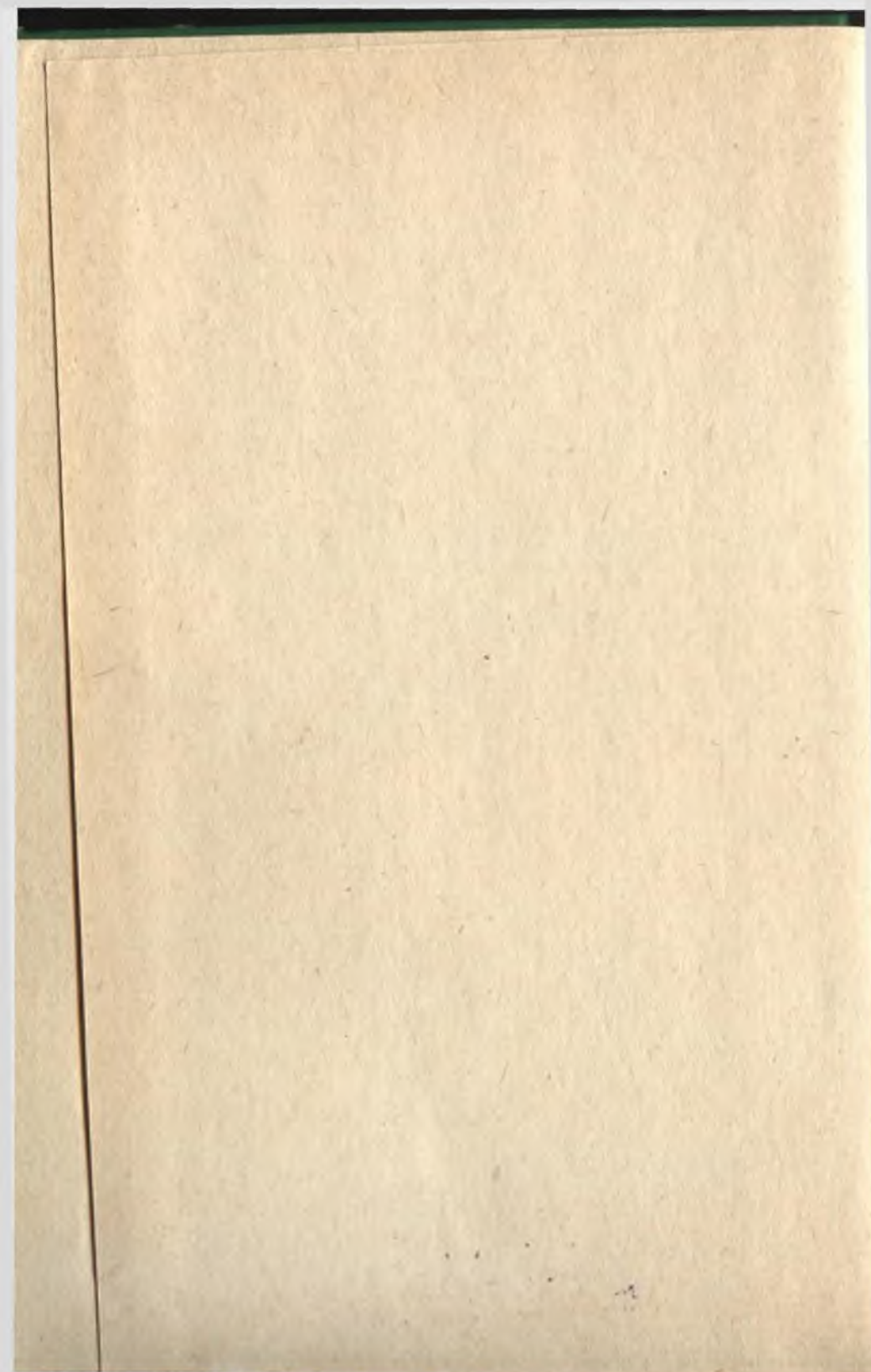


К.С.АХМЕДОВ, Ҳ.Р.РАҲИМОВ

КОЛЛОИД ХИМИЯ





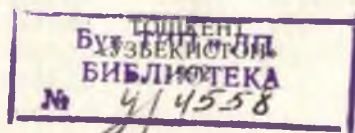
541
А-98

К. С. АХМЕДОВ, Ҳ. Р. РАҲИМОВ

КОЛЛОИД ХИМИЯ

II наشري

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус
таълим вазирлиги олий ўқув
юртларининг химия ихтисослигига
ўқийдиган талабалари
учун дарслик сифатида
тавсия этган



СЎЗ БОШИ

Коллоид химия курси — дисперс (майдаланган) системалар ва сирт каватда содир бўладиган ходисаларнинг физик-химиясига оид курс бўлиб, талабаларни моддаларнинг дисперс ҳолатлари ва сирт каватларнинг ўзига хос хусусиятлари ҳақидаги таълимот билан таништиради; уларнинг кўз ўнгида дисперс системалар ҳақидаги тушунча ва тасаввурлар физик-химиявий фанларнинг улкан ва мустақил соҳаси эканлиги намоён бўлади.

Ҳозирги замон коллоид химиясининг асосий муаммоси бир томондан дисперс фазаларнинг қандай пайдо бўлганлиги, уларнинг барқарорлиги ва бошқа хоссалари бўлса, иккинчи томондан, ўз табиати билан бир-биридан фарқ қилувчи фазалараро сирт чегараларда содир бўладиган механик ва электр хоссаларга эга бўлган сиртларда гетероген структураларнинг ривожланиш масаласидан иборат. Дисперс системалар ва сирт ходисалар ҳақидаги таълимот техникада (саноат, қишлоқ хўжалиги, табиатни қўриқлаш, сувларни тозалаш ва бошқа соҳаларда), геология, тупроқшунослик, шунингдек биология ҳамда медицина, фармацевтикада алоҳида аҳамият касб этади. Хилма-хил чегара сиртга эга бўлган мураккаб коллоид системалар (биоколлоидлар, биомембраналар) тирик организмларда содир бўладиган жараёнлар учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга.

Коллоид химия замонавий техниканинг қурилиш ва конструкцион материаллари (бетон қотишма, керамика, шиша, резина, пластика, сурков мой ва бошқалар) ишлаб чиқаришда ҳам катта ўрин тутди.

Ушбу дарслик олий ўқув юртларицинг химия факультетлари учун мўлжалланган программага мувофиқ, авторларнинг Тошкент Давлат дорилфунуни ва Тошкент Политехника институтида кўп йиллар давомида ўқиган лекциялари асосида ёзилди. Дарсликда коллоид химия курсига тегишли барча асосий назарий материаллар билан бир каторда Ўзбекистонда коллоид химиянинг ривожланиши, коллоид химия соҳасида ўзбекистонлик олимларнинг эришган ютуқлари ҳам ёритиб берилган. Шунингдек,

дисперс системаларнинг реология асослари ҳам бошқа китоблардагига караганда анча тўлиқ баён этилди.

Китобнинг иккинчи нашрига деярли кам ўзгартиш киритилди. Фақат баъзи ўринлардагина у қадар катта бўлмаган тузатишлар амалга оширилди. Чунончи, каллийар босим, унинг келиб чиқиш сабаблари баён этилди; электролитларнинг коагуляциясини амалга оширишига оид Б. Дерягин ва Л. Ландау формуласи киритилди; Б. Дерягиннинг кенгайтирувчи босим тушунчасига бирмунча аниқ изоҳ берилди.

Ўтилган материални талабалар яхши ўзлаштиришини таъминлаш, назарий коллоквиумларга тайёрланишда уларга ёрдам бериш ва малакаларини ошириш мақсадида ҳар қайси бобнинг охирида ўтилган темаларга оид бир неча савол ва масалалар келтирилди.

Дарслик ҳақида юборилган таклиф ва мулоҳазаларни авторлар бажону дил қабул қилиб, уларнинг муаллифларига олдиндан ташаккур билдирадилар.

1-6 о б. МОДДАНИНГ КОЛЛОИД ҲОЛАТИ ВА КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ ОЛИНИШИ

1-§. КИРИШ. КОЛЛОИД ХИМИЯНИНГ РИВОЖЛАНИШ ТАРИХИ

Коллоид химия — мустақил фан бўлиб, бир қатор хусусиятлари жиҳатидан бир-бирига ўхшаш турли-туман системаларни текширади. Коллоид химияни дисперс системалар ва сирт ҳодисаларнинг физик-химияси деб қараш мумкин. Қисқаси, **коллоид химия — сирт ҳодиса, дисперс система ва уларнинг физик, химиявий ҳамда механик хоссалари ҳақидаги фандир.** Коллоид химияда текшириладиган объектлар проф. Н. П. Песков томонидан 1930 йилларда таърифланган икки белги билан характерланади. Улардан бири *дисперслик* ва иккинчиси *гетерогенликдир*.

Бирор модданинг майда заррачалари бошқа модда ичида тарқалишидан ҳосил бўлган система дисперс система дейилади (дисперс сўзи латинча *dispergere*, яъни тарқалмоқ, бўлак-бўлак бўлиб кетмоқ сўзидан келиб чиққан). Тарқалган модда *дисперс фаза*, яъни модда эса *дисперсион муҳит* деб номланади.

Хар қайси дисперс фаза қаттик, суюқ ва газсимон агрегат ҳолатларда бўлиши мумкин. Шу сабабли дисперс системаларнинг хиллари нисбатда кўп. Капилляр-ғовак моддалар ҳам дисперс системалар жумласига кирилади. Дисперс системалар табиатда жуда кўп тарқалган, улар техникада турли-туман жараёнларда кенг қўлланилади. Атроф-муҳитимизда мавжуд материаллар — тупроқ, ёғоч, табиий сув, турли-туман озик-овқат маҳсулотлари, резина, бўёқ ва ҳоказоларнинг ҳаммаси дисперс системаларга мисол бўла олади.

Дисперс системаларда дисперс фаза заррачалари катта сиртга эга бўлганлиги сабабли уларнинг сиртидаги атом ва молекулалар алоҳида ҳолатда бўлади. Кўпинча коллоид эритманинг сирт қавати унинг ички қаватидан ҳатто таркиб жиҳатидан фарқ қилади. Бинобарин, хар қандай дисперс системада ҳақиқатан учта фаза: дисперс фаза, дисперсион муҳит ва сирт фаза мавжуддир. Шунга кўра коллоид химияда уч муҳим муаммо билан иш қўришга тўғри келади, булар: 1) сиртда содир бўладиган ҳодисаларни ва сирт қаватларни ўрганиш; 2) дисперс системаларнинг сирт фазага боғлиқ хоссаларини ўрганиш ва 3) дисперс системаларнинг мавжудлик шароитларини ўрганишдан иборат.

Дисперс системанинг барқарорлиги дисперс фаза ва дисперсион муҳит заррачаларининг *катта-кичиклик (дисперслик) даражасига* боғлиқ бўлади. Барча дисперс системалар заррачаларининг катта-кичиклигига қараб уч синфга бўлинади: 1) дағал дисперс системалар

(суспензия, эмульсия ва кўпиклар); бу системаларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 100 нм дан ортик бўлади; 2) коллоид системалар; буларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 1 нм дан 100 нм гача бўлади ва 3) чин эритмалар; дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 1 нм дан кичик бўлади.

Коллоид системаларнинг гетерогенлиги бу системадаги заррачалар орасида чегара сирти, сирт кавати борлигидир; коллоид зарраларни одатдаги микроскопда кўриб бўлмайди, чунки модда коллоид системаларда жуда кичик заррачаларга кадар майдаланган ҳолда бўлади. Уларни махсус оптик асбоблар билангина кўриш мумкин. Коллоид заррачалар филтър коғоз тешикларидан ўтиб кетади, лекин ўсимлик ёки ҳайвон организмидаги мембраналардан ўтмайди. Коллоид системанинг дисперс фазалари дисперсион муҳитдан маълум сиртлар билан ажралган мустақил фазани ташкил этади. Шунинг учун коллоид системалар *микрөгетероген, ҳатто ультрамикрөгетероген системалар* деб каралади.

Кўпчилик олимлар коллоид эритмаларни ўрганиш натижасида коллоид эритмалар одатдаги ҳақиқий эритмаларга ўхшайди, лекин улардан факат ўз заррачалари ўлчамининг катта бўлиши билангина фарк қилади, деган хулоса чиқардилар. Шунинг учун катта молекуляр массага эга бўлган юқори молекуляр полимер моддаларнинг ҳақиқий эритмаларини ҳам коллоид системалар билан бирга ўрганиш маъқул деб топилган.

Шундай қилиб, *коллоид химиянинг вазифаси юқори дисперсликка эга бўлган гетероген системаларни, бу системалардаги сирт ҳодисаларини ва юқори молекуляр системаларни ўрганишдан иборат*. Дағал дисперс системалар ҳам коллоид химияда ўрганиладиган объектлар жумласига киради.

Энди коллоид химиянинг ривожланиш тарихи ҳақида тўхтаб ўтамиз. Коллоидлар ҳақидаги амалий маълумотлар ҳатто Аристотель (Арасту) ва алхимикларнинг ишларида учрайди. Қадим замонлардаёқ коллоид-химиявий жараёнлар Хитойда, Хиндистонда, Мисрда, Римда, Ўрта Осиёда, қадимги Русь мамлакатаида овқат тайёрлаш, тери пишириш, матоларни бўяш ва бошқа ишларда қўлланилиб келган.

Дастлаб коллоид химияга асос солган киши инглиз олими Т. Грэм ҳисобланади. Лекин Грэмдан аввал бу соҳада М. В. Ломоносов, Берцелиус, Сельми, Мусин-Пушкин, Фарадей, И. Г. Боршчев, П. П. Веймарн ва бошқалар ҳам иш олиб борганлар.

1861 йилда Т. Грэм эриган моддаларнинг пергамент коғоз орқали сувга ўтиш (диффузияланиш) ҳодисасини текшириб, кристалл моддаларнинг (ош тузи, шакар) эритмалари яхши диффузияланишини, лекин алюминий гидроксид, руҳ гидроксид ва бошқа металлларнинг гидроксидлари, елим, альбумин, желатина, крахмал каби моддалар жуда заиф диффузияланишини аниқлади. Грэм эритмалари яхши диффузияланган моддаларни *кристаллоидлар* деб, ёмон диффузияланган ва кристалл тузилишга эга бўлмаган моддаларни *коллоидлар* деб атади (коллоид сўзи грекча «колло», яъни елим сўзидан олинган); Грэмнинг фикрича, кристаллоидлар сувда эри-

ганда чин эритмалар, коллоидлар эриганда эса коллоид эритмалар ҳосил бўлади. Грэм коллоид эритмаларни олиш ва тозалаш усулларини ишлаб чиқди. Унинг баъзи усулларидан ҳозирда ҳам фойдаланилади. Грэм таълимотига биноан кристаллоидлар коллоидлардан катта фарк қилади. Лекин 1868 йилда Боршчев коллоид моддалар кристалл ҳолида ҳам бўлиши мумкинлигини исботлаб берди. Сўнгра рус олими П. П. Веймарн Грэмнинг фикрлари тор маънога эга эканлигини исботлади; у коллоид ҳолатда 200 дан ортик модда тайёрлаб, ҳар қандай модда ҳам шароитга қараб коллоид ҳолида ҳам, кристаллоид ҳолатда ҳам бўла олишини кўрсатди.

Шундай қилиб, ҳар қандай модда ҳам баъзи шароитда коллоид эритма, баъзи шароитда эса чин эритма ҳосил қилиши мумкин. Масалан, ош тузи сувда эриганда чин эритма ҳосил қилади, лекин ош тузини бензолда эритиб, унинг коллоид эритмасини ҳосил қилиш мумкин; совун сувда эриганда коллоид эритма ҳосил бўлади, лекин совунни спиртда эритиб, унинг чин эритмасини тайёрлаш мумкин. Демак, *коллоид ҳолат материянинг ўзига хос алоҳида ҳолатидир.*

Коллоид химиянинг ривожланишида мамлакатимиз олимларининг роли жуда катта. Масалан, 1762 йилда М. В. Ломоносов ивиклар устида иш олиб борди. У оқтиннинг коллоид эритмасидан фойдаланиб рангли шишалар тайёрлади. 1797 йилда Мусин-Пушкин симоб металининг коллоид эритмасини ҳосил қилди. 1908 йилда рус олими Ф. Ф. Рейс лой суспензияларининг электр хоссаларини текшириш; Сабанеев 1889 йилда коллоид эритмаларнинг музлаш температураларини ўлчаш асосида коллоид заррачаларнинг «молекуляр» массаларини аниқлади. Рус олими Шведов 1889 йилда желатина эритмаси мисолида коллоид системаларнинг механик структура хоссаларини текширди. XIX асрнинг бошларида Броун ҳаракатининг кашф этилиши коллоид химиянинг ривожланиши учун катта аҳамиятга эга бўлди.

1906—1908 йилларда Смолуховский ва Эйнштейн коллоид системалардаги Броун ҳаракати ва диффузия назариясини яратиб, коллоид химияни назарий жиҳатдан бойитдилар. Перрен, Сведберг, Ильин каби олимлар Эйнштейн ва Смолуховский назариясининг тўғрилигини тажрибада тасдиқладилар.

Д. И. Менделеев коллоид химияни табиат ҳақидаги билимларнинг порлок истикболга эга бўлган янги тармоғи деб қаради. У ўзининг «Химия асослари» номли китобининг биринчи нашрида (1871 йил) «Коллоид химия масалалари физика ва химиянинг барча соҳалари учун илғор ва қудратли аҳамият касб этиши муқаррар» деб ёзади.

Айниқса Октябрь революциясидан кейин мамлакатимизда коллоид химия кенг миқёсда ривожланди.

Коллоид химиянинг таракқиётида машҳур олим А. В. Думанскийнинг ҳам хизмати катта, у коллоид эритмаларнинг ковушқонлигини, электр ўтказувчанлигини, оптик хоссаларини ўрганди.

Проф. Н. П. Песков коллоид системаларнинг барқарорлик назариясини тақлиф қилди, академик П. А. Ребиндер ва унинг шогирдлари коллоид дисперс ва дағал дисперс системаларда

бўладиган адсорбция ходисаларини, шунингдек, уларнинг структура-механик хоссаларини текширдилар.

Коллоид ва юқори молекуляр системаларни ўрганишда олимларидан В. Н. Каргин, Б. В. Дерягин, И. И. Жуков, Догадкин, З. А. Роговин, С. М. Липатов, академик И. В. Петрянов-Соколов, И. Ф. Ермоленко, Ф. Д. Овчаренко, К. С. Ахмедов ва бошқа олимларнинг хизматлари катта.

Коллоид системалар турмуш ва саноатда гоят катта аҳамиятга эга. Ўсимлик ва ҳайвонлар организмнинг асосий таркибий қисмлари (оксил, кон в бошқалар) коллоид ҳолатда бўлади. Синтетик каучук, сунъий ипак, пластмасса ва ҳоказолар ишлаб чиқариш технологияси ҳам коллоид химия ютуқларига асосланади.

Сунъий ипак ва синтетик материаллар (капрон, лавсан ва бошқалар) ишлаб чиқаришда бўқтириш, коагуляция, адсорбция ва бошқа коллоид-химиявий жараёнлар катта аҳамиятга эга. Ўсимликлардан олинган толаларни, ҳайвонлардан олинган жунни, синтетик толаларни бўяш учун керакли бўёқлар ҳам коллоид системалар ҳолида бўлади. Чарм тайёрлаш саноатида терини бўқтириш, куллаш, ошлаш, кулдан ювиш ва ҳоказо жараёнлар коллоид химия усулларига асосланган. Металлургияда, кулолчилик ишларида, цемент, пластмасса, сунъий тошлар, рангли шиша, қоғоз, совун, сурков мойлар, лак ишлаб чиқаришда ҳамда техниканинг бошқа соҳаларида, медицина ва кишлок ҳўжалигида коллоид-химиявий жараёнларнинг аҳамияти ниҳоятда катта.

2-§. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Коллоид химияда ҳам системаларни синфларга бўлишда коллоид системаларнинг бир неча белгилари асос қилиб олинади. Барча коллоид системалар: а) дисперс фаза заррачаларининг катта-кичиклигига (дисперслик даражасига), б) дисперс системаларнинг агрегат ҳолатига, в) дисперс фаза ва дисперсион муҳит орасида мавжуд бўлган ўзаро таъсирларига қараб бир неча синфга бўлинади. Дисперс фаза заррачаларининг катта-кичиклигига қараб дисперс системалар дағал дисперс, ўртача дисперс ва юқори дисперс системаларга ажратилади. Улар 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

Дисперс системаларнинг заррачалар ўлчамига кўра классификацияси

Дисперс системасининг номи	Дисперс фаза заррачаларининг ўлчами, нм ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$)
Дағал дисперс системалар (суспензия ва эмульсиялар)	10^3
Ўртача дағал дисперс системалар (тутун, жуда майда муаллақ модда)	$10^2 - 10^3$
Юқори дисперс системалар (коллоид системалар)	$1 - 10^2$

Дисперсликни ўлчаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$D = \frac{1}{a} \quad (1.1)$$

бу ерда D — дисперслик, a — дисперс фаза заррачасининг қўндаланг кесим узунлиги, масалан, сферик заррача учун a сифатида диаметр, куб шаклидаги заррача учун кубнинг қирраси l олинади. Заррачанинг ўлчами қанча кичик бўлса, системанинг дисперслик даражаси шунча катта бўлади.

Моддаларнинг майдаланиш даражасини ифодалашнинг иккинчи усули материалнинг солиштирма сирти $S_{\text{сол}}$ ни икки формула билан аниқлашдан иборат; биринчиси: $S_{\text{сол}} = \frac{S}{V} (M^{-1})$; иккинчиси:

$$S_{\text{сол}} = \frac{S}{m} \left(\frac{\kappa^2}{\text{кг}} \right); \text{ агар } V \text{ нинг ўрнига } \frac{m}{d} \text{ (бу ерда } m \text{ — масса, } d \text{ — зич-}$$

лик) ни қўйсак: $S_{\text{сол}} = \frac{Sd}{m} = \frac{1}{l}$ га эга бўламиз. Бу ҳолда ҳам дисперслик ўлчамлиги билан бир хил натижа келиб чиқади. Дисперсликни ифодалашда асосан иккинчи формула $\left(S_{\text{сол}} = \frac{S}{m} \right)$ қўлланилади; дисперс системалар учун солиштирма сирт $10\text{--}10^6 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$ атрофидаги қийматларни ташкил этади. Агар солиштирма

сиртнинг қиймати $10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$ дан ортиқ бўлмаса, бундай ҳолда биз дағал дисперс системага эга бўламиз. Булар жумласига суспензия, эмульсия ва кукунлар қиради.

Коллоид системаларда l нинг қиймати 10^{-7}м атрофида (ёки ундан кичик) бўлгани учун коллоид заррачаларнинг солиштирма сирти $S_{\text{сол}} \geq 10^4 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$ дир; аэрозоллар учун ҳам ана шундай қийматга эгамиз.

Демак, коллоид системалар юқори дисперслик билан характерланади; лекин коллоид системаларни синфларга ажратишда фақат дисперсликнинг ўзини асосий белги деб ҳам бўлмайди. У билан бирга бошқа хоссаларини ҳам назарда тутиш керак.

Во. Оствальд дисперс системаларни агрегат ҳолатига қараб синфларга бўлишни таклиф қилди. Дисперс фаза ва дисперсион мухитнинг агрегат ҳолатига қараб дисперс системалар 9 хил типда бўлиши мумкин:

- | | | |
|----------|----------|----------|
| 1. Г — Г | 4. С — Г | 7. К — Г |
| 2. Г — С | 5. С — С | 8. К — С |
| 3. Г — К | 6. С — К | 9. К — К |

Бу ерда Г — газ ҳолатидаги модда; С — суюқ модда; К — каттик модда. Биринчи ўринга дисперсион мухит, иккинчи ўринга эса дисперс фаза қўйилган.

Бу системаларнинг биринчиси, яъни Г — Г факат гомоген системадир, чунки газга газ қўшилса, улар ўртасида (одатдаги шаронгда) ҳеч қандай чегара сирт ҳосил бўлмайди. Шу сабабли у коллоид системалар жумласига кирмайди. Қолган системаларнинг ҳар бири ҳам гомоген, ҳам гетероген ҳолда бўлиши мумкин. Масалан, ош тузининг сувдаги эритмаси ҳам мишьяк (III)-сульфиднинг сувдаги коллоид эритмаси ҳам С — Қ система типига мисол бўла олади. Лекин замонавий тасаввурларга кўра ҳар қандай реал моддани ҳам дисперс система деб қараш ўринли ҳисобланади. Масалан, газсимон муҳитни олайлик, унда зичлик ўзгариши (флуктуация) туфайли, у қиска муддат дисперс система хоссаларига эга бўлган гетероген ҳолат намоён қилади. Реал кристалл моддани олсак, унда панжара дефекти юзага чиқиб, у ҳам дисперс система хоссаларини касб этади. Тоза реал суюқликларга келганда бу ерда ҳам гетерогенликдан қочиб қутулиб бўлмайди, чунки суюқликда ассоциатлар, суюқ кристаллар мавжуддир. Шу мулоҳазаларга кўра Г — Г системани ҳам дисперс системалар рўйхатида қолдиришга тўғри келади. Дисперс системаларнинг юқорида айтилган барча типлари 2-жадвалда келтирилган (бу жавдалга чин эритмалар киритилган эмас). Одатда юқори дисперсликка эга бўлган коллоид эритма золь деб аталади. Масалан, кумушнинг коллоид эритмаси кумуш золи, темир (III)-гидроксиднинг коллоид эритмаси темир (III)-гидроксид золи деб аталади.

2-жадвал

Дисперс системаларнинг типлари

Дисперсион муҳитнинг агрегат ҳолати	Дисперс фазанинг агрегат ҳолати	Системага мисоллар
газ	газ	Ер атмосфераси
газ	қаттиқ модда	тутун
газ	суюқлик	булут аэрозоллар туман
суюқлик	қаттиқ жисм	суспензиялар, қаттиқ жисмларнинг суюқликдаги коллоид эритмалари
суюқлик	газ	кўпиклар
суюқлик	суюқлик	эмульсиялар, сут, сувдаги ёғ, нефтдаги сув, бензиндаги сув эмульсиялари ва ҳоказо
қаттиқ жисм	газ	пемза, пенопластлар, микроговакли жисмлар
қаттиқ жисм	суюқлик	геллар (ивик жисмлар)
қаттиқ жисм	қаттиқ жисм	аралашмалар, қаттиқ коллоид эритмалар, рангли шишалар

Золларни аташда дисперсион муҳитни ҳосил қилувчи модданинг табиати асос қилиб олинади; дисперсион муҳити сув бўлган золь — гидрозоль, дисперсион муҳити органик моддадан иборат золь — органозоль дейилади (хусусан, алказоль, бензозоль каби номлар ҳам

учраб туради). Агар дисперсион мухитни газ ташкил этган бўлса, бундай золь *аэрозоль* деб аталади. Туман ва тутун аэрозоллар жумласига киради. Суюк дисперсион мухитга эга бўлган золлар *лиоэрозоллар* деб аталади (грекча *лиос* — суюклик сўзидан келиб чиқкан).

Суюкликнинг суюкликдаги дағал дисперс системаси *эмульсия*, каттик жисмнинг суюкликдаги дағал дисперс системаси *суспензия* дейилади.

Дисперс системаларни уларнинг агрегат ҳолатига қараб синфларга бўлиш турли-туман коллоид системаларни умумлаштиришда жуда қудайлик тугдиради. Лекин бу классификациянинг ҳам камчилиги бор, чунки дисперс фаза заррачалари кичиклашиб борган сари турли коллоид системаларда дисперс фазанинг агрегат ҳолатлари орасидаги фарк аста-секин йўқола боради. Дарҳақиқат, фараз қилайлик, иккита коллоид эритма ҳосил қилинган бўлсин, биринчи эритмани ҳосил қилиш учун айни моддани каттик ҳолатда олиб сувда эритилган бўлсин; иккинчи эритма ўша модданинг суюк ҳолатдагисини сувда эритиб тайёрланган бўлсин. Албатта бу икки коллоид эритма ўз хоссалари билан бир-биридан фарк қилмайди.

Шунга кўра Зигмонди Во. Оствальднинг классификациясини ўзгартириш кераклигини кўрсатди. Унинг таклифига мувофиқ коллоид системаларни синфларга ажратишда асос қилиб фақат дисперсион мухитнинг агрегат ҳолати олинсин керак. У ҳолда Во. Оствальд таклиф этган 8 та синф ўрнини фақат учта синф эгаллайди. Улардан бирида дисперсион мухит ролини газ бажарса, иккинчисида суюклик ва учинчисида каттик модда бажаради. Энди учинчи хил классификацияни қараб чиқамиз.

Дисперс фаза заррачалари билан дисперсион мухит заррачалари орасидаги боғланишга қараб, коллоид системалар *лиофоб* ва *лиофиль* коллоидлар деган икки гурппага бўлинади (бу терминлар грекча «лио» — эритаман, «фобос» — қўрқинч ва «филео» — яхши қўраман сўзларидан келиб чиққан). Агар дисперсион мухит сув бўлса, лиофоб, лиофиль сўзлари ўрнида *гидрофоб* ва *гидрофиль* сўзлари ишлатилади.

Лиофоб коллоидларда дисперс фаза дисперсион мухит билан кучли боғланмайди; шу сабабли лиофоб золларнинг заррачалари алоҳида молекулалардан иборат бўлмай, балки бир қанча молекулаларнинг агрегатини (уюмини) ташкил қилади. Бу системаларда коллоид заррачаларнинг ўлчамлари дисперсион мухит молекулаларнинг ўлчамларидан бир неча марта катта бўлганлиги учун коллоид заррача билан суюклик орасида чегара сирт пайдо бўлади. Шу сабабли улар ультра-микрогетероген ва микрогетероген системалар жумласига киради. Маълум бир моддани суюкликка туширишнинг ўзи билангина барқарор лиофоб золь ҳосил қилиб бўлмайди; бунинг учун яна учинчи модда (яъни молекуляр ёки электролит-стабилизатор) иштирок этиши лозим.

Лиофоб коллоидларга олтин, платина, қумуш, олтингурут золлари, металл сульфидларнинг гидрозоллари ва шу қабилар киради.

Бу системаларнинг биринчиси, яъни Г — Г факат гомоген системадир, чунки газга газ қўшилса, улар ўртасида (одатдаги шароитда) ҳеч қандай чегара сирт ҳосил бўлмайди. Шу сабабли у коллоид системалар жумласига кирмайди. Қолган системаларнинг ҳар бири ҳам гомоген, ҳам гетероген ҳолда бўлиши мумкин. Масалан, ош тузининг сувдаги эритмаси ҳам мишьяк (III)-сульфиднинг сувдаги коллоид эритмаси ҳам С — К система типига мисол бўла олади. Лекин замонавий тасаввурларга кўра ҳар қандай реал моддани ҳам дисперс система деб қараш ўринли ҳисобланади. Масалан, газсимон муҳитни олайлик, унда зичлик ўзгариши (флуктуация) туфайли, у киска муддат дисперс система хоссаларига эга бўлган гетероген ҳолат намоён қилади. Реал кристалл моддани олсак, унда панжара дефекти юзага чиқиб, у ҳам дисперс система хоссаларини касб этади. Тоза реал суюқликларга келганда бу ерда ҳам гетерогенликдан қочиб қутулиб бўлмайди, чунки суюқликда ассоциатлар, суюқ кристаллар мавжуддир. Шу мулоҳазаларга кўра Г — Г системани ҳам дисперс системалар рўйхатида қолдиришга тўғри келади. Дисперс системаларнинг юқорида айтилган барча типлари 2-жадвалда келтирилган (бу жавдалга чин эритмалар киритилган эмас). Одатда юқори дисперсликка эга бўлган коллоид эритма *золь* деб аталади. Масалан, қумушнинг коллоид эритмаси қумуш золи, темир (III)-гидроксиднинг коллоид эритмаси темир (III)-гидроксид золи деб аталади.

2-жадвал

Дисперс системаларнинг типлари

Дисперсион муҳитнинг агрегат ҳолати	Дисперс фазанинг агрегат ҳолати	Системага мисоллар
газ	газ	Ер атмосфераси
газ	қаттиқ модда	тутун
газ	суюқлик	булут аэрозоллар туман
суюқлик	қаттиқ жисм	суспензиялар, қаттиқ жисмларнинг суюқликдаги коллоид эритмалари
суюқлик	газ	кўпиклар
суюқлик	суюқлик	эмульсиялар, сут, сувдаги ёғ, нефтдаги сув, бензиндаги сув эмульсиялари ва қоқазо
қаттиқ жисм	газ	пемза, пенопластлар, микроғовакли жисмлар
қаттиқ жисм	суюқлик	геллар (ивик жисмлар)
қаттиқ жисм	қаттиқ жисм	аралашмалар, қаттиқ коллоид эритмалар, рангли шишалар

Золларни аташда дисперсион муҳитни ҳосил қилувчи модданинг табиати асос қилиб олинади; дисперсион муҳити сув бўлган золь — *гидрозоль*, дисперсион муҳити органик моддадан иборат золь — *органозоль* дейилади (хусусан, алказоль, бензозоль каби номлар ҳам

учраб туради). Агар дисперсион мухитни газ ташкил этган бўлса, бундай золь *аэрозоль* деб аталади. Туман ва тутун аэрозоллар жумласига киради. Суюк дисперсион мухитга эга бўлган золлар *лионозо*лар деб аталади (грекча *лиос* — суюклик сўзидан келиб чиккан).

Суюкликнинг суюкликдаги дағал дисперс системаси *эмульсия*, каттик jisмининг суюкликдаги дағал дисперс системаси *суспензия* дейилади.

Дисперс системаларни уларнинг агрегат ҳолатига қараб синфларга бўлиш турли-туман коллоид системаларни умумлаштиришда жуда қўлайлик туғдиради. Лекин бу классификациянинг ҳам камчилиги бор, чунки дисперс фаза заррачалари кичиклашиб борган сари турли коллоид системаларда дисперс фазанинг агрегат ҳолатлари орасидаги фарк аста-секин йўқола боради. Дарҳақиқат, фараз қилайлик, иккита коллоид эритма ҳосил қилинган бўлсин, биринчи эритмани ҳосил қилиш учун айни моддани каттик ҳолатда олиб сувда эритилган бўлсин; иккинчи эритма ўша модданинг суюк ҳолатдагисини сувда эритиб тайёрланган бўлсин. Албатта бу икки коллоид эритма ўз хоссалари билан бир-биридан фарқ қилмайди.

Шунга кўра Зигмонди Во. Оствальднинг классификациясини ўзгартириш кераклигини кўрсатди. Унинг таклифига мувофиқ коллоид системаларни синфларга ажратишда асос қилиб фақат дисперсион мухитнинг агрегат ҳолати олиниши керак. У ҳолда Во. Оствальд таклиф этган 8 та синф ўрнини фақат учта синф эгаллайди. Улардан бирида дисперсион мухит родини газ бажарса, иккинчисида суюклик ва учинчисида каттик модда бажаради. Энди учинчи хил классификацияни қараб чикамиз.

Дисперс фаза заррачалари билан дисперсион мухит заррачалари орасидаги боғланишга қараб, коллоид системалар *лиофоб* ва *лиофиль* коллоидлар деган икки гурпуага бўлинади (бу терминлар грекча «лио» — эритама, «фобос» — қўрқинч ва «филео» — яхши кўраман сўзларидан келиб чиккан). Агар дисперсион мухит сув бўлса, лиофоб, лиофиль сўзлари ўрнида *гидрофоб* ва *гидрофиль* сўзлари ишлатилади.

Лиофоб коллоидларда дисперс фаза дисперсион мухит билан кучли боғланмайди; шу сабабли лиофоб золларнинг заррачалари алоҳида молекулалардан иборат бўлмай, балки бир қанча молекулаларнинг агрегатини (уюмини) ташкил қилади. Бу системаларда коллоид заррачаларнинг ўлчамлари дисперсион мухит молекулаларнинг ўлчамларидан бир неча марта катта бўлганлиги учун коллоид заррача билан суюклик орасида чегара сирт пайдо бўлади. Шу сабабли улар ультра-микрогетероген ва микрогетероген системалар жумласига киради. Маълум бир моддани суюкликка туширишнинг ўзи билангина барқарор лиофоб золь ҳосил қилиб бўлмайди; бунинг учун яна учинчи модда (яъни молекуляр ёки электролит-стабилизатор) иштирок этиши лозим.

Лиофоб коллоидларга олтин, платина, қумуш, олтингурут золлари, металл сульфидларнинг гидрозоллари ва шу кабилар киради.

Леофиль коллоидларда дисперс фаза заррчалари дисперсион мухит заррачалари билан кучли боғланади ва айни суюқликда мустакил равишда (яъни ҳеч қандай учинчи модданинг иштироки-сиз) эрий олади. Леофиль коллоидларга оксил, желатина, пепсин ва молекуляр массалари жуда катта бўлган юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари киради.

П. А. Ребиндер таъбирича, термодинамик жиҳатдан барқарор коллоид-дисперс системаларни леофиль коллоидлар жумласига киритиш керак. Улар учун $\Delta G \leq 0$. Улар ўз-ўзича дисперсланиш қобилиятига эга. Термодинамик жиҳатдан бекарор дисперс системаларни леофоб коллоидлар деб аташ лозим.

«Леофоб», «леофиль», «гидрофоб», «гидрофиль» терминлар дисперс фаза ва дисперсион мухит заррачалари орасидаги боғланишларни характерлаш учун ишлатилмоқда. Кўпчилик олимлар коллоид системаларни куйидагича уч синфга бўлишни тавсия қиладилар:

1. Ҳақиқий коллоидлар (металларнинг гидрозоллари, металл сульфидларнинг гидрозоллари ва ҳоказо).

2. Дағал дисперс системалар (эмульсия, суспензиялар) ва коллоид дисперс системалар (аэрозоилар, ярим коллоидлар ва ҳоказо).

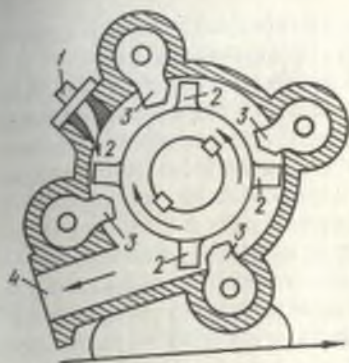
3. Юқори молекуляр моддалар ва уларнинг эритмалари (оксилар, полисахаридлар, каучуклар, полиамидлар ва ҳоказо).

3-§. КОЛЛОИДЛАРНИНГ ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ

Коллоид эритмалар ҳосил қилиш усуллари бир-бирига қарама-қарши икки принципга асосланган. Бу принциплардан бири йирикрок заррачаларни майдалашдан, иккинчиси эса молекула ёки ионлардан йирикрок заррачалар ҳосил қилишдан (агрегатлашдан) иборат; биринчи хил усуллар *диспергация*, иккинчилари *конденсация* усуллари дейилади. Коллоид системаларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчамлари 1 нм дан то 100 нм гача бўлиши керак. Заррачаларнинг ўлчами ана шундай бўлган суюқ коллоид системани диспергация йўли билан ҳосил қилишнинг иккита шарти бор — биринчидан *дисперс фаза моддаси шу дисперсион мухитда* мумкин қадар кам эрувчан бўлиши лозим, иккинчидан системада дисперс фаза ва дисперсион мухитдан ташқари яна *учинчи модда бўлиши керак*, бу модда коллоид заррачалар сиртига ютилиб, дисперс фаза билан дисперсион мухит заррачалари ўртасида мустақкам боғланишни вужудга келтиради. Коллоид эритмаларни барқарор қиладиган моддалар *стабилизаторлар* дейилади. Диспергация усулида коллоид эритмалар ҳосил қилиш учун қаттиқ жисм стабилизатор билан бирга қуқун қилиб майдаланади ёки электр ёхуд ультратовуш ёрдами билан суюқлик ичида қуқунга айлантиради.

Қаттиқ жисмни коллоид заррачалар ўлчамида майдалаш учун коллоид тегирмон ва вибротегирмонлар (1-расм) ишлатилади.

Коллоид тегирмоннинг ишлаши куйидаги икки принципга асосланади: 1) моддани жуда ҳам майдалаш учун тез-тез бериладиган енгил



1-расм. Коллоид тегирмон.



2-расм. Металларни электр ёрдами билан чанглатиб, коллоид эритма ҳосил қилиш схемаси.

зарблар яхши таъсир этади; 2) коллоид тегирмонда бериладиган зарба майдаланадиган модданинг бевосита ўзига эмас, балки суюқлик орқали берилади. Коллоид эритмаси тайёрланадиган модда аввал майдаланади, суюқлик (дисперсион муҳит) ва стабилизатор билан аралаштирилади, сўнгра у тешик (1) орқали тегирмонга солинади. Суюқлик ва унинг ичидаги қаттиқ жисм ўққа ўрнатилган куракча (2) ёрдами билан тез қориштирилади (куракча минутага 10 000—15 000 марта айланади). Натижада суюқлик ва қаттиқ модда заррачалари жуда тез ҳаракатланади ва ҳаракатсиз тишлар (3) га келиб урилиб, майдаланади. Тайёр майдаланган маҳсулот тегирмоннинг паст қисмидаги тешик (4) орқали чиқариб олинади.

Коллоид тегирмон ёрдамида бўёқ, олтингугурт, графит, кварц ва бошқа моддаларнинг коллоид эритмалари тайёрланади. Коллоид олтингугурт медицинада дори сифатида ва қишлоқ хўжалиги зараркунандаларига қарши курашда ишлатилади.

Металларни электр ёрдами билан «чанглатиш» усули. Бу усулни 1898 йилда Бредиг таклиф этган эди. Бунда коллоид эритмаси олиниши керак бўлган металлдан ясалган иккита сим дисперсион муҳитга туширилиб, уларнинг бири электр манбаининг мусбат қутбига, иккинчиси эса манфий қутбига уланади; симлар бир-бирига тегизилиб, электр ёйи ҳосил қилинади, сўнгра улар бир-биридан бир оз узоқлаштирилади. Бу вақтда металл эритувчи ичида чанглана бошлайди. Барқарор золь ҳосил бўлиши учун озгина ишқор қўшилади. Бу усулда, асосан, «асл металлларнинг» золлари олинади (2-расм).

Чанглатиш билан коллоид эритма ҳосил қилишда аввал металл буғланади, сўнгра унинг молекулалари ўзаро бирикиб, коллоид эритма заррачаларини ҳосил қилади; шунинг учун ҳам бу усул конденсацион усуллар қаторига киритилади.

Кейинрок бу усулни Сведберг анча такомиллаштирди. Дисперсион муҳитни парчаламайдиган ва иситмайдиган ультра юқори частотали тоқлардан фойдаланиб ҳар хил суюқликларда турли металлларнинг

золларини олишга муваффақ бўлинди. Натрий ва калийнинг эфирдаги коллоид эритмалари шу усулда ҳосил қилинган.

Ультратовуш ёрдамида «чанглатиш» усули. Коллоид эритмалар ҳосил қилиш учун ультратовуш билан «чанглатиш» усули ҳам қўлланилади. Агар ультратовуш тўлкинлари майдонида бир-бири билан аралашмайдиган иккита суюқлик солинган идиш қўйилса, икки суюқликнинг эмульсияси ҳосил бўлади. Бу усул билан кўпгина моддаларнинг коллоид эритмаларини ҳосил қилиш мумкин. Совет олимлари Ржевкин ҳамда Островский бу усул ёрдамида Ag, Pd, Sn, Bi металлларининг коллоид эритмаларини ҳосил қилдилар.

Коллоид эритмалар пептизация усули билан ҳам ҳосил қилиниши мумкин. Золнинг коагуляция маҳсулотини қайтадан коллоид эритма ҳолатига ўтказиш пептизация дейилади. Пептизацияни амалга ошириш учун коллоид чўкмасига (коагулятга) бирор электролит қўшиб, эритувчи билан аралаштирилади. Коллоид эритма олишда ишлатилган электролит пептизатор дейилади. Пептизатор сифатида электролитлар ва баъзи сирт актив моддалар ишлатилади. Пептизация тезлигига турли омиллар (пептизаторнинг химиявий хоссаси, концентрацияси, чўкманинг ҳолати ва унинг миқдори, температура, аралаштириш тезлиги, pH, ультратовуш, радиоактив нурлар ва ҳоказолар) таъсир этади.

Пептизация мураккаб жараён бўлиб, у пептизаторнинг дисперсион муҳитга, чўкма сиртига адсорбиланишига, сольват каватлар ҳосил бўлишига ва ҳоказоларга боғлиқ. Думанскийнинг фикрича пептизация вақтида чўкма билан пептизатор орасида комплекс бирикмалар типидagi бир қатор орalik маҳсулотлар ҳосил бўлади; агар коллоид заррачалар сиртига стабилизаторнинг ўзи ютилиб коллоид эритма ҳосил қилса, бундай пептизация бевосита пептизация дейилади; агар коллоид заррачалар сиртига стабилизаторнинг ўзи ютилмай, балки унинг эрувчи модда билан ҳосил қилган маҳсулотлари ютилса, билвосита пептизация дейилади. Масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ чўкмасига FeCl_3 таъсир эттириб, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг гидрозолини ҳосил қилиш бевосита пептизациядир, чунки бу ҳолда темир ионлари коллоид заррача сиртларига ютилиб, уларга мусбат заряд беради: мусбат зарядли заррачалар бир-биридан қочганлиги учун чўкма тезда яна эритувчига тарқалади (дисперсланади). $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг ивик чўкмасига HCl нинг кучсиз эритмасини таъсир эттириб, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидрозолини ҳосил қилиш билвосита пептизацияга мисол бўлади, чунки бу ҳолда пептизатор ролини HCl билан $\text{Fe}(\text{OH})_3$ орасида содир бўладиган реакция маҳсулоти FeOCl бажаради.

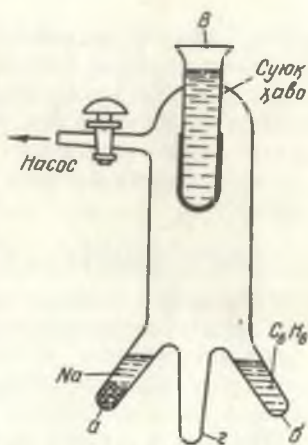
КОНДЕНСАЦИЯ УСУЛИ

Конденсация усули икки хил бўлади: физик конденсация ва химиявий конденсация.

Физик конденсация усули. Физик конденсация усулларида бири дисперсион муҳитга каттик жисм бугини юбориш усулидир. Бу усул билан симоб, селен, олтингугурт, фосфор золлари олинади. Рус олимлари А. И. Шальников ва С. З. Рогинскийлар модда бугини

каттик совитилган сиртда конденсатлаб коллоид эритмалар ҳосил қилиш усулини ишлаб чиқдилар. Улар бу усул ёрдамида жуда кўп металл ва металлмасларнинг сувдаги ҳамда органик муҳитдаги коллоид эритмаларини олишга муваффақ бўлдилар. Бу олимлар шу йўл билан Hg, Cd, Se, P, S нинг гидрозоиларини, Hg, Cd, K, Rb, Cs, Na ларнинг органоидларини ҳосил қилдилар. 3-расмда Шальников ва Рогинский усулида коллоид эритма тайёрланадиган асбобнинг схемаси кўрсатилган.

Асбобнинг *a* қисмига буғланувчи каттик модда (масалан, натрий), *б* қисмига дисперсион муҳит (масалан, бензол), *в* қисмига суюқ ҳаво солинади. Асбобнинг *a* ва *б* қисмлари қиздирилганда Na ва бензол буғланиб, суюқ ҳаво солинган *в* идиш сиртида конденсатланади. Суюқ ҳаво олиб қўйилгач (буғланиб бўлгач), конденсатланиш натижасида ҳосил бўлган коллоид эритма асбобнинг *г* қисмига йиғилади.

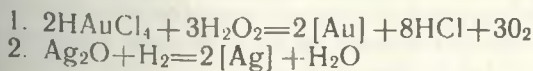


3-расм. Шальников ва Рогинский усулида коллоид эритма тайёрланадиган асбобнинг схемаси.

Физик конденсация усуллари *эритувчини алмаштириш* усули ҳам қиради. Бу усулнинг моҳиятини қуйидаги мисолда кўрсатиб ўтамиз. Маълумки, баъзи органик кислоталар этил спиртда яхши, лекин сувда ёмон эрийди. Бундай кислоталарнинг сувдаги коллоид эритмаларини ҳосил қилиш учун аввал кислота спиртда эритилади, сўнгра ҳосил бўлган эритмага аста-секин сув қўшиб суюлтирилади. Сув спирт билан ҳар қандай нисбатда аралаша олганлигидан, спиртда эриган органик кислотанинг сувли спиртда эрувчанлиги пасайиб, унинг сувдаги коллоид эритмаси ҳосил бўлади. Шу йўл билан, масалан, олтингургуртнинг спиртдаги эритмасига сув қўшиб, олтингургуртнинг сут каби ок коллоид эритмасини ҳосил қилиш мумкин.

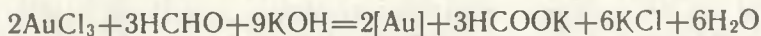
Химиявий конденсация. Химиявий конденсация усуллари химиявий реакциялар натижасида қийин эрувчан чўкмалар ҳосил бўлишига асосланади. Уларга: 1) қайтарилиш, 2) оксидланиш, 3) алмашиниш, 4) гидролиз ва бошқа реакцияларга асосланган усуллар қиради.

Қайтарилиш усулида дисперс фаза чин эритмада бирор қайтарувчи модда ёрдамида қайтарилади. Мисол тариқасида HAuCl_4 эритмасини H_2O_2 ёки формалин билан қайтариш, кумуш оксидни водород билан қайтариш реакцияларини кўрсатиш мумкин; бу реакциялар қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

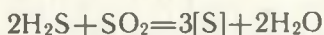


Бу тенгламаларда золь тарзида ҳосил бўладиган моддалар квадрат кавсларга олинган. Қайтарувчи сифатида, кўпинча гидразин, таннин, фенолгидразин, алкалоидлар ва бошқа моддалар ишлатилади. Қайтарилиш усули билан Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Hg, Bi, Cu, Te, Se золлари ҳосил қилинган.

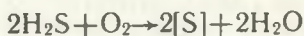
Олтин золини олишда AuCl_3 ни чумоли альдегид билан қайтариш мумкин:



Шунингдек, водород сульфидни сульфит ангидрид билан қайтариш орқали олтингургуртни коллоид ҳолатга ўтказиш мумкин:



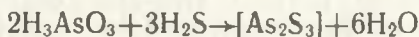
Оксидланиш усулида молекуляр эритмани оксидлаш йўли билан коллоид эритма ҳосил қилинади, масалан, H_2S эритмаси кислород билан оксидланганда олтингургурт золи ҳосил бўлади:



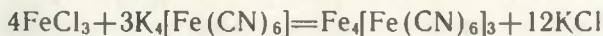
Алмашиниш усули эримайдиган моддалар ҳосил бўладиган алмашиниш реакцияларига асосланади. Бу усул билан масалан, кумуш хлорид гидрозолни ҳосил қилинади:



Мишьяк (III)-сульфид гидрозолни ҳам шу усулда олинади:



Алмашиниш усулида ҳосил бўладиган коллоид заррачаларнинг ўлчамлари ўзаро реакцияга киришувчи эритмаларнинг концентрацияларига боғлиқ бўлади. Мисол тариқасида:



реакцияси асосида ҳосил бўладиган берлин зангори коллоид эритмасини олиб кўрайлик (булар тажрибада аниқланган):

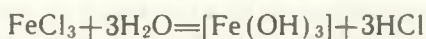
1. Агар темир (III)-хлориднинг 5 мл 0,005 н эритмасига 0,005 н сариқ кон тузи эритмасидан 5 мл қуйиб, унинг устига 50 мл сув қўшсак, берлин зангорисининг тиник коллоид эритмаси ҳосил бўлади.

2. Агар 5 мл 0,1 н FeCl_3 эритмасига $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нинг 0,1 н эритмасидан 5 мл қуйиб, устига 50 мл сув қўшсак, лойқа эритма ҳосил бўлиб, берлин зангориси чўкмага тушади.

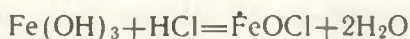
3. Агар FeCl_3 нинг 5 мл тўйинган эритмасига $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нинг тўйинган эритмасидан 5 мл қуйсак, берлин зангорисининг гели ҳосил бўлади. Унга сув қўшиб суялтириш орқали берлин зангорисининг коллоид эритмасини ҳосил қилиш мумкин.

Демак, энг паст (1-тажриба) ва энг юкори (3-тажриба) концентрацияларда олинган FeCl_3 ва $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эритмалари ўзаро реакцияга киришиб, юкори дисперс коллоид системалар ҳосил қилади, лекин ўртача концентрацияда олинган эритмалар орасида содир бўладиган реакциядан (2-тажриба) коллоид система ҳосил бўлмайди, фақат берлин зангори чўкмага тушиб, дағал дисперс система ҳосил бўлади. Бу тажрибаларни қандай тушунтириш мумкин? I ҳолда (яъни, ниҳоятда паст концентрациядаги реагентлар ишлатилганида) мавжуд реагентларнинг ҳаммаси сарфланиб, нисбатан кам маҳсулот заррачаларидан иборат майда кристалланиш марказлари ҳосил бўлади: маҳсулот заррачаларининг яна кўпайиши учун имконият қолмайди. Реагентлар юкори концентрацияларда олинганида бирданига жуда кўп маҳсулот заррачаларидан иборат кристалланиш марказлари пайдо бўлиб, реагентларнинг ҳаммаси сарфланиб кетади; майин коллоид система (гель) ҳосил бўлади. Ўртача концентрациядаги реагентлар эритмаларидан фойдаланилганида дастлаб ҳосил бўлган кристалланиш марказлари ўсишини давом эттириб, дағал дисперс система ҳосил қилади.

Гидролиз усули билан, кўпинча, металл гидроксидларининг коллоид эритмалари олинади. Бунинг учун металл тузларини гидролизлаб, кам эрийдиган гидроксидлар ҳосил қилинади. Масалан, қайнаб турган сувга FeCl_3 эритмаси қуйилса, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидрозоли ҳосил бўлади:



Сўнгра:



Бу реакциялар натижасида ҳосил бўлган FeOCl (темир тузи) қисман ионларга парчаланади: $\text{FeOCl} \rightleftharpoons \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$. Бу ионлар $\text{Fe}(\text{OH})_3$ заррачалари атрофида ионлар қавати ҳосил қилиб, коллоид системани барқарор қилиб туради.

Сувда кам эрийдиган силикат, вольфрамат ва бошқа кислота-ларнинг золлари ҳам шу усулда олинади. Шундай қилиб, химиявий конденсация усулларининг асоси шундаки, химиявий реакция натижасида кийин эрийдиган маҳсулот ҳосил бўлса, у маълум шароит яратилганида коллоид ҳолатга ўтиши мумкин. Бунда реакция учун олинadиган дастлабки моддаларни суюлтирилган эритмалар ҳолида ишлатиш керак, чунки бу шароитда ҳосил бўладиган маҳсулот кристалл заррачаларининг ўсиш тезлиги катта бўлмайди; натижада заррачаларининг ўлчами 1—100 нм бўлган система ҳосил бўлади. Шу сабабли системанинг седиментацион барқарорлиги таъминланади (яъни дисперс фаза заррачалари чўкмайди). Дастлабки реагентлардан бирини юкори концентрацияда ишлатиш ҳам мумкин, чунки бу шароитда ҳосил бўлган маҳсулотнинг кристаллари сиртида кўш электр қаватлар ҳосил бўлиб, улар системасининг агрегатив барқарорлигини таъминлайди, натижада заррачалар

йириклашиб кетмайди. Системага стабилизатор қўшилганида эса ҳар иккала (агрегатив ва седиментацион) баркарорлик таъминланади.

