiga erishib bo'lmaydi va natijada qattiq eritmalar kristall panjaralarida odatda ko'psonli nuqsonlar mavjud bo'ladi.

Kirib olish qattiq eritmalarida asosiy modda atomlari o'lchami bilan aralashma atomlari o'lchami orasidagi farq ancha katta bo'ladi. Komponentlar kimyoviy bog'larining turi xam o'zgacha bo'lishi mumkin. Bunda kirib olayotgan ionning ulchamlari asosiy komponent panjarasidagi tugunlararo bo'shliqlarning o'lchamida katta bo'lmasligi kerak. Tugunlar orasiga kirib kelayotgan ionning qo'shimcha zaryadi fazoviy panjaraning tugunlarida ro'y beradigan geterovalent xarakterdagi almashinishlar yoki vakansiyalarning hosil bo'lishi orqali qoplanadi. Ayrilishi qattiq eritmalarida struktura nuqsonlari va vakansiyalarning tug'ilishi bilan xarakterlanadi, ular ma'lum bir elementlarning o'zgaruvchi valentligi asosida vujudga keladi. Umuuman olganda, kirib olish qattiq eritmalarida bilan ayrilish qattiq eritmalarida orasida katta farq yo'q, ikkala xolda xam kristall panjarada nuqsonlar vujudga keladi.

Izovalent ya'ni teng valentli izomorfizm olivinlarda Mg^{2+} va Fe^{2+} almashinishida yuzaga keladi: $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ geterovalent ya'ni turli valentli izomorfizm plagioklazlarda albit bilan anortitlarning aralashish jarayonida Na^+ bilan Sa^{2+} xamda Si^{4+} bilan Al^{3+} ning almashinishida kuzatiladi.



Bunda almashinayotgan ionlarning umumiy zaryadi:



Qattiq eritmalarida kimyoviy kristall moddalardan farqli ravishda bir-birini almashinayotgan ionlar simmetriya qonunlariga bo'ysinmagan xolda joylashadilar. SHu sababdan kimyoviy kristall moddalarning tarkibi o'zgarmas bo'lsa, qattiq eritmalarining tarkibi katta miqdorda o'zgarib turadi. Qattiq eritmalarida erigan komponentning konsentratsiyasi oshishi bilan moddaning fizik xususiyatlari va elementar yacheykaning o'lchamlari xam o'zgarishi mumkin.

SILIKATLARNING SUYUQ VA SHISHASIMON XOLATI

Suyuq xolatdagi modda o'z tuzilishi bo'yicha gaz va qattiq xolatdagi moddalarning o'rtasida turadi. U yuqori zichligi, siqilishiga moyil emasligi va molekulalararo bog'lanishi kuchining kattaligiga ko'ra qattiq moddalarga yaqin bo'lsa, ieotrop xususiyatlari va oquvchanligiga ko'ra gazlarga yaqindir.

Kristallarning suyuqlanishi jarayonini kuzatish natijasida temperatura oshishi bilan ionlarning tebranish amplitudasi oshib kimeviy bog'larning uzilishi va ularning qo'shilib ketish natijasida kristall asta-sekin yumshab yuqori qovushqoqlikka ega bo'lgan suyuqlikka aylanishi taxmin qilinadi.

Agarda kristallni qizdirish temperaturasi yuqori bo'lmasa, suyuqlangan moddaning tuzilishi kristallning tuzilishiga o'xshash bo'ladi, lekin u bo'sh, zich bo'lmagan tuzilishga ega bo'ldi. Suyuqliklarda yaqin masofa tartibli saqlanib qoladi.

Agarda kristallarni qizdirish davrida kimyoviy bog'larni uzilishi tez va bir tekis bo'lmasa, unda suyuqlanish temperaturasi atrofida materialda metastabil suyuq fazadan iborat, xaotik tartibda joylashgan mikromaydonlar paydo bo'ladi, natijada oson qo'zg'aluvchan suyuqlik hosil bo'ladi. Suyuqliklarning tuzilishi haqida 3 ta gipoteza mavjuddir

1. Defektlardan xoli Bernal suyuqligi. Bunda suyuqlikning strukturasi kristalning strukturasi mos tushadi. Kristallning suyuqlikka o'tishida bog'lar uzilmaydi, balki jipslashuv kuchlari uziladi. Suyuqlikda nuqsonlar bo'lmaydi, faqat kristallarning geometriyasida bir oz chetga chiqishlik kuzatiladi, u suyuq temperatura atrofida yuqori qovushqoqlikka ega bo'ladi.

2. Yo'naltirilgan mikrokrstallik sibotaksik Styuart suyuqligi. Bunda suyuqlik tartibli molekullardan tuzilgan bo'lib, ularda molekullararo kuchsiz bog'lanishi, molekullarning ichida esa kuchli bog'lar ta'sir etadi, suyuqlik molekullari yo'naltirishiga moyildirlar.

3. Kvazikrystallik tartibsiz Frenkel suyuqligi. Bunday suyuqlik-larda ionlar to'plami bo'lib, ularning tuzilishi o'zgarib turadi. Bunda kristallni qizdirish davrida struktura nuqsonlari yig'ilib qolib, suyuqlanishi temperaturasi etgach, kristall bir zumda suyuqlanib qoladi. Hosil bo'lgan suyuqlikning qovushqoqligi past bo'ladi. Silikat moddalarning suyuqlanishi natijasida hosil bo'lgan moddalarni suyuqliklar deb qarashga asos bordir. Ularni dissotsialangan elektrolitlar deb qarash mumkin.

Suyuq xolatdagi silikatlarining xossalari.

Qovushqoqlik - u moddaning tuzilishi bilan chambarchas bog'liq bo'ladi, bir xil temperatura sharoitida kompleksi qanchalik murakkab bo'lsa, suyuqlikning qovushqoqligi shuncha yuqoridir. Yuqori temperatura sharoitida qovushqoqlikning temperatura bilan bog'lanishi Frenkl iborasi bilan aniqlanadi:

$$\ln \eta = A + B / T$$

Bu erda, A va B-konstantalar, ular suyuqlikning tabiatiga bog'liqdir.

T-absolut temperatura.

Qovushqoqlikni o'rganish shisha pishirishda, o'tga chidamli moddalarni va keramika materiallarini kuydirishda, o'tga chidamli materiallarning shlak moddasi ta'sirida emirilishida silikatlar texnologiyasi jarayonlaridagi diffuziya, kristall va suyuq fazalarning ta'sirlanishi jarayonlarida muxim ahamiyatga egadir.

Qovushqoqlikni aniqlash

Buning uchun platina va rodii, toza temir yoki granitdan ishlangan tsilindr yoki shar elektr pechi ichida joylashtirilgan suyuqlik bilan to'ldirilgan tigelga tushiriladi. Bunda tsilindr yoki shar sterjan orqali po'lat sim yordamida pechning tashqarisidagi aylanuvchi qismga osiladi. Aylanuvchi moddani ushlab turuvchi qurilma tepa qismda bo'limlarga ajratilgan gorizontallik xoldagi limbo bilan bog'langandir. Bunda tepa qurilmaning ushlab turuvchi qismidagi yoritgich nurni markaziy sterjendagi oynagacha yuboradi va u erdan nur limbaning bo'limlariga kelib tushadi. Limbaning nur tushgan bo'laklarini sanagan xolda sistemani aylantira boshlaymiz. Bunda ichki ishqalanish kuchi yordamida sharcha simni buray boshlaydi. Limbaning aylanish tezligi bilan sharning aylanish tezligiga tenglashganda buralish burchagi eng katta qiymatga ega bo'ladi va uning kattaligini limbadagi nurning tushishi orqali aniqlab

olish mumkin. Qovushqoqlikning ortishi bilan simning buralish burchagi xam ortib boradi.

$$\eta = k \varphi / \omega$$

ω - limbaning aylanishlar soni

η - qovushqoqlik koefitsenti

k - asbobning konstantasi

φ - buralish burchagi

Aniqlashni 1400-1500⁰S da olib boriladi, bunda xar 10-30 intervalda suyuqlik sovutiladi va shu xaroratda keyin 15-20⁰ minut ushlanadi va qovushqoqlik temperatura bog'lanishi aniqlanadi. Temperaturaning oshishi bilan suyuqliklarning qovushqoqligi kamayadi, bunga sabab, modda ichida Broun xarakati kuchayib, struktura guruxlari orasidagi bog'larning kuchsizlanishi va uzilishi ro'y beradi va assotsiatsiyalar parchalanadi. Suyuqlangan kremnezemning qovushqoqligi yuqoridir.

η -2,83.10⁴ puaz-2000⁰S da. Moddaning qovushqoqligini **SiO₂** va **Al₂O₃** lar va **ZrO₂** lar ko'paytiradi. Qovushqoqlikni **Na₂O**, **K₂O**, **Li₂O**, **PbO**, **BaO** va **ZnO** lar kamaytiradi.

Silikat sistemalarning ozod yuza energiyasi

Ikkita faza orasidagi chegara yuzasi birligini hosil qilishga sarflan-gan energiya miqdori to'la yuza energiyasi deyiladi:

$$E_s = \sigma + q$$

σ -ozod yuza energiyasi, ya'ni ish erg/sm², ya'ni yuzaning 1 sm²ga ortishi uchun ketgan ish.

q -sistema tomonidan yutilgan issiqlik, ya'ni chegara yuzasining hosil bo'lish yashirin issiqligi.

Ozod yuza energiyasi xar vaqt kichrayishga intiladi, u miqdor jixatdan sirt tarangligiga tengdir, sirt tarangligi yuzaga nisbatan tangentsial yo'nalishda uzunlik birligiga ta'sir etgan kuchdir.

Sirt tarangligi shisha, o'tga chidamli materialni pishirishda, suyultma-larning kristallanish jarayonida muxim ahamiyat kashf etadi. Masalan, sirt tarangligi ta'sirida shisha bo'laklarining uchlari yumaloqlashadi, suyultmadan xavo pufakchalari chiqib ketadi va hokazo. Sirt tarangligiga ko'rsatgan ta'siri bo'yicha oksidlar Appen bo'yicha 3-guruxga bo'linadi:

1. Guruxga: sirt bo'yicha aktiv emas oksidlar kiradi. Bularga **SiO₂**, **TiO₂**, **Al₂O₃**, **MgO**, **Li₂O**, **Na₂O** lar kirib, ular kremnezem bilan shunday suyultma hosil qiladilarki, ularning sirt tarangligi oksidning konsentratsiyasi bilan bo'lmagan chiziqli bog'lanishda bo'ladi.

2. Guruxga: **As₂O₅** va **B₂O₃**, **PbO**, **K₂O** lar kirib, ularning bari sirt tarangligini bir maqomda pasaytirib boradi.

3. Guruxga sirt-aktiv oksidlari ya'ni **CrO₃** va **V₂O₅** lar kirib, ularning xattoki juda kichik konsentratsiyasi xam sirt tarangligini katta miqdorda kamaytirib yuboradi. Temperaturaning oshishi bilan sirt tarangligi tez suratda pasayadi, keyinchalik modda yumshab suyuqlana boshlagach, sirt tarangligining o'zgarishi keskin sekinlashadi. Lekin qo'rg'oshinli silikatlarda temperatura oshishi bilan sirt tarangligi ortadi.

Xo'llanish. Bu suyuq va qattiq xoldagi moddalarning ta'sirlashuvining aloxidagi xolatidir. Tomchining qattiq modda ustida yoyilishi energetik jixatdan manfaatli bo'lgan xolda o'z-o'zidan ro'y beradi, bunda sistemaning ozod yuza energiyasi kamayadi.

Agarda qattiq modda yuzasida suyuqlik tomchisi turgan bo'lsa, u xolda quyidagi sirt tarangliklari vujudga keladi. A-nuqtasi uch fazaning dumaloq chegarasiga tegishlidir. A-nuqtaga ta'sir ko'rsatayotgan sirt taranglik kuchlari xar bir faza chegarasiga tangensial xolda yo'nalgan burchagi chekkaviy xo'llanish burchagi deb ataladi. Bunda muvozanat sharti bo'lib quyidagi hisoblanadi.

$$\sigma_{k,g} = \sigma_{k,s} + \sigma_{s,g} \cos\theta$$

To'la xo'llanish sharoitida va suyuqlikning to'la etilishi ro'y berganda

$$\theta = 0^\circ \quad \cos\theta = 1 \quad \text{bunda} \quad \sigma_{k,g} = \sigma_{k,s} + \sigma_{s,g}$$

Xo'llanish qancha yomon bo'lsa shuncha katta va xo'llanish yuzasi shuncha kichik bo'ladi. $\cos\theta = \sigma_{k,g} - \sigma_{k,s} / \sigma_{s,g}$

θ -ning kamayishi bilan suyuqlik qattiq faza ustida borgan sari yupqa qavat bilan yoyiladi, ya'ni $\sigma_{k,g}$ oshadi. Silikat materiallarning suyuqlanish davrida ular qattiq zarrachalar yuzasiga yoyiladi, bunda sistemaning ozod yuza energiyasining kamayishi kuzatiladi.

Agarda

$$\sigma_{k,s} < \sigma_{k,k} / 2$$

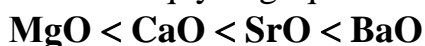
$\sigma_{k,k} - 2$ ta qattiq zarracha orasidagi sirt tarangligi.

SHart bajarilsa suyuqlik zarrachalari orasiga kira oladi.

Agarda $\sigma_{k,s} > \sigma_{k,k} / 2$ bo'lsa, suyuqlik qattiq zarrachalar orasiga kirmaydi. Xo'llanish to'liq bo'lganda ($\theta = 0^\circ$) zarrachalarning to'la yuzini qoplashga minimal miqdordagi suyultma kerak bo'ladi. Bu o'tga chidamli materiallarni pishirish davrida katta axamiyatga ega, chunki suyuqlikning oshib ketishi bu materiallarning xususiyatini kamaytirib yuboradi. Yuqori kremnezemli suyultmalarning qovushqoqligi yuqori bo'lib, ular metall yuzasiga yomon yoyiladilar. Ishqoriy silikatlarining xo'llanishga ta'siri quyidagi qatorida sodir bo'ladi.



Ishqoriy er metallar esa xo'llanishni quyidagi qator bo'ylab oshiradilar.



Keramik yuza bo'yicha eng yaxshi yoyiladigan suyuqliklar qatoriga tarkibida qo'rg'oshin bo'lgan sir kiradi.

1. Xo'llanish qattiq modda kationining elektromanfiyligini oshishi bilan ortadi va xo'llanish burchagi θ kuchsiz ishqorli yoki amfoter oksiddan Al_2O_3 kuchsiz kislotali va amfoter TiO_2 ga qarab kamayadi.

2. Kislotali oksidlar SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 va CrO_3 lar ishqoriy oksidlar CaO , Al_2O_3 larga qaraganda yaxshiroq xo'llanadilar.

SHishasimon xolatdagi silikatlarining tuzilish xususiyatlari

SHisha katta axamiyatga ega bo'lgan va texnikada ko'p miqdorda ishlatiladigan qattiq moddalarning biri hisoblanadi. SHishani umuman amorf strukturaga ega deb hisoblaniladi. Lekin uning tuzilishi amorf moddalarnikidan ma'lum belgilaridan bilan ajralib turadi. SHishalar yagona bir strukturaga ega emas. Xar bir shishasimon modda bir nechta turdagi struktura elementlarini tashkil qilishi mumkin. Ularning qaysi turi va qancha miqdorda shishada mavjudligi uning tajribaga va sovitishi tezligiga bog'liqdir.

SHishasimon moddalarning eng asosiy struktura xususiyatlaridan biri ularning tuzilishidagi yaqin masofa tartibligining saqlanishidir. Qattiq moddalar tuzilishidagi 2 ta yonma - yon qo'shni atomlar tuzilishidagi tartiblik yaqin masofa tartibligi deb ataladi. Strukturadagi bir- biri bilan ma'lum masofada ajralib turgan atomlar tuzilishidagi tartiblik uzoq masofa tartibligi deb ataladi.

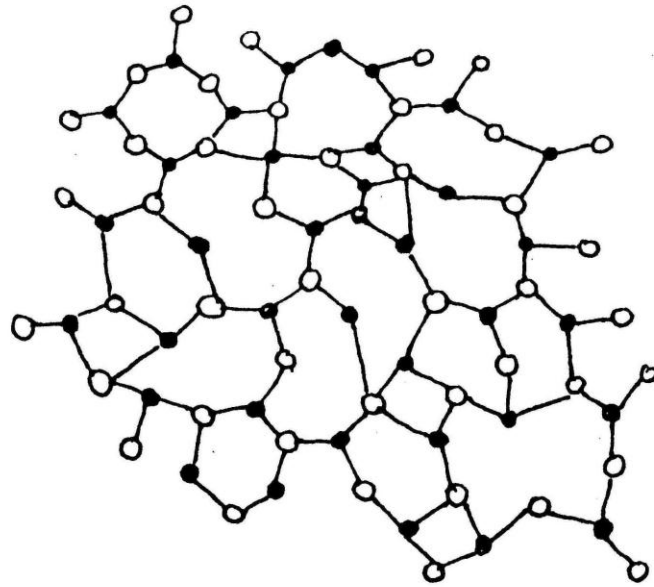
Ma'lumki amorf moddalarda atomlar turi joylashishi bo'yicha yaqin masofa tartibligi xam uzoq masofa tartibligi xam saqlanmaydi.

Kristall moddalarda ikkila xil tartiblik aniq namoyon bo'ladi. SHishasimon moddalarda bo'lsa, faqat yaqin masofa tartibligi mavjud bo'lib, uzoq masofa tartibligi saqlanmaydi. SHu bilan shisha kristallardan xam amorf moddalardan xam ajralib turadi. SHishasimon moddalarning tuzilishi to'g'risidagi eng oddiy modelni Zaxarezen yaratgan.

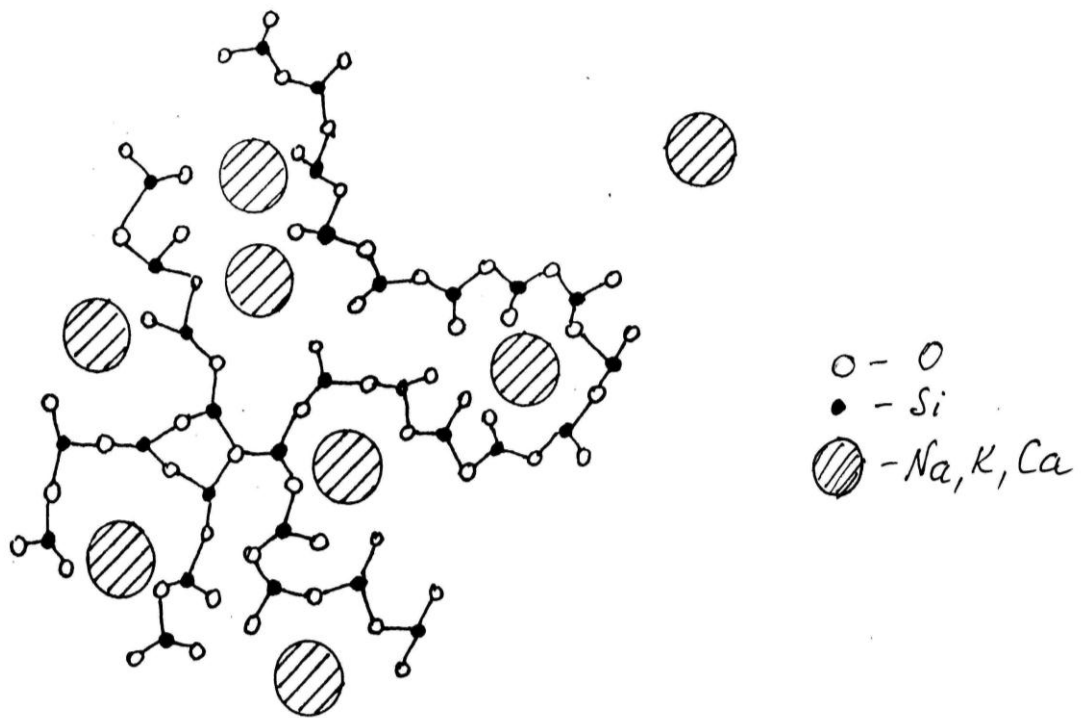
U shisha tuzilishini 3 o'lchamdagi to'r (setka) sifatida ifodalanib, bu to'rning atomlari orasidagi bog'lanish energiyasi kristallardagi atomlar bog'lanish energiyasiga yaqin ekanligini, lekin to'r tuzilishida struktura qaytarilishining ro'y bermasligini ko'rsatib o'tgan. Bu borada Zaxarezen bir nechta empirik qonuniyatlarni ko'rsatib o'tgan:

1. SHisha tuzilishidagi kislorod atomi 2 tadan ortiq bo'lmagan metall atomi bilan bog'langan bo'ladi. O_2 li ko'pyoqli prizmalar bir biri bilan uchlari orqali birikadi va natijada 3 o'lchamli to'rni hosil qiladi.

Eng ko'p tarqalgan SiO_2 - kremnezem shishasimonning tuzilishini ko'rib chiqamiz. SHishasimon asosida O_2 va Si atomlari tuzilgan SiO_2 tetraedrlari yotadi (19- rasm). Kremniy- kislorod tetraedrlari bir-biri bilan kislorod atomlari yordamida birikadi. Bu kislorod atomlari ko'prik kislorodi deb ataladi. Kristall xolatdagi SiO_2 tuzilishida SiO_2 tetraedrlari malum bir tartibda joylashgan bo'ladi. YA'ni yaqin masofa va uzoq masofa tartibligi xam saqlanadi. Ularning tuzilish xillari turlicha bo'lishi mumkin.



19-rasm. Kremnezem shishasidagi kremniy kislorod tetraedrlarinidan tashkil topgan to'r.



20-rasm. SHishaning Zaxariassen-Uorren bo'yicha tuzilish sxemasi

SHishasimon kremnazemning tuzilishida esa **Si - O** tetraedrlarining bir- biriga nisbatan joylashishidagi tartiblik buzilgan bo'ladi. YA'ni uzoq masofa tartibligi mavjud bo'lmaydi, lekin 2 ta yonma-yon atom joylashishida, ya'ni **SiO₂** tetraedrlarining ichida atomlar tuzilishi bo'yicha yaqin masofa tartibligi saqlanadi:

SHishasimon tarkibiga biror bir 3 chi komponent kiritilganda u 2 xil o'rnini egalashi mumkin. Agarda kiritilgan modda o'z kimyoviy tabiati bo'yicha shisha hosil qiluvchi elementga yani **Si** ga yaqin bo'lsa, u to'r ichida joylarini olib, u bilan

almashadi. Bunday moddalarga masalan **Ge, P, B** misol bo'ladi. Ular to'r hosil qiluvchi moddalar deb ataladi, agarda kiritilgan element kimyoviy tabiati bilan shisha hosil qiluvchi moddadadan farqlansa to'r bo'shliqlaridan joy oladi. Ularga 1 va 2 valentli kation kirib, ular modifikatorlar deb ataladi (20-rasm).

SHishasimon tuzilishi tugrisida Zaxareasen ta'limotidan tashqari Lebedevning kristallit talimoti xam mavjud.

Kristallit ta'limotiga ko'ra shisha to'rining ichida ba'zi bir maydonlarida tartibli strukturaga ega bo'lgan atomlar gruppalari mavjud bo'ladi va shu maydon chegarasida atomlar tuzilishi kristall tuzilishni eslatadi. Lekin bu tartibli maydonlar strukturaning u yoki bu qismida uchraydi. Maydonlar orasida esa tuzilish tartibsiz joylashgan to'r sifatida bo'ladi.

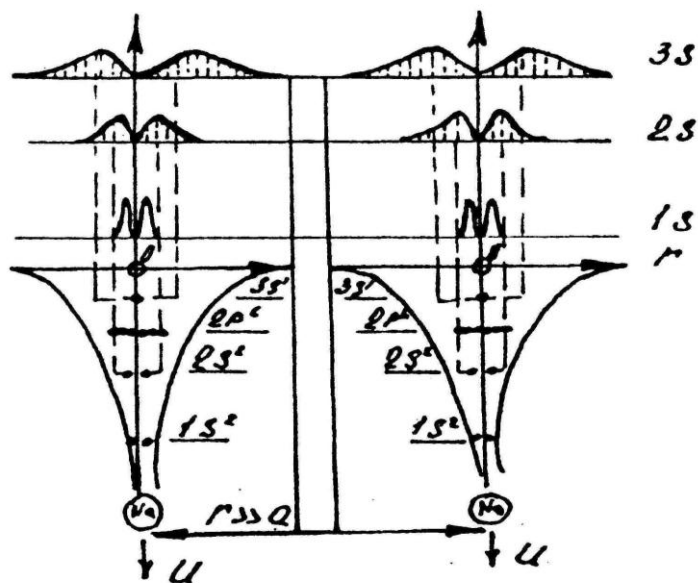
Bu ikki ta'limot bir-birini inkor etmaydi, aksincha bir-birini to'ldiradi.