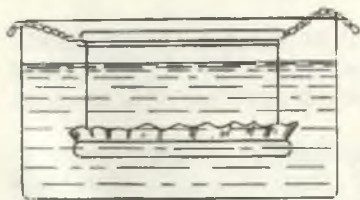
Илгари айтиб ўтилганидек, коллоид химия юкори молекуляр бирикмаларнинг физика-химиясини ҳам ўрганади. Маълумки, юкори молекуляр бирикмалар асосан икки гурпуага бўлинади: чизиксимон полимерлар ва тармокланган занжирли (ёки уч ўлчамли) полимерлар.

Чизиксимон полимерларнинг молекулалари ўзаро ковалент боғлар билан бириккан оддийрок заррачалардан тузилган узун-узун занжирлардир. Агар ана шундай занжирлар бир-бири билан ҳар хил боғлар оркали бирикса, тикилган полимерлар ҳосил бўлади. Молекулаларнинг ўзаро шундай бирикиши натижасида уч ўлчамли полимерлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Чизиксимон полимерлар эритувчиларда осонрок эрийди ва кўпрок эластикликка эга бўлади.

Юкори молекуляр бирикмаларнинг олиниш методлари VIII бобда баён этилади. Полимер моддаларни турли эритувчиларда эритиш оркали уларнинг эритмалари ҳосил қилинади. Юкори молекуляр моддаларда молекулалар ўртасидаги боғлар анча мустаҳкам бўлганлиги сабабли молекулалараро занжирлар уларнинг эритмаларида ҳам сақланиб қолади.

4-§. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИ ТОЗАЛАШ

Коллоид эритмалар ҳосил бўлганда уларнинг таркибида дисперс фазадан ташкари кислота, асос ва тузлар ҳам бўлади. Коллоид эритма баркарор бўлиши учун бу эритмада маълум микдорда электролитлар ҳам бўлиши керак. Лекин коллоид эритмадан ортикча микдордаги электролитларни йўқотиш зарур. Коллоид эритмадаги ортикча электролитни йўқотиш учун «диализ», «ультрафильтрация».

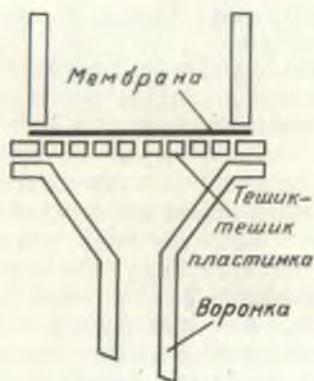
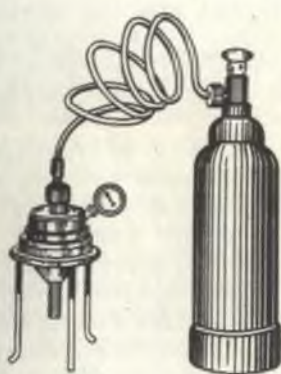


4-расм. Оддий диализатор.

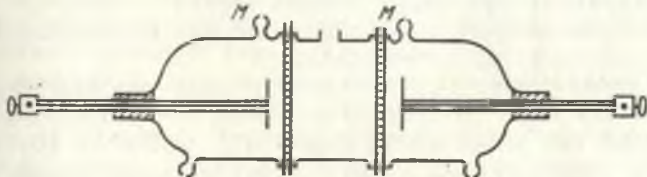
«электродиализ», «ультрацентрифугалаш» усулларидан фойдаланилади.

Диализ. 4-расмда оддий диализатор кўрсатилган; таги хайвон пуфаги ёки коллодий* пардадан иборат идишга тозаланиши керак бўлган коллоид эритма солинади. Сўнгра бу идиш сув солинган бошқа идишга туширилади. Идишдаги сув вақт-вақти билан алмаштириб турилади. Хайвон пуфаги ёки коллодий парда

* Коллодий таркибида 11 % га яқин азот бўлган витроцеллюлозанинг спирт билан эфир аралашмасидаги эритмаси. Коллодий парда тайёрлаш учун шиша идишга коллодий эритмаси солинади. Сўнгра идиш айлантирилиб туриб, коллодий эритмасидан бўшатилади. Идиш деворларида қолган коллодий эритмаси мумкин қадар текис тарқалиши керак. Сўнгра идиш тўнкарилиб, унинг ичидаги спирт ва эфир тамомла бўлгангунча кутиб турилади. Эфир хиди йўқолгандан кейин идиш тоза сув билан бир неча марта чайқалади. Сўнгра парданинг четлари кўчирилиб, парда билан шиша ўртасига сув қуйилади ва ҳосил бўлган парда шишадан кўчириб олинади.



5-р а с м . Ультрафилтр.



6-р а с м . Электродиализ схемаси.

деворларида жуда майда тешиклар бўлади (уларнинг диаметри 20—30 нм дир). Бу тешиклардан молекула ва ионлар ўта олади, лекин коллоид эритманинг заррачалари ўта олмайди. Коллоид эритмадаги электролитлар сувда диффузияланиб, парда орқали коллоид эритмадан чикиб кетаверади. Сувни алмаштириш йўли билан коллоид эритмани исталган даражада тозалаш мумкин.

Ультрафилтрация. Коллоид эритмани тешикларининг ўлчами коллоид заррача ўлчамларидан кичик бўлган филтрлардан фойдаланиб ҳам электролитлардан тозалаш мумкин. Бу усул ультрафилтрация дейилади. Энг оддий ультрафилтр 5-расмда кўрсатилган. Бу асбоб воронкасимон идиш бўлиб, унинг кенг томонига коллоиддан тайёрланган мембрана ўрнатилган.

Филтрлашни тезлатиш учун воронканинг тор қисми вакуум насосга уланади. Тегишли мембрана ишлатиб, коллоид эритмани электролитлардан, шунингдек бир зольни иккинчи зольдан ажратиш мумкин. Бунинг учун мембрана тешикларининг диаметри бир золь заррачасидан катта, иккинчи золь заррачасидан кичик бўлиши керак.

Электродиализ. Коллоид эритмаларни тозалашда энг қулай усул электродиализ усулидир. Электродиализда одатдаги диализ электр токи ёрдами билан тезлатилади. 6-расмда электродиализ схемаси кўрсатилган. Икки мембрана оралиғига электролитлардан тозаланиши керак бўлган коллоид эритма солинади.

Мембраналар туширилган идишнинг бир чеккасига анод, иккинчи чеккасига катод ўрнатилади. Идиш орқали электр токи ўтказилганда мусбат ионлар катодга, манфий ионлар эса анодга томон ҳаракат қилади. Улар мембранадан ўтиб, идишнинг электродлар туширилган

кисмларига йиғила бошлайди. Тозаланган золь эса идишнинг икки мембрана ўртасидаги кисмида қолади. Электродиализ органик коллоидларни тозалашда айниқса кенг қўлланилади. Саноатда электродиализдан желатина, елим ва ҳоказоларни тозалашда кенг фойдаланилади.

Нихоят, шуни айтиб ўтамизки, коллоид эритмалар, хусусан тозаланган ва стабилизатор қўшилган лиофоб коллоид эритмалар термодинамик жихатидан бекарор бўлишига карамасдан жуда узок вақт мавжуд бўла олади. Масалан, 1857 йилда М. Фарадей тайёрлаган кизил тусли олтин золи шу кунларга қадар сакланиб келмокда. Бундай золь тайёрлаш учун Фарадей олтин тузининг сувдаги эритмасидан олтинни ок фосфор билан қайтариш реакциясидан фойдаланган. Шунга асосланиб, коллоид системалар метастабил мувозанат ҳолатида жуда узок вақт мавжуд бўла олади, деган хулосага келиш мумкин.

Ультрацентрифугалаш. Коллоидларни тозалашда ва уларни турли фракцияларга ажратишда энг кўп ишлатиладиган метод — ультрацентрифугалаш методидир.

Коллоид эритмаларни тозалаш учун центрифугадан дастлаб 1913 йилда А. В. Думанский фойдаланди. Кейинчалик швед олими Сведберг (ва унинг шогирдлари) 10^5 — $10^6 g$ га (бу ерда g — ер тортиш кучининг тезланиши) яқин тезланиш билан ишлайдиган ультрацентрифугалар яратишга муваффақ бўлди. Замонавий ультрацентрифугалар ёрдами билан фақат гидрофоб коллоид заррачаларининг эмас, балки оксил ва бошқа юқори молекуляр моддаларни ҳам чўкмага тушириш мумкин бўлди.

КОЛЛОИД ХИМИЯНИНГ АҲАМИЯТИ

Коллоид химия турмушда ва техникада учрайдиган турли-туман жараёнларни ва объектларни ўрганишда катта аҳамиятга эга. Коллоид химия методларидан кўпчилик саноат тармоқларида, айниқса озик-овқат, кўн саноати, тўқимачилик, резина, сунъий тола, пластик массалар, портловчи моддалар, фармацевтика, анилин — бўёқ, нефть казиб чиқариш, металлургия саноатларида ва бошқаларда кўп фойдаланилади.

Коллоид химия химиявий технологияда катта роль ўйнайди. Ҳом ашё ва оралик маҳсулотларни майдалаш, бойитиш, тиндириш ва филтрлаш, конденсация, кристалланиш ва умуман янги фаза-ларнинг ҳосил бўлиши — бу жараёнларнинг ҳаммаси дисперс системаларда содир бўлади ва уларда коллоид химия курсида ўрганиладиган ҳўлланиш; адсорбция, седиментация, коагуляция каби ҳодисалар катта роль ўйнайди.

Табиатда ҳам коллоид системалар ҳар қадамда учрайди. Барча тирик организмларнинг, тўқималар ва ҳужайраларнинг асосини ташкил этувчи оксил, нуклеин кислоталар, крахмал, гликоген, целлюлоза каби моддалар коллоид системалар ҳолида бўлади. Суспензиялар ҳам табиатда кўп тарқалган. Гил, тупроқ, қумлар сувда жуда ҳам кам эрийди, лекин сув билан чайкалиши натижасида

суспензиялар ҳосил қилади. Сувда муаллақ ҳаракат қилаётган зарра каттарок ўлчамга эга бўлса, у тезроқ чўқади. Ўрта Осиё ва Қавказдаги дарёларнинг кўпчилигидан лойка сув оқади, уларнинг сувлари кўпинча сариқ тусли бўлади. Бундай сувларни ишлатишдан аввал махсус усуллар билан тиндиришга тўғри келади. Нефть кидирув ишларида, тоғ жинсларини пармалаш ишида гил суспензиялар кенг қўлланилади, чунки уларнинг иштирокида пармалаш осонлашади. Жуда кўп бўёқлар ҳам сувда эримайди, лекин сув билан аралаштирилганида суспензиялар ҳосил бўлади. Бўяш ишида бу ходиса, албатта, ҳисобга олинади. Графит ёғ билан суспензия ҳосил қилади. Бу суспензия сурков мой сифатида ишлатилади. Замонавий биоорганик химия фанида хужайра тирик мембрана, нерв толалар, ферментларни моделлаштириш энг муҳим проблемалардан ҳисобланади. Бу ишларда ҳам коллоид химиянинг роли катта, чунки тирик хужайра ва умуман бошқа тирик системалар ўз фаолиятини коллоид химия қонунларига мувофиқ тарзда ўтказишади.

Тупрокни ўрганиш ва деҳқончилик ишида ҳам коллоидлар катта роль ўйнайди. Академик Гедройц таълимотига кўра, тупроқнинг физика-химиявий хоссалари билан унинг ҳосилдорлиги орасида жуда яқин боғланиш мавжуд. Ушбу китоб авторларидан бири — академик К. С. Аҳмедов томонидан таклиф қилинган К-4 препаратлар ҳам тупроқнинг коллоид-химиявий хоссаларини яхшилашда катта аҳамиятга эга.

Коллоид системалар саноатда ҳам кўп учрайди. Цемент, чинни ва бўёқларнинг сифати уларнинг дисперслик даражасига, дисперс фазанинг сув билан ўзаро таъсирлашишига ва бошқа коллоид-химиявий омилларга боғлиқ. Чарм, қоғоз, газлама, сунъий ипак, озиқ-овқат ва бошқа саноат тармоқларида кенг қўлланиладиган сунъий ва табиий юқори молекуляр моддалар ҳосил қилиш ҳам коллоид химия қонунларига асосланади.

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Коллоид системалар қаторига нималар қиради?
2. Коллоид химиянинг мазмуни, мақсади ва аҳамияти нималардан иборат? Коллоид системаларга мисоллар келтиринг.
3. Дисперс системалар қандай принциплар асосида синфларга бўлинади? Юқори дисперс системани қандай тушуниш керак?
4. Золь, дисперс фаза, дисперсион муҳит, лиофиллик, лиофоблик тушунчаларига таъриф беринг.
5. 2% ли FeCl_3 эритмаси ва дистилланган сув берилган бўлса, қандай қилиб коллоид эритма тайёрлайсиз?
6. Фарадей 1857 йилда олтиннинг тузларини ок фосфор билан қайтариб, олтин золини олишга муваффақ бўлган. Фарадей бажарган тажрибада содир бўлган реакция тенгламаларини ёзинг.
7. Агар $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ тузидан 0,1 г олиб, уни 100 мл сувда эритсангиз, неча процентли эритма ҳосил бўлади? Ҳосил қилинган эритманинг 100 мл га 1% ли CuSO_4 эритмасидан томчилаб кўшиб, жигар ранг тусли золь ҳосил қилиш мумкин. Реакция тенгламасини ёзинг.

II Б О Б. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР-КИНЕТИК ВА ОПТИК ХОССАЛАРИ

УМУМИЙ МАЪЛУМОТ

Маълумки, молекуляр-кинетик назарияга мувофиқ, газ — ўзинча бетартиб ҳаракат қилувчи заррачалар (молекула ва атомлар) йиғиндисидан иборат. Умуман молекуляр-кинетик назария модда заррачаларининг ўз-ўзича ҳаракат қилиш қонунларини текширади. Бундай ҳаракатлар ҳақиқий эритмаларда ҳам катта аҳамиятга эга: эритмаларнинг баъзи хоссалари эриган модда табиати қандай бўлишидан катъи назар, эритманинг ҳажм (ёки масса) бирлигида бўлган заррачалар (молекула ва ионлар) миқдорига боғлиқ бўлади. Бу хоссалар эритмаларнинг *коллигатив хоссалари* деб аталади. Улар жумласига эритмаларда бўладиган диффузия ва осмос ҳодисалари, эритмада тоза эритувчи буг босимининг камайиши, музлаш температурасининг пасайиши ҳамда қайнаш температурасининг кўтарилиши ҳодисалари қиради. Коллоид системаларни текшириш натижасида уларда ҳам коллигатив хоссалар мавжуд эканлиги исботланди. Уларда ҳатто, коллоид заррачаларнинг тартибсиз ҳаракатини бевосита кузатиш мумкин эканлиги ҳам аниқланди. Бу тажрибалар асосида коллоид заррачаларга мансуб қонуниятлар кашф этилди.

Дисперс системаларнинг оптик хоссаларини ўрганиш натижасида коллоидларнинг тузилиши, коллоид заррачаларнинг ўлчамлари, уларнинг шакли ва коллоид эритма концентрациясига оид масалалар ёритиб берилди. Айниқса коллоидларнинг оптик хоссалари билан уларнинг молекуляр-кинетик хоссаларини биргаликда текшириш ажойиб самараларга олиб келди.

Ёруғлик тўлқинлари дисперс системалар орқали ўтганда ёруғлик қайтиши, ютилиши ёки заррачалар таъсирида ёйилиб кетиши мумкин. Ёруғликнинг дисперс заррачалар сиртидан қайтиш ҳодисаси геометрик оптика қонунларига мувофиқ равишда содир бўлади. Фақат дисперс фаза заррачалари айни ёруғликнинг тўлқин узунлигидан катта бўлган ҳоллардагина ёруғлик дисперс фазадан қайта олади. Масалан, кўзга кўринувчан (яъни, тўлқин узунлиги 380—760 нм бўлган) ёруғлик нурлари фақат дағал дисперс система заррачаларидан қайтиши мумкин. Коллоид системаларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 380 нм дан кичик бўлганлиги учун биз бу ерда *ёруғликнинг ёйилиш ҳодисасинигина* учратамиз.

1-§. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР-КИНЕТИК ХОССАЛАРИ

Коллоид системаларнинг молекуляр-кинетик хоссаларидан энг муҳимлари каторига коллоид заррачаларнинг диффузияланиши, Броун ҳаракати, коллоид эритмаларнинг осмотик босими ва седиментация ходисалари киради. Седиментация ходисаси кўпроқ дағал дисперс системаларда учрайди.

Коллоидларнинг диффузияси. Коллоид эритмалардаги заррачаларнинг ҳажми ва массаси молекуляр (чин) эритмалардаги заррачалар массасидан бир неча марта катта бўлганлиги учун коллоид эритмадаги заррачаларнинг иссиқлик ҳаракати тезлиги ва демак, диффузия тезлиги ҳам кичик бўлади. Коллоид эритмалардаги диффузия тезлиги билан заррачаларнинг ўлчамлари орасидаги боғланишни дастлаб рус олими И. Г. Боршчов топган. Боршчов диффузия тезлиги заррача радиусига тескари пропорционал эканлигини кўрсатди.

Диффузия тезлиги Фик аниқланган қонуниятларга бўйсунди. Фикнинг биринчи қонунига мувофиқ, эритманинг бир-биридан dx ораликда турган икки жойи ўртасидаги концентрациялар айирмаси dc бўлса, эритманинг катта концентрацияли жойидан кичик концентрацияли жойига q юза орқали dt секундда ўтадиган модда микдори dm ни (моль ҳисобида, 1 молда $6,024 \cdot 10^{23}$ коллоид заррача мавжуд) қуйидаги тенглама билан ҳисоблаб топиш мумкин:

$$dm = D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} dt \quad (II, 1)$$

Бу формулада $\frac{dc}{dx}$ чексиз кичик диффузия йўли dx да концентрациянинг камайиши бўлиб, u концентрация градиенти дейилади: D — градиент бирга тенг бўлганда вақт бирлигида (1 сек) юза бирлиги (1 см^2) орқали ўтган модда микдорини кўрсатади ва *диффузия коэффициент*и дейилади. Диффузия жараёнида концентрация ўзгарган сари унинг градиенти $\frac{dc}{dx}$ ҳам ўзгаради. У ҳолда концентрациянинг вақт бўйича ўзгариши Фикнинг II қонуни асосида топилади:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \quad (II, 1)$$

СГС системада D $\text{см}^2/\text{сек}$, СИ системасида $\text{м}^2/\text{сек}$ билан ўлчанади. Диффузия коэффициентини учун Эйнштейн томонидан 1908 йилда қуйидаги формула чиқарилган:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad \text{ёки} \quad D = \frac{k \cdot T}{6\pi\eta r} \quad (II, 2)$$

бу ерда R — газ константаси, T — абсолют температура, N — Авогадро сони, η — дисперсион муҳитнинг қовушқоқлик коэффициентини, r — заррача радиуси, k — Больцман константаси ($k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Ж}}{\text{градус}}$).

Формуладан мухит температурасининг кўтарилиши билан диффузия тезлигининг ортиши, мухит қовушоклигининг ортиши билан эса диффузия тезлигининг камайишини кўриш мумкин. Заррача радиуси ва мухитнинг қовушоклиги маълум бўлса, бу формула ёрдамида диффузия тезлигини ҳисоблаб чиқариш мумкин ва, аксинча, диффузия тезлиги маълум бўлганда коллоид заррачаларнинг радиусини ҳисоблаб топиш мумкин. Бу метод — заррача *радиусини аниқлашнинг диффузион методи* деб аталади. Ҳозирги вақтда коллоид заррачаларнинг радиусларини топиш учун диффузион методдан кенг фойдаланилади. Заррачаларнинг ҳажмини ҳисоблаб топгандан кейин уни заррачаларнинг зичлигига ва Авогадро сонига кўпайтириб, коллоиднинг молекуляр массасини аниқлаш мумкин:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N \quad (11.3)$$

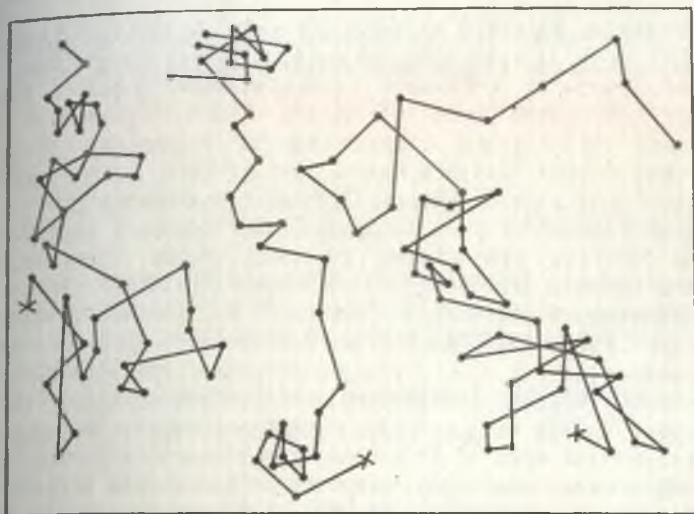
ρ — заррача моддасининг зичлиги, M — коллоиднинг молекуляр массаси. Масалан, оксилларнинг ана шу усулда топилган молекуляр массаси (50 000—70 000) уларнинг криоскопик усулда топилган тақрибий молекуляр массасига яқин келади. Шундай қилиб, диффузия ходисаси коллоид заррачалар ўлчамларини ва молекуляр массасини аниқлашда катта аҳамиятга эга.

Броун ҳаракати. Коллоид эритмаларни ультрамикроскоп орқали текшириб, коллоид заррачалар доимо ҳаракатда эканлигини кўра-миз. Ультрамикроскоп кашф қилинишидан бир канча вақт илгари (1827 йилда) инглиз ботаниги Р. Броун микроскопдан фойдаланиб, суюқликка аралашган гул чангининг тўхтовсиз ва тартибсиз ҳаракатда бўлишини аниқлади. Кейинроқ бориб, бу ҳаракат *Броун ҳаракати* деб аталадиган бўлди. Броун шу ходисани хилма-хил моддаларда кузатиб, бу тартибсиз ҳаракат модданинг табиатига боғлиқ бўлмай, температурага, суюқликка аралашган заррачанинг катта-кичиклигига ва суюқликнинг қовушоклигига боғлиқ эканлигини топди. Броун ҳаракатининг сабаби узок вақтгача аниқланмай келди. Ўтган асрнинг иккинчи ярмида газлар кинетик назариясининг муваффақиятлари асосидагина Броун ҳаракати сабабини аниқлаш мумкин бўлди. Бу назарияга мувофиқ, суюқлик молекулалари ҳамма вақт ҳаракатда бўлади, улар суюқликка туширилган заррачага қелиб урилади ва уни бир томондан иккинчи томонга силжитади. Демак, *Броун ҳаракати суюқлик молекулаларининг иссиқлик ҳаракатидан келиб чиқади* (7-расм).

Коллоид заррачанинг ҳаракат йўли доимо ўзгариб туради, унинг ўтган йўлини чизиб бориш жуда қийин. Перрен заррачанинг турган жойи маълум вақт ичида қанча ўзгаришини аниқлашни таклиф қилди. Коллоид заррача йўлининг маълум вақт ичида ўзгариши *заррачанинг силжиши* дейилади.

7-расмда мастика суспензиясининг заррачаси ҳар 30 секундда ўтган йўлининг текисликдаги проекцияси кўрсатилган. Заррачанинг силжиши Броун ҳаракатининг қанчалик суст ёки тез бўлаётганлиги ҳақида фикр юритишга имкон беради.

1905 йилда Эйнштейн ва 1906 йилда Смолуховский (бир-биридан беҳабар) Броун ҳаракатининг кинетик назариясини яратдилар.



7-расм. Мастика суспензияси зарраларининг Броун ҳаракати проекцияси.

Эйнштейн Броун ҳаракатига газ конунларини татбиқ этиб, заррачанинг Δt вақт ичида ўртача силжишининг квадрат қийматини аниқлаш формуласини топди:

$$\Delta x^2 = 2D \cdot \Delta t \quad (11,4)$$

бунда D — эриган модданинг диффузия коэффиценти бўлиб, қуйидаги формула билан ифодаланади: $D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$ (11,2)

бу ерда N — Авогадро сони, R — газ константаси, T — абсолют температура, η суюқликнинг қовушоклиги, r — шарсимон заррачанинг радиуси. Агар Эйнштейн тенгламасига D нинг қийматини қўйсак:

$$\Delta x^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{RT}{N\pi\eta} \cdot \Delta t \quad (11,5)$$

Эйнштейн — Смолуховский тенгламаси келиб чиқади.

Тенгламадаги N дан бошқа барча катталикларни тажрибадан топиш ва улардан фойдаланиб, Авогадро сони N ни ҳисоблаб чиқариш мумкин. Перрен бу формуладан фойдаланиб, мастика ва гумингүт суспензиялари билан ўтказилган тажрибаларининг натижалари асосида Авогадро сони $6,85 \cdot 10^{23}$ га тенг бўлишини топди. Флетчер ёғ заррачалари билан ўтказилган 6000 та тажрибаси асосида Авогадро сони $6,03 \cdot 10^{23}$ эканлигини топди, яъни ҳозирги замонда қабул қилинган сонга ($6,024 \cdot 10^{23}$ га) жуда яқин натижа олди. Бу ҳол Броун ҳаракатининг табиати тўғри изоҳлаб берилганлигини яққол кўрсатди.

Седиментация. Коллоид заррачалар табиати қандай бўлишидан қатъи назар, оғирлик кучи таъсири остида эритма тагига чўкади, бу ҳодиса *седиментация* дейилади. Седиментация туфайли коллоид эритманинг концентрацияси ўзгаради. Лекин эритмада Броун ҳаракатининг мавжудлиги седиментацияга қаршилик кўрсатади. Коллоид заррачанинг ўлчами канча кичик бўлса, Броун ҳаракатининг таъсири шунча катта бўлади. Шу сабабли коллоид эритмаларда седиментация ниҳоятда суст боради. Лекин коллоид заррачаларга марказдан қочувчи куч таъсир эттириш билан седиментацияни кучайтириш мумкин. Шу мақсад учун юқорида айтиб ўтганимиздек, биринчи центрифуга дастлаб 1913 йилда А. В. Думанский томонидан қўлланилди. Сўнгра 1923 йилда Сведберг седиментацияни ниҳоятда тезлаштирадиган жуда кучли ультрацентрифугадан фойдаланишни таклиф қилди. Бундай центрифугада гидрофоб коллоид заррачаларгина эмас, балки оксиллар ва юқори молекуляр моддаларнинг молекулалари ҳам чўкади. Седиментация тезлигини ўлчаш орқали коллоид заррачаларнинг молекуляр массасини топиш мумкин.

Перрен тенгламаси. Перрен 1911 йилда газларнинг кинетик назарияси асосида қўлга киритилган ҳулосаларни дисперс система-ларга татбиқ этиш натижасида дисперс системанинг баландликлари билан бир-биридан фарқ қиладиган икки зонасининг 1 см^3 ҳажмида бўлган заррачаларнинг сони орасидаги нисбат билан зоналарнинг баландликлари h_1 ва h_2 ўртасида қуйидаги боғланиш борлигини кўрсатди:

$$2,303 \lg \frac{n_1}{n_2} = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho_0) (h_2 - h_1) \frac{N}{RT} \quad (II,6)$$

Бу тенглама Перрен тенгламаси дейилади. Бу ерда ρ — дисперс заррача моддасининг зичлиги, ρ_0 — дисперсион муҳит моддасининг зичлиги, h_1 — пастрокдаги зона баландлиги, h_2 — юқорирокдаги зона баландлиги, n_1 — пастрокдаги зонанинг 1 см^3 ҳажмида бўлган заррачалар сони, n_2 — юқорирокдаги зонанинг 1 см^3 ҳажмида бўлган заррачалар сони, N — Авогадро сони, g — Ернинг тортиш кучи тезланиши, r — заррача радиуси, R — универсал газ константаси. T — дисперс системасининг абсолют температураси.

Перрен тенгламаси газларнинг кинетик назариясидан келиб чиқадиган гипсометрик (ёки барометрик) конун формуласига асосланади. Агар баландлик h бўлса, бу баландликдаги ҳаво босими P_1 билан Ер сиртидаги ҳаво босими P_0 орасида газларнинг кинетик назариясига кўра қуйидаги боғланиш (Лаплас тенгламаси)¹ мавжуд:

$$2,303 \cdot RT \lg \frac{P_0}{P_1} = M \cdot g \cdot h$$

Агар бу тенгламадан h ни топсак:

$$h = \frac{2,303 \cdot RT}{M \cdot g} \cdot \lg \frac{P_0}{P_1}$$

¹ Пьер Симон Лаплас (1749—1827) француз математиги ва физиги.

келиб чиқади. Бундан фойдаланиб, қандай баландликда ҳавонинг босими Ер сиртидаги босимидан икки марта камайишини ҳисоблаб чиқиш мумкин. Бу ҳолда $\frac{P_0}{P_1} = 2$ бўлгани учун h қуйидагича ҳисобланади:

$$h = \frac{2,303RT}{M \cdot g} \lg \frac{P_0}{P_1} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 300}{29 \cdot 981} \lg 2 = 6 \cdot 10^5 \text{ см} = 6 \text{ км.}$$

Демак, ҳаво босими 27°C да 6 км баландлиги кўтарилганидан кейин икки марта камаяди. Бу баландликни факат ҳаво учун эмас, балки ҳар қандай молекуляр массага эга бўлган газ учун ҳам ҳисоблаб топиш мумкин.

Перрен ўз тенгламасида гипсометрик конун формуласидаги $\frac{P_0}{P_1}$ нисбатни $\frac{n_1}{n_2}$ нисбат билан алмаштирди. У ўз тенгламасини синаб кўриш натижасида атом ва молекулаларнинг реаллигини исботлашга муваффақ бўлди. Перрен Африкада ўсадиган гумми-гут номли дарахт ширасидан чирк (мастика) тайёрлаб, ундан махсус центрифуга ёрдамида шарчалар ҳосил қилди. Уларни сувга солиб дисперс система тайёрлади. Бу системада чўкмай қоладиган шарчаларнинг радиуслари $2,1 \cdot 10^{-5}$ см чамасида эди. Перрен микроскоп ёрдамида бир-биридан $1,1 \cdot 10^{-2}$ см фарқ қиладиган икки баландликдаги ҳажм бирлигида бўлган заррачалар сони 100:12 нисбатига эканлигини топди. Бу қийматларни ўз тенгламасига қўйиб, тажрибаларидан бирида Авогадро сони $6,5 \cdot 10^{23}$ га тенг эканлигини ҳисоблаб чиқарди:

$$N = \frac{2,303 \cdot RT \cdot 3}{4\pi r^3 g (\rho - \rho_0) (h_2 - h_1)} \lg \frac{n_1}{n_2} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 293 \cdot 3}{4 \cdot 3,14 \cdot (2,1 \cdot 10^{-5})^3 (1,19 - 1) 981} \times \\ \times \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-2}} \lg \frac{100}{12} = 6,5 \cdot 10^{23}$$

(бу ерда 1,19 — дисперс заррача моддасининг зичлиги, 1 — сувнинг зичлиги). Перрен ҳисоблаб чиқарган Авогардо сонининг қийматлари бошқа методлар асосида топилган қийматларга нисбатда яқинлиги Перреннинг коллоид заррачалар золда газ молекулаларига ўхшаш ҳаракатланади, деган тахминини тасдиқлади.

Броун ҳаракатини янада батафсил ва чуқур текшириш натижасида *флуктуациялар назарияси* яратилди. Флуктуация деганда, айни системанинг микрообъектларидаги зичлик, концентрация ёки бошқа параметр қийматларининг ўртача мувозанат қийматларидан четга чиқиш ҳодисаси тушунилади.

Масалан, Сведберг маълумотларига кўра олтин золининг 1000 нм^3 ҳажмида дисперс фаза заррачаларининг ўртача сони 1,545 га тенг, лекин айрим вақтларда бу қиймат 0 билан 7 орасида бўлади. Ўртача қийматдан четга чиқишнинг сабаби шундаки, заррачаларнинг бетартиб ҳаракати натижасида системанинг микроҳажмига келиб қоладиган заррачалар сони баъзан кўп, баъзан эса кам бўлиши мумкин. Шундай қилиб, флуктуация диффузияга қарама-қарши

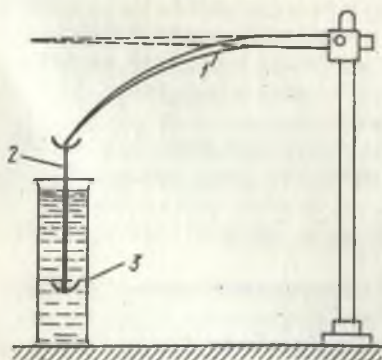
жараён эканлигига ишонч ҳосил қиламиз, лекин бу иккала жараён — заррачалар иссиқлик ҳаракатининг оқибати эканлигини унутмаслик керак. Диффузия ўз-ўзича содир бўладиган жараён эканлиги сабабли, термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ, қайтмас ҳолда содир бўлади, флуктуацияларнинг борлиги эса термодинамиканинг иккинчи қонуни статистик характерга эга эканлигини, яъни бу қонун алоҳида заррача (ёки оз сондаги заррачалар) учун қўлланила олмаслигини кўрсатади. Демак, диффузия ва флуктуация ҳодисаларининг мавжудлиги — диалектик материализмнинг қарама-қаршиликлар бирлиги ҳақидаги қонунининг тўғри эканлигини кўрсатувчи исботлардан биридир, деб ҳулоса чиқара оламиз.

2-§. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИ АНАЛИЗ ҚИЛИШ МЕТОДЛАРИ

Дисперс системаларнинг сифатини текширишда одатдаги химиявий анализдан ташқари дисперслик даражаси ва концентрацияни аниқлаш учун махсус методлар қўлланилади. Масалан, дағал дисперс системанинг гранулометриқ таркиби уни одатдаги майда тешикли элақлардан ўтказиш йўли билан аниқланиши мумкин.

Суспензия заррачаларининг ўлчамларини аниқлаш учун седиментацион анализ методидан ҳам фойдаланилади. Одатда диаметри 10^{-6} м ва ундан катта заррачалар седиментацияга учрайди. Седиментацион анализ турли усуллар билан амалга оширилади, чунончи: 1) ҳаракатсиз суюқлик ичида заррачаларнинг чўкиш тезлигини ўлчаш; 2) суспензияни чайқатиб юбориб, ҳаракатдаги суюқлик ичида дисперс фазани фракциялар шаклида кетма-кет чўктириш; 3) суспензия заррачаларини ҳаво оқими таъсирида бир-биридан ажратиш; 4) марказдан қочирувчи куч майдонида (центрифуга ёрдамида) дисперс фаза заррачаларини чўктириш.

Бу айтиб ўтилган тўртала усулдан биринчиси (дисперс заррачаларни ҳаракатсиз суюқликдан чўктириш) кенг қўлланилади. Қанча модда чуққанлиги тортиш (огирлиқни ўлчаш) йўли билан аниқланади.



8-расм. Фигуровский тарозиси:
1 — кварцдан ясалган шайн; 2 — шиша ин;
3 — тарози паллачаси.

Седиментацион анализда Н. А. Фигуровскийнинг седиментацион тарозисидан фойдаланилади (8-расм). Бу асбоб ниҳоятда оддий тузилган: кварцдан ясалган (ёки шиша) шайн (таёкча) (1) бир томонидан металл штативга ўрнатилади; унинг иккинчи ўқида илмокчаси бўлиб, унга шиша ип (2) ва тарози паллачаси (3) илинади; паллача дисперс система (суюқлик) ичига туширилган бўлади. Чўккан модданинг маълум қисми паллачага тушади. Бунинг натижасида паллача массаси ўзгаради;

шайннинг вазияти ҳам ўзгаради. Унинг ўзгаришини микроскоп ёрдамида аниқ билиб олиш мумкин. Шайннинг ўзгаришидан фойдаланиб паллачага тушган чўкма массаси ҳисоблаб топилади.

1-мисол. «Конго кизили»нинг сувдаги эритмасида концентрация градиенти $0,5 \text{ кг/м}^3$ га тенг; 2 соат ичида $25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ сирт оркали $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ кг}$ модда ўтган. Диффузия коэффициентини топилсин.

Ечиш. Фик конуни $dm = Dq \frac{dc}{dx} \cdot dt$ ни $\Delta m = D \cdot q [\text{grad} \cdot C] \Delta t$ шаклида кўчириб ёзамиз. Бу ерда Δm — модда массаси, q — сирт, Δt — вақт, $[\text{grad} \cdot C]$ — концентрация градиенти $\frac{dc}{dx}$. Энди D ни ҳисоблаймиз:

$$D = \frac{\Delta m}{q [\text{grad} \cdot C] \cdot \Delta t} = \frac{4,9 \cdot 10^{-7}}{25 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 3600 \cdot 2} = 5,4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

2-мисол. Кумуш йодид золида диффузия коэффициентини $D = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; эритманинг ковушоклик коэффициентини $\eta = 10^{-3} \frac{\text{Нс}}{\text{м}^2}$; температура 298° К бўлганида кумуш йодид заррачасининг радиуси топилсин.

Ечиш. Диффузия коэффициентини учун чиқарилган формула

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta} \text{ дан } r \text{ учун ифода тузамиз:}$$

$$r = \frac{kT}{6D \cdot \pi \eta} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6 \cdot 1,2 \cdot 10^{-10} \cdot 3,14 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

ёки 1,8 нанометр.

3-мисол. Аэрозолдаги заррача радиуси 10^{-8} м , муҳит ковушоклиги $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ Нс/м}$ бўлса, заррачанинг 15 секунд ичида 298° К даги ўртача силжиши топилсин.

Ечиш. Эйнштейн — Смолуховский тенгламаси

$\Delta x^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{RT \cdot \Delta t}{N \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$ ни $\Delta x^2 = \frac{1}{3} \frac{kT \cdot \Delta t}{\pi \eta r}$ шаклида кўчириб ёзамиз. Бундан Δx^2 ни топамиз:

$$\Delta x^2 = \frac{T \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 15}{3 \cdot 3,14 \cdot 1,9 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-8}} = 3,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}$$

4-мисол. Олтиннинг коллоид эритмаси берилган. Заррачалар радиуси $r = 10^{-9} \text{ м}$, эритма ковушоклиги 10^{-8} Нс/м^2 . Бу эритмада заррачаларнинг 20° С даги диффузия коэффициентини топилсин.

Ечиш. Диффузия коэффициентини $D = \frac{kT}{6\pi \eta r}$ тенглама асосида топилади:

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-9}} = 2,15 \text{ м}^2/\text{с}$$

5- мисол. Олтиннинг коллоид эритмадаги олтин заррачасининг Броун ҳаракатини ҳар 2 с орасида аниқлаб мкм (яъни 10^{-6} м) ҳисобида қуйидаги силжишлар кузатилган: 1; 2; 2; 3; 1; 1; 2; 2; 1; 2; 3; 2; 1; 2; 3. Олтин заррачасининг диффузия коэффиценти ҳисоблансин.

Е чи ш: Масалада келтирилган 15 та силжишнинг ўртача квадрат қийматини топамиз:

$$\overline{x^2} = \frac{\sum x_i^2}{n}$$

$$\overline{x^2} = \frac{60 \text{ мкм}^2}{15} = 4 \text{ мкм}^2$$

Бу қийматни $x^2 = 2Dt$ формулага қўйиб, D ни ҳисоблаймиз:

$$D = \frac{x^2}{2t} = \frac{4 \text{ мкм}^2}{2 \cdot 2 \text{ сек}} = 1 \text{ мкм}^2/\text{сек} = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{сек}.$$

3- §. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ ОСМОТИК БОСИМИ

Чин эритмаларда бўлгани сингари коллоид эритмаларда ҳам осмотик босим бўлади. Эритмаларнинг осмотик босими ҳамж бирлигида бўлган молекулалар ва ионлар сонига тўғри пропорционалдир. Коллоид эритмаларнинг ҳамж бирлигида заррачалари сони кам бўлгани учун уларнинг осмотик босими (шунингдек, уларда эритувчининг музлаш температурасининг пасайиши ҳам) жуда кичик бўлади.

Худди чин эритмалардаги қаби бу ерда ҳам газ қонунларини татбиқ этиш мумкин. Коллоид эритмалар учун Менделеев — Клапейрон тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$P \cdot v = \frac{v}{N} RT \text{ ёки } P = \frac{v}{v} \cdot \frac{RT}{N} \quad (11.7)$$

бу ерда $\frac{v}{v}$ — коллоид заррачаларнинг концентрацияси, яъни коллоид эритманинг ҳамж бирлигидаги заррачалар сони, N — Авогадро сони, P — осмотик босим. Бу формулани яхши тушуниш учун қуйидаги масалани ечиб қўрамиз.

Масала. Олтин золининг 1 литрида 10 г олтин бор; бу коллоид эритманинг 27°C даги осмотик босими топилсин. Золнинг солиштирма массаси 2 га тенг деб, олтин заррачаларининг ҳар бир қирраси 20 нанометрга тенг куб деб олинсин.

Е чи ш. Энг аввал 10 г олтиннинг эритмада эгаллаган ҳажминини ҳисоблаб чиқарамиз: бунинг учун 10 ни 2 га бўламиз: $10:2=5 \text{ см}^3$ ёки $5 \cdot 10^{21}$ нанометр³.

Сўнгра ҳар қайси заррачанинг ҳажминини топамиз: бу ҳамж $20^3 \text{ нм}^3 = 8000 \text{ нм}^3 = 8 \cdot 10^3 \text{ нм}^3$ бўлади. Шундан кейин барча заррачаларнинг сонини (v ни) топамиз. Бунинг учун барча заррачалар эгаллаган ҳажмни бир заррача ҳажмига бўламиз:

$$v = \frac{5 \cdot 10^{21}}{8 \cdot 10^3} = 6,3 \cdot 10^{17}. \text{ Энди } P = \frac{v \cdot RT}{V \cdot N} \text{ формуладан фойдаланиб, кол-}$$

лоид эритманинг осмотик босимини ҳисоблаб топамиз:

$$P = \frac{6,3 \cdot 10^{17}}{1000} \cdot \frac{62360 \cdot 300}{6 \cdot 024 \cdot 10^{23}} \cong 0,02 \text{ мм см. уст.}$$

Шундай килиб, бу коллоид эритманинг осмотик босими 0,02 мм см уст. га тенг эканлигини кўрамиз.

Коллоид эритмаларнинг осмотик босимини ўлчаш ва $P = \frac{gRT}{mv}$

формуладан фойдаланиш натижасида коллоидларнинг молекуляр массалари топилади. Ана шундай усул билан Зеренсен тухум альбуминининг молекуляр массаси 43 400 эканлигини, Адер гемоглобиннинг молекуляр массаси 67 000 эканлигини топган.

Дисперс системаларнинг седиментация ходисалари ҳақидаги материал «Микрогетероген системалар» бобида баён этилган.

4-§. КОЛЛОИДЛАРНИНГ ОПТИК ХОССАЛАРИ

Коллоидларнинг оптик хоссалари каторига ёруғликнинг коллоид эритмаларда тарқалиши, коллоид эритмаларнинг ранги, ёруғликнинг коллоидларга ютилиши, қутбланган ёруғлик текислигининг бурилиши (айланиши) ҳамда ультрамикроскопик ва рентгенографик хоссалари киради.

Коллоид эритмаларнинг ранги. Ёруғлик нури қисмларининг танланиб ютилиш ходисаси билан дифракция ходисасининг бирга қўшилши натижасида коллоид эритмада бирор ранг ҳосил бўлади. Коллоид эритмалар (айниқса металл золлари) ок рангга, спектрнинг барча тусларига нисоят тим қора тусга эга бўлиши мумкин. Золларнинг ўтаётган ёруғликдаги ранги дисперслик даражасига, заррачаларнинг химиявий табиати ва шаклига боғлиқ ҳолда ўзгаради. Айни молда золлари қандай усул билан тайёрланганига қараб бошқа-бошқа рангларга эга бўлиши мумкин (бу ходиса *полихромия* деб аталади), чунки бунда золнинг дисперслик даражаси катта аҳамиятга эга.

Масалан, дисперслик даражаси юқори бўлган олтин золларининг ранги кўпинча қизил ва тўқ сарик бўлади; дисперслик даражаси паст бўлган олтин золлари бинафша ва кўк туслидир. Дисперслик даражаси ортуви билан золнинг ранги айни коллоид эритмани ҳосил қилган дисперс фаза моддасининг буғ ҳолатидаги рангига яқинлашади. 3-жадвалда кумуш золларининг дисперслик даражаси ва ранги кўрсатилган.

3-жадвал

Кумуш золнинг дисперслик даражасига кўра ранги

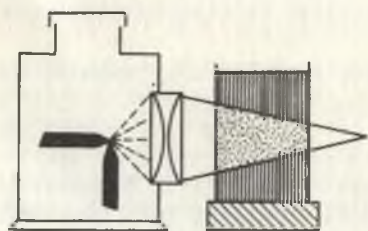
Заррачанинг ўлчами, нм хисобида	Золнинг ранги
79	тўқ сарик
90	қизил
110	кўк-бинафша
160	кўк

As_2S_3 золи — сарик, Sb_2S_3 золи — ковок ранг, $Fe(OH)_3$ золи жигар ранг тусларга эга.

Металл золларининг ўтаётган ёруғликдаги ранги ютилган нурнинг тўлқин узунлигига ҳам боғлиқ. Масалан, олтиннинг юкори дисперс золи оркали ёруғлик нури ўтганда золь тўлқин узунликлари 550,0—510,0 нм бўлган яшил нурларнигина ютади. Шунинг учун золь кизил тусга кириб туради, чунки физикадан маълумки, яшил ранг учун қўшимча ранг кизил рангдир. Олтиннинг дисперслик даражаси паст бўлган золлари оркали ёруғлик нури ўтганда золь тўлқин узунлиги 585,0—575,0 нм бўлган сарик нурларни ютади; сарик ранг учун қўшимча ранг кўк ранг бўлганлигидан, бу золь кўк рангдир. Агар олтин золининг дисперслик даражаси нихоятда юкори бўлса, у тўлқин узунликлари 480,0—450,0 нм бўлган кўк нурни ютади. Шу сабабли бундай золь сарик тусда бўлади.

Коллоид эритмаларда ёруғликнинг ёйилиши. Агар жисмга тушаётган ёруғликнинг тўлқин узунлиги жисм заррачаларининг ўлчамларига караганда анча кичик бўлса, ёруғлик геометрик оптика конунларига мувофиқ жисмдан қайтади. Лекин жисм заррачаларининг ўлчамлари тушаётган ёруғликнинг тўлқин узунлигидан анча кичик (масалан, унинг 0,1 кисми кадар) бўлса, у холда содир бўладиган оптик ходисалар ичида ёруғликнинг ёйилиши асосий ўрин тутати. Шунинг учун коллоид дисперс ва дағал дисперс системалар ёруғлик нури билан ёритилганида дисперс фаза заррачалари тушаётган ёруғлик нурларини ёйиб юборади.

Дисперс системадан интенсив ёруғлик нури ўтказиб, системага ёруғлик нури йўналишига нисбатан бирор бурчак билан караганимизда система ичида ёруғ конусни кўрамиз. Бу ходисани аввал Фарадей, сўнгра Тиндаль текширган. Шунинг учун бу ходиса *Тиндаль-Фарадей эффекти* деб аталади.



9-р а с м . Фарадей — Тиндаль эффекти.

Тиндаль-Фарадей эффектини кўриш учун тўрт қиррали шиша идишга (кюветага) дисперс система солинади-да, қора парда олдига қўйилиб, проекцион фонарь билан ёритилади (9-расм).

Бу тажрибада ёруғ конус ҳосил бўлади: бунинг сабаби шундаки, коллоид заррачаларга тушган ёруғлик заррачалар томонидан ёйилади, натижада ҳар қайси заррача худди ёруғлик берувчи нуктадек бўлиб кўринади. Майда заррачаларнинг ёруғликни ёйиш ходисаси *опалесценция* дейилади. Чин эритмаларда, тоза суюқликлар аралашмасида ёруғлик нихоятда кам ёйилади ва Тиндаль-Фарадей эффекти юз бермайди. Уни фақат махсус асбоблар ёрдами билан кузатиш мумкин. Баъзан ташки кўринишига караб коллоид эритмани чин эритмадан ажратиб бўлмайди, бундай холларда системанинг коллоид ёки чин эритма эканлигини аниқлашда Тиндаль-Фарадей эффектидан фойдаланилади.

Тиндаль-Фарадей эффектининг интенсивлиги золнинг дисперслик даражаси ортиши билан кучаяди. Дисперслик маълум даражага борганда максимумга етади-да, сўнгра пасаяди.

Дағал дисперс системаларда мухит билан заррача чегарасида ёруғликнинг тартибсиз кайтиши ва бетартиб синиши натижасида ёруғликнинг ёйилиш ҳодисаси кузатилади. Дағал дисперс системаларда тўлқин узунликлари турлича бўлган нурлар бир хилда тарқалади. Агар системага^{оқ} нур тушса, системадан тарқалган нур ҳам оқ бўлади.

Лекин коллоид эритма заррачаларининг ўлчамлари ёруғликнинг тўлқин узунлигидан кичик бўлгани учун дифракция ҳодисаси, яъни ёруғлик заррачани «ўраб ўтиб», ўз йўналишини ўзгартириш ҳодисаси вужудга келади.

Коллоид заррачалардан нурнинг ёйилиш ҳодисаси ўша нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ бўлади. Рэлей¹ қонунига мувофиқ коллоид система орқали ёруғлик ўтганида дифракция туфайли ёйилган ёруғликнинг интенсивлиги коллоид заррачаларнинг сонига, заррача ҳажмининг квадратига тўғри пропорционал, тушаётган нур тўлқин узунлигининг тўртинчи даражасига тескари пропорционалдир:

$$I = \kappa I_0 \frac{v v^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \quad (II,8)$$

бу формулада I_0 — ёритувчи нурнинг интенсивлиги, I — коллоид заррачадан ёйилаётган нурнинг интенсивлиги, v — системанинг ҳажм бирлигидаги заррачалар сони, v — ҳар қайси заррачанинг ҳажми, n_1 — коллоид заррачани ҳосил қилган модданинг ёруғликни синдириш коэффициентини, n_2 — дисперсион мухитни ҳосил қилган модданинг ёруғликни синдириш коэффициентини, κ — пропорционаллик коэффициентини $\kappa = 24\pi^3$.

Бу тенгламадаги n_1 нинг қийматигина модданинг химиявий табиатига боғлиқ. Агар дисперс фаза моддасининг ёруғликни синдириш коэффициентини дисперсион мухитнинг ёруғликни синдириш коэффициентига тенг бўлса, бундай системада Тиндаль-Фарадей эффекти кўринмайди. Икки фаза моддаларининг ёруғликни синдириш коэффициентлари ўртасидаги фарқ қанча катта бўлса, Тиндаль-Фарадей эффекти шунча равшан кўринади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, Рэлей формуласини заррачаларнинг ўлчамлари 40—70 нм дан катта бўлмаган системалар учунгина қўллаш мумкин. Бошқача айтганда, бу формула фақат коллоид эритмалар учун тўғри формула бўлиб, уни дағал дисперс системаларга татбиқ этиб бўлмайди. Тўлқин узунликлари кичик бўлган бинафша ва ҳаво ранг нурлар коллоид системаларда яхши ёйилади, лекин тўлқин узунлиги катта бўлган қизил нур яхши ёйилмайди. Шунинг учун, коллоид эритма орқали оқ нур ўтганида ҳосил бўладиган Тиндаль конуси ҳаво ранг тусда бўлади.

¹ Джон Уильям Рэлей (1842—1919) — инглиз физиги.

Рангдор коллоид эритмаларда (ён томонидан нур берганда) кузатиладиган опалесценция ҳодисаси *дихроизм* деб аталади. Масалан, зангори тусли олтин золига ён томонидан ёруғлик берадиган бўлсак, золь сариқ-қизғиш рангли бўлиб кўринади.

Тиндаль-Фарадей эффекти золнинг концентрацияси ҳақида фикр юритишга имкон берди. Рэлей формуласидан фойдаланиб, тажрибада v ни (бинобарин заррача радиуси r ни) аниқлаш мумкин. Бунинг учун аввал I ни топиш керак. Бу ҳодиса асосида коллоид эритмалар концентрациясини аниқлаш учун фойдаланиладиган асбоб *нефелометр*¹ дейилади. Ультрамикроскопнинг тузилиши ҳам Тиндаль-Фарадей эффектига асосланган.

Нефелометр. Нефелометрнинг ишлаши синаладиган золда ёйилган ёруғлик интенсивлигини стандарт золда ёйилган ёруғлик интенсивлиги билан солиштириб кўришга асосланган.

Рэлей формуласига кўра коллоид эритмада ёйилган ёруғлик интенсивлиги коллоид заррачаларнинг концентрацияси v га ва коллоид заррача ҳажмининг квадрати v^2 га пропорционалдир. Лекин vv кўпайтма золнинг оғирлик концентрацияси C га пропорционал бўлгани учун Рэлей формуласига кирган барча константалар ўрнига K_1 ни қўйиб қуйидаги формулани оламиз:

$$I = K_1 \cdot C \cdot v$$

Бу формула ёрдамида синаладиган коллоид эритманинг оғирлик концентрациясини аниқлаш мумкин: бунинг учун синаладиган золь заррачаларининг ўлчамлари стандарт золь заррачаларининг ўлчамларига тенг бўлиши керак, бундан ташқари, бу формула ёрдамида синаладиган коллоид эритмадаги заррачаларнинг ўлчамларини ҳам аниқлаш мумкин (бунинг учун синаладиган коллоид эритманинг концентрацияси стандарт золнинг концентрациясига тенг бўлиши керак). Нефелометр бир хилдаги иккита цилиндрик шиша идишдан иборат бўлиб, уларнинг бирига стандарт золь, иккинчисига синаладиган золь тўлдирилади. Иккала идиш ён томондан ёруғлик манбаи билан ёритилади. Бу вактда иккала идишда ҳам Тиндаль эффекти вужудга келади. Золлардан ёйилган нур асбобнинг тепа қисмидаги окулярга тушади. Синаладиган золнинг концентрацияси стандарт золь концентрациясига тенг бўлмаса, иккала золдан ёйилган ёруғликнинг интенсивлиги турлича: окулярдан кўринадиган иккита ярим доиранинг бири ёруғроқ ва иккинчиси қоронғироқ бўлади. Золдан ёйилган ёруғликнинг интенсивлиги золнинг концентрациясига пропорционал бўлгани учун синаладиган золга ва стандарт золга тушган нурлар бир хил сондаги заррачалардан ёйилганидагина окулярдаги иккала ярим доира бир хилда ёритилади. Цилиндрик шиша идишлардан бирини юқорига кўтариш ёки пастга тушириш орқали идишлардаги золларнинг ёритилаётган баландликларини ўзгартириб, окулярдаги иккала ярим доирани бир хил ёритиш мумкин.

Иккала ярим доира бир хил ёритилганда золларнинг ёритилаётган

¹ Грекча *нефос* булут сўзидан келиб чиққан.

кисм баландликлари золларнинг концентрацияларига тескари пропорционал бўлади: $\frac{h_1}{h_2} = \frac{C_1}{C_2}$. Агар стандарт золнинг концентрацияси

C_1 маълум бўлса, синаладиган эритма концентрацияси C_2 ҳисоблаб топилади (h_1 — стандарт золнинг ёритилган қисми баландлиги, h_2 — синаладиган золнинг ёритилаётган қисми баландлиги).