QATTIQ MODDALARNING ZONALAR NAZARIYASI

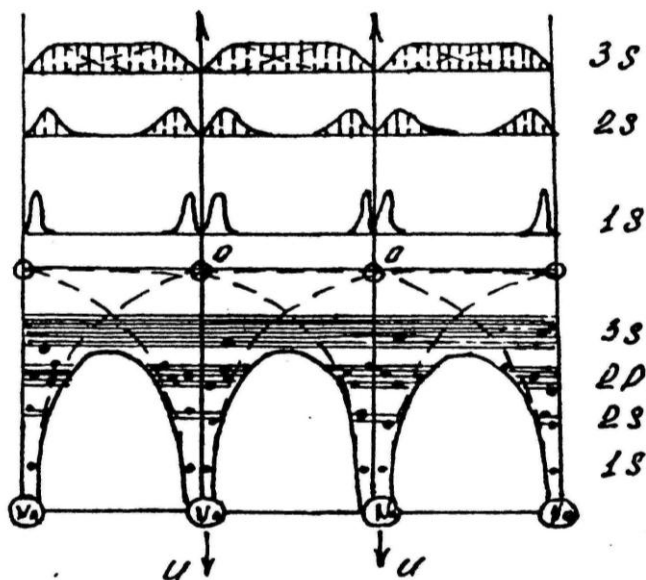
Ma'lum bir element, masalan **Na** ioni atomining elektronlar energetik sxemasini ko'rib chiqamiz. 2 ta atom bir biridan ular orasidagi ta'sir umuman yo'qolgan masofagacha uzoqlashgan deb ta'savvur etamiz, u xolda **Na** elektronlarining energetik sxemasi aloxida olingan va bir biridan chegaralangan atomini elektron energetik sxemasiga mos tushadi. Elektron xolati energetik sxemasini potentsial o'ra xolida aks ettiramiz (21-rasm).

Na elementida **1S, 2S, 2P** va **3S** elektronlar satxi mavjuddir. Unda **1S, 2S, 2P** satxlar elektronlar bilan batamom to'lgan, **3S** satxi esa yarmigacha to'lgan. CHegaralangan 2 ta atom bir-birini kristall panjara doimiysi bo'lgan **a** ga nisbatan juda katta masofada uzoqlashgan, shu sababli ular orasida potentsial to'siq mavjud bo'lib, u elektronlarning bir atomdan 2 chi atomga erkin xarakat qilishiga imkoniyat bermaydi. Potentsial to'siqning qalinligi $r > a$ ga teng (**a-Na** kristall panjarasidagi 2 ta tugun orasidagi masofa). To'siqning balandligi turli satxda joylashgan elektronlar uchun turlichadir. Masalan: **1S** elektronlari uchun U_1 , **2S** elektronlari uchun U_2 , **2P** elektronlari uchun U_2 va **3S** elektronlari uchun U_4 ga teng, ya'ni balandligi elektronlar satxidan **O** satxigacha bo'lgan masofaga teng.

Potentsial to'siq elektronlar xarakatiga to'sqinlik qiladi. SHu sababdan bu elektronlar erkin xarakat qilish imkoniyatiga ega emas. Endi hosil bo'lgan energetik sxema sekin-asta uning simmetriyasiga ta'sir ko'rsatmay siqa boshladi. Atomlar bir-biriga yaqinlasha borgan sari ular orasida ta'sir kuchi vujudga keladi, va $r-a$ bo'lgan paytda ta'sirlashish **Na** kristall panjarasining ta'sirlanish kuchiga etadi. Bu xolda energetik sxemedagi potentsial o'ra chiziqlari bir-birini qoplab natijaviy yangi potentsial to'siqlar



21-rasm. Ikkita natriy atomi elektronlari energetik sxemasi.



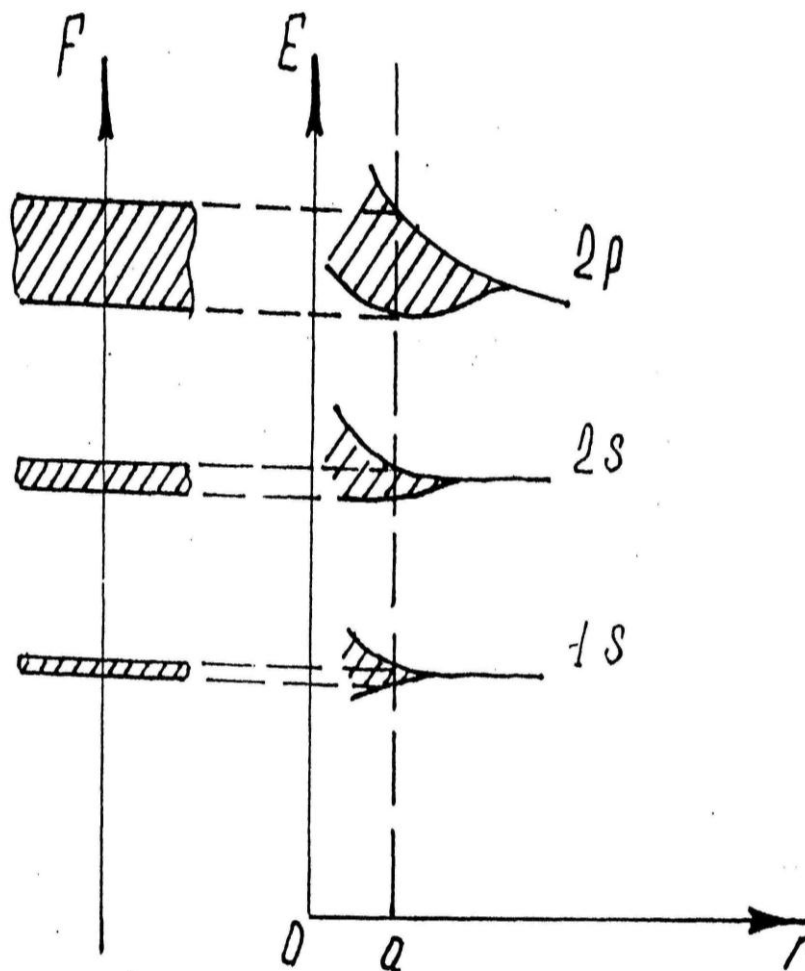
22-rasm. Kristalda energiya zonalarining xosil bo'lishi

vujudga keladi. Bu to'siqlar avvalgi nol satxidan ancha pastda joylashgandir (22-rasm).

Atomlarning yaqinlashishi potentsial to'siqning qalinligini - a miqdorigacha kamaytirsa to'siqning balandligini esa turli elektron satxlari uchun turlicha pasaytiriladi. Bunda $1S$ elektron satxi uchun to'siqning balandligi U_1 , $2S$ elektron satxi uchun U_2 , $2R$ elektron satxi uchun U_3 ga teng bo'lib qoladi. $3S$ elektron satxi esa potentsial to'siq chizig'idan yuqorida joylashib qoladi, shu sababdan $3S$ elektronlari xech qanday to'siqsiz 1 atomdan 2 chi atomga xarakat qilish imkoniyatini oladi. Natijada, bu elektronlar bir xil zichlikdagi elektron bulut hosil qilib, umumlashgan elektronlarga aylanadi. Ana shu umumlashgan elektronlar erkin elektronlar, ularning yig'indisi esa elektron gazi deyiladi. Atomlarning yaqinlashishi faqatgina valent elektronlariga erkinlik bera olmay, quyi elektron satxidagi

elektronlarning xam xarakatini osonlashtiradi. To'siqning torayishi va pasayishi natijasida quyi satxda joylashgan elektronlar bir atomdan ikkinchi atomga potentsial to'siq tunellari orqali o'tishi mumkin. To'siq qancha tor va past bo'lsa o'tishi shuncha oson bo'ladi.

Atomlarning yaqinlashishi natijasida ular orasida ta'sir kuchlari borgan sari ko'paya boradi. Bunda elektron energiya satxi kristall panjara hosil bo'lishi paytida bir-biriga juda yaqin joylashgan kichik-kichik satxchalarga bo'linganday bo'lib tuyuladi. Ana shu satxchalarning yig'indisi energetik zonasi vujudga keltiradi. Agarda atomda energetik satx $(2l+1)$ marta qaytarilgan bo'lsa, undan hosil bo'lgan zona $N(2l+1)$ satxchalarni o'z ichiga oladi, natijada S satxi N satxchalardan iborat bo'lgan va $2N$ elektron sig'ira oladigan S zonasini vujudga keltiradi R satxi esa $3N$ satxchalardan iborat va $6N$ elektron sig'ira oladigan R zonasini vujudga keltiradi. Demak, atomga taaluqli bo'lgan elektron energiyasining satxilar o'rniga kristallda diskret energiyasi zonalari hosil bo'ladi (23-rasm).



23-rasm. Diskret atom satxlaridan energetik zonalarning xosil bo'lishi

Energiya zonalari – bu elektron energiyasi miqdorlarining uzluksiz qatori bo'lmay, balki diskret energiya satxlarining sistemasidir.

Atomlardan kristall hosil bo'lganda eng ko'p o'zgarish valent elektronlari xolatida yuz beradi. SHu sababdan, ulardan xosil bo'lgan elektron zonalari eng qalin xisoblanadi. Atom bilan mustaxkam joylashgan ichki satxlardagi elektronlar esa birozgina o'zgarib, ulardan xosil bo'lgan zonalar avvalgidek uncha qalin bo'lmay qoladi. SHunday qilib, atomdagi xar bir energiya satxiga kristalda ma'lum energiya zonasi to'g'ri keladi. Bu energiya zonalari ozod energiya zonalari deb ataladi. Ozod energiya zonalari bir-biri bilan taqiqlangan energiya zonalari bilan ajralib turadi. Atomdagi elektronning energiyasi qancha katta bo'lsa, ozod energiya zonalarining qalinligi xam shuncha katta bo'ladi va taqiqlangan energiya zonalari shuncha kichik bo'ladi.

Xar bir energetik zona faqat ma'lum miqdordagi energetik satxlardan tashkil topgan bo'ladi. Pauli printsiptiga ko'ra xar bir energiya satxida 2 tadan ortiq elektronning bo'lishi mumkin emas.

Agarda qattiq modda tarkibida elektronlarning soni chegaralangan bo'lsa, u xolda faqatgina quyi energetik zonalargina elektronlar bilan to'lgan bo'ladi.

Energetik zonalarning elektronlar bilan to'lish xarakteriga qarab barcha qattiq moddalar 2 ta kata guruxga bo'linadilar:

1-gurux. Elektronlar bilan batamom to'lgan zona ustida elektronlar bilan qisman to'lgan zona joylashgan bo'ladi. Bunday xolat agarda atom tarkibida elektronlar bilan to'liq bo'lmagan satx mavjud bo'lsa ro'y beradi. Elektronlarning bunday joylashish xolati asosan metallarga, jumladan ishqoriy metallarga taalluqlidir.

2-gurux. Batamom to'lgan zonalari ustida bo'sh zonalari joylashgan moddalar kiradi. Ular orasidagi taqiqlangan energiya zonasiga ancha katta bo'ladi. Bu guruxga C, Si, Ge atomlarining tuzilishi kiradi. Zonalar nazariyasiga ko'ra tashqi valent zona elektronlari qaysi qattiq modda bo'lganligidan, ya'ni metallarda yoki dielektrlarda bo'lishidan qat'iy nazar bir xil xarakat erkinligiga egadir.

Bunda elektronlarning bir atomdan 2 chi atomga o'tishi tunnel orqali namoyon bo'ladi. Demak, qattiq moddalarda erkin xarakat qiluvchi elektronlarning mavjud bo'lishi o'sha moddada elektr tokini vujudga kelishi uchun etarli bo'lmagan shartdir. Agarda energetik zonalarning tashqisi elektronlar bilan qisman to'lgan bo'lsa, (1-xol) kuchsiz elektr maydoni bu elektronlarga qo'shimcha impuls berib, ularni o'zini yonida joylashgan bo'sh satxlarga uzatishga qurbi etadi. Buni natijasida qattiq moddalar elektronlarning tashqi elektr maydoni yunalishiga qarama – qarshi yo'nalishda bo'lgan majburan xarakati yoki oqimi vujudga keladi. Buning natijasida elektr toki paydo bo'ladi. SHu sababdan birinchi xoldagi tuzilishga ega moddalar elektr o'tkazuvchan moddalar deb ataladi.

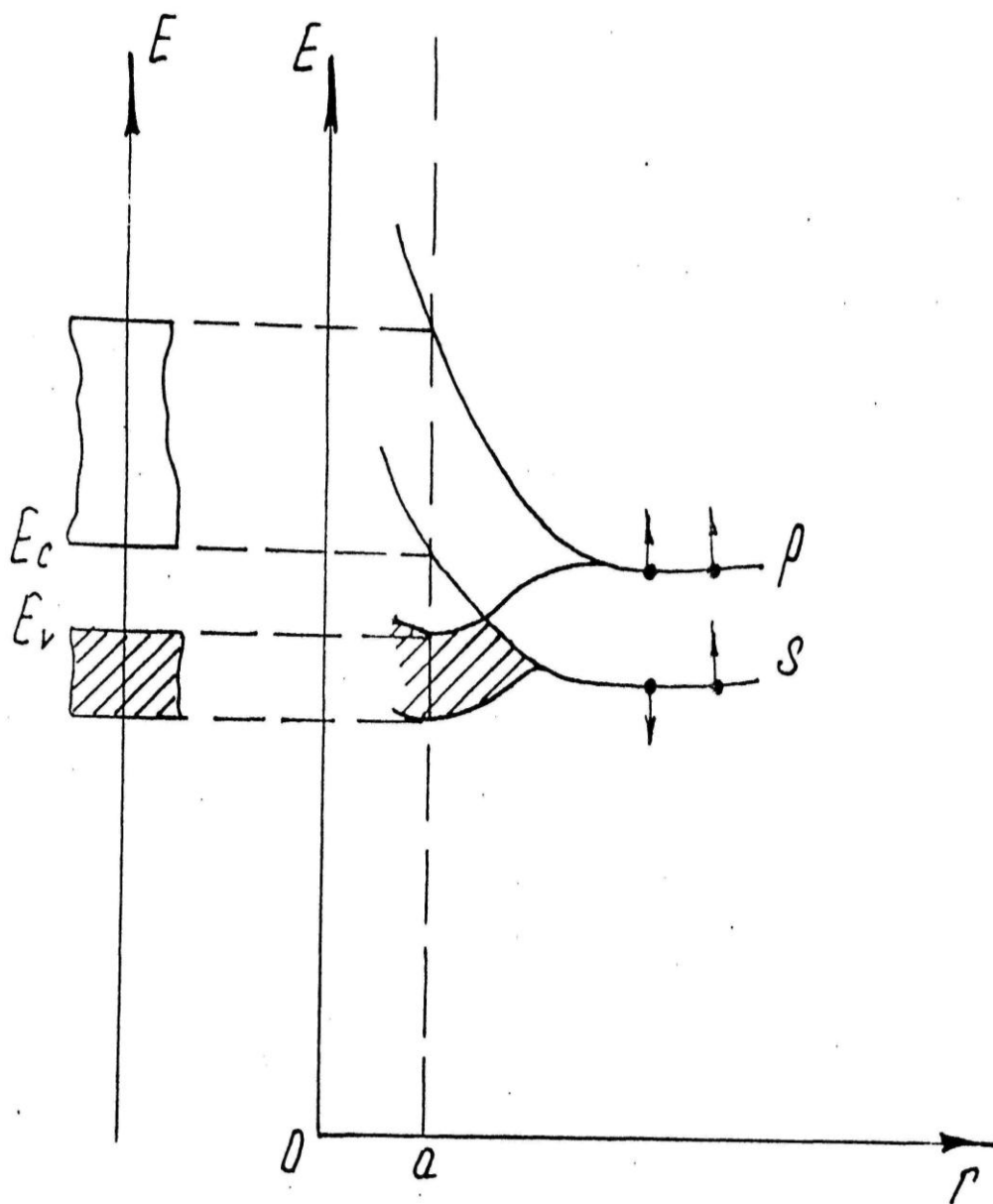
2 xolda valent zonasi elektronlar bilan to'liq bo'lib, bo'sh zonadan ancha katta bo'lgan ta'qiqlangan zona bilan ajralib turibdi. Agarda bunday moddalarga elektr maydoni ta'sir ko'rsatsa, u elektronlarni quyi zonadan yuqori zonaga itarib chiqarishga kuchi etmaydi. SHu sababdan bunday moddalarda elektronlarning majburiy xarakati ro'y bermay, elektr toki vujudga kelmaydi. Bunday qattiq moddalar odatda nolga teng bo'lgan elektr o'tkazuvchanlikka egadir, ya'ni ular dielektrlardir.

Ana shu 2-gurux moddalari taqiqlangan energiyaning kattaligiga qarab shartli ravishda 2 ta guruxga bo'linadi:

1) Sof dielektriklar. 2) Yarim o'tkazgichlar.

Taqiqlangan energiya kattaligi 3 e.v.dan katta bo'lgan qattiq moddalar sof dielektrodlar hisoblanadi.

Taqiqlangan energiya kattaligi 1 e.v. dan kichik bo'lsa, u xolda modda yarim o'tkazgich hisoblanadi. Misol uchun **Si** ni olsak taqiqlangan energiya zonasini kattaligi 1,8 e.v.ga teng bo'lsa, **Ge** niki esa 0,66 e.v. ga teng, bu moddalar yarim o'tkazgichlik xususiyatiga ega. Demak, yarim o'tkazgichlarni



24-rasm. Kremniyda diskret atom satxlaridan energetik zonalarning xosil bo'lish sxemasi.

o'tkazuvchanligi xayajonlangan o'tkazuvchanlikdir. YA'ni ularda elektr tokini vujudga kelishi uchun tashqi faktor ta'siri bo'lishi kerak. Ana shu tashqi faktor

elektronlarga ma'lum energiya bag'ishlab, ularni to'liq bo'lgan valent zonasiga ancha yuqorida joylashgan bo'sh o'tkazuvchanlik zonasiga itarib chiqarib yuborishga yordam beradi. Endi ana shu 2 elementning energetik zonalar hosil bo'lish sxemasini ko'rib chiqamiz. Bu sxema olmos strukturasi ega bo'lgan barcha moddalar uchun mos keradi. Bu atomlarda 4 ta valent elektronlari bo'lib, ular 2S,2p satxlarni egallaydi. Bu atomlar qo'shilishidan kristall panjara paydo bo'lganda **S** va **p** satxlari bir birini qoplab, shunday 2 zonani hosil qiladiki, bu zonalarning xar birida elektronlarning 4 xolati namoyon bo'ladi, ya'ni bir **IS** xolat va **3p** xolat. Natijada barcha 4 ta elektron faqatgina quyi zonaga joylashib oladi va yuqoridagi zona bo'sh qoladi (24-rasm).

Tayanch so'z va iboralar, ularning izohi

Potensial o'ra - atomdagi elektron xolati energetik sxemasining tasviri.

Potensial to'siq - elektronlarning bir atomdan ikkinchi atomga erkin xarakat qilishiga to'sqinlik qiladigan energetik to'siq.

Elektron gaz - bir xil zichlikdagi elektronlar bulutining hosil bo'lishi natijasida vujudga kelgan elektronlarning yig'indisi.

Energetik zona - atomlarning bog'lanishidan kristal vujudga kelganda atomga taalluqli bo'lgan elektron energiyasi satxlarining qo'shilishi natijasida vujudga kelgan diskret energiya yig'indisi.

Taqiqlangan zona - ozod energiya zonalarini bir-biridan ajratib turadigan energiya kattaligi.

Orolli silikatlar - struktura tuzilishida tetraedrlar bir-biri bilan uchlari orqali birikmaydigan silikatlar.

Zanjirli va tasmali silikatlar - tetraedrlar cheksiz zanjir shaklida bog'lanadigan strukturaga ega bo'lgan silikatlar.

Qavat-qavatli silikatlar - geksagonal yoki psevdogeksagonal tuzilishdagi kremniy kislorodli qavatlardan tashkil topgan silikatlar.

Sinch tuzilishdagi silikatlar - kremniy kislorodli tetraedrning to'rttala kislorod ioni bir vaqtda ikkita tetraedrga tegishli bo'lib qolgan sharoitda cheksiz uch o'lchamli sinchni hosil qilgan silikatlar.

YAqin masofa tartibli - struktura tuzilishidagi yonma-yon turgan qo'shni atomlar joylashishidagi tartiblilik.

Uzoq masofa tartibli - struktura tuzilishidagi bir-biri bilan ma'lum masofada ajralib turgan atomlar joylashishidagi tartiblilik.

To'r - cheksiz uch o'lchamdagi struktura tuzilish turi.

Ko'prik kislorod - ikkita kremniy kislorodli tetraedrlarning bir-biri bilan birikishida vositachilik qilayotgan kislorod atomi.

To'r hosil qiluvchi komponent - o'z kimyoviy tabiati bo'yicha shishaning asosiy struktura hosil qiluvchi elementiga yaqin bo'lgan va to'rning tugunida joylashadigan kation.

Modifikator - shisha tuzilishidagi cheksiz to'rning teshiklaridan o'rin olgan katta o'lchamli va kichik zaryadli kationlar.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Silikatlarining struktura tuzilishi asosida nima yotadi?
2. Orolli silikatlarining tuzilishi haqida tushuncha bering?
3. Xalqali silikatlar va diortosilikatlarining tuzilishi qanday?
4. Zanjirli va tasmali silikatlarining tuzilishi xususiyatlari qanday kechadi?
5. Qavat-qavatli silikatlarining tuzilishi xususiyatlarini tushuntiring.
6. Sinchli silikatlarining tuzilishi mohiyati nimadan iborat?
7. SHishaning tuzilishi haqidagi Zaxareasen gipotezasining mohiyati nimadan iborat?
8. SHishaning tuzilishi haqidagi Lebedev gipotezasi bo'yicha tushuncha bering.
9. SHishaning tuzilishida modifikatorlarning roli qanday?
10. Silikatlarining suyuq xolati haqida tushuncha bering.
11. Suyuq xolatdagi moddalarning tuzilishi haqida qanday gipotezalarni bilasiz?
12. Zonalar nazariyasining mohiyati nimadan iborat?
13. Elektron energiya satxlari bilan energiya zonalarini orasida qanday farq bor?
14. Pauli printsiplari nima haqida so'z yuritiladi?
15. Zonalar nazariyasiga ko'ra moddalar necha guruxga bo'linadi?
16. O'tkazgichlar, dielektriklar va yarim o'tkazgichlarning energetik zonalarini qay usulda tashkil topgan?
17. Kremniyda elektron energetik zonalarining tuzilishi qay usulda boradi?

4- MA'RUZA

MAVZU: QATTIQ MODDALARDAGI KIMYOVIIY BOG'LAR

REJA:

1. Qattiq moddalardagi kimyoviy bog'larning turi.
2. Bog'larning gibridlanishi, bog'larning turi, xarakteri va geometriyasi.
3. Silikat va qiyin eriydigan materiallarning yuqori disperslik holatdagi tuzilishi.
4. Kolloid xoldagi kremnezem va kremniy kislotasi gellarining tuzilishi.

Plank o'z kvant mexanika nazariyasini 1900 yili yaratib atomlardan energiya uzluksiz ravishda emas balki aloxida-aloxida, kichik bo'linmasi partsiyalar, ya'ni kvantlar xolida ajralib chiqishini yaratgan. Kvant miqdori nurlarining chastatasiga bog'liq bo'ladi. Kvant nazariyasi qizdirilgan qattiq moddalarning energiya taqsimlanish spektrini yaxshi tushuntirib beradi.

Atom bir kvant energiyasini chiqarib, bir energetik xolatda ikkichi energetik xolatga o'tadi. Demak, atomdagi energiyaning miqdori bo'linmas bo'lib, faqatgina butun sonlar bilan belgilanadi. Agarda Bor nazariyasiga binoan elektron atomlarining atrofida faqatgina ma'lum bir orbita bo'ylab xarakat qila olsa, kvant mexanikasi nazariyasi bo'yicha elektron atomining extiyoriy nuqtasida bo'la oladi, lekin uning u yoki bu maydonda xarakat qilish extimoli bir xil bo'lmaydi. Agarda biz atomning ichidagi elektron xarakatini kuzata olsak, unda elektronni atomning bir nuqtasida ko'proq ushlanib qolishni, boshqa nuqtasida esa kamroq bo'lishini ko'rgan bo'lur edik. Xozirgi zamonda, fanda kvant mexanikasiga asoslangan elektron bulut tushunchasi kiritilgan. U atom ichidagi elektronlar xolatini ta'svirlab beradigan maydonni tushuntiradi. Elektron bulutining zichligi xamma joyda bir xil emas, chunki u elektronning u yoki bu nuqtada bo'lish extimoli bilan aniqlanadi. SHu sababdan, xozirgi fan doirasida «orbita» termini o'rniga «orbital» termini ishlatiladi. Bu termin atomdagi elektronlarning tutgan xolatining majmuasidan iborat. Xar bir orbitalga o'zining to'liqin funktsiyasi to'g'ri keladi. Elektronning atomidagi xolatni aniqlash uchun 3 ta kattalikdan yoki bo'lmasa 3 ta kvant sonidan foydalaniladi.

a) **n**, b) **l**, v) **m**.

Bu sonlar quyidagi miqdorni aniqlashi mumkin.

n - 1, 2, 3, 4, 5,.....0

l - 0, 1, 2, 3, 4, 5,.....(n - 1).

m - 0, 1, 2, +3.....+e

Odatda **l** kvant sonining miqdori kichik xarflar bilan xam aniqlanishi mumkin:

l - 0, 1, 2, 3, 4, 5,

s, p, d, f, g, h

n -kvant soni atomidagi elektron orbitalining o'lchami to'g'risida tushuncha beradi. CHunki n^2 elektronning yadrogacha bo'lgan masofaga to'g'ri proporsionaldir.

n-kvant soni bosh kvant soni deb ataladi.

l-kvant soni elektron xarakat miqdorining orbital momentini aniqlab beradi. Ma'lumki, xarakat miqdorining momenti vektor xarakteristikasiga egadir, ana shu momentning yunalishini yoki ishorasini **m** kvant soni belgilaydi yoki bo'lmasa **m**

kvant soni orbitalning fazodagi o'rnini aniqlaydi. Ana shu kvant sonlardan tashqari elektron to'rtinchi erkinlik darajasiga egadir, ya'ni elektron o'z o'qi atrofida aylanma xarakat qiladi, uning bu xarakati spin deb ataladi. Spin faqatgina 2 ta miqdorni egallaydi:

$$+1/2 \quad \text{va} \quad -1/2$$

Musbat va manfiy ishoralar elektronning aylanma xarakat yo'nalishini belgilaydi. Spin soni elektronning zaryadi va massasi singari uning fundamental xossasiga kiradi. Elektronning ko'p elektronli atomlarda kvant mexanik nazariyasining asosiy qonuniga bo'ysinishi Pouli printsipti deb ataladi.

Bu printsiptga ko'ra ixtiyoriy yoki molekulari sistemasida 4 ta kvant soni bir xil kattalikka ega bo'lgan 2 ta elektronning mavjud bo'lishi mumkin emas.

Agarda $n=1$ bo'lsa, u xolda elektronlar spin sonlari farqlanadi.

n	l	m	s
1	0	0	+1/2
1	0	0	-1/2

$n=2$ bo'lganda 4 ta kvant sonlari bir-biri bilan qaytarilmaydigan 8 ta variantning bo'lishi mumkin.

n	l	m	s
2	0	0	+1/2
2	0	0	-1/2
2	0	1	+1/2
2	0	1	-1/2
2	1	0	+1/2
2	1	0	-1/2
2	1	1	+1/2
2	1	1	-1/2

SHu singari $n=3$ bo'lganda 4 ta kvant soni har xil bo'lgan elektronlar maksimal soni 18 ga, $n=4$ da esa 32 ga teng bo'ladi. Umumiy xolda, bosh kvant soni bir xil bo'lgan elektronlarning maksimal soni $2n^2$ bilan o'lchanadi. YUqorida aytilganidek, bosh kvant soni elektronning yadrogacha bo'lgan masofasi haqida tushuncha beradi. SHu sababdan bir xil bosh kvant soniga ega bo'lgan elektronlar yig'indisi atomda elektron qavatida deb ataladi. Elektron qavatlar quyidagi sxema bo'yicha katta xarflar bilan belgilanadi.

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,.....

K, L, M, N, O, P, Q

Demak, **K** - qavatida 2 ta elektron **L**- qavatida 8 ta, **M**-qavatida 18 ta va xokazo, elektronlar bo'lishi mumkin. Bir xil kvant soniga ega elektronlarning yig'indisi elektronlar qobig'i deb ataladi. Elektron qobiqlar demak **S, P, d, f, g, h** bo'lishi mumkin.

Bir xil **l**-kvant soniga ega bo'lgan elektronlarning maksimal soni $2(2l+1)$ ifodasi bilan aniqlanadi. Demak, **S** qobig'ida 2 ta elektron, **p** qobig'ida 6 ta, **d** qobig'ida 10 ta va xokazo elektronlar bo'ladi. Ayrim elementlarning elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz.

H (1)	1S
He (2)	1S ² 2S ² 2R ²
C (6)	1S ² 2S ² 2R ²
Na (11)	1S ² 2S ² 2R ⁶ 3S ¹
Si (-14)	1S ² 2S ² 2R ⁶ 3S ² 23R ²

Kimyoviy bog'larning turi

Kimyoviy bog'lar bo'yicha nazariyani birinchi bor XIX asrning boshida Bergman va Bertolle yaratgan, ular 2 ta zarracha orasidagi o'zaro ta'sirlanish butun dunyo olam tortishi qonuni asosida beradi, deb tushuntirishgan, lekin keyinchalik tortishish kuchi atomlarning massasiga proporsional emasligi aniqlangan. Masalan: Simob atomning og'irligi vodorodnikidan 200 barobar katta bo'lishiga qaramay, suvning mustaxkamligidan simob oksidining mustaxkamligidan beqiyos kattadir. Bundan tashqari bu nazariya kimyoviy bog'ning yo'nalishi, to'yinishini va o'ziga xos xususiyatlarini tushuntirib bera olmagan va shu sababdan ko'p bo'lmay, mag'lubiyatga uchragan.

Ikkinchidan nazariyani Bertsellius yaratgan bo'lib, u elektro kimyo nazariya deb ataladi, unga ko'ra xar bir atom 2 ta qutbga, ya'ni musbat va manfiy qutbga egadir. Ba'zi bir atomlarda musbat qutb ko'proq rivojlangan bo'lib, ba'zilarida manfiy qutb ortiqcha namoyon bo'ladi.

Bu nazariya bo'yicha elektromusbat magniyni elektromanfiy kislorod bilan birikishi ulardagi ortiqcha rivojlangan qutblarning tortilishi natijasida ro'y beradi. Bu nazariya xam uzoq yashamaydi. Chunki u bir xil atomlardan tuzilgan, yuqori mustaxkamlikka ega bo'lgan molekularining tuzilishini tushuntirib bera olmadi. Masalan $H_2, Cl_2...$

1861 yili Butlerov o'zining kimyoviy tuzilishi nazariyasini yaratadi. Uning asosiy mohiyati quyidagichadir:

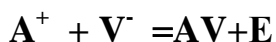
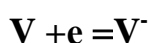
- a) atomlar molekulaga ma'lum bir tartibda birikadi.
- b) atomlarning birikishi ularning valentligi asosida boradi.
- v) hosil bo'lgan molekula yoki moddaning xossasi undagi atomlarning tabiatiga va miqdoriga bog'liq bo'la qolmay, balki molekulaning kimyoviy tuzilishiga bog'liqdir.

Bu nazariya molekuladagi atomlarning o'zaro ta'sirlashish tushunchasini vujudga keltiradi. Chunki, molekulada faqatgina bir-biri bilan birikkan atomlar ta'sirlashmay, balki butun mavjud atomlar orasida ta'sirlashish kuchi namoyon bo'ladi. Kimyoviy bog'ning asosiy xarakteristikasiga bog'ning uzunligi, bog'ning yo'nalishi va bog'ning mustaxkamligi kiradi. Kimyoviy bog'ning uzunligi deganda birikkan atomlarning yadrolari orasidagi masofa tushuniladi.

Kimyoviy bog'ning yo'nalishi deb, atom markazlarini birlashtiruvchi va bog'ning yo'nalishi bo'yicha chizilgan chiziq asosida hosil bo'lgan valent burchaklarga aytiladi. Kimyoviy bog'ning mustaxkamligi bu bog'ning energiyasidir.

Molekulaning to'la xarakteristikasi uchun bundan tashqari, yana elektronlar xolatini va ularning elektron bulutida taqsimlanishini bilish zarurdir.

Kimyoviy bog'larning asosiy turi bo'lib ion va kovalent bog'lanish hisoblanadi. Agarda ta'sirlashayotgan 2 ta atom o'z elektronmanfiyligi bo'yicha bir-biridan kuchli farq qilsa ulardan elektronlarning o'tishi bu atomlarni karama-qarshi zaryadlangan ionlarga aylantiradi.



Natijada, ionlarning birikishi molekulaning hosil bo'lishiga olib keladi. Birikish natijada ionlar shunday bir masofaga joylashib oladiki, unda ionlar orasidagi tortishish va itarilish kuchlari muvozanati natijada ion bog'lanish hosil bo'ladi.

Bu bog'lanish elektrovalent yoki getropolyar bog'lanish deb ataladi. Lekin bu bog'lanishda bir atomning elektroni ikkinchi atomga batamom o'tib keta olmaydi, yoki bo'lmasa 100% ion bog'lanish mavjud emas. Agarda birikayotgan ikkita atom elektromanfiyligi bo'yicha bir-biridan ko'p farq qilmasa yoki barobar bo'lsa, u xolda birikish elektronlar jufti yordamida sodir bo'ladi. H:H, Cl:Cl, N: N

	H	
H	C	H
	H	

Xar xil atomlar uchun esa quyidagicha bo'ladi:

Agarda molekula turli atomlardan hosil bo'lsa, u xolda elektronlar jufti atomlarning biriga nisbatan surilib qoladi, chunki atomlarning elektronmanfiyligi bir xil bo'lmaydi. Ana shu bog'lanish polyar kovalent bog'lanish deyiladi.

Umuman olganda elektronning juft xolda bog'lanishi gomeopolyar yoki kovalent bog'lanish deyiladi.

Tayanch so'z va iboralar, ularning izohi

Ion bog'lanish- qarama-qarishi zaryadlangan ionlarning elektrostatik kuchlari asosida sodir bo'ladigan bog'lanish.

Kovalent bog'lanish- qo'shni atomlarning umumiy xisoblangan elektron juftlari yordamida hosil qilgan bog'lanishi.

Molekulalararo bog'lanish - molekulalar orasida yuzaga keladigan kuchsiz qutbli Van-der-Vaals kuchlari va dipol ta'sirlashuv asosidagi bog'lanish.

Kvant sonlari- elektronning atomdagi xolatini aniqlab beradigan kattaliklar.

Spin- elektronlarning o'z o'qi atrofida qiladigan aylanma xarakatini belgilovchi erkinlik darajasi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Kvant mexanikasi nazariyasining mohiyati nimadan iborat?
2. "Orbital" termini deganda nimani tushuniladi?
3. Atomdagi elektronlarning kvant sonlari nimani beradi?
4. Kvant mexanikasi nazariyasining asosiy qonuni qaysi qonun xisoblanadi?
5. Silikatlarning tuzilishida qanday kimyoviy bog'lar asosiy xisoblanadi?

5- MA'RUZA

MAVZU: FAZALAR MUVOZANATI VA SILIKAT SISTEMALARINING XOLAT DIAGRAMMALARI

REJA:

1. Fazalar muvozanati va silikat sistemalarining holat diagrammalari.
2. Holat diagrammalarining ma'lumot berish qobiliyati.
3. Holat diagrammalarini tuzish usullari.
4. Bir komponentli sistemalar. Bir komponentli sistemalarning holat diagrammalari. SiO₂ sistemasi, polimorf shakllari, ularning bir-biriga o'tish ketma-ketligi. Kremnezyomning tabiiy va sun'iy ko'rinishlari.

Fazalar muvozanati va xolat diagrammalari haqida tushunchalar.

Sistema deb, tashqi muhitdan ajratib olingan va undagi bo'layotgan o'zgarishlar va uning oxirgi xolatini kuzatish mumkin bo'lgan moddaga yoki moddalar aralashmasiga aytiladi.

Faza - sistemaning bir bo'lagi bo'lib, u butun kuzatish davrida bir xil kimyoviy, fizik va termodinamik xossalarga ega bo'ladi. Fazalar bir -biri bilan chegara yuzasi bilan ajralib turadi. Agar sistema bir xil fazadan iborat bo'lsa, u gomogen deb, agar har xil sistemadan iborat bo'lsa, geterogen deb ataladi. Geterogen sistemalarda fazalarning ajralib turish yuzasi mavjud bo'ladi. Suyuqliklar odatda bir xil fazani hosil qiladilar, lekin ba'zi xollarda likvatsiya xodisasi ro'y berganda suyuqliklarda xam bir necha faza hosil bo'lishi mumkin. Gazlar xamma vaqt bir xil fazani hosil

qiladilar. Qattiq kristal moddalar kimyoviy tarkibiga qarab turli fazalarni hosil qiladilar. Agarda bir xil tarkibli (kimyoviy) qattiq modda turli modifikatsiya o'zgarishlariga ega bo'lsa, unda shu moddaning hamma modifikatsiyalari turli fazani hosil qiladilar.

Komponent deb, sistemaning eng kichik va bo'linmaydigan individual kimyoviy tarkibiy qismiga aytiladi. Komponentlar turli fazalarni hosil qilishi mumkin. Komponentlar soniga qarab sistemalar bir komponentli, ikki komponentli, uch, to'rt va ko'p komponentli bo'lishi mumkin.

Termodinamik parametrlar - bu sistemaning xolatini aniqlab beruvchi ko'rsatkichlardir. Ularga avvalo temperatura, bosim, konsentratsiya, hajm va boshqalar kirishi mumkin. Ixtiyoriy sistemaning muvozanat xolatida termodinamik parametrlarning qiymati o'zgarishsiz bo'ladi. Agarda ana shu muvozanat bir oz chetga surilsa, termodinamik parametrlarning ko'rsatkichlari xam o'zgarib ketadi. Termodinamik parametrlarni soni 0 ga teng bo'lgan xolat muvozanat xolati yoki nonvariant xolat deb ataladi. Agarda u son 1 ga teng bo'lsa monovariant, 2 ga teng bo'lsa divariant deyiladi.

Termodinamik muvozanat xolati deb, tashqi muhit ta'siriga xam qaramasdan vaqt o'zgarish davomida o'zining xolatini o'zgartirmay turadigan sistemaning xolatiga aytiladi.

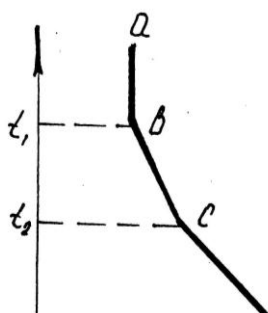
Erkinlik darajasi deb, sistemaga bog'liq bo'lmagan xolda o'zidagi fazalar sonini va tabiatini saqlab qolgan xolda o'zgarishi mumkin bo'lgan termodinamik parametrlarning soniga aytiladi. Masalan: Agarda sistemaning temperaturasi bilan bosimini o'zgartirgan xolda, uning xolatini saqlab qola olinsa, erkinlik darajasining soni 2 ga teng bo'ladi. Chunki 2 ta termodinamik ko'rsatkich o'zgartirilmoqda. SHu kabi muvozanat nuqtalarida, ya'ni nonvariant nuqtalarida erkinlik darajasining soni 0 ga teng. YA'ni bunda muvozanatni saqlab qolish uchun birorta xam parametрни o'zgartirib bo'lmaydi.

Xolat diagrammalarini tuzish usullari

Xolat diagrammalarini tuzishning asosiy ikki turi mavjud:

1) Qizdirish va sovitish grafiklari yordamida. Bunda temperatura va vaqt bog'lanishi qayd etilib, sistemadan ajralib chiqayotgan yoki yutilayotgan issiqlik miqdorining qiymatiga qarab tik yoki yoyiq chiziqlar shaklidagi bog'lanish vujudga keladi.

Silikat sistemalarda bu usulni qo'llash juda murakkabdir, chunki ularing qotish jarayonida muvozanatsiz shishasimon xolat vujudga kelishi mumkin. Bu usul bo'yicha, masalan, uch komponentli AVS sistemasini sovita boshlasak, birin-ketin kristallanish ro'y bera boshlaydi. Avval A moddaning kristallari, keyin V komponentni, keyin esa S komponentni kristallari paydo bo'lib, bunda sovitish grafigida tik chiziqlar paydo bo'ladi.



25-rasm. Bitta to'xtalish va ikkita qayilish nuqtasiga ega bo'lgan sovitish chizig'i

Keyin esa moddalarning suyuqlanishi ro'y berib, garfikda gorizontal SD chizig'i vujudga keladi. Bunda sistemadan issiqlik chiqayotganligi sababli uning sovishi bir muncha vaqt davomida ro'y bermaydi va temperatura o'zgarishsiz qoladi (25-rasm).

2) CHiniqtirish usuli - bunda ma'lum tarkibga ega bo'lgan omuxtani ko'p marta pishirib, suyuqlantirilib olinadi. Keyin mayda xolgacha tuyulib, namunani platinali folgaga solib, elektr pechida muvozanat temperaturasi-gacha qizdiriladi, keyin uni tezlik bilan sovuq xoldagi inert suyuqlikka, masalan simobga solib sovitiladi. Bunda modda ichidagi kristall faza o'z xolicha qolib, suyuq faza shishaga aylanadi. Olingan moddani polimerizatsion mikroskopda yoki rengenionizatsiya usulda tekshirib, unda qanday fazalardan qancha miqdorda borligi aniqlanadi. Keyin tajriba usulida moddaninig ichida bitta kristall faza va shisha fazasi qolguncha bo'lgan sharoitni va nixoyat faqat suyuq yoki shisha fazasi hosil bo'lish sharoitini aniqlanadi. Xar bitta o'rganilgan tajriba va ularning temperaturalari asosida nuqtalari to'plami vujudga keladi. Ularni birlashtirilganda grafik hosil bo'ladi.

Xolat diagrammalari sistemalarni o'rganishda quyidagi savollarga javob bera oladilar:

Berilgan sistema komponentlarning ma'lum miqdoriy nisbatida qanday fazalardan tashkil topgan bo'ladi?

Fazalarning tarkibi va miqdori qanday bo'ladi?

Temperaturaning oshishi bilan fazalarda qanday o'zgarishlar yuz beradi.

Xolat diagrammalarini o'rganish quyidagi natijalarni beradi, ya'ni ularning ahamiyati:

Moddaning fazalar bo'yicha tarkibini uning sifatiga, xossalariga va ishlatilishiga bo'lgan ta'sirini aniqlab beradi.

Sistemada muvozanat qaror topganligi haqida axborot berib, uning qay darajada muvozanatdan chetga chiqqanligini qayd eta oladi.

Gibbsning fazalar qonuni

Gibbsning fazalar qonuni quyidagicha ta'riflanadi: xar qanday termodinamik sistemada erkinlik darajasi bilan fazalar soning yig'in-disi komponentlar sonini ikkiga ko'payganiga teng:

$$F + P = K + 2$$

bu erda,

F - erkinlik darajasi

R - fazalar soni

K - komponentlar soni

Agar sistema bir komponentli bo'lsa, unda

$$F + P = 1 + 2 + 3$$

Bu sistemaning muvozanat xolati $R_{\min} = 1$, $F_{\max} = 2$ bo'ladi. Bir komponentli sistemalardan tashqari $F_{\min} = 0$ barcha $R_{\max} = 3$ silikatlar o'zgarmas bosim sharoitida o'rganiladi. SHu sababdan ikki va undan ortiq komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qonuni

$$F + P = K + 1$$

deb yoziladi.

Unda ikki komponentli sistemalar uchun:

$$F + P = 2 + 1 = 3$$

$$F_{\min}=0 \quad P_{\max}=3 \quad P_{\min}=1 \quad F_{\max}=2$$

Xuddi shuning kabi uch komponentli sistemalar uchun

$$F + P = 3 + 1 = 4$$

$$F_{\min} = 0 \quad P_{\max} = 4 ; \quad F_{\max} = 3 \quad P_{\min} = 1$$

Demak, ikki komponentli sistemalarda muvozanat nuqtasida 3 ta faza mavjud bo'lib, sistema undan chetga chiqqanida 2 ta termodinamik parametr uning xolatini aniqlab bera oladi. Ularga temperatura va komponentlardan birining konsentratsiyasi kiradi. Uch komponentli sistemalarda esa muvozanat xolatida 4 ta faza mavjud bo'la olib, undan chetga chiqqanda sistemaning xolatini 3 ta termodinamik ko'rsatkich aniqlaydi. Ularga temperatura va uchta komponentlarning ikkitasiga tegishli konsentratsiya kiradi.

BIR KOMPLEMENTLI SISTEMANING XOLAT DIAGRAMMASI

Sistema muvozanat xolatida bo'lganda, ya'ni

$$P_{\min} = 1 \quad F_{\max} = 2$$

Demak, fazalar soni birga teng bo'lgan sharoitda, sistemada ikkita termodinamik ko'rsatkichning qiymatini o'zgartira olamiz. Bunda sistema muvozanatdan chetga chiqib keta olmaydi. Bu termodinamik parametrlarga bosim va temperatura kiradi.

Bir komponentlik sistemaning xolat diagrammasi bosim bilan temperatura o'qlarining bog'lanishi asosida tuziladi. Bu diagrammada ixtiyoriy bir komponentning 2 ta modifikatsiyasi, ya'ni past temperaturali va yuqori temperaturali (A_1 va A_2) modifikatsiyasi mavjuddir. Xolat diagrammasida bir fazali maydonlar 3 ta chegaradan tashkil topadi. Ularda fazalar soni 1 teng, erkinlik darajasi esa 2 ga teng bo'ladi. Bir fazali maydondan boshqa fazali ikkinchi maydonga o'tish chegarasida fazalar soni 2 ga teng, erkinlik darajasi esa 1 ga teng. Xolat diagrammasida bu o'tishlar MM^1 va NN^1 chiziqlari bo'ylab ro'y beradi. Agarda past temperaturali modifikatsiyasi bo'lgan maydon bir fazali maydonni tashkil etsa, unda u erda faqatgina bitta faza, u xam bo'lsa A_1 kristall faza mavjuddir. SHu maydonning o'zida erkinlik darajasi 2 ga teng. Demak, biz shu maydonda 2 ta termodinamik parametrlarni, ya'ni bosim va temperaturani o'zgartirsak xam fazaning turi va xolati o'zgarmaydi.

Xolat diagrammasida bir fazali maydonlarni ajratib turgan chiziqlar bir fazaning 2 chi fazaga o'tishini belgilaydi. Bu chiziqlar bo'ylab A_1 kristall modda A_2 kristallga, A_2 kristall faza suyuqlikka, xamda ikki ko'rinishdagi kristall va suyuq fazalar bug' fazasiga o'tadilar. Demak, bu chiziqlar bo'ylab ikkita faza muvozanatda bo'ladi. SHu sababdan fazalar soni 2 ga teng, erkinlik darajasi 1 ni tashkil qiladi. Bunda faqatgina bir termodinamik parametrlarni o'zgartira olamiz, muvozanat saqlanib qoladi. 2 chi parametrlar esa birinчисiga bog'liq xolda uzgarib boradi. Xolat diagrammasida 2 ta evtektika nuqtasi mavjud. Bu nuqtalar erkinlik darajasining soni 0 ga teng bo'ladi, fazalar soni esa 3 ga teng. Bu nuqtalarda 3 ta faza ya'ni M^1 nuqtasida ikkita kristall va suyuq fazalar, N^1 nuqtasida esa kristall, suyuq va bug' fazalar muvozanat xolatida bo'ladilar. Bunda biror bir termodinamik parametrlarni o'zgartirsak sistema muvozanatdan chiqib ketadi (26-rasm).

Fazalarning bir-biriga o'tish chiziqlarining temperatura o'qi bilan o'tmas yoki o'tkir burchak hosil qilishini Klazius-Klayperon tenglamasi aniqlab beradi.

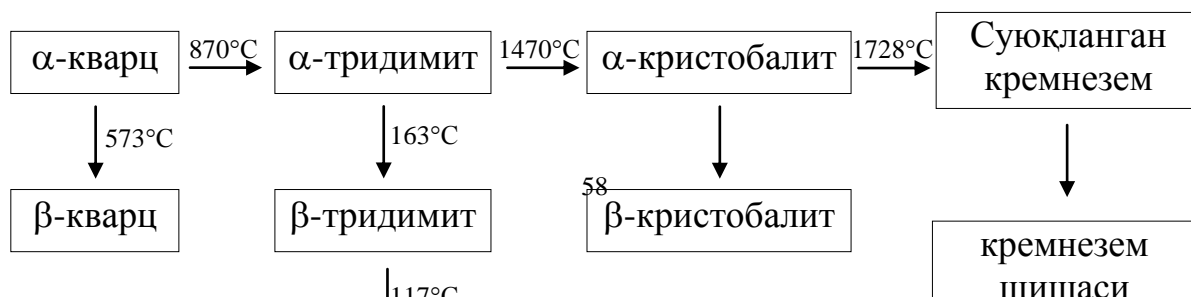
$$\operatorname{tg} \alpha_1 = dP / dT = Q / (T (V_2 - V_1))$$

bu erda, Q - yashirin suyuqlanish issiqligi

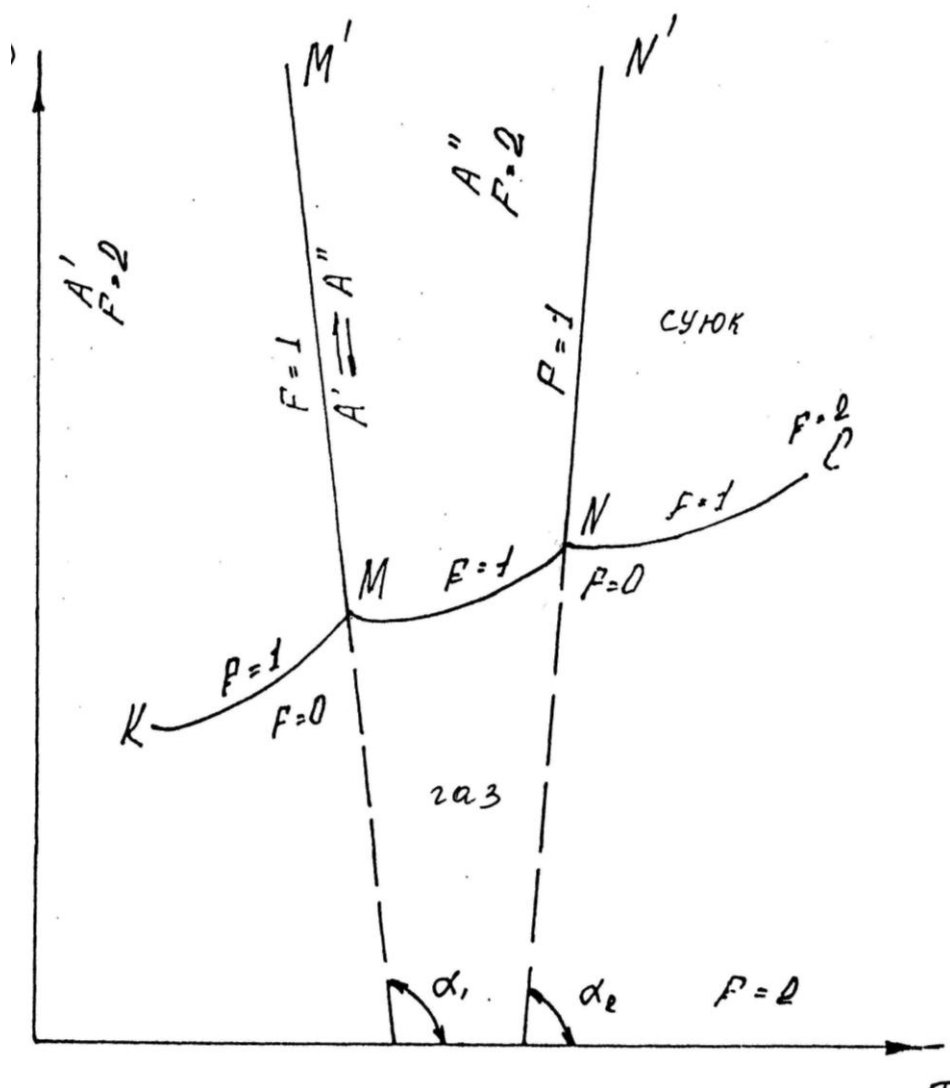
V_1, V_2 - modifikatsiyalarning solishtirma xajmi

SiO₂ sistemasining polimorf modifikatsiyalari va undagi faza o'zgarishlari

Kvarts modifikatsiyalarining bir-biriga o'tishida enantiotrop xodisasi yuz beradi, ya'ni ular bir-biriga qaytarma xarakterda o'tadi. Kvartsning enantiotrop polimorf o'zgarishlarini oddiy bosim sharoitida Fenner sxemasi bo'yicha quyidagi tarzda aks ettirish mumkin:



Kremnezemning bu sxema bo'yicha asosiy modifikatsiyalari bo'lib kvarts, tridimit va kristobalit hisoblanadi. Ular sxemada gorizonttal



26-rasm. Ikkita polimorf ko'rinishga ega bo'lgan enantrop o'zgarishli bir komponentli sistemaning T-R diagrammasi

chiziq bo'yicha joylashtirilgan. Bu 3 ta modifikatsiyaning har biri o'z xolicha bir nechta modifikatsiyalarga ega, ular α , β va γ tarzida belgilanadilar. Eng yuqori temperaturali modifikatsiya α , eng past temperaturali esa γ bilan belgilanadi.