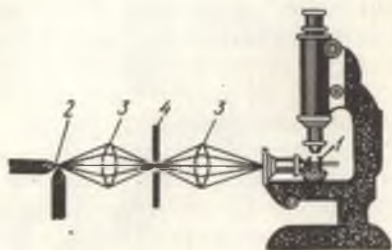
Агар нефелометр ёрдамида синаладиган золдаги коллоид заррачаларнинг катта-кичиклигини аниқлаш зарур бўлса, биринчи навбатда стандарт эритманинг концентрацияси синаладиган эритма концентрациясига тенг қилиб олинади; сўнгра окулярдаги иккала ярим доира бирдек ёритилгунча золларнинг ёритилаётган қисми баландликлари ўзгартириб борилади, иккала ярим доира бирдек ёритилганидан кейин синаладиган золдаги коллоид заррачанинг ҳажми куйидаги нисбатда топилади:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{h_2}{h_1}, \quad v_2 = v_1 \frac{h_1}{h_2}$$

бу ерда v_1 — стандарт золдаги коллоид заррача ҳажми.

Ультрамикроскоп. Коллоид эритма заррачаларининг ўлчами 100 нм дан кичик бўлганлиги сабабли уларни оддий микроскопда кўриб бўлмайди. Австриялик физик Р. Зигмонди¹ 1903 йилда Тиндаль-Фарадей эффектидан фойдаланиб ультрамикроскоп ясади. Оддий микроскоп билан ультрамикроскоп орасидаги фарк шундаки, оддий микроскопда жисм ўтаётган ёруғликда кўрилади, ультрамикроскопда эса жисм ён томондан ёритилади, демак, унда коллоид заррачалар томонидан ёйилган ёруғликни кўрамиз (10-расм).

Ультрамикроскопда манбадан тушаётган нур билан кўринадиган нур бир-бирига перпендикуляр бўлади: манбадан чиққан нур микроскопга тушмайди, шунинг учун биз бу микроскопда коронгиликни кўрамиз. Агар манбадан чиққан нур коллоид заррачага тушса, коллоид заррача бу нурни ёяди, заррачанинг ўзи эса ёруғлик манбаи бўлиб хизмат қилади, шу сабабли микроскопда қараганимизда коронги фонда ёруғликни кўрамиз. Ультрамикроскоп ёрдамида маълум ҳажмдаги заррачаларнинг сони ҳисоблаб топилади, лекин заррачанинг шакл ва ўлчамларини бевосита аниқлаб бўлмайди. Ультрамикроскопиядан олинган натижалар асосида баъзи усуллардан фойдаланиб заррачаларнинг ўлчамини тахминан (ўртача радиусини) ҳисоблаб топса бўлади.



10-расм. Ультрамикроскоп схемаси.

¹ Рихард Зигмонди (1865—1929). Коллоид химия соҳасидаги катта олим. Нобель мукофоти лауреати (1925 йил).

Майкл Фарадей (1791—1867) — инглиз физиги ва химиги. Электролиз, электромагнит индукция қонуниларини кашф этган. Бензол ва изобутаннинг кашфиётчиси. Аммиак ва хлорни суюқ ҳолатда олган.

Коллоид заррачаларнинг ўлчамларини аниқлаш учун қуйидагича иш юритилади: ультрамикроскоп кюветасига жуда суюлтирилган золь солиб, микроскопда кўрилган ёруғ нукталар (яъни заррачалар) саналади. Санашни бир хил вақт оралиғида кўп марта такрорлаб, ўртачасини олиш керак, чунки эритманинг маълум ҳажмидаги заррачалар сони Броун ҳаракати туфайли ўзгариб туради. Масалан, эритманинг концентрацияси C ва микроскопда кўринган ёруғ нукталарнинг ўртача сони n бўлсин. Агар таркибида n донга заррача бўлган золнинг ҳажми v бўлса, бир заррачанинг ўртача массаси C_v/n бўлади; биз уни P билан белгилаймиз: $P = C_v/n$ иккинчи томондан, заррача массаси заррача ҳажмини заррача зичлигига кўпайтирилганига тенг. Агар коллоид заррачаларни бирдек ўлчамдаги шарлар деб фараз қилсак, заррача массаси $P = 4/3 (\pi r^3 d)$ (бу ерда d — заррача моддасининг зичлиги). Демак, $4/3 \pi r^3 d = C_v/n$ бўлади; бундан заррачанинг радиуси r ни ҳисоблай оламиз:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3C_v}{4\pi nd}}$$

Баъзан ультрамикроскопик кузатишлар заррачанинг шакли ҳақида тасаввур ҳосил қилишга имкон беради. Масалан, коллоид заррачалар ассиметрик шаклга (чунончи таёкча шаклига) эга бўлса, ультрамикроскопда кўринадиган ёруғ нукталарнинг равшанлиги ўзгариб туради. Коллоид заррачалар шаклини электрон микроскоп ёрдами билангина аниқ кўриш мумкин.

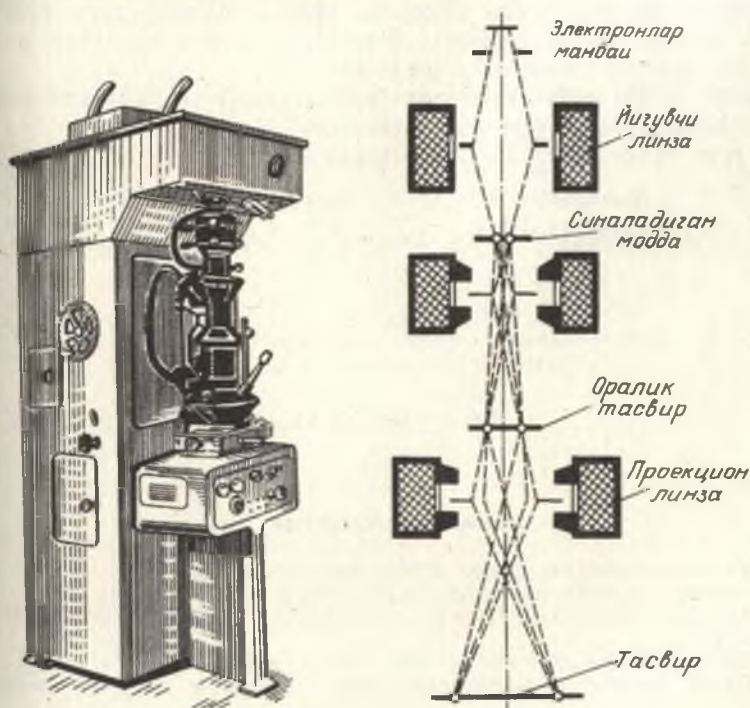
Электрон микроскоп 1934 йилда кашф этилди. Бу микроскопда катоддан чиққан электронлар оқими электромагнит ғалтакнинг магнит майдонига келади. Бу майдон электронларни йиғиб, текшириладиган жисмга юборади. Электронлар жисмнинг зич қисмларидан кам, зич бўлмаган қисмларидан эса кўп ўтиб, иккинчи ва учинчи магнит майдонларига боради: натижада флуоресцент экранда ёки фотопластинкада жисмнинг катталашган тасвири ҳосил бўлади. Электрон микроскоп жисмини 100 000 ва ундан ҳам катта қилиб кўрсатади. Бу асбобдан фойдаланиб, коллоид заррачаларни ва ҳатто полимер молекулаларини, металл ҳамда қотишмаларнинг сирт тузилишини, вирус ва микробларни ҳуллас, 0,5—1 нм катталиқдаги заррачаларни кўриш мумкин. II-расмда электрон микроскопнинг схемаси келтирилган. Коллоид заррачаларнинг ички структураси ва унинг турли жараёнлар вақтида ўзгариши рентгенография ва электронография методлари ёрдамида аниқланади.

Рентгенография ва электронография. Коллоид системаларни текширишда бу методларнинг бири рентген нурларининг, иккинчиси эса электронлар оқимининг қўлланилишига асосланган. Рентгенография методидан фойдаланиб, коллоид заррачаларнинг ички тузилиши ҳақида маълумот олиш мумкин. Коллоид заррача ўлчамлари ниҳоятда кичик бўлганлиги учун коллоид системаларнинг рентгенография ёрдамида олинган Лауэ диаграммалари у қадар аниқ чиқмайди; кўпинча бу соҳада Дебай-Шеррер диаграммаларини ҳосил

килиш билан чегараланилади. Дебай-Шеррер диаграммаларини текшириш йўли билан хилма-хил коллоидларнинг кўпчилиги кристалл тузилишга эга эканлигини аниқлаш мумкин бўлди. Айниқса оғир металлларнинг золлари ва уларнинг бирикмаларидан ҳосил бўлган золларни текшириш самарали натижалар берди. Бунинг сабаби шундаки, рентген нурлари оғир металл атомларига тушганида нур нихоятда кучли ёйилади: бу ходисага дисперсион муҳит у қадар ҳалал бермайди. Рентгенография методи юқори молекуляр моддаларни (айниқса, табиий ва синтетик полимерларни) ва бўкиш ходисасини текширишда катта аҳамият касб этади. Хусусан пенициллин, витамин В₁₂, гемоглобин каби мураккаб моддаларнинг тузилиши фақат рентген-структур анализи методи асосида аниқланади. Рентгенографик методларни такомиллаштириш йўли билан оксил молекулаларининг ўлчамлари ва уларнинг гидратланиши ҳақида қимматли маълумотлар қўлга киритилди.

Коллоид системаларнинг дисперс фаза сиртини текширишда электронография методларидан фойдаланилади. Электронографик методлар ёрдамида сирт қатламда ётувчи атомлараро масофаларни бевосита аниқлай оламиз, бу метод билан айниқса адсорбцион қаватларни пухта ўрганиш мумкин.

Электронларнинг тўлқин хоссалари қўлланиладиган воситалардан бири электрон микроскопиядир.



11-р а с м . Электрон микроскоп схемаси.

Маълумки, одам ўз кўзи билан тўлқин узунлиги 380 нм дан то 760 нм гача бўлган нурларни кўра олади. 380 нанометрдан кичик буюмларни одам кўзи кўрмайди. Лекин электронлар ҳаракатини тезлата оладиган (параллел пластинкалар орасидаги кучланиш V вольтга тенг бўлган) электр майдон оркали электронлар оқими ўтказилса, жуда кичик тўлқин узунликка эга бўлган электрон нур ҳосил қилиш мумкин. Бу ҳолда электронларнинг потенциал энергияси eV , кинетик энергия $\frac{1}{2}mv^2$ га айлана олади:

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \text{ ёки } v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} \text{ бўлади.}$$

Кейинги тенгламадаги v ни Де-Бройль формуласи $\lambda = \frac{h}{mv}$ дан топиб, тўлқин узунликни ҳисоблаб чиқариш мумкин; у ҳолда $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$ кўринишдаги тенглама келиб чиқади. Бу тенгламадан кўрамизки, V катта бўлган сари электрон «нурининг» тўлқин узунлиги кичиклаша боради.

Тезлатувчи кучланиш катталиги минг ҳатто миллион вольтга етиши мумкин. Бинобарин, электрон микроскоп ёрдами билан жуда кичик объектларни «кўра» оламиз, чунки V нинг қийматини ўзгартириш билан ўзимиз хоҳлаган тўлқин узунликдаги электрон нурини ҳосил қилиш мумкин. Рентген — структураланиш методи билан бу мақсадга эришиб бўлмайди.

Мисол. 10000 вольт кучланиш қўйилганида тез ҳаракатланувчи электроннинг тўлқин узунлиги топилсин.

Е ч и ш. Масалани СИ системасида ечамиз:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ ж. с.}; m = 9,108 \cdot 10^{-31} \text{ кг}; \\ e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл. } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \text{ дан фойдалансак:}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ ж. с.}}{\sqrt{2 \cdot 9,108 \cdot 10^{-31} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл. } 10000 \text{ В}}} = 1,2310^{-11} \text{ м}$$

$$\text{ёки } \lambda = 0,0123 \text{ нм.}$$

САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. Коллоид системалар қандай йўллар билан олинад?
2. Коллоидлар электролитлардан қандай тозаланад?
3. Залларда ёруғликнинг ёйилиш (опалесценция) ҳодисасини қандай тасаввур қилиш керак?
4. Броун ҳаракати нима ва у қандай табиатга эга?
5. Броун ҳаракатида заррачанинг ўртача квадратик силжиши нималарга боғлиқ?
6. Коллоид заррачалар баландлик бўйлаб қай тарзда тақсимланади? Перрен тажрибаси нимадан иборат?

7. Золларнинг осмотик босими билан заррача катта-кичиклиги орасида қандай боғланиш бор?

8. Коллоидларнинг оптик хоссаларини тасвирлаб беринг.

9. Коллоидларнинг ранглари нималарга боғлиқ?

10. Тиндаль-Фарадей эффекти нимадан иборат?

11. Рэлэй формуласини талқин қилиб беринг.

12. Нефелометр, ультрамикроскоп ва электрон микроскоп ҳақида батафсил сўзлаб беринг.

13. Коллоид системаларни текширишда рентгенография ва электронография усулларининг моҳиятини айтиб беринг?

14. $1,50 \cdot 10^6 \frac{\text{см}}{\text{с}}$ тезлик билан ҳаракатланаётган электрон учун тўлқин узунлик топилсин.

(жавоби $\lambda = 0,485 \text{ мм}$).

III б о б. СИРТ ҲОДИСАЛАР ВА УЛАРНИНГ КОЛЛОИД ХИМИЯДАГИ АҲАМИЯТИ

1- §. АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАР

Маълумки, коллоид системаларнинг барча хоссаларини гетерогенлик ва дисперсликка боғлиқ функциялар ёки бу икки асосий белгининг оқибатлари деб қараш мумкин. Дисперс системаларнинг гетерогенлик ёки кўп фазалик белгиси коллоид химияда фазалараро сиртлар, сирт қаватлар мавжудлигини таъминловчи белги сифатида намоён бўлади. Шунга кўра коллоид химияда фазалараро сиртларда содир бўладиган жараёнларни ўрганиш энг муҳим вазифа деб қаралади. Коллоид системалардаги дисперс заррачалар сферик, цилиндрик, кўпинча номунтазам шаклларда бўлади. Дисперс заррачани энг содда ҳолда барча ёқлари a узунлигига (дисперс заррача ўлчамларига) тенг мунтазам параллелепипед деб тасвишлаш мумкин.

Дисперс системанинг дисперслик даражаси (D) деганда, дисперс заррачанинг ўлчами — a га тескари киймат $D=1/a$ ни тушунамиз. Бу ўринда кўпинча яна учинчи термин — солиштирма сирт $S_{\text{сол}}$ тушунчаси ҳам ишлатилиб келинади. У қуйидагича таърифланади: *фазалараро сирт катталиги S нинг айни фаза ҳажми v га нисбати шу фазанинг солиштирма сирти деб аталади:*

$$S_{\text{сол}} = \frac{S}{v} \quad (111.1)$$

Бу уч характеристика (a , $1/a$, $S_{\text{сол}}$) ўзаро чамбарчас боғланган: агар a кичрайса, $1/a$ ва $S_{\text{сол}}$ катталашади.

Дисперслик даражасининг катталашиши системада сирт ходисалар ролининг аҳамиятини оширади. Шундай қилиб, коллоид системаларнинг *миқдор белгиси дисперслик даражаси бўлиб*, унинг *сифат белгиси гетерогенликдир*. Бу иккала белги сирт ходисалар билан чамбарчас боғлиқ. Гетерогенликнинг, бинобарин, фазалараро сиртнинг мавжудлиги сирт таранглик борлигидан хабар беради. Сирт таранглик айни системанинг гетерогенлик даражасини характерлайди: бир-бирига тегиб турган икки фаза гетерогенлик жиҳатидан ўзаро қанча кўп фарк қилса, фазалараро сирт таранглик шунча катта кийматга эга бўлади. Фазалараро сирт катталигининг сирт таранглик коэффициентига кўпайтмаси айни сиртнинг эркин энергияси киймати-ни кўрсатади:

$$A = \sigma S \quad (111.2)$$

бу ерда σ — сиртни 1 см^2 катталаштириш учун сарфланадиган иш бўлиб, у *сирт таранглик коэффициенти* деб аталади.

2-§. СИРТ ҲОДИСАЛАРНИНГ СИНФЛАРГА БЎЛИНИШИ

Сирт ходисаларни ўрганиш сирт қават таркиби, унинг хоссалари, тузилиши, сиртда таъсир этувчи кучлар, сирт энергияси, сиртда модданинг йиғилиши (адсорбция), ҳўлланиш, флотация, капилляр босим, сиртларда химиявий потенциал ва буғ босимининг ўзгариши, фазалар қондасининг дисперс системалар учун қўлланилиши каби темаларни ўз ичига олади.

Сирт ходисаларни синфларга бўлишда сирт кават қандай эканлигига эътибор берилади. Ўзаро бир-бирига тегиб турган фазалар орасидаги чегара сирт каватлар моддаларининг агрегат ҳолатига қараб қуйидаги синфларга бўлинади:

1. Газ — суюқлик; 2. Газ — каттиқ жисм; 3. Суюқлик — суюқлик;
4. Суюқлик — каттиқ жисм; 5. Каттиқ жисм — каттиқ жисм.

Сирт ходисаларни синфларга ажратишда термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг бирлашган тенгламасидан фойдаланиш анча қулайлик туғдиради. Дарҳақиқат, бу тенглamani сирт кават учун қуйидаги кўринишда ифодалаш мумкин:

$$\Delta G = -SdT + VdP + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (111.3)$$

бу ерда, ΔG — изобар потенциал (Гиббс энергиясининг ўзгариши), S — энтропия, V — ҳажм, σ — сирт таранглик, S — сирт юзаси, n_i — компонент μ_i нинг химиявий потенциали, n_i — компонент i нинг моль сонлари, φ — электр потенциал, q — заряд микдори. Тенглама (111.3) Гиббс энергиясининг ўзгариши иссиқлик, механик, сирт химиявий ва электр энергиялар ўзгаришининг алгебраик йиғиндиси эканлигини кўрсатади. Бу тенгламадан яна шуни кўриш мумкинки, 1) сирт энергия Гиббс энергиясига, 2) иссиқликка, 3) механик энергияга, 4) химиявий энергияга ва 5) электр энергияга айлана олади. Демак, сиртда беш тур ходиса содир бўлиш имконияти мавжуд. Буларнинг ҳаммасида сирт энергия бошқа тур энергияга айланиши мумкин. Энергиянинг бу айланишлари — дисперслик даражаси ўзгарган сари модданинг химиявий реакцияларга киришиш қобилиятининг адгезия (яъни турли хил формаларга оид моддаларнинг молекулалари орасидаги ўзаро тортишиш кучларининг намоён бўлиши) ва когезиянинг (яъни бир тур фазага оид модда молекулалари орасидаги ўзаро тортишиш кучлари) ўзгариши билан, капиллярлик ходисалари билан, адсорбция (моддаларнинг сиртда йиғилиши) ва электр потенциалларининг ўзгариши билан биргаликда содир бўлади.

Икки фаза орасида барқарор чегара сирт мавжудлигининг асосий шарти — эркин сирт энергиясининг мусбат ишорали бўлишидир. Агар бу энергиянинг қиймати манфий ишорали (ёки ноль) бўлса, чегара сирт мавжуд бўлмайди, бунда тасодифий флуктуациялар туфайли бир фаза иккинчи фазага тарқалиб кетади.

3-§. СИРТ ҚАВАТНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Суюқ ёки каттиқ жисмлардан иборат системалардагина фазалар-аро сиртлар мавжуд бўла олади. Суюқ ёки каттиқ гомоген

фазаларнинг ички тузилиши ўзгариши билан сирт кават шакли ва хоссалари ўзгаради.

Суюқлик молекулалари доимо ҳаракатда бўлгани учун унда буғбосими пайдо бўлиб, сиртида буғланиш, конденсатланиш каби ҳодисалар тўхтовсиз содир бўлиб туради; бинобарин, суюқлик сирти доимо янгиланиб туради.

Молекулалараро кучлар мавжуд бўлганлиги учун суюқлик маълум қалинликдаги сирт ҳосил қилиб туради. Суюқлик сирт қаватининг ички чегараси сиртидан бошлаб суюқликнинг ҳажмидаги тузилиши бошланадиган чуқурликка қадар давом этади. Сирт қаватнинг қалинлиги бир неча молекула диаметрлари катталигига тенг. Суюқлик молекулалари доимо ҳаракатда бўлганлиги учун суюқликнинг сирт қавати эквипотенциал, яъни сиртдаги барча нукталар бирдек потенциал энергияга эга бўлади.

Қаттиқ жисм сирти дастлаб қандай шаклда ҳосил бўлган бўлса, узок вақт ўша шаклда қолади. Унинг заррачалари фақат у қадар сезиларли бўлмаган тебранма ҳаракат қилишлари сабабли қаттиқ жисм сирти ғадир-будур бўлади ва узок вақт ўз шаклини сақлаб қолади. Қаттиқ жисм сирти эквипотенциаллик хоссани намоён қила олмайди. Бинобарин, қаттиқ ва суюқ фазалар орасидаги сиртнинг шакли асосан қаттиқ жисм шаклига боғлиқ бўлади. Суюқлик — суюқлик (иккита суюқлик) орасидаги сирт қават икки қисмдан иборат: унинг бир қисми биринчи суюқликда, иккинчиси эса иккинчи суюқликда бўлади.

1- мисол. Қалинлиги a га, икки томонининг узунлиги B га тенг бўлган плёнка узун томони B га, иккита қисқа томонининг ҳар бири a га тенг бўлган брусок (тўсин) ва ҳамма томонлари a га тенг бўлган кубнинг умумий ва солиштира сиртлари топилсин.

Е ч и ш. Плёнкада икки сирт бор. Шунинг учун унинг умумий сирти $2B^2$ га, унинг ҳажми B^2a га тенг. Бундан $S_{\text{сол.}}$ ни топамиз.

$$S_{\text{сол.}} = \frac{S}{V} = \frac{2B^2}{B^2a} = \frac{2}{a}.$$

Брусокнинг умумий сирти $4Ba$ га тенг, ҳажми Ba^2 ; шу сабабли:

$$S_{\text{сол.}} = \frac{4B \cdot a}{B \cdot a^2} = \frac{4}{a}.$$

Кубнинг умумий сирти $6a^2$ га тенг; унинг ҳажми a^3 , бинобарин, солиштира сирти:

$$S_{\text{сол.}} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a}.$$

2- мисол. Ҳажми 1 см^3 бўлган кубнинг умумий ва солиштира сиртлари топилсин. Агар унинг ҳар қайси томони 10 га бўлинса, умумий ва солиштира сиртлари канчага тенг бўлади?

Е ч и ш. Ҳажми 1 см^3 бўлган кубнинг ҳар қайси сирти 1 см^2 дан, жами 6 см^2 га тенг бўлади. Бинобарин:

$$S_{\text{сол.}} = \frac{6 \text{ см}^2}{\text{см}^3} = \frac{6}{\text{см}} = 6 \text{ см}^{-1}.$$

Агар уни 10 булакка бўлсак, унинг ҳажми ўзгармайди, лекин унинг сирти 60 см^2 бўлиб қолади. Кубикчалар сони 1000 га етади. Ҳосил бўлган кубикчаларни яна 10 га (ва бир неча марта 10 га) бўлсак, қуйидаги 4-жадвал келиб чиқади.

4-жадвал

1 см^3 жисм майдаланганда умумий ва солиштирма сиртнинг ортиши

Кубнинг қирраси, см	Кублар сони (доналар)	Умумий сирт, см^2	Солиштирма сирт см^{-1}
1	1	6	6
10 ⁻¹	10 ³	6 · 10	60
10 ⁻²	10 ⁶	6 · 10 ²	600
10 ⁻³	10 ⁹	6 · 10 ³	6000
10 ⁻⁴	10 ¹²	6 · 10 ⁴	60000
10 ⁻⁷	10 ²¹	6 · 10 ⁷	6 · 10 ⁷ (6000м ² /см ³)

4-§. СУЮҚЛИКНИНГ СИРТ ТАРАНГЛИГИ ВА ТҲЛИҚ СИРТ ЭНЕРГИЯ

Суюқликнинг ички қисмидаги молекулани бошқа молекулалар ҳамма томондан бир хилда тортиб туради ва барча кучлар бир-бирини мувозанатлайди. Лекин суюқлик сиртида турган молекулани суюқлик ичидаги қўшни молекулалар кучлироқ тартади, газ фазадаги молекулалар ўша молекулани жуда оз куч билан тартади. Шу сабабли суюқлик сиртида турган молекулалар мумкин қадар суюқлик ичига киришга интилади. Бошқача айтганда, суюқлик ўз сиртини мумкин қадар камайитиришга интилади. Демак, суюқлик сиртини катталаштириш учун иш сарф қилиш керак. Аксинча, суюқлик сирти камайганида энергия ажралиб чиқади. Демак, суюқликнинг сирт қавати маълум энергия запасига эга. У суюқликнинг сирт энергияси дейилади.

Суюқлик сиртини 1 см^2 катталаштириш учун сарф қилиш зарур бўлган энергия миқдори шу суюқликнинг сирт таранглик коэффициентини ёки тўғридан-тўғри сирт таранглиги дейилади.

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларига мувофиқ сирт таранглик изобар потенциалнинг, ўзгармас температура, ўзгармас босим, ўзгармас моллар сони ва ўзгармас заряд бўлган тақдирдаги фазалараро сиртга нисбатан ҳосиласидир:

$$\sigma = \left(\frac{\partial \Delta(G)}{\partial S} \right)_{T, P, n_i} \quad (111.4)$$

Сирт тарангликнинг ўлчамлиги сирт бирлигига тўғри келадиган энергия миқдори билан ифодаланади: СГС системасида эрг/см² билан; СИ системада Жоуль/м² билан ёки эрг-дина/см бўлганлиги учун сирт таранглик дина/см ёки ньютон/м билан ифодаланади. 1 Жоуль/м² = 1000 эрг/см²; 1 Ньютон/м = 1000 дина/см эканлигини ҳам назарда тутиш керак.

Сирт тарангликнинг келиб чиқиш сабаби суюқлик молекулалари орасидаги боғланишдир. Айни модда молекулалари орасидаги

боғланиш қанча кучли бўлса, уларнинг сирт таранглиги шунча катта кийматга эга бўлади. Бундан қуйидаги хулоса келиб чиқади: *қутбсиз суюқликларнинг суюқлик-газ чегарадаги сирт таранглиги қутбсиз суюқликларнинг сирт таранглигидан катта бўлади.* 5-жадвалда баъзи моддаларнинг сирт тарангликлари келтирилган.

5-жадвал

Баъзи моддаларнинг ҳаво билан чегарадаги сирт таранглиги $\frac{\sigma}{\text{эрг}} \frac{\text{см}^2}{\text{см}^2}$ ҳисобида

Модда	t°, C	σ	Модда	t°, C	σ
Гелий	—270	0,22	Чумоли	25	36,8
Азот	—193	8,27	кислота		
Аммиак	10	24,25	Ош тузи	803	113,8
Гексан	25	17,9	Анилин	25	43,2
Углерод (IV)			Сув	25	71,95
хлорид	25	25,02	Симоб	25	473,5
Бензол	25	28,2	Қўргошин	350	442,0
Углерод (IV)			Олтин	700	1207,6
сульфид	25	31,5	Платина	2000	1819,0
Этил					
спирт	25	22,1			

Жадвалдан кўрамизки, суюқликлар ичида симоб энг катта сирт тарангликка эга ундан кейин сув ва органик моддалар туради. сиқилган газлар эса энг кичик сирт таранглик кўрсатади.

Суюқликларда сирт тарангликнинг температура коэффиценти $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$ то критик температурага қадар деярли ўзгармас кийматга эга.

Критик температурага етганда суюқ ва газ фазалар орасидаги фарк йўқолиб сирт таранглик нолга тенг бўлиб қолади. Суюқлик — суюқлик системада ҳам, критик эриш температурада (яъни иккала суюқлик бир-бирида чексиз эрувчан бўлиб қолган температурадан кейин) сирт таранглик нолга тенг бўлиб қолади. Д. И. Менделеев 1860 йилда (ҳаво билан чегараланган) суюқликларнинг сирт таранглигининг температура билан ўзгаришига асосланиб, суюқликларда критик температура мавжудлигини олдиндан айтди: Эндрюс уни 1869 йилда тажрибада исбот қилишга муваффақ бўлди.

Сирт таранглик температура ўзгариши билан (критик температурадана анча паст температуралар интервалида):

$$\sigma_t = \sigma_0 - at \quad (111.5)$$

тенгламага мувофиқ тўғри чизик бўйлаб камая боради. Бу тенгламадан

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p = \text{const} \quad \text{ва} \quad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} = 0 \quad (111.6)$$

келиб чиқади.

Агар сирт каватни характерловчи катталиклар учун термодинамикадан Гиббс-Гельмгольц тенгламаси $\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ ни татбиқ қилсак:

$$u = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) \quad (111.7)$$

тенгламага эга бўламиз. Бу ерда u — сиртнинг тўлиқ энергияси. Агар тенглама (111.7) ни температура бўйича дифференциалласак:

$$\frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial \sigma}{\partial T} - T \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \text{ ёки } \frac{\partial u}{\partial T} = 0 \quad (111.8)$$

Бинобарин, тенглама (III.5) қўлланила оладиган температуралар чегарасида *суюқлик сиртининг умумий энергияси температурага боғлиқ эмас*. Ана шу хусусияти учун ҳам соф суюқликларнинг солиштирма сирт энергияси молекулалараро кучларни характерлашда энг муҳим катталиклардан бири ҳисобланади. Масалан, сув 20°C да $\sigma = 72,75 \text{ эрг/см}^2$; $u = 118,0 \text{ эрг/см}^2$ (u нинг бу қиймати 4°C дан 100°C га қадар ўзгармайди). Яна шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, суюқликнинг сирт таранглиги σ сирт бирлиги (1 см^2) ҳосил бўлишининг максимал иг'ч бўлиб, бу жараёнда Гиббс энергиясининг ўзгаришига тенгдир:

$$\Delta G = \sigma \quad (111.9)$$

бу ерда ΔS сиртнинг ўзгариши.

Термодинамиканинг $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -S$ ифодасини қўллаб, тенглама (III.9) асосида янги сирт ҳосил бўлишида энтропия ўзгариши учун қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$\Delta S = -\Delta S\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p \quad (III.10)$$

Агар $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ни назарда тутсак, янги сирт ҳосил бўлиши учун энтальпия ўзгариши қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\Delta H = \Delta S\left[\sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p\right] \quad (III.11)$$

Тенглама (III.11) га асосланиб, янги сирт пайдо бўлишида энтропия қандай ўзгариши ҳақида фикр юрита оламиз. Дарҳақиқат, $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$ (яъни температура ошганида сирт таранглик камайганлиги) учун $\Delta S > 0$ бўлади. Демак, *янги сиртнинг ҳосил бўлиши энтропиянинг катталашуви билан содир бўлади*. Бу жараён вақтида система ташқи муҳитдан энергия ютади. Юқори дисперс ҳолатдаги маҳсулот ҳосил бўлишида ΔH нинг қиймати бир неча кЖ/моль га тенг бўлиши мумкин. Масалан, юқори дисперс ҳолатдаги натрий бромиднинг ҳосил бўлиш энтальпияси кристалл натрий бромиднинг ҳосил бўлиш энтальпиясидан 14,22 кЖ/моль кичик. Хулоса қилиб айтганда, янги

¹ Чунки сув учун $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)$ тахминан 0,15 га тенг.

сиртнинг ҳосил бўлиш жараёни термодинамик жиҳатдан *ўз-ўзича содир бўладиган жараёндир*.

Сирт таранглик суюқликнинг кутбланишини ҳам характерлайди. Бу ерда кутбланиш деганда молекулалар куч майдони интенсивлигини тушунмоқ керак. Лекин суюқликларнинг кутбланишини характерловчи катталиклар (диполь момент M , кутбланувчанлик α , муҳитнинг диэлектрик константаси ϵ) билан σ орасида оддий ифода кўринишидаги боғланиш мавжуд эмас.

Мисол. Симобнинг 25°C даги сирт таранглиги $473,5 \text{ эрг/см}^2$. Симоб учун сирт тарангликнинг температура коэффиценти $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p = -0,2330$. Тўлиқ сирт энергия топилсин.

Ечиш. Тенглама /III, 7/ асосида u ни ҳисоблаймиз.

$$u = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p = 473,5 - 298(-0,2330) = 542 \text{ эрг/см}^2$$

5- §. БИР-БИРИДА ТҶИЙНГАН СУЮҚЛИК СИРТЛАРИ ОРАСИДАГИ СИРТ ТАРАНГЛИК Г. Н. АНТОНОВ ҚОИДАСИ

Ҳаво билан ёки ўзининг буғи билан чегараланган фазанинг сирт таранглиги қийматини характерлашда газ фазанинг таъсирини ҳисобга олмаслик мумкин. Лекин бир-бирига тўйинган икки суюқлик сиртлари орасидаги, бошқача айтганда, фазалараро сирт таранглик қийматини характерлашда эса, албатта иккинчи фазанинг молекуляр куч майдонини назарга олиш керак, чунки фазалараро сирт таранглик иккала фазадаги молекулалараро куч майдонларининг интенсивликлари орасидаги айирмага боғлиқ.

Г. Н. Антонов 1907 йилда бир-бирида маълум даражада эрийдиган суюқликлар орасидаги сирт тарангликларни ўлчаш асосида қуйидаги тақрибий қондани топди: *ўзаро тўйинган икки суюқлик фазалариаро сирт таранглик ўша суюқликларни ҳаво билан чегараланган ҳолатдаги сирт тарангликлари айирмасига тенг*: уни қуйидаги формула билан ифодалаш мумкин:

$$\sigma_{c_1-c_2} = \sigma_{c_1-\epsilon} - \sigma_{c_2-\epsilon} \quad (111.12)$$

бу ерда $\sigma_{c_1-c_2}$ фазалараро сирт таранглик, $\sigma_{c_1-\epsilon}$ биринчи тоза суюқлик билан ҳаво чегарасидаги сирт таранглик, $\sigma_{c_2-\epsilon}$ иккинчи тоза суюқлик билан ҳаво чегарасидаги сирт таранглик.

6-жадвалда баъзи суюқликлар билан сув орасидаги фазалараро сирт тарангликнинг қийматлари келтирилган (И. И. Жуков маълумоти) $\sigma_{c_1-c_2}$ ларни аниқлаш учун $\sigma_{c_1-\epsilon}$ ва $\sigma_{c_2-\epsilon}$ ларни аниқлашда қўлланилган методлардан (яъни суюқликнинг капилляр найда кўтарилиш, томчиларни санаш — сталогмометр, пуфакчаларнинг энг катта босимини аниқлашдан) фойдаланиш мумкин.

Икки суюқликнинг қутблилиқ даражалари орасидаги айирма камайган сари уларнинг бир-бирида эрувчанлиги ортади ва $\sigma_{c_1-\epsilon}$ билан $\sigma_{c_2-\epsilon}$ орасидаги айирма камая боради. Ўзаро чексиз эрийдиган суюқликлар учун бу айирма нолга интилади.

Баъзи суюқликлар билан сув орасидаги фазалараро сирт таранглик қийматлари

Суюқлик	t°, C	Суюқлик билан ҳаво орасидаги, σ		Органик суюқлик — сув чегараси учун, σ	
		сув қават учун	орг. суюқлик учун	ҳисоблаб топилган қиймати	экспериментал қиймати
Бензол	19	63,2	28,8	34,4	34,4
Анилин	26	46,4	42,2	4,2	4,8
Хлороформ	18	59,8	26,4	33,4	33,8
Углерод (IV)-хлорид	17	70,2	26,7	43,5	43,8
Амил спирт	18	26,3	21,5	4,8	4,8
Крезол	18	37,8	34,3	3,5	3,9

6-§. ҚАТТИҚ ЖИСМЛАРНИНГ СИРТ ТАРАНГЛИГИ

Қаттиқ жисмларнинг сирт таранглиги фақат бавосита усуллар билан аниқлана олади. Қаттиқ жисмда молекулалараро тортишиш кучлари суюқликдаги молекулалараро тортишиш кучларидан анча ортиқ бўлгани учун қаттиқ жисмларнинг сирт таранглиги каттарок қийматлар билан характерланади. 7-жадвалда баъзи кристаллларнинг И. И. Жуков топган сирт таранглик қийматлари келтирилган.

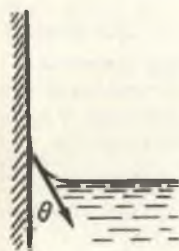
7-жадвалдаги σ қийматларини аниқлашда В. Томсон (Кельвин) нинг эрувчанлик методидан фойдаланилган.

Баъзи кристалл моддаларнинг сирт тарангликлари

Модда	Температура t°, C	σ , эрг/см ²
CaF ₂	30	2500
SrSO ₄	30	1400
BaSO ₄	25	1250
PbF ₂	25	900
AgCrO ₄	26	575
CaSO ₄ · 2H ₂ O	30	270
PbI ₂	30	130

7-§. ҚАТТИҚ ЖИСМ СИРТНИНГ СУЮҚЛИК БИЛАН ҲУЛЛАНИШИ

Суюқлик ва қаттиқ жисм чегарасида бўладиган ходисаларни, жумладан, қаттиқ жисм сиртининг суюқлик билан ҳулланишини текширишда икки кучни: суюқлик молекулаларининг ўзаро ва суюқлик молекулалари билан қаттиқ жисм молекулалари орасидаги тортишиш кучларини ҳисобга олиш керак бўлади.



12-расм. Вертикал каттик жисми хўллаётган суюклик ва бундай суюкликнинг горизонтал каттик жисм сиртига туширилган томчиси.

1. Агар суюклик молекулаларининг ўзаро тортишиш кучи суюклик молекулалари билан каттик жисм молекулалари орасидаги тортишиш кучидан кам бўлса, суюклик каттик жисмни хўллайди.

Суюклик сиртига ўтказилган уринма билан каттик жисм сиртига ўтказилган уринма орасидаги бурчак *чет бурчак* (ёки *хўлланиш бурчаги*) деб аталади ва Θ ҳарфи билан ишораланади. Агар суюклик каттик жисмни хўлласа, чет бурчак ўткир, яъни $\Theta \leq \pi/2$ бўлади. Агар $\Theta = 0$ бўлса, суюклик каттик жисмни тўла хўллаган бўлади. 12-расмда вертикал каттик жисми хўллаётган суюклик ва суюкликнинг горизонтал каттик жисм сиртига туширилган томчиси тасвирланган.

11. Агар суюклик молекулаларининг ўзаро тортишиш кучи суюклик молекулалари билан каттик жисм молекулалари орасидаги тортишиш кучидан ортик бўлса, суюклик каттик жисмни хўлламайди. Каттик жисмни хўлламайдиган суюклик томчиси каттик жисм сиртида эллипсоид шаклини олади. 13-расмда каттик жисмни хўлламайдиган суюклик томчиси ва суюкликнинг идиш девори ёнидаги сирти кўрсатилган. Бу ҳолда чет бурчак ўтмас (яъни $\Theta > \pi/2$) эканлиги 13-расмда аниқ кўрсатилган.

Агар чет бурчак 180° га тенг (яъни $\Theta = \pi$) бўлса, суюклик каттик жисмни сира ҳам хўлламайди. Лекин амалда бундай моддалар учрамайди; жуда оз бўлса ҳам суюклик каттик жисмни хўллайди. Шунинг ҳам айтиб ўтиш керакки, ҳар бир суюклик баъзи каттик жисмларни хўллайди, баъзиларини хўлламайди. Масалан, сув тоза шиша сиртини хўллайди, аммо парафин сиртини хўлламайди; симоб шиша сиртини хўлламайди, лекин тоза темир сиртини хўллайди. Сув билан хўлланадиган каттик жисм сирти *гидрофил сирт* деб аталади; хўлланмайдиган жисмларнинг сиртлари эса *гидрофоб* ёки *олеофил сиртлар* дейилади. Парафин, тальк, графит, олтингургурт сиртлари шулар жумласига киради.

Сиртларни сунъий равишда бирор суюклик билан хўлланадиган ёки хўлланмайдиган қилиш мумкин. Масалан, бирор каттик углеводороднинг сиртига сирт-актив модда суркаб, уни сув билан хўлланадиган ҳолатга келтириш мумкин.

Хўлланиш турли технологик жараёнларда чунончи, руда ва кўмирларни бойитишда катта роль ўйнайди. Сувда «камбағал руда»



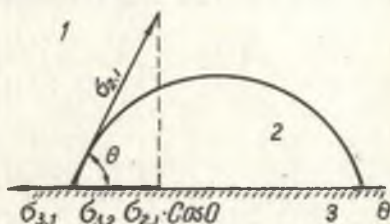
13-расм. Каттик жисмни хўлламайдиган суюклик.

суспензияси тайёрлаб, унга махсус сирт-актив модда қўшилганида, кимматбаҳо руданинг сирти гидрофобланади; бўш жинс, яъни кварц, силикатлар, оҳактошлар ҳўлланиб, сув тагига чўкади. Суспензия орқали ҳаво оқими ўтказилганида сирти гидрофобланган руда заррачалари кўпик ҳолида суюқликнинг юзига чиқади. Бу процесс *руданинг флотацияси* (бойитилиши) деб аталади. Кейинги вақтларда флотация саноатнинг бошқа соҳаларида ҳам қўлланиладиган бўлди.

8-§. ҲўЛЛАНИШНИНГ МИҚДОРИЙ ИФОДАСИ

Агар каттик жисм устига бир томчи ҳўлловчи суюқлик туширсак каттик жисм сирт энергияси ўз қийматини камайтиришга интилиб, суюқлик томчисини ёйилтириб юборади (14- расм).

Каттик жисмнинг газ (ҳаво) билан чегарасидаги сирт таранглигини $\sigma_{3,1}$ орқали ифодалайлик. Каттик жисм билан суюқлик чегарасидаги фазалараро сирт энергия $\sigma_{1,2}$ суюқлик томчисини сиқиш йўли билан ўзининг қийматини камайтиришга интилади. Томчи ичидаги молекулалараро кучлар ҳам суюқлик томчисининг ёйилиб кетишига қаршилиқ кўрсатади. Бу куч расмда $\sigma_{2,1}$ билан кўрсатилган. Бу учта куч ўртасида мувозанат қарор топишининг шарти Юнг томонидан чиқарилган қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



14-расм. Чет бурчак билан $\sigma_{3,1}$, $\sigma_{3,2}$ ва $\sigma_{2,1}$ орасидаги боғланиш:
1 — ҳаво; 2 — суюқлик; 3 — каттик жисм.

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,2} \cos \theta. \quad (111.13)$$

Бу тенгламадан фойдаланиб, ҳўлланишнинг миқдори характериристикаси чет бурчак косинуси эканлигини аниқлаймиз:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{3,2}}{\sigma_{2,1}} \quad (111.14)$$

Тенглама (111.14) Юнг қонуни деб аталади; ундан қуйидаги хулоса келиб чиқади: суюқлик билан каттик жисм ўртасида мувозанат қарор топганида ҳўлланиш чет бурчаги θ фақат сирт чегаранинг молекуляр табиатига боғлиқ, лекин томчининг катта-кичиклигига боғлиқ эмас (бу тенгламадаги $\sigma_{3,1}$ ва $\sigma_{2,3}$ ларни бевосита ўлчаб бўлмайди, фақат улар орасидаги айирма ҳақида фикр юритиш мумкин).

Тенглама (111.14) дан кўраимизки, $\cos \theta$ қанчалик катта бўлса, ҳўлланиш шунчалик кучли бўлади; агар θ ўткир бурчак бўлса, $\cos \theta > 0$; бу ҳолда каттик жисм айни суюқлик билан яхши ҳўлланади; бундай сирт *лиофил сирт* ҳисобланади. Агар θ ўтмас бурчак бўлса, $\cos \theta < 0$ бўлиб, бу сирт айни суюқлик билан ёмон ҳўлланади, у *лиофоб сирт* дейилади. Демак, $\theta = 90^\circ$ ёки $\cos \theta = 0$ бўлган ҳолат сиртининг лиофиллик ёки лиофоблик чегарасини ифодалайди.

Ҳар қайси модда ўзининг чет бурчаги қийматига эга. Масалан:

Модда	кварц	малахит	галенит	графит	тальк	олтин-гугурт	парафин
Ө	0°	17°	47°	55—60°	69°	78°	105°

Бу каторда кварцдан парафинга ўтган сари сув билан ҳўлланилиш интенсивлиги камай боради.

Бу ерда ҳам танлаб таъсир этиш кузатилади: ҳар қайси суюқлик кутбланганлиги жиҳатидан ўзига яқин қаттиқ жисм сиртини ҳўллайди.

9- §. КОГЕЗИЯ ВА АДГЕЗИЯНИНГ МИҚДОРИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Айни фазадаги модда заррачалари (атом ва молекулалар) орасида ўзаро тортишиш кучларнинг намоён бўлиши *когезия*¹ деб аталади. Когезия модданинг узилишига бўлган қаршилигини, ички босими ва ҳоказо хоссаларини характерлайди. Когезияни енгиш учун сарфланадиган энергия модда кўндаланг кесим юзининг 1 см^2 га тўғри келадиган иш миқдори билан ифодаланади. Агар кесим юзи 1 см^2 бўлган жисм узилса, 2 см^2 янги сирт ҳосил бўлади. Шу сабабли когезияни енгиш учун бажарилган иш:

$$A_k = 2\sigma \quad (111.15)$$

формула билан ифодаланади (бу ерда σ синаладиган жисмнинг ҳаво билан чегарасидаги сирт таранглиги).

Агар модда буғ ҳолатга ўтса бу ҳолда модда ичидаги молекуляр боғланишлар узилади ва узилиш энергияси айни модданинг буғга айланиш энтальпиясига тенг бўлади:

$$\Delta H_{\text{буғ}} = \Delta G_{\text{буғ}} + T \Delta S_{\text{буғ}} \quad (111.16)$$

Бу ерда $\Delta G_{\text{буғ}}$ — модданинг буғга айланиш изобар потенциали, $\Delta S_{\text{буғ}}$ — модданинг буғга айланиш энтропияси, T — абсолют температура. Қаттиқ жисмларнинг буғга айланиш энергияси айни модда кристаллик панжара энергиясига тенг бўлади.

P , T ўзгармайдиган шароитда мувозанат қарор топгандан кейин $\Delta G = 0$ бўлади; бинобарин:

$$\Delta H_{\text{буғ}} = T \Delta S_{\text{буғ}} \quad (111.17)$$

Демак, модданинг буғга айланиш энтальпияси канчалик катта бўлса, унинг энтропияси ҳам шунчалик катта бўлади.

Агар

$$\Delta S_{\text{буғ}} = \Delta S_0 - R \ln p \quad (111.18)$$

¹ Когезияни баъзан *аттракция* деб ҳам юритилади.

эканлигини назарга олсак, суюкликнинг буғланиш энтальпияси қанча катта бўлса, унинг аини температурадаги буғ босими шунча кичик бўлади, деган хулосага келамиз. Суюкликнинг қайнаш температурасида $p=1$ атм бўлгани учун (III,18) ва (III,17) тенгламалар асосида

$$\frac{\Delta H_{\text{буғ}}^0}{T_{\text{қайн}}} - \Delta S^0 \quad (\text{III.19})$$

тенгламани оламиз (бунда $\Delta H_{\text{буғ}}^0$ суюкликнинг буғга айланиш энтальпияси, $\Delta T_{\text{қайн}}$ — унинг абсолют қайнаш температураси, ΔS^0 буғга айланиш вақтида энтропия ўзгариши). Трутон қондасига мувофик $\Delta S^0 = 87.86$ кЖ/моль (21 ккал/моль), (III,19) тенгламадан кўрамизки, когезияни суюкликнинг қайнаш температураси ва буғга айланиш иссиқлари қийматлари билан характерлаш мумкин.

Энди адгезияни қараб чиқамиз. Турли фазалардаги моддалар заррачалари орасида ўзаро таъсир кучларининг намоён бўлиши адгезия деб аталади. Бир модданинг сирти бошқа хил модданинг сиртига текканида ва бир-бирига тортилганида адгезия ҳодисаси содир бўлади. Демак, адгезияда бажарилган иш сирт бирлиги учун ҳисобланади. Адгезияда бажарилган ишни фазалараро сирт қаватни бир-биридан ажратиш учун зарурий энергия деб қараш мумкин. Бу ҳолда иккита фаза мавжуд бўлганлиги учун фазалараро янги сирт ҳосил бўлади. Натижада системанинг дастлабки эркин энергияси адгезияда бажарилган иш қиймати кадар камаяди. Шунга кўра Дюпре адгезияда бажарилган иш учун қуйидаги тенгламани таклиф қилди:

$$A_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \quad (\text{III.20})$$

бу ерда A_a — адгезияда бажарилган иш, $\sigma_{2,1}$ — биринчи фаза билан ҳаво чегарасидаги сирт таранглик, $\sigma_{3,1}$ — иккинчи фаза билан ҳаво орасидаги сирт таранглик, $\sigma_{2,3}$ — биринчи ва иккинчи фазалараро сирт таранглик.

Дюпре тенгламаси энергия сакланиш қонунининг адгезия учун татбиқ этилишини ифодалайди. Тенгламадан кўриниб турибдики, дастлабки компонентларнинг сирт тарангликлари қанча катта ва фазалараро сирт таранглик қанча кичик бўлса, адгезияда бажариладиган иш шунчалик катта қийматга эга бўлади. Суюкликлар бир-бирида чексиз эриган шароитда фазалараро сирт таранглик нолга тенг бўлиб қолади. Бинобарин, икки модданинг бир-бирида эриш шарти:

$$A_a \geq \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} \quad (\text{III.21})$$

эканлигини кўрамиз. Когезия энтальпияси 2σ га тенглигини назарга олиб:

$$A_a \geq \frac{2\sigma_{2,1} + 2\sigma_{3,1}}{2} = \frac{A'_a + A''_a}{2} \quad (\text{III.22})$$

ни оламиз. Бу ерда A'_k — биринчи модданинг когезия энтальпияси, A''_k — иккинчи модданинг когезия энтальпияси. Агар (III.14.15) ва (III.20) тенгламалардан фойдалансак, адгезияда бажарилган иш учун куйидаги тенглама келиб чиқади:

$$A_a = \sigma_{2,1}(1 + \cos\theta) \quad (111.23)$$

Бу тенгламада асосида A_a ни суюкликнинг сирт таранглиги $\sigma_{2,1}$ ва хўлланиш бурчагининг косинусидан ҳисоблаб чиқариш мумкин. Адгезия канча кучли намоён бўлса, $\cos\theta$ шунча катта қийматга эга бўлади. (111.22) тенгламадан кўрамизки, ўзаро мувозанатда турган икки фаза бир-бирида эриб кетиши учун адгезияда бажариладиган ишнинг қиймати айни фазалар когезия энтальпиялари йиғиндисининг ярмига тенг ёки ундан катта бўлиши керак. Адгезия ходисаси фазалараро сирт тарангликнинг ўз-ўзича камайиши натижасида келиб чиқади; бинобарин, адгезия термодинамик жиҳатдан ўз-ўзича содир бўла оладиган процесслар жумласига киради. Адгезион ўзаро таъсирнинг катталиги Ван — дер — Ваальс кучлари қийматларидан тортиб, то соф химиявий боғланиш энергияларига қадар бўлиши мумкин.

10- §. ХўЛЛАНИШ ИССИҚЛИГИ

Хўлланиш сирт энергиянинг камайиши билан содир бўладиган ўз-ўзича боровчи жараёндир. Бирор адсорбент суюкликка туширилганида хўлланиш иссиқлиги ажралиб чиқади. Унинг қиймати:

$$Q = S_{\text{сол.}}(E_1 - E_2) \quad (111.24)$$

билан ифодаланади. Бу ерда $S_{\text{сол.}}$ адсорбентнинг солиштирма сирти. E_1 адсорбентнинг адсорбент — ҳаво чегарасидаги тўлиқ сирт энергияси. E_2 — адсорбентнинг адсорбент — суюклик чегарасидаги тўлиқ сирт энергияси. Дифференциал ва интеграл хўлланиш иссиқликлари бўлади. Бу иссиқликларнинг қийматлари каттик жисмни хўллайдиган суюклик микдорларига боғлиқ. Дифференциал хўлланиш иссиқлигини куйидагича таърифлаш мумкин. *Маълум (x) миқдор заррачаларни адсорблаб олган суюклик сиртига чексиз кам миқдор суюклик қўшилганида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори Q_{xd} — дифференциал хўлланиш иссиқлиги деб аталади.* Унинг катталиги $\text{Ж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$ лар билан ифодаланади. Каттик жисм сиртига қўйилган томчи устига яна томчилар қўшила борганида системанинг дифференциал хўлланиш иссиқлиги камай боради. Бинобарин, дифференциал хўлланиш иссиқлигининг максимал қиймати каттик жисм сиртидаги суюклик микдори нолга тенг бўлган ҳолатдаги хўлланишга, яъни фазаларнинг ажралиш чегарасига мувофиқ келади. Бу қиймат экстраполяция усулида аниқланади. Дифференциал хўлланиш иссиқлиги доимо мусбат қийматга эга, чунки хўлланиш пайтида ҳар доим иссиқлик ажралиб чиқади. Сирт суюкликнинг якка-якка молекулалари кавати (мономолекуляр кават) билан тўлганида Q_{xd} нолга тенг бўлади.

Термодинамик мулоҳазалар юритиш натижасида дифференциал хўлланиш иссиқлиги соф адсорбция иссиқлигига тенг эканлиги аниқланди.

Интеграл хўлланиш Q_i иссиқлиги деганда сирт бирлигига x миқдор суюклик берилганида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдорини тушуномқ керак. Айни сирт билан канча кўп микдор суюклик ўзаро таъсирлашса, шунча кўп интеграл иссиқлик ажралиб чиқади. Интеграл хўлланиш иссиқлиги билан дифференциал хўлланиш иссиқлиги орасида куйидаги боғланиш бор:

$$Q_i = \int_0^x Q_{xd} dx$$

Агар берилган суюклик микдори сирт билан ўзаро таъсирлашадиган микдордан ортиқ бўлса, бу ҳолда кузатиладиган интеграл иссиқлик тўғридан-тўғри хўлланиш иссиқлиги деб юритилади. Сиртда мономолекуляр кават ҳосил бўлганида Q_i тўлиқ хўлланиш иссиқлигига тенг бўлади. Умумий сирти катта бўлган системалар (кукун ва ғовак жисмларнинг) хўлланиш иссиқлиги $\text{Ж}/\text{м}^2$ ёки $\text{Ж}/\text{г}$ билан ифодаланади. Кўпинча унинг қийматлари 5—1000 $\text{Ж}/\text{г}$ атрофида бўлади. Хўлланиш вақтида иссиқлик чиқариши сабабли суюклик ҳажми катталашишига асосланиб тажрибада хўлланиш, иссиқлигини аниқлаш мумкин. Бунинг учун Дьюар идиши олиб унинг ичига капилляр найчага уланган пробирка туширилади, бу пробиркага бир-биридан ажратилган синаладиган суюклик ва каттик жисм жойланган бўлади.

Капилляр найчага ҳажми иссиқдан катталашадиган суюклик (масалан, толуол) солинган ва найча даражаланган бўлади. Пробирка чайқатилганда хўлловчи суюкликка хўлланувчи каттик жисм (одатда кукун ҳолатда) текканида хўлланиш иссиқлиги чиқиши туфайли капилляр найчадаги толуолнинг сатҳи баландлашади. Бу баландликни ўлчаб, хўлланиш иссиқлигини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Температура ортишини махсус термометр ёки термopара ёрдамида ўлчайдиган махсус калориметрлар ёрдами билан ҳам хўлланиш иссиқлигини аниқлаш мумкин.

Куйидаги жадвалда флоридиннинг турли эритувчиларда хўлланиш иссиқликлари келтирилган.