Demak, kvarttsda 2 ta modifikatsiya - α va β kvarts, tridimitda 3 ta modifikatsiya - α , β va γ tridimit, kristobalitda 2 ta modifikatsiya - α va β kristobalitlar mavjuddir.

Sxemadagi kremnezem suyultmasi va kremnezem shishasi amorf xoldagi kremnezemga kiradi. Kremnezemning asosiy modifikatsiyalarga o'tishi sekin va bir oz qiyin tarzda sodir bo'ladi, chunki bunda kristall panjaraning tuzilishida chuqur o'zgarishlar ro'y beradi. Bunday o'tishlarga α - kvartsnings α - tridimitga, α - tridimitning α - kristobalitga o'tishi kiradi. Aksincha, bu modifikatsiyalarning xar birida mavjud bo'lgan past va yuqori temperaturali modifikatsiyalarga o'tish esa tez va oson ko'chadi. Chunki ularning kristall panjarasi bir-biriga ancha o'xshash bo'ladi. Bunday o'tishlarga masalan: β - kvartsnings α - kvartsga o'tishi, γ - tridimitning α - tridimitga o'tishi, β - kristobalitning α - kristobalitga o'tishi kiradi.

Modifikatsion o'zgarishlarni tezlatish va ularni osonlashtirish maqsadida turli mineralizatorlar ishlatiladi. Bundan tashqari bir modifikatsiyadan ikkinchisiga o'tish jarayonida xajm o'zgarishlarining kuzatilishi qayd etiladi. Bu kristall panjaraning o'zgarishidan kelib chiqadi. Kremnezemning bu sxemaga kirmagan yana sun'iy ravishda olingan va ba'zi bir xolda tabiatda uchragan quyidagi modifikatsiyalari xam mavjud: kitit, koesit, stishovit, telali kremnezem va kremnezem -0.

Kristal kremnezemning turlari

Tabiatda kremnezemning kristall turlari juda ko'p tarqalgan, ularning qariyb barchasida SiO_4 - tetraedrlari uchlari orqali bir-birlari bilan birikadilar. Lekin turli modifikatsiyalarda tetraedrlarning bir-birlariga nisbatan joylashishi turlicha bo'ladi. Sinch tuzilishdagi kremnezemlarda kislorod bo'sh taxlanadi. SHu sababdan ularning strukturasi zich bo'lmaydi. Strukturadagi bunday bo'shliq past temperaturali modifikatsiyalarda ko'proq bo'ladi. SHuning uchun eng bo'sh struktura α - kristobalitda bo'lsa, eng zich struktura β - kvartsdur.

Kvarts

Kvartsnings ikkita modifikatsiyasi bor: β -kvarts, trigonal singoniyada α -kvarts geksoqonal singoniyada bo'ladi.

Tabiatda β -kvarts ko'proq tarqalgan, u er qobig'ining asosiy tarkibini tashkil etadi. Tabiatda kvartsnings monokristallari deyarli uchramaydi, lekin ular katta axamiyatga ega materiallardir. SHuning uchun ular sun'iy ravishda olinadilar. Tabiiy kvarts kristallarining ko'pi geksoqonal prizma xolida uchraydi.

Rauxtopaz - bu rangi qo'ng'irdan jigarranggacha bo'lgan mineral. Morion - qora rangda bo'ladi. TSitron - sariq oltin rangda bo'ladi, moviy kvarts va pushti kvartslar xam mavjuddir. Ana shu kristallarini 450-600°S qizdirilsa ularning rangi ko'karadi. Kichik va mayda kvarts kristallarining aralashmasidan temirsimon kvarts hosil bo'ladi. Ular dinas, nafis va keramika maxsulotlari olishda ishlatiladi. Kvartsnings birlamchi konlarini shamol ta'sirida o'zgarishidan kremnezemning to'plamlari yana kvarts qumlari vujudga kelgan, ular keyinchalik zichlashib oddiy qumlarni yoki kvartsitlarni hosil qilganlar. Qumlar kvarts donalaridan va ularni bir-birlariga biriktirib turuvchi amorf xoldagi kremnezem moddasi bilan xamda yashirish

kristallangan modda bilan hosil qilingan birikmadan iborat. Ular asosan qurilishda, dinas va farrosilitsidlarni olishda va kvarts shishasini olishda ishlatiladi. Tabiatda yana ba'zi xollarda kvartsning mayda kukunsimon turi uchraydi, uni marshalitlar yoki oq kvarts uni deb ataladi. Ular o'tga chidamli materiallar olishda ishlatiladi. Kvartsning yana yashirin kristallangan turlari xam mavjuddir. Ularga xaltsedon, agat va yashmalar kiradi.

Xaltsedon - bu bir-biriga yopishgan massadan iborat, yashil, qizil, qo'ng'ir, jigarrang xolda bo'lishi mumkin. Uni qizdirib olib o'tga chidamli materiallar olishda foydalaniladi.

Agat - xaltsedonning bir turi bo'lib, u turli rangdagi 10 mikrondan iborat yupqa qatlamlardan tuzilgan yashirin kristallangan, qattiqligi 6.0-6.5, u turli rangda jilolanadi. Undan yodgorlik materiallari va texnik idishlar yasaladi. Masalan, agat xavonchasi.

YAshma - xaltsedoning boshqa turi bo'lib, u qizil, yashil, sariq, qo'ng'ir, qora rangda va ularning qo'shilishidan xosil bo'lgan boshqa ranglarda uchraydi. Qimmatbaxo yodgorlik material sifatida ishlatiladi.

Tridimit

Tridimitning 3 ta modifikatsiyasi bor: γ - tridimit, β -tridimit va α - tridimit. Tabiatda tridimit meteorit tarkibida asmanid minerali sifatida uchraydi. Yana ba'zi jinslar tarkibida xam bor. U sun'iy ravishda dinas g'ishtlarini olishda hosil bo'ladi.

Kristobolit

Kristobolitning 2ta modifikatsiyasi bor: α - kristobolit kubik singoniyada va β - kristobolit tetragonal singoniyada. Tabiatda andazit, datsnit, obsidianlar tarkibida va vulqon tuflari tarkibida keng tarqalgan. U xam dinasli g'isht olishda hosil bo'ladi.

Koesit - bu juda zich, mayda donali shaffof material bo'lib, 1953 yili sun'iy ravishda olingan, monoklin singoniyada uchraydi. Tabiatda koesitlar meteorit qumlarini tarkibida topilgan.

Melanoflogit - kubik singoniyada kristallanadi. Qattiqligi 6-7, u Italiyada topilgan. Uning tarkibida **S**, **C** va **H** lar bo'lib, ular organik qo'shimchalar bilan turli ranglar hosil qiladilar.

Stishovit - bu eng zich rangsiz shaffof mineral bo'lib, 1961 yili olingan. Sun'iy stishovit uzunligi 0,5 mm bo'lgan ignasimon kristallardan iboratdir. U meteorit qumlarini tarkibida topilgan. Boshqa modifikatsiyalardan farqi **HF** kislotasida erimaydi.

Kitit - tetragonal singoniyada olingan bo'lib, tabiatda uchramaydi. Bu tolali kremnezemning eng bo'sh tuzilgan modifikatsiya bo'lib, kubik singoniyada kristallanadi. Kremnezem - O oxirgi topilgan modifikatsiya bo'lib, u α - kvartsga yaqindir.

Tayanch so'z va iboralar, ularning izohi

Sistema- Tashqi muhitdan ajratib olingan va undagi bo'layotgan o'zgarishlar va uning oxirgi xolatini kuzatish mumkin bo'lgan modda yoki moddalar aralashmasi.

Faza- butun kuzatish davrida bir xil kimyoviy, fizik va termodinamik xossalarga ega bo'lgan sistemaning bir bo'lagi.

Komponent- sistemaning eng kichik va bo'linmaydigan individual kimyoviy tarkibiy qismi.

Termodinamik parametrlar- sistemaning xolatini aniqlab beruvchi ko'rsatkichlar.

Erkinlik darajasi - sistemaga bog'liq bo'lmagan holda o'zidan fazalar sonini va tabiatini saqlab qolgan xolda o'zgarishi mumkin bo'lgan termodinamik parametrlar soni.

Modifikatsiya - moddaning ma'lum bir fizik-kimyoviy sharoitdagi termodinamik turg'unlik holati.

Evtetika nuqtasi - erkinlik darajasi nolga teng bo'lgan muvozanat xolat.

Enantiotrop o'tish- o'zaro qaytarma xarakterdagi polimorf o'zgarishlar.

Monotrop o'tish- qaytmas xarakterdagi polimorf o'zgarishlar.

Marshalitlar - tabiatda uchraydigan kvartsning mayda kukunsimon turi.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Sistemaning termodinamik muvozanat xolati deb nimaga aytiladi?
2. Xolat diagrammalarini necha xil usulda qurish mumkin?
3. Xolat diagrammalari sistemalarni o'rganishda qanday savollarga javob beradi?
4. Xolat diagrammalarini o'rganishning ahamiyati nimadan iborat?
5. Gibbsning fazalar qonunining asl mohiyati nimadan iborat?
6. Bir komponentli sistemaning xolat diagrammasi qanday tasvirlanadi?
7. Klauzius-Klayperon tenglamasi nima xaqida axborot beradi?
8. Kvartsning modifikatsiya o'zgarishlarini qanday sxema asosida tasvirlash mumkin?
9. Kvartsning nechta kristall va nechta amorf modifikatsiyalari mavjud?
10. Tabiatda kristall kremnezemning qanday turlari mavjud?

6-MA'RUZA

MAVZU: IKKI VA UCH KOMPONENTLI SISTEMALARNING XOLAT DIAGRAMMASI

REJA:

1. Ikki komponentli sistemalar. Richag qoidasi va uning ichki komponentli sistemalarda miqdoriy xisoblarni bajarish uchun tatbiq etish.
2. $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, MgO-SiO_2 , CaO-SiO_2 va $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemalari, ulardagi birikmalar, ularning ahamiyati.
3. Uch komponentli sistemalar. Uch komponentli sistemalarda richag qoidasi va uning miqdoriy hisoblarni bajarishda qo'llanishi.
4. $\text{Na}_2\text{O-SaO-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sistemalari, ulardagi asosiy birikmalar, ularning ahamiyati.

Gibbsning fazalar qonuniga asosan $R + F = K + 2$. Silikat sistemalari uchun fazaviy o'zgarishlar o'zgarmas bosim sharoitida olib borilganligi sababli ibora quyidagicha yoziladi: $R + F = 2 + 1$ u xolda fazalar soni minimal bo'lganda:

$$R_{\min} = 1 \quad F_{\max} = 2$$

va aksincha erkinlik darajasi minimal bo'lganda:

$$F_{\min} = 0 \quad P_{\max} = 3$$

Richag qoidasi

Ikki komponentli sistemaning xolat diagrammasi vertikal xolda joylashgan ikkita komponentning temperatura o'qidan va komponentlarning birikishidan hosil bo'lgan konsentratsiya o'qidan iborat bo'ladi. Konsentratsiya o'qining ikki chekkasida xar bir komponentning miqdori 100 % ni tashkil etadi (27-rasm).

Richag qoidasi bo'yicha, agarda biror-bir tarkibli ikkita komponentdan iborat birikma ikkita birikmaga ajralayotgan bo'lsa, unda hosil bo'lgan ikkita yangi birikmaning tarkibini belgilab beruvchi nuqtalar boshlang'ich birikmaning tarkibini belgilab beruvchi nuqtaning ikki chetida yotadi. Masalan: m tarkibli, % v miqdorida V komponenti bo'lgan va miqdori n_2 bo'lgan modda 2 ta fazaga ajralayotgan bo'lsin:

A) m_1 tarkibli, v_1 % miqdorda V komponenti bo'lgan, miqdori n_1 g.

B) m_2 tarkibli, v_2 % miqdorda V komponenti bo'lgan, miqdori n_2 g.

Unda

$$n = n_1 + n_2$$

m faza $m (vn/100) = (v (n_1 + n_2)) / 100$ g V moddasini saqlaydi

m_1 faza $m_1 (v_1 n_1 / 100)$ g V moddasini,

m_2 faza esa $m_2 (v_2 n_2 / 100)$ g V moddasini saqlaydi

$$(v (n_1 + n_2)) / 100 = (v_1 n_1 / 100) + (v_2 n_2 / 100)$$

$$n_1 / n_2 = (v - v_1) / (v_2 - v) = (m_1 m \text{ kesma}) / (m m_2 \text{ kesma})$$

Richag qoidasi: Agarda biror faza 2 ga ajralayotgan bo'lsa, hosil bo'lgan fazalar miqdorlarining nisbati boshlang'ich faza tarkibini belgilovchi nuqtadan hosil bo'lgan

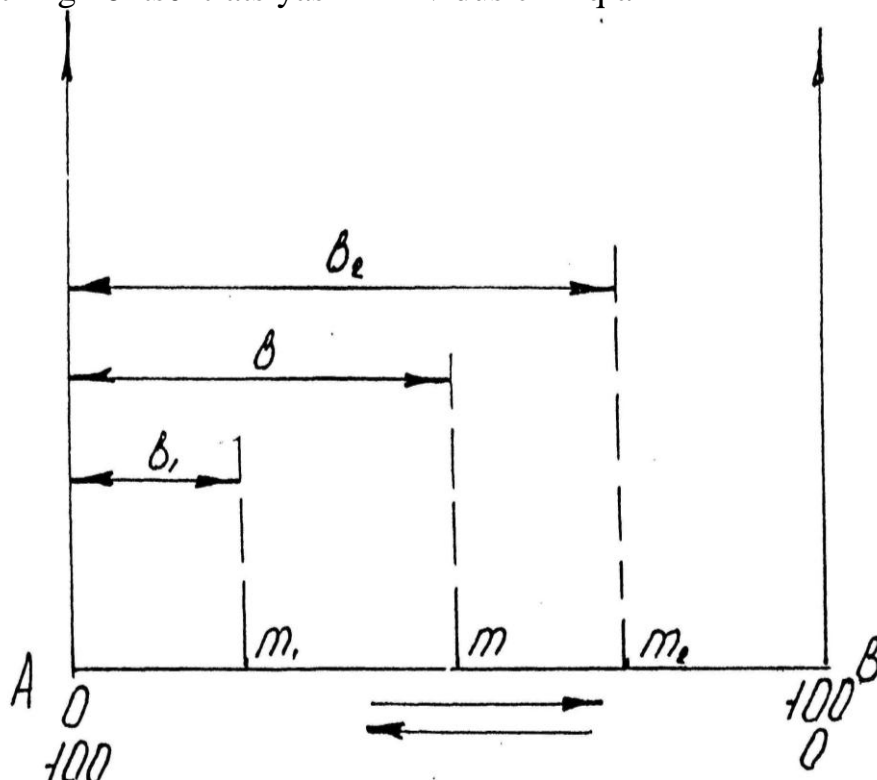
fazalar tarkibini belgilovchi nuqtalargacha bo'lgan kesimlar uzunligiga teskari proporsional.

Ikki komponentli sistemaning umumiy xolat diagrammasi

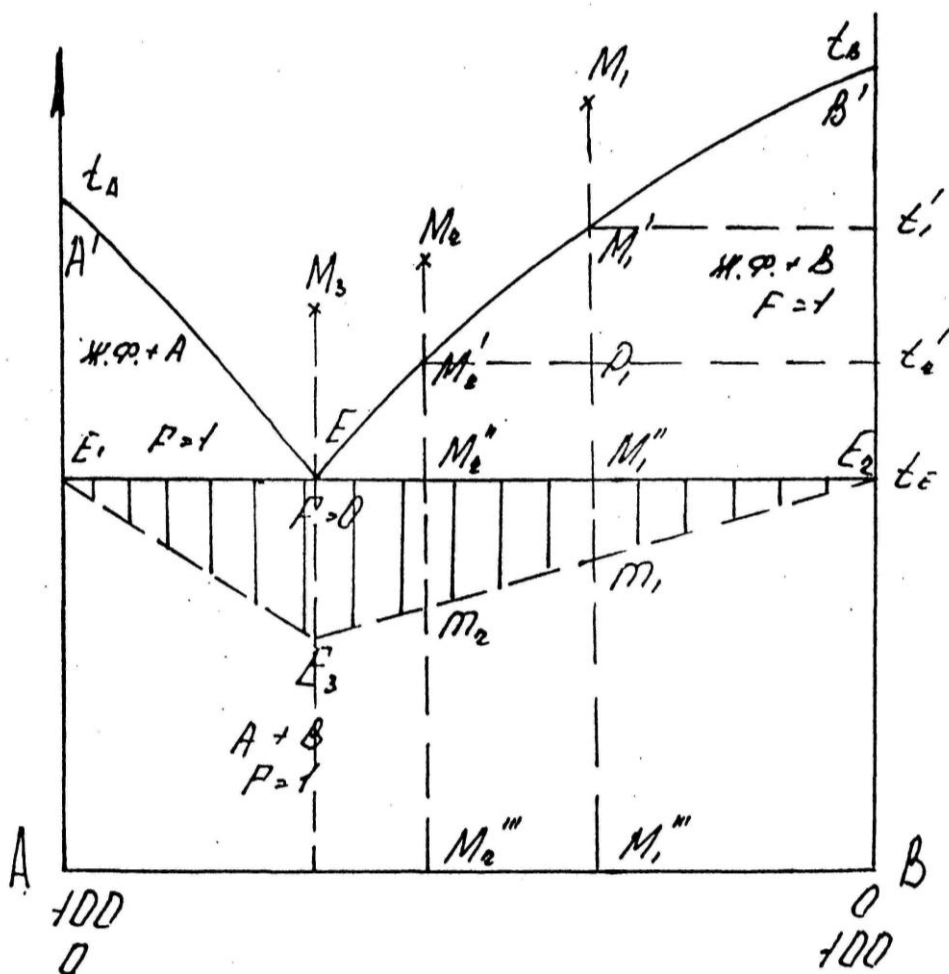
Xolat diagrammasidagi temperatura o'qlarida ikkita sof komponentning suyuqlanish temperaturalarini qayd qilingan. Pastki gorizonttal o'q bo'ylab komponentlarning kontsentratsiyasi joylashadi. **A** nuqtada **A** komponentning miqdori 100 %, **V** komponentning miqdori 0 % bo'ladi, **V** nuqtada **V** komponentning miqdori 100 % bo'lsa, **A** komponentning miqdori 0 % bo'ladi. T_A nuqta **A** komponentning suyuqlanish temperaturasi, T_V nuqta **V** komponentning suyuqlanish temperaturasi belgilaydi. 2 ta komponentning kushilishidan hosil bo'lgan turli tarkibli birikmalarning suyuqlanish temperaturasi likvidus chizig'i bo'ylab joylashadi. Eng past suyuqlanish temperaturasi bu evtetika nuqtasiga to'g'ri keladi, uni **E** bilan belgilaymiz. Bu nuqta muvozanat nuqtasi bo'lib, unda suyuq faza bilan birga 2 ta komponentning kristall fazalari bir vaqtda mavjud bo'la oladilar. YA'ni $R = 3$ va $F = 0$.

Likvidus chizig'ining yuqorisidagi maydonda birgina faza mavjud bo'lib, u xam bo'lsa suyuqlikdir. YA'ni $R = 1$ va $F = 2$ (28-rasm).

Bu degan so'z, ana shu maydonda 2 ta termodinamik parametrlarni o'zgar-tirish xam, muvozanat xolatiga ta'sir ko'rsatmaydi, masalan: temperatura va bir komponentning kontsentratsiyasini likvidus chiziqlari



27-rasm. T-X bog'lanishining diagrammasi.



28-rasm. Ikki komponentli sistemaning xolat diagrammasi

bo'ylab muvozanatda 2 ta faza bo'ladi, ya'ni suyuq va **A** kristall faza yoki suyuq va **V** kristall faza. Bu chiziqda muvozanatni saqlagan xolda faqat birgina parametрни o'zgartirish mumkin xolos, yoki temperaturani yoki konsentratsiyani. Likvidus chizig'ining pastki maydonida faqat qattiq kristall fazalar mavjud bo'ladi, fazalar soni 2 ga teng bo'ladi. O'zgartirilishi mumkin bo'lgan parametrlarning soni esa birga teng, bular yoki temperatura yoki konsentratsiya.

Xolat diagrammasining ko'rinishidan shuni aniqlash mumkinki, sof xoldagi komponentning suyuqlanish temperaturasi 2 ta komponentdan hosil bo'lgan birikmaning suyuqlanish temperaturasidan xar vaqt katta bo'ladi. Buni Raul-Vant-Goff qonuni deb ataladi.

$$\Delta t = t_0 - t_x = (R \cdot T^2) / (Q \cdot 100) \cdot x / M$$

bu erda,

- t_0 - sof moddaning suyuqlanish temperaturasi
- t_x - birikmaning suyuqlanish temperaturasi
- R - gaz doimiysi
- T - temperatura
- Q - yashirin suyuqlanish isiqqligi
- x - eruvchi moddaning konsentratsiyasi

M - uning molekular og'irligi

Richag qoidasi bo'yicha M_1 tarkibli birikmaning suyuqlanish davrida suyuq va qattiq modalarning miqdorini aniqlaymiz (28-rasm).

M_1 tarkibli moddaning pastga qarab xarakati natijasida u soviyna boshlaydi va likvidus chizig'iga etgach V kristallari hosil bo'ladi.

t_2 temperatura uchun suyuq va qattiq moddalarning miqdorini aniqlaymiz. Bunda hosil bo'lgan suyuqlikning tarkibi: M_2^1 suyuqlik nuqtasi bilan belgilanadi. Richag qoidasiga binoan quyidagi proporiyani yozamiz:

$$M_2^1 \text{ suyuqlik miqdori} / \text{qattiq } V \text{ faza miqdori} = \\ = (t_2^1 P_1)_{\text{kesma}} / (M_2^1 P_1)_{\text{kesma}}$$

$$M_2^1 \text{ suyuq} / \text{qattiq } V \text{ faza} + M_2^1 \text{ suyuq faza} = \\ = (t_2^1 P_1)_{\text{kesma}} / (M_2^1 P_1 + t_2^1 P_1)_{\text{kesma}}$$

$$M_2^1 \text{ suyuq faza miqdori} = \\ = g (t_2^1 P_1)_{\text{kesmasi}} / (M_2^1 \cdot t_2^1) \text{ konnodaning uzunligi}$$

Demak, biror bir fazaning miqdorini topish uchun birikmaning umumiy miqdori bilan 2 chi fazaga to'g'ri kelgan kesmaning ko'paytmasini konnoda kesmasining uzunligiga nisbati olinar ekan.