8-жа двал

Флоридиннинг турли эритувчиларда хўлланиш иссиқликлари

Хўлланувчи модда	Эритувчи	Хўлланиш иссиқлиги Ж/г ҳисобида
Флоридин	Ацетон	114,2
Флоридин	Этилацетат	77,4
Флоридин	Хлороформ	35,2
Флоридин	Бензол	23,4
Флоридин	Тетрахлорметан	19,4
Флоридин	Лигроин (60°дан 80°гача бўлган фракция)	17,6

Кутбли молекулалардан иборат моддаларнинг кутбли эритувчилардаги ҳўлланиш иссиқлиги катта бўлади, кутбсиз молекулалардан тузилган моддалар эса кутбсиз суюқликларда катта ҳўлланиш иссиқлиги намоён қилади.

Моддаларнинг ҳўлланиш иссиқлигига унинг солиштирма сирти нихоятда катта таъсир кўрсатишини назарда тутиб, П. А. Ребиндер бирор модданинг кутбли суюқлик (масалан, сув) билан ўзаро таъсир этиш интенсивлигини характерлаш учун ўлчов сифатида айни модда сувда ҳўлланиш иссиқлиги Q_1 нинг углеводородларда ҳўлланиш иссиқлиги Q_2 га нисбатан α дан фойдаланишни таклиф этди:

$$\alpha = \frac{Q_1}{Q_2}$$

Агар $\alpha > 1$ бўлса, сирт *гидрофиль*, $\alpha < 1$ бўлганда эса сирт *гидрофоб* бўлади.

Каттик жисмнинг суюқлик билан ҳўлланишига оид турли жараёнларда газ фаза (ёки бўшлиқ) билан суюқлик чегарасидаги сирт сферик (дўнг ёки ботик) шаклга эга бўлганлиги туфайли **капилляр босим** юзага чиқади. Суюқликка капилляр найча туширилганида найча ичидаги сирт дўнг бўлса, сиртда турган молекулани суюқлик ичига тортадиган молекулалар сони текис сиртдагига караганда камрок бўлади. Лекин ботик сиртда турган молекулани суюқлик ичига тортадиган молекулалар сони текис сиртдагига караганда кўпрок бўлади. Бинобарин, ботик сирт бўлган ҳолда молекулалар орасидаги ўзаро тортишув кучлироқ ифодаланади. Шу сабабдан каттик жисм ҳўлланганида суюқлик сиртининг текис ҳолати билан сферик ҳолатида намоён бўладиган босимлар орасида капилляр босим деб аталадиган айрим босим юзага чиқади. Уни ΔP билан ишораласак, қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$\Delta P = P_{\text{сфер.сирт}} - P_{\text{текис сирт}} \quad (111.25)$$

(бунда $P_{\text{сфер.сирт}}$ — сферик сиртли суюқлик босими, $P_{\text{текис сирт}}$ — текис сирт ҳосил қилувчи суюқлик босими).

Лаплас ўзгармас температурада бу масалани текшириб, капилляр босим икки катталиқка боғлиқ эканлигини кўрсатди. Улардан бири суюқликнинг сирт таранглиги, иккинчиси суюқлик каттик жисмни ҳўллаганида ҳосил бўладиган сферик сиртнинг радиусидир. Лаплас топган тенглама қуйидагидан иборат:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (111.26)$$

Бу ерда σ — сирт таранглик, R — сферик сирт радиуси. Бу тенгламадан кўрамизки, текис сирт ҳосил бўлганида $\Delta P = 0$ бўлади (чунки $R = \infty$; $\frac{1}{\infty} = 0$), дўнг сиртли ҳолат учун $\Delta P > 0$; ΔP мусбат

қийматга, ботик сиртли ҳолатда манфий қийматга эга бўлади.

Лаплас тенгламасининг кўрсатишича, ҳажмий фазалар орасида капилляр босим ΔP сирт таранглик σ ортиши билан ортади, лекин сферик радиус ортганда ΔP камаяди. Яна шуни ҳам айтиб ўтиш

керакки, Лаплас тенгламасига асосланиб, суюқликларнинг сирт таранглигини ўлчаш учун пуфакчаларнинг энг катта босимини аниқлаш методи яратилган.

Мисол. Буғ фазада сув томчисининг радиуси $R=10^{-3}$ см бўлса, капилляр босим қандай бўлади?

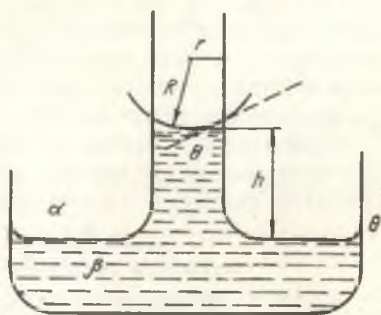
Ечиш. Лаплас формуласи $\Delta P=2\sigma/R$ дан фойдаланиб ΔP ни ҳисоблаймиз:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot 73}{10^{-3}} = 73,2 \cdot 10^3 \text{ дина/см}^2 \text{ ёки } 114 \text{ мм симоб уст. Демак, буғ}$$

билан мувозанатда турган сув томчиси ичидаги босим буғ фазадаги босимдан 114 мм симоб устуни баландлиги қадар катта эканлигини топдик.

11-§. КАПИЛЛЯРЛАРДА СУЮҚЛИК СИРТНИНГ ЎЗГАРИШИ

Агар капилляр шиша найча шишани ҳўллайдиган суюқлик ичига ботирилса, капиллярда суюқлик кўтарилиб, унинг сирти ботик шаклни олади. Ботик сирт тагидаги суюқлик босими текис сирт тагидаги суюқлик босимидан кичик бўлади. Бунинг натижасида кўтарувчи куч юзага чиқади; суюқлик устунининг оғирлик кучи кўтарувчи кучга тенглашгунча суюқлик най бўйлаб кўтарилиб, h баландликда кўтарилишдан тўхтайди. Суюқлик сиртининг энг пастки нуктаси *мениск* деб аталади. Капилляр найча радиусини r , суюқлик мениски радиусини R , ҳўлланиш бурчагини θ , сирт тарангликни σ ҳарфлари билан белгилаб (15-расм), бу катталиклар билан h орасидаги микдорий боғланишни топайлик. Сферик сегмент билан бир-биридан ажралиб турадиган ҳажмий фаза α (газ ёки суюқлик) ва ҳажмий фаза β (суюқлик) орасидаги мувозанат ҳолатини



15-расм. Капилляр найчада баландга кўтарилган суюқликнинг мувозанат ҳолати.

кўздан кечирсак, дастлабки ҳолатда иккала фазадаги босимлар бир-бирига тенг бўлади, уни P^0 билан белгилаймиз.

Суюқлик мениски h баландликка кўтарилганда β фазадаги босим P^β дастлабки босим P_0 дан кичик бўлади. Улар орасидаги айирма h баландликка эга бўлган суюқлик устунининг оғирлик кучи босимига тенгдир:

$$\frac{f}{S} = \frac{mg}{S} = \frac{Shd^{(\beta)}g}{S} = d^{(\beta)} \cdot gh \text{ ёки } P^{(\beta)} = P^0 - gh d^{(\beta)}$$

α фазадаги босим h баландликда $P^{(\alpha)} = P^0 - gh d^{(\alpha)}$

Бинобарин:

$$P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = gh(d^{(\beta)} - d^{(\alpha)}) \quad (111.28)$$

14- расмда кўрамизки:

$$R = \frac{r}{\cos\theta} \quad (111.29)$$

Агар бу икки тенглама Лаплас тенгламаси билан бирлаштирилса, *Жюрен тенгламаси* номли куйидаги тенглама келиб чиқади:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r \cdot g(d^{(\beta)} - d^{(\alpha)})} \quad (111.30)$$

Агар α фаза хаво ёки буғ бўлса, бу тенгламадаги $d^{(\alpha)}$ ни эътиборга олмаслик мумкин. Агар суюқлик шишани хўлламаса (яъни $\cos\theta < 0$ бўлганида), $h < 0$ бўлади; бинобарин, бу ҳолда суюқлик капиллярда баландга кўтарилмайди, балки суюқлик сирти пасаяди.

Суюқлик шишани тўлиқ равишда хўлласса ($\cos\theta = 1$), бу ҳолда $r = R$ бўлади ва *Жюрен тенгламаси* куйидаги оддий шаклни олади:

$$h = \frac{2\sigma}{r \cdot g d} \quad (111.31)$$

бу ерда d — суюқлик зичлиги; сув учун $d = 1 \text{ г/см}^3$; $\sigma = 73 \text{ эрг/см}^2$, r — найча радиуси, $g = 981 \text{ см/сек}^2$ эканлигини назарда тутсак, $\theta > 0$ бўлганлиги учун коллоид заррача радиусларига тенг радиусли капиллярларда суюқлик жуда катта баландликка кўтарилишини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Шунинг учун ҳам ер ости сувларининг тупроқ капиллярлари орқали кўтарилиши Ерда ўсимлик оламининг мавжудлигини таъминлайди.

Суюқликнинг капилляр найчада кўтарилишига асосланиб, сирт тарангликни аниқлашнинг энг муҳим методи яратилган. Бунинг учун куйидаги формула ишлатилади:

$$\sigma = \frac{h \cdot d}{h_0 \cdot d_0} \sigma_0$$

бу ерда σ — аниқланиши керак бўлган суюқликнинг сирт таранглиги, h — унинг капилляр найча ичида кўтарилиш баландлиги, d — зичлиги, σ_0 — сувнинг сирт таранглиги, h_0 — сувнинг кўтарилиш баландлиги, d_0 — сувнинг зичлиги.

12-§. СФЕРИК СИРТЛАРДА ХИМИЯВИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВА БУҒ БОСИМИ

Буғни β фаза, унинг ичидаги суюқлик томчисини α фаза деб белгилайлик. Сирт сферик шаклга ўтганида, системанинг химиявий потенциали μ ҳам ўзгариши мумкин, у ҳолда томчи устидаги тўйинган буғ босими P ҳам ўзгаради, чунки $\frac{d\mu}{dP} \neq 0$ дир. Бу ҳолда система изобар потенциали G нинг ўзгаришини куйидаги тенгламадан топиш мумкин:

$$dG = -SdT + v dP + \sum \mu_i dn_i \quad (111.32)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = v; \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \mu_i$$

Бундан

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \sigma$$

эканлигини топамиз (бу ерда n_i , n_j дан ташқари барча бошқа компонентлар моль сонларини кўрсатади). Бир компонентдан иборат ($i = 1$) икки фазали системада сферик сиртнинг ҳосил бўлиш жараёни учун химиявий потенциал ўзгариши куйидаги формула билан ифодаланади:

$$d\mu = \bar{v} \sigma dP - \bar{v} \cdot d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \quad (111.33)$$

Бу ерда $\bar{v}$ суюқликнинг парциал моляр ҳажми; уни биринчи қарашда доимий катталиқ деб олиш мумкин. Шунга кўра:

$$\mu - \mu_0 = \frac{2\sigma \cdot \bar{v}}{r} \quad (111.34)$$

келиб чиқади (бу ерда, μ_0 — текис сиртдаги химиявий потенциал, μ — сферик сиртдаги химиявий потенциал). Мувозанат ҳолатда $\mu_{\text{суюқлик}} = \mu_{\text{буғ}}$ бўғ бўлгани учун:

$$\mu_{\text{суюқлик}}^0 = \mu_{\text{буғ}}^0 = \mu(T) + RT \ln P^1 \text{ ёки } \mu^0 = \mu(T) + RT \ln P^0$$

Бу қийматларни (III.33) тенгламага қўйиб:

$$RT \ln \frac{P^1}{P^0} = \frac{2\sigma \bar{v}}{r} \quad (III.35)$$

тенгламани оламиз. Бу тенглама *Томсон (Кельвин) тенгламаси* дейилади.

13-§. СУЮҚЛИКЛАРНИНГ ЁЙИЛИБ КЕТИШИ

Агар бир сиртга бир томчи суюқлик томизилса, баъзан сиртга ёйилиб кетади, баъзан ўша томизилган жойида тураверади. Томизилган суюқликнинг ёйилмаслигига сабаб томчи билан сирт орасида Юнг тенгламаси (III, 13) га мувофик мувозанат қарор топишидир; лекин иккала ҳолда ҳам системанинг эркин энергияси минимум қийматга эга бўладиган ҳолатга эришади.

Томчи жисм сиртда ёйилиб кетишлиги учун томчи моддаси билан сиртни ташкил қилган модда орасидаги адгезион эффект ўша суюқлик заррачалари орасидаги когезион эффектдан ортиқ бўлиши керак:

$$A_a > A_k \quad (III.36)$$

Агар $A_a - A_k$ айирма мусбат қийматга эга бўлса, суюқлик жисм сиртида ёйилиб кетади. Акс ҳолда томчи ёйилиб кетмайди. Гаркинс бу айирмани *суюқликнинг ёйилиб кетиш коэффициент*и деб атади.

$$f = A_a - A_k = \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1} \quad (III.37)$$

20°C да баъзи суюқликларнинг сув сиртида ёйилиб кетиш
коэффициентлари (Гаркинс бўйича)

Ёйиладиган суюқлик	f, эрг/см ²	Ёйиладиган суюқлик	f, эрг/см ²
n-пропил спирт	49,0	Моноидбензол	—8,8
n-октил спирт	36,7	Водород сульфид	—6,9
Олеин кислота	24,6	Монобромбензол	—3,3
Хлорбензол	2,3	Медицинада ишлатиладиган	—13,5
Октан	0,2	вазелин мойи	

9-жадвалда баъзи моддаларнинг сув сиртида ёйилиб кетиш коэффициенти келтирилган.

Температура кўтарилганда кўпинча адгезия эффекти кучайиб когезия эффекти пасаяди. У ҳолда ёйилиб кетмайдиган суюқлик томчиси ёйилиб кетиши, ҳўлламайдиган суюқлик ҳўллайдиган бўлиб қолиши мумкин. Ундан ташқари, суюқликка адгезияни кучайтирувчи баъзи қўшимчалар қўшилганида ҳам ёйилмайдиган суюқлик ёйиладиган бўлиб қолади. Масалан, сув сиртида ёйилмайдиган суюқликка қутбланган моддалар қўшилса, ёйилмайдиган суюқлик томчиси ёйилиб кетади. Сув сиртида ўз-ўзича ёйиладиган суюқлик молекуляр-кинетик кучлар таъсири билан сувнинг сиртига тарқалиб, мономолекуляр қават ҳосил қилади. Агар сув сиртига суюқлик кўп миқдорда қуйилган бўлса, мономолекуляр қават ҳосил бўлгандан кейин ортиб қолган суюқлик сиртнинг бир жойида томчи шаклида жойланиб қолиши мумкин.

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Сирт ҳодисалар қандай синфларга бўлинади? (Бу саволга жавоб беришда ўзаро бир-бирига тегиб турган фазалараро чегара сиртлар назарда тутилсин).
2. Икки фаза орасида барқарор чегара сирт мавжудлигининг асосий шарти нимадан иборат?
3. Сирт қават қандай параметрлар билан характерланади? Солиштирма сирт нима?
4. Каттик жисм сирти суюқлик сиртидан нималар билан фарқланади?
5. Сирт энергия қандай ҳисоблаб топилади?
6. Сирт таранглик нима? У қандай катталиклар билан ўлчанади?
7. Сирт таранглик киймати билан модда тузилиши орасида боғланиш борми?
8. Симоб — сув — сикилган газлар қаторида сирт таранглик қандай ўзгаради?
9. Сирт таранглик температура ортганида қандай ўзгаради?
10. Сирт қаватни характерловчи катталиклар учун Гиббс-Гельмгольц тенгламасини қўллаб, суюқлик сиртининг умумий энергияси температурага боғлиқ эмаслигини исбот қилинг.
11. Янги сирт ҳосил бўлишида энтропия қандай ўзгаради?
12. Г. Н. Антонов қондаси нимадан иборат?
13. Каттик жисмларнинг сирт тарангликлари ҳақида нималар биласиз?
14. Ҳўлланиш ҳодисаси, чет бурчак, ҳўлланиш иссиқлиги тушунчаларига таъриф бериңг.
15. Когезия ва адгезия миқдорий жиҳатдан қандай характерланади?
16. Суюқликнинг капилляр босими нимадан иборат?
17. Ланглас тенгламаси нималарга асосланган? Қонун қандай таърифланади?

18. Суюклик сирти капилляр найларда кандай кўринишларда бўлади? Жюрен тенгламасини ёзиб беринг.

19. Томсон (Кельвин) тенгламаси нимадан иборат?

20. Юнг тенгламаси кандай катталиклар орасидаги боғланишни кўрсатади?

21. Суюкликнинг сув сиртида ва бошқа сиртларда ёйилиб кетиш шартларини айтиб беринг.

22. Суюкликнинг ёйилиб кетиш коэффициенти деганда нима тушунилади?

23. Суюкликнинг сув сиртида ёйилишига сирт-актив моддалар кандай таъсир кўрсатади?

24. Куйида келтирилган ҳўлланиш иссиқликлари кийматлари (10-жадвал) асосида Ребиндер усулига кўра сиртларнинг қайсилари гидрофилъ ва қайсилари гидрофоб эканлигини кўрсатинг.

25. Капилляр шиша сувга ботирилса, капилляр ичида суюклик h баландликка кўтарилади. Бу ҳолда суюкликнинг капилляр босими текис сирт тагидаги капилляр босимдан каттами ёки кичикми? Ўша найча симобга ботирилганида суюклик сирти h_1 баландлик қадар пасаяди. Бу ҳолда суюкликнинг босими текис сирт тагидаги босимдан каттами ёки кичикми?

26. Айни суюклик қайси сиртдан кўпроқ буғланади: ботик сиртданми, текис сиртданми ёки дўнг сиртданми? Бу саволга жавоб беришда куйидаги кўринишда ёзилган. Томсон тенгламасидан фойдаланинг:

$$\frac{\Delta P}{p^0} = \frac{2\sigma M}{RTd \cdot r}$$

Бу тенгламада P^0 — суюкликнинг текис сиртдаги нормал босими, ΔP — сферик сиртдаги суюклик босими билан текис сиртдаги суюклик босими орасидаги айрма, M — суюкликнинг молекуляр массаси, d — суюкликнинг зичлиги, r — капилляр радиуси (ёки суюклик томчисининг радиуси), R — газ константаси.

27. Юқорида келтирилган Томсон тенгламаси асосида радиуси $r = 10^{-6}$ см бўлган сув томчисининг буғ босими текис сиртли сувнинг буғ босимидан неча процент ортик эканлигини ҳисоблаб чиқаринг ($T = 300^\circ K$)

(Жавоби 14%)

10-жадвал

Баъзи сиртларнинг $25^\circ C$ даги ҳўлланиш иссиқликлари
(кал/см² ёки кал/г ҳисобида)

Қаттиқ жисм	H ₂ O да	CCl ₄ да	C ₆ H ₆ да	H—C ₆ H ₁₄ да
TiO ₂ рутил	550 $\frac{\text{кал}}{\text{см}^2}$	240	—	135 $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$
Al ₂ O ₃	400—600 $\frac{\text{кал}}{\text{см}^2}$	—	—	100 $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$
SiO ₂	400—600 $\frac{\text{кал}}{\text{см}^2}$	270	—	100 $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$
BaSO ₄	490 $\frac{\text{кал}}{\text{см}^2}$	220	—	—
Тетфлон-6	6 $\frac{\text{кал}}{\text{см}^2}$	—	—	47
Агар-агар (Думанский)	44,8 $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$	—	1,28 $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$	—

IV. БОБ. АДСОРБЦИЯ

1-§. УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКА

Барча дисперс системаларда дисперс фаза заррачалари сиртида эркин энергия запаси бўлади. Сирт энергия ўз табиати жиҳатидан потенциал энергия бўлганлиги учун термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ ҳар қандай жисм ўзининг сирт энергиясини мумкин қадар камайтиришга интилади; жисм сиртида эркин энергияни камайтирадиган жараёнлар содир бўлади. Шунинг учун ҳам коллоид (ва умуман дисперс) системалар термодинамик жиҳатдан беқарор системалардир: уларда доимо дисперс фаза заррачалари сиртини камайтирадиган жараёнлар (масалан, коагуляция) содир бўлиши мумкин.

Сирт энергиянинг камайтишига олиб борувчи жараёнлардан бири суюқлик ёки қаттиқ жисм сиртида бошқа моддаларнинг йиғилиш ҳодисасидир. *Суюқлик ёки қаттиқ жисм сиртида бошқа модда молекулалари, атомлари ёки ионлари йиғилиши адсорбланиш* дейилади. Умуман моддага ташқи муҳитдан бошқа моддаларнинг ютилиши *сорбция* дейилади.

Ўз сиртига бошқа модда заррачаларини ютган модда *адсорбент* (сорбент), ютилган модда эса *адсорбтив* (сорбтив) деб аталади. Масалан, аммиакли идишга киздирилиб, сўнгра совитилган кўмир солинса, кўмир аммиакни ютиб, унинг босимини камайтиради. Кўмир бошқа (H_2S , CO_2 ва ҳоказо) газларни ҳам юта олади. Айниқса хавосиз жойда киздирилган, яъни активланган кўмир газларни яхши ютади, чунки бунда кўмирнинг актив сирти ортади. Академик Н. Д. Зелинский активланган кўмирнинг адсорблаш хоссасига асосланиб, биринчи жохон уруши даврида противогаз ихтиро қилинган*.

Адсорбцияга оид дастлабки илмий текшириш ишлари рус олими Т. Е. Ловиц номи билан боғлиқ. У 1792 йилда эритмаларни турли қўшимчалардан тозалаш учун қаттиқ адсорбент сифатида кўмрдан фойдаланди.

Адсорбция ҳодисаси фақат кўмиргагина эмас, балки бошқа барча ғовак моддаларга ҳам ҳосдир. Масалан, турли геллар ўз сиртига ҳар хил бўёқларни ютади.

* Н. Д. Зелинский (1861—1953) — академик, Социалистик Меҳнат Қаҳрамони. Н. Д. Зелинский органик катализ, нефть химияси соҳаларида илмий ишлар олиб борган; у нефтдан жуда кўп қимматбаҳо маҳсулотлар олишга муваффақ бўлган.

Ютилган модда заррачалари ҳамма вақт модда сиртида қолавермайди, баъзан ютувчи модданинг ички томонига ҳам диффузияланиши мумкин. Агар модда қаттиқ жисм сиртига ютилса, бу ҳодиса адсорбция (ёки ўзаро химиявий таъсир рўй бермаса, *физикавий адсорбция*) деб, унинг ички қисмига (ҳажмига) ютилганда эса *абсорбция* деб аталади. Агар модда гетероген системада (масалан, газ билан адсорбент орасида) бўладиган химиявий реакция туфайли ютилса, бу ҳодиса *хемосорбция* (ёки *активланган адсорбция*) дейилади. Хемосорбция вақтида янги фаза вужудга келади. Хемосорбция кўпинча, қаттиқ жисмнинг барча ҳажмига тарқалади. Натрон оҳак билан сульфит ангидрид орасидаги хемосорбция бунга мисол бўла олади. Хемосорбция реакция тезлигига ва адсорбтивнинг реакция маҳсулотлари қавати орқали диффузияланишига боғлиқ бўлгани учун хемосорбция тезлиги катта чегарада ўзгариб туриши мумкин. Хемосорбция, одатда қайтмас жараёнлар жумласига киради. Бу ҳолда адсорбциянинг иссиқлик эффекти химиявий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликларига яқин келади. Баъзан ўз критик температурасидан паст температурадаги газ сорбция вақтида қаттиқ жисм ғовакларида (капиллярларда) конденсатланиб суюқликка айланади. Бу ҳодиса *капилляр конденсация* дейилади.

Агар суюқлик адсорбент сиртини яхши ҳўлласса, адсорбентдаги капилляр ичида ботик мениск пайдо бўлади, сўнгра қолган буг ана шу мениск устида суюқликка айланиб, адсорбентнинг барча ғовакларини суюқликка тўлдиради. Капилляр конденсация икки-ламчи ҳодиса бўлиб, унинг вужудга келишида адсорбцион кучлар (яъни қаттиқ сирт билан буг молекулалари орасидаги таъсир кучлари) иштирок этмайди, балки суюқликнинг ботик менискига бугнинг тортилиши асосий роль ўйнайди. Капилляр конденсация катта тезликка эга; у бир неча минут давомида тугайди.

Адсорбланган газ қаттиқ жисм сиртида бир ёки бир неча қатлам молекулалардан иборат бўлиши мумкин. Шунга қараб адсорбланиш *мономолекуляр ёки полимолекуляр адсорбланиш* деб номланади.

Газ ёки буг физикавий адсорбланганида қуйидаги тўрт белги кузатилади: 1) адсорбция деярли катта тезлик билан боради; 2) адсорбция қайтар тарзда боради; 3) температура ошганида адсорбланиш камайди; 4) адсорбциянинг иссиқлик эффекти қиймат жиҳатидан суюқланиш ёки буғланиш иссиқликларига яқин бўлади.

Адсорбция ҳодисаси қаттиқ жисм билан суюқ жисм ўртасида, қаттиқ жисм билан газ ўртасида суюқлик билан газ ўртасида ва бир-бирида кам эрийдиган икки суюқлик ўртасида содир бўлиши мумкин.

Адсорбланиш даражаси ютувчи ва ютилувчи моддаларнинг табиати, температурага, газнинг босими (ёки эритманинг концентрациясига), шунингдек, адсорбентнинг солиштирма сиртига боғлиқдир.

Эритмадан модданинг адсорбланишини аниқлаш учун

$$\Gamma = \frac{n(N_0 - N)}{m \cdot S_{\text{сол}}} \quad (IV.1)$$

формуладан фойдаланилади. Бу ерда Γ — адсорбция, n — эритмадаги модданинг умумий моль сони, N_0 — модданинг эритмадаги адсорбцияга қадар моль қисми, N — адсорбциядан кейинги моль қисми, m — адсорбент массаси. Газ ва суюқликларнинг қаттиқ жисмга адсорбланишини ўлчаш учун (агар адсорбент солиштирма сирти $10 \text{ м}^2/\text{г}$ дан катта бўлса) адсорбент тарзида тажрибадан аввал ва кейин бевосита тортилади, сўнгра адсорбция ҳисоблаб топилади. Адсорбция кинетикаси (яъни адсорбциянинг вақт бўйича ўзгариши) Мак-Бен ва Бакр таклиф қилган пружинали тарозида аниқланади. Бунда шиша най ичидаги пружинага илинган шиша косачага адсорбент солинади ва найдаги ҳаво сўриб олинади. Сўнгра найга адсорбиланадиган модда буги юборилади. Адсорбент бугга тўйганидан кейин унинг массасининг ортишига (пружинанинг чўзилишига) қараб адсорбентга ютилган буг микдори аниқланади.

Газнинг суюқлик сиртида адсорбланиши бевосита ўлчанмайди. Бу ҳолда суюқликнинг сирт таранглигини ўлчаб, бундан кейинги параграфларда келтирилган Гиббс тенгламаси асосида адсорбция ҳисоблаб чиқарилади.

Адсорбциянинг иккинчи характеристикаси адсорбция вақтидан иборат.

Адсорбиланган молекула адсорбцион қаватда қанча вақт давомида истикомат қилиши адсорбция вақти деб аталади, бу катталиқ адсорбиланган молекуланинг адсорбент сиртида қанча вақт туришини («яшашини») кўрсатади. Агар молекула билан сирт орасида ҳеч қандай тортишиш кучлар мавжуд бўлмаса, бу вақт катталиги молекуланинг тебраниш даври, яъни $10^{-12} - 10^{-13}$ секунд чамасида бўлади, вақт t_0 билан белгиланади. Агар молекула билан сирт орасида тортишиш кучлари мавжуд бўлса, молекулани сиртда тутиб турган кучни енгиш учун зарурий энергия олгандагина молекула сиртдан ажраб кетади. Молекула бу энергияни иссиқлик ҳаракатининг флюктуацияси туфайли олиши мумкин. 1924 йилда С. Я. Френкель адсорбция вақти билан температура орасидаги боғланиш учун тенглама таклиф қилди. Адсорбция вақти Френкель тенгламасига

$$t = t_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \quad (\text{IV.2})$$

мувофиқ ўзгаради; бу ерда Q — молекула билан сирт орасидаги ўзаро таъсир энергияси (адсорбциянинг моляр иссиқлиги) $t_0 = 10^{-13} - 10^{-12}$ сек, яъни молекула билан сирт орасида ҳеч қандай тортишиш кучлар мавжуд бўлмаган шароитдаги адсорбция вақти.

2-§. АДСОРБЦИОН МУВОЗАНАТ

Адсорбция ходисаси ҳам худди суюқликнинг буғланиши, модданинг сувда эриши каби қайтар жараёндир. Бу ерда бир-бирига қарама-қарши икки жараён бўлади: бири модданинг ютилиши бўлса, иккинчиси ютилган модданинг адсорбент сиртидан чиқиб кетиши (яъни десорбция) дир.

Хар қандай қайтар жараёндаги каби, бу ерда ҳам ютилиш жараёни аввал тез боради, сўнгра ютилиш ва ажралиб чиқиш

жараёнларининг тезликлари бараварлашиб, система *адсорбцион мувозанат ҳолатига* келади. Одатда, адсорбцион мувозанат жуда тез (секундлар ва баъзан минутлар давомида) қарор топади. Масалан, писта кўмир сиртида CO_2 нинг адсорбиланиш мувозанати 20 секунддан кейин, O_2 ютилганида 2,5 соатдан сўнг қарор топади. Агар адсорбцион мувозанат узоқ вақт давомида қарор топмаса, адсорбция бошқа хил жараёнлар билан мураккаблашган дейиш мумкин.

Адсорбцион мувозанат ҳам динамик мувозанатдир. Адсорбцион мувозанат ҳолати температура ўзгарганда ўзгаради.

Адсорбция жараёни иссиқлик чиқариш билан боради. Адсорбция вақтида ажралиб чиқадиган иссиқлик *адсорбция иссиқлиги* дейилади. Адсорбцион мувозанатнинг силжиши ҳам Ле-Шателье принципи-га бўйсунганлиги учун температура кўтарилганида мувозанат модда кам ютиладиган томонга қараб силжийди. Десорбция жараёни, аксинча, иссиқлик ютилиши билан боради. Шу сабабли, температура-ни ошириш орқали адсорбентга ютилган моддани кўпроқ қайтадан чиқариш мумкин. Агар адсорбент билан адсорбтив ўртасида химиявий реакция содир бўлса, (хемосорбция) адсорбцион мувозанат қарор топмайди; бу ҳолда адсорбция қайтмас жараён характерига эга бўлади.

3-§. АДСОРБЦИЯ ИССИҚЛИГИ ВА ЭНТРОПИЯСИ

Физикавий адсорбцияда ҳам, хемосорбцияда ҳам иссиқлик эффекти кузатилади, яъни иссиқлик чиқади. Хемосорбцияда ажралиб чиқадиган иссиқлик микдори химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффектига яқин келади. Физикавий адсорбцияда ажралиб чиққан иссиқлик калориметрлар ёрдамида ўлчанади, лекин бунда олинган натижалар тақрибий бўлади, чунки адсорбция ва демак, иссиқлик чиқиши анча вақтга чўзилади. Адсорбциянинг интеграл иссиқлиги ва дифференциал иссиқлиги деган тушунчалар киритилган. 1 г адсорбентга газ ёки буғ ютилганда чиққан умумий иссиқлик микдори адсорбциянинг *интеграл иссиқлиги* дейилади ва ушбу формуладан топилади:

$$q_{\text{инт.}} = Q/m$$

бунда: Q — ажралиб чиққан умумий иссиқлик микдори (Ж), m — адсорбент массаси (г). Адсорбентга маълум микдорда модда ютилгандан кейин яна бир моль ютилганда ажралиб чиққан иссиқлик адсорбциянинг *дифференциал иссиқлиги* дейилади, яъни

$q_{\text{диф.}} = dQ/dn$. Адсорбция иссиқлиги айни газнинг конденсация иссиқлигидан анча катта бўлади. Адсорбция иссиқлиги билан газ босими орасида қуйидаги боғланиш бор:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{q}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ ёки } q = \frac{2,303RT_1T_2}{T_1T_2} \lg \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{IV.3})$$

бу ерда P_1 —температура T_1 га тенг бўлганида карор топган адсорбцион мувозанат ҳолатидаги газ босими; P_2 — T_2 да карор топган адсорбцион мувозанатдаги газ босими; q — адсорбция иссиқлиги:

B —универсал газ константаси.

Адсорбция иссиқлигини ниҳоятда сезгир адиабатик ва изотермик калориметрлар ёрдамида аниқлаш мумкин. Адсорбция вақтида иссиқлик жуда кам миқдорда суғ аждралиб чиқади. Шу сабабли адсорбция иссиқлигини аниқлашда бир қатор экспериментал қийинчиликларни енгишга тўғри келади.

Адсорбланиш жараёнига статистик механика методларини қўллаш натижасида конфигурацион интеграл ва конфигурацион дифференциал энтропиялар учун қуйидаги ифодалар олинган. Интеграл энтропия:

$$S_s = -\kappa \left[\frac{1-\theta}{\theta} \ln(1-\theta) + \ln \theta \right] \quad (\text{IV. 4})$$

бу ерда θ — сиртнинг молекулалар билан банд бўлган қисми.

Больцман константаси: $\kappa = \frac{R}{N}$

Дифференциал энтропия:

$$S_D = -\kappa \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{IV.5})$$

4-5. ҚАТТИҚ ЖИСМ СИРТИДАГИ АДСОРЕБЦИЯ

Қаттиқ жисм ҳам, худди суюқлик каби, сирт энергия ва демак, сирт таранглигига эга бўлади. Лекин ҳозиргача қаттиқ жисмнинг сирт таранглигини аниқ ўлчаш усули маълум эмас. Дағал ва билвосита усуллар билан топилган натижаларнинг қўрсатишича, масалан, BaSO_4 нинг сирт таранглиги 1250 эрг/см^2 га, PbF_2 ники 900 эрг/см^2 га, CaF_2 ники эса 2500 эрг/см га тенг.

Қаттиқ жисм сиртида газнинг адсорбланишини миқдор жиҳатдан характерлаш учун ё газ босимининг камайиши ёки адсорбент массасининг ортиши ўлчанади.

Адсорбентнинг сирт бирлигига (1 м^2 га) ютилган модданинг моль ҳисобидаги миқдори *солиштира адсорбция* дейилади. Солиштира адсорбцияни топиш учун адсорбцион мувозанат вақтида ютилган модда миқдорини (моль ҳисобида) адсорбент сиртига бўлиш керак:

$$\Gamma = \frac{x}{\sqrt{S}}$$

бу ерда Γ — солиштира адсорбция; x — ютилган модда миқдори; S — адсорбент сирти.

Лекин қаттиқ ғовак адсорбентларнинг (қўмир, силикагель ва ҳоказоларнинг) сиртини ўлчаш жуда қийин бўлгани учун амалда солиштира адсорбцияни топишда ютилган модда миқдори адсорбент массасига бўлинади:

$$\Gamma = x/m$$

бу ерда x — ютилган модданинг грамм ҳисобидаги массаси; m — адсорбентнинг грамм ҳисобида олинган массаси. Ҳар қандай

адсорбент маълум (ўзига хос) микдордан ортик моддани юта олмайди. Модданинг сирт бирлигига ($1 \text{ м}^2 \text{ га}$) ютилиши мумкин бўлган энг кўп микдори *максимал солиштирма адсорбция* дейилиб, G_{∞} билан белгиланади.

Қаттик жисмларда бўладиган адсорбция ходисасини текшириш натижасида кутбланган адсорбентлар кутбланган моддаларни ва ионларни яхши адсорблаши, кутбланмаган адсорбентлар эса кутбланмаган моддаларни яхши адсорблаши аниқланган.

Агар кутбланмаган адсорбент сиртида COOH , OH , NH_2 ва шулар каби кутбланган группаси бўлган органик моддалар эритмалардан адсорбиланса, бу молекулаларнинг кутбланмаган радикаллари адсорбентга йўналгани ҳолда молекуланинг кутбланган группалари кутбланган суюқликка томон йўналади. Агар ютилувчи моддада адсорбент таркибидаги атом ёки атомлар группаси бўлса, у модда яхши адсорбланади. Кутбланган ва гетероген адсорбентларнинг сирти сувни яхши, лекин бензолни (кутбланмаган) ёмон адсорблайди, булар *гидрофиль адсорбентлар* дейилади. Аксинча, адсорбент сувни ёмон, лекин бензолни яхши адсорблаган бўлса, у *гидрофоб* (ёки *лиофоб*) *адсорбент* дейилади. Масалан, кўмир гидрофоб адсорбентларнинг типик вакили, силикагель эса гидрофиль адсорбентларнинг вакилидир.

Адсорблаш максадлари учун активланган кўмир жуда кўп ишлатилади. Активланган кўмир ғовак модда бўлиб, асосан, углероддан иборат. Турли органик моддаларнинг ҳаво кирмайдиган жойда қиздирилишидан ҳосил бўлган кўмирда ҳар хил смолалар бўлиб, улар кўмирнинг тешиқларини бекитиб кўяди. Бу смолаларни йўқотиб, кўмирнинг ғоваклигини ошириш максадида кўмир махсус ишланади, яъни активлаштирилади. Кўмир қандай шароитда активланганига қараб, ё кислоталарни ёки асосларни кўпроқ адсорблайди. Масалан, 900°C да активланган тоза кўмир кислоталарни адсорблайди; $400\text{—}450^{\circ}\text{C}$ да активланган кўмир асосларни яхши адсорблаб, кислоталарни адсорбламайди. Н. А. Шилов активланган кўмир ўз сиртида кислота ёки асосларни адсорблаш сабабини кўмирга ишлов берилаётганда унинг сиртида бирикмалар, яъни асос ёки кислота характериға эға бўлган оксидлар ҳосил бўлишидандир, деб тушунтирди.

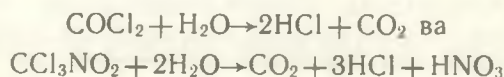
А. Н. Фрумкин фикрича, активланган кўмирда худди газ электрод хоссаси каби хосса бор; масалан, кислород иштирокида активланган кўмир худди кислород электрод вазифасини ўтаб, сув иштирокида ўз сиртиға OH^- ионларни ажратиб чиқаради. Бундай кўмир фақат кислоталарни адсорблаб, асосларни адсорбиламайди. Лекин водород иштирокида активланган кўмир худди водород электрод хоссаларига эға бўлади, шунинг учун ўз сиртиға эритмадан H^+ ионларни ажратиб чиқаради ва фақат асосларни адсорбилайди.

Адсорбция билан боғлиқ ишларда, кўмирдан ташқари, бошқа бир адсорбент — силикагель ҳам кўп ишлатилади. Силикагель силикат кислотанинг сувсизлантирилган гелидир. Силикагель кислота характериға эға бўлган адсорбентлар каторига киради, у асосан асосларни адсорблайди.

Эритмаларда бўладиган адсорбция вақтида, эриган модда билан бир қаторда, эритувчи ҳам адсорбланиши сабабли, эритувчи сифатида сув олинса, адсорбент сифатида кўмир (гидрофоб) ишлатилади, аксинча, сувсиз эритмалар учун адсорбент сифатида силикагель (гидрофил) ишлатилади.

Адсорбция жараёни химиявий технологияда катта роль ўйнайди. Масалан, газ аралашмаларини ажратиб тозалашда актив кўмир, силикагель, коллоид моддалар каби адсорбентлар ишлатилади. Адсорбциядан кокс газларидан бензол олишда фойдаланилади. Бунинг учун актив кўмир билан тўлатилган адсорберга адсорбент тўйингунча газ аралашмаси юборилади. Сўнгга адсорберга 100°C ли сув буғи берилади; сув буғи кўмирга ютилган бензолни сиқиб чиқаради. Натижада, бензол ва сувдан иборат система ҳосил бўлади: бензол сувда эримаслиги учун энди бензолни ажратиб олиш қийин бўлмайди. Газлар аралашмасини ажратишда кетма-кет десорбция ўтказилади. Аввал паст температурада газлар аралашмаси адсорбентга ютирилади. Кейин аста-секин қиздирилганда газлар ўзининг қайнаш температурасига мувофиқ адсорбентдан чиқа бошлайди. Шу тарика гелий ва бошқа инерт газлар олинади.

Органик моддаларни рангли қўшимчалардан тозалашда ҳам активланган кўмир ишлатилади. Масалан, фосген ва хлорпикринларнинг парчаланиш реакциялари:



да активланган кўмир катализатор сифатида ишлатилади.

5-§. ФРЕЙНДЛИХ ФОРМУЛАСИ

Ўзгармас температурада қаттиқ адсорбент сиртига ютилган газ ёки эриган модда миқдори билан адсорбент массаси орасидаги боғланиш *Фрейндлихнинг адсорбция тенгламаси* деб аталадиган қуйидаги эмпирик формула билан ифодаланади:

$$x/m = kC^{\frac{1}{n}} \quad (\text{IV.6})$$

бу ерда: x — ютилган модданинг грамм ҳисобидаги миқдори, m — адсорбентнинг грамм ҳисобида олинган массаси; C — эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси; k ва n — тажрибадан топиладиган ўзгармас қийматлар. k адсорбцияланувчи модда табиатига боғлиқ. Агар $C=1$ ва $m=1$ бўлса, $k=x$ бўлади.

n нинг қиймати 1,5 билан 5 орасида бўлади. 11- жадвалда баъзи моддалар учун k ва n нинг қийматлари кўрсатилган.

12- жадвалда хайвон кўмирида сирка кислотанинг (25°C да) адсорбланиши мисолида Фрейндлих формуласини синаб кўриш натижалари келтирилган.

Ўзгармас температурада адсорбиланган модда миқдорининг концентрацияга (C) ёки босимга (p) боғлиқлигини кўрсатувчи графиклар *адсорбция изотермалари* дейилади.

Ҳайвон кўмирида адсорбиланган баъзи моддалар учун k ва n қийматлари

Модданинг номи	k	n
Сирка кислота	2,99	1,92
Ацетон	5,12	1,92
Изоамил спирт	7,93	3,85
Бром	23,12	2,94

Сирка кислотанинг 25%С да қон кўмирида адсорбланиши

С, моль/л ҳисобида	x/m эксперимент	x/m Фрейндлих формуласи бўйича
0,018	0,47	0,47
0,031	0,62	0,62
0,062	0,80	0,80
0,126	1,11	1,08
0,268	1,55	1,49
0,471	2,04	1,89
0,882	2,47	2,47
2,785	3,76	4,01

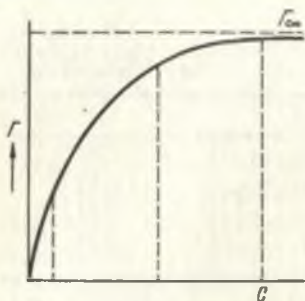
16-расмда адсорбция изотермасининг графиги кўрсатилган, бунда абсциссалар ўкига эритманинг концентрацияси, ординаталар ўкига эса тажрибада топилган солиштирама адсорбция қўйилган.

Эритма концентрацияси паст бўлганда адсорбциянинг тез ортиши графикдан кўриниб турибди, концентрация катталашганида адсорбция кам ортади, ниҳоят, маълум бир концентрациядан кейин, гарчи концентрация ортиб борса ҳам, адсорбция ўзгармай қолади.

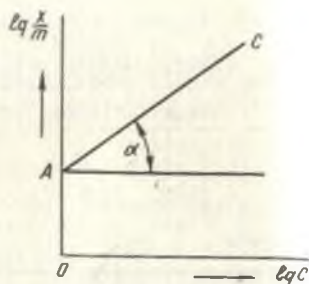
Фрейндлих формуласи асосида адсорбцияни ҳисоблашдан аввал бу формулага кирган k ва n константаларнинг сон қийматларини топиш керак бўлади. Уларни топиш учун, кўпинча, график усулидан фойдаланилади, k ва n ни график усулида топиш учун Фрейндлих формуласини логарифмик шаклда ёзамиз:

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

Сўнгра, абсциссалар ўкига $\lg C$ ни, ординаталар ўкига эса $\lg x/m$ ни қўйиб, Фрейндлих формуласининг логарифмик координаталарда чизилган графигини ҳосил қиламиз: $\lg C$ ва $\lg x/m$ тажриба йўли билан топилади. Фрейндлих формуласининг логарифмик шакли биринчи даражали тенглама бўлганлиги учун $\lg x/m$ ва $\lg C$ орасидаги боғланиш графикда АС тўғри чизиги билан ифодаланади (17-расм). Графикдаги ОА чизиги $\lg k$ га тенг бўлади; графикдан



16-р а с м . Адсорбция изотермасы.



17-р а с м . Фрейндлих формуласининг логарифмик координаталарда чизилган графиги.

$\lg k$ топилгандан кейин k ни билиш қийин эмас. Графикдаги α бурчакнинг тангенси $1/n$ га тенг бўлади. Шундай қилиб, бир неча концентрацияларда x/m ни аниқлаб $\lg C$ ва $\lg x/m$ нинг графигидан k ва n ни топа оламиз.

Фрейндлих формуласи ўртача концентрациялар учунгина тўғри натижалар беради, лекин кичик ва катта концентрациялар, шунингдек, катта босим учун тўғри натижалар бермайди.

6- §. ЛЕНГМЮРНИНГ МОНОМОЛЕКУЛЯР АДСОРБЦИЯ НАЗАРИЯСИ

1916 йилда Ленгмюр * адсорбция изотермасы учун янги назария таклиф қилди. Ленгмюр назариясига мувофиқ:

1. Газ ёки эриган модда молекулалари қаттиқ жисмнинг ҳамма жойларига эмас, балки унинг *адсорбцион марказлар* дейиладиган қисмларига адсорбланади; бошқача айтганда адсорбцион марказ мувозанатланмаган кучга эга, барча адсорбцион марказлар энергетик жиҳатдан бир-бирига тенг таъсир кўрсатади.

2. Адсорбцион кучлар фақат бир молекула ўлчамига тенг масофада ўз таъсирини кўрсата олади: шунинг учун бу атом газ фазадан ёки эритмадан ёлғиз битта атом ёки битта молекулани тортиб олиши мумкин (мономолекуляр адсорбция).

3. Молекулаларнинг адсорбиланиш тезлиги уч факторга:

а) Молекулаларнинг 1 секундда сиртга келиб урилиш сонига, б) сиртда тасодифан ушланиб қоладиган молекулалар сонига ва в) сиртнинг молекулалар билан банд бўлмаган қисмига; десорбция тезлиги эса молекулаларнинг банд жойлардан кетиш тезлигига боғлиқ; адсорбцион мувозанат қарор топганида адсорбиланиш тезлиги десорбиланиш тезлигига тенг бўлади.

4. Адсорбиланган молекулалар бир-бирига таъсир кўрсатмайди. Адсорбент билан адсорбиланган молекулалар орасида таъсир этувчи

* Ленгмюр Ирвинг (1881—1957) — америкалик физик-химик, Нобель мукофоти лауреати (1932).

кучларнинг табиати химиявий кучларга якин бўлади. Шу назария асосида чиқарилган Ленгмюр формуласи (каттик жисмга газ адсорбланган тақдирда) қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = a \cdot \frac{aP}{1 + bP} \quad (\text{IV.7})$$

бу ерда Γ — адсорбланган газ миқдори; a ҳамда b — шу изотермага хос ўзгармас катталиклар; P — газ босими.

Ленгмюр тенгламаси Фрейндлих формуласидаги камчиликлардан холидир. Бу тенглама катта ва кичик босимларда бўладиган адсорбцияни тўғри акс эттиради. Дарҳақиқат, босим жуда кичик бўлса, Ленгмюр формуласининг маҳражидаги bP қиймат бирдан жуда кичик бўлади, уни ҳисобга олмаслик ҳам мумкин: у ҳолда Ленгмюр формуласи $\Gamma = a \cdot b \cdot P$ шаклини олади; бу формула адсорбциянинг газ босимига тўғри пропорционал равишда ўзгаришини кўрсатади. Диаграмманинг $\Gamma = a \cdot b \cdot P$ қонунга бўйсунадиган қисми *адсорбциянинг Генри соҳаси* дейилади, чунки Генри қонунига мувофиқ, маълум ҳажм суюқликда эриган газнинг оғирлик миқдори газ босимига тўғри пропорционал бўлади:

$$m = k \cdot P$$

бу ерда, m — газнинг оғирлик миқдори, P — газ босими, k — пропорционаллик коэффиценти. Агар абсциссалар ўқига газ босими, ординаталар ўқига айти хатм суюқликда эриган газ миқдори қўйилса, тўғри чизикдан иборат диаграмма ҳосил бўлади. Адсорбциянинг паст босимга тегишли соҳасида ҳам адсорбланган модда миқдори босимга тўғри пропорционал бўлади: $\Gamma = a \cdot b \cdot P$. Шу сабабдан паст босим шароитида содир бўладиган адсорбция — Генри соҳасидаги адсорбция деб юритилади.

Тажрибадан ҳам худди шу натижа чиқади. Газ босими катта бўлганда формуланинг маҳражидаги bP ни ҳисобга олмай бўлмайди. чунки у бирдан анча катта бўлади; бу ҳолда 1 ни назарга олмаслик мумкин; шунинг учун Ленгмюр формуласи (босим катта бўлганда) $\Gamma = a$ шаклини олади. Бу ифода адсорбциянинг босимга боғлиқ эмаслигини кўрсатади. Дарҳақиқат, газ босими катта бўлганда адсорбция максимумга етгандан кейин босим ортса ҳам адсорбция ўзгармай қолади.

Эритмаларда содир бўладиган адсорбция учун Ленгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

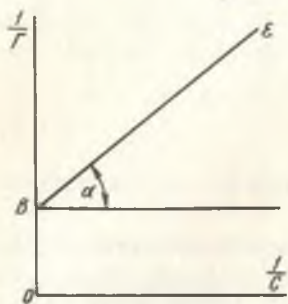
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C \cdot k}{1 + k \cdot C} \quad (\text{IV.8})$$

бу ерда Γ — солиштирма адсорбция; Γ_{∞} — максимал солиштирма адсорбция; C — эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси; k — константа.

Баъзан бу формула қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{a + C} \quad (\text{IV.9})$$

бу ерда $a = 1/k$



18-р а с м . Ленгмюр тенгламасининг графиги.

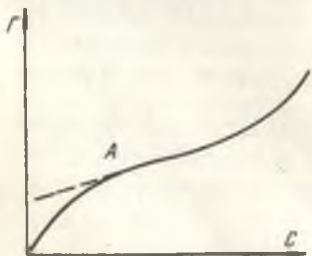
актив марказларнинг ярми банд ва ярми бўш бўлганда) b эритманинг концентрациясига барабар бўлади.

Ленгмюр тенгламасидаги константаларини (яъни b ва Γ_{∞} ни) аниқлаш учун график усулдан фойдаланилади (18-расм). Бунинг учун Ленгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

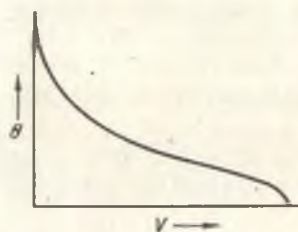
$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{b}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{C}$$

Тажрибадан топилган $1/C$ қийматлар абсциссалар ўқига, $1/\Gamma$ қийматлар эса ординаталар ўқига қўйилади. У вақтда 18- расмдаги график ҳосил бўлади. Бу графикдаги OB чизиги $1/\Gamma_{\infty}$ га тенг; бундан Γ_{∞} ни топиш мумкин. Графикдаги α бурчакнинг тангенс b/Γ_{∞} га тенг. Γ_{∞} ва $\tan \alpha$ маълум бўлгандан кейин b ни ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Ленгмюр ўз формуласини текис сиртли моддалардан (шиша, слюда) иборат адсорбентларга газларнинг ютилиши мисолида текшириб кўрди. Ленгмюр тажрибаларидан олинган натижалар унинг формуласи бўйича топилган қийматларга барабар бўлиб чиқди. Ленгмюр назарияси газларнинг адсорбланиши натижасида мономолекуляр қават ҳосил бўлишини кўзда тутди ва сиртни текис деб қарайди. Ленгмюр назарияси эритма билан газ орасида



19-р а с м . Полимолекуляр адсорбцияни характерловчи изотерма чизиги



20-р а с м . Характеристик диаграмма.

Бу формуладаги b нинг физик маъносини топиш учун $\Gamma = \frac{1}{2} \Gamma_{\infty}$ бўлган ҳолни олайлик. Бу ҳол учун $\Gamma_{\infty} = 2\Gamma$ бўлади. Бунда Ленгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = 2\Gamma \frac{C}{b+C}$$

бундан $b=C$ келиб чиқади. Демак, солиштирама адсорбция максимал адсорбциянинг ярмига тенг бўлганида (яъни адсорбент сиртидаги барча

бўладиган адсорбция учун яхши натижалар олган бўлса-да, қаттиқ жисм сиртида газнинг адсорбланишини тўла талкин қила олмайди. Тажриба кўрсатдики, 16- расмда келтирилган адсорбция изотермасидан бошқачарок изотермалар ҳам учрайди (19- расм). Бу диаграмманинг А нуқтасида Ленгмюр изотермаси кескин равишда юкори кўтарилади. Бинобарин, адсорбтивнинг адсорбентга боғланиши мономолекуляр кават ҳосил бўлганидан кейин ҳам тўхтамайди. Бундай изотермаларнинг шаклини фақат капилляр конденсатланиш содир бўлиши билан талкин қилиб бўлавермайди; ғовак бўлмаган адсорбентлар ишлатилганида ҳам (яъни капилляр конденсатланиш содир бўлмаган ҳолларда ҳам) 20- расмдагига ўхшаш адсорбцион изотермалар (характеристик диаграммалар) ҳосил бўлаверади.

Бу ҳодисани тушунтириш учун 1916 йилда Поляни полимолекуляр адсорбция назариясини майдонга ташлади.

7- §. ПОЛЯНИНИНГ ПОЛИМОЛЕКУЛЯР АДсорБИЛАНИШ НАЗАРИЯСИ

Ленгмюр назариясига кўра биринчидан адсорбцион кучлар маълум атомлар атрофида локалланган бўлиб, уларнинг табиати химиявий кучлар табиатига яқин; иккинчидан, адсорбент сиртига ютилган модда мономолекуляр кават ҳосил қилади. Лекин адсорбцион кучлар бир молекула ўлчамидан катта масофаларда ҳам ўз таъсирини кўрсата олса, ундай ҳолларда полимолекуляр адсорбцион каватлар ҳосил бўлиши мумкин.

Полянининг полимолекуляр адсорбция назарияси қуйидагиларга асосланади: 1. Адсорбцион кучлар атомлар атрофида локалланмаган Ван-дер-Ваальс кучлари каби соф физикавий кучлардан иборат. 2. Адсорбент сиртида актив марказлар йўқ, адсорбцион кучлар адсорбент сирти яқинида таъсир этади ва ўз таъсирини кўрсата оладиган потенциал майдон юзага чиқади, лекин сиртдан жуда узок масофада бу потенциалнинг таъсири нолга тенг бўлиб қолади. 3. Адсорбент сиртида адсорбцион кучлар адсорбтивнинг битта молекуласи ўлчамларига қараганда каттарок масофада таъсир этади ва полимолекуляр кават ҳосил бўлади; шу сабабли адсорбент устида (адсорбция вақтида) адсорбтив молекулалари билан банд бўладиган *адсорбцион ҳажм* мавжуд бўлади. 4. Айни молекуланинг адсорбент сиртига тортилиши адсорбцион фазада бошқа молекулаларнинг бор-йўқлигига боғлиқ эмас. 5. Адсорбцион кучлар температурага боғлиқ эмас, бинобарин температура ўзгарганида адсорбцион ҳажм ўзгармайди.

Адсорбцион потенциалнинг асл маъноси 1 моль адсорбтивни майдоннинг айни нуқтасидан газ фазага кўчириш учун сарф қилиш зарур бўлган ишдан иборат. Адсорбцион потенциал адсорбент ва адсорбцион ҳажм орасидаги чегарада максимал қийматга эга бўлиб, адсорбцион ҳажм билан газ чегарасида нолга тенг. Адсорбцион ҳажм кичиклашиши билан адсорбцион потенциалнинг камайиб бориши 20-расмда кўрсатилган. Бу диаграмманинг кўриниши температура ўзгариши билан ўзгармайди, шунинг учун ҳам уни Поляни характеристик диаграмма деб атади.

Поляни қуйидагича фикр юритиб, *характеристик диаграмма* чизиш мумкинлигини кўрсатди. Адсорбцион ҳажмнинг суюқлик билан газ чегарасида ётувчи i нуктасига мувофик келадиган потенциал φ_i ни 1 моль газнинг T температурада сикилиши учун сарф қилинадиган иш деб қараш мумкин:

$$\varphi_i = \int_{p_0}^{p_i} v dp \quad (\text{IV.10})$$

бу ерда, p_i — суюқлик сиртидаги тўйинган буғ босими; p_0 — газ фазадаги босим.

Агар $v = \frac{RT}{p}$ деб фарз қилсак, φ_i учун қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$\varphi_i = \int_{p_0}^{p_i} v dp = RT \int_{p_0}^{p_i} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (\text{IV.11})$$

Тенглама (IV.11) даги p_i қўпчилик моддалар учун маълум p_0 ни эса тажрибадан аниқлаш мумкин. Суюқлик билан тўлган адсорбцион ҳажм V_c эса 1 грамм адсорбентга мувофик келади. Уни $v_c = \Gamma \cdot v$ тенгламадан ҳисоблаб топиш мумкин. p_0 нинг бир неча қийматлари учун v_c ҳам φ_i ни топиб *характеристик диаграмма* яшаш мумкин.

Ленгмюрнинг мономолекуляр адсорбция ҳамда Полянининг полимолекуляр адсорбция назариялари биринчи қарашда бир-бирига зиддек бўлиб туюлади; аслида бу икки назария бир-бирини тўлдиради, баъзи моддалар учун Ленгмюр тенгламаси тажрибага тўғри келадиган натижалар берса, бошқа моддалар учун Поляни назарияси яхши натижаларга олиб келади. Поляни назарияси фақат соф физикавий адсорбция ҳодисаси содир бўладиган ҳоллар учун татбиқ этила олади. Ленгмюр назариясидан эса озгина хато билан ҳам физикавий ҳам химиявий адсорбция ҳодисаларида фойдаланиш мумкин. Лекин майда ғовакли адсорбентларда ғовакларнинг ички юзасида содир бўладиган адсорбцияни талкин қилиш учун Ленгмюр назариясини қўллаб бўлмайди, чунки адсорбентнинг майда ғоваклариди полимолекуляр адсорбция содир бўлади.

8-§. БЭТ НАЗАРИЯСИ

Брунауэр, Эммет ва Теллер (БЭТ) 1935—1940 йилларда Ленгмюр ва Поляни тасаввурларини умумлаштириб ва кенгайтириб, буғларнинг адсорбланишига доир янги назария яратдилар. Бу назариянинг асосий қондалари қуйидагилардан иборат:

1. Адсорбент сиртида энергетик жиҳатдан бир хил қийматга эга бўлган ва адсорбтив молекулаларини тутиб тура оладиган актив марказлар мавжуд; 2. Адсорбент сиртига адсорбланган молекулалар бир-бирига ҳеч қандай таъсир кўрсатмайди; 3. Адсорбент сиртига адсорбланган молекулаларнинг биринчи қаватини иккинчи қават

хосил бўлишига имкон берадиган марказ деб қараш мумкин, иккинчи қават ўз навбатида учинчи қават хосил бўлиши учун имкон берувчи марказдир ва ҳоказо; 4. Биринчи қаватдан бошқа барча (иккинчи, учинчи ва ундан кейинги) қаватлардаги молекулаларнинг статистик ҳолат йиғиндилари худди суюкликнинг статистик ҳолат йиғиндиси каби бўлади, деб тахмин қилинади.



21-расм. БЭТ назариясида қабул қилинган полимолекуляр адсорбция схемаси.

Демак, БЭТ назариясига кўра, адсорбланган фаза айрим-айрим молекулалар занжиридан иборат комплекслардан ташкил топади; биринчи қаватдаги молекулалар адсорбент билан бевосита бирикади; бир молекуляр занжир бошқа молекуляр занжирга энергетик жиҳатдан таъсир кўрсатмайди (21-расм).

БЭТ назариясининг юқорида келтирилган барча қоидаларини шартли мулоҳазалар деб қараш мумкин. Ундан ташқари БЭТ назариясига мувофиқ, суюкликнинг ҳар бир молекуласи фақат икки молекулага — тепасидаги ва тағидаги қўшни молекулагагина таъсир кўрсатиши мумкин; ҳақиқий суюкликларда эса ҳар бир молекулага атрофидаги барча молекулалар таъсир кўрсатади. БЭТ назариясида, худди Ленгмюр назариясидаги каби, адсорбция изотермасини характерловчи тенглама чиқаришга муваффақ бўлинган. Буғларнинг адсорбция изотермаси учун БЭТ назариясида чиқарилган тенглама қуйидаги кўринишга эга:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{KP/P_0}{(1 - P/P_0)[1 + (K - 1)P/P_0]} \quad (\text{IV. } 12)$$

бу ерда K — полимолекуляр адсорбциянинг мувозанат константаси, P_0 — аини температурада тўйинган буғ босими, $\frac{P}{P_0}$ — буғнинг нисбий босими, Γ — адсорбтивнинг адсорбент сиртидаги концентрацияси, $\Gamma_{\max}$ — адсорбент сиртидаги барча актив марказлар тўйинганда адсорбтивнинг адсорбент сиртидаги концентрацияси. P — буғнинг аини шароитидаги босими.

Бу тенгламани келтириб чиқаришда полимолекуляр адсорбция қуйидаги процесслар асосида юзага чиқади, деб фараз қилинган:

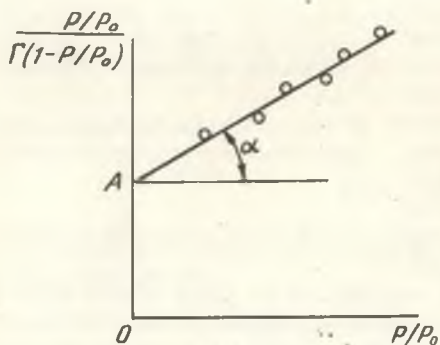
буғ + эркин сирт $\rightleftharpoons$ якка-якка комплекслар + Q_1
 буғ + якка комплекслар $\rightleftharpoons$ қўш комплекслар + L
 буғ + қўш комплекслар $\rightleftharpoons$ учламчи комплекслар + L ва ҳоказо.

Полимолекуляр адсорбциянинг мувозанат константаси:

$$K = q \cdot \exp \left(\frac{Q - L}{RT} \right)$$

$(Q - L)$ адсорбциянинг соф иссиқлиги дейилади.

Агар буғ тўйиниш ҳолатидан анча узок бўлса, $K \gg 1$ бўлади. Бу ҳолда адсорбция натижасида адсорбент сирти мономолекуляр қават



22-расм. $\frac{P/P_0}{\Gamma(1-P/P_0)}$ нинг $\frac{P}{P_0}$ га

боғлиқлигини ифодалайдиган адсорбция изотермаси.

билан қопланади, тенглама (12, IV) Ленгмюр тенгламаси (9. IV) га айланади. Агар P нинг қиймати P_0 га яқинлашиб борса, бўш актив марказлар сони қамаяди ва $P=P_0$ бўлганида буғ ҳажмида конденсатланиш содир бўлади. Полимолекуляр адсорбция изотермаси учун БЭТ назария тенгламасини куйидаги кўри-нишга келтириш мумкин.

$$\frac{P/P_0}{\Gamma(1-P/P_0)} = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot K} + \frac{K-1}{\Gamma_{\max} \cdot K} \cdot P/P_0 \quad (\text{IV. 13})$$

Тажрибада топилган $\frac{P/P_0}{\Gamma(1-\frac{P}{P_0})}$ қийматлар ординаталар ўқига,

P/P_0 нинг қийматлари абсциссалар ўқига қўйилади. У ҳолда, масалан, CaF_2 га NH_3 нинг адсорбиланиши учун 22-расмдаги график ҳосил бўлади. Бу графикдаги ОА чизиги $1/(\Gamma_{\max} \cdot K)$ га тенг.

Графикдаги α бурчакнинг тангенсини $\frac{K-1}{\Gamma_{\max} \cdot K}$ га тенг. Бундан фойдаланиб K ва $\Gamma_{\max}$ ни топиш мумкин.

Ленгмюр назариясида $\Gamma_{\max}$ маълум бўлганидан кейин битта молекула эгаллаган сиртни ҳисоблаб топиш мумкин:

$$S_0 = \frac{1}{N \cdot \Gamma_{\max}} \quad (\text{IV. 14})$$

бу ерда N — Авогадро сони. $\Gamma_{\max}$ қийматини оддий моддаларнинг паст температуралардаги буғлари учун аниқлаб адсорбентнинг солиштирма сиртини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$S_{\text{сирт}} = \Gamma_{\max} \cdot N \cdot S_0 \quad (\text{IV. 15})$$

БЭТ назарияси бир қатор камчиликларга эга бўлишига қарамай, физикавий адсорбцияни талкин қилишда энг яхши ва энг фойдали назария ҳисобланади.

9-§. КАПИЛЛЯР КОНДЕНСАТЛАНИШ

Капилляр конденсатланиш жуда майда ғовақлари бўлган адсорбентлар сиртида содир бўлади. Ана шундай ғовақларда ботик мениск ҳосил бўлиши сабабли адсорбтив буғлари текис сиртдаги

тўйиниш босими (P_0) дан паст босимларда конденсатланади. Бу вақтда адсорбентнинг капиллярлари деворларида дастлаб полимолекуляр каватлар ҳосил бўлади, улар йиғилиб, капиллярни ҳўллайдиган ва уни тўлдириб борадиган суюкликка айланади. Агар суюклик капилляр деворини ҳўлламаса, албатта ҳеч қандай ботик мениск пайдо бўлолмайди.

Сферик ботик шарсимон мениск радиуси r билан мениск устидаги тўйинган буғ босим P орасида Томсон (Кельвин) тенгламаси кўринишидаги боғланиш мавжуд:

$$P = P_0 \exp \left(-\frac{2\sigma V}{r \cdot RT} \right) \quad (\text{IV.16})$$

бу ерда V -суюкликнинг моляр ҳажми, P_0 — текис сиртдаги тўйинган буғ босими. Дўнг мениск бўлганида бу тенглама плюс (+) ишора билан, ботик менискда эса манфий ишора билан олинади. Бир томони текис цилиндрик мениск учун (IV. 16) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$P = P_0 \exp \left(-\frac{\sigma v}{rRT} \right) \quad (\text{IV.17})$$

Демак, цилиндрик мениск устидаги буғ босими шарсимон мениск устидаги буғ босимидан ортиқдир. Бу ҳол капилляр конденсация учун айрим аҳамият касб этади. Томсон формуласидан фойдаланиб капилляр конденсатланиш юз бериши мумкин бўлган капиллярнинг максимал радиусини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Капилляр конденсатланиш юз бериши учун биринчи шарт сорбент ғовакларида суюклик менисклари ҳосил бўлишидир. Дастлаб майда (радиуси кичик) ғоваклар суюкликка тўлади, босим ошиши билан кенг ғоваклар ҳам суюклик билан бирин-кетин тўла бошлайди. Буғ тўйинганида ҳамма ғоваклар суюклик билан тўлган бўлади. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, капилляр конденсатланиш адсорбцион кучлар таъсирида эмас (яъни буғ молекуласи билан адсорбент сиртининг ўзаро таъсири натижасида эмас), балки буғ молекулаларининг суюкликнинг сферик сиртига тортилиш кучи таъсирида юз беради.

М. М. Дубинин потенциал назария методини ривожлантириб, буғларнинг актив қўмирга адсорбиланиш изотермаси учун қуйидаги тенгламани таклиф қилди:

$$\Gamma = \frac{V_0}{V} \exp \left[-k \frac{T^2}{V^2} \left(\lg \frac{P_0}{P} \right)^2 \right] \quad (\text{IV.18})$$

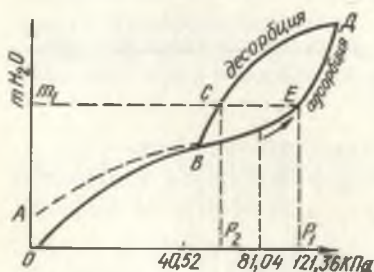
¹ Уильям Томсон (Лорд Кельвин) (1824—1907) англиялик машҳур физик, электростатика, электродинамика, гидродинамика ва математика соҳаларидаги кашфиётлари билан машҳур, у температуранинг абсолют шкаласини яратган ва хоказо.

бу ерда k — факат адсорбент хоссаларига боғлиқ константа, бугнинг моляр ҳажми, P_0 — айни температура учун тўйинган буг босими, P — адсорбент сиртидаги буг босими, T — абсолют температура, V_0 — капилляр ғовак ҳажми. М. М. Дубинин тенгламасидан адсорбентларнинг микроғовак ҳажмларини аниқлашда фойдаланилади. Бунинг учун адсорбция изотермаси $\lg \Gamma$ ва $(\lg \frac{P_0}{P})^2$ координаталарида ҳосил қилинади. Ордината ўқини кесиб ўтган чизик $\lg \frac{V_0}{V}$ га тенг бўлади. Ундан V_0 топилади.

10-§. АДСОРБИЛАНИШ ГИСТЕРЕЗИСИ

Капилляр конденсатланиш билан бирга борадиган адсорбцияда «адсорбланиш гистерезиси» ходисаси учрайди. Бу ҳолда адсорбланиш ва десорбланиш изотермалари бир чизикда ётмайди. 23-расмда сув бугининг силикагелга адсорбланиш ва десорбланиш изотермалари келтирилган. Абсциссалар ўқига сув бугининг мувозанат босимлари (кПа ҳисобида), ординаталар ўқига 1 г силикагелга ютилган сув микдори (миллимоль ҳисобида) қўйилган. Диаграмманинг маълум участкасида десорбланиш изотермаси адсорбланиш изотермасидан юқорида ётади. Расмдан кўрамизки, адсорбция изотермаси диаграмманинг фақат АВ қисмида батамом қайтар тарзда содир бўлади. Изотерма В нуктадан бошлаб қайтмас тарзда давом этади. Шу нуктадан бошлаб микдор m_1 га тенг сув массасига иккита босим P_1 ва P_2 тўғри келади. Адсорбланишдаги босим P десорбланишдаги босим P_2 дан катта бўлади: $P_1 > P_2$. Диаграммада ВЕДСВ билан кўрсатилган «сиртмоқ» ҳосил бўлади. Бу ходиса адсорбланиш гистерезиси деб аталади. Гистерезис ходисаси кўпинча, капилляр конденсатланишдан келиб чиқади. Адсорбланишда капилляр деворларида адсорбланган ҳаво қатлами бўлгани учун деворнинг ҳўлланиши кийинлашади. Капиллярнинг суюқлик билан тўлиши ва суюқлик менискининг ҳосил бўлиши кечикади. Десорбланишда эса ҳеч қандай кечикиш содир бўлмайди, чунки капиллярлар суюқлик билан тўла ҳўлланган бўлади (Зигмонди). Шу сабабли

суюқлик билан капилляр деворлари орасида ҳосил бўладиган чет бурчаклар адсорбция вақтида десорбция вақтидагидан кўра доимо катта бўлади. Натижада капиллярни тўлдирган суюқлик менискиларининг ботиклиги адсорбция вақтида десорбциядагидан доимо кам ва бир хил микдор ютилган суюқликка тўғри келадиган буг босими адсорбция вақтида десорбциядагидан катта бўлади.



23-расм. Адсорбланиш гистерезиси (силикагелга сувнинг ютилиши).

11-§. АДСОРБЕНТЛАР ВА УЛАРНИНГ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Хар қандай адсорбентнинг газларни ютиш қобилияти унинг ғоваклигига, физик хоссаларига боғлиқ бўлади. Газлар кристалл адсорбентдан кўра аморф адсорбентга яхшироқ адсорбланади, чунки аморф адсорбент сирти текис бўлмай, ғадир-будур бўлади. Кристалл адсорбентда эса асосан кирра ва чўккилар адсорбцияда иштирок этади. Адсорбентларнинг энг муҳим хоссаларидан бири уларнинг *ғоваклиги* ҳисобланади. Ғовакларнинг ҳажмини ўлчаш учун *поромер* дейиладиган махсус асбоб қўлланилади. Ғовак адсорбентларнинг солиштирма сирти катта бўлади.

Эритмаларда содир бўладиган реакциялар натижасида чўкма ҳолида ажралиб чиқадиган (масалан, барий сульфат) ёки каттик жисмларни майдалаб тайёрланадиган ноғовак адсорбентларнинг солиштирма сиртлари кичик бўлади ($1-10 \text{ м}^2/\text{г}$); улар кам ишлатилади. Қўпроқ ишлатиладиган ноғовак адсорбентлар жумласига органик ва кремний органик моддаларнинг чала ёниш маҳсулотлари (кора қурум, оқ қурум), шунингдек кремний галогенидлари (SiCl_4 , SiF_4)нинг сув буғи билан гидролизланиш маҳсулотлари (аэросиллар) киради. Бу адсорбентларнинг солиштирма сиртлари $100 \text{ м}^2/\text{г}$ га етади.

Ғовак адсорбентлар одатда қуқун ҳолида ишлатилмасдан, мустаҳкам гранула ёки таблетка шаклида ишлатилади. 13-жадвалда ноғовак ва ғовак адсорбентларнинг баъзи характеристикалари келтирилган.

13-жадвал

Ғовак ва ноғовак адсорбентларнинг баъзи характеристикалари

Адсорбент хили	$S_{\text{сол}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Дисперслиги ва структураси	Вакиллари
Ноғовак	1—10	дағал дисперс, макроғовак структура	оксидлар, тузлар
адсорбентлар	100	юқори дисперс, микроғовак структура	графитланган қурум, оқ қурум, аэросил
Ғовак адсорбентлар	100—1000	корпускуляр нўрсилдоқ структура, кристаллик структура	силикагель, алюмогель, активланган қўмир, ғовак шиша, цеолитлар

¹ Аэросил — SiCl_4 ва SiF_4 нинг сув буғи иштирокида гидролизланиши натижасида ҳосил бўладиган қуқун модда.

Ғовак адсорбентларнинг энг муҳимлари активланган қўмир ва силикагелдир. Қўмирда ютиш қобилияти борлиги XVIII асрдаёқ маълум бўлган. Лекин 1915 йилда академик Н. Д. Зелинский актив қўмир ҳосил қилиш усулини таклиф қилди ва уни Э. Л. Кумант билан ҳамкорликда резина никобли универсал противогаз учун ишлатди. Қўмирни активлаш усулларида бири писта қўмирга ўта кизиган сув буғи беришдан иборат; сув буғи ёғочнинг қуруқ хайдалиш вақтида

хосил бўлган, кўмир ғовакларини тўлдириб куйган чирк моддаларни ювиб юбориб, кўмирни тоза қилади. Кўмирни активлашнинг замонавий методлари ҳамдўстликда М. М. Дубинин раҳбарлигида яратилди. Актив кўмирларнинг соли ширма сирти $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ га етади. Актив кўмир гидрофоб адсорбент бўлиб, сув бугини ёмон, углеводородларни яхши адсорбилайди.

Сув бугини юттириш учун силикат кислотани сувсизлантириш натижасида хосил бўладиган гидрофиль адсорбент — силикагель ишлатилади. Саноатда турли маркали силикагеллар ишлаб чиқарилади.

Кичик концентрациядаги газ каттик адсорбентга ютилганида газ молекулалари адсорбентнинг фақат актив марказларига адсорбланиб, мономолекуляр қават ҳосил қилади. «Адсорбентнинг актив маркази» — адсорбент сиртидаги куч майдони тўйинмаган атом ёки атомлар группасидан иборат. Агар газ ўзининг критик температура-сидан паст температураларда адсорбланса, газ босими ортиши билан мономолекуляр адсорбция полимолекуляр адсорбцияга айланади.

Температуранинг ортиши ва босимнинг пасайиши ютилган газни десорбцияга учратади. Шу сабабли моддаларни ҳаво муҳитидан ажратиб олишда, газ ва буларни тозалашда адсорбцион-десорбцион методлар саноат микёсида қўлланилади.

Каттик адсорбент сиртига эритмадаги эриган модда адсорбланганида, албатта, эриган модда билан бирга эритувчи модда ҳам ютилади. Шунга кўра, эритмада бўладиган адсорбция «ракобатли» характерга эга: эрувчи билан эритувчи адсорбент сиртини банд этишга интилади. Эритмадан электролитлар ҳам, нозлектролитлар ҳам адсорбиланиши мумкин. Шунга кўра, адсорбция молекуляр адсорбция ва ионли адсорбция дейиладиган икки синфга бўлинади. Кўпинча моддалар адсорбентга танлаб ютилади. Десорбцияни Кўпинча моддалар адсорбент сиртини суюклик билан ювишда амалга оширишда адсорбентга ёён элюция, ювиш учун ишлатилган фойдаланилади ва бу жараёнда бўлади. суюклик эса элюент деб аталади.

12-§. ЭРИТМА СИРТИДА БЎЛАДИГАН АДСОРБЦИЯ

Агар бирор суюкликка бошқа бир модда кўшсак, суюкликнинг сирт таранглиги ўзгаради, чунки потенциал энергиянинг минимумга интилиш қондасига мувофиқ, суюклик ўзининг сирт энергиясини камайтиришга интилади. Шу сабабли, суюкликнинг сирт таранглигини камайтирадиган моддалар суюклик сиртига йиғила бошлайди. Натижада суюкликка солинган модданинг сиртки каватдаги концентрацияси суюклик ичидаги концентрациясидан фарқ қилади. Бунинг натижасида эритма ичидаги осмотик кучлар ҳам ўзгаради. чунки эритма сиртки каватда ҳам, ички каватларда ҳам ўз концентрациясини баравар қилишга интилади. Демак, бу ерда ҳам динамик мувозанат қарор топади: бир томондан, адсорбция процесси эркин энергиянинг минимумга интилиш принципига мувофиқ эриган моддани суюклик сиртига йиғилади, иккинчи томондан, осмотик кучлар

туфайли десорбция жараёни содир бўлиб, эритма концентрацияси барча ҳажм ичида бараварлашишга интилади. Натижада адсорбцион мувозанат вужудга келади.

Суюклик сиртида бўладиган адсорбция мусбат ва манфий адсорбцияларга бўлинади. Масалан, сувга органик кислота ёки спирт (ёхуд альдегид, кетон, мураккаб эфир, оксил ва ҳоказолар) аралаштирилса бу моддалар сувнинг сирт қаватида кўп йиғилиб қолиб, сувнинг сирт таранглигини анча камайтиради. Бу ҳодиса *мусбат* адсорбция дейилади.

Лекин шундай моддалар ҳам борки, улар сув сиртига тушиб қолса, сувнинг сирт таранглигини ошириб юборади: эркин энергиянинг минимумга интилиш принципига мувофиқ бундай моддаларни суюклик ўз сиртидан чиқариб юборишга интилади; лекин эритмадаги осмотик кучлар моддаларнинг барча молекулаларини суюклик сиртидан чиқариб юборишга йўл қўймади. Шунинг учун бундай моддалар суюкликнинг сирт таранглигини салгина оширади. Булар қаторига ош тузи ва бошқа электролитлар киради. Бу ерда бўладиган ҳодиса *манфий* адсорбциядир. Суюкликнинг сирт таранглигини камайтирувчи моддалар *сирт актив моддалар*, суюкликнинг сирт таранглигини кўпайтирувчи моддалар эса *сирт ноактив моддалар* деб аталади. Сирт актив модданинг сирт таранглиги суюкликнинг сирт таранглигидан кам бўлади.

Сирт-актив ва сирт-ноактив моддалардан ташқари шундай моддалар ҳам борки, улар суюкликка қўшилса суюкликнинг сирт таранглиги ўзгармайди. Бундай моддалар *сирт фарқсиз моддалар* дейилади. Булар қаторига дисахарид ва полисахаридлар киради.

13-§. ГИББС ТЕНГЛАМАСИ

Суюклик сиртидаги адсорбция билан суюкликнинг сирт таранглиги орасида микдорий боғланиш борлигини 1876 йилда В. Гиббс¹ топди. Гиббс тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (\text{IV.1})$$

бу ерда Γ — эриган модданинг суюклик сирти бирлигига йиғилган микдори, C — эритма концентрацияси, R — газ константаси, T — абсолют температура, $\frac{d\sigma}{dC}$ концентрация ўзгарганда сирт таранглигининг ўзгариши.

$\frac{d\sigma}{dC}$ ни П. А. Ребиндер *сирт активлик* деб атади.

Эритма концентрацияси (C) ўзгарганда сирт таранглик σ камайса, $\frac{d\sigma}{dC}$ манфий, лекин адсорбция (Γ) бу ҳол учун мусбат кийматга эга бўлади. Бошқача айтганда модда суюклик сиртида адсорбиланади. Агар эритма концентрациясининг ортиши билан

¹ Джозайя Виллард Гиббс (1839—1903) — америкалик физик, химиявий термодинамика ва статистик физикага асос солган олимлардан бири.

суюкликнинг сирт таранглиги кўпайса, $\frac{d\sigma}{dC}$ мусбат кийматга эга бўлади, унда адсорбция содир бўлмайди; бундай эритмада эриган модданинг концентрацияси суюкликнинг сирт каватида унинг ички каватларидагига қараганда кам бўлади. Жуда кичик концентрацияларда C ни ΔC га тенг деб фараз қилиб, $\frac{d\sigma}{dC}$ ни $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ га алмаштирсак, Гиббс тенгламаси $\Delta\sigma = -RT\Gamma$ шаклида ёзилади. Сирт-актив моддалар учун минус ишорани ташлаб юбориш мумкин; агар Γ ўрнига $1/S$ ни қўйсак,

$$S \cdot \Delta\sigma = RT \quad (\text{IV. 2})$$

тенгламани оламир.

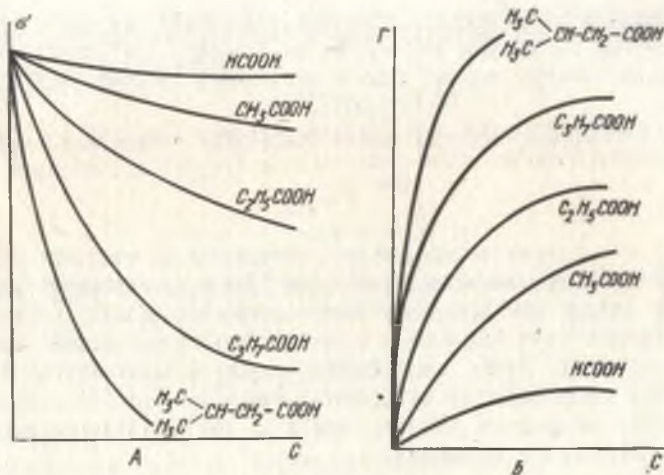
Бу тенглама худди идеал газнинг ҳолат тенгламасига ўхшайди. Ленгмюр бу тенгламадан фойдаланиб, турли сирт-актив моддаларнинг эритмалари билан ўтказган тажрибалари асосида газ константаси R ни аниқ ҳисоблай олди. Демак, эритма концентрацияси ниҳоятда кичик бўлганида сирт-актив модданинг молекулалари эритманинг сирт каватида «газ» ҳолатида бўлади, дейиш мумкин.

Суюкликка сирт актив моддалар адсорбиланганда суюкликнинг сирт таранглиги анчагина камаяди. Масалан, сувга органик кислота (НСООН , CH_3COOH ва ҳоказо) қўшилганда сувнинг сирт таранглиги камаяди. 24-расмда сувнинг сирт таранглигига турли кислоталарнинг таъсирини кўрсатувчи диаграмма тасвирланган; улардан бири (25-расм, А) сувнинг сирт таранглиги кислота концентрациясининг ортиши билан камайишини кўрсатади; иккинчиси (24-расм, Б) кислота концентрациясининг ортиши билан Γ нинг ўзгаришини кўрсатади. Диаграммадан кўринишича, чумоли кислота бошқа органик кислоталарга қараганда сувнинг сирт таранглигини энг кам пасайтиради. Чумоли кислота ҳамма кислоталарга қараганда кам адсорбиланади, лекин валериан кислота, аксинча, сувнинг сирт таранглигини энг кўп пасайтиради, демак, у энг кўп адсорбиланади. Сирка кислота, пропион кислота, ёғ кислоталар адсорбция жиҳатидан олганда, бу иккала кислота орасида туради.

Дюкло-Траубе¹ коидасига мувофиқ, кислота таркибида битта CH_2 группанинг ортиши билан кислотанинг сув сиртидаги адсорбиланиши тахминан 3,2 марта ортади. Дюкло-Траубе коидаси кислоталар альдегидлар, аминлар, мураккаб эфирлар ва бошқа органик моддалар учун ҳам татбиқ қилиниши мумкин.

Дюкло-Траубе коидаси органик кислоталарнинг факат суюлтирилган эритмалари учунгина қўлланилади, чунки суюлтирилган эритмаларнинг сиртида кислота молекулалари узунасига ётади. Шунинг учун турли органик кислоталар сувга оз миқдорда қўшилса, сувнинг сирт таранглигини турлича пасайтиради. Лекин тўйинган эритма сиртида кислота молекулалари қутбланган қисмларни эритма томонига қаратиб, қўндалангига

¹ Траубе Исидор (1860—1943) — немис физик-химиги.



24-расм. А — сувга турли кислоталар қўшилганда сув сирт таранглигининг кислота таркибига караб камайиши. Б — сувга турли кислоталар қўшилганида кислота концентрацияси ортиши билан адсорбциянинг ўзгариши.

ётади; шунинг учун тўйинган эритма сиртида молекулалар эгаллаган ҳажм эритма таркибидаги углеводород радикали катталигига боғлиқ эмас. Бошқача айтганда, сувга органик кислотадан кўп қўшилса, сувнинг сирт таранглиги, кислота қўшилишидан қатъи назар, бир хил даражада камаяди.

Эритмаларнинг сирт таранглиги билан уларнинг концентрациялари орасидаги боғланиш поляк олими Шишковский Б. А.¹ тенгламаси орқали ифодаланади:

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln (1 + A \cdot C) \quad (\text{IV. 3})$$

бу ерда σ_0 — тоза эритувчининг сирт таранглиги, σ — эритманинг сирт таранглиги, А ва В эмпирик константалар. Киевлик олим Б. А. Шишковский бу тенгламани эмпирик равишда 1909 йилда, Ленгмюрдан 8 йил аввал кашф этган.

Ленгмюр, Гиббс ва Шишковский формулаларидан фойдаланиб, Шишковский тенгламасидаги В константанинг:

$$B = RT \Gamma_{\infty} \quad (\text{IV. 4})$$

эканлигини топамиз. Бу формула эритманинг сирт таранглигини турли концентрацияларда ўлчаш йўли билан В топилгандан кейин чексиз солиштирма адсорбция Γ_{∞} ни ҳисоблаб чиқаришга имкон беради. Γ_{∞} маълум бўлгач тўйинган эритма сиртида битта молекула банд қилган жойни ва адсорбцион каватнинг қалинлигини ҳисоблаб чиқара оламиз.

¹ Шишковский Б. А. (1873—1931) — Поляк физик-химики. Киев университетини тугатган. Кейинчалик Киев университетиди профессор бўлиб ишлаган.

Адсорбиланган молекулаларга тўйинган 1 см^2 сиртдаги молекулалар сони (N_0) ни топиш учун Γ_∞ ни (яъни 1 см^2 сиртга ютилган моддаларнинг моль сонини) Авогадро сонига кўпайтириш керак:

$$N_0 = \Gamma_\infty \cdot N$$

Бундан адсорбцион каватда битта молекула эгаллаган сирт

$$q = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N} \quad (\text{IV.5})$$

бўлади.

Агар Γ_∞ ва эриган модданинг солиштирма массаси $[d]$ ҳамда унинг молекулалар массаси $[M]$ маълум бўлса, адсорбцион каватнинг қалинлиги (яъни молекулалар мономолекуляр кават ҳосил қилиб жойлашганлиги учун ҳар қайси молекуланинг узунлигини) ҳисоблаб чиқариш мумкин. Агар адсорбцион кават қалинлигини h десак, 1 см^2 сиртда адсорбиланган модданинг миқдори $h \cdot d$ бўлади: иккинчи томондан, бу миқдорни топиш учун Γ_∞ ни модданинг молекуляр массасига кўпайтириш керак:

$$h \cdot d = \Gamma_\infty M$$

бундан:

$$h = \frac{M \Gamma_\infty}{d}$$

Текширишларнинг кўрсатишича, бу усулда топилган q — айна сирт-актив моддадаги гидрофилъ группаларни характерлайди, лекин молекуланинг бошқа қисмларидаги атомлар сонига боғлиқ бўлмайди. Масалан, пальмитин кислота $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ва стеарин кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ учун топилган q нинг қийматлари бир-бирига тенг, яъни $0,22 \text{ нм}^2$.

Лекин адсорбцион каватнинг қалинлиги (яъни молекуланинг узунлиги) кислота таркибида CH_2 группанинг кўпайиши билан ортиб боради. Кислота таркибидаги CH_2 группа битта ошганда адсорбцион каватнинг қалинлиги $0,13$ — $0,15 \text{ нм}$ ортади.

Суюқликда кўпик ҳосил бўлган вақтда ҳам суюқликнинг сирт таранглиги пасаяди. Масалан, сувга совун қўшилганда унинг сирт таранглиги пасаяди.

14-§. ГИББС ТЕНГЛАМАСИНИНГ КЕЛТИРИБ ЧИҚАРИЛИШИ

Гиббс тенгламаси икки усулда келтириб чиқарилиши мумкин: 1. Соддалаштирилган усул (Во. Оствальд усули). 2. Термодинамик усул.

Биринчи усулда Гиббс тенгламасини келтириб чиқариш учун қуйидагича мулоҳаза юритилади. Фараз қилайлик, сирти s га тенг бўлган суюқликка 1 моль модда адсорбиланган бўлсин. У ҳолда адсорбция $\Gamma = 1/s$ га тенг бўлади. Суюқлик ҳажмида 1 моль сирт-актив модда бор бўлсин. Сирт-актив модданинг жуда оз қисми суюқлик ҳажмидан суюқлик сиртига ўтди, деб фараз қилайлик. Бу ҳолда суюқликнинг сирт таранглиги $d\sigma$ қадар ўзгаради. Модда суюқлик ҳажмидан унинг сиртига ўтганида осмотик босимни енгилш учун иш бажаради; бу ишнинг қиймати $Vd\pi$ га тенг бўлади (бу ерда V — эритманинг ҳажми, $d\pi$ — суюқлик сиртига ўтишидан аввалги ва кейинги осмотик босимлар орасидаги айирма).

Сирт энергиянинг ўзгариши тескари ишора билан олинган осмотик ишга тенг бўлиши керак.

$$sd\sigma = -Vd\pi$$

$V=RT/\pi$ ни ва суюлтирилган эритмалардан осмотик босим концентрацияга пропорционал эканлигини эътиборга олсак, у ҳолда:

$$sd\sigma = -\frac{RT}{\pi}d\pi = -\frac{RT}{C}dC$$

бўлади. Агар бу ифодага $S=1/\Gamma$ ни қўйсак $\frac{1}{\Gamma}d\sigma = -\frac{RT}{C}dC$ ни оламиз. Ёки

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

келиб чиқади

Иккинчи усул. Термодинамиканинг I ва II конунларига мувофиқ, сирт энергияни эътиборга олган тақдирда изобар потенциал билан химиявий потенциал орасидаги боғланиш икки компонентли система учун қуйидагича ёзилади:

$$G = \sigma s + M_1 n_1 + M_2 \cdot n_2 \quad (\text{IV. 6})$$

G нинг тўлиқ дифференциалини топайлик:

$$dG = \sigma ds + sd\sigma + \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \mu_2 dn_2 \quad (\text{IV. 7})$$

иккинчи томондан,

$$dG = -sdT + VdP + \sigma ds + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (\text{IV. 8})$$

Энди (IV. 6) ва (IV. 7) ларни бир-бирига тенглаб, қискартириб, ўзгармас температура учун қуйидаги тенгламани оламаз:

$$sd\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{IV. 9})$$

Эритмани икки қисмдан иборат деб қараш мумкин; биринчиси — эритманинг сирт фазаси, иккинчиси — эритманинг ҳажмий фазаси. Сирт фаза учун тенглама (IV.9) қўлланилади; эритманинг ҳажмий фазаси учун

$$n_1^* d\mu_1 + n_2^* d\mu_2 = 0 \quad (\text{IV. 10})$$

қўлланилади. Тенглама (IV. 10) дан:

$$d\mu_1 = -\frac{n_2^*}{n_1^*} \cdot d\mu_2.$$

Агар тенглама (IV. 9) даги $d\mu_1$ ўрнига $-\frac{n_2^0}{n_1^0}$ ни қўйсак

$$-\frac{d\sigma}{d\mu_2} = \frac{n_2 - n_1 n_2^0 / n_1^0}{s} \quad (\text{IV. 11})$$

ҳосил бўлади бу ерда n_2 — сирт фазада n_1 моль эритувчига бириккан эрувчи модданинг моллар сони; $n_1 \frac{n_2^0}{n_1^0}$ — ҳажмий фазада моль эритувчига бириккан эрувчи модданинг моллар сони. (IV. 11) тенгламанинг чап томони сирт фазадаги адсорбция киймати Γ ни ифодалайди:

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{dM_2} \quad (\text{IV. 12})$$

Суюлтирилган эритмалар учун $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln C$ бўлганлиги сабабли ўзгармас температурада $d\mu_2 = RT d \ln C$ бўлади. Тенглама (IV. 12) даги $d\mu_2$ ўрнига $RT d \ln C$ ни қўйсақ, Гиббс тенгламаси

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

келиб чиқади.

15-§. ИККИ СУЮҚЛИК ЧЕГАРАСИДА БЎЛАДИГАН АДСОРБЦИЯ

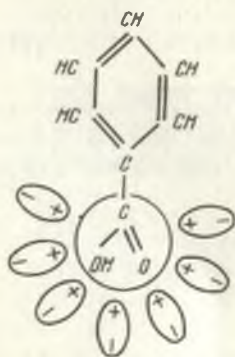
Агар бензой кислота эриган сувга бензол аралаштирсак, бензой кислота молекулаларининг адсорбцион қавати ҳосил бўлади (25-расм).

Бу вақтда бензой кислотанинг қутбланган группаси COOH сувга томон, қутбсиз радикали C_6H_5 эса бензолга томон қараган бўлади. Натижада икки суюқлик чегарасида бензой кислота молекулаларининг барқарор қавати ҳосил бўлади.

Агар сув ва бензол аралашмасига қутбсиз радикали ҳамда COOH , OH , NH_2 ва ھоказо каби қутбли группалари бўлган органик моддалар қўшилса, бу модда молекулаларининг қутбли группалари сувга, углеводород радикаллари эса бензолга қараб жойлашади.

Адсорбиланган молекулалардан иборат қаватнинг ҳосил бўлиш ходисаси эмульсиялар олишда ва эмульсияларнинг барқарор бўлишида жуда катта аҳамиятга эга. Эмульсия бир суюқликнинг бошқа бир суюқликда тарқалган ва у билан аралашмайдиган томчиларидан иборат. Агар сувга бензол қўшиб чайқатилса, дарҳол бензолнинг сувдаги эмульсияси ҳосил бўлади; бу эмульсия сувга тарқалган бензол томчиларидан иборат. Бензолнинг сувдаги эмульсияси барқарор эмас, чунки бензол томчилари бир-бирига қўшилиб, йирик томчилар ҳосил қилади ва бирмунча вақт ўтгандан кейин сув сиртига қўтарилиб, бензол қаватини ҳосил қилади.

Лекин бир-бири билан аралашмайдиган бундай икки суюқликка озгина сирт-актив модда (масалан, совун) қўшиб чайқатилса, ҳар қайси томчи сиртида сирт-актив модданинг мустаҳкам адсорбцион қавати ҳосил



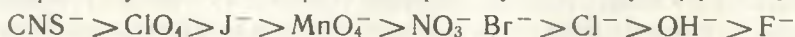
25-расм. Бензой кислотанинг бензол ва сувдан иборат икки суюқлик чегарасидаги вазияти.

бўлади ва бу қават томчиларнинг бир-бири билан бирлашиб, йирик томчи ҳосил қилишига йўл қўймайди, чунки ҳар бир томчи сиртидаги адсорбцион қаватда сирт актив модда молекуласининг қутбли қисми қутбли суюқликка томон, қутбсиз қисми эса қутбсиз суюқликка томон қараган бўлади.

Эмульсияларни барқарор қила оладиган сирт актив модда *эмульгатор* дейилади. Улар қаторига органик кислоталар, совун, аминлар ва бошқа бирикмалар қиради.

16-§. ИОНЛАР АДсорбцияси

Эриган модда заррачаларининг суюқлик сиртида ва унинг ҳажмида барабар (бир текис) тарқалмаслиги натижасида суюқ фазада сирт чегара вужудга келади. Бу ҳодиса эриган модда суюқликда молекулалар ҳолида бўлганида ҳам, ионлар ҳолида бўлганлигида ҳам рўй бераверади. Лекин эритманинг сирт қаватида ионлар концентрацияси эритма ҳажмидагига қараганда кам бўлади, яъни бу ерда манфий адсорбция вужудга келади. Эритма сиртида ионларнинг манфий адсорбиланиши уларнинг гидратланиш энергияси катта эканлигидан келиб чиқади. Шунинг учун сув молекулалари эритманинг сирт қаватида турган ионларни эритма ичига кучлироқ тортади. Катионлар анионларга қараганда кўпроқ гидратланганидан эритманинг сирт қаватида анионлар концентрацияси катионлар концентрациясидан ортиқ бўлади. Натижада эритманинг сирт қавати манфий зарядга эга бўлиб қолади. А. Н. Фрумкин турли анионларнинг суюқлик сирт қаватига манфий заряд бериш хусусиятини текшириб, қуйидаги лиотроп қаторни тузишга муваффақ бўлди:



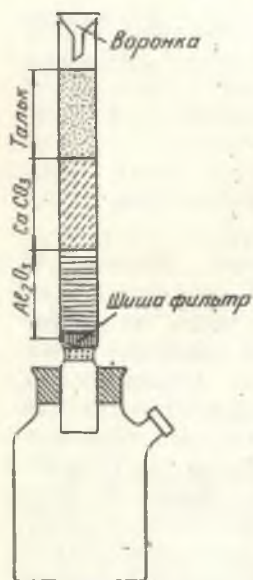
Бу қаторга анионлар суюқликнинг сирт қаватига манфий заряд бериш хусусиятининг пасайиши (гидратланиш хусусиятининг ортиши) тартибидан қўйилган. Сувда электролитлар эритилса сувнинг сирт таранглиги ортади чунки анорганик тузлар сувга манфий адсорбланади.

Ионлар коллоид заррачалар сиртида айникса, яхши адсорбланади, шу сабабли, коллоидларда электр зарядининг микдори ва ишораси шу ионларнинг борлигига боғлиқ.

Каттик жисмга биринчи навбатда шу жисмнинг кристаллик панжараси таркибида бўлган ионлар адсорбланади; масалан, $\text{Al}(\text{OH})_3$ га биринчи навбатда Al^{3+} ёки OH^- ионлар адсорбланади.

Баъзан адсорбент ўз таркибидаги ионлардан бирини электролит ионларига алмаштиради. Бундай адсорбция алмашиниш адсорбцияси дейилади. Алмашиниш адсорбцияни (масалан, турли моддаларнинг гилга адсорбланишида) кузатиш мумкин. Бунда гил сиртидаги водород ионлари K^+ , Na^+ ва бошқа ионларга алмашинади. Бунинг натижасида гилнинг дисперслик даражаси ва хоссалари ўзгаради. Гил анионларни ҳам адсорблайди.

Агар электролит эритмасидаги анион ва катион эквивалент микдоридан адсорбиланса, молекуляр адсорбция юзага чиқади. Агар таркибида бир неча модда аралашмаса бўлган эритма калин



26-расм. Хроматографик адсорбцион колонка.

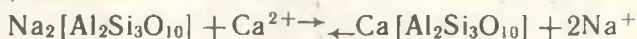
адсорбент устунидан (масалан, адсорбент билан тўлдирилган найдан) ўтказилса, аралашмадаги ҳар қайси модда адсорбентнинг маълум қисмларига адсорбланади; натижада адсорбент қаватида бир неча зона ҳосил бўлади (26-расм). Бу ҳодисани дастлаб рус ботаниги М. С. Цвет¹ кузатган эди. Цвет 1903 йилда хлорофиллни ана шу метод билан текширди. Рангли модда — хлорофилл адсорбент устундан ўтказилганда турли рангдаги зоналар ҳосил бўлади. Бу усул хроматографик адсорбцион анализ деб аталади. Шу усул ёрдамида аралашманинг компонентлари бир-биридан ажратиб олиниши мумкин. Хроматографик адсорбцион анализ моддаларнинг адсорбентга танлаб ва кетма-кет ютилишига асосланган. Ҳозирги вақтда рангсиз моддаларни ҳам хроматографик усулда бир-биридан ажратиб олиш мумкин. Бунда адсорбент сифатида, кўпинча махсус тайёрланган алюминий оксид, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, силикагель, крахмал, канд кукуни, талык ва бошқа моддалар ишлатилади (26-расм). Ажратилиши керак бўлган эритма шундай адсорбентлар тўлдирилган колонкага солинганида (бунда сув насоси ёрдамида колонкадаги ҳаво пастдан сўриб турилади) унинг таркибий қисмлари ўзининг мойиллигига қараб турли адсорбентларга ютила-боради; кўпинча қаватлар бир-биридан кескин ажралган бўлмай, бир-бирига жуда яқин жойлашади. Унда ҳар қайси қаватни (хроматограммани) очиш учун мувофиқ эритувчилардан фойдаланилади. Шу тарика керакли модда ажратиб олинади; уни яна қайтадан адсорбентга юттириб, ютилиш зонаси кенгайтирилади. Зоналарни найчадан чиқариб ва чегара чизиқларидан кесиб, маълум эритувчи ёрдамида ажратиб олинади; бу процесс *элюция* дейилади. Хроматографик адсорбцион анализ жуда мураккаб органик аралашмаларни ва сийрак-ер металлларнинг бирикмаларини бир-биридан ажратиб олишда катта аҳамиятга эга. Хроматографик адсорбцион анализ методини рус олимлари М. М. Дубинин, Е. Н. Гапон ва бошқалар мукамаллаштирдилар. Бу методнинг *радиоҳроматография* деб аталадиган ва нишонланган атомлардан фойдаланадиган тури тез ривожланмоқда. Радиоҳроматография методидан муҳим текширишларда фойдаланиш яхши натижа бермоқда. Ўзбекистон олимлари ғўзанинг химиявий таркибини аниқлашда бу методни биринчи бўлиб қўлладилар.

Ҳозир хроматографиянинг тақсимланиш, қоғоз ёрдамида олиб

¹ Цвет М. С. (1872—1919) — рус ботаниги ва биохимики.

бориладиган, чўкма ҳосил бўлиши билан боғланган, ион алмашиниш газ хроматографияси каби турлари бор. Лекин булар ичида ион алмашиниш, таксимланиш, газ хроматографиялари катта аҳамиятга эга.

Ион алмашиниш хроматографияси. Бунда ион алмашиниш жараёни пермутит ва цеолит дейиладиган аноорганик адсорбентлар, шунингдек ионитлар ёки вофатитлар дейиладиган органик адсорбентлар ёрдамида амалга оширилади. Пермутит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ёки $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ таркибли алюмосиликат бўлиб, у каолин, ортоклаз ва сода аралашмасини қиздириб суюклантириш натижасида олинади. Пермутит эритмага туширилса, унинг натрий ионлари кальций, магний, темир каби ионлар билан алмашинади, масалан:



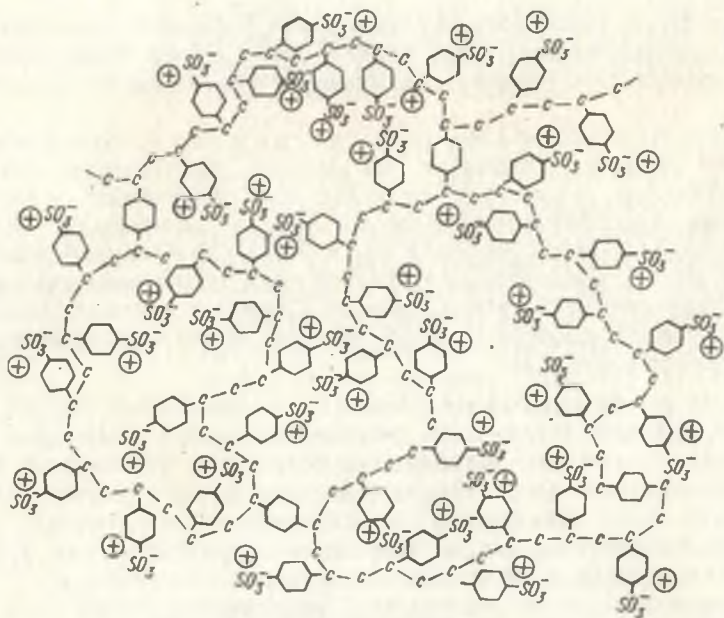
Сувни кальций тузларидан тозалаш учун сув цилиндрик найга жойланган пермутит доналаридан аста-секин ўтказилади. Пермутитнинг тозалаш хусусияти камайганида у ош тузининг тўйинган эритмаси билан ювилади; бу вақтда кальций ионларининг ўрнини натрий ионлари олади; шундан кейин пермутитни яна қайтадан ишлатиш мумкин. Сув техникада шу тариқа тозаланadi.

Тупрокдаги калий ва аммоний ионларининг ёмғир суви билан ювилиб кетишига йўл қўймайдиган цеолитларнинг таъсири ҳам худди пермутитларники каби бўлади (чунки пермутитни сунъий цеолит деб караш мумкин). Цеолит таркиби $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дан иборат. Пермутит ва цеолитларни рентген нури ёрдамида текшириш натижасида уларнинг кристалл панжараси ҳалқасимон тузилганлиги ва унда каналлар борлиги аникланди; бу каналларга сув ва сувда эриган тузларнинг ионлари жойлашади. Ана шу ионлар цеолит панжараси таркибига кирган ионлар билан алмашина олади. Қаттик сиртда ионларнинг алмашиниш жараёни Б. П. Никольский тенгламаси билан характерланади. Бу тенглама қуйидаги кўринишга эга.

$$\frac{r_1^{\frac{1}{z_1}}}{r_2^{\frac{1}{z_2}}} = K \frac{C_1^{\frac{1}{z_1}}}{C_2^{\frac{1}{z_2}}}$$

Бу ерда r_1 ва r_2 — адсорбент сиртига ютилган ионлар микдори, z_1, z_2 — ионларнинг зарядлари, C_1 ва C_2 — алмашинувчи ионларнинг мувозанат концентрациялари, K — ионларнинг айни сорбентга адсорбиланиш қобилятига боғлиқ бўлган алмашиниш константаси. Б. П. Никольский тенгламаси графикда тўғри чизик билан ифодаланади.

Ион алмаштирувчи махсус полимерлар ёки смолалар (ионитлар) синтез қилина бошлагандан кейин ион-алмашиниш хроматографияси нихоятда тез тараққий қилди. Барча ионитлар икки гурпуага: катионитлар ва анионитларга бўлинади. Катионит ўз катионларини бошқа катионларга алмаштира оладиган модда бўлиб, унинг таркиби жуда кўп сульфогруппаларга эга бўлган полиэлектрولитли юқори молекуляр моддалардан иборат (27-расм). Катионитларга амберлайт



27-расм. Ионитнинг тузилиш схемаси.

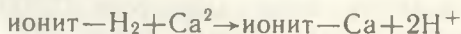
JR — 100, дауэкс — 50, совет катионитлари КБ-4, СБС, КУ-2 ва бошқалар мисол бўла олади.

Анионитлар анионларни алмаштирувчи ионитлар бўлиб, улар таркибида гидроксил иони ёки амин группалари бўлган юкори молекуляр моддалардан иборат; мисол тариқасида амберлайт ЭДЭ — 10, ПЭК дауэкс-2, вофатит-М, совет анионитлари ЭДЭ — 10, ПЭК ва ҳоказоларни кўрсатиш мумкин. Бир грамм ионит 3—10 милли-эквивалент ионни алмаштира олади. Бу унинг *алмаштириш сифимини* кўрсатади.

Ионитлар сирти катта бўлган моддалар; улар катталиги 0,3—1,5 мм доналар ҳолида ишлатилади.

Катионитлар формальдегидни фенолсульфокислота ёки фенолкарбон кислоталар билан поликонденсациялаш орқали олинади; стирол сульфокислоталарни полимерлаб ҳам катионитлар олиш мумкин.

Фенолсульфокислотадан ҳосил қилинган смолаларнинг кислота формаси каттик сувни юмшатиш учун қўлланилади. Сувни юмшатишда ионитнинг водород ионлари кальций ва магний ионларига алмашинади: масалан:

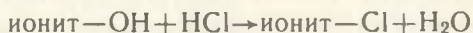


Катионлар ютилгандан кейин сувда кислота ҳосил бўлиб қолади. Уни анионитларга юттириш мумкин. Шундан кейин сув ҳамма минерал моддалардан тозаланади. Катионитни қайтадан ишга солиш учун уни 3—5 % ли HCl ёки суюлтирилган H_2SO_4 эритмаси билан ювиш керак.

Кейинги йилларда фенолсульфокислотадан ҳосил қилинган смолалар металл ионларини бир-биридан ажратишда, ишлаб чиқариш қолдиқлари сифатида чиқариб ташланадиган оқава

сувлардан турли моддаларни тутиб қолишда, шунингдек, органик моддалар олишда катализаторлар сифатида ишлатилмоқда.

Анионитлар формальдегидни ароматик ёки алифатик аминлар билан конденсатлаш орқали олинади. Сувни кислоталардан тозалашда анионитлардан фойдаланиш қуйидагига ўхшаш реакцияларга асосланади:



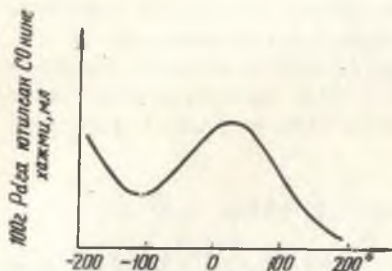
Анионитларни қайтадан ишга солиш учун NaOH , Na_2CO_3 ёки NH_4OH эритмалари билан ювиш керак. Ҳозирги вақтда анионитлар кислоталар аралашмаларини ажратиш, лимон кислотани тозалаш, қанд шарбатини тузлардан тозалаш, кислотали газ ва тузларни юйтириш учун ҳамда катализатор сифатида ишлатилади.

Таксимланиш хроматографияси найларда олиб борилади. Бунинг учун силикагель, крахмал ёки целлюлоза билан тўлдирилган найнинг тепасидан аввал бирор эритувчи (масалан, сув) қуйиб, адсорбентлар ҳўлланади, сўнгра найнинг тепасидан ажратилиши керак бўлган аралашма ва унинг устидан бирор бошқа эритувчи қуйилади. Аралашма таркибидаги моддалар иккала эритувчи ўртасида ўзининг таксимланиш коэффициентларига мувофиқ таксимланади, баъзи моддалар эса адсорбентга ютилганича қолади.