Qattiq V faza miqdori $(g \cdot M_2^1 \cdot P_1) / (M_2^1 \cdot t_2^1)$ konnodasi

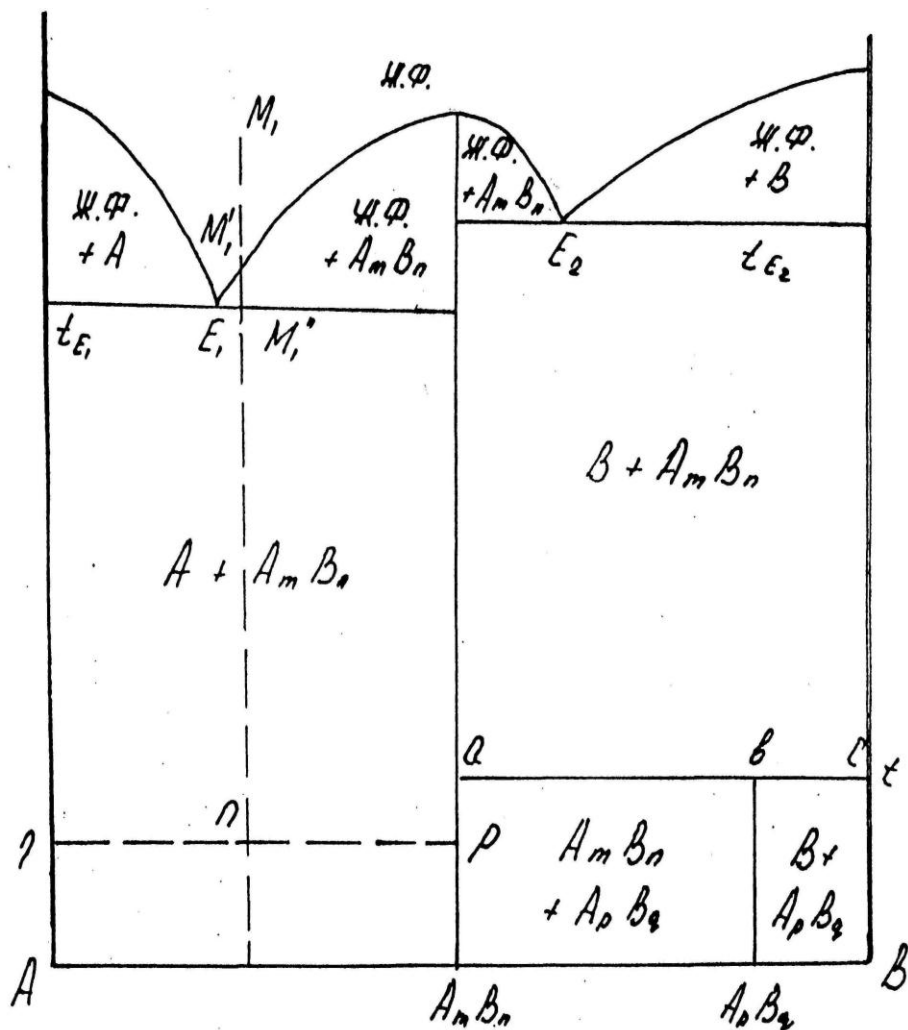
Kongruent suyuqlanuvchi birikmasi bo'lgan ikki komponentli sistemaning xolat diagramasi

Kongruent suyuqlanish deb, moddaning kimyoviy tarkibi o'zgarmagan xolda uning suyuqlanishiga aytiladi.

Kristall faza \rightarrow Suyuq faza

Suyuqlangan birikma dissosotsiyalanishi natijasida bunda suyuqlanish temperaturasini bir oz kamaytirgandek bo'lib tuyuladi va natijada yoysimon ko'rinishdagi maksimum chizig'i vujudga keladi. Demak, birikmaning yuqori yuzasi likvidus chizig'ining maksimumiga to'g'ri kelsa, bu birikma kongruent, ya'ni ajralmasdan suyuqlanishidan dalolat beradi.

Diagrammada AV birikma kongruent ravishda suyuqlanadi (29-rasm).



29-rasm. Parchalanmay suyuqlanadigan $A_m B_n$ kimyoviy birikmali va qattiq xolda parchalanadigan $A_p B_q$ birikmaga ega sistemaning xolat diagrammasi.

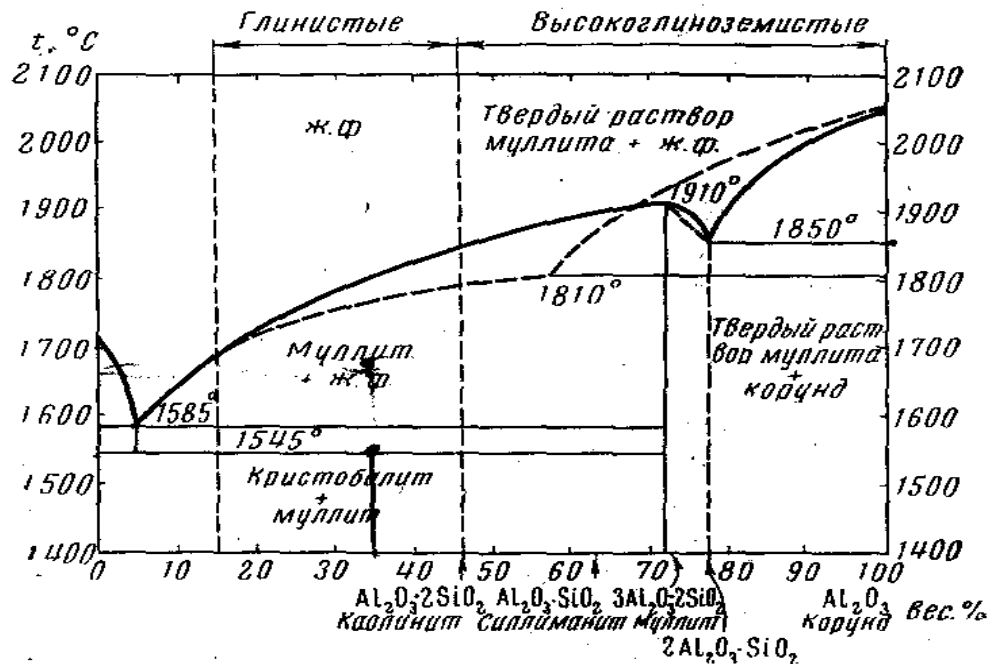


Рис. 102. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$:
пунктирная кривая—по Боуэну и Грейгу, сплошная кривая—по Н. А. Торопову и Ф. Я. Галахову

Инkongруент суyuqlанувчи бирикмаси бо'лган икки компонентли бирикманing xолат диаграмаси

Bu xolda бирикманing суyuqlанishини ko'rsatadigan likvidus chizig'i yashirin ko'rinishga ega bo'ladi. U $A_m V_n$ суyuqlанish температурасига ета олмаслик xолатини акс ettiradi. t_u температурасида бирикма бoшqа таркибли суyuqliк hosil qilgan xolda суyuqlанadi. Bunday суyuqlанish инkongруент суyuqlанish deb yuritiladi. Bu reaksiyani peritektika reaksiyasi deb yuritiladi. Peritektika нуqtасида 3 та фаза, ya'ni $A_m V_n$ кристал фаза, V кристалл фаза ва U суyuq фаза муvozanatда bo'ladi. U t_u konodасида $A_m V_n$ бoшlang'ич бирикманing таркибини t_u нуqта белgilaydi. U нуqtасида likvidusning urilish нуqtаси акс etadi, unda $F = 0$ ga teng.

$A_m V_n$ нуqtасидан o'ngda joylashgan barcha бирикмалар U нуqtада кристалланadi, $A_m V_n$ dan chapda joylashgan бирикмаларning кристалланishi E нуqtасида tugaydi (30-rasm).

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasining xолат диаграммаси

Bu sistemaning eng asosiy бирикмалари bo'lib kuyidagilar hisoblanadi:

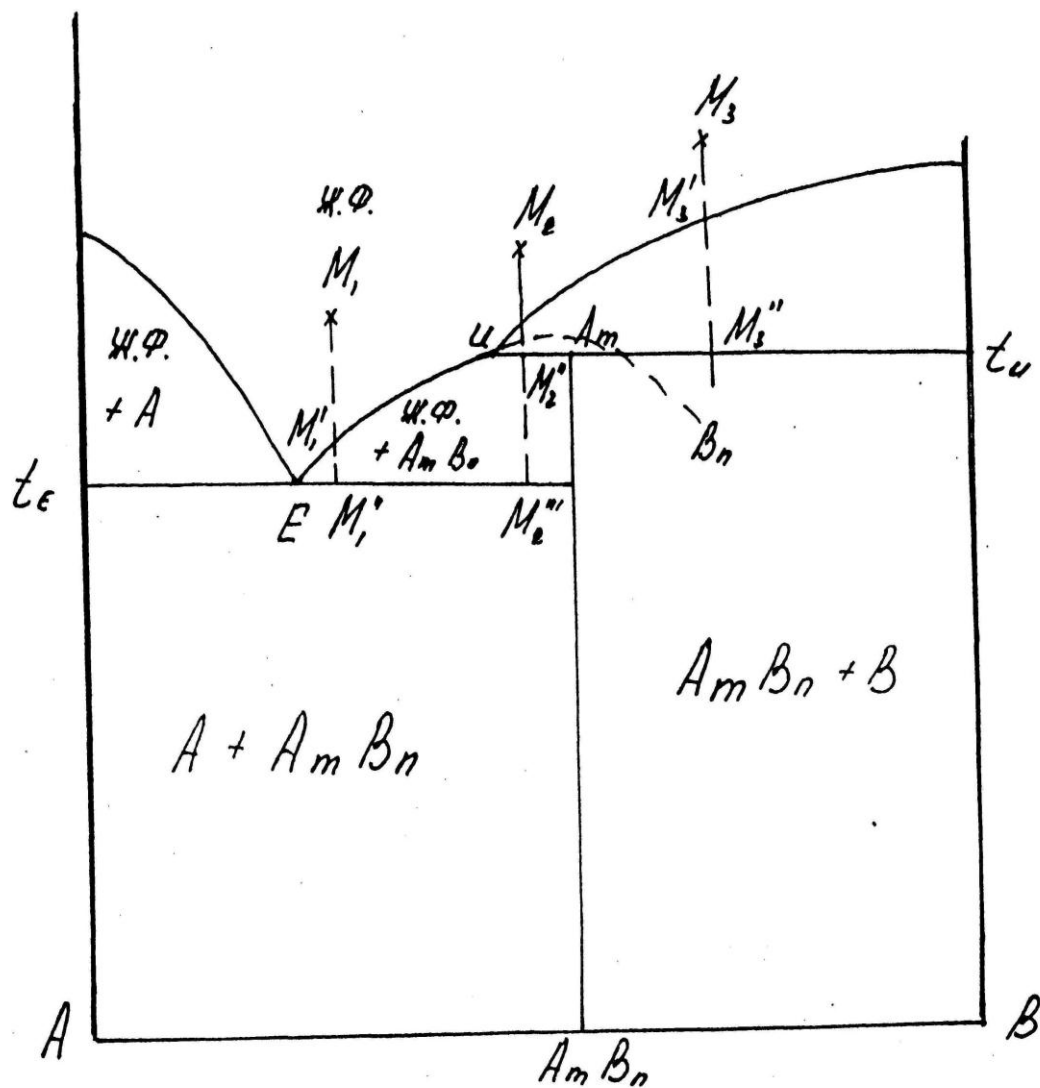
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ - metakaolinit

$3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ - mullit

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - sillimanit

Bu minerallar silikatlar texnologiyasida muxim rol o'ynaydi. Kaolin va o'tga chidamli tuproqlarni qizdirish paytida suv ajralib chiqib, metakaolinit vujudga keladi. Mullit esa chinnini, o'tga chidamli materiallarni va boshqa keramik materiallarni pishirish jarayonida hosil bo'ladi va ularga ovlik va barcha xususiyatlarni beradi.

Tarkibida sillimaniti bo'lgan jinslar esa o'tga chidamli materiallarni olishda xom-ashyo sifatida ishlatiladi.



30-rasm. Parchalanib suyuqlanadigan $A_m B_n$ kimyoviy birikmali sistemaning xolat diagrammasi

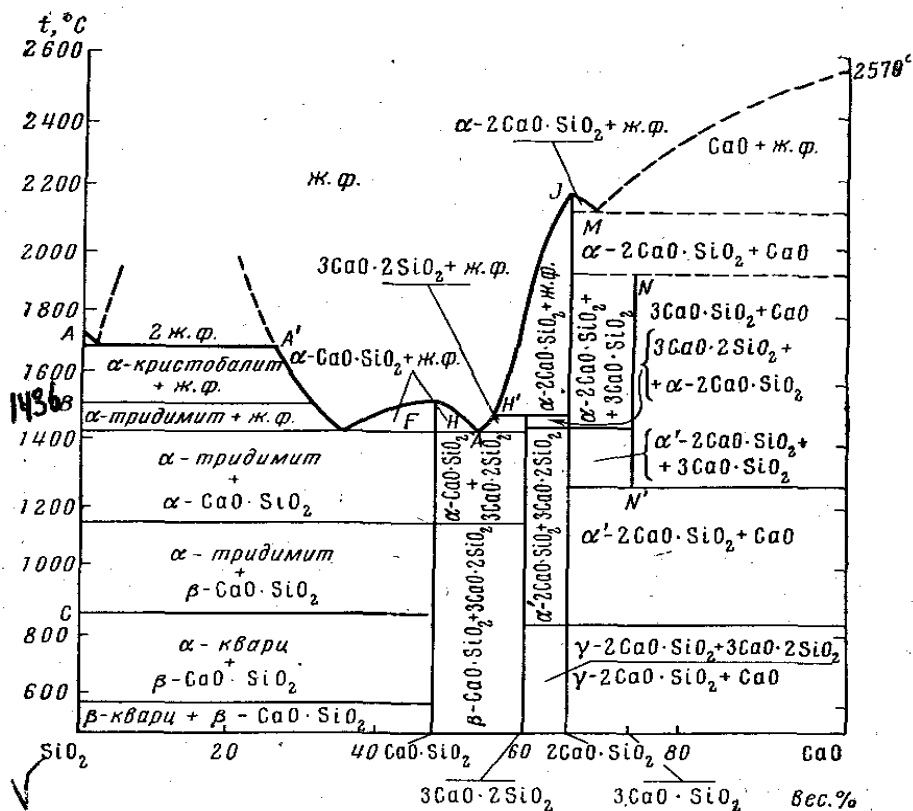


Рис. 81. Диаграмма состояния системы CaO — SiO₂

SaO - SiO₂ sistemasining xolat diagrammasi

Bu sistemaning silikatlari tsement ishlab chiqarishda va ba'zi qurilish materiallarini olishda katta ahamiyat kasb etadi. Ularga quyidagi minerallar kiradi.

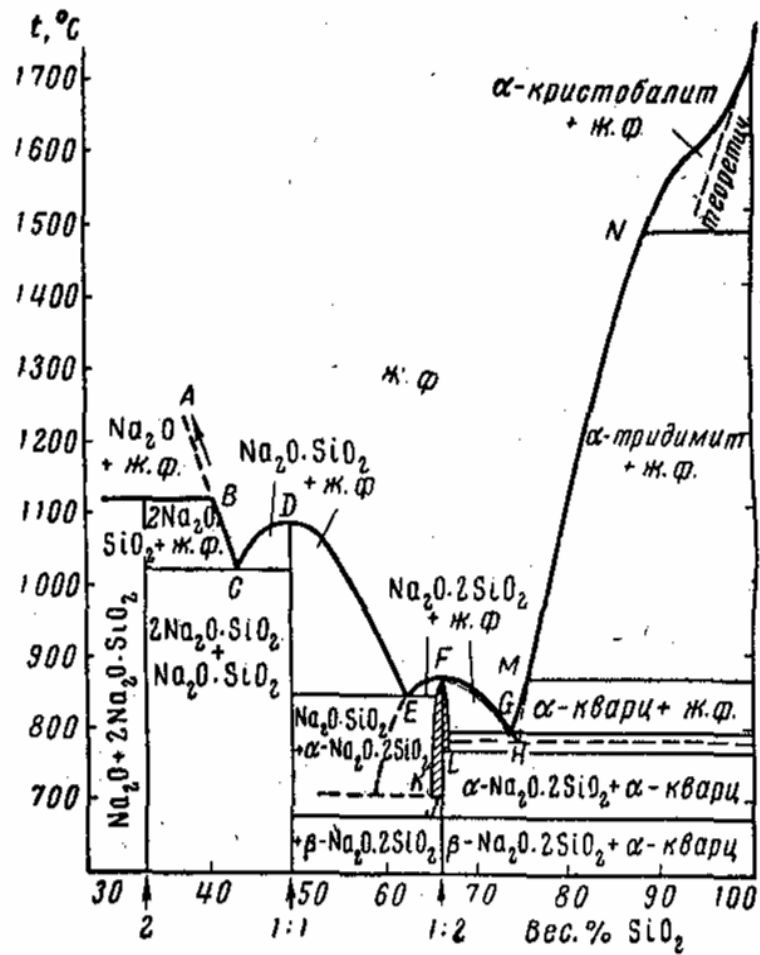
- SaO · SiO₂** - vollastonit
- 3 SaO · 2 SiO₂** - rankinit
- 2 SaO · SiO₂** - belit
- 3 SaO · SiO₂** - alit

Vollastonit qurilish g'ishti va koshinkor buyumlar pishirishda hosil bo'lsa, belit va alit tsement klinkerining asosiy minerallari bo'lib hisoblanadilar.

Na₂O - SiO₂ sistemasi

Bu sistemaning asosiy birikmalari:

- Na₂O · SiO₂** - natriyning metasilikati
- Na₂O · 2 SiO₂** - natriyning disilikati
- 2 Na₂O · SiO₂** - natriyning ortosilikati



MgO - SiO₂ системаси

Bu sistemaning asosiy birikmalari:

2 MgO · SiO₂ - ферстерит

MgO · SiO₂ - клиноэнстатит

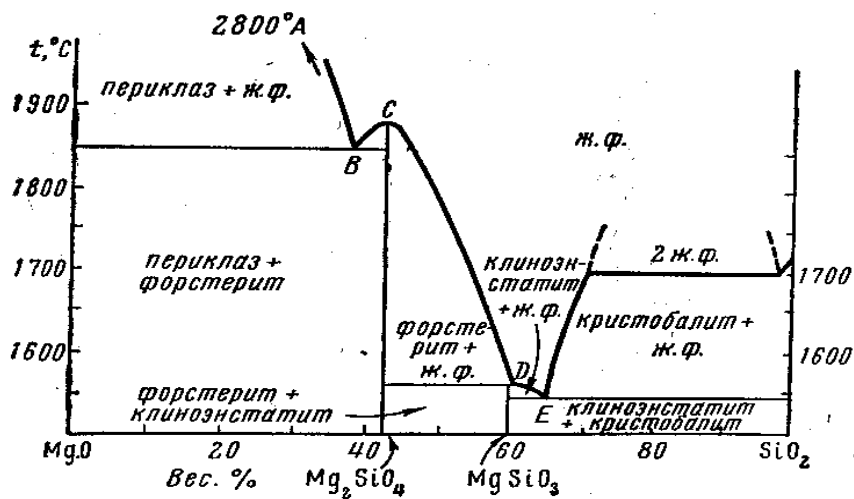


Рис. 78. Диаграмма состояния системы MgO—SiO₂

UCH KOMPONENTLI SISTEMANING XOLAT DIAGRAMMASI

Gibbsning fazalar qonuniga asosan, gaz fazasini nazarga olmagan xolda, uch komponentli sistema uchun muvozanat shartlari quyidagicha yoziladi:

$$G' + R = k + 1 \quad G' + R = 4$$

Demak, uch komponentli sistemalar uchun erkinlik darajasining maksimal qiymati uchga teng bo'lishi mumkin, bularga temperatura va uch komponentdan ikkitasining konsentratsiyasi kiradi. Evtektik nuqtasida esa fazalar soni maksimal bo'lib, u 4 ga tengdir. Bular 3 ta qattiq kristall fazalar va bitta suyuq fazadir.

Uch komponentli sistemaning xolat diagrammasining asosida teng tomonli konsentratsiya uchburchagi yotadi. SHu sababdan xolat diagrammasining ko'rinishi fazoviy tarzda yuzaga keladi. Konsentratsiya uchburchagining uchta uchi xar bitta komponentning 100% miqdorini ko'rsatib beradi. SHuning uchun uning tomonlari shartli ravishda 100 ga bo'linadi. Ma'lumki bir tarkibli nuqtani uchburchaklarda topib olish uchun avval uchburchak uchlaridan berilgan komponent miqdorlari topib olinib, ulardan uchburchakning 2 ta tomoniga parallel chiziqlar o'tkaziladi. Ana shu chiziqlarning kesishish nuqtasi uch komponentli berilgan tarkibli moddaning belgilanish nuqtasi bo'ladi.

Bu uchburchak ichidagi AV chizig'iga paralel bo'lgan ixtiyoriy chiziqlarning xar birida S ning miqdori bir xil bo'ladi. Uch komponentli sistemaning xolat diagrammasi konsentratsiya uchburchagi va 3 ta komponentning temperatura o'qidan vujudga keladi. Temperatura o'qlarida xar bir komponentning suyuqlanish temperaturasi qayd etiladi. Diagramma ko'rinishi bo'yicha go'yoki 3 ta ikki komponentli sistemaning yig'indisidan iborakdek bo'lib keladi. SHu sababli, 2 komponentli sistemalarning 3 ta evtektika chiziqlari mavjud bo'lib, ular E_1 , E_2 , E_3 bilan belgilanadi. Ularning xar birida fazalar soni 3 ga teng bo'ladi, ya'ni 2 komponentning kristall fazasi va suyuq faza. Masalan, E_1 evtektikasida A kristall, V kristall va suyuq modda.

Diagrammada xar ikkala komponentli sistemalarning likviduslari asosida yuza hosil bo'lib, bu yuzaning yuqorigi qismida faqat suyuq faza mavjud bo'ladi, unda erkinlik darajasining soni 3 ga teng, ya'ni temperatura va 2 ta komponentning konsentratsiyasi. Likvidus chiziqlari asosida hosil bo'lgan yuza 3 ta yaproqchadan iborat bo'lib, unda fazalar soni 2 ga teng. Masalan A^1 E_1 E_3 E_4 yaproqchasida A kristall va suyuq. Bu erda faqat ikkita parametрни ya'ni temperatura va bir komponentning konsentratsiyasini o'zgartirish mumkin. 3 ta ikki komponentli sistemalarning evtektika nuqtalarining temperaturasini pasaytirish asosida uch komponentli sistemaning evtektika nuqtasi hosil bo'ladi. Uni E_4 bilan belgilanadi, unda fazalar soni 4 ga teng, bular uchta kristall faza va suyuq faza. Fazoviy panjarada joylashgan nuqtalardan uchburchaklar konsentratsiyasiga proektsiyalash asosida tekshirish olib boriladi. Bunda 2 komponentli sistemalarning evtektikalari uchburchakning tomonlarida, uch komponentli sistemaning evtektika nuqtasi esa uchburchakning ichida jolashadi. Temperaturaning pasayishi strelka bilan ko'rsatiladi. E_4 evtektikasidan pastki maydonda faqat uchta qattiq kristall moddalar

mavjud bo'ladi. YA'ni A_{kr} , V_{kr} , S_{kr} ; erkinlik darajasi 1 ga teng, bunda faqat temperaturani o'zgartirish mumkin.

Uchlamchi diagramma asosida faqatgina suyultmadan malum bir temperaturada qanday kristall toza tushishini aniqlashgina emas, balki hosil bo'lgan kristall fazaning va suyuq fazaning miqdorini hisoblab topish mumkin.

Richag qoidasiga asosan boshlangich suyultmaning tarkibini, hosil bo'lgan kristallarning tarkibi S_{ni} va qolgan suyultma n ning t_4 temperaturadagi tarkibini bildiruvchi nuqtalar bir to'g'ri chiziqda yotadi. Ikki komponentli sistemalar uchun chiqarilgan richag qoidasi uch komponentli sistemalar uchun qo'l keladi, ya'ni yangi hosil bo'lgan fazalar sonining nisbati ushbu fazalar tarkibini belgilovchi nuqtalar bilan boshlang'ich suyultma tarkibini belgilovi nuqtalar orasidagi kesmalarga teskari proporsionaldir (31-rasm).

$$g_c / g_n = I_{n-a} / I_{a-c}$$

bu erda, g_c va g_n C kristallari;

n tarkibli suyultmaning massaviy ulushlari, %.

Boshlangich tarkibli (a nuqta) suyultmani t_6 temperaturagacha sovitilganda

$$g_c / g_m = I_{m-a} / I_{a-c}$$

bu erda g_m - m tarkibli suyultmaning massaviy ulushi, %.

Uchlamchi evtektikaning kristallanish temperaturasiga etishilgach, A tarkibli boshlangich suyultma A+S kristallarning aralashmasiga va E tarkibli suyultmaga ajraladi.