Газ хроматографияси аралаш моддаларни бир-биридан ажратишда қўлланилади. М. С. Цвет кашф этган хроматографик методнинг вариантларидан бири газ хроматографиясидир. Бу метод газлар аралашмаси адсорбентлар устидан ўтганида аралашма компонентларининг адсорбентга танлаб ютилишига асосланган. Газ хроматограф асосан уч қисмдан иборат: 1) дозатор, 2) най, 3) детектор. Дозатор асбобни бир йўла ёки вақт-вақтида газлар аралашмаси билан таъминлаб туради. Найга адсорбилаш хусусиятлари ўзаро кўп фарқ қиладиган бир неча адсорбент жойланади. Газлар аралашмаси най орқали ўтганидан кейин детекторга тушади. Детектор газлар аралашмасидаги компонентларнинг концентрациялари йиғиндисини ёзиб кўрсатади. Хроматограф газлар аралашмасидаги компонентлар концентрациясининг йиғиндиси билан вақт орасидаги боғланишни диаграмма (хроматограмма) тарзида кўрсатади. Диаграммада ҳар қайси компонентга оид максимум чизиклар ҳосил бўлади. Уларга қараб газлар аралашмасининг таркиби аниқланади.

17-§. ХИМИЯВИЙ АДСОРБЦИЯ

Химиявий кучлар ҳисобига амалга ошадиган адсорбция *хемосорбция* ёки *химиявий адсорбция* деб аталади. Лекин физик адсорбция билан химиявий адсорбция орасига кескин чегара қўйиш қийин. Бир адсорбент билан бир адсорбтив орасида маълум шароитда физик адсорбция содир бўлса, бошқа бирор шароитда худди ўша



28-расм. Углерод (II)-оксиднинг палладийга адсорбланиш диаграммаси.

данинг конденсатланиш иссиқлигига яқин келади; химиявий адсорбциянинг иссиқлик эффекти 500 кЖ/моль га етиши мумкин; бу киймат химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффектларига яқин келади: 3) физик адсорбцияда ўзига ҳослик, яъни танлаб таъсир этишлик кам ифодаланган; химиявий адсорбцияда бу хусусият ўзининг очик ифодасини топган; 4) температуранинг ўзгариши физик ва химиявий адсорбцияга турлича таъсир кўрсатади: температура ошганида физик адсорбция сусаяди, химиявий адсорбция, аксинча, кучаяди. Бунинг сабаби шундаки, хемосорбция ўзига ҳос активланиш энергиясини ($40\text{—}120 \text{ кЖ/моль}$) талаб қиладиган жараёндир. Шунинг учун ҳам химиявий адсорбция *активлашган адсорбция* хисобланади. Химиявий адсорбция химиявий кучлар таъсирига боғлиқ эканлиги сабабли уни амалга ошириш ҳам кийин; қўпинча бир хил таркибли модда адсорбланганида бошқа таркибли модда десорбиланади. Бу ерда десорбция аввал адсорбент сиртига ютилган модданинг бу сиртдан кетиши эмас, балки хемосорбция туфайли адсорбент сиртида ҳосил бўлган бирикманинг парчаланишидан иборатдир. Хемосорбцияда сирт молекулалар билан канчалик кўп тулиб борса, жараён учун шунча кўп энергия талаб қилинади. Бу ҳол, адсорбент сиртида турли катталиқдаги активланиш энергиялари талаб қиладиган турли актив марказлар борлигини кўрсатади. 28-расмда углерод (II)-оксиднинг палладийга адсорбланиш изотермаси кўрсатилган. Паст температурада физик адсорбция содир бўлади; температура кўтарилганида маълум температурада активланган адсорбция бошланиб кетади; физик адсорбция жуда оз даражада боради. Бунда активланган адсорбция учун ҳос максимум қўзатилади. Жуда юқори температурада адсорбция яна камаяди, чунки бу пайтдан бошлаб сиртда ҳосил бўлиб қолган бирикмалар парчалана бошлайди; 5) физик адсорбция асосан Ван — дер — Ваальс кучлари туфайли содир бўлади; адсорбент билан адсорбтив ўртасида стехиометрик нисбатлар қўзатилмайди; химиявий адсорбцияда асосий роль химиявий кучлар зиммасига тушади.

Химиявий адсорбция учун мисол тариқасида кислороднинг қўмирга адсорбланишини келтириш мумкин. Қўмир сиртида валентликлари банд бўлмаган углерод атомлари кислород билан

икки модда орасида химиявий адсорбция қўзатилиши мумкин. Қўпинча, аввал физик адсорбция содир бўлиб, кейин химиявий адсорбция юзага чиқади.

Физик адсорбция билан химиявий адсорбция орасидаги фарқлар қуйидагидан иборат: 1) физик адсорбция — батамом қайтар, химиявий адсорбция қайтмас жараёндир; 2) физик адсорбциянинг иссиқлик эффекти $9\text{—}33 \text{ кЖ/моль}$ атрофида бўлади; бу киймат мод-

валент кучлар орқали бирикади. Н. А. Шилов¹ бу каби оралик маҳсулотларни *сирт бирикмалар* деб атади. Бу ерда мустақил янги фаза ҳам, мустақил янги модда ҳам ҳосил бўлмаганлиги аниқланди. Адсорбтив билан бириккан атом айни вақтда сиртнинг ички қисмларидаги атомлар билан ҳам бирикишиб туриши маълум бўлди. Ўзига кислород ютган кўмир киздирилганида кислород десорбланмади, балки углеводнинг оксидлари ажралиб чиқди. Бу ҳол физик адсорбция билан химиявий адсорбция орасига кескин чегара қўйиш кийин эканлигидан дарак беради.

МАСАЛА ЕЧИШГА ДОИР МИСОЛЛАР

1- мисол. Қирраси l га тенг бўлган кубнинг солиштирма сирти ҳисоблансин.

Е ч и ш .

$$S_{\text{сол}} = \frac{S}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$$

2-мисол. Радиуси r га тенг бўлган шарнинг солиштирма сирти топилин.

Е ч и ш .

$$S_{\text{сол}} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}$$

3- мисол. 2 г платина қирраларининг узунлиги 10^{-6} см бўлган мунтазам кублар шаклида майдаланган. Платинанинг солиштирма оғирлиги $21,4 \text{ г/см}^3$ эканлигини назарда тутиб, умумий сирт қатталиги топилин.

Е ч и ш . Кубнинг солиштирма сирти $S_{\text{сол}} = 6/l$ эканлигидан фойдаланиб, аввал $S_{\text{сол}}$ ни ҳисоблаб чиқарамиз:

$$S_{\text{сол}} = \frac{6}{l} = \frac{6}{10^{-6}} = 6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$$

Сўнгра 2 г платина эгаллаган ҳажми топамиз:

$$V = \frac{P}{d} = \frac{2}{21,4} = 9,35 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$$

Шундан кейин умумий сиртни ҳисоблаймиз:

$$S = S_{\text{сол}} \cdot V = 6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1} \cdot 9,35 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 = 56,08 \cdot 10^4 \text{ см}^2$$

ёки $56,08 \text{ м}^2$; демак, $S = 56,08 \text{ м}^2$

4- мисол. Таркиби $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ бўлган кислотанинг 50 мг/л концентрациядаги эритмаси берилган. Бу эритманинг 10°C даги сирт таранглиги $57,0 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$. Эритма сиртидаги ортиқча кислота микдори, яъни Γ топилин (моль/ м^2 ҳисобида).

¹ Н. А. Шилов (1872—1930) — атокли рус олими, химиявий кинетика, адсорбция ва эритмалар соҳасида илмий ишлар олиб борган.

Е чи ш : Буни ечиш учун $\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$ дан фойдаланамиз. Сувнинг 10°C даги сирт таранглиги $\sigma = 74,22 \cdot 10^{-3}$ эканлигини справочникдан топамиз. Кислота концентрациясини моль/л га айлантирамиз:

$$C = \frac{0,05}{158} \text{ моль/л; сўнгра } \Gamma \text{ ни ҳисоблаймиз:}$$

$$\Gamma = \frac{C\Delta\sigma}{RT\Delta C} = \frac{0,05}{158 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 283} \cdot \frac{57,0 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{0,05/158} = 7,318 \cdot 10^{-6}$$

моль/м². Γ нинг қиймати 0 дан катта бўлганлиги учун мусбат адсорбция кузатилади.

5-мисол. 0,2 см³ симоб кирраларининг узунлиги $8 \cdot 10^{-6}$ см бўлган кублар ҳолида бўлинган. Симобнинг зичлиги 13,546 г/см³ эканлигини назарда тутиб, шу симобдаги заррачалар сони топилсин.

Е чи ш . $m = V \cdot d$ дан фойдаланиб 0,2 см³ симоб массасини топамиз:

$$m = 0,2 \cdot 13,546 = 2,709 \text{ г}$$

бир заррача ҳажмини топамиз:

$$V_0 = l^3 = (8 \cdot 10^{-6})^3 = 5,12 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$$

Битта заррача массаси m_0 ни топамиз:

$$m_0 = V_0 \cdot d = 5,12 \cdot 10^{-16} \cdot 13,546 = 6,94 \cdot 10^{-15} \text{ г.}$$

Заррачалар сонини топиш учун барча заррачалар массаси (умумий масса)ни битта заррача массасига бўламиз:

$$N = \frac{m}{m_0} = \frac{2,709}{6,94 \cdot 10^{-15}} = 3,9 \cdot 10^{14}$$

6-мисол. Турли концентрациялардаги сирка кислота эритмаларидан 20°C да 100 см³ дан 3 та намуна олиб, уларнинг ҳар бирига 3 кг катталиқдаги активланган кўмир парчаси солинди. Адсорбциядан аввал ва адсорбциядан кейин бу эритмаларнинг ҳар биридан 50 см³ дан олиб, у 0,1 н NaOH эритмаси билан титрланди. x/m топилсин, бу ерда x — адсорбиланган кислота микдори (г), m — адсорбентнинг массаси, г.

	I	II	III
адсорбциядан аввал 50 см ³ кислотани титрлаш учун сарфланган 0,1 эритмасининг ҳажми	5,5	10,6	23,0
адсорбциядан кейин 50 см ³ кислотани титрлаш учун сарфланган 0,1 эритмасининг ҳажми	1,2	3,65	10,2

Е чи ш : Адсорбциядан аввал 100 см³ эритманинг нормаллиги, титри ва CH3COOH нинг грамм ҳисобидаги микдорларини топамиз. Адсорбцияга кадар 1 намуна учун:

нормаллиги:

$$N_1 = \frac{5.5 \cdot 0.1}{50} = 0.0111; \text{ титри } T_1 = \frac{60}{1000} = 0.0066 \text{ г/см}^3;$$

$$100 \text{ см}^3 \text{ эритмадаги } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ микдори } a_1 = 100 \cdot T_1 = 0.066 \text{ г.}$$

II намуна учун:

$$\text{нормаллиги } N_2 = \frac{10.6 \cdot 0.1}{50} = 0.0212.$$

$$\text{титри } T_2 = \frac{N_2 \cdot 60}{1000} = 0.001272/\text{см}^3.$$

$$100 \text{ см}^3 \text{ эритмадаги } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ микдори } a_2 = 100 \cdot T_2 = 0.1272 \text{ г.}$$

$$\text{III намуна учун: нормаллиги } N_3 = \frac{23 \cdot 0.1}{50} = 0.0460.$$

Титри $T_3 = N_3 \cdot 60/1000 \text{ г/см}^3$, 100 см эритмадаги CH_3COOH нинг микдори $a_3 = T_3 \cdot 100 = 0.2760 \text{ г}$. Худди ана шундай катталикларни адсорбциядан кейин ҳам топамиз:

$$N_1^I = 1.2 \cdot 0.1/50 = 0.024; T_1^I = N_1^I \cdot 60/1000 = 0.000144 \text{ г/см}^3;$$

$$a_1^I = T_1^I \cdot 100 = 0.144 \text{ г.}$$

$$N_2^I = 3.65 \cdot 1/50 = 0.0073; T_2^I = N_2^I \cdot 60/1000 = 0.000438 \text{ г/см}^3$$

$$a_2^I = T_2^I \cdot 100 = 0.0438 \text{ г.}$$

$$N_3^I = 10.2 \cdot 0.1/50 = 0.0204; T_3^I = N_3^I \cdot 60/1000 = 0.01224 \text{ г/см}^3$$

$$a_3^I = T_3^I \cdot 100 = 0.1224 \text{ г.}$$

Энди x/m ни, яъни 1 г кўмирга ютилган CH_3COOH микдорини топамиз:

$$I \text{ намуна учун } x_1 = a_1 - a_1^I; x_{1/m} = a_1 - a_1^I =$$

$$= \frac{0.066 - 0.0144}{3} = 0.0172 \text{ г.}$$

$$x_2 = a_2 - a_2^I; x_{2/m} = \frac{a_2 - a_2^I}{m} = \frac{0.1272 - 0.0438}{3} = 0.0278 \text{ г.}$$

$$x_3 = a_3 - a_3^I; x_{3/m} = \frac{a_3 - a_3^I}{m} = \frac{0.2760 - 0.1224}{3} = 0.0512 \text{ г.}$$

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Адсорбция, абсорбция, сорбция, физик ва химиявий адсорбция, капилляр конденсатланиш тушунчаларига таъриф беринг.
2. Газ ва буглар физик адсорбиланганида қандай белгилар кузатилади?
3. Газ ва суюқ моддаларнинг каттик жисмга адсорбиланишини қандай методлар билан аниқлаш мумкин?
4. Адсорбиланиш мувозанати нимадан иборат?

5. Френкель формуласини ёзиб, унинг мазмунини тушунтириб беринг.
6. Адсорбциянинг интеграл ва дифференциал исикликларига таъриф беринг.
- Адсорбция исиклиги билан газ босими орасида қандай боғланиш бор?
7. Максимал солиштирма адсорбция деб нимага айтилади?
8. Фрейндлих формуласи билан Ленгмюр формуласи орасида қандай фарқ бор?
9. Ленгмюр формуласидаги константалар қандай аниқланади?
10. Полимолекуляр адсорбция учун Поляни назарияси нимадан иборат? Унинг афзалликлари ва камчиликлари ҳақида нималарни айтиш мумкин?
11. М. М. Дубинин тенгламаси ҳақида қандай хулоса чиқариш мумкин?
12. Адсорбциянинг гистерезиси нимадан иборат?
13. Адсорбентларни қандай синфларга бўлиш мумкин?
14. Активланган қўмир қандай тайёрланади?
15. Эритмаларда бўладиغان адсорбциянинг характери ҳақида нималарни биласиз?
16. Мусбат ва манфий адсорбция тушунчаларига таъриф беринг.
17. Гиббс тенгламаси нимани ифодалайди? Бу тенгламани қандай қилиб келтириб чиқариш мумкин?
18. «Сирт активлик» нимадан иборат?
19. Дюкло-Граубе қоида-синга таъриф беринг.
20. Б. А. Шишковский тенгламаси нимани ифодалайди?
21. Фрумкиннинг лиотроп катори нимадан иборат?
22. Ионитлар нима? Улар неча хил бўлади? Никольский тенгламаси нимани ифодалайди?
23. Химиявий адсорбция нимадан иборат? Хемосорбция физик адсорбциядан нималар билан фарқланади?
24. 1 г олтинни майдалаб, кирраларининг узунлиги $5 \cdot 10^{-7}$ см бўлган кубиклар ҳосил қилинган, олтиннинг зичлиги $19,3 \text{ г/см}^3$ эканлигини назарда тутиб, умумий сирт катталигини ҳисоблаб топинг. (Жавоб: $62,18 \text{ м}^2$).
25. Симоб золи диаметри $6 \cdot 10^{-6}$ см бўлган шарлардан иборат. $0,5 \text{ см}^3$ симобдан ҳосил қилинган аша шундай заррачаларнинг умумий сирти топилинсин. Симобнинг зичлиги $13,546 \text{ г/см}^3$.

1-§. СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАРНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Академик П. А. Ребиндер суюлтирилган эритмалар учун Гиббс таклиф қилган тенглама:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

даги $\frac{d\sigma}{dC}$ ни «сирт-активлик» деб атаганини юкорида айтиб ўтдик. Бу тенгламадаги Γ — модданинг сиртдаги концентрацияси унинг ҳажмий концентрациясидан қанча ортиқ эканлигини кўрсатади; у «ортиқча микдор» деб ҳам, «гиббс адсорбцияси» деб ҳам аталади; C — модданинг ҳажмий концентрацияси.

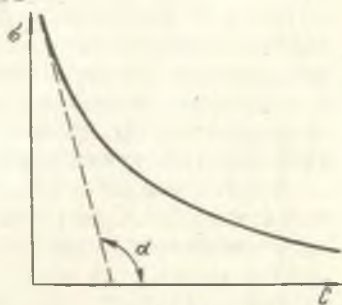
$\frac{d\sigma}{dC}$ ни аниқлаш учун аввал абсциссалар ўқида C ни, ординаталар ўқида σ ни қўйиб σ — C диаграмма тузилади (29-расм); сўнгра бу диаграммадаги σ — C чизикқа изотерманинг бошланиш нуктасидан уринма ўтказиб, уни C ўқида қадар етказилади; шундан кейин уринма билан C — ўқи орасидаги бурчак тангенс олинади;

$$g = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C}\right) = \operatorname{tg} \alpha$$

бу ерда g — сирт-активлик. Манфий $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ га эга бўлган моддалар

учун Γ мусбат қийматга эга. Агар $\frac{\partial \sigma}{\partial C} > 0$ бўлса, модда сирт-но-

актив ҳисобланади. Кенг маънода қараганда барча органик моддаларни ҳам сирт-актив моддалар жумласига кири-тишга тўғри келади, чунки ҳар қандай органик моддани олмайлик, унинг сирт-активлик таранглиги сувнинг сирт таранглигидан кичик. v сувга нисбатан сирт-активлик кўрсатади. Лекин қаттиқ жисмларнинг сирт таранглиги сувнинг сирт таранглигидан анча катта; демак, сув қаттиқ моддага нисбатан сирт-активлик намоён қилиши керак. Бундан кўрамизки, сув фазалар чегарасининг характериға қараб, баъзан сирт-ноактив, баъзан сирт-актив модда бўлиши мумкин.



29-расм. Сирт-актив модданинг ҳажмий концентрацияси билан унинг сирт таранглик орасидаги боғланиш.

Лекин «сирт-актив модда» деган тушунча бу каби кенг маънода ишлатилмайди. У махсус, анча тор маънода ишлатилади. Умум томонидан қабул қилинган таърифга кўра сирт-актив модда молекулалари дифиль равишда тузилган ҳамда анча катта сирт активликка эга бўлган органик бирикмадан иборатдир. Бундай модда молекуласининг бир қисми сувга нисбатан каттароқ мойиллик намоён қилди; бу қисмини *гидрофилъ группа* ташкил этади; иккинчи қисми углеводород радикали бўлиб, у *гидрофоб группадан* иборат. Спирт, фенол, карбон кислота, органик аминлар, сульфокислоталар ва уларнинг тузлари ва бошқа хил органик бирикмалар ана шундай дифиль молекулалардан тузилган. Уларнинг таркибидаги $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ (карбоксил группа), $-\text{SO}_3\text{H}$ (сульфогруппа) ва ҳоказолар *қутбли группаларни* ташкил қилади. Сирт-актив моддалар асимметрик тузилишга эга; шунинг учун ҳам улар сув-хаво (сув-буг), сув-углеводород (сув-ёғ), сув-каттик жисм каби сиртларга адсорбланади. Сирт-актив моддани  шаклида (ёки  шаклида) белгилаш мумкин; бу шаклнинг доира қисми қутбли группаларни тўғри чизик қисми эса углеводород радикаллари билдиради. Сув молекулалари орасидаги когезия кучлари бу моддаларнинг сувдаги эритмаларидан уларнинг углеводород группаларини икки фаза орасидаги чегара сиртга йўналтиради. Молекуланинг гидрофилъ қисми сувда, гидрофоб қисми қутбсиз фазда бўлганида изобар потенциал минимал қийматга эга бўлади.

2- §. СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАРНИНГ ТУРЛАРИ

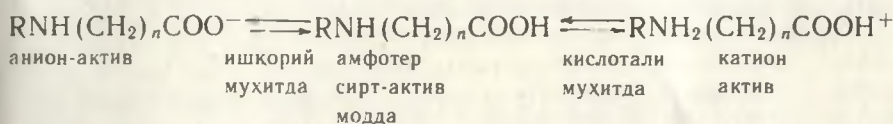
Барча сирт-актив моддалар сувдаги эритмаларида диссоциланиш қобилиятига қараб *ионоген* ва *ноионоген* сирт-актив моддаларга бўлинади. Ионоген сирт-актив моддалар-катион сирт-актив, анион сирт-актив ва амфотер (амфолит) сирт-актив, моддаларга ажратилади.

Катион сирт-актив моддалар сувда диссоциланса, сирт-актив катионлар ҳосил бўлади. Улардан энг кўп учрайдиганлари жумласига бирламчи, иккиламчи, учламчи алифатик ва ароматик аминларнинг тузлари, шунингдек, алкилга алмашинган аммоний асосларнинг тузлари қиради. Мусбат зарядли заррачаларга эга бўлган дисперс системалар ҳосил қилишда ҳам катион сирт-актив моддалардан кўп фойдаланилади. Улар яхши флокулянт — коагулянт сифатида сувни тозалаш ва қурилиш ишларида қўлланилади.

Анион сирт-актив моддалар сувда сирт-актив анионлар ҳосил қилади. Саноат миқёсида кенг қўлланиладиган анион сирт-актив моддалар жумласига қуйидаги моддалар қиради: а) баъзи карбон кислоталар ва уларнинг тузлари (чунончи $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ — натрий стеарат (совун), $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ — натрий олеат, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ — натрий пальмитат) б) алкилсульфатлар (алкил-сульфат кислота тузлари) — ROSO_2OMe , в) алкиларилсульфонатлар — RArSO_2OMe , г) бошқа типдаги анион гидрофилъ группалари бўлган моддалар (фосфатлар, тиофосфатлар ва ҳоказо) қиради.

Хозирги вақтда таркибида C_{10} дан C_{17} гача углерод атомлари бўлган синтетик ёғ кислоталарнинг тузлари анион сирт-актив моддалар сифатида кенг қўлланилмоқда: улар ўсимлик ва ҳайвонлардан олинадиган органик ёғ кислоталарнинг ўрнини босмоқда. Алкилсульфат ва алкилсульфонатлар сувда яхши диссоциланади; улардан кислотали ва ишқорий эритмаларда ҳам фойдаланиш мумкин. Бундай моддалар Ўзбекистон Фанлар Академиясининг химия институти ходимлари томонидан кўплаб олиниб, халқ хўжалигининг турли соҳаларида кенг қўлланилмоқда.

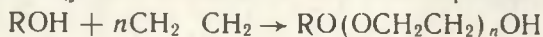
Амфотер сирт-актив моддалар таркибида иккита функционал группа бўлиб, улардан бири кислота ва иккинчиси асос характерига эга. Таркибида карбоксил ва амин группалар бўлган моддалар амфотер сирт-актив моддалар жумласига киради. Улар муҳитнинг рН қийматига қараб анион сирт-активлик ёки катион сирт-активлик намоён қила олади:



Ноионоген сирт-актив моддалар сувда эриганида ионларга парчаланмайди. Ноионоген сирт-актив моддалар тайёрлаш учун этилен оксид CH_2-CH_2 спиртларга, карбон кислоталарга, аминларга,



алкилфенолларга ва бошқа органик моддаларга таъсир эттирилади, Масалан, «ОП» маркали полиоксиэтиленланган алкил спиртларнинг ҳосил бўлишини қуйидаги тенглама шаклида ифодалаш мумкин:



Алкилфенолларнинг полиоксиэтилланган эфирлари кир ювишда кенг қўлланилади.

П. А. Ребиндер барча дифиль сирт-актив моддаларни *хақиқий эрувчан сирт-актив моддалар* ва *коллоид сирт-актив* моддалар деган икки группага бўлди. Ҳақиқий эрувчан сирт-актив моддалар жумласига — кичик радикалга эга бўлган дифиль эрувчан органик бирикмалар (қуйи спиртлар, феноллар, органик кислоталар, уларнинг тузлари, аминлар ва ҳоказо) киради. Бу моддалар тўйиниш даражасига мувофиқ келадиган концентрацияларга қадар молекуляр дисперс эритмалар ҳосил қила олади. Лекин улар сирт-актив модда сифатида кам ишлатилади.

Коллоид сирт-актив моддалар алоҳида диққатга сазовордир. «Сирт-актив моддалар» термини ҳам айнан ана шуларга оид. Коллоид сирт актив моддаларнинг ажойиб хусусияти шундаки, улар термодинамик жиҳатдан барқарор коллоид (лиофиль) дисперс гетероген системалар ҳосил қила олади. Уларнинг муҳим характеристикалари қуйидагилардан иборат:

а) сирт-активлиги юкори;
 б) мицеллалар ҳосил бўладиган критик концентрациядан юкори концентрацияларга эга бўлган лиофиль-коллоид эритмалар ҳосил кила олади;
 в) коллоид сирт-актив моддаларнинг эритмаларида *солюбилизация* ҳодисаси кузатилади. Бу ҳодисанинг моҳияти қуйидагича. Агар бирор сирт-актив модданинг етарли концентрациядаги эритмасига сувда эримайдиган органик модда (алифатик ёки ароматик углеводород, гептан, керосин, мой-бўёқ ва ҳоказо) солинса, бу модда коллоид тарзда эриб, тиник эритма ҳосил қилади.

Коллоид сирт-актив моддалар кучли адсорбланиш хоссасига эга. Бундан аввалги бобда органик кислоталарнинг сув сиртида адсорбланиши ва бу ҳодиса кислота таркибидаги CH_2 — группалар сонига боғлиқ эканлигини (Дюкло-Траубе қондасига мувофиқ, модда таркибидаги CH_2 — группа сони битта ошганида сирт-активлик 3,2 марта ортишини) кўриб чиқдик. Сирт-активликни аниқлашда чексиз суюлтирилган эритма асос қилиб олинади.

Органик кислота таркибида CH_2 — группалар сони қанча кўп бўлса, у суюкликка адсорбланганда суюкликнинг сирт таранглиги шунча кўп камаяди, чунки CH_2 группалар суюклик сиртида шунча кўп жойни эгаллайди. Лекин сиртнинг ҳаммаси сирт-актив модданинг мономолекуляр қавати билан тўлганида Ленгмюр айтган тўйиниш содир бўлади. Бу вақтда кислота молекулаларнинг COOH қисми сувга ботиб, углеводород радикалларида иборат қисми суюклик сиртида худди тик таёқчалар каби жойлашади. Бу ҳолда адсорбция учун қуйидаги формулага асосланилади:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{k \cdot C}{1 + kC}$$

Сирт-актив модданинг концентрацияси ниҳоятда кичик бўлган соҳаларда адсорбланиш Генри қонунига мувофиқ равишда содир бўлади. Модданинг суюклик сиртидаги концентрацияси унинг ҳажмий концентрациясидан бир неча марта ортиқ бўлади.

Бу ҳолда Гиббс тенгламаси $-\frac{\partial \sigma}{\partial C} = \frac{\Gamma}{C} RT$ ёки $g = ART$ ($V, 1$) шаклида ёзилади (бу ерда $g = \frac{\partial \sigma}{\partial C}$, $A = \Gamma/C$). Сирт-актив моддалар (масалан, ювиш воситалари, совунлар) сувнинг сирт таранглигини 73 эрг/см²дан 27—30 эрг/см²га қадар камайтиради (бунда сирт-актив модда концентрацияси $C \cong 10^{-6}$ моль/см³ атрофида бўлади).

3-§. КОЛЛОИД СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАРНИНГ ГИДРОФИЛЬ-ЛИПОФИЛЬ БАЛАНСИ (ГЛБ)

Сирт-актив моддаларнинг адсорбланиш хусусиятини характерлашда уларнинг сирт активлигидан ташқари, яна бошқа, уларнинг амалда қўлланилиши учун аҳамиятга сазовор бўлган катталик-*гидрофиль-липофиль баланс* (ГЛБ) тушунчаси ҳам киритилган (липофиль термини липос ёғ сўзидан келиб чиққан). Сирт-актив

модданинг ГЛБ сони модда таркибидаги қутбли группанинг гидрофиль хоссалари билан углеводород радикалларининг липофиль хоссалари орасидаги нисбатни характерлайди. ГЛБ сони аниқлаш учун сирт-актив моддаларнинг мицеллалар ҳосил қилиш хусусиятидан ва уларнинг эмульсияларни барқарорлаш хоссаларидан фойдаланилади. Бу ўринда Гриффин методи энг кўп қўлланилади. Гриффин сирт-актив модданинг ГЛБ сони аниқлаш учун унинг мой-сув ёки сув-мой типидagi барқарор эмульсиялар ҳосил қилиш қобилиятини асос қилиб олади. Шартли равишда ГЛБ калий олеат учун 20 га, натрий олеат учун 18 га, триэтаноламин учун 12 га, олеин кислота учун 1 га тенг деб қабул қилинган. Эмульгаторнинг таъсир этиш интенсивлиги унинг ГЛБ сонига боғлиқ. ГЛБ қиймати 3—6 бўлган эмульгаторлар иштирокида С/М (сув-мой¹) типидagi эмульсиялар ҳосил бўлади: ГЛБ-лари 8—13 бўлган эмульгаторлар иштирокида эса М/С (мой-сув) типидagi эмульсия ҳосил бўлади. Эмульгатор табиатини ва унинг концентрациясини ўзгартириш йўли билан сув-мой типидagi эмульсияларни мой-сув типидagi эмульсияга айлантириш мумкин.

4-§. МИЦЕЛЛЯР ЭРИТМАЛАР ВА МЕЦЕЛЛА ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАР

Ҳақиқий эритма билан коллоид эритма оралиғида бўлган системалар узок вақтларга қадар яримколлоидлар деган ном билан аталиб келди. «Яримколлоид» термини билан бир қаторда яна «семиколлоид» термини ҳам учраб турар эди. Лекин эндиликда бу терминлар ўрнига «лиофиль система», «мицелляр эритма», «мицелла ҳосил қилувчи сирт-актив моддалар» деган терминлар қўлланилмоқда. Бу системалар ҳақиқатан ҳам ўз хоссалари жиҳатидан ҳақиқий эритма билан коллоид эритма орасидаги вазиятни эгаллайди. Бундай системаларда модда шароитга қараб баъзан ҳақиқий эритма ҳолатида, баъзан эса коллоид эритма ҳолатида бўлади. Бунинг сабаби шундаки, айни эритувчи ичида ион, молекула ҳолатидаги эрувчи модда заррачалари билан коллоид ҳолатдаги модда заррачалари орасида мувозанат қарор топади. Унинг ҳолати температура ўзгариши билан ўзгаради. Бундай системалар жумласига турли совун эритмалари, ошловчи моддалар (таннинлар), алкалоидлар ва бошқа моддаларнинг эритмалари қиради. Бу моддалар таркибида қутбсиз радикал ҳам (масалан, углеводород занжирлари), қутбли функционал группа ҳам бўлади.

Бундай системалар фойдали қазилмаларни бойитишда муҳим аҳамиятга эга. Пульпага ана шундай системалар қўшилганида флотацион реагентнинг руда сиртига ардсорбланиши яхшиланади.

«Совунлар» деганда илгари факат тўйинган органик кислота-ларнинг ишқорий металллар билан ҳосил қилган тузлари тушунилар ва улар қир ювиш воситаси сифатида қаралар эди. Лекин тез фурсатда факат совунларгина эмас, балки сульфокислоталарнинг

¹ Яъни сувнинг мойдаги эмульсияси.

тузлари $C_nH_{2n+1}SO_3Me$ лар ҳам кир ювиш воситалари эканлиги аникланди. П. А. Ребиндер таклифига кўра етарли даражада узунликка эга бўлган углеводород занжирли ҳамда гидрофилъ кутбли функционал гурппага эга бўлган сирт-актив моддаларни ҳам совунлар ва умуман ювиш воситалари жумласига киритиш мумкин. Совун эритмалари (умуман, ювиш воситалари) дисперс системалар учун стабилизаторлик вазифасини бажаради.

П. А. Ребиндер фикрича, совуннинг кир ювиш таъсири бир катор коллоид-химиявий жараёнлар натижасидир, чунончи, кирнинг намланиб ивиши, пептизацияга учраши, эмульсия ҳолатига ўтиши ва стабиллиниши каби боскичлардан иборат. Ювилувчи модда сирти — кир-ювиш воситаси орасидаги ўзаро таъсир интенсивлигининг ошишига чайкатиш, аралаштириш, иситиш каби тадбирлар ёрдам беради. Бу таъсирлар натижасида кўпик ҳажми ортиб, унинг ўзи мустаҳкамланади ва кирнинг ювилган сиртга қайта ёпишиши кийинлашади.

Совун эритмалари деярли осон қайтарувчи эритмалар жумласига киради. Агар бу эритма суюлтирилса мицеллалар емирилиб, совун молекулалари ҳолига қайтади. Совун молекулалари дифиль (икки кутбдан иборат) сирт-актив моддалар бўлганлиги учун улар дисперс фаза сиртига адсорбилана олади; бунинг натижасида ёппа мицелляр каватлар ҳосил бўлиши мумкин. Демак, совун эритмаси коллоид ва дисперс системалар иштирок этган мухитда ўз барқарорлигини оширади: коалесценция ва коагуляцияларнинг амалга ошиши кийинлашади.

Совун эритмалари таъсирида углеводородларнинг сувда эрувчанлиги анча ортади, чунки бу вақтда совун молекулалари билан углеводород молекулалари ўзаро тортишув кучлар таъсирида бир-бири билан бирикиб, йирик ассоциатлар ҳосил қилади. Совун молекуласидаги кутбли ионоген гурппалар сув томон йўналиб, углеводород гурппалар бир-бири билан бирлашади, натижада мицеллалар келиб чиқади; ионоген гурппалар ана шу мицеллалар томонидан адсорбланиб, углеводород звенолар орасига ўрнашади ва системани барқарор ҳолатга келтиради. Бу ерда *солюбилизация жараёни* содир бўлади. *Моддаларнинг сирт-актив моддалар мицелларида эриш ҳодисаси солюбилизация дейилади.*

Фойдали казилма рудаларини бойитишда, сунъий чарм, клеёнка, резина ва бошқа материаллар тайёрлаш учун зарурий реагентлар танлашда солюбилизация ҳодисасига катта эътибор беришга тўғри келади.

5-§. ҚАТТИҚ ЖИСМ МУСТАҲКАМЛИГИНИНГ АДСОРБЦИЯ ТУФАЙЛИ ПАСАЙИШИ. П. А. РЕБИНДЕР ЭФФЕКТИ

Кўмир ва фойдали казилма рудаларни бойитишда ва брикетлашда шихтанинг монодисперс (яъни ўлчамлари бир-бирига яқин) бўлиши нихоятда катта аҳамиятга эга. Бунинг учун шихта (руда ёки кўмир) майдалангандан кейин хилма-хил қилиб сортлаш

керак бўлади. Каттик жисми майдалаш учун унинг мустаҳкамлигини пасайтиришга тўғри келади, чунки модданинг мустаҳкамлиги қанча кичик бўлса, уни майдалаш шунча осон бўлади. Йирик жисм майдаланганида жуда кўп майда-майда жисмлар-парчалар ҳосил бўлиши сабабли умумий сирт катталашади; бинобарин, майдаланиш ҳодисаси янги сиртнинг пайдо бўлиши билан содир бўладиган ҳодисадир; демак, бу ерда ҳам сирт ҳодисалар катта роль ўйнайди. Академик П. А. Ребиндер таъбирига мувофиқ «Каттик модданинг майдаланиши атроф-мухит билан чегараланган янги сиртларнинг аста-секин ривожланишидан иборатдир», «каттик жисмнинг мустаҳкамлиги-ўша жисмда содир бўладиган сирт ҳодисаларга боғлиқ ҳодисадир». П. А. Ребиндер кўрсатдики, *каттик жисмнинг мустаҳкамлиги ўша жисм сиртида содир бўладиган адсорбция ҳодисалари туфайли пасайиши керак*. Бу қонда кейинчалик Ребиндер эффекти деб аталадиган бўлди. Бу ҳодисанинг моҳияти шундаки, каттик жисмга сирт-актив модда адсорбиланганида каттик жисм моддасининг деформацияга ва майдаланишга кўрсатадиган қаршилиқ таъсири, сирт таранглиги камаяди; шу сабабли бу моддани майдалаш учун керак бўлган энергия қиймати ҳам камаяди.

Каттик модданинг майдаланиши микродарзлар пайдо бўлишидан бошланади; бу дарзларга ташки мухитдан сирт-актив модда ютилиши сабабли майдаланиш ниҳоятда осонлашади. Ундан ташқари, адсорбланган модда дарзлар сирти бўйлаб нисбатан тез ҳаракатланиб диффузияланади. Натижада каттик модданинг мустаҳкамлиги жуда тез пасайиб кетади. Бу ҳодиса *каттик модда мустаҳкамлигининг адсорбция туфайли пасайиши* деб аталади. Масалан, тоғ жинсларни пармалашда сирт-актив модда қўшиш туфайли пармалаш тезлигини 60% ошириш мумкин. Каттик жисм мустаҳкамлигини пасайтирувчи моддалар жумласига сувни ҳам киритса бўлади. Сув оҳактошнинг каттиклигини 27%, кварцнинг каттиклигини 22% пасайтира олади.

Б. В. Дерягин ва И. И. Абрикосова таклиф этган назарияга мувофиқ, икки каттик жисм сиртлари орасидаги юпка ҳовол жойга суюқлик кириб олса, ана шу суюқлик қавати «кенгайтирувчи босим» курсатиб, сиртларни бир-биридан ажратишга ҳаракат қилади. Улар ўз назарияларини каттик сирт орасига жойлашган юпка ҳаво қавати мисолида тажрибада исботладилар. Ҳосил қилинган натижага қўра, бу босим катталиги сиртлар орасидаги қават катталигига боғлиқ эканлиги маълум бўлди. Слюда минералидаги пластинкалараро бўшлиқларга сув берилса, слюда гидрофил модда бўлганлиги учун сувни ўзига тортиб олади; сиртлараро қаватда кенгайтирувчи босим юзага чиққанлиги сабабли слюда бўлаги тезда парчалана бошлайди.

Тоғ жинсларини пармалашда сувга турли қўшимчалар аралаштириш яхши натижалар беради. Масалан, кварцли алюмосиликатларни пармалашда сувга Na^+ , Cl^- , Al^{3+} каби ионлари бор моддалар қўшиш, карбонат тоғ жинслар (оҳактош; мергель) ни пармалашда эса Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} каби ионлар бор моддалар қўшиш яхши натижалар беради. Бу мақсадлар учун ушбу китоб муаллифла-

ридан бири (К. С. Ахмедов) раҳбарлигида яратилган полиэлектrolитлар ишлатиш ҳам катта фойда келтиради («Полиэлектrolитлар» бобиға каранг).

Сирт-актив моддалар кўмир ва бошқа фойдали казилмаларни брикетлашда ҳам катта аҳамиятга эға.

6-§. АДГЕЗИВЛАР

Суюклик каттик жисмға адсорбланганида бир каттик сиртнинг иккинчи каттик сирт билан ёпишиш (адгезион) таъсири ошиши мумкин. Каттик сиртларнинг ўзаро ёпишишиға ёрдам берувчи моддалар *адгезивлар* деб аталади. Улар қуйидагича синфларға бўлинади.

I. Органик адгезивлар. 1. Нефть асосида тайёрланган адгезивлар (нефть-битумлар, гудронлар ва мазут). 2. Каттик ёнувчи казилмалар асосида тайёрланган адгезивлар (смодалар, чирklar, кокслаш ва ярим-кокслаш колдиклари). Улар жумласиға тошкўмир асосида тайёрланган адгезивлар, табиий газ асосида тайёрланган адгезивлар ҳам киради. 3. Ҳайвонлардан олинадиган моддалардан тайёрланган адгезивлар: казеин, желатина, альбумин ва ҳоказо. 4. Ўсимлик моддалар асосида тайёрланган адгезивлар: крахмал, ширач ва ҳоказо. 5. Юқори молекуляр бирикмалар асосида тайёрланган адгезивлар (эпоксид смодалар, полиакриламид ва ҳоказо).

II. Аногганик адгезивлар. 1. Алюмосиликатлар (геллар). 2) Сульфатлар-кальций сульфат (гипс), магний сульфат. 3. Карбонатлар-кальций карбонат (оҳактош), магний карбонат (магнезит), кальций-магнийли карбонат (доломит). 4. Цементлар (портландцемент, роман-цемент ва бошқа цементлар). 5. Фосфатлар. 6. Эрувчи шиша. 7. Силикальцитлар. 8. Ишлаб чиқариш колдиклари (шлаклар, чўян қириндилари ва ҳоказо).

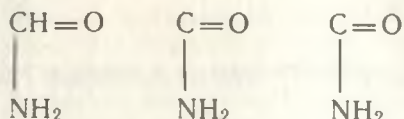
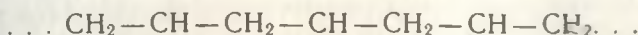
III. Мураккаб адгезивлар. 1. Органик моддалар билан минерал моддалар аралашмаси асосида тайёрланган адгезивлар. 2. Органик моддалар асосида тайёрланган мураккаб адгезивлар (сульфат-спирт, барда ва ҳоказо). 3. Аногганик моддалар асосида тайёрланган мураккаб адгезивлар.

Моддаларни брикетлаш учун қуқун ҳолатдаги модда берк идишда катта босим остида сиқилади; босим таъсирида зичланиш содир бўлиб, модда брикетға айланади. Брикетлар турли шаклларда тайёрланиши мумкин.

Кўмирни брикетлаш ишида сирт-актив моддаларнинг ролин қараб чиқамиз. Кўпинча кўнғир кўмир брикетланади, бу билан унинг сифати яхшиланади. Баъзан кўмирни брикетлаш учун ёпиштирувчи модда сифатида кўмирнинг ўз таркибида мавжуд моддалардан фойдаланилади. Лекин юқори нав кўмирларни брикетлашда махсус турли ёпиштирувчи моддалар ишлатилади.

Кейинги вақтларда яхши нав кўмирларни брикетлаш учун нефть асосида тайёрланган адгезивлар билан бир қаторда синтетик полимерлар асосида тайёрланган ёпиштирувчи материаллардан ҳам фойдаланилмоқда. Мисол тариқасида полиакриламид (ПАА) нинг

кўмирга адсорбланиш таъсирини караб чикамиз. Полиакриламиднинг



кўмирга адсорбланиш механизми қуйидагича тушунтирилади: полиакриламид таркибида қутбли атом группалар мавжуд бўлиб, улар кўмирнинг ҳавода оксидланишидан ҳосил бўладиган актив марказларга адсорбланади (актив марказлар таркибида фенол, карбоксил, оксид ва пероксид группалар борлиги аниқланган). Бу жараёнда сувнинг роли ҳам катта. Сув молекулалари ҳам кўмирга адсорбланишга интилади. Улар бу жиҳатдан гўё полиакриламид молекулалари билан рақобатлашади. Шу сабабли полиакриламид кўмирга дарҳол эмас, маълум вақт ўтгандан кейин адсорбланади. Бирмунча вақт ўтгач, полиакриламиднинг полимер занжирлари узилиб, унинг кўмирга адсорбиланиши жуда тезлашиб кетади.

Адсорбциянинг боришига айтилиб бериладиган газ ва суюқликларнинг табиати (уларнинг лиофилъ ёки лиофоб моддалар эканлиги), шунингдек, каттик модданинг майдаланиш даражаси ва бошқа омиллар ҳам таъсир этади. Брикетларнинг сифатини ошириш мақсадида сирт-актив моддалар қўллаш анча унумли натижалар беради.

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Сирт-актив модда ва сирт-активлик деганда нима тушунилади?
2. Сирт-активлик тушунчасига П. А. Ребиндер қандай таъриф берган?
3. Қандай шарт кониктирилганида модда сирт-ноактив ҳолатга айланади?
4. Сирт-актив моддаларнинг хоссаларида лиофилъ ва лиофоб группалар қандай аҳамиятга эга?
5. Сирт-актив моддаларнинг турларини айтиб беринг. Улар жумласига қайси моддалар қиради?
6. Сирт-актив моддалар таъсир этишида муҳит рН нинг аҳамияти нимадан иборат?
7. Анион-актив ва катион-актив моддалар ҳақида нималар биласиз?
8. Ҳақиқий эрувчан ва коллоид эрувчан дифилъ сирт-актив моддалар ҳақида нималар биласиз?
9. Солюбилизация деганда қандай ҳодисани тушунасиш?
10. Коллоид сирт-актив моддаларнинг гидрофилъ-липофилъ баланси (ГЛБ) нимадан иборат?
11. Мицелла ҳосил қилувчи сирт-актив моддалар ҳақида нималар биласиз?
12. П. А. Ребиндер эффекти нимадан иборат?
13. Б. В. Дерягин ва И. И. Абрикосова қандай назария таклиф қилишган?
14. Адгезивлар деб нимага айтилади? Уларнинг тақрибий классификацияси ҳақида нималар биласиз?
15. Брикетлаш ва бунда адсорбциянинг аҳамияти ҳақида сўзлаб беринг.

VI 606. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ХОССАЛАРИ

1-§. ҚҶШ ЭЛЕКТР ҚАВАТ ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Фазалараро сиртда содир бўладиган электр ҳодисаларни (худди адсорбциядаги сингари) ортиқча сирт энергиясининг мавжудлик оқибати ва фазалар орасидаги ўзаро таъсирларнинг самараси деб қараш мумкин. Гетероген система ўзининг сирт энергиясини қамайтиришга интилиши натижасида сирт қаватдаги қутбли молекула, ион ва электронларнинг ҳаракати маълум йўналишда ўзгаради, масалан, ионлар химиявий потенциали катта бўлган фазадан химиявий потенциали кичик бўлган фазага ўтади; оқибатда бири-бирига тегиб турган фазалар чегарасида катталик жиҳатидан ўзаро тенг, лекин қарама-қарши ишорали зарядлар ҳосил бўлади. Шунинг учун ўзининг потенциалига, зарядига ва бошқа хоссаларига эга бўлган *қўш электр қават* вужудга келади ва мувозанат ҳолат қарор топади (чунки ҳосил бўлган потенциал ионларнинг бир фазадан иккинчи фазага ўтишига қаршилиқ кўрсатади). Фазалараро электр ҳодисалар дисперс системаларнинг стабилланиш, коагулланиш, электрокапилляр ва электрокинетик ҳамда ион алмашилиш хоссаларини тушуниш учун аҳамиятга эга бўлганидан бу процессларнинг умумий назарияси коллоид химия курсида муфассал баён этилади, улар илм-фаннинг бошқа соҳаларида (масалан, электрод жараёнлар назариясида, яримўтказгичлар химиясида, каталитик жараёнлар ва биология соҳаларида) ҳам катта аҳамиятга эга.

Қўш электр қаватнинг ҳосил бўлиши ҳақида уч хил механизм таклиф қилинган. Улардан биринчиси-ион ёки электрон тарзидаги заряднинг бир фазадан иккинчи фазага ўтишидан иборат. Масалан, газ фаза билан чегараланиб турган металл ўз ионларини газ фазага бера олади. Бу жараён вақтида бажарилган ишнинг катталиги металлдан электронни чиқариб юбориш учун керакли иш қиймати билан ўлчанади. Металлдан электроннинг чиқиб кетиш интенсивлиги температура ортган сари орта боради; бу ҳодиса физика курсида *термоэлектрон эмиссия* деб аталади. Унинг оқибатида металл мусбат зарядга, газ фаза манфий зарядга эга бўлиб қолади. Чегара сиртда ҳосил бўлган электр потенциал электронларнинг металлдан янада чиқиб кетишига қаршилиқ кўрсатади ва системада мувозанат қарор топади. Газ фазада металл сиртидаги мусбат зарядга тенг манфий заряд пайдо бўлади; бинобарин, қўш электр қават ҳосил бўлади. Бир хил зарядли ионнинг бир фазадан иккинчи фазага кўпроқ ўтиши натижасида қўш электр қават ҳосил бўлиши учун сувда кам эрийдиган кумуш йодид чўкмаси билан сув орасидаги сирт қават мисол бўла олади. Кумуш ионлари йод ионларига қараганда кўпроқ

гидратланиши туфайли кумуш ионлари сув фазага нисбатан кўпроқ ўтади. Шунинг учун кумуш йодид сиртига манфий зарядли йод ионлари кўпроқ адсорбланиб қолади. Ана шу манфий ионлар чегара қаватда мусбат зарядли кумуш ионларини ўзига тортиб нейтралланиб туради. Энди сувга кумуш нитрат (яъни сувда яхши эрийдиган кумуш тузи) қўшсак, кумуш ионларининг электрохимиявий потенциал ортиб кетади. Шунинг натижасида кумуш йодид сиртидан йод ионлар эритмага кўпроқ ўта бошлайди. Чўкма сирти мусбат зарядли бўлиб қолади, йод ионлар эса қарши ионлар вазифасини ўтай бошлайди; баъзан бу ходиса автоадсорбция дейилади, чунки бундай чегара сиртга ўша сирт моддаси таркибидаги элемент иони кўпроқ адсорбцияланади. Бунга асосланиб Фаянс ва Панет чегара сирт зарядини аниқлаш учун қуйидаги қондани таърифладилар:

Бирор эритмага бирор фаза туширилса, эритмадан ўша фаза моддаси таркибига кирган элемент ионлари биринчи навбатда адсорбиланади. Бинобарин, эритмага туширилган фаза чегарасининг заряди ўша ионларнинг заряди ишораси билан бир хил бўлиб қолади. Қўш электр қават ҳосил бўлишининг иккинчи механизми каттик фаза таркибига кирмайдиган ионларнинг фазалараро сиртга танланиб адсорбиланишидан иборат. Бу ҳолда системага аралашиб қолган қўшимча моддалар таркибидаги ионлар адсорбланади. Масалан, металл — сув системасига NaCl эритмаси қўшилса, металл сиртига хлорид ионлар танлаб адсорбиланади. Металл сиртида ортикча манфий заряд (хлорид ионлар қавати) ва эритманинг металл сиртига яқин қисмида натрий ионларидан иборат мусбат заряд қавати пайдо бўлади. Агар металл ва сувдан иборат системага ионоген сирт-актив модда қўшсак, бу модда молекуласининг органик қисми металл сиртига адсорбланиб, молекула таркибидаги иккинчи ион сув фазада қарши ион вазифасини ўтай бошлайди. Сирт-актив модда ўзаро аралашмайдиган икки суюқ фазалар сиртига (масалан, бензол-сув сиртига) ҳам адсорбиланиши мумкин. Бу ҳолда сирт-актив модданинг қутбли қисми сув фаза томонга йўналади; у ерда диссоциланиб, сув фаза сиртида маълум ишорали электр қават ҳосил қилади; сирт-актив модданинг қутбсиз қисми сиртнинг зарядланиши-ни таъминлайди.

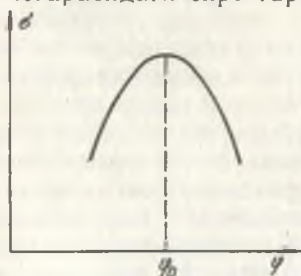
Қўш электр қават ҳосил бўлишнинг учинчи механизмини қараб чиқамиз. Фараз қилайлик, икки фазадан иборат системага ионларга ажралмайдиган модда қўшилган бўлиб, у фазалар чегарасига адсорбилана олмасин. Бундай ҳолларда фазаларни ташкил этган моддалар таркибидаги қутбли молекулалар ўз вазиятини бирор фаза томон ўзгартириб, чегара сиртга мусбат ёки манфий ишорали заряд беради. Айни фаза зарядининг ишораси қуйида келтирилган Кён қондасига мувофиқ аниқлана олади: бир-бирига тегиб турган икки фазадан қайси бирининг диэлектрик сингдирувчанлиги катта бўлса, ўша фаза мусбат зарядланади. Сувнинг диэлектрик константаси (сингдирувчанлиги) ниҳоятда катта ($\epsilon = 81$) бинобарин, сув ва каттик жисмдан иборат системада ҳосил бўладиган қўш электр қаватда сувга туширилган каттик модда сирти кўпинча манфий зарядга, сув сирти эса мусбат зарядга эга бўлади.

2- §. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯР ҲОДИСАЛАР

Агар бирор суюқ фазанинг ҳеч қандай нарса билан банд бўлмаган бўш сиртига электр заряд берсак, суюқлик ўзининг сирт таранглигини камайтириб юборади. Бунинг сабаби шундаки, сиртдаги ўзаро қўшни заррачалар бир хил ишорали заряд қабул қилганидан кейин биридан узоклашиб, улар орасидаги ўзаро тортишув кучлари (бинобарин, суюқликнинг сирт таранглиги), камайиб кетади. Агар суюқлик сирти бўш бўлмай, аввал, масалан, мусбат зарядга эга бўлган бўлса, бундай сиртга манфий заряд берганимизда суюқлик сирт таранглигининг камайиши қарама-қарши зарядлар микдорлари орасидаги нисбатга боғлиқ бўлади.

Фазалар чегарасида бўлган заряднинг (потенциаллар айирмасининг) сирт таранглигига таъсирини ифодаловчи ҳодисалар-электрокапилляр ҳодисалар деб аталади. Улар қўш электр қаватда содир бўлади. Бу ҳодисаларни ўрганиш натижасида заряд қиймати билан сирт таранглик орасида боғланиш борлиги аниқланади, ана шу боғланишнинг график тасвири *электрокапилляр эгри чизиқлардан* иборат. Электрокапилляр ҳодисаларни энг аввал электролитларнинг сувдаги эритмалари билан симоб чегарасидаги сиртлар мисолида 1873 йилда Липпман ўзи яратган *капилляр электрометр* ёрдамида текширди. Кейинчалик унинг тадқиқотлари Г'уи (1910 йил), А. Н. Фрумкин (1919 йил) ва бошқа олимларнинг ишларида ривожлантирилди.

Фараз қилайлик, симоб метали симоб тузининг суюлтирилган эритмасига тушириб қўйилган бўлсин. Симоб ионларини сувнинг қутбلى молекулалари ўзига тортиб олиши сабабли симобнинг сирт таранглиги камайиб кетади. Энди симоб тузи эритмасидаги симоб сиртига манфий электр заряд бериб бу сиртни қутблай борсак, симобнинг сирт таранглиги билан симоб сиртининг заряди орасида боғланиш борлигини кузата оламиз. Симоб сиртидаги мусбат заряд камайган сари симоб билан эритма чегарасида сирт таранглик орта боради. Симоб сиртидаги барча мусбат зарядлар нейтралланиб бўлганидан кейин, яъни симоб сиртининг заряди нолга тенг бўлганида сирт таранглик катталиги максимал қийматга эришади. Симоб сиртида манфий заряд оширилаверса, симоб билан эритма чегарасидаги сирт таранглик камая бошлайди.



30-расм. Электрокапилляр диаграмма.

Агар абсциссалар ўкига симоб сиртидаги электр заряд қийматлари, ординаталар ўкига симоб билан эритма орасидаги сирт таранглик қўйилса, парабола шаклидаги диаграмма ҳосил бўлади (30-расм).

Бу диаграммада симоб билан эритма орасидаги сирт тарангликнинг максимал қиймати кузатиладиган нуктада симоб сиртининг электр заряди нолга тенг (q_0) бўлади. Бу нуктада сирт таранглик зарядга боғлиқ бўлмайди, бинобарин, бу ерда

$\frac{d\sigma}{d\varphi} = 0$ бўлади. Лекин бу нуктада электр потенциалнинг хакикий киймати нолга тенг бўлмайди, бу ерда фақат сиртдаги потенциал карама-карши ташки потенциал билан тенглашади, холос.

3-§. ЛИППМАН ТЕНГЛАМАСИ

Фазалараро сиртнинг эркин энергияси камайиши натижасида унинг электр энергияси ортади. Термодинамика қонунлари асосида сирт энергия билан электр энергия орасидаги боғланишни топиш учун IV бобда Гиббс тенгламасини келтириб чиқарганимиз каби мулоҳаза юритамиз. У ерда биз сирт энергия билан химиявий энергия орасидаги боғланиш (Гиббс тенгламасини) чиқарган эдик. Энди сирт энергия билан электр энергия орасидаги боғланишни топамиз.

Электр энергияни φdq орқали белгилайлик (бу ерда φ — электр потенциал, q — заряди); сўнгра химиявий энергияни этиборга олмаган ҳолда термодинамиканинг I ва II қонунлари тенгламасини ёзайлик:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \varphi dq \quad (\text{VI. 1})$$

бу ерда S — энтропия, T — температура, V — ҳажм ва P — босим, s — сирт, σ — сирт таранглик.

Тенглама (VI. 1) даги σds сирт энергия ўзгаришини ифодалайди. Агар босим ва температура ўзгармас қийматга эга бўлса, тенглама (VI. 1) қуйидаги кўринишни олади:

$$dG = \sigma ds + \varphi dq \quad (\text{VI. 2})$$

G нинг тўлиқ дифференциали:

$$dG = \sigma ds + s d\sigma + \varphi dq + q d\varphi \quad (\text{VI. 3})$$

дан иборат. Агар (VI.3) тенгламадан (VI.2) тенгламани айириб ташласак:

$$s d\sigma + q d\varphi = 0 \quad (\text{VI. 4})$$

ни оламиз. Агар (VI.4) тенгламадаги ҳадларнинг ҳар бирини қўш электр қават сирти катталиги s га бўлсак ва q нисбатни q_s билан ифодаласак:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q_s \quad (\text{VI. 5})$$

ифода келиб чиқади. Бу тенглама *Липпманнинг I тенгламаси* деб аталади. Бу тенгламадаги q_s катталик 1 см^2 сиртга тўғри келадиган сирт заряд катталигини кўрсатади; электрокапилляр эгри чизикка туширилган уринма билан эгри чизик орасидаги бурчакнинг тангенс q_s га тенг: *қўш электр қаватнинг дифференциал сифими (C)* ушбу нисбат билан аниқланади: $C = \frac{dq}{d\varphi}$. Бу қийматни (VI. 5) ифодага қўйсак, қуйидаги тенглама олинади:

$$C = -\frac{dq_s}{d\varphi} = \frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} \quad (\text{VI. 6})$$

Липпман тенгламаси кўрсатишича, электрокапилляр эгри чизикнинг кўтарилиш соҳаси (диаграмманинг чап қисми) учун $\frac{d\sigma}{d\varphi} > 0$ унинг пасайиш (ўнг) қисми учун $\frac{d\sigma}{d\varphi} < 0$ дир. Агар $q_s = 0$ бўлса,

бундай нуқта *ноль зарядли нуқта* деб аталади; унинг жойлашиш нуқтаси системанинг *изоэлектрик нуқтасига* яқин туради. Тенглама (VI. 6). *Липпманинг иккинчи тенгламаси* дейилади. Бу тенглама σ нинг φ га боғлиқлиги маълум бўлганда кўш электр қаватининг сифимини аниқлашга имкон беради. Липпман тенгламаларини Гиббснинг адсорбция тенгламаси асосида ҳам келтириб чиқариш мумкин. Дарҳақиқат, $\mu = \mu_0 + RT \ln C$ дан фойдаланиб Гиббс тенгламаси

$$\Gamma = \frac{Cd\sigma}{RTdc} \text{ ёки } RT\Gamma = \frac{d\sigma}{d \ln C} \text{ нинг ўрнига } -\frac{d\sigma}{dM} = \Gamma \quad (\text{VI. 7})$$

ни ёза оламиз. Адсорбланган ионлар 1 см^2 сиртга $q_s = \Gamma \cdot n \cdot F$ қадар заряд бера олади (бу ерда nF — бир моль ионнинг заряди). Агар (VI. 7) тенгламанинг иккала томонини F га кўпайтирсак,

$$-\frac{d\sigma}{d\mu} = \Gamma \cdot nF = q_s$$

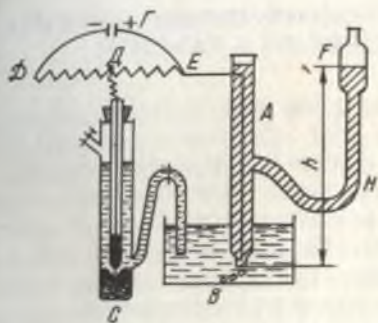
келиб чиқади. Агар $d\mu$ нинг қиймати бир моль ион металлдан эритмага ўтганидаги эркин энергиянинг ўзгариши бўлиб, $nFd\varphi = d\mu$ га тенг эканлигини назарга олсак:

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = g_s$$

4-§. КАПИЛЛЯР ЭЛЕКТРОМЕТР

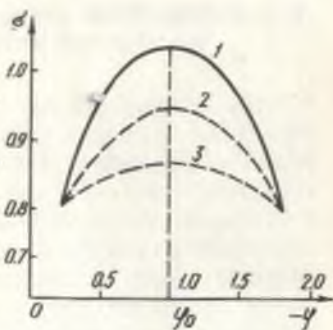
Илгари айтиб ўтилганидек, дастлабки капилляр электрометрини 1873 йилда Липпман яратди. Унинг схемаси 31- расмда кетирилган. Бу электрометрда симоб ишлатилишига сабаб, биринчидан унинг сирт таранглигини ўлчаш қулай; иккинчидан, симобдан фойдаланилганида ташқи манба ёрдамида фазалараро электр потенциални ўзгартириш ҳам осон бўлади. Ундан ташқари, симоб кутбланувчан металл, симоб орқали ток ўтказилганида симобда ҳеч қандай электрод реакциялари содир бўлмайди. Бинобарин, симобга берилган заряд фақат симобдаги электр потенциални ўзгартириш учун сарфланади.

Капилляр электрометр қуйидагича тузилган. Ичига симоб солинган капилляр най А нинг бир учи ташқи ток манбаининг бир кутбига уланади, иккинчи учи эса, электролит солинган идиш В га туширилади. Идиш В каломель электрод С орқали ташқи манбанинг иккинчи кутби билан туташтирилади. Капилляр А даги симобнинг пастки қисми идиш В га солинган электролит эритмасига текканида икки фаза (симоб ва электролит) орасида потенциаллар айирмаси пайдо бўлади; натижада симобнинг сирт таранглиги камаяди. Шу



31-расм. Капилляр электрометр схемаси:

A — симоб солинган капилляр; *B* — эритма солинган идиш; *H* — резина най; *C* — каломель электрод; *E* ва *D* — клеммалар; *F* — симобли шар.



32-расм. Электрокапилляр эгри чизикнинг ноионоген сирт-актив модда иштирокида узгарishi:

1 — Na_2SO_4 эритмаси; 2 — Na_2SO_4 эритмасига $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ қўшилган; 3 — Na_2SO_4 эритмасига $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ қўшилган.

вакtda капилляр *A* даги симоб сиртининг баландлиги ўзгаради. Капилляр *A* нинг ўнг томонида турган симобли шарни юкорига кўтариб (ёки пастга тушириб), капилляр *A* даги симоб баландлиги аввалги ҳолига келтирилади. Сирт таранглик кийматини аниқлаш учун мувозанат қарор топганида сирт таранглик кучи симоб устунининг босим кучига тенг бўлиши кераклигидан фойдаланилади:

$$2\pi r\sigma = \pi r^2 h \cdot g \cdot d \text{ ёки } \sigma = \frac{h \cdot r \cdot g \cdot d}{2} \quad (\text{VI. 9})$$

бу ерда *r* капилляр *A* нинг пастки қисми айланасининг радиуси, *d* — симобнинг зичлиги, *g* — ер тортиш кучининг тезланиши.

Сўнгра *E*, *D* қисм клеммаларга ташки манбадан ЭЮК бериб, симоб кутбланади. Каломель электрод кутбланмайди. Яна капилляр *A* даги симоб баландлиги ўзгаради. Симобнинг пастки сиртининг вазияти лупа ёрдамида қаралади. Симобли шар *F* ни юкорига кўтариш ёки пастга тушириш натижасида капилляр *A* даги симоб баландлиги дастлабки ҳолатга келтирилади. Янги баландликни ўлчаб ўзгарган сирт таранглик ҳисоблаб чиқарилади. Топилган кийматларни ординаталар ўкига, зарядларни абсциссалар ўкига қўйиб электр капилляр эгри чизик диаграммаси ҳосил қилинади.

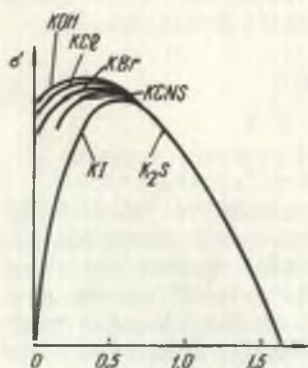
Ҳосил қилинган диаграмманинг маълум нуктасига уринма ўтказиб, заряд зичлиги q_s топилади:

$$q_s = \text{tg} \alpha = - \frac{d\sigma}{d\varphi}$$

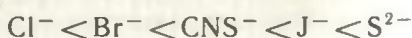
Ҳосил қилинган натижалар Липпман тенгламасининг тўғри эканлигини тасдиқлади.

5- §. СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАР АДСОРБЛАНИШНИНГ ЭЛЕКТРО-КАПИЛЛЯР ЭГРИ ЧИЗИҚ КЎРИНИШИГА ТАЪСИРИ

Агар эритмада сирт актив модда иштирок этса, электрокапилляр эгри чизик ўз шаклини кескин ўзгартиради, чунки сирт-актив модда симобга адсорбиланиб (электр потенциал таъсиридан ташқари) қўшимча таъсир кўрсатади ва симобнинг сирт таранглигини ўзгартириб юборади. Бу ўзгаришларнинг катталиги сирт актив модданинг табиатига ва унинг концентрациясига боғлиқ. Ундан ташқари, икки фазанинг чегара сиртига адсорбиланадиган сирт-актив модда микдори Липпман тенгламаси йўл қўйган потенциал катталигига ҳам боғлиқ. Агар сирт-актив модда сезиларли даражада ионоген характерга эга бўлмаса, у сиртнинг электр потенциали кичик (сирт таранглиги катта) соҳаларига кўпроқ адсорбиланади. Бу ҳулосани тажрибада синаб кўриш учун қуйидаги уч хил шароитда электрокапилляр диаграммалар олинган (32- расм): 1) электролит сифатида тоза натрий сульфат эритмаси ишлатилган; 2) натрий сульфат эритмасига пропион кислота C_2H_5COOH қўшилган; 3) натрий сульфат эритмасига ёғ кислота C_3H_7COOH қўшилган. Расмдан кўриниб турибдики, ноионоген сирт-актив модда иштирок этганида электрокапилляр эгри чизикнинг максимуми пасаяди, лекин абсциссалар ўқи бўйлаб силжимади. Ионоген сирт-актив модда иштирок этганида максимум пасайибгина колмасдан, абсциссалар ўқи бўйлаб силжийди ҳам. OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} каби анионлар электрокапилляр эгри чизик шаклига деярли таъсир кўрсатмайди, чунки бу ионлар сувга нисбатан сирт-активлик намоён қилмайди; улар кучли равишда гидратланади ва симоб сиртига адсорбиланмайди. Лекин Cl^- , Br^- , CNS^- , J^- , S^{2-} каби анионлар сирт-активлик кўрсатади; уларнинг симоб сиртига адсорбиланиши



33-расм. Анионлар адсорбиланган шароитда электрокапилляр диаграмма максимумларининг ўзгариши.



қаторида кучайиб боради. Бу ионлар иштирокида электрокапилляр эгри чизикнинг максимуми пасаяди ва манфий потенциаллар томонга силжийди. 33-расмда KOH , KCl , KBr , $KCNS$, KJ , K_2S лар иштирокида ҳосил қилинган электрокапилляр диаграммалар келтирилган. Сирт-актив анионлар адсорби-

ланганда фазалараро сирт таранглик камайибгина колмай, эгри чизик максимумлари манфий потенциаллар томонига силжийди.

Th^{3+} , Al^{3+} каби сирт-актив катионлар иштирокида эса тесқари боғлиқлик кузатилади, яъни электрокапилляр эгри чизик максимумлари пасайиб, мусбат потенциаллар томонга силжийди.

6-§. ҚҶШ ЭЛЕКТР ҚАВАТНИНГ ТУЗИЛИШИ ҲАҚИДАГИ НАЗАРИЯЛАР

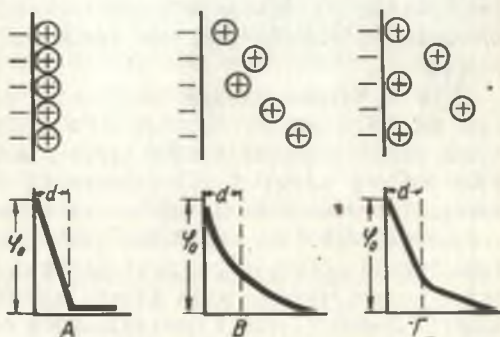
Қўш электр қаватнинг тузилиши ҳақида тасаввур яратилганига 100 йилдан ошди. Бу давр ичида қўш электр қават тузилиши ҳақидаги тасаввурлар асосли равишда ўзгариб борди. Қўш электр қават ҳосил бўлиши ҳақидаги тасаввурни дастлаб Квинке илгари сурди. Қўш электр қаватнинг тузилишини биринчи марта Гельмгольц ва Перрен тушунтириб бердилар. Уларнинг фикрича, қўш электр қават худди ясси конденсатор каби тузилган бўлиб, зарядлар фазалар чегарасида иккита карама-қарши ионлар катори шаклида жойлашади. Икки қаватнинг бири каттик жисм сиртига бевосита ёпишиб туради, иккинчиси (яъни биринчига нисбатан карама-қарши зарядли қават) эса суюқлик муҳитида бўлади. Қаватлар орасидаги масофа жуда кичик бўлиб, унинг қалинлиги молекулаларнинг (ёки сольватланган ионларнинг) радиуслари катталигига якин бўлади. Гельмгольц фикрича, қўш электр қават куйидаги тартибда келиб чиқади. Дастлаб, каттик фаза сиртига мусбат ёки манфий ионлар адсорбиланади; улар сиртда плюс ёки минус ишорали ионлар қавати ҳосил килади. Бу қават *потенциалбелгилловчи қават* деб аталади. Эритмадаги карама-қарши ишорали ионлар каттик фаза сиртидаги аввал адсорбиланиб олган ионларга мумкин қадар якин жойланишга интилади. Натижада оралиғи 1—2 молекула радиусига тенг бўлган карама-қарши зарядли ионлардан иборат қўш электр қават пайдо бўлади. Уларнинг бири каттик фаза сиртидан, иккинчи — эритма муҳитидан жой олади (34-расм А).

Бундай қўш электр қават ичида электр потенциалнинг қиймати худди конденсатордаги каби (тўғри чизик бўйлаб) кескин ўзгариши лозим; қўш электр қават сиртидаги электр қиймати q_s нинг катталиғи ясси конденсатор назариясига мувофиқ ушбу тенглама:

$$q_s = \frac{\epsilon}{4\pi l} \cdot \Phi_0 \quad (\text{VI. 10})$$

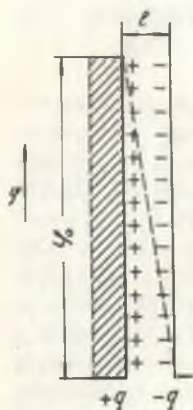
асосида аниқланиши мумкин. Бу тенгламада ϵ — муҳитнинг диэлектрик

константаси, l — карама-қарши зарядли қаватлар орасидаги масофа, Φ_0 — каттик фаза билан эритма орасидаги потенциаллар айирмаси. 35-расмда Гельмгольц ва Перрен тасаввур килган қўш электр қаватнинг тузилиш схемаси келтирилган.



34-расм.

А — Гельмгольцнинг қўш электр қавати, В — Гун ва Чепменнинг қўш электр қавати, Γ — Штернинг қўш электр қавати, Φ_0 — термодинамик потенциал; d — адсорбцион қават қалинлиги.



35-расм. Гельмгольц ва Перрен тасаввур килган қўш электр қават схемаси:

e — карама-қарши зарядлар орасидаги масофа,
 q — каттик фаза билан эритма орасидаги потенциаллар айирмаси.

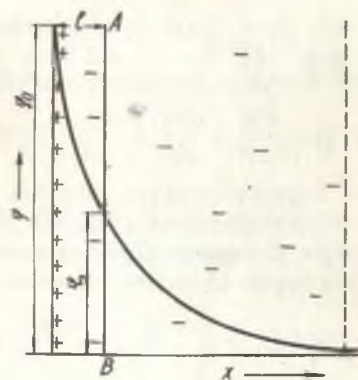
Расмнинг штрихланган кисми эритмани ифода-лайди (қават ичида ҳаракат килиб турувчи ионлар расмда кўрсатилмаган). Расмда $+q$ ва $-q$ сиртлар орасидаги пунктир чизик электр потенци-ал кийматининг ўзгаришини кўрсатади. Бу киймат каттик фаза билан эритма орасидаги потенци-аллар айирмасини ҳам ифодалайди.

Биринчи қарашдаёқ, агар ионлар суюқлик ичида доимо содир бўлиб турадиган Броун (иссиқлик) ҳаракатида иштирок этмасагина, юқоридаги тенглама максадга мувофиқ бўлур эди, деган мулоҳаза келиб чиқади. Шунга ва бошқа камчиликлари борлигига кўра, Гельмгольц ва Перрен назарияси замонавий коллоид химияда энди фақат тарихий аҳамиятга эга бўлиб қолган. Бу схеманинг асосий камчилиги яна шундаки Гельмгольц ва Перрен қаватлар орасидаги масо-фани жуда кичик (молекула радиусига тенг) деб фараз қилганлар. Гидродинамик текширишлар каттик фаза сиртига ёпишган суюқлик қаватининг қалинлиги Гельмгольц назариясидагига кара-ганда бир қанча марта катта эканлигини кўрсатди. Бу назарияга кўра каттик фаза ва эритма орасидаги умумий потенциал билан электрокине-

тик потенциал бир-биридан фарк қилмаслиги керак эди. Ваҳоланки, улар бир-биридан фарк қилади. Гельмгольц — Перрен назарияси кейинчалик М. Смолуховский томонидан ривожлантирилди. У бу назариядан электр кинетик ҳодисаларни тавсифлаш учун фойда-ланди.

Гуи ва Чепмен назарияси. Бир-биридан беҳабар ҳолда 1910 йилда Гуи ва 1913 йилда Чепмен қўш электр қават тузилиши ҳақида ўзларининг назарияларини таклиф қилдилар. Бу назарияга кўра, қўш электр қават ҳосил бўлишида бир томондан карама-қарши зарядларни икки қават шаклида йиғишга интилган электростатик тортишув кучи ва, иккинчи томондан, ионларни суюқлик ичида тарқатувчи Броун (иссиқлик) ҳаракат кучи борлиги катта аҳамиятга эга. Гуи ва Чепмен қўш электр қават таркибидаги қарши ионлар қавати диффуз (ёйиқ) тузилишга эга деб фараз қилдилар (34- расм. В). Бу назария Гельмгольц ва Перрен таклиф этган фикрлардаги бир қанча камчиликларни бартараф қилишга муваффақ бўлди. Гуи ва Чепмен назариясига мувофиқ, каттик фаза сиртидаги электр қават ўзига эквивалент микдорда эритмадан карама-қарши ишорали зарядларни тортиб олиб, моноион қават ҳосил қилишга интилади, лекин суюқлик ичидаги иссиқлик ҳаракати бу ионларни эритма ҳажмига таркатиб туради. Шу сабабли каттик фазага бевосита яқин жойда карама-қарши ионлар концентрацияси энг юқори кийматга эга бўлади, каттик фазадан узоклашган сари қарши ионлар концентрацияси камая боради. Эритма билан каттик фаза чегарасида каттик фазадаги зарядлар қаватининг электр майдони ниҳоятда кучли

бўлади; каттик фаза сиртдан узоклашган сари бу электр майдоннинг кучи аста-секин заифлаша боради, кўш қаватнинг қарши ионлари иссиқлик ҳаракати таъсиридан кўпроқ ёйила бошлайди, ва, ниҳоят, уларнинг концентрацияси эритма ичидаги концентрацияга тенглашиб қолади. Шу тариқа каттик фаза билан боғланган қарши ионларнинг мувозанат ҳолатда турувчи *динамик диффуз ёйиқ қавати* вужудга келади. Диффуз қаватнинг қалинлиги ионларнинг кинетик энергияларига боғлиқ бўлиб, абсолют нолга яқин температураларда қарши ионларнинг ҳаммаси каттик фаза сиртига яқин жойлашади. Бинобарин, абсолют нолда кўш электр қават ясси конденсатор тузилишига эга бўлади. 36-расмда Гуи ва Чепмен назариясига мувофиқ кўш электр қаватнинг тузилиш схемаси кўрсатилган. Схемадан кўринадики, бу ҳолда потенциал Гельмгольц Перрен назариясидаги каби тик чизик бўйлаб эмас, балки эгри чизик бўйлаб пасаяди.



36-расм. Гуи-Чепменнинг кўш электр қават схемаси:
e — адсорбцион қават қалинлиги, AB — сийқаланиш текислиги, x — масофа.

Гуи ва Чепмен ионларнинг диффуз қаватда каттик фазанинг потенциал майдони ва Броун ҳаракати таъсирида тарқалиши Больцман конунига бўйсунди, деб фараз қилдилар. Шунга асосланиб, каттик фазадан x масофада қарши ионлар концентрацияси Больцман тенгламаси асосида қуйидагича топилади:

$$C_{xi} = C_{oi} \cdot \varphi \cdot e^{\frac{W}{RT}} \quad (\text{VI. 11})$$

Бу ерда $W = ZF\varphi$ — бир моль ионни эритма ичида каттик фаза сиртидан x масофага кўчириш учун зарур бўлган иш, F — Фарадей сони, Z — ион заряди; φ — масофа x бўлган жойдаги потенциал ($x = 0$ бўлганида $\varphi = \varphi_0$; агар $x = \infty$ бўлса, $\varphi = 0$ бўлади).

Каттик фаза чегарасидан x масофада эритманинг ҳажм бирлигидаги ионлар концентрацияси ρ_x қуйидаги тенглама асосида топилади:

$$\rho_x = F(Z_+ \cdot C_+ + Z_- \cdot C_-) = F(Z_+ \cdot C_o e^{\frac{W_+}{RT}} + Z_- \cdot C_o e^{\frac{W_-}{RT}}), \text{ бу ерда } W_+ = \varphi \cdot Z_+ F; W_- = \varphi \cdot Z_- \cdot F \text{ ёки умумий кўринишда}$$

$$\rho_x = F \sum Z_i \cdot C_{oi} \cdot e^{\frac{z_i F \varphi}{RT}} \quad (\text{VI. 12})$$

Физикадан маълумки, заряднинг ҳажмий зичлиги ρ билан потенциал φ орасидаги боғланиш Пуассон тенгламаси орқали ифодаланади:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (\text{IV.13})$$

бу ерда ϵ — муҳитнинг диэлектрик константаси,

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \text{ бўлиб, } x, y, z \text{ — декарт координаталаридир.}$$

Текис шаклдаги диффуз қўш электр кават калинлиги сиртнинг эгрилик радиусига нисбатан жуда кичик бўлганлигини назарга олсак, бу ҳолда заряд зичлигининг фақат x ўқи бўйлаб ўзгаришини эътиборга олиш билан чегаралана оламиз:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (\text{VI. 14})$$

(VI. 13) ва (VI, 14) тенгламалардаги ифодаларни (12. VI) тенгламага қўйсақ, қуйидаги Пуассон — Больцман тенгламасини ҳосил қиламиз:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi F}{\epsilon} \cdot \sum Z_i C_{oi} \cdot e^{-\frac{q_i x}{RT}} \quad (\text{VI. 15})$$

Бу тенгламани интеграллаганимиздан кейин сиртдаги потенциалнинг масофага мувофиқ ўзгариши билан эритманинг хоссалари орасидаги боғланишни ифодалайдиган тенглама олишга муваффақ бўламиз. Гуи ва Чепмен ана шундай тенглама чиқариш учун қўш электр кават ҳақида қуйидаги фаразияларни қабул қилдилар: қўш электр кават текис (ясси) шаклга эга; ионлар фақат зарядли нукталардан иборат, уларнинг ҳажмини «йўқ» деб қабул қилиш мумкин; ионлар эритма ҳажмидан қўш электр каватга ўтганида фақат электростатик кучларга қарши иш бажаради.

Умуман, Пуассон — Больцман тенгламаси анча мураккаб тенглама ҳисобланади. Биз бу ерда уни фақат кучсиз зарядланган сиртлар учунгина ечамиз. Бу ҳолда Больцман функциясидаги экспоненциал факторини y билан ишоралаб:

$$e^y = 1 + y + \frac{y^2}{2!} + \frac{y^3}{3!} + \dots \quad (\text{VI. 16})$$

дан дастлабки ҳадларни олиш билан чегараланиш мумкин. Биринчи интеграллашни $x = \infty$ бўлганида $\varphi = 0$ ва $\frac{du}{d\alpha} = 0$ шарт билан бажарамиз.

Пуассон — Больцман тенгламасининг ўнг ва чап қисмини $\frac{2d\varphi}{dx}$ га кўпайтирайлик, у ҳолда

$$2 \frac{d\varphi}{dx} \cdot \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{8\pi F}{\epsilon} \sum z_i \cdot C_{oi} \cdot e^{\frac{z_i F \varphi}{RT}} \frac{d\varphi}{dx} \quad (\text{VI. 17})$$

ёки

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi RT}{\epsilon} \sum C_{oi} \left(e^{\frac{z_i F \varphi}{RT}} - 1\right) \quad (\text{VI. 18})$$

ҳосил бўлади.

Ихтиёримизда бинар симметрик электролит эритмаси бор, деб фарз қиламиз: бу ҳолда $C_{0+} = C_{-} = C$ ва $Z_{+} = Z_{-} = Z$ (бу ерда Z доимо бирдан катта). Энди Пуассон-Больцман тенгламаси

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi RT}{\epsilon} \cdot C(e^{ZF\varphi/RT} + e^{-ZF\varphi/RT} - 2) \quad (\text{VI.19})$$

шаклга эга бўлади. Агар бу ифодадан квадрат илдиз чиқарсак, $\frac{d\varphi}{dx}$ нинг x га мувофиқ ўзгариши учун ифода келиб чиқади:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\pi CRT}{\epsilon}}(e^{ZF\varphi/2RT} - e^{-ZF\varphi/2RT}) \quad (\text{VI.20})$$

(20. VI) тенглама *Гуи — Чепмен тенгламаси* дейилади. Унинг асосида куйидаги ҳулосаларга келамиз:

а) сиртдан узоклашган сари қарши ионлар концентрацияси пасая боради. Унинг пасайиши $\sqrt{C}$ га тескари пропорционал равишда содир бўлади (бу ерда C — эритма концентрацияси); б) диффуз қўш электр қават калинлигига валентлиги катта ион (бир хил концентрацияда олинган) валентлиги кичик ионга қараганда кучли таъсир кўрсатади.

Қўш электр қават калинлиги. Бу тушунчани шартли тушунча деб қараш мумкин, чунки диффуз қўш қават доимо ўзгариб туради. Лекин шунга қарамадан қўш электр қават калинлиги ўзига хос катталиқка эга. Қўш электр қаватдаги (яъни потенциал-белгиловчи) ионларнинг сирт зичлиги:

$$q_e = -\int_0^{\infty} \rho dx, \quad (\text{VI.21})$$

Бу формуладаги минус ишора потенциал-белгиловчи ионларнинг заряди диффуз қаватдаги ионлар зарядига қарама-қарши ишорали эканлигини билдиради. Агар

$$\rho = \frac{\epsilon d^2 \varphi}{4\pi dx^2}$$

эканлигини эътиборга олсак,

$$q_e = \int_0^{\infty} \frac{\epsilon d^2 \varphi}{4\pi dx^2} dx = -\frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} \quad (\text{VI.22})$$

ёки

$$q_e = \frac{e}{4\pi} \sqrt{\frac{8\pi F^2 z^2 C}{\epsilon RT}} \cdot \varphi_0 \quad (\text{VI.23})$$

Агар $\sqrt{\frac{8\pi F^2 z^2 C}{\epsilon RT}}$ ни K билан белгиласак, $q_e = \frac{eK}{4\pi} \varphi_0$ (VI. 24) келиб чиқади. Бундан фойдаланиб, қўш электр қаватнинг дифференциал ва интеграл сифмларини топиш мумкин:

$\frac{dq_e}{d\varphi_0}$ — дифференциал сифим, $\frac{q_e}{\varphi_0}$ интеграл сифим. Потенциал катта

бўлмаган ҳолларда дифференциал ва интеграл сифимлар бир-бирига тенг бўлади:

$$C = \frac{dq_e}{d\varphi_0} = \frac{q_e}{\varphi_0}; C = \frac{\varepsilon K}{4\pi} \quad (\text{VI. 25})$$

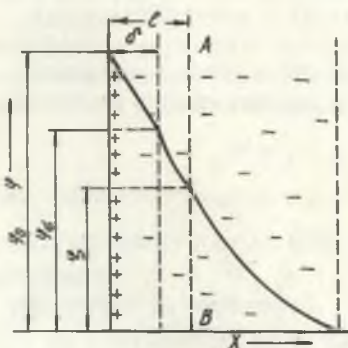
Хона температурасида $K = 3 \cdot 10^7 \sqrt{C}$ га тенг (агар $z=1$ ва $C=1$ бўлса). Демак, бир валентли анион ва катиони бор электролитнинг 1 м эритмаси учун қўш электр кават сифими:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot K}{4\pi} = \frac{80 \cdot 3 \cdot 10^7}{4 \cdot 3,14} = 200 \text{ микрофарада/см}^2.$$

Гуи-Чепмен назарияси электрокинетик ҳодисаларни яхши изоҳ қилишга имкон берди. Лекин у коллоидларнинг қайта зарядланиш ҳодисасини, валентлиги бир хил бўлса-да, табиатлари бошқа-бошқа бўлган анионлар таъсирини тушунтириб беролмади; у суюлтирилган коллоид эритмалар учунгина қўлланила олди; Гуи-Чепмен тенгламасини концентрланган коллоид эритмалар учун бутунлай қўллаб бўлмади. Бу қийинчиликларнинг ҳаммаси О. Штерн назариясида бартараф қилинди.

Қўш электр каватнинг тузилиши ҳақида О. Штерн назарияси. Қўш электр каватнинг тузилиши ҳақидаги 1924 йилда Штерн таклиф

қилган назарияда Гельмгольц-Перрен ва Гуи-Чепмен назариялари бирлаштирилади. Бу назарияни яратишда Штерн куйида баён этилган икки фаразияни олдинга суради. Биринчидан, ҳар қандай ион ўзига хос аниқ ўлчамга эга. Иккинчидан, ионлар Ван-дер-Ваальс кучлари таъсирида ўзига хос равишда каттик фаза сиртига адсорбилана олади. Лекин қарши ионлар каттик фаза сиртига ион радиусидан каттарок масофага қадар яқинлаша олмайди, чунки Ван-дер-Ваальс кучлари электрик табиатга эга бўлмаганидан уларнинг таъсири масофа катталашини билан тезда сусайиб кетади; бу кучлар сиртдан тахминан 0,1—0,3 нм узок масофаларга қадаргина ўз таъсирини кўрсата олади. Штерн фикрига мувофиқ, қарши ионларнинг факат бир қисми каттик фаза яқинида



37-расм. О. Штерннинг қўш электр кават схемаси:

AB — сийқалаш чегараси, σ — бир-икки молекула диаметрига тенг текис конденсатор сиртлари орасидаги масофа (Гельмгольц-Перрен тасавури фарз қиладиган). Эритма суюлтирилганда диффуз кават кенгайиб, φ — потенциал катталашади. Электролит қўшилганда аксинча диффуз кават тораяди. φ_0 — потенциал кичиклашади.

1—2 молекула радиусига тенг масофада (у δ билан белгиланган) Гельмгольц (ёки адсорбцион) каватни ҳосил қилади. Сиртдаги (яъни потенциал белгиловчи) ионлар зарядини батамом компенсациялаш учун зарур бўлган қарши ионларнинг қолган қисми эса *диффуз* (ёйик) тартибда жойланади (37-расм, Г). Штерн диаграммасининг бу қисми Гуи-Чепмен диаграммасидаги каби бўлади.

Шундай қилиб, қўш электр каватнинг тузилиши каттик фаза сиртида заряднинг ҳосил бўлиш механизмига эмас, балки зарядларнинг сиртда жойланишига боғлиқ эканлигини кўради.

Штерн таклиф қилган қўш электр каватнинг тузилиш схемаси 37-расмда келтирилган. Бу ерда φ — каттик фаза сиртидаги барча ионлар потенциали, $\varphi\delta$ — Гельмгольц кавати ичида λ_0 нинг паа-йиши, $(\varphi_x - \varphi\delta)$ эса φ_0 нинг диффуз каватда пасайиши, бинобарин:

$$\varphi_0 = \varphi\delta + (\lambda_0 - \varphi\delta)$$

AB — «сийқалиш» текислиги.

Штерн назарияси коллоид заррачаларнинг қайта зарядланиш ходисасини тушунтира олди, чунки Штерн фикрича, қўш электр каватнинг тузилишига қарши ионлар табиати катта таъсир кўрсатади. Агар эритмага электролит қўшилса, диффуз кават қисқариб, қарши ионлар адсорбция каватга кўпроқ йиғила бошлайди, бунинг натижасида қўш электр кават Гельмгольц — Перрен схемасига яқин тузилишга эга бўлиб қолади, бунда дзета-потенциал киймати камаяди¹. Агар эритма суюлтирилса, диффуз кават, аксинча, катталашади ва дзета-потенциал кўпаяди.

Қўш электр кават тузилишига қарши ионларнинг хилма-хил валентликка эга эканлиги ҳам катта таъсир кўрсатади, чунки Штерн фикрича, диффуз каватнинг калинлиги ва адсорбция каватдаги қарши ионлар сони уларнинг валентлигига боғлиқдир. Бинобарин, қарши ионнинг валентлиги канча катта бўлса, диффуз кават шунча юпка ва дзета-потенциал шу қадар кичик кийматга эга бўлади.

Агар барча қарши ионларнинг валентликлари бир хил бўлса, қўш каватнинг тузилишига бу ионларнинг *қутбланиш* ва *гидратланиш хоссалари* ўз таъсирини кўрсатади. Кўпроқ қутбланувчан қарши ионлар қўшимча адсорбцион қучларни пайдо қилиши сабабли қўш электр кават кўпроқ кичиклашади. Анионлар катионларга нисбатан катта радиусга эга бўлганлиги учун улар кўпроқ қутбланади. Масалан, Na^+ нинг радиуси (0,096 нм) Cl^- ион радиуси (0,81 нм дан) анча кичик, шунга кўра Na^+ нинг қутбланувчанлиги $\alpha = 0,19 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$; хлориди $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Шу сабабдан анионлар каттик фазага кўпроқ адсорбиланади. Дарҳақиқат, табиатда учрайдиган жуда кўп каттик жисмларнинг сирти манфий зарядга эга бўлади.

Ионнинг радиуси катталашган сари унинг гидратланиш хусусияти пасаяди. Бинобарин, кам гидратланадиган ион қўш электр кават калинлигини кўпроқ қисқартиради.

¹ Дзета-потенциалнинг таърифи кейинроқда берилган.

Энди Штерн назариясини микдорий жихатдан караб чиқамиз. Штерн назариясига кўра, каттик фаза сиртидаги электр заряднинг абсолют қиймати q адсорбцион q_1 ва диффузион q_2 каватлардаги зарядларнинг абсолют қийматлари йиғиндисига тенг:

$$q = q_1 + q_2 \quad (\text{VI. 26})$$

Штерн q_1 ни ҳисоблаш учун худди Ленгмюр адсорбция изотермасини ҳисоблаш учун қўлланган методга яқин методдан фойдаланди. У 1—1, 2—2 каби симметрик электролитлар учун қуйидаги тенгламаларни ҳосил қилди:

$$\Gamma_+ = \Gamma_{\max} \frac{1}{1 + \frac{1}{c_{\infty}} \exp[(\Theta_+ + Fz\varphi_0)RT]} \quad (\text{VI. 27})$$

$$\Gamma_- = \Gamma_{\max} \frac{1}{1 + \frac{1}{c_{\infty}} \exp[(\Theta_- - Fz\varphi_0)/RT]} \quad (\text{VI. 28})$$

Бу ерда Θ_+ ва Θ_- мусбат ва манфий ионларнинг ўзига хос равишда адсорбиланиш потенциаллари. (27. VI) ва (28. VI) тенгламалардаги экспонентнинг сурати ионларнинг умумий адсорбиланиш потенциални, яъни 1 моль ионни эритма ҳажмидан адсорбент сиртига келтириш учун сарф қилиниши зарур бўлган иш микдорини ифодалайди. Адсорбцион каватнинг заряди q_1 адсорбцион сирт бирлигига тўғри келган мусбат ва манфий зарядлар айирмасига тенг:

$$q = F \cdot z(\Gamma_+ - \Gamma_-) \quad (\text{VI. 29})$$

Диффузион кават заряди q_2 ни ҳисоблаш учун Гуи-Чепмен назарияси тенгламасидан фойдаланиш мумкин:

$$q_2 = \sqrt{\frac{\epsilon R/C_{\infty}}{2\pi}} \left[\exp\left(\frac{Fz\varphi_0}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{Fz\varphi_0}{2RT}\right) \right] \quad (\text{VI. 30})$$

Энди (VI, 29) ва (VI, 30) ифодалардан фойдаланиб, q_1 учун қуйидаги тенгламани оламиз:

$$q = Fz(\Gamma_+ - \Gamma_-) + \sqrt{\frac{\epsilon R/C_{\infty}}{2\pi}} \left[\exp\left(\frac{Fz\varphi_0}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{Fz\varphi_0}{2RT}\right) \right] \quad (\text{VI. 31})$$

Эритма суюлтирилганда q_1 тез пасаяди, натижада қўш электр кават тузилиши Гуи-Чепмен схемасига яқин шаклни олади. Агар эритма концентрацияси оширилса, қўш электр кават Гельмгольц моделига яқинлашади.

Қўш электр каватнинг тўлиқ сиғими C қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$C = \frac{C_m \cdot C_D}{C_m + C_D} \quad (\text{VI. 32})$$

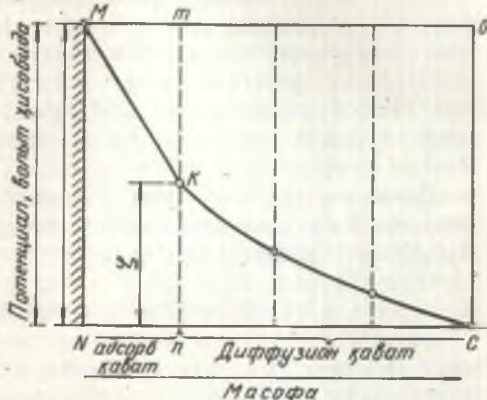
Бунда C_m — адсорбцион (молекуляр) конденсатор сиғими, C_D — диффуз кават сиғими.

$$C_m = \frac{q}{\varphi_0 - \varphi_0} \quad (\text{VI. 33})$$

Молекуляр конденсатор сифимини Штерн ўзгармас қиймат деб қабул қилди. C_d эса электролит концентрациясига боғлиқ. Штерн назарияси асосида ҳисоблаб чиқарилган электр сифим қийматлари тажриба йўли билан топилган қийматларга жуда яқин бўлиб чиқди. Бинобарин, Штерн назарияси Гуи-Чепмен йўл қўйган камчиликлардан бири бўлган сифим масаласини тўғри ҳал қила олди.

Қўш электр қават тузилиши ҳақидаги назарияларни рус олимлари А. Н. Фрумкин ва Б. В. Дерягин янада ривожлантириб, янги назария яратдилар. Бу назарияга кўра, суюқ ва каттик фазаларнинг бир-бирига нисбатан ҳаракатланиш сирти («сийкалиш текислиги») каттик фазадан маълум масофа узокка жойлашган бўлади (38-расмда mn чизиги билан тасвирланган).

Қўш электр қаватнинг тузилиши ҳақидаги ҳозирги назария асосида электр-кинетик, электр-капилляр ҳодисаларга ва лиофоб коллоид заррачаларнинг тузилишига ҳамда барқарорлигига оид муаммолар қоникарли тарзда ечила олди.



38-расм. Қўш электр қаватнинг ҳозирги замонда қабул қилинган схемаси.

7-§. ЭЛЕКТР-КИНЕТИК ПОТЕНЦИАЛ

Коллоид заррачаларнинг сирти катта бўлгани учун ионлар уларга осон ёпишади, яъни адсорбланади. Адсорбланган шу ионлар коллоид эритмаларнинг барқарорлигига таъсир этади. Коллоид эритма ичидаги барча заррачалар мусбат ёки манфий зарядга эга бўлиб, бу заррачалар бир-биридан қочади, бу эса коллоид эритманинг барқарор бўлишига олиб келади. Зарядланган коллоид заррача сирти эритмадан қарама-қарши зарядли ионларни тортиб олишга интилади, натижада заррача билан суюқлик орасида, худди конденсатордаги каби, қарама-қарши зарядли ионлар қавати, яъни қўш электр қават вужудга келади.

Илгари қўш электр қават бир-бирига параллел икки сиртдан иборат деб фараз қилинган (38-расм). Гельмгольц фикрича, бу икки қават орасидаги масофа 0,1—0,2 нм га яқин бўлиши керак эди. Гуи-Чепмен назариясига кўра заррачага икки хил куч таъсир этади: булардан бири электростатик куч бўлиб, коллоид заррачалар ионларни ана шу куч билан тартади, иккинчиси эса суюқлик заррачаларининг Броун (иссиқлик) ҳаракат кучи бўлиб, бу куч қарама-қарши зарядли ионларни тарқатиб юборишга интилади. Бир-бирига қарама-қарши ана шу электростатик ва диффузион кучлар таъсири остида коллоид заррача яқинида қарама-қарши зарядли

ионларнинг диффузион атмосфераси ҳосил бўлади. Заррача сиртидан узоқлашган сари қарама-қарши зарядли ионлар концентрацияси камая боради.

38-расмдаги СО чизиғи диффузион қават чегарасини, NC — каттик фаза сиртидан суюқлик ичкарасига қадар бўлган масофани кўрсатади. 2—3 молекула радиуслари қалинлигидаги суюқ фаза каттик фаза билан бирга ҳаракатсиз қолади. Бу қаватдаги потенциал-белгиловчи ионлар ҳам ҳаракатсиз қолади. Гельмгольц қўш электр қавати ҳосил бўлишида иштирок этган қарши ионлар ҳам (суюқлик ҳаракат қилган пайтда) ҳаракатсиз қолади. Қарши ионларнинг қолган қисми диффуз қаватни ташкил этади. Уларнинг концентрацияси каттик фаза сиртидан узоқлашган сари камая боради.

Суюқлик қаттиқ заррачага нисбатан (ёки заррача суюқликка нисбатан) ҳаракат қилганида қўш электр қаватнинг адсорбцион ва диффузион қаватлари чегарасида ҳосил бўладиган потенциал электро-кинетик потенциал дейилади. У дзета (ζ) ҳарфи билан белгиланади ва дзета-потенциал деб юритилади.

Электрокинетик потенциалдан ташқари яна термодинамик потенциал ҳам мавжуд; термодинамик потенциал каттик заррача сирти билан суюқлик ичидаги умумий потенциаллар айирмасини кўрсатади. 38-расмга қараб электрокинетик ва термодинамик потенциаллар бир-биридан нима билан фарқ қилишини тушуниб олиш қийин эмас. Масалан, каттик заррача сирти MN га маълум сондаги анионлар адсорбиланган бўлсин, бу сиртда анионлар бўлганлиги учун унга суюқлик ичидаги катионларнинг сиртдаги анионлар сонига тенг сони тортила бошлайди. Бу катионларнинг бир қисми адсорбцион қаватга ўтади, қолган қисми диффузион қаватни ҳосил қилади. Термодинамик потенциал катталиги сиртга адсорбиланган барча анионлар билан суюқликнинг адсорбцион ва диффузион қаватларидаги ўшанча катионлар орасидаги умумий потенциаллар айирмасини кўрсатади.

Электрокинетик потенциалнинг катталиги эса сиртга адсорбиланган анионлар сонидан адсорбцион қават таркибига кирган катионлар сонини олиб ташлаганда қоладиган катионлар сони билан сиртнинг анионлари орасидаги потенциаллар айирмасини кўрсатади. 38-расмдаги пунктир чизик tkl нинг чап томонида (адсорбцион қаватда) анионлар сони катионлар сонига қараганда ортик бўлади; бу чизикнинг ўнг томонида диффузион қаватда ҳам катионлар мавжуд; бу иккала қаватдаги катионлар йиғиндиси заррачага ёпишган анионлар сонига тенг. Демак, электрокинетик потенциал термодинамик потенциалнинг факат маълум қисмини ташкил этади. 38-расмда абсциссалар ўкига оралик масофа, яъни заррача сиртидан суюқлик ичкарасигача бўлган масофа, ординаталар ўкига эса потенциаллар айирмасининг катталиклари қўйилган. Расмдан кўриниб турибдики, масофа ортган сари потенциал қиймати камайиб боради. Сиртнинг ўзида потенциал энг катта қийматга эга; унинг қиймати MN га тенг; бу қиймат e ҳарфи билан кўрсатилган; e нинг қиймати термодинамик потенциалга тенг. Адсорбцион қават билан диффузион қават чегарасидаги потенциал катталиги nk га тенг; бу ζ ҳарфи билан

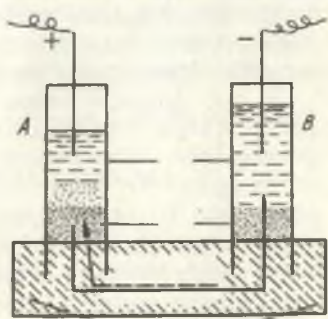
кўрсатилган; ζ нинг киймати электрокинетик потенциални кўрсатади. Суюкликнинг С нуктасида потенциал нолга тенг, чунки бу ерда қўш электр каватнинг таъсири тугайди.

Эритмадаги барча ионлар концентрацияси электрокинетик потенциал катталигига таъсир этади; эритмада ионлар концентрацияси камайса, улар каттик заррача сиртидан узоқлашгани сабабли, қўш электр каватнинг қалинлиги ортади. Қўш электр кават катталашганда қарши ионларнинг бир қисми адсорбцион каватдан диффузион каватга ўтади, натижада дзета-потенциал ортади. Агар диффузион каватдаги ионларнинг ҳаммаси адсорбцион каватга ўтса, у ҳолда қўш электр кават қалинлиги адсорбцион кават қалинлигига тенг бўлиб қолади. Бу вақтда дзета-потенциал нолга тенг бўлиб қолади, лекин термодинамик потенциал ўзгармайди. Дзета-потенциал кийматини ҳисоблаш ва коллоид заррача зарядининг ишорасини аниқлаш учун электрофорез ва электроосмос ходисаларини текшириш натижа-сида қўлга киритилган маълумотлардан фойдаланилади.

8-§. ЭЛЕКТРОФЕРЕЗ ВА ЭЛЕКТРООСМОС

Коллоид заррачалар маълум зарядга эга бўлганлиги учун коллоид эритмага ташқаридан электр токи берилганда заррачалар бирор электродга томон ҳаракат қилади; манфий заррача мусбат электродга, мусбат заррача манфий электродга томон боради. Коллоид заррачаларнинг ташки электр майдон таъсирида ҳаракат қилиш ходисаси *электрофорез* ёки *катафорез* дейилади. Бу ходисани 1807 йилда Москва университетининг профессори Рейсс биринчи бўлиб кашф этган. Рейсс бир парча лойга икки найни (А ва В найларни) ўрнатиб, бу найларга тозалаб ювилган кум солди ва иккала найга бир хил баландликда сув қуйди (39-расм). Сўнгра бу сувга ўша вақтда электрнинг бирдан-бир манбаи бўлган Вольт устуни электродларини туширди. Ток юборилгандан бир оз вақт ўтгач, мусбат электрод туширилган найдаги сув лойкаланди: лой заррачалари секин-аста кўтарилиб, сувда суспензия ҳосил қила бошлади. Лекин шу билан бир вақтда бу найдаги сув камая борди, манфий электрод туширилган найда эса сув кўтарила бошлади. Рейсс бу тажрибаси билан лой заррачалари манфий зарядли эканлигини исботлади. Шу йўл билан электрофорез усулида коллоид заррачаларнинг зарядларини аниқлаш мумкин бўлди.

Рейсс тажрибасида биз икки ходисани кўрамиз: булардан бири лой заррачаларининг мусбат электрод томон ҳаракати бўлса, иккинчиси суюкликнинг манфий электрод томон ҳаракат қилишидир. Суюкликнинг электр майдонида ғовак жисм (диафрагма) орқали электродлар томон ҳаракат қилиши электроосмос дейилади. Электро-



39-расм. Рейсс тажрибасининг схемаси.

осмос йўналишига караб суюклик заряди ишорасини аниқлаш мумкин. Рус олимлари И. Жуков ва Б. Никольский электроосмос ходисасидан фойдаланиб сувни тозалаш усулини топдилар.

Электрофорезнинг чизикли тезлиги:

$$u = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot E \cdot \zeta}{\eta} \quad (\text{VI. 34})$$

бу ерда ϵ — диэлектрик константаси, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\Phi}{\text{м}}$ ёки $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ кл}^2 \text{ м}^{-1} \text{ Жоуль}^{-1}$ бўлиб, диэлектрик константанинг вакуумдаги қийматини СИ системасида кўрсатади; СГС системасида ϵ_0 нинг қиймати 1 га тенг. η — ковушоклик. Тенглама (34. VI) — Гельмгольц-Смолуховский тенгламаси деб аталади.

Электрофорез методидан фойдаланиб, коллоид системаларнинг дзета-потенциалини аниқлаш мумкин. Дзета-потенциални ҳисоблаб топиш учун қуйидаги формуладан фойдаланса бўлади:

$$\zeta = \frac{K\pi \cdot \eta u l}{\epsilon \cdot E} \quad (\text{VI. 34a})$$

бу ерда ζ — дзета-потенциал, η — суюкликнинг ковушоклиги, u — коллоид заррачанинг электрофорездаги чизикли тезлиги, E — берилган потенциаллар айирмаси, l — икки электрод оралиғи, яъни капилляр узунлиги, $K = 4$ (цилиндрик шаклдаги заррачалар учун), $K = 6$ (кичик сферик заррачалар учун), ϵ суюкликнинг диэлектрик константаси.

Электрофорезни текшириш натижасида коллоид заррача қандай зарядга эга эканлигини ва дзета-потенциал қийматини аниқлаш мумкин. Цилиндрик шаклдаги заррачаларнинг дзета-потенциалини аниқлаш учун $\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\epsilon H}$ дан ёки сферик шаклдаги заррачалар учун

$\zeta = \frac{6\pi\eta u}{\epsilon H}$ дан фойдаланамиз. Бу ерда $H = E/l$ (E — потенциаллар айирмаси; l — электродлараро масофа, η — ковушоклик $\text{па} \cdot \text{с}$ ҳисобида; $1\text{ па} \cdot \text{с} = 10$ пуаз). Дзета-потенциал қиймати эритмадаги электролит ионлари концентрациясига ва уларнинг зарядига боғлиқ. Электролит концентрацияси канчалик катта бўлса, дзета-потенциал қиймати шунчалик кичик бўлади. Диффузион қаватдаги барча қарши ионлар адсорбцион қаватга ўтиб кетса, дзета-потенциал қиймати нолга тенг бўлиб қолади. Лаборатория ишларида дзета-потенциални аниқлаш учун солиштирма электр-ўтказувчанликни ўлчашдан фойдаланиш қулай бўлганлиги сабабли Гельмгольц-Смолуховский формуласини қуйидаги шаклга келтирилади:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \omega \cdot \kappa}{l \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} \quad (\text{VI. 35})$$

бу ерда κ — солиштирма электр-ўтказувчанлик, ω — ҳажмий тезлик

$$\omega = \pi r^2 u$$

Чўкиш ва оқиб чиқиш потенциаллари. Кўпгина коллоид эритмаларни текшириш натижасида коллоид заррачаларнинг заряди золнинг табиатига боғлиқлиги аниқланди. Металл оксидлари ва гидроксидларининг золлари мусбат зарядли, кумуш, олтин, платина, олтингугурт, металл сульфид ва силикат кислота золлари манфий зарядли бўлади.

Коллоид заррачалар зарядининг ишораси золнинг қандай усулда олинишига ҳам боғлиқ. Масалан, AgNO_3 га KBr таъсир эттириб, AgBr золи олишда KBr дан ортиқроқ микдорда қўшилса, ҳосил бўлган золь манфий зарядли, AgNO_3 дан ортиқроқ микдорда қўшилганда эса золь мусбат зарядли бўлади. Коллоид заррачалар зарядининг ишораси қандай бўлишидан катъи назар, коллоид эритма электронейтрал бўлади; коллоид заррачаларнинг заряди эритма ичидаги қарши ионларнинг заряди билан мувозанатланиб туради. Дисперс системаларда учрайдиган электрокинетик ҳодисалар жумласига электрофорез ва электроосмосдан ташқари яна қуйидаги икки ҳодисани киритиш мумкин: 1) оғирлик кучи таъсири остида каттик фаза коллоид эритмадан чўққанида каттик фаза билан суюқлик чегарасида электр потенциал пайдо бўлади (Дорн эффекти). У *чўқиш потенциалли* деб аталади. Бу ҳодиса электрофорезга карама-қарши ҳодиса деб қаралади; электрофорезда электр потенциал таъсиридан каттик жисм заррачалари ҳаракатланган бўлса, чўқиш потенциал юзага чиқишида фазаларнинг бир-бирига нисбатан ҳаракати натижасида электр потенциал ҳосил бўлади; 2) агар суюқлик босим таъсири остида капилляр найдан оқиб чикса, суюқликнинг чиқиш жойида электр потенциал — «*оқиб чиқиш потенциалли*» пайдо бўлади (Квинке эффекти). Бу ҳодиса электроосмосга карама-қарши ҳодисадир: электроосмос ташқи электр майдон туфайли юзага чиқади: «оқиб чиқиш потенциалли» эса босим остидаги суюқлик ҳаракати туфайли ҳосил бўладиган электр потенциалдир.

Коллоидларда оқиб чиқиш потенциалли билан қўш электр қаватнинг тузилиши орасида маълум боғланиш бор: қўш электр қаватнинг диффузион қисмида ионлар концентрацияси қанча катта (бошқача айтганда, дзета-потенциал қанча катта) бўлса, оқиб чиқиш потенциалининг қиймати ҳам шунча катта бўлади. Оқиб чиқиш потенциалининг қиймати ташқаридан бериладиган босим катталигига ҳам пропорционал бўлади:

$$E_{\text{ок.чик.}} = \frac{P_e \cdot e_0 \zeta}{\eta \cdot k} \quad (\text{VI. 36})$$

бу ерда $E_{\text{ок.чик.}}$ — оқиб чиқиш потенциалли (вольт), P — суюқликни ҳаракатга келтирувчи босим ($\text{H}/\text{м}^2$), k — капиллярларни тўлдирувчи суюқликнинг солиштирма электр-ўтказучанлиги ($\text{ом}^{-1} \text{М}^{-1}$), $e_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ ф/м}$.

Электрокинетик ҳодисалар геология, тупрокшунослик, агротехника ва техниканинг турли соҳаларида кенг қўлланилади. Масалан, улар суспензияларни сувдан тозалашда, ёғоч ва торфни қуритишда,

тоза каолин ҳосил қилишда, машиналар деталларини бўяшда катта аҳамиятга эга.