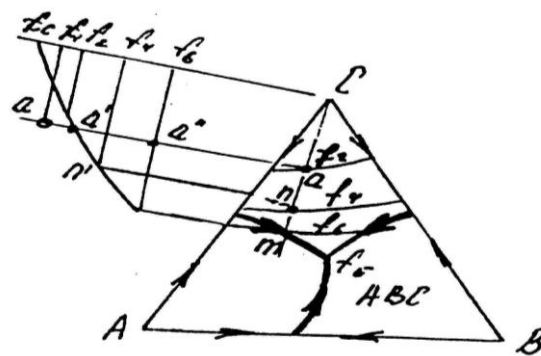
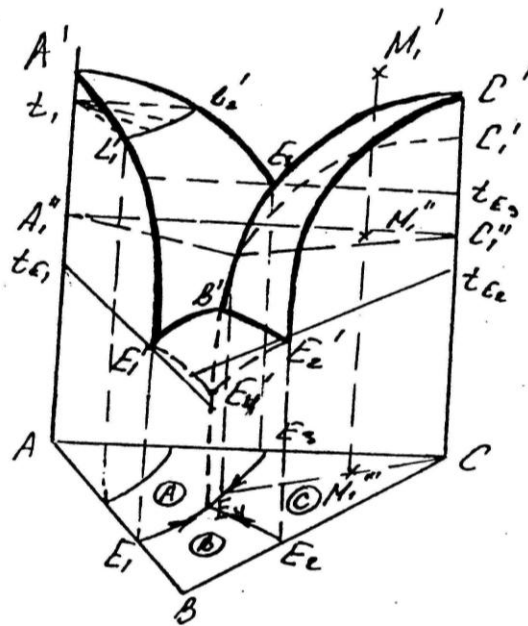
Qattiq moddalar aralashmasining tarkibi kristallanish boshlangan vaqtdan boshlab va ixtiyoriy vaqtgacha qolgan suyultmaning tarkibini aniqlovchi nuqtaning o'rnini asosida diagrammadan topiladi. Ushbu tarkib qolgan suyultma tarkibini belgilovchi nuqta va boshlangich suyultmaning tarkibini belgilovchi nuqta orqali o'tkazilgan to'g'ri chiziq bilan ajralib chiqqan fazalarni belgilovchi nuqtalarni tutashtiradigan to'g'ri chiziq bilan kesishish nuqtasiga to'g'ri keladi. Buning uchun kristallar aralashmasi tarkibini belgilovchi R nuqtani topamiz. A+V kristallarining massaviy ulushini richag qoidasi orqali topiladi:

$$g_{A+c} / g_E = I_{E-a} / I_{a-k}$$

g_{A+c} - bunda A+V kristallarining massaviy ulushi, %;

g_E -E tarkibli suyultmaning massaviy ulushi, %.

SHu asosda ajralib chiqqan kristallarning va qolgan suyultmaning massaviy ulushi (%) formulalar orqali topiladi.



31-rasm. Qattiq eritmalar va kimyoviy birikmalarsiz evtektikaga ega bo'lgan uch komponentli sistemaning fazoviy xolat diagrammasi.

Natriy oksidi-aluminiy oksidi-kremniy oksidi sistemasi



Bu sistemaning asosiy silikatlari:

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ natriyning monoalyumodisilikati

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ natriyning monoalyumetetrasilikati

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$ natriyning monoalyumogeksasilikati eki abit u dala shpatining asosini tashkil etadi

Kaliy oksidi - aluminiy oksidi - kremniy oksidi sistemasi



$\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$ kaliyning alyumogeksasilikati yoki ortoklaz, u dala shpatining asosini tashil qiladi

Magniy oksidi - aluminiy oksidi - kremniy oksidi sistemasi



$2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ kordierit, o'tga chidamli materiallarda mavjud

$4\text{MgO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ sapfirin

Kaltsiy oksidi - aluminiy oksidi - kremniy oksidi sistemasi



$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ anortit, dala shpatining ishkoriy er metalli turi

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ gelenit

Tayanch so'z va iboralar, ularning izohi

Kontsentratsiya o'qi- ikkita komponentning birikishidan hosil bo'lgan birikmalar tarkibini belgilab beruvchi gorizontaal chiziq.

Likvidius chizig'i- suyuq fazadan qanday temperatura va qanday tarkib sharoitida qattiq faza kristallanishini ifodalab beruvchi chiziq.

Kongruent suyuqlanish- qattiq moddaning parchalanmasdan avvalgi kimyoviy tarkibini saqlab qolgan holda suyuqlanish jarayoni.

Inkongruent suyuqlanish- qattiq moddaning alohida suyuq va qattiq moddaga parchalanib ketishi bilan kechadigan suyuqlanish jarayoni.

Peritektika- inkongruent suyuqlanayotgan moddaning parchalanishidan hosil bo'lgan suyuqlik.

Kontsentratsiya uchburchagi- uchta uchi har bir komponentning 100 % miqdorini aniqlab beruvchi va uning ichidagi har bir nuqta uchta komponentning ixtiyoriy nisbatini ifodalab beruvchi uchburchak.

Likvidus yuzasi- ikki fazali muvozanat holatini ifodalovchi yuza.

Evtetika chiziqlari- bir vaqtning o'zida ikkita kristall faza bilan muvozanatda bo'lgan suyuqlikning temperaturasi va tarkibini belgilaydigan chiziqlar.

Uchlamchi evtetika nuqtasi- evtetika tarkibidagi suyuqlikning A, V va S kristallari bilan hosil qilgan to'rt fazali muvozanat holati nuqtasi.

Izoterma- kontsentratsiya uchburchagi tekisligiga parallel holda ma'lum temperaturaga mos ravishda tushirilgan tekislik.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi qanday ifodalanadi?
2. Raul-Vant-Goff qonuni nimani ifodalab beradi?
3. Richag qoidasining mohiyati va ahamiyati nimadan iborat?
4. Kongruent suyuqlanuvchi birikma hosil qilgan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi qanday ifodalanadi?
5. Inkongruent suyuqlanuvchi birikma hosil qilgan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi qanday ifodalanadi?
6. $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, CaO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ va MgO-SiO_2 sistemalarining asosiy birikmalari haqida tushuncha bering.
7. Uch komponentli sistemaning holat diagrammasi qanday tasvirlanadi?
8. Uch komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qonuni qanday ifodalanadi?
9. Uch komponentli sistemalar uchun Richag qoidasining ahamiyati nimadan iborat?
10. $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ va $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemalarining asosiy birikmalari va ularning ahamiyati haqida tushuncha bering.

7-MA'RUZA

MAVZU: NOORGANIK MODDALARNING ELEKTROFIZIK XOSSALARI

REJA:

1. O'tkazgichlar, yarimo'tkazgichlar, dielektriklar, ularning zonalar nazariyasiga ko'ra guruxlanishi.
2. Qutblanish. Dielektrik yo'qotishlar
3. P'ezo va signetoelektriklar.
1. Yuqori temperaturali o'ta o'tkazuvchanlik.

Xamma qattiq moddalar ular elektron energiya spektrining xarakteriga qarab 2 ta asosiy gruppaga bo'linadilar:

- 1) Metallar
- 2) Metallmaslar

Metallarga valent elektronlarini aktivlash energiyasining miqdori nolga teng bo'lgan moddalar kiradi. Metallmaslarda esa ana shu aktivlash energiyasi noldan kattadir.

$$\Delta E > 0$$

Metallar elektr tokini yaxshi o'tkazadi. Ularning elektr qarshiligi juda kichkina-dir. Metallarga tashqaridan elektr maydoni ta'sir ettirilsa, unda zichligi elektr maydoniga teng bo'lgan elektr toki vujudga keladi.

$$i = G E$$

i - elektr tokining zichligi

E - elektr maydoni

G - proporsionallik koeffitsienti bo'lib, u solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deb ataladi.

O'lcham birligi

om^{-1}	m^{-1}
om^{-1}	sm^{-1}

Kuchli elektr o'tkazuvchi moddalarda G quyidagilar bilan ifodalanadi:

$$G = 10^7 - 10^8 \text{ om}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ ga teng.}$$

Yaxshi izolatorlarda esa $G = 10^{-12} - 10^{-14} \text{ om}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ ga teng.}$

Lekin amalda solishtirma elektr o'tkazuvchanlik emas, balki solishtirma elektr qarshilik ko'proq qo'llaniladi. U G ning teskari qiymati bilan o'lchanadi:

$$r = 1 / G \quad \begin{matrix} [\text{OM} \cdot \text{M}] \\ [\text{OM} \cdot \text{CM}] \end{matrix}$$

Yaxshi dielektriklarda $r = 10^{12} - 10^{14} \text{ om} \cdot \text{m}$

Yaxshi elektr o'tkazuvchilarda $r = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ om} \cdot \text{m}$

Elektr toki o'tkazuvi moddalarga tashqi maydon ta'sir etganda ularning elektronlari majburan bir yo'nalishda xarakat qila boshlaydi. Metallarlarning elektr o'tkazuvchanligi temperaturaning oshishi bilan pasayadi.

Metallemlarda esa valent zonasi elektronlar bilan batamom to'lgan bo'lib, o'tkazuvchanlik zonasi esa butunlay bo'shdir (Zonalar nazariyasi). SHu sababdan oddiy temperaturada metallmaslar izolator hisoblanadi.

Temperatura oshishi bilan qisman elektron uning ta'siridan xayajonlanib valent zonadan o'tkazuvchanlik zonasiga o'tadilar. Buning natijasida elektron o'tkazuvchanlik vujudga keladi. Bunday o'tkazuvchanlik temperaturaning oshishi bilan o'sib boradi. Natijada oddiy temperaturada izolator hisoblangan modda temperatura ta'sirida o'tkazuvchan bo'lib qoladi. Temperatura ta'sirida vujudga kelgan ana shunday o'tkazuvchanlik shaxsiy o'tkazuvchanlik deyiladi.

Metallmaslarning o'tkazuvchanligi ularning ichidagi yot aralashmalarga bog'liq bo'ladi.

Agarda metallmas tarkibida yot aralashma bo'lmasa, u o'zini izolator sifatida namoyon qiladi.

Agarda bunday moddaga biror - bir yot aralashma kiritilsa yoki atom strukturasi buzilsa, unda elektron energiyasi sxemasida qo'shimcha **lokal** energiya satxlari vujudga keladi. Ana shu qo'shimcha satxlar ta'qiqlangan energiya zonasida joylashib oladi. Ularning soni va joylashishi strukturaga kiritilgan yot aralashmalarning tabiatiga va miqdoriga bog'liq bo'ladi. Bunda yot aralashmalari bo'lgan metallmaslarda quyidagicha xodisalar ro'y berishi mumkin.

1) Valent elektronlarining bir qismi valent zonasidan qo'shimcha energiya satxlariga sakrab o'tishi mumkin.

2) Qo'shimcha energiya satxlarida joylashgan elektronlarning o'tkazuvchanlik zonasiga o'tishi mumkin.

3) Ikkala xol birdaniga ro'y berishi mumkin.

Bu uchta xol ro'y berganda moddada elektron o'tkazuvchanlik vujudga keladi. 1-xol bo'yicha tug'ilgan elektron o'tkazuvchanlik teshikli yoki R - tipli o'tkazuvchanlik deyiladi. 2-xol bo'yicha tug'ilgan o'tkazuvchanlik elektron yoki n - tipli o'tkazuvchanlik deyiladi.

Modda tarkibidagi yot qo'shimchalar natijasida vujudga kelgan ana shunday o'tkazuvchanliklar aralashmali o'tkazuvchanlik deyiladi.

Bundan tashqari yana ion o'tkazuvchanlik xam mavjud. U getropolyar moddalarda yuqori temperatura sharoitida ionlarning diffuziyalanish tezligi yuqori bo'lgan paytda vujudga keladi. Ion o'tkazuvchanlik xam temperatura oshishi bilan kuchayadi va elektroliz xodisasi bilan boradi. Elektron va ion o'tkazuvchi moddalar birinchi va ikkinchi jinsli moddalar deb ataladi.

Moddaning elektr o'tkazuvchanligi uning tarkibiga, atom - elektron tuzilishiga va tajriba sharoitiga qarab o'zgarishi mumkin. Demak, metallarda elektr toki oddiy sharoitda ya'ni elektronlarning xayajonlanmagan sharoitida vujudga keladi.

YArim o'tkazgichlar va ion o'tkazgichlar esa elektronlarning xayajonlangan paytidagina tok o'tkaza oladi.

Qutblanish va uning turlari

Ozod atom va iondagi elektron bulutiga qarashli og'irlik markazining vaqt bo'yicha olingan o'rtacha qiymati atom yadrosiga to'g'ri keladi (tushadi). Bunday atomning elektr momenti 0 ga teng. Unga tashqaridan elektr maydoni ta'sir ettirsak,

unda elektron bulutining yadroga nisbatan surilishi kuzatilib, atomda elektr momenti vujudga keladi.

Bu momentning mikdori maydon kuchlanganligiga va elektronlar bulutining deformatsiyalanishiga bog'liq bo'ladi.

$$P_i = \alpha E$$

P_i - elektr momenti

E - maydon kuchlanganligi

α - atomning qutblanishi deb ataladi va xajm birligiga ega bo'ladi.

Qutblanish natijasida atomda berilgan kuchlanganlik yo'nalishiga qarama-qarshi bo'lgan e.yu.k. vujudga keladi. Getropolyar molekulalarda yoki kristallarda elektr maydoni ta'sirida qutblanishning uch xil mexanizmi kuzatilishi mumkin.

Birinchi. Elektron qutblanish. U molekula va atomni tashkil qilgan elektron bulutining surilishi natijasida vujudga keladi.

Ikkinchi. Ion qutblanish. Atomdagi qarama-qarshi zaryadlangan ionlarning bir-biriga nisbatan qo'zg'alishi natijasida vujudga keladi.

Uchinchi. Orientatsion qutblanish. U elektr maydoni ta'sirida molekulalarning burilishi natijasida vujudga keladi.

Umumiy xolda moddaning qutblanishi uch xil qutblanishning yig'indisidan iboratdir:

$$\alpha = \alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_{orien}$$

Xar xil moddalarda u yoki bu qutblanish ustun kelishi mumkin. Masalan: ion-koordinatsion kristallarda elektron va ion qutblanish, Polyar bo'lmagan moddalarda esa, faqat elektron qutblanish vujudga keladi.

Dielektrik singdiruvchanlik

Dielektrikdagi qutblanish darajasini belgilab beradigan miqdor dielektrik singdiruvchanlik deyiladi. Agarda biror dielektrikni kondensatorning ikkita qatlami orasiga joylashtirsak, kondensatorning energiyasi va maydon kuchlanganligi ma'lum darajada, masalan, E marta kamayadi. Anna shu E dielektrik singdiruvchanlik deb ataladi va uning qutblanish darajasini belgilab beradi.

Dielektrik singdiruvchanlik quyidagi formula orqali topiladi:

$$E = K C \cdot d / S$$

K - konstanta

S -kondensatorning sig'imi

d - kondensator elektrodleri orasidagi masofa

S -kondensatorning yuzasi.

Dielektrik yo'qotishlar

Dielektrikdagi (poyariza) qutblanish toklarining vujudga kelishidan va strukturaning bir jinsli bo'lmasligi natijasida vujudga kelgan elektr quvvatining yo'qolish xodisasi dielektrik yo'qotishlar deb ataladi.

Uning hosil bo'lishiga sabab dielektrik qutblanishi, unda mavjud bo'lgan turli yarim o'tkazgich moddalar aralashmasining namligi va g'ovaklaridir. Ular ma'lum darajada elektr tokini o'tkazib yuborib, dielektrikda elektr quvvatining yo'qolishiga olib keladi.

Dielektrik yo'qotish paytida modda qizishi kuzatiladi, ya'ni uning xarorati oshadi. Ana shu xodisa texnikada ba'zi bir metall bo'lmagan moddalarni quritish, suyuqlantirish ishlarida ishlatiladi.

Dielektrik yo'qotishlar o'zgaruvchan tok ta'siridagi dielektrik yo'qotish burchagi bilan belgilanadi. Ba'zan ana shu burchakning $\text{tg}\delta$ xam qo'llaniladi.

$\text{tg}\delta$

Dielektrikdan o'tayotgan tokning miqdori ma'lum bir chegaradan oshib ketsa, undan juda katta tezlikda tok o'tish xodisasi yuz berib, u buziladi. Ko'pgina silikat moddalarning dielektrik o'tkazuvchanligi turlichadir.

Ishqoriy shishalarning dielektrik yo'qotishlari juda kattadir. SHuning uchun ular yomon izolator hisoblanadi. Agarda shisha tarkibida kam xarorat oksidlarning (**PbO**, **BaO**) miqdori katta bo'lsa, $\text{tg}\delta$ ancha pasayadi. Agar toza kremnezem shishasining dielektrik singdiruvchanligi $E=3,18$ bo'lsa, **PbO** qo'shilgan shishaning dielektrik singdiruvchanligi $E=18$ ga teng bo'ladi.

Toza korund keramikasi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ning dielektrik singdiruvchanligi $E=8,5\text{-}9,5$ ga teng. $\text{tg}\delta=(1\text{-}2)\cdot 10^{-4}$ kristall formadagi kvartsniki esa $E=4,5$ $\text{tg}\delta=2,2\cdot 10^{-4}$.

Bu ko'rsatkichlar kristall panjaraning zichligiga xam bog'liqdir. Masalan, zichligi uncha katta bo'lmagan minerallarning $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ -kordierit $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{VeO}\cdot 6\text{SiO}_2$ -berill $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ - albitlarning $\text{tg}\delta$ si 0,01 dan kichik bo'ladi. **$\text{tg}\delta < 0,01$**

Solishtirma elektr qarshiligi bo'lsa $r_v=10^{15}\text{-}10^{16}\text{ om}\cdot\text{sm}$. Zichligi bundan kattaroq bo'lgan $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ -vollastonit, $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ - mullit, $\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$ -klinoenstatit minerallari uchun **$\text{tg}\delta < 0,0005$** , $p_v=10^{18}\text{ om}\cdot\text{sm}$. Zichligi bundan xam yuqori bo'lgan MgO -periklaz, $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_4$ - shpinel, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - korund minerallari uchun **$\text{tg}\delta < 0,0003$** $p_v=10^{18}\text{ om}\cdot\text{sm}$.

Piro, p'ezo va signetoelektriklar

Simmetriya markazi bo'lgan kristallarning natijaviy elektr momenti nolga teng bo'ladi.

Agarda kristallda simmetriya markazi mavjud bo'lmasa, elektr momenti noldan farqli bo'lib bu moddalar doimiy kutublanishga ega bo'lib qolib, o'zlarini xuddi doimiy magnitlar kabi tutadilar.

SHaroitlarning ma'lum darajada o'zgarishi natijasida kristall panjaradagi atomlar orasidagi masofa va valent burchaklarini o'zgarishi mumkin. Buning natijasida qutblanish darajasi yoki qutblanish miqdori xam o'zgaradi. Agarda kristallning qutblanish xolati xaroratning oshishi ya'ni, issiqlik kengayishi natijasida yuz bersa, **piro** elektr effekt deyiladi. U namoyon bo'ladigan moddalar piroelektriklar deyiladi.

Agarda qutblanish xolati mexanik deformatsiya kuchi ta'sirida o'zgarib qolsa, p'ezo effekt hosil bo'lib, bu moddalar p'ezo elektrklar deyiladi.

Kristalldagi qutblanish xolati yoki darajasi kuchsiz elektr maydoni ta'sirida o'zgarsa, bunday effekt segneto effekt, moddalar esa segneto elektrklar deyiladi.

Bunday effekt hosil qiluvchi moddalar, yarim o'tkazgichlar, kondensator va boshqa moddalar sifatida radioelektronika va yangi texnikaning turli soxalarida ishlatiladi. Segneto elektrklarning asosiy namoyondalari bo'lib quyidagi qattiq eritmalar hisoblanadi:

BaTiO₃ - SrTiO₃- CaTiO₃, BaTiO₃ - BaZnO₃, BaTiO₃ - BaSnO₃

Eng asosiysi BaTiO₃ bariy-titanat hisoblanadi.

Tayanch so'z va iboralar, ularning izohi

Metallar- valent elektronlarini aktivlash energiyasining kattaligi nolga teng bo'lgan moddalar.

Metallmaslar- valent elektronlarini aktivlash energiyasining kattaligi noldan yuqori bo'lgan moddalar.

SHaxsiy o'tkazuvchanlik- metalmas moddalarda temperatura ta'sirida vujudga kelgan o'tkazuvchanlik.

Aralashmali o'tkazuvchanlik- metallmas modda tarkibidagi yot qo'shimchalar natijasida vujudga kelgan o'tkazuvchanlik.

Ion o'tkazuvchanlik- geteropolyar moddalarda yuqori temperatura sharoitida elektroliz hodisasi bilan kechadigan o'tkazuvchanlik.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Elektr xususiyati bo'yicha moddalar qanday sinflarga bo'linadi?
2. Metallar va metallmaslarda elektronlarning energetik zonolari qanday shakllanadi?
3. Qutblanish deb nimaga aytiladi, qutblanishning qanday turlari mavjud?
4. Dielektrik singdiruvchanlik deb nimaga aytiladi?
5. Dielektrik yo'qotishlar nima sababdan yuzaga keladi?
6. Piro, p'ezo va segnetoelektrik moddalarning mohiyati nimadan iborat?
7. Turli silikat moddalarning elektr xususiyatlari qanday ko'rsatkichlar bilan ifodalanadi?

8 – MA’RUZA

MAVZU: NOORGANIK MODDALARNING ISSIQLIK FIZIK VA MAGNIT XUSUSIYATLARI . NOORGANIK MODDALARNING OPTIK XUSUSIYATLARI

REJA:

1. Tartibli va tartibsiz strukturalarda atomlarning tebranishi.
2. Issiqlik sig'iminining kvant nazariyasi. Debay qonuni. Issiqlik o'tkazuvchanlikning nazariyasi.
3. Elektron va panjaraviy issiqlik o'tkazuvchanlik. Issiqlikdan kengayish koeffitsienti. Bir va ko'p fazali silikat va qiyin eriydigan nometal materiallarning shaffofligi.
4. SHaffof sitall va keramik materiallar. SHishasimon va kristallik silikatlarda rang berish markazlarining tabiati.
5. To'la ichki nur qaytarilishi va bu hodisani tolali optikada qo'llanishi.
 1. Fononlar va ularning tabiati.
 2. Silikatlarining issiqlik sig'imi.
 3. Silikat moddalarning issiqlik o'tkazuvchanlik. Termik kengayish
 4. Silikat moddalarning magnit xossalari

Qattiq xoldagi moddalarning zarrachalari orasida tortilish va itarilish kuchlari ta'sir etadi. Zarrachalar orasidagi masofa ma'lum bir o'lchamga etganida kuchlar tenglashib, kristall bu xolda muvozanat xolatini egallaydi. Lekin, kristall panjaralarining tugunlarida o'rnashgan zarrachalar issiqlik xarakatida bo'lib, muvozanat xolati nuqtasidan 0,1 E masofaga teng ampliturada tebranib turadilar, bu esa qo'shni zarrachalar orasidagi masofaning 5-7% ni tashkil etadi. Zarrachalarning tebranish xarakati juda murakkab bo'lib, bunda tebranayotgan zarracha o'z yonidagi barcha qo'shni zarrachalar bilan o'zaro ta'sirda bo'ladi. Qo'shni zarrachalar orasidagi

masofa va ular orasidagi ta'sir kuchi anizotrop xarakterga egadir. Xar qanday tebranishni 2 ta ko'ndalang va 1 ta bo'ylama tebranishlarga bo'lish mumkin, unda tebranishni turli davr va amplituda bilan tebranayotgan sinusondal tebranishlarning yig'indisiga teng deb tasavvur qilish mumkin.

Demak, kristalda bo'ylama va ko'ndalang ravishdagi sinusondal to'lqinlar vujudga kelib, ularning soni kristall panjara tugunlari sonining uchga ko'paytmasiga tengdir. Ushbu bo'ylama va ko'ndalang to'lqinlar kristalning yuzasiga kelib, undan qaytariladigan va to'qnash kelayotgan to'lqinlar bilan qo'shilib tarang va diskret xoldagi to'lqinlardan iborat murakkab tizimini hosil qiladilar. Ushbu to'lqinlarni chekkasi maxkamlab qo'yilgan torni chetganda vujudga keladigan to'lqinlarga o'xshatish mumkin. Kristaldagi tarang xoldagi issiqlik to'lqinlarining hosil bo'lish mexanizimini xam tovush to'lqinlarining mexanizimiga o'xshatiladi. Ularning chastatasi juda keng bo'lib, tovush chastatalari 10^2 - 10^3 dan toki 10^{13} gts.gacha etadi. Bu to'lqinlarning tarqalish tezligi tovush to'lqinlarining tarqalish tezligiga tengdir. Tarang to'lqinlarning uzunligi turlicha, lekin ko'p qismi- kalta to'lqinlardan iborat. Issiqlik to'lqinlarining energiyasi elektromagnit to'lqinlarining energiyasiga o'xshab kvant xarakteriga ega. Agar yorug'lik energiyasining kvanti foton deb atalsa, tovush energiyasining kvanti fonon deyiladi. Fononlar vakumdagi mavjud bo'la olmaydilar, ularni namoyon bo'lishi uchun ma'lum bir moddiy muxit mavjud bo'lishi shart, ya'ni ular kvazi zarrachalar guruxiga kiradilar. Fononlar zarrachalar tizimida xarakatning elementar tashuvchilari hisoblanadilar. Fononlar kristall panjarada tarqalib, bir-biri bilan to'qnashganda yoki kristal panjara nuqsonlari bilan to'qnashganda tarqoq xolga keladilar.

Fonon deb kristal panjaraning xayajonlangan normal tebranishi bir energiya satxidan yaqin joyda joylashgan ikkinchi satxga o'tish jarayonida yutgan yoki chiqargan energiyaning minimal portsiyasiga aytiladi.

Kvant mexanikasiga ko'ra zarrachalar absolyut nol xolatida xam tinch xolda tura olmaydilar. Moddaning eng past energetik xolati T^0 K da mavjud bo'lib, u xolat xam aloxidagi xarakat xolati deb ataladi yoki nol xolati deyiladi.

Nol xarakati xolatida zarrachaning diskret xarakteri bo'lmaydi, ya'ni bunda kvazizarrachalar mavjud bo'lmaydi. Kristaldagi kvazizarrachalarning dinamik xususiyati bilan nol xarakatining xarakteri yig'ilib jismning energetik spektrini hosil qiladilar. Qattiq moddalarda o'zlariga xarakterlangan Debay temperaturasi mavjud bo'ladi. Bu temperaturadan past bo'lgan xolatda diskret kvant xarakterga ega normal tebranishlarning spektri to'liq ravishda namoyon bo'ladi. Temperaturaning bundan olishi yangi normal tebranishlarni tug'dirmaydi.

$$n = hv_{\max} / R$$

v_{\max} -zarrachalarning issiqlik tebranishidagi maksimal chastata.

R - Boltsman doimiysi.

h- Plank doimiysi.

Debay temperaturasi kristall panjara tugunlari orasidagi tortilish kuchiga bog'liq bo'ladi va qattiq jismning parametri hisoblanadi. $T < \theta$ absalut past temperatura deb, $T > \theta$ absolyut yuqori temperatura deb ataladi. Ko'pgina moddalar uchun θ 300-800⁰S

ga tengdir, lekin undan xam yuqori bo'lishi mumkin. Masalan: olmosda θ 2000°S ga teng.

Silikatlarning issiqlik sig'imi.

O'zgarmas xajmdagi qattiq jismning issiqlik sig'imi deb, jism temperaturasini 1°S ga uzgartirish uchun issiqlik energiyasining o'zgargan miqdoriga aytiladi. O'zgarmas xajmdagi va o'zgarmas bosimdagi issiqlik sig'implarining orasidagi farq 3-5 % ga teng bo'lib, bu farq temperaturaning oshishi bilan ortib boradi.

$$C = dU / dT$$

U-jismning ichki energiyasi.

Demak, issiqlik sig'imi jism ichki energiyasining temperatura bo'yicha birlamchi hosilasidir. Qattiq jismning ichki energiyasi zarrachalarning tebranma xarakat energiyasidan va ularning o'zaro potentsial energiyasidan tashkil topadi. Issiqlik sig'imi nazariyasining asosiy masalasi bo'lib S_v ning T bilan bog'lanishi hisoblanadi.

Past temperatura sharoitida $T < \theta$ panjara energiyasi T^4 bilan proportsional ravishda ortib boradi.

$$E_{\text{panjara}} \sim T^4$$

issiqlik sig'imi esa T^3 ga proportsional ravishda ortadi.

$$S_v \sim T^3$$

Ushbu ibora Debay qonunini aks etiradi, u past temperatura sharoitida bajariladi.

YUqori temperatura sharoitida qattiq jism energiyasining o'zgarishi faqat normal tebranishlarning xayajonlanish darajasining ortishi hisobiga ro'y beradi, bu esa ularning o'rtacha energiyasini oshiradi. Bunda

$$E_{\text{resh}} \sim T$$

issiqlik sig'imi esa temperaturaga bog'liq bo'lmay qoladi.

$$S_v = d E_{\text{resh}} / dT = \text{const}$$

Ushbu ibora Dyulang va Pti qonuni deb ataladi. YUqori va past temperatura maydoni orasida katta kenglikda o'rtacha temperatura muxiti mavjud bo'lib, unda Debay qonunidan sekin-asta Dyulang va Pti qonuniga o'tiladi. Kristall strukturali keramik materiallarning issiqlik sig'imi Dyulang va Pti qonuniga bo'ysunadi, uning qiymati taxminan $24,7 \text{ Dj/g atom } ^{\circ}\text{K}$ ga teng. Issiqlik sig'imi past temperaturada juda ko'p miqdorda o'zgaradi, yuqori temperaturada esa ayniqsa 1000°S dan keyin unga o'zgarmaydi. Issiqlik sig'imi moddaning o'zigagina xos xususiyat, u modda strukturasiga bog'liq emas, yana u moddaning g'ovakligi, zichligi, kristallarning o'lchamlari va boshqa omillar bo'yicha xam o'zgarmaydi. SHu sababdan struktura tuzilishi xar xil bo'lgan bir xil tarkibli moddaning issiqlik sig'imi bir xil bo'ladi.

Silikat moddalarning issiqlik o'tkazuvchanlik.

Agarda biror qattiq moddaning ikki uchi xar xil temperaturada ushlab turilsa, unda namunada issiqlikning uzluksiz oqimi vujudga keladi. Xar bir tugun bunda issiq

tomon bo'yicha qo'shni bo'lgan tugunchaga nisbatan kamroq amplituda bilan tebranadi va sovuqroq tomon bo'yicha qo'shni bo'lgan tugunga nisbatan esa ko'proq amplituda bilan tebranadi.

$$DQ = - \lambda dT / dx ds dt$$

Q- issiqlik oqimi

S- ko'ndalang kesm yuzasi

t- vaqt

DT/dx- temperatura gradienti.

λ -proporsionallik koefitsienti, ya'ni issiqlik o'tkazuvchanlik koefitsienti.

Issiqlik o'tkazuvchanlik koefitsienti deb, yuza birligi orqali vaqt birligi ichida temperatura gradienti birga teng bo'lgan sharoitda namunadan o'tgan issiqlik miqdoriga aytiladi. Kristallarda issiqlik xarakati fononlar orqali o'tadi.

YUqori temperatura sharoitida issiqlik o'tkazuvchanlik koefitsienti absolyut temperaturaga teskari proporsional bo'ladi. Past temperatura sharoitida esa, ya'ni Debay temperaturasidan past temperaturada issiqlik o'tkazuvchanlik koefitsienti T^3 ga proporsional bo'ladi.

$$\lambda \sim T^3$$

Bunday bog'lanish dielektrik xususiyatga ega bo'lgan qattiq moddalar uchun kuzatiladi. Metallarda dielektriklardan farqli ravishda issiqlikning tashilishi faqat fononlar orqali amalga oshmay, balki bu jarayonda erkin xoldagi elektronlar xam ishtirok etadilar.

YUqori temperatura sharoitida toza metallarning issiqlik o'tkazuvchanligi temperaturaga bog'liq bo'lmaydi, past temperatura sharoitida esa, Debay konuning bajarilishi chegarasida metallarning issiqlik o'tkazuvchanligi absolyut temperaturaning kvadratiga teskari proporsional bo'ladi.

$$\lambda_{kr} \sim 1 / T^2$$

O'ta past temperatura sharoitida ya'ni absolyut nolga yaqin chegarada issiqlik o'tkazuvchanlik temperaturaga proporsional bo'ladi.

$$\lambda_{kr} \sim T$$

Panjaraviy issiqlik o'tkazuvchanlik deb, issiqlikning tashilishi kristall panjara tugunlarining tebranishi orqali amalga oshirilsa aytiladi. Bunday issiqlik o'tkazuvchanlik metall emaslariga xosdir. Agarda issiqlikning tashilishida kristall panjaralarning tugunlaridan tashqari, jamoalashgan elektronlar xam ishtirok etsa va ular bir vaqtning o'zida elektr zaryadini xam tashuvchisi hisoblansa, bunday issiqlik o'tkazuvchanlik elektron issiqlik o'tkazuvchanlik deyiladi. Bunday issiqlik o'tkazuvchanlik metallarga xos bo'ladi.

Etarlicha yuqori temperatura sharoitida panjaraviy issiqlik o'tkazuvchanlik elektron issiqlik o'tkazuvchanlikning 1-2% ni tashkil etadi.

Termik kengayish

Jismni qizdirish davrida uning zarrachalari orasidagi o'rtacha masofa ortadi va jism kengayadi.

$$\alpha = 1 / l \quad dl / dT$$

l - T temperaturasida kristalning uzunligi;

dl -temperaturaning dT ga o'zgarishi natijasida vujudga kelgan termik deformatsiya.

Monokristal ichida turli yo'nalish bo'ylab issiqlik o'tkazuvchanlikning miqdori turlicha bo'ladi. Ularning 3 ta kristall o'qlari bo'yicha qiymatlari kristalning termik kengayishi koeffitsenti deyiladi.

Termik kengayishning koeffitsenti issiqlik sig'imiga proporsional va

$$\alpha \sim C_v$$

YUqori temperatura sharoitida esa temperaturaga deyarli bog'liq emas. Past temperatura sharoitida u temperaturaning pasayishi bilan kichrayadi va absolyut nolga yaqinlasha borgan sari α ga tenglashadi Monoklin singoniyadagi gipsning issiqlik o'tkazuvchanligi:

$$T^{\circ}K-313. \quad \alpha_1 \cdot 10^6 \text{ grad}^{-1} \quad \alpha_2 \cdot 10^6 \text{ grad}^{-1} \quad \alpha_3 \cdot 10^6 \text{ grad}^{-1}$$

1,6

42

29

Trigonal singoniyadagi kaltsiy uchun $T^{\circ}K-313$

-5,6

25

Bunda kristall 2 ta o'q bo'yicha qisiladi, shu sababdan α ning ko'rsatkichlari 2 ta bo'ladi.

Silikat moddalarning magnit xossalari

Xamma moddalar magnit aktivlikka egadir. Magnetizmning elektron nazariyasiga binoan atomning magnit xususiyatlari batamom elektronning magnitlanishi bilan o'lchanadi, chunki atomdagi boshqa zarrachalarning, ya'ni proton va neytronning magnitlanish qobiliyati elektronnikidan uch daraja pastdir.

Kuchlanganligi N , induktivligi - V_0 bo'lgan izotrop magnit maydoniga xajmi- V -bo'lgan moddani kiritamiz. Magnit maydoni ta'sirida modda magnitlanib qolib M magnit momenti vujudga keladi. Ana shu magnit momentning modda xajmiga bo'lgan nisbati **magnitlanganlik** deyiladi.

$$I_m = M / V \quad \text{vb} / \text{m}^2$$

Magnitlanganlik vektor xarakterga ega bo'lib, u maydon kuchlanganligiga paralell va antiparalell bo'lishi mumkin. Magnitlanganlikni maydon induktivligiga bo'lgan nisbati magnit qabul qiluvchanlik deyiladi:

$$\chi = I_m / B_0$$

Uning o'lchov birligi bo'lmaydi.

Bundan tashqari magnit singdiruvchanlik xam bor:

$$\mu = \chi + 1$$

$$\chi = \mu - 1$$

Endi magnit maydoni ta'sirida moddada qanday o'zgarishlar bo'layotganini ko'rsatamiz. Agarda tashqi maydon ta'sirida elektron magnit momenti maydon

kuchlanganligiga qarama-qarshi yo'nalgan bo'lsa, u xolda modda tashqi maydon yo'nalishiga nisbatan teskari yo'nalishda magnitlanib qoladi. Natijada, tashqi maydon ta'siri ostida elektronlarning aylanma xarakati susayadi. Bu xodisa **diamagnit** effekt deyiladi.

Diamagnitlarda $\chi < 1$ dir, xamda u manfiy bo'ladi. U xaroratga xam maydon kuchlanganligiga xam bog'liq bo'lmaydi. Chunki diamagnit effekt faqatgina atom ichidagi elektronlarning xarakati bilan o'lchanadi. Bu xarakatga esa xaroratning ta'siri bo'la olmaydi. Diamagnit effekt elementning tartib nomeriga bog'liqdir. Diamagnit effekt xamma moddalarda namoyon bo'ladi. Masalan, uning miqdori juda kichikdir. SHu sababli u o'zidan katta bo'lgan paramagnitik effekt bilan qoplanib ketmasagina namoyon bo'ladi.

Paramagnetizm

Agarda atom yoki molekula tashqi maydon bo'lmagan sharoitda xam to'liq magnit momentiga ega bo'lib, uning qiymati nuldan farqli bo'lsa, unda bunday atom yoki molekulalar o'zlarini xuddi elementar magnetiklar singari olib boradilar. Bu xolda tashqi maydon ta'siri ostida elementar magnit momentlari tartibli joylashib qolib, tashqi maydon ta'sirida elektronlarning aylanma xarakati tezlashadi. Bu xodisa **paramagnetizm** deb ataladi. Paramagnetiklarda xam $\chi < 1$, lekin u manfiy emas va temperaturaga bog'liqdir. Paramagnetizm xodisasi elektronlar soni toq bo'lgan moddalarda uchraydi, chunki shundagina to'liq magnit momenti nuldan katta bo'lishi mumkin. Diamagnetizm esa elektronlari juft bo'lgan atomlarda namoyon bo'ladi. Landau nazariy hisobiga ko'ra paramagnetik effekt diamagnetik effektdan uch marta katta bo'ladi.

Ferromagnetizm

Dia va paramagnetik effektlar o'z qiymatlari bo'yicha uncha katta bo'lmay faqatgina yuqori aniqlikdagi asboblar yordamida qayd etilishlari mumkin. Ulardan farqli ravishda shunday moddalar mavjudki, ularning magnitlanganligi juda yuqori bo'lib, ular kuchsiz magnit maydoni ta'sirida xam yaxshigiga magnitlanib qoladilar. Bu moddalar **ferromagnetiklar** deb ataladi. Ferromagnetizm suzi lotincha "ferrum" so'zidan olingan bo'lib temirni bildiradi. Chunki bu effekt birinchi bor temirda va uning rudalarida kuzatilgan. Ferromagnetiklarga temir, nikel, kobalt va lantanoid guruxidagi oltita element kiradi. Bular disproziy Dy, gadolinij Gd, gollmiy Ho, tuliy Tm, erbiy Er, terbiy Tb lardir.

Ferromagnetiklarning asosiy xossalari bo'lib quyidagilar hisoblanadi:

1. Ularda χ musbatdir va qiymati bo'yicha oldingilarinikidan ancha kattadir, xamda u maydon kuchlanganligiga xam bog'liq bo'ladi. Magnit singdiruvchanlikning maydon kuchlanganligi bilan bog'lanishini temir misolida ko'rib chiqamiz. N- kichik miqdorda bo'lgan sharoitda μ qiymati asta sekin osha borib, maksimumga etadi. Keyin esa, maydon kuchlanganligining oshishi μ ning kamayishiga olib keladi.

2. Ferromagnetiklarda qoldiq magnitlanish qobilyati bordir, ya'ni ularning magnitlanganligi magnit maydonini olib tashlanganda xam saqlanib qoladi.

3. Ferromagnetiklarda temperatura oshishi bilan ma'lum bir nuqtaga etgach, ferromagnetik xususiyat yo'qoladi va ular paramagnetiklarga aylanib qoladi. Bu temperatura turli ferromagnetiklar uchun turlicha bo'lib, ferromagnetik Kyuri nuqtasi deb ataladi. Bu nuqtada magnitlanganlik nulga tengdir.

Ferromagnetizmning namoyon bo'lish shartlar quyidagilar:

1. Atomda spin momenti kompensatsiya qilinmagan elektronning bo'lishi shart.

2. Kristall panjara parametrining spin momenti kompensatsiya qilinmagan elektroni bor elektron orbitasi diametriga bo'lgan nisbati 1,5 dan katta bo'lishi kerak.

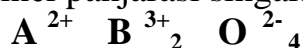
$$d/2R > 1,5$$

Ferritlar

Elektronika va yangi texnikada qo'llaniladigan ba'zi bir moddalarga **ferritlar** deyiladi. Ferritlar bu kuydirilgan magnitlanuvchi keramika moddalari bo'lib, ularning kimyoviy formulasi quyidagicha:



Ularning kristall panjarasi shpinel panjarasi singari bo'ladi.



Ferritlar o'z elektr xususiyatlari bo'yicha yarim o'tkazgichlar bo'lib, ularning solishtirma elektr qarshiligi 10^{-2} dan 10^{11} om.sm gacha bo'ladi. Quyidagi elementlarning ferritlari ma'lum: Zn, Cd, Ga, Sc, Ni, Ti, Cr, Ba, Pb, Co va boshqalar. Masalan: $\text{VaO Fe}_2\text{O}_3$ dan $\text{VaO } 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ gacha

Ferritlar radio va elektrotexnikaning istiqbolli materiallariga kiradilar. Ularning asosiy kamchiligi mexanik ishlovga xamda temperaturaning o'zgarishiga chidamli emasliklaridir.

Tayanch so'z va iboralar, ularning izohi

Fonon- kristall panjaraning xayajonlangan normal tebranishi bir energiya satxidan yaqin joyda joylashgan ikkinchi energiya satxiga o'tish jarayonida yutilgan yoki chiqarilgan energiyaning maksimal qiymati.

Nol xarakat xolati- zarrachaning diskret xarakterga ega bo'lmagan xarakat xolati.

Debay temperaturasi- yangi normal tebrapnislarning tug'ilishini chegaralovchi temperatura.

Panjaraviy issiqlik o'tkazuvchanlik- panjara tugunlarining tebranish orqali issiqlik tashilishi bilan kechadigan issiqlik o'tkazuvchanlik.

Elektron issiqlik o'tkazuvchanlik- issiqlikning tashilishida jamoalashgan elektronlar xam ishtirok etgan xolatdagi issiqlik o'tkazuvchanlik.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Fononlarning tabiati qanday?

2. Issiqlik sig'imi bilan temperatura orasidagi bog'lanish xaqida Debay qonuni nimani ifodalaydi?
3. Dyulong va Pti qonunlarida nima haqida so'z yuritiladi?
4. Issiqlik o'tkazuvchanlik koeffitsienti deb nimaga aytiladi?
5. Issiqlik o'tkazuvchanlik bilan temperatura orasidagi bog'lanish xaqida Debay qonuni nimani ifodalaydi?
6. Termik kengayish deganda nimani tushuniladi?
7. Diamagnetik, paramagnetik va ferromagnetik effektlarning mohiyati nimadan iborat?
8. Ferritlar deganda qanday moddalar tushuniladi?

9 – MA’RUZA
MAVZU: NOORGANIK MODDALARNING
MEXANIK XUSUSIYATLARI.

REJA:

1. Nazariy mustaxkamlik. Materiallarning real mustaxkamligi.
2. Qattiq moddalardagi kuchlanganlikni yig’uvchi konsentratlar. Qattiq moddalarni buzilish mexanizmi va uning bosqichlari.
3. Mikrokuchlanganliklarni va yoriqlarning xosil bo’lishi sabablari.
4. Materiallarni mustaxkamlashning asosiy printsiplari.

Qattiq moddalarning eng muxim xossalaridan biri ularning mexanik xossalaridir. Bunga ularning mustaxkamligi, qattiqligi, qovushqoqligi va ish jarayonidagi chidamliligi kiradi. Agarda qattiq moddaga tashqaridan biror kuch ta’sir etsak, unda bu kuch natijasida moddaning o’lchamlari va shakli o’zgaradi. Bunda qattiq moddada mexanik deformatsiya vujudga keladi. Uni biz moddaning o’lchamlarini kuch qo’yilguncha, kuch ta’sir qilayotgan paytda, xamda olib tashlangan paytda o’lchash asosida aniqlashimiz mumkin.

Umumiy xolda mexanik deformatsiyani cho’zish, siqish, sudrash va toblash kuchlari natijasida vujudga keladi. Deformatsiya deformatsiyalanish darajasi bilan o’lchanishi mumkin:

$$\lambda = l - l_0 / l_0 \cdot 100$$

$$\lambda = S - S_0 / S_0 \cdot 100$$

λ - deformatsiya darajasi.

l_0 va l - moddaning boshlang’ich va keyingi uzunligi.

S_0 - S - moddaning boshlang’ich va keyingi ko’ndalang kesimi yuzasi.

Taranglik deformatsiyasi

Kristallga tashqi cho’zuvchi kuch ta’sir qilsak unda atomlarning muvozanat xolati yo’qolib ular orasidagi masofa kattalashadi. Bu esa atomlarning muvozanat xolatiga munosib bo’lgan itarilish va tortishish kuchlari orasidagi tenglikni buzadi va modda ichida ichki kuchlanishlarni paydo qiladi. Ichki kuchlanishlar jism atomlarini avvalgi o’z xolatiga qaytarishga xarakat qiladi. Ana shu ichki kuchlarning kesim yuzasi birligiga to’g’ri kelgan miqdori ichki kuchlanish deb ataladi. Agarda tashqi kuch ma’lum bir chegaradan o’tib ketmasa atomlarining surilishi va xosil bo’lgan deformatsiya qaytarma xarakterga ega bo’ladi. Ana shunday deformatsiya turi tarang deformatsiya deyiladi.

Tarang deformatsiya ro’y berganda tashqaridan berilayotgan kuch olib tashlansa jism yana o’z xoliga keladi. Tarang deformatsiyaning kattaligi va xarakterini aniqlash uchun moddaning tashqi shaklini tarang deformatsiya ro’y berayotgan paytda o’lchash bilan aniqlash mumkin. Tarang deformatsiyaning energiyasini esa tashqaridan berilayotgan kuch orqali bajarilgan ishni topish bilan aniqlanadi.

Mo’rt va plastik deformatsiya

Agarda moddaga berilayotgan kuchning kattaligi tarang deformatsiya kuchidan oshib ketsa u xolda 2 turli xodisa roy berishi mumkin:

1. Modda mo'rt sinishi.

2. Plastik deformatsiyaga uchrashi mumkin.

Modda mo'rt singanda kristall qaytadan o'z xoliga kela olmaydigan ikkita va undan ortiq bo'laklarga bo'linib ketadi.

Mo'rt sinish turli kristallarda ularning o'ziga xos bo'lgan ma'lum tekisliklar bo'yicha sinadi. Bu tekisliklar **ulanish tekisliklari** deb ataladi. Ularda atomlarning bog'lanish kuchlari eng kam bo'lganligi sababli kristallning buzilishiga aynan shu tekisliklar eng kam qarshilik ko'rsatadi. Xar bir kristallning o'ziga xos ulanish tekisligi mavjuddir.

Amorf moddalar mo'rt singanda yoki shisha mo'rt singanda qing'ir-qiyshiq yuzali siniq chiziqlari xosil bo'ladi, chunki amorf moddalarda ulanish tekisliklari bo'lmaydi. SHu qatori ba'zi bir kristall moddalarda xam ulanish tekisliklari bo'lmasliklari mumkin.

Masalan: kvarts α - SiO_2 va α - Al_2O_3 korund kristallarini olib ko'rsak, ulardagi atomlar orasidagi bog'lar fazoviy panjarada barobar taqsimlangan. SHu sababali ulanish tekisligi yo'qdir va sinish qing'ir-qiyshiq yuzali chiziqlarning xosil bo'lishi bilan boradi.

Zanjir strukturali kristallarda esa ulanish tekisliklari zanjir o'qlariga paralleldir. Bunga **amfibol** va **perokin** gruppasidagi kristallar misol bo'la oladi.

Qavat-qavat strukturali kristallarda esa ulanish tekisliklari parallel bo'ladi. Bunga monoklin $\text{CaCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ strukturali gips misol bo'ladi.

Plastik deformatsiya

Ko'pgina moddalarda mo'rt sinish xosil bo'lgungacha bo'lgan davrda moddaning shakli o'zgarishi, ya'ni butunligi saqlanib qolgan xolda moddaning oqishi ro'y beradi. Bunday deformatsiya **plastik** deformatsiya deyiladi.

Plastik moddalarga asosan metallar va ularning qotishmalari kiradi. Plastik deformatsiya paytida moddaning shakli va xossalari o'zgarib ketishi mumkin, lekin u qanchalik katta bo'lmasin moddaning kristall xolati va struktura turi o'zgarishsiz qoladi. Plastik deformatsiyani o'rganish katta amaliy ahamiyatga egadir. Plastik deformatsiya kuchini kattalashtira borsak, oxirida moddaning sinishiga olib keladi. Agarda biror jismni cho'za boshlasak uning ko'ndalang kesim yuzasi borgan sari kichraya borib, unda yuqori darajadagi torlanish maydoni xosil bo'ladi. Bu maydon bo'yin deb ataladi.

Amalda plastik va mo'rt jismlar orasida aniq bir chegara mavjud bo'lmaydi. Bir moddaning o'zi tajriba sharoitiga qarab xam plastik, xam mo'rt bo'lishi mumkin. Bunga ko'pgina tashqi faktorlar ta'sir ko'rsatadi. Ana shu faktorlarning eng asoschisi bo'lib birinchi temperatura, ikkinchi deformatsiyalanish tezligi, uchinchi kuchlanganlik xolatining turi va to'rtinchi tashki muxit ta'sir ko'rsatadi.

Temperaturaning ta'siri

Temperatura oshishi bilan odatda plastik deformatsiya oshadi. Bu xodisa metallarni bosim ostida yuqori temperaturada ishlash uchun qo'llaniladi. Temperaturaning pasayishi esa mo'rt sinishni ko'paytiradi. Bu xodisadan plastikligi

juda yuqori bo'lgan moddalardan rentgenografik usul bilan poroshoklar tayyorlashda foydalaniladi. Bundan tashqari plastiklikni juda past temperaturada saqlab qolish vazifasi xam tekshirilishi kerak. Masalan, sovuqqa chidamlilikni, kauchuk, plastmassalar ishlab chiqarish buyicha.

Deformatsiyalash tezligi

Ma'lumki, tezlik oshirilsa modda mo'rt sinib ketadi. Asta-sekin berilgan kuchlanish plastik deformatsiyani namoyon bo'lishiga olib keladi.

Kuchlanganlik xolati omili

Bu faktorning ta'sirini marmar asosida ko'rish mumkin. Marmar chiziqli kuchlanganlik ta'sirida, ya'ni siqilish va cho'zilishda mo'rt modda sifatida namoyon bo'ladi. Lekin uni xajmiy kuchlanganlik xolatida deformatsiyaga uchratsak, ya'ni surish asosida deformatsiyalasak unda ma'lum darajada plastik vujudga keladi.

Tashqi muxit ta'siri

Ba'zi bir moddalar xavoda mo'rt bo'lsa, suvda ma'lum darajada plastikroq bo'ladi.

Plastik deformatsiya asosan jismda bir bo'lak qismni ikkinchi qismga nisbatan suruvchi, lekin atomlar orasidagi kuchni o'zgartirmovchi sirpanish kuchlanganligi asosida ro'y beradi. Buning natijasida kristall modda oqadi. Bunday deformatsiyani sirpanish deb xam ataladi. Sirpanish xam kristallarda ma'lum bir tekisliklar va yo'nalishlar bo'yicha boradi. Ana shu tekisliklar orasidagi masofa katta bo'lib, bog'lanish kuchlari pastdir (kichikdir). SHu sababdan sirpanish ularda oson ro'y beradi. Ko'pgina tajribalarning ko'rsatishicha kristallarda surilish yoki sirpanish ma'lum bir vaqt etib kelganda, ya'ni sirpanish kuchlanganligi kritik nuqtaga etgan paytda ro'y beradi. Ana shu miqdor kritik sirpanish kuchlanganligi deb ataladi.

τ_{kr} - moddani avvaldan deformatsiyaga uchratib olishga juda katta bog'lik bo'ladi, ya'ni agarda moddani avvaldan deformatsiyalantirib olinsa sirpanish kuchlanganligi oshib ketadi. Bu xodisani moddani mustaxkamlash xodisasi deb ataladi. Masalan: Mg monokristalini olib uni avvaldan 350 % miqdorda deformatsiyaga uchratsak, τ_{kr} 25 barobar oshadi.

Nazariy va real mustaxkamlik

Sturkturasi buzilmagan kristall moddaning panjarasida atom tekisliklari va ularni tashkil qiluvchi atomlar muvozanat xolatda joylashgan bo'ladi. Atomlar orasidagi tortishish va itarilish kuchlari bir-biriga teng bo'lib bir-birini muvozanatlaydi. Agarda shunday moddaga tashqaridan biror ta'sir kuchi ko'rsatsak, bu kuch natijasida atomlarning muvozanat xolati yo'qoladi va bir atom tekisligi ikkinchisiga nisbatan suriladi. Buning natijasida moddada urunma kuchlanganlik τ vujudga kelib, u atomlarni o'z muvozanat xolatiga qaytarishga intiladi. (32-rasm). Ana shu hosil bo'lgan urunma kuchlanganlikning maksimal qiymati moddaning nazariy mustaxkamligi deyiladi.

Moddalarning amaldagi, ya'ni texnikada namoyon etgan mustaxkamligi esa real mustaxkamlik yoki texnik mustaxkamlik deb ataladi. Ana shu ikkita mustaxkamlikni

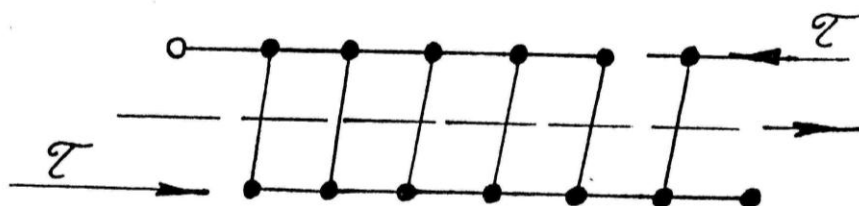
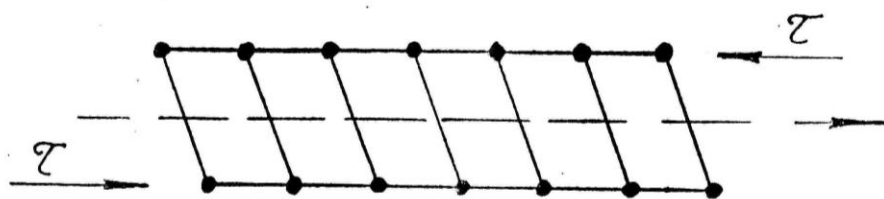
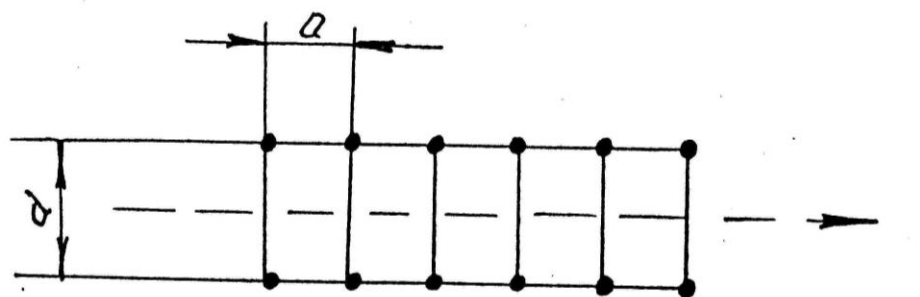
solishtirish shuni ko'rsatadiki, nazariy mustaxkamlikning miqdori real mustaxkamlikdan 3-4 daraja katta bo'ladi. Bunga sabab kristallarning amalda sinishi yoki buzilishi yuqoridagi tasvirlangandek, birdanigina atom tekisliklarini bir-biriga nisbatan cho'rt kesilishi natijasida emas, balki boshqacharoq mexanizmida borishidir. Amalda kristall buzilganda xar bir momentda faqatgina bir nechta atomlar orasidagi bog'lar uzilib, bu jarayon sekin-sekin xamma bog'lar uzilib bo'lguncha davom etadi, ya'ni buzilish dislokatsion nazariya bo'yicha boradi. Bu nazariya bo'yicha kristalldagi sirpanish yoki buzilish uning defekti va nuqsoni bor joydan boshlanib sirpanish tekisligi bo'yicha, asta-sekin boshqa erga tarqala boradi. YA'ni xar bir momentda ma'lum bir kichik miqdordagi atomlar gruppasida buzilish ro'y berib, sekin sekin tarqaladi. YAna shunday usulda surilish yoki sirpanish tabiatda uchrab turadi. Masalan dislokatsiya mexanizmi bo'yicha molyuskalar, qurtlar chuvalchanglar va ilonlar xarakat qiladi.

Griffits nazariyasi

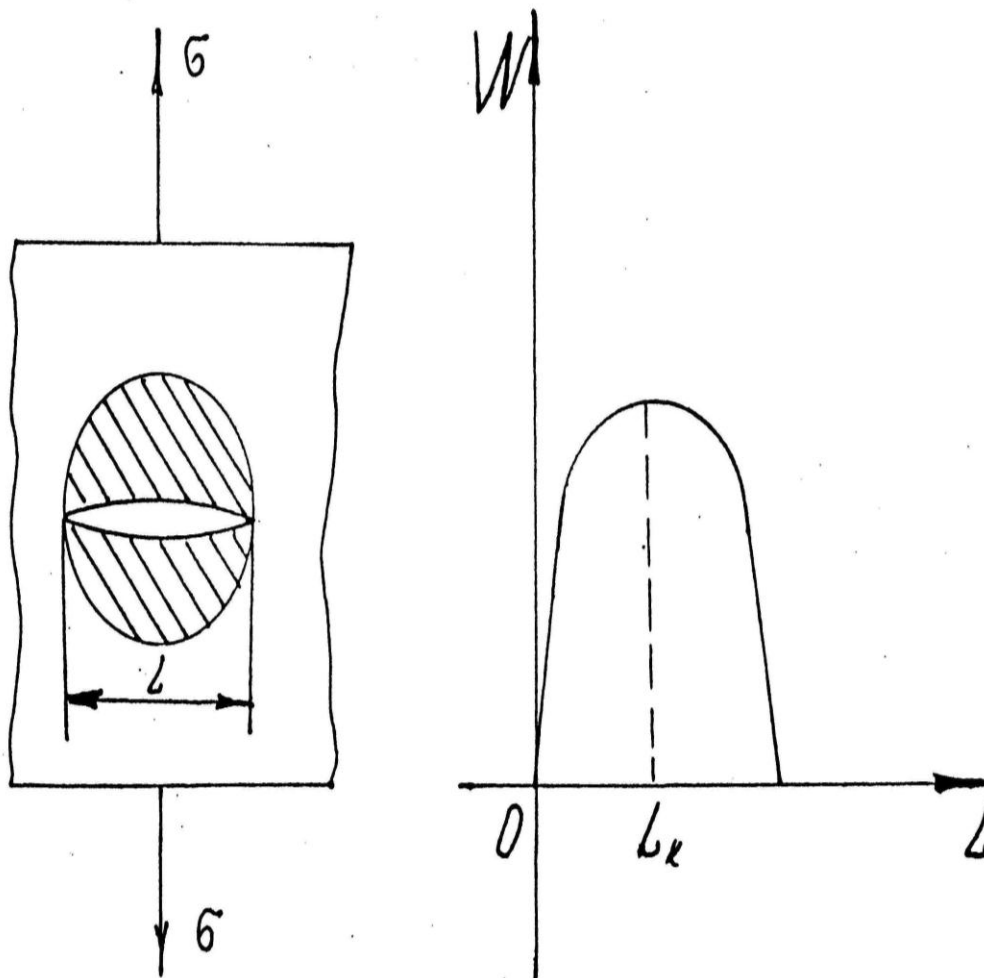
Xozirgi zamonda qattiq moddalarning nazariy va real mustaxkamligi o'rtasidagi ancha katta farq moddalar ichida mavjud bo'lgan turli xil nuqsonlar, jumladan mikroyoriqlarning bo'lishidir, deb tushuntiriladi. Birinchi bor bunday ta'limot ingliz fizigi Griffits tomonidan bayon etilgan. Griffits real mustaxkamlikni aniqlash formulasini ishlab chiqqan edi. YUpqa plastinka shaklidagi namunani olib unga cho'zuvchan tashqi kuch ta'sir ettiramiz.

Tashqaridan berilgan kuch natijasida moddaning ichki qismida ko'ndalang mikroyoriq hosil bo'ladi. Bu yoriqning uzunligini l deb belgilab olamiz (33-rasm).

Mikroyoriqning hosil bo'lishi namuna ichida ozod yuzani hosil qiladi. Buning natijasida namunaning ichki energiyasi oshadi. Ikkinchi tomondan yoriqning paydo bo'lishi natijasida namuna ma'lum bir xajmda tarang kuchlanishdan ozod bo'ladi, ya'ni uning taranglik energiyasi kamayadi, toki mikroyoriqning uzunligi kritik uzunlikdan l_{kr} dan kichik bo'lgungacha davrda yoriqning o'sishi namunaning energiyasini



32-rasm. Tashqi ta'sir kuchi ostida moddadan urinma kuchlanaganlikning vujudga kelishi.



33-rasm. Qattiq jismda mikroyoriqlarning vujudga kelish sxemasi. ko'payishiga olib keladi. Yoriqning uzunligi kritik miqdorga etgandan boshlab uning kattalashishi energiyaning kamayishiga olib keladi. SHuning uchun bu kattalashish yoki o'sish o'z-o'zidan boradi va moddaning buzilishiga olib keladi. Tarkibida mikroyorig'i bo'lgan qattiq moddalarning real mustaxkamligi Griffits ifodasi yordamida aniqlanadi:

$$G_p = 2aE / l$$

G_p - real mustaxkamlik;
 a - ozod yuza energiyasi, J/m^2
 E - taranglik moduli, Pa
 l - yoriqning uzunligi, m

Demak, qattiq moddalarning nazariy mustaxkamligi, real mustaxkamlik miqdorigacha kamayishi uchun uning ichida uzunligi bir necha mikronga teng bo'lgan yoriq hosil bo'lishi shartdir.

Qattiq moddalarning vaqt bo'yicha mustaxkamligi

Qattiq moddalarning buzilish jarayonida uning sinishiga olib keluvchi boshlang'ich bosqichlari muxim ahamiyatga egadir. Ana shu boshlang'ich bosqich davrida modda ichida yoriqlarning vujudga kelishi va o'sishi va nixoyatda kritik miqdorgacha etishi kuzatiladi. Ana shu jarayon turli qattiq moddalar uchun va turli

sharoitlarda tez va sekin borib, o'zining yakunlanishi uchun ma'lum bir vaqtni talab qiladi. Qattiq moddaga tashqaridan kuch ta'sir qila boshlagan momentdan boshlab uning buzilishigacha ketgan vaqt bo'yicha mustaxkamlik yoki chidamlilik deb ataladi. Vaqt bo'yicha mustaxkamlikni birinchi bor o'z tajribalarida Jurkov va Bartenevlar o'rganishgan.

Vaqt bo'yicha mustaxkamlikning fizik mohiyati quyidagicha tushun-tiriladi. Xar qanday qattiq moddalarning atomlari doimo tebranma xarakatda bo'ladilar. Ularning tebranish davrlari 10^{-12} - 10^{-13} s ga teng.

Tebranish jarayonida issiqlik fluktuatsiyasi natijasida vaqti - vaqti bilan kimyoviy bog'larning uzilishi ro'y beradi. Ana shu bog'larning uzilish extimolligi temperaturaga va aktivlanish to'sig'ining balandligiga bog'liq bo'ladi. Temperaturaning oshishi va aktivlanish to'sig'ining kamayishi bog'larning uzilish extimolligini oshiradi.

Agarda qattiq moddaga tashqaridan ta'sir kuchi ko'rsatsak, bu kuch aktivlanish to'sig'ining balandligini kamaytiradi va bog'larning uzilish extimolligini oshiradi. Natijada xajm birligida joylashgan uzilgan bog'larning soni oshib boradi. Bu esa uzilgan bog'lardan tashkil topgan submikroskopik maydonchalarni hosil qiladi. Ularning bir-biriga qo'shilishi esa mikroyoriqlarni vujudga keltiradi. So'ngra mikroyoriqlarning o'sishi kuzatilib, bu qattiq moddaning buzilishiga olib keladi. Tashqaridan berilayotgan kuch qancha katta bo'lsa aktivlanish to'sig'i shuncha ko'p kamayadi va shuncha ko'p miqdorda uzilgan bog'lar hosil bo'lib, jismning buzilishiga shunchalik kam vaqt talab etiladi, ya'ni jismning vaqt bo'yicha mustaxkamligi shuncha kichkina bo'ladi.

Qattiq moddalarni mustaxkamlashning asosiy printsiplari

Xozirgi zamon ilm va fani qattiq moddalarning mustaxkamligi bo'yicha, ularning yuqori temperaturaga chidamliligi bo'yicha va ana shu temperaturalarda mustaxkamliklarni saqlashlari bo'yicha juda katta talab qo'ydi. Xar bir qattiq moddaning buzilishiga olib keluvchi eng asosiy sabab bu shu modda ichida kuchlanishning paydo bo'lishidir. Kristall moddalarda dislokatsiyalarning bo'lishi va ularning sirpanish tekisliklari bo'yicha surilishi kuchlanishini paydo qiladi. Lekin xarakatlanayotgan dislokatsiya o'zining yo'lida ma'lum bir to'siqqa uchrasa, ya'ni yot atomlarga, donalarning qirrasiga va sirpanish tekisliklarining kesilish chiziqlariga uchrab qolsa, dislokatsiya tormozlanadi. YA'ni uning xarakatiga chek quyiladi. Buning natijasida modda ma'lum miqdorda mustaxkamlanishi mumkin. Bundan tashqari dislokatsiya yig'ilib qolgan joylarning boshida kuchlanishlar vujudga kelib, ular keyinchalik yoriqlarning hosil bo'lishiga olib keladi. Demak, qattiq moddalarda kuchlanishlarni bartaraf etish uchun ya'ni ularning mustaxkamligini oshirish uchun quyidagi vazifalarni bajarish zarur:

1. Dislokatsiyalarni paydo qilishni qiyinlashtirish;
2. Mikroyoriqlarni vujudga kelishini va o'sishini tormozlash yoki cheklash.

YUqoridagi vazifalar 2 ta usulda xal etilishi mumkin:

1-usul. Bu usul bo'yicha tarkibida ichki kuchlanishlarni bo'lmagan dislokatsiyalardan va boshqa defektlardan xalos bo'lgan kristallarni ishlab chiqiladi. Ularda defektlarning bo'lmasligi natijasida ichki kuchlanishlar tug'ilishi uchun

manba bo'lmaydi. Bu usulda olingan kristallar ipsimon kristallar deyiladi. Bunday kristallarning uzunligi 2 - 10 mm bo'lib, qalinligi esa 0,05 - 5 mikrongachadir. Ular ma'lum bir temperatura va gaz sharoitlarida o'stiriladi. Bunday kristallar o'ta yuqori mexanik mustaxkamlikka egadir. Ularning real mustaxkamligi nazariy mustaxkamligiga yaqin bo'ladi. Misol uchun temir insimon kristallarning mustaxkamligi:

$$(\text{Fe}) \quad 1,3 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$$

$$(\text{Sa}) \quad 3,0 \cdot 10^9 \text{ Pa}$$

$$(\text{Zn}) \quad 2,3 \cdot 10^9 \text{ Pa}$$

Ana shu mustaxkamlik oddiy elementlarning ya'ni temir, kaltsiy va ruxnikidan 2 daraja kattadir.

Ipsimon kristallarning o'ta yuqori mustaxkamligi ularning ideal, juda to'g'ri ichki strukturasi natijasida vujudga keladi. Bunday kristalllar tarkibida turli xil defektlar, ayniqsa dislokatsiyalar bo'lmaydi. Ularning tozaligi juda yuqoridir. YUzasi juda tekis bo'lib, g'adir-budirliklardan xalidir. Ana shunday kristallardan dislokatsiyalarning bo'lmasligi sababli sirpanish tekisliklari bo'yicha surilish dislokatsion nazariyaga ko'ra emas, balki cho'rt uzilish printsipli asosida boradi.

SHu sababli, ularning real mustaxkamligi nazariy mustaxkamligiga bog'liqdir. Bunday kristallarning yuqori darajadagi taranglik deformatsiyasi ularda oson xarakatlanuvchi dislokatsiyalarning bo'lmasidan kelib chikadi.

2-usul. Birinchi usulga qarama-qarshi bo'lib, u kristall strukturani maksimal ravishda buzishdan yoki chetga chiqarishdan iboratdir. Strukturani buzish, ya'ni uni chetlantirish unga xar xil begona, yot atomlar kiritish, dispers fazalarni ajratib chiqarish yoki kuchli plastik deformatsiyaga uchratish natijasida bajariladi. Ana shunday sun'iy strukturaning buzilishi unda mavjud bo'lgan dislokatsiyalarni surilishiga va yoriqlarni vujudga kelishiga to'sqinlik qiladi. Buning natijasida mineral ma'lum miqdorda mustaxkamlanadi. Bunday usulda mustaxkamlangan qattiq moddaning mustaxkamligi $4 \cdot 10^9$ Pa atrofida bo'ladi. Masalan: shu usul natijasida hozirgi zamon aviatsiya dvigatelining 1 ot kuchiga to'g'ri kelgan og'irligi 1 kg ni tashkil etadi. Asr boshida esa xali bu usul qo'llanmagan sharoitda 1 ot kuchiga to'g'ri kelgan dvigatelning og'irligi 250 kg ni tashkil qilgan edi.

Kristall moddalarga o'xshash shishasimon moddalarning xam mustaxkamligini oshiriladi. SHishaning mustaxkamligi asosan uning strukturasi va defektlarining mavjudligi, xamda shisha yuzasining xolati bilan o'lchanadi. SHishani ftorid kislotasi bilan ishlansa undagi nuqtaviy defektlar yo'qolib fazasi tekislanadi. Buning natijasida uning mustaxkamligi 3 - 10 barobar oshadi.

SHishaning strukturasi mikrokrystallash jarayoni asosida shakllantirilsa mustaxkamligi yuqori bo'lgan shishakristall moddalar ya'ni sitallar olinadi. SHisha xavoda sovutilganda, undagi ichki kuchlanishlar barobar taqsimlanmaydi, buning natijasida uning mustaxkamligi juda kam bo'ladi. Mustaxkamlikni oshirish maqsadida shishani ancha yuqori temperaturada qaytadan ishlanadi (ikkinchi marta), bu jarayon qayta kuydirish (otjig) deyiladi. SHishaning mustaxkamligini yana chiniqtirish usulida, ya'ni juda katta tezlikda sovitish usulida xam oshirish mumkin.

Tayanch so'z va iboralar, ularning izoxi

Ulanish tekisliklari- kristallarning atomlari bog'lanish kuchlari eng kam bo'lgan tekisliklari.

Bo'yin- qattiq jismni asta-sekinlik bilan cho'zish jarayonida vujudga keladigan yuqori darajadagi torlanish maydoni.

Sirpanish- jismning bir bo'lak qismini ikkinchi qismiga nisbatan atomlar orasidagi kuchni o'zgartirmagan xolda surishdir.

Urunma kuchlanganlik- modda deformatsiyaga uchraganda atomlarini o'z muvozanat Xolatiga qaytarishga intiluvchi kuch.

Mikroyoriqlar- qattiq modda atomlari orasidagi bog'lanish kuchlarining uzilishi natijasida vujudga kelgan submikroskopik maydonchalarning bir-biriga qo'shilishi oqibatida vujudga kelgan yoriqlar.

Mavzu bo'yicha nazorat savollari

1. Qattiq moddalarda qanday deformatsiya turlari sodir bo'ladi?
2. Taranglik deformatsiyasi deb nimaga aytiladi?
3. Plastik deformatsiya va mo'rt sinishning mohiyati nimadan iborat?
4. Plastik deformatsiya va mo'rt sinishga ta'sir ko'rsatuvchi omillar.
5. Nazariy va real mustahkamlik nimani anglatadi?
6. Griffites nazariyasida nima haqida so'z yuritiladi?
7. Qattiq moddalarning vaqt bo'yicha mustahkamligi nimani bildiradi?
8. Qattiq moddalarni mustahkamlashning qanday usullari mavjud?

ANNOTATSIYA.

Ushbu «Noorganik moddalar fizik kimyosi » fani buyicha ma'ruzalar to'plami bir qismdan iborat bulib, dotsent Saparbaeva N.K. tomonidan tuzilgan va yozilgandir.

Ushbu ma'ruza matni O'zbekiston Respublikasi Oliy va O'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan tasdiqlagan «Kimyoviy texnologiyalar» yo'nalishi bo'yicha o'quv rejasi asosida tayyorlanadigan bakalavriantlar uchun mo'ljallangan bo'lib, unda umumta'lim va umumkasbiy miqyosidagi ilmiy masalalarni uz ichiga olib, ularni o'rganishdan asosiy maqsad bo'lajak mutaxassislarga keramika va o'tga chidamli materiallar, chinni-fayans, shisha va sitall texnologiyasi va boshqa masalari haqida bayon etilgandir. SHuni ta'kidlash lozimki, ushbu matnda silikatlar ishtirokidagi tizimlardagi fazalar muvozanati qonunlarini, silikatlarning oddiy va yuqori temperatura sharoitidagi tuzilishi va xususiyatlarini, silikatlarning kristall, shishasimon va suyuq xolatini, silikatlarning termokimyosi va termodinamikasini, silikat suspenziyalarini struktura va mexanik xususiyatlarini, silikatlar va oksidlarda qattiq xolat sharoitida boradigan reaksiyalarni, silikatlarni pishish jarayonini va boshqa muxim jarayonlarni va ular bilan birga kechadigan qonuniyatlarni bayon etishda birinchilardan bo'lib qadam qo'yishga xarakat qilinadi. Ma'ruza soati - 18 soat bo'lib, har bir ma'ruza matni 2 soatga muljallangandir.

Ushbu matnni yaxshilashga qaratilgan barcha fikr va mulohazalar mamnuniyat bilan qabul qilinadi.

Darslik va o`quv qo`llanmalar ro`yxati

ASOSIY

1. Алимжанова Ж. И., Исматов А.А. Силикат ва қийин эрийдиган ноорганик моддалар физик кимёси “Ўқитувчи”, Тошкент, 2009 йил
2. Рустамов Х.Р., Хасанов Б.Х. Физикавий кимёдан масалалар тўплами “Ўқитувчи”, Тошкент, 2009 йил
3. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. –М., Высшая школа, 1966. –462 с.
4. Физическая химия силикатов /Под ред.А.А.Пащенко.-Киев: Высшая школа, 1986. –368 с.
5. Горшков В.С., Савелев В.Г., Федеров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений.-М.:Высшая школа, 1988.-400 с.
6. Таджиев Ф.Х. Кремний и физическая химия силикатов.-Ташкент:ТашХТИ, 1982. -83 с.
7. Епифанов Г.И. Физика твердого тела.-М.:Высшая школа,1977. -288 с
8. Саркисов П.Ж. Направления кристаллизации стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. М., 1997.
9. Позин М.Е., Зинок Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии, Ленинград, Химия,1985, 376с.
10. Рустамов Х.Р. Физик кимё. Тошкент, Ўзбекистон, 2000, 350 б.

QO`SHIMCHA

1. Бабушкин В.И., Матвеев Г.Н., Мчедлов-петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: стройиздат,1972, -351 с.
2. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: наука, 1971, 400 с.
3. Будников П.П., Ганстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ.-м.: строй издат, 1971, 488 с.
4. Алимжонова Ж.И. Силикат ва қийин эрийдиган нометалл материаллар физик кимёси фанидан маърузалар матни. Тошкент, 1999, 147 б.