Электрокинетик ходисалар коллоид химиянинг ўзида ҳам катта роль ўйнайди. Коллоид системанинг дзета-потенциали катталиги айни системанинг агрегатив барқарорлиги учун характеристика бўла олади.

9-§. КОЛЛОИД ЗАРРАЧАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ ҲАҚИДА МИЦЕЛЛЯР НАЗАРИЯ

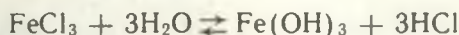
Рус олимлари А. В. Думанский, Н. П. Песков, С. М. Липатов, А. Н. Фрумкин ҳамда чет эллик олимлар Фаянс, Кройт ва бошқалар кўш электр кават назариялари асосида коллоид заррачаларнинг тузилиши ҳақида *мицелляр* назария яратишга муваффақ бўлдилар. Дастлаб бу назарияни коллоид химияда ўрганиладиган барча объектлар (шу жумладан, лиофиль золлар) учун татбиқ этиш мумкин, деб фараз қилинди. Лекин кейинчалик олиб борилган текширишлар мицелляр назариянинг факат лиофоб коллоидларга тааллуқли эканлигини аниқ кўрсатди. Леофиль золлар, яъни юқори молекуляр ва полимер моддаларнинг эритмалари тамомила бошқа тузилишга эга эканлиги аниқланди.

Мицелляр назарияга мувофиқ, ҳар қандай лиофоб (гидрофоб) коллоид эритма икки қисмдан иборат: уларнинг бири — *мицеллалар* бўлиб, иккинчиси *интермицелляр суюқликдир*. Мицеллалар — алоҳида коллоид заррачалар бўлиб, улар золнинг дисперс фазасини ташкил этади. Интермицелляр суюқлик эса ўша золнинг дисперсион мухитидан иборат; унинг таркибида эритувчидан ташқари яна бошқа эриган моддалар (электролит ва электролитмаслар, мицелла таркибида учрамайдиган бирикмалар) бўлади.

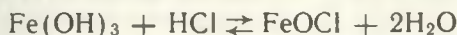
Мицелла — оддий молекулаларга караганда анча мураккаб тузилишга эга. Унда икки қисм — нейтрал модда — ядро ва кўш қаватдан иборат сиртки *ионоген қисм мавжуд*. Мицелланинг ядроси жуда кўп атом ёки молекулалардан таркиб топган нейтрал модда бўлиб, уни ионлар куршаб туради. Леофоб коллоид эритма таркибида бўлган электролит ионлари золни барқарор қилиб туради; шунинг учун ҳам улар *ионли стабилизаторлар* деб аталади. *Ядро ва унга адсорбиланган ионлар биргаликда гранула ёки коллоид заррача* дейилади. Гранула маълум зарядга эга бўлгани учун унинг атрофида карама-карши зарядли ионлар йиғилади, лекин бу ионлар заррачага заифроқ тортилиб туради ва дисперсион мухитнинг бир қисмини ташкил қилади. Шундай қилиб мицелла — грануладан ва унинг атрофидаги карама-карши зарядли ионлардан иборат системадир. Мицелла электр майдон таъсир этмаган шаронда электронейтрал бўлади. Уни *интермицелляр суюқлик* куршаб туради. Буларни қуйидагича схема шаклида ёзиш мумкин: гранула, яъни коллоид заррача = ядро + кўш адсорбцион қават, мицелла = гранула + карама-карши зарядли ионларнинг диффуз қавати, золь = мицелла + интермицелляр суюқлик; гранула (коллоид заррача) ва мицеллани қуйидаги схема шаклида тасвирлаш мумкин:

Ядро	Адсорбцион қават	Адсорбцион қаватдаги қарши ионлар	Диффуз қаватдаги қарши ионлар
коллоид заррача (гранула)			
мицелла			

Мисол тариқасида темир (III) - гидроксид золини кўриб чиқамиз. Бу золни ҳосил қилиш учун темир (III) - хлорид эритмаси иссик ҳолатда гидролиз қилинади. Реакцияни олиб боришда икки шартга риоя қилиш керак: I — майда кристаллар ҳосил бўлиши учун реакция суюлтирилган эритмаларда ўтказилади, II — қўш электр қават ҳосил бўлиши учун реакцияга киришувчи моддалардан бири мўл микдорда олинади. Гидролиз реакцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг сиртдаги молекулалари HCl билан реакцияга киришиб, ионли стабилизатор FeOCl молекулаларини ҳосил қилади:



FeOCl молекулалари диссоциланиб, FeO^+ ва Cl^- ионларни ҳосил қилади:

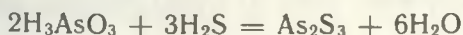


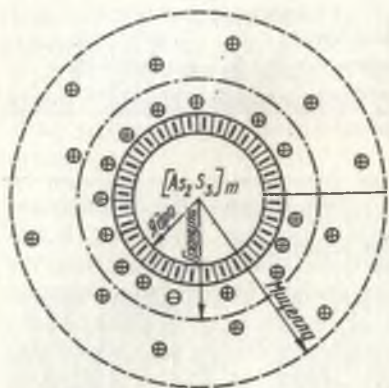
Таркиби жиҳатидан коллоид ядро таркибига яқин бўлган ионлар коллоид заррачалар сиртига адсорбиланади деган эмпирик қоидадан фойдаланиб, темир (III) - гидроксид золининг тузилишини қуйидаги шаклда ёзиш мумкин:

$n \text{Fe}(\text{OH})_3$ Ядро	$m \text{FeO}^+$ Адсорбцион қават	$(m-x) \text{Cl}^-$ Адсорбцион қаватдаги қарши ионлар	$x \text{Cl}^-$ Диффуз қаватдаги қарши ионлар
коллоид заррача (гранула)			
мицелла			

Темир (III) - гидроксид золидаги ядро $\text{Fe}(\text{OH})_3$ дан, гранула $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ва унинг сиртига адсорбиланган FeO^+ ва қисман Cl^- ионлардан иборат бўлиб, бу заррача мусбат зарядга эга эканлиги схемадан кўриниб турибди. Гранулада мусбат зарядлар Cl^- ионлари билан нейтралланган эмас, шунинг учун Cl^- ионлар гранулани қуршаб олади, натижада тамомила нейтрал мицелла ҳосил бўлади.

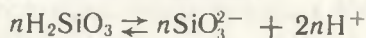
Энди манфий зарядли золь сифатида As_2S_3 золини кўриб чиқамиз. Бу золни ҳосил қилиш учун арсенит кислотага H_2S таъсир эттириш керак; содир бўладиган реакция қуйидаги тенглама билан ифодаланади:





40-расм. As_2S_3 мицелласининг схематик тасвири.

та золини кўриб чиқамиз. Бу системада ядро ролини SiO_2 , ионли стабилизатор ролини SiO_3^{2-} ўтайди. Силикат кислота молекулалари куйидаги схема бўйича диссоциланади:



Шунинг учун силикат кислота золининг мицелласида қарши ион (H^+) ларнинг сони SiO_3^{2-} ионлар сонига қараганда икки барабар кўп бўлади; бу ерда $m[SiO_2]$ — ядро, $\{m[SiO_2]_n SiO_3^{2-} \cdot 2(n-x)H^+\}^-$ — гранула, $\{m[SiO_2]_n SiO_3^{2-} \cdot 2(n-x)H^+\}^- + 2xH^+$ — мицелладир.

Энди $AgBr$ золининг тузилиши билан танишиб чиқайлик. Агар $AgBr$ нинг суьлтирилган эритмасига ортикча микдорда KBr қўшилса, ионли стабилизатор вазифасини KBr ўтайди ва гранула манфий зарядланади, чунки бу вақтда Br^- ионлари адсорбиланади; бу ерда $m[AgBr]$ — ядро, $\{m[AgBr] \cdot nBr^-$ — агрегат, $\{m[AgBr] \cdot nBr^-, (n-x)k^+\}^-$ — гранула, $\{m[AgBr] \cdot nBr^-, (n-x)k^+\}^- + xK^+$ — мицелладир.

Агар $AgNO_3$ ортикча бўлса, ионли стабилизатор вазифасини $AgNO_3$ бажаради; гранула мусбат зарядли бўлади; бу системада $m[AgBr]$ — ядро, $m[AgBr]nAg^+$ — агрегат, $\{m[AgBr], nAg^+, (n-x)NO_3^-\}$ — гранула, $\{m[AgBr] \cdot nAg^+, (n-x)NO_3^-\}^+ + xNO_3^-$ — мицелла бўлади.

Мицеллаларнинг ядролари кристалл моддалардан тузилган бўлади. Бу кристалларнинг ҳосил бўлиш механизмини 1953 йилда В. А. Каргин ва З. Я. Берестнева аниқладилар: улар коллоид заррачаларнинг ҳосил бўлишини электрон микроскопда текшириб, янги назария яратдилар; бу назарияга мувофиқ, коллоид заррача ҳосил бўлиш механизми икки босқичда боради: дастлаб шарсимон

Эритмада ортикча микдорда бўлган H_2S бу системада ионли стабилизатор ролини ўйнайди. H_2S ионларга диссоциланади:



Бу ионлардан HS^- ионлари (эмпирик қондага мувофиқ) мицелланинг ядроси (As_2S_3) га адсорбиланади, шунинг учун бу системада

$m[As_2S_3]$ — ядро, $m[As_2S_3]_n HS^-$ — агрегат,

$\{m[As_2S_3]HS^-, (n-x)H^+\}^-$ — гранула.

$\{m[As_2S_3]_n HS^-, (n-x)H^+\}^- + xH^+$ — мицелладир.

40-расмда As_2S_3 мицелласи схематик равишда тасвирланган. Яна бир мисол тарикасида силикат кисло-

аморф коллоид заррачалар ҳосил бўлади, сўнгра коллоид системанинг эскириши давомида бу заррачалар ичида майда кристаллчалар вужудга келади. Натижада аморф заррача ичида маълум кучланиш пайдо бўлиб, заррача кристалланади ва бу кристаллар мицелланинг ядросини ташкил этади.

Кристалланиш жараёни турли коллоид системаларда турлича тезлик билан боради. В. А. Каргин ва З. Я. Берестнева олган натижаларга кўра, кристалланиш жараёни олтин золида (хона температурасида) золь тайёрланганидан 5 минутдан кейин, ванадий (У)- оксид золида 1 соатдан кейин, алюминий гидроксид золида тахминан 1 суткадан кейин, силикат кислота золида тахминан 2 йилдан кейин тамом бўлади.

10- §. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИГИ

Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги иккита таркибий қисмдан ташкил топади: бири — коллоид заррачаларнинг ҳаракатидан келиб чиққан электр ўтказувчанлик, иккинчиси — коллоид эритмада иштирок этувчи электролитлар туфайли вужудга келадиган электр ўтказувчанликдир. Шу сабабли коллоид эритманинг электр ўтказувчанлиги коллоид заррачаларнинг ҳамда золдаги ионларнинг заряди, сони ва ҳаракатчанлигига боғлиқ бўлади. Коллоид эритмада бегона ионлар ниҳоятда кам бўлса, (масалан, юқори даражада тозаланган оксил ва полиэлектролитларнинг коллоид эритмаларида) электр ўтказувчанлик натижаларидан фойдаланиб, заррачаларнинг солиштира зарядини ёки ҳаракатчанлигини аниқлаш мумкин. Лекин бу йўл билан лиофоб коллоидларнинг электр ўтказувчанлигини аниқлаш қийин.

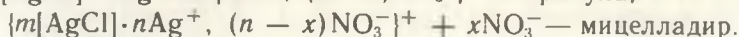
Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини юқори частота-ли электр майдонида текшириш орқали уларнинг диэлектрик хоссалари ҳақида фикр юритиш мумкин. Кўпчилик лиофоб коллоид эритмаларда заррачаларнинг электр зарядлари ассиметрик равишда тақсимланади. Шу сабабдан коллоид заррачалар деярли катта диполь момент қийматига эга бўлади ва электр майдонида ориентацияланади. Ана шундай коллоид эритмаларнинг диэлектрик константаси ниҳоятда катта бўлади. Масалан, тоза сув учун $\epsilon = 81$, лекин таркибида 1 % V_2O_5 золи бўлган эритма учун $\epsilon = 400$. Аминокислота, оксил, нуклеин кислоталарнинг диэлектрик константалари ҳам анча катта; лекин кўпчилик лиофоб коллоид эритмалар учун ϵ нинг қийматлари кичик бўлади.

Майдон частотасининг кенг интервалида диэлектрик константани ўрганиш натижаларидан коллоид химияда кўп фойдаланилади.

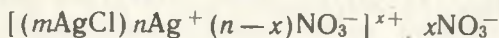
VI БОБГА ДОИР МИСОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1- мисол. Кумуш хлориднинг коллоид эритмасини ҳосил қилиш учун 25 см^3 0,02 н KCl эритмаси 125 см^3 0,005 н $AgNO_3$ эритмаси билан аралаштирилади. Ҳосил қилинган золнинг ядроси, гранула ва мицелласининг формулаларини ёзинг.

Ечиш. Эритмалардан қайси бири ортикча микдорда эканлигини аниқлаймиз. KCl нинг мг-экв микдори $-25 \cdot 0,02 = 0,05$ мг-экв. $AgNO_3$ нинг мг-экв микдори $-125 \cdot 0,005 = 0,625$ мг-экв. Реакция учун 0,5 мг-экв KCl га 0,5 мг-экв $AgNO_3$ керак бўлади. Демак, $AgNO_3$ мўл олинган. Бу мисолда. $m[AgCl] -$ коллоид заррача ядроси, $\{m[AgCl] \cdot nAg^+ \cdot (n-x)NO_3^-\}^+ -$ гранула,



Агар киска шаклда ёзсак, мицелланинг формуласи қуйидагича бўлади:



2- мисол. Лой гидрозоли заррачаларининг электрокинетик потенциали 48,8 мВ га тенг. Электродларга берилган ташки потенциаллар айирмаси 220 В. Электродлараро масофа 44 см. Золнинг ковшоқлиги 10^{-3} Па. с, диэлектрик константаси $\epsilon = 81$. Заррачалар сферик шаклга эга. Электрофорез тезлиги топилсин.

Ечиш. Масалани ечиш учун $\zeta = \frac{6\pi\eta u}{\epsilon H}$ ва $H = E/l$ формулалардан фойдаланамиз: $H = E:l = 220:0,44 = 500$ В/м. Сўнгра u ни ҳисоблаймиз:

$$u = \frac{\zeta H \epsilon}{6\pi\eta} = \frac{81 \cdot 500 \cdot 0,0488}{6 \cdot 3,14 \cdot 0,001} \cdot \frac{1}{9 \cdot 10^9} = 1,165 \cdot 10^{-5} \text{ м/с. (Бу ерда}$$

$\frac{1}{9 \cdot 10^9} -$ «электрик константа», яъни ϵ_0 нинг қиймати.)

3- мисол. As_2S_3 золининг заррачалари 10 минут ичида 14,36 мм йўл босган. Ташки потенциаллар айирмаси 240 В. Заррачалар цилиндрик шаклга эга. Электродлараро масофа 30 см. Мухитнинг диэлектрик константаси 81; суспензиянинг ковшоқлиги $1,005 \cdot 10^{-3}$ Па. с; дзета-потенциал топилсин.

Ечиш. $H = E/l$ асосида H ни топамиз: $H = 240,030 = 800$ В/м. Сўнгра $\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\epsilon H}$ дан фойдаланамиз.

$$u = 14,36/1000 \cdot 10 \cdot 60 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ м/с; } \eta = 1,005 \cdot 10^{-3} \text{ Па.с,}$$

$$\epsilon = 81 \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ ф/м; } H = 800 \text{ В/м,}$$

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\epsilon H} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 1,005 \cdot 10^{-3} \cdot 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^9}{81 \cdot 800} = 41,95 \text{ мВ.}$$

VI БОБГА ДОИР САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. Қўш электр қаватнинг ҳосил бўлиши ҳақида нималар биласиз? Унинг келиб чиқиш механизмлари ҳақида нима дея оласиз?
2. Гельмгольц, Гуи, Штерн назариялари нимадан иборат?
3. Фаянс ва Панет қондаси нимадан иборат?
4. Электрокапилляр ҳодисаларга мисоллар келтиринг. Электрокапилляр графикалар қандай қизилади?
5. Липпман тенгламалари нимадан ҳақида маълумот беради? Липпманнинг биринчи ва иккинчи тенгламаларини тушунтириб бering.

6. Электрокапилляр ҳодисаларни тажрибада текшириш натижалари ҳақида батафсил сузлаб беринг.

7. Сирт-актив моддаларнинг адсорбланиши электрокапилляр графикларда қандай акс этади?

8. Гуи-Чепмен назариясини айтиб беринг.

9. Термодинамик потенциал билан электрокинетик потенциал бир-биридан нима билан фарқ қилади?

10. Электрокинетик потенциал қандай методлар билан ўлчанади; унинг катталигини қандай ҳисоблаб топиш мумкин?

11. Чўкиш ва оқиб чиқиш потенциаллари нимадан иборат?

12. Электрофорез ва электроосмос ҳақида нималар биласиз?

13. Коллоид заррачалар қандай тузилган? Ядро, агрегат, гранула, мицелла, адсорбцион кават, диффузион кават, интермицелляр суюклик тушунчаларига таъриф беринг.

14. Темир (III)-гидроксид, мишьяк (III)-сульфид, кумуш бромид золларининг тузилиш схемаларини чизиб беринг.

15. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ золига 200 В ташки потенциаллар айирмаси берилган; электродлараро масофа 22 см; золь 15 минутда 2 см силжиган; диэлектрик константа $\epsilon = 81$; мухитнинг ковушоклиги $\eta = 10^{-3} \text{ лб} \cdot \text{с}$; заррача сферик шаклга эга. Ана шу маълумотлар асосида дзета-потенциални ҳисоблаб чикаринг. (Жавоби: 51, 17 мВ.)

16. 0,02 л 0,01 н КJ эритмасига 0,028 л 0,005 н AgNO_3 эритмаси қўшиб AgJ золи ҳосил қилинган. Бу золнинг заррачаси мусбат зарядлими ёки манфий зарядлими? Шу коллоид система мицелласининг формуласини ёзинг.

17. AlCl_3 тузи эритмасига мул микдорда водород сульфид юбориб, Al_2S_3 нинг золи ҳосил қилинган. Реакция шароитини назарга олиб, ҳосил бўлган золь мицелласининг заряди қандай ишорали эканлигини аниқланг, унинг тузилиш схемасини ёзинг.

18. 0,008 н КВг ва 0,009 н AgNO_3 эритмаларидан барабар ҳажмда аралаштириш натижасида кумуш бромид золи ҳосил қилинган. Шу золь заррачасининг заряди ва мицелланинг формуласини ёзинг.

19. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ нинг 0,035 л 0,003 н эритмасига 0,0025 М КJ эритмасидан қанча қўшилганида қўргошин йодид золи ҳосил бўлади? Шу золь мицелласининг формуласини ёзинг.

У И Б О Б . Л И О Ф О Б З О Л Л А Р Н И Н Г Б А Р Қ А Р О Р Л И Г И В А К О А Г У Л Я Ц И Я С И

1- §. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ

Коллоид система дисперс фазасининг солиштирма сирти катта бўлганлиги сабабли система эркин сирт энергияси ҳам катта бўлади. Шунинг учун коллоид системалар термодинамик жихатдан барқарор бўлмайди. Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофик, эркин энергия минимумга интилиши керак. Коллоид заррачалар билан суюқлик орасидаги чегара сирт камайганидагина коллоид системада эркин сирт энергия минимумга эриша олади.

Айниқса, дисперс фазаси билан дисперсион мухити орасида кучсиз ўзаро таъсир мавжуд бўлган лиофоб коллоид системалар бекарор бўлиб, вақт ўтиши билан уларнинг дисперслик даражаси ўзгаради, яъни йириклашади. Йириклашиш процессининг тезлиги турли коллоид системаларда турлича бўлади. Мисол тариқасида дисперслик даражаси 20—30 йил давомида ўзгармайдиган олтин золларини ва бирор модда қўшилганида бир неча секунд мобайнида емирилиб, коллоид ҳолатини йўқотадиган системаларни келтириш мумкин.

Лиофоб золларда дисперслик даражанинг камайиши икки йўл билан содир бўлиши мумкин: бир қайта кристалланиш натижасида майда заррачаларнинг йирик заррачаларга бирикиш ёки сингиш процесси бўлса, иккинчиси-дисперс фаза заррачаларининг бири-бирига ёпишиб йириклашувидир.

Коллоид заррачаларининг молекуляр кучлар таъсирида ўзаро бирлашиб йириклаша бориш процесси *коагуляция* дейилади. Йириклашиш процесси баъзи коллоидларда жуда тез, баъзиларида эса анча узок вақт давомида содир бўлади. Коагуляцияга учраган системада дисперс фаза заррачалари суюқлик ва қаттиқ жисмнинг солиштирма массаларига қараб идиш тубига чўкиши (*седиментация*) ёки эмульсиядан иборат суюқ қават ҳолида ажралиб қолиши (*коацервация*) мумкин. Дисперс фазасининг заррачалари оғирлик кучи таъсири остида сезиларли даражада чўкмайдиган дисперс системалар *седиментацион барқарор системалар* дейилади. Профессор Н. П. Песков фикрича дисперс системаларнинг барқарорлиги икки хил: *агрегатив* ва *кинетик* (ёки *седиментацион*) бўлади.

Дисперс системаларнинг агрегатив барқарорлиги дисперс системанинг ўзига хос дисперслик даражасини сақлаш, яъни коагуляцияга учрамаслик хусусиятидир. Агрегатив барқарорликнинг сабаби иккита: биринчидан, коллоид заррачалар бир хил зарядга эга бўлади,

иккинчидан, коллоид заррачани эритувчининг молекулалари куршаб олиб, заррача атрофида сольват кобиклар ҳосил қилади. Системанинг агрегатив барқарорлиги золь таркибига, унинг заррачалари тузилишига ва коллоид эритма қандай ҳолатда эканлигига боғлиқдир.

Дисперс системанинг седиментацион барқарорлиги дисперс фаза заррачаларининг оғирлик кучи (ёки марказдан қочувчи куч) таъсирида дисперсион муҳитдан ажралмаслик қобилиятини кўрсатади. Седиментацион барқарорлик диффузияга ва броун ҳаракатига боғлиқ. Заррачаларнинг дисперсион муҳитдан ажралиб чиқиш тезлиги ҳам уларнинг броун ҳаракати интенсивлигига ва солиштирма массасига боғлиқ.

Суспензия ва эмульсияларда заррачаларнинг ўлчамлари анча катта бўлганлигидан улар ўз-ўзича ҳаракат қила олмайди, яъни уларда диффузия деярли содир бўлмайди. Шунинг учун *суспензия ва эмульсиялар седиментацион жиҳатдан барқарор эмас*. Демак, дағал дисперс системалар *седиментацион жиҳатдан барқарор бўлмаган микрогетероген системалардир*.

Коллоид эритмаларнинг дисперслик даражаси юқори бўлганидан уларнинг мицеллалари ўз-ўзича ҳаракат қила олади, яъни коллоид эритмаларда диффузия содир бўлади. Шунинг учун *коллоид эритмалар седиментацион жиҳатдан барқарордир*. Лекин коллоид эритмадаги заррачалар ҳар хил таъсирлар остида бир-бири билан бирикиб йириклаша олади ва коллоид системанинг дисперслик даражаси камаёди. Натижада, система ўз барқарорлигини йўқотади. Шунинг учун *коллоид системалар агрегатив барқарор бўлмаган микрогетероген системалардир*.

Чин (молекуляр) эритмаларда эриган модда заррачалари билан эритувчи ўртасида чегара сирт ҳосил бўлмайди. Шунинг учун бу системалар бир жинсли (гомоген) бўлади. Улар сифат жиҳатидан коллоид эритмалардан ҳам, дағал дисперс системалардан ҳам фарқ қилади. Чин эритмаларда заррачалар бир-бирига қўшилиб йириклашмайди, бу эритмаларда заррачалар ўз-ўзича ҳаракат ҳам қилади. Демак, *чин эритмалар агрегатив ва седиментацион барқарор гомоген системалардир*.

2-§. КОЛЛОИД ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ АГРЕГАТИВ БАРҚАРОРЛИК ФАКТОРЛАРИ

Лиофоб коллоидларнинг агрегатив барқарорлиги ҳақидаги тасаввурларни бешта гурппага бўлиш мумкин:

1. Ионлар ёрдамида стабилланган лиофоб коллоидларнинг агрегатив барқарорлиги электролит ионининг зарядига боғлиқ. Шунга кўра Шульце-Гарди қоида $B. V. Дерягин$ ва $Л. П. Ландау$ нинг « z^2 — қонуни» шаклида ифодаланади (бу ерда Z^a — ион заряди). Бу қонун қуйидагича таърифланади: *коллоид заррачаларнинг электр потенциали ўртача қийматга эга бўлган ҳолларда электролит ионининг коагуляциялаш чегараси Z^a га боғлиқ равишда ўзгаради*. $B. Дерягин$ ва $Л. Ландау$ қуйидаги формулани таклиф қилдилар:

$$\gamma = \frac{\text{const} \cdot \varepsilon^2 \cdot (kT)^3}{A^2 e^6 z^6}$$

Бу формулада: const — маълум константа, ε — эритувчининг ди-электрик константаси, A — Ван-дер-Ваальс кучларига оид катталиқ (константа), z — коагуляцияни амалга оширувчи ионнинг заряди, k — Больцман константаси, l — электрон заряди, γ — электролит-нинг коагуляция килиш концентрацияси.

2. Лиофоб коллоидларнинг агрегатив баркарорлигига оид структура — механик факторлар ҳақидаги тасаввурлар (П. А. Ребиндер) куйидагидан иборат: коллоид заррача сиртида ивиксимон структура қават ҳосил бўлиб, бу қават юпқаланишга қаттиқ қаршилиқ кўрсатади: бунинг натижасида коллоид заррачаларнинг Ван-дер-Ваальс кучлари таъсир этадиган масофага қадар ўзаро яқинлашиши қийинлашади. Демак, структур — механик жиҳатдан қараганда коллоидларнинг коагуляцияси заррача сиртининг лиофоб-лигига ҳам боғлиқ.

3. Коллоид системанинг агрегатив баркарор бўлишига «кенгай-тиручи p », суюқлик қовушқоқлигининг катта-кичиклиги, заррача сиртига яқин турган чегара суюқлик қаватининг полимолекуляр ҳоссалари катта таъсир кўрсатади. Агрегатив баркарорлик фактор-ларидан бири заррачанинг сольватланишидир.

4. Агрегатив баркарорлик фактори системанинг термодинамик ҳоссаларидан келиб чиқади. Бунда асосий ролни системанинг энтропия фактори ўтайди. Дисперс системанинг маълум бир соҳасида энтропия фактори коагуляция процессига қаршилиқ кўрсатиши мумкин.

5. Стерик (фазовий) факторлар ҳақида куйидагича мулоҳаза юритиш мумкин. Баркарор коллоид системалар ҳосил бўлиши учун дисперс фаза сиртида стабилизаторнинг адсорбцион қаватлари бўлиши керак. Бир заррачанинг адсорбцион қавати иккинчи заррачанинг адсорбцион қаватини қоплаши натижасида системанинг эркин энергияси ортади; бу ҳолда иккала заррача бир-бирига қаршилиқ кўрсатади — улар бирлашмайди. Агар стабилизатор сифатида полимер ишлатилган бўлса, ўзаро итарилишда энтропия фактори маълум аҳамиятга эга бўлади.

3-§. КОЛЛОИДЛАРНИНГ КОАГУЛЯЦИЯСИ

Модда коллоид ҳолатга ўтганида унинг сирти жуда ортиб кетиши ҳақида юқорида айтиб ўтилди. Шунинг учун коллоид эритмаларда дисперс фаза билан дисперсион муҳит ўртасида чегара сиртининг потенциал энергияси катта бўлади. Эркин энергия минимумга интилади, деган принципга мувофиқ, коллоид эритма фазалар ўртасидаги сирт энергияни камайтиришга интилади. Шу сабабли коллоид заррачалар йириклашиб умумий сиртни камайтиради. Коллоид эритма заррачаларининг бир-бири билан қўшилиб, йирикла-шиш ҳодисаси *коагуляция* (коагулланиш) дейилади. Йириклашган заррачалар оғирлик кучи таъсири остида эритманинг юқори қисмларидан паст қисмларига туша бошлайди, ниҳоят заррачалар эритмадан ажралади. Ўз-ўзича бўладиган коагуляция анча узок вақт

давом этади. Коагуляцияни турли воситалар ёрдамида тезла-
тиш мумкин. Коагуляция уч хил йўл билан: золга электролит қўшиш,
золга бошка коллоид қўшиш ва золни киздириш йўли билан
тезлаштирилади.

4-§. ЗОЛГА ЭЛЕКТРОЛИТ ҚЎШИШ ЙЎЛИ БИЛАН ВУЖУДГА КЕЛТИРИЛАДИГАН КОАГУЛЯЦИЯ

Коллоид химия соҳасида дастлаб ишлаган олимлар Сельми, Грэм
ва Фарадей металлларнинг гидрозоллариға электролит қўшилганида
коагуляция рўй беришини кузатганлар. Фарадей бу ходисани олтин
гидрозолида кузатди. Электролит қўшилганда вужудга келадиган
коагуляцияни мукамал ўрганиш куйидаги хулосаларға олиб келди:

1. Агар коллоид эритмага ҳар қандай электролитдан етарли
микдорда қўшилса, коагуляция содир бўлади. Коагуляция содир
бўлганлигини бевосита кўриш мумкин бўлса, у *очиқ коагуляция*,
кўриш мумкин бўлмаса, *яширин коагуляция* дейилади.

2. Очиқ коагуляция бўлиши учун электролит концентрацияси
коагуляция концентрацияси (коагуляция чегараси) кийматидан
ортик бўлиши керак.

3. Коагуляцияға электролитнинг факат бир иони (коллоид
заррача зарядиға карама-қарши зарядли иони) сабаб бўлади.
Мусбат зарядли коллоидлар анионлар таъсиридан, манфий зарядли
коллоидлар эса катионлар таъсиридан коагуляцияланади.

4. Айни коллоиднинг коагуляция чегараси биринчи навбатда
коагуляциялаётган ион валентлигиға боғлиқ бўлади. Коагуля-
циялаётган ионнинг валентлиги катта бўлса, унинг коагуляциялаш
хусусияти ҳам кучли бўлади. Тажриба кўрсатишича, агар бир
валентли катионнинг коагуляциялаш хусусиятини 1 десак, икки
валентли катионники тахминан 70, уч валентли катионники эса
тахминан 550 бўлади. Электролитнинг коагуляция концентрацияси
(коагуляция чегараси) 1 л золга қўшилган электролитнинг милли
моль микдорлари билан ифодаланади. 15-жадвалда As_2S_3 ва

15-жа д в а л

As_2S_3 золини (концентрацияси 1,86 г/л) ва $Fe(OH)_3$ золини (концентрацияси
0,823 г/л) коагуляцияловчи электролитлар концентрацияси

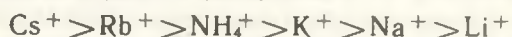
As_2S_3			$Fe(OH)_3$		
электролит	коагуляция- ловчи ион	электролит- нинг концен- трацияси	электролит	коагуляция- ловчи ион	электролит- нинг концен- трацияси
NaCl	Na^+	51,0 ммоль/л	KCl	Cl^-	9,0 моль/л
KCl	K^+	49,5 —	KNO_3	NO_3^-	12,0 —
$CaCl_2$	Ca^{2+}	0,65 —	K_2SO_4	SO_4^{2-}	0,205 —
$BaCl_2$	Ba^{2+}	0,69 —	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$	0,195 —
$AlCl_3$	Al^{3+}	0,093 —			
$Ce(NO_3)_3$	Ce^{3+}	0,080 —			

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидрозолларини коагуляцияловчи электролитларнинг концентрациялари кўрсатилган.

Шульце ва Гарди электролит ионининг валентлиги билан унинг коагуляциялаш кучи орасидаги боғлиқликни аниқлади. Шульце — Гарди кондаси дейиладиган бу боғлиқлик қуйидагича таърифланади:

коагуляцияловчи ионнинг валентлиги қанча катта бўлса, унинг коагуляциялаш кучи шунча кўп ва коагуляция концентрацияси шунча кам бўлади.

Бу қонда такрибий характерга эга; масалан, баъзи бир валентли органик асослар ионларининг (морфин иони ва бошқа ионларнинг) коагуляциялаш таъсири икки валентли ионларникидан юқори бўлади; бир хил ионлар (масалан, NO_3^-) билан бириккан Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ катионларнинг манфий коллоидларни коагуляциялаш таъсири қуйидаги тартибда ўзгаради:



Cl^- , Br^- , NO_3^- , J^- ионларнинг мусбат коллоидларни коагуляциялаш таъсири (катион бир хил бўлганида):



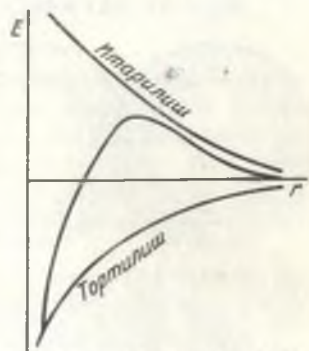
қаторга мувофиқ келади. Бу каби қаторлар коллоид химияда *лиотрон қаторлар* дейилади.

Илгари коллоид эритмага электролит қўшилганда коллоид заррачаларнинг заряди нолга тенг бўлиб қолади, деб фараз қилинар эди. Лекин Повис ва Эллис текширишларининг кўрсатишича, бу хулоса тажрибада тасдиқланмади. Повис коагуляция содир бўлиши учун грануланинг заряди ва дзета-потенциали батамом нолга тенг бўлиши шарт эмаслигини As_2S_3 золи мисолида кўрсатди; дзета-потенциал маълум қийматга эга бўлганда ҳам коагуляция вужудга келаверади. Золь сезиларли тезлик билан коагуляциялана бошлаган вақтдаги дзета-потенциал критик *дзета-потенциал* дейилади. Кўпчилик золлар учун критик дзета-потенциалнинг қиймати 25—30 милли-вольтга тенг. Кўпинча, дзета-потенциалнинг қиймати коагуляция вақтида 70 мВ дан 30—25 мВ гача пасаяди. Лекин дзета-потенциалнинг пасайиши коагуляциянинг асосий сабаби эмас: баъзан дзета-потенциал коагуляция вақтида кам ўзгаради.

5-§. КОЛЛОИДЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ ВА КОАГУЛЯЦИЯСИ ҲАҚИДА ФИЗИК НАЗАРИЯ

Коллоид системаларнинг агрегатив барқарорлиги ва коагуляцияси ҳақидаги ҳозирги назария 1945 йилда рус олимлари Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландау томонидан таклиф қилинди. Бу назарияга мувофиқ, заррачалар орасида ўзаро тортишиш ва ўзаро итарилиш кучлари таъсир этади. Заррачаларо масофа ўзгарганида системаларнинг потенциал энергиянинг ўзгаришини аниқлаш учун абсциссалар ўқига масофа, ординаталар ўқига системанинг потенциал энергиясини қуйиб, «потенциал энергия диаграммаси» ҳосил қилинади. 41-расмда ана шундай диаграмма келтирилган. Бундай диаграмма

тузишда ўзаро итарилиш энергиялари мусбат, ўзаро тортилиш энергиялари эса манфий ишора билан олинади. Кайси масофадан бошлаб икки коллоид заррача ўзаро тортила бошлайди? Деган саволга: «Ван-ден-Ваальс кучлари туфайли тортилиш кучи броун ҳаракати кучидан ортган масофадан бошлаб заррачалар тортишад», деб жавоб бериш мумкин.



41-расм. Потенциал энергия диаграммаси.

Ўзаро электростатик итарилиш кучларига келганда, Б. В. Дерягин кўрсатишича итарилиш A_1 ва A_2 коллоид заррачаларнинг ион атмосфералари бир-бирини қуршаб олган масофадан бошланади (42-расм). Коллоид заррача (мицелла)лар орасидаги ўзаро таъсир кучлари одатдаги кулон кучларидан фарк қилади: Б. В. Дерягин бу зарралар орасида кенгайтирувчи P дейиладиган алоҳида кучлар таъсир этишини кўрсатишга муваффақ бўлди¹.

Кенгайтирувчи босим келтириб чиқарувчи итарилиш кучларини жуда катта резервуарга туширилган иккита параллел пластинкалар мисолида кўриб чиқамиз. Фараз қилайлик, суюқлик ичига ботирилган икки пластинка орасида юпка суюқлик қавати бор ва бу пластинкалар босим P таъсирида ўз вазиятини сақлаб турган бўлсин (43-расм). Суюқликнинг иккита қавати бир-бири билан механик мувозанатда туриши учун қуйидаги шарт бажарилиши лозим: кенгайтирувчи P кучи dP сирт бирлиги учун ҳисобланган электростатик ўзаро таъсир кучи — $qd\varphi$ га тенг бўлиши керак (минус ишора қўйилишининг сабаби шундаки, бу иккала куч карама-карши йўналишга эга):

$$dP = -qd\varphi \text{ ёки } dp + qd\varphi = 0 \quad (\text{VII.1})$$

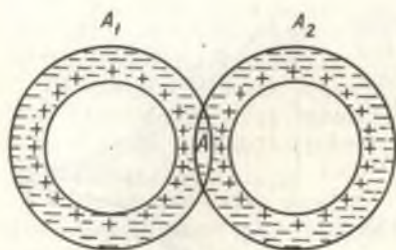
(бу ерда q — заряд зичлиги, φ — потенциал). Пластинкалар орасидаги ҳар бир пластинкадан l масофада турувчи текисликдаги босимни P_1 билан, пластинкалар ташқарисидаги суюқлик ҳажмининг босимини P_0 билан белгилайлик. Бу ҳолда кенгайтирувчи P бу иккала босим орасидаги айирмага тенг бўлади:

$$p = P_1 - P_0 \quad (\text{VII.2})$$

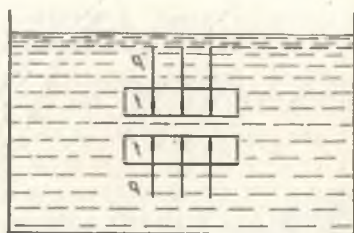
Ўрта қаватдаги электр потенциаллар φ_e га; пластинкалардан ташқарида электр потенциал эса нолга тенг бўлсин. Энди (УП.1) тенгламани интегралласак, қуйидаги ифодага эга бўламиз:

$$p = P_1 - P_0 = \int qd\varphi \quad (\text{VII.3})$$

Кенгайтирувчи босимни қуйидагича тушунмоқ керак. Ораларида сольват қаватлари мавжуд бўлган икки заррачани бир-бирига яқинлаштириш учун уларни бир-биридан ажратиб турган «кенгайтирувчи» босимни енгишга етарли иш бажариш керак; бу ажратиб турган босим — суюқлик (сув) билан заррача сирти орасида молекуляр тутуниш кучлари борлиги туфайли заррачалар орасидаги масофа қискартирилганида фазалараро сиртлар бир-бирини қоплаши натижасида бунёдга келади. Демак, уни заррачалар орасидаги масофани мувозанат ҳолатда сақлаб қолиш учун системага ташқаридан берилиши керак бўлган ортқича босим деб қараш мумкин, аёс ҳолда бу куч ташқаридан қўйилмаса, заррачалар бир-бири билан ёпишиб кетади.



42-расм. Коллоид заррачалар орасида ўзаро итариш кучларининг бунёдга келиш схемаси.



43-расм. Сольват кават билан бир-биридан ажралган икки пластинка орасидаги масофа кискартирилганда ёрувчи босимнинг бунёдга келиши.

Заряд зичлиги q ни топиш учун Гуи ва Чепмен тенгламаси

$$q = F \cdot z (C_+ - C_-) = F \cdot C_\infty \cdot z \left(e^{-\frac{Fq}{RT}} - e^{+\frac{Fq}{RT}} \right) \quad (\text{VII.4})$$

дан фойдаланиш мумкин. Агар суюкликни ион зарядлари z га тенг бинар электролит эритмаси деб фараз килсак, Гуи ва Чепмен тенгламаси куйидаги кўринишни олади:

$$q = -2zF \cdot C_\infty \cdot \frac{zF}{RT} \varphi \quad (\text{VII.5})$$

У ҳолда ёрувчи босим учун

$$\pi = - \int 2Z \cdot F \cdot C_\infty \cdot \frac{zF}{RT} d\varphi = \left(\frac{zF\varphi l}{RT} \right)^2 \cdot C_\infty \quad (\text{VII.6})$$

келиб чиқади. Ўзаро итарилиш энергияси U_0 ни эса:

$$U_0 = 2 \int \pi dl \quad (\text{VII.7})$$

га мувофиқ ҳисоблаш мумкин.

Б. В. Дерягин ва унинг шогирдлари электролитларнинг сувдаги эритмалари билан олиб борган тажрибаларида (УП.6) тенгламани суюлтирилган эритмалар учунгина татбиқ этиш мумкинлигини кўрсатдилар. Б. В. Дерягин иккита сферик заррача орасидаги ўзаро итарилиш энергиясини ҳисоблаб топишга ҳам муваффақ бўлди.

Золнинг баркарорлигига таъсир кўрсатувчи иккинчи куч — заррачалар орасида ўзаро тортилиш кучларидир. Бу кучлар табиати жиҳатидан худди икки нейтрал заррача орасида таъсир этувчи кучларга ўхшайди. Молекулалараро кучларнинг келиб чиқиш сабабларидан бири диполлар орасидаги ўзаро таъсир (Дебай эффекти), иккинчиси бир молекуланинг иккинчи молекула таъсирида қутбланиши (Кеезом эффекти) ва учинчиси — махсус дисперсион кучларнинг (Ф. Лондон кучларининг) пайдо бўлишидир.

6-§. ВАН-ДЕР-ВААЛЬС КУЧЛАРИ ЕКИ МОЛЕКУЛАЛАРАРО КУЧЛАР

Нейтрал атомлараро ёки молекулалараро (уларнинг радиусларидан каттарок масофаларда) таъсир этадиган жуда заиф ўзаро тортишув кучлари *Ван-дер-Ваальс кучлари ёки заррачалараро кучлар* деб аталади. Битта модда молекулалари ёки атомлари орасида ўзаро тортишиш кучларининг намоён бўлиши *когезия*, турли хил моддаларнинг молекулалари орасидаги тортишиш кучларининг намоён бўлиши эса *адгезия* деб аталади.

Молекулалараро кучлар уч хил: *ориентацион, индукцион* ва *дисперсион* кучлар кўринишида бўлади; молекулалараро таъсирнинг умумий энергияси бу уч эффект энергиялари йиғиндисига тенг:

$$U = U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дис}} \quad (\text{VII.8})$$

Ориентацион эффект фақат кутбли молекулалари орасида юзага чиқади. Кутбли молекулалари бир-бирига яқинлашганида уларнинг бир хил ишорали кутблари бир-биридан қочади, карама-қарши ишорали кутблари бир-бирига тортилади. Натижада кутбли молекулалар фазода маълум тартибда жойлашади (ориентацияланади). Ориентацион эффект энергияси айни модданинг кутбланувчанлигига ва молекулалараро масофага тўғри пропорционал бўлади; температура кўтарилганида заррачаларнинг тартибсиз ҳаракати кучайиб, кутбли заррачаларнинг батартиб ориентацион вазияти ўзгаради ва ориентацион эффект камаяди. Кеезом (1912 й) оддий ориентацион эффект энергиясини ҳисоблаш учун қуйидаги формулани таклиф қилди:

$$U_{\text{ор}} = -\frac{2\mu^2 \cdot N}{3R \cdot T \cdot r^6} = -\frac{A}{r^6} \quad (\text{VII.9})$$

μ — диполь момент, $U_{\text{ор}}$ — ориентацион таъсир энергияси, r — диполларнинг марказлараро масофаси, N — Авогадро сони, R — газ доимийси, T — абсолют температура. Ориентацион эффект энергияси катта диполь моментга эга бўлган моддалар (масалан, сув, аммиак) орасида кучли намоён бўлиб, углерод (II)-оксид каби моддалар заррачалари орасида (уларнинг диполь моменти кичик бўлганлиги сабабли) кучсиздир.

Индукцион кучлар кутбли ва кутбсиз молекулалар орасида вужудга келади. Кутбсиз молекула яқинига кутбли молекула келганида кутбсиз молекула кутбланади. Унинг кутбли молекулага яқин қисмида карама-қарши, узок қисмида эса бир хил ишорали зарядлар ҳосил бўлади. Натижада кутбсиз молекула индукцион диполга айланади. Иккита кутбли молекула орасида ҳам индукцион эффект вужудга келиши мумкин, чунки улар бир-бирига яқинлашганда ўзаро индукция туфайли уларнинг кутбланувчанлиги ортади. Кутбланувчанликлари бир-бириникига тенг бўлган икки молекула орасида вужудга келадиган индукцион эффект энергиясини Дебай таклиф этган қуйидаги формула билан ҳисоблаш мумкин:

$$U_{\text{инд}} = -\frac{2\mu^2 \cdot \alpha}{r^6} = -\frac{B}{r^6} \quad (\text{VII.10})$$

бу ерда α — молекуланинг кутбланувчанлиги (деформацияланувчанлиги), r — молекулалараро масофа, μ — диполь момент, $U_{\text{инд}}$ — индукцион эффект энергияси.

Индукцион эффект энергияси ориентацион эффект энергиясидан деярли 10—20 марта кам. Дебай формуласига кўра индукцион таъсир энергияси температурага боғлиқ эмас, бу формулани чиқаришда иккинчи молекула изотроп деб фараз қилинган.

Дисперсион кучлар. Кутбсиз, кам кутбли ва кутбли моддаларнинг молекулалари орасида дисперсион кучлар ҳам вужудга келади. Шу туфайли масалан, азот, водород, метан каби кутбсиз молекулалар ҳатто инерт газларнинг атомлари ҳам ўзаро тортишади. Бу кучларнинг табиатини 1930 йилда инглиз олими Ф. Лондон аниқлади. Унинг фикрича, молекулани атомлардаги электрон булутлар зичлигининг флуктуацияси туфайли бир лаҳзада ўзининг катталиқ ва ўйналишини ўзгартириб турадиган микродиполь деб тасаввур қилиш мумкин. Бир молекулада вужудга келган микродиполь кўшни молекула микродиполи билан ўзаро тортишиши мумкин. Шунинг учун заррачалар ўзаро яқинлашганда бир-бири билан тортишади.

Дисперсион ўзаро таъсир энергиясини ҳисоблаш учун қуйидаги тақрибий формула таклиф қилинган:

$$U_{\text{дис}} = -\frac{3\alpha^2 h \cdot \gamma_0}{4r^6} = -\frac{C}{r^6} \quad (\text{III.11})$$

Бу ерда h — Планк доимийси, γ_0 — «нолинчи» энергияга мувофиқ келадиган тебраниш частотаси, α — кутбланувчанлик. Агар $h\gamma_0 = J$ эканлигини назарга олсак (бу ерда J — молекуланинг ионланиш потенциали):

$$U_{\text{дис}} = -\frac{3\alpha^2 J}{4r^6} = -\frac{C}{r^6} \quad (\text{VII.11a})$$

Дисперсион кучлар аддитивлик хоссага эга. Масалан, адсорбент ва адсорбтив молекулаларида пайдо бўлган дисперсион кучлар ўзаро жамланиб адсорбент ва адсорбтив молекулаларининг бир-бирига кўпроқ тортилишини таъминлайди. Дисперсион кучлар аддитивлигини эътиборга олиб, адсорбентда x масофа узокда бўлган газ молекулаларининг потенциал энергиясини ҳисоблаш учун қуйидаги формула чиқарилган:

$$U_r = -\frac{\pi \cdot N_A \cdot A_1}{6V_m \cdot x^3} \quad (\text{VII.12})$$

бу ерда U_r — потенциал энергия, N_A — Авогадро сони, V_m — адсорбентнинг моляр ҳажми, A_1 — константа (у адсорбтив ва адсорбент молекулалараро дастлабки ўзаро таъсирни ифодалайди). Полимолекуляр адсорбцион кават ҳосил бўлишини талкин қилишда, U_r эътиборга олинади.

Агар ориентацион, индукцион ва дисперсион кучлар учун таклиф қилинган ифодаларни бир-бирига қўшсак, икки молекула орасидаги тортишиш кучлар энергияси U учун қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$U = -\frac{2\mu^4 N}{3RT r^6} - \frac{2\mu^2 \alpha}{r^6} - \frac{3\alpha^2 I}{4r^6} = -\frac{D}{r^6} \quad (\text{VII.13})$$

ёки $U = -\frac{A}{r^6} - \frac{B}{r^6} - \frac{C}{r^6} = -\frac{D}{r^6}$ бу ерда $D = A + B + C$. Моле-

кулалараро кучлар физик ва коллоид химияда катта аҳамиятга эга, чунки моддаларнинг физик хоссалари (суюқланиш температураси, катталиги, иссиқдан кенгайиш коэффициенти, мустаҳкамлиги ва ҳоказо) молекулалараро кучларга боғлиқ.

Молекулалараро кучлар факат тортишиш кучлари эканлигини алоҳида таъкидлаб ўтамиз. Улар химиявий таъсир кучларидан принципиал фарк қилади (химиявий кучларда тортишиш ва итарилиш мавжуд). Молекулалараро таъсир энергияси кичиклиги (0,4—4,2) кЖ/моль) билан ҳам химиявий боғланиш энергияси (80—1500 кЖ/моль) дан кескин фарк қилади. Молекулалар орасида ўзаро итарилиш кучлари ҳам мавжуд. Уларнинг энергияси $\frac{1}{r^{12}}$ га пропорционал равишда ўзагаради.

7-§. ЎЗАРО МАЪЛУМ МАСОФАДА ТУРГАН ИККИ ЗАРРАЧАНИНГ БИР-БИРИГА ТОРТИЛИШИ

Агар молекулалараро кучларни F_m билан белгиласак, $U = -D/r^6$ тенгламани дифференциаллаб ва D ни a билан алмаштириб, F_m учун қуйидаги ифодани ҳосил қиламиз:

$$F_m = -\frac{\partial U}{\partial r} = -6a \cdot r^{-7} \quad (\text{VII.14})$$

(VII.13) тенгламадаги минус ишора молекулалар ўзаро тортилганида энергия камайишини ифодалайди. Тенглама (VII.14) даги минус ишораси эса масофа r камайганида заррачалар орасидаги тортилиш кучи ортишини кўрсатади. Бу тенгламадаги константа a ўзаро тортилаётган молекулаларнинг табиати қандай эканлигига боғлиқ ҳолда кенг чегарада ўзагаради. (VII.13) ва (VII.14) тенгламалар ўзаро тортишувчи молекулалар орасидаги масофа ўша молекулаларнинг радиусларига нисбатан кўп марта катта бўлган (масалан, газлардаги каби) ҳоллардагина қўлланила олади. Бу ҳолда системадаги барча жуфт молекулаларнинг ўзаро тортилиш энергияларини жамлаб, ҳамма молекулаларнинг тулиқ энергиясини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Ундан ташқари, Ван-ден-Ваальс тенгламаси $(P + a/V^2)(V - b) = RT$ даги тузатма қийматидан фойдаланиб ҳам константа a ни аниқлаш мумкин.

Ўзаро l масофадаги икки заррачанинг бир-бири билан тортилиш энергиясини ҳисоблашда ҳам юқорида келтирилган мулоҳазалар қўлланилади. Бу борада болгар олими Шелудко қуйидаги формулани келтириб чиқаришга муваффақ бўлди:

$$U = -\frac{\pi}{12} \cdot \frac{q^2 a}{l^2} \quad (\text{VII.15})$$

$$F_m = -\frac{\partial u}{\partial l} = -\frac{\pi q^2 \cdot a}{6l^3} = -\frac{A}{6\pi \cdot l^3} \quad (\text{VII.16})$$

бу ерда q — ҳажм бирлигидаги заррачалар сони, A — Гамакер константаси:

$$A = \pi^2 q^2 a \quad (\text{VII.17})$$

Минус ишора билан олинган F_m нинг қиймати Б. В. Дерягин таклиф қилган кенгайтирувчи p ифодасига молекулалараро тортилишни ҳисобга олувчи ҳад сифатида киритилган, Б. В. Дерягин ва И. И. Абрикосова F_m нинг қийматини аниқлашга муваффақ бўлдилар. Улар топган қийматлар тўғри эканлигини инглиз олими Китченер, голланд олимлари Спарнет, Овербек ва бошқалар тасдиқладилар.

Лекин (VII.16) формула заррачалар орасидаги масофа 20 нм гача бўлган ҳоллардагина тўғри келади. Шунга кўра рус олими Е. М. Лившин янги назария таклиф қилди. Унинг назариясига мувофиқ ҳар қандай муҳитда фақат вақт ва фазо бўйлаб флукутаци-яланиб турадиган электромагнит майдон мавжуддир. Бу майдон тўлқинлари фазода тарқалиб, қўшни jismlарга ўтади ва уларнинг молекулалари билан ўзаро таъсирлашади. Ана шу ўзаро таъсир натижасида икки қўшни модда орасида ўзаро тортилиш юзга чиқади; ҳатто бу икки модда бир-биридан у қадар катта бўлмаган бўшлиқ билан ажралган бўлса-да, тортилиш кучлари пайдо бўлаверади. 30 нм дан кам масофа билан ажралган икки қўшни модда учун тортилиш кучи қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$F_m = -\frac{B}{l^7} \quad (\text{VII.18})$$

бу ерда B — модданинг фақат диэлектрик коэффициентига боғлиқ бўлган константа.

Коллоид химияда текшириладиган объектлар бир-биридан суюқлик қавати билан ажралган сиртлар бўлганлиги учун (VII.16) ва (VII.18) тенгламалардан коллоид химия мақсадлари учун тўлиқ фойдаланиш мумкин: бу ҳолда фақат A ва B константаларнинг қийматлари моддаларнинг ҳамда шу моддалар орасидаги суюқликнинг табиатига боғлиқ эканлигини назарда тутиш керак бўлади. Шу сабабдан кенгайтирувчи P кучининг молекулалараро тортилишни ҳисобга олувчи ҳади баъзан мусбат, баъзан манфий қийматга эга бўлиши мумкин.

8-§. КОАГУЛЯЦИЯ ТЕЗЛИГИ

Коагуляция процесси, худди химиявий реакциялар каби, маълум вақт ичида содир бўлади; шунинг учун у кинетик характерга эга.

Коагуляция тезлиги коллоид система заррачаларининг броун ҳаракатига, уларнинг ўзаро таъсирига (бошқача айтганда заррачаларнинг ўзаро тортишиш сфераси радиуси катталигига ва диффузия коэффициенти D га) ва системадаги заррачаларнинг дастлабки концентрацияси n_0 га боғлиқ.

Коагуляция содир бўлишининг назарий жиҳатдан энг содда жараёнини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин: агар иккита заррача бир-бири билан бир марта тўқнашгандаёқ ўзаро бирикиб, йирикроқ заррача ҳосил қилса бундай коагуляция *тез коагуляция* дейилади ва унинг тезлиги коллоид заррачаларнинг броун ҳаракати интенсивлигига боғлиқ бўлади, лекин қўшиладиган коагуляцияловчи электролит концентрациясига боғлиқ эмас. Агар коагуляция тезлиги коагуляцияловчи электролит концентрациясига боғлиқ бўлса, бундай коагуляция — *суст коагуляция* дейилади. Тез коагуляция назарияси 1916 йилда М. Смолуховский томонидан яратилган.

Смолуховский назариясига мувофиқ, коллоид заррачалар ўртасида ўзаро итарилиш кучи борлигидан бу заррачалар бир-бири билан бирика олмайди. Лекин улар бир-бирига жуда яқинлашган пайтда бу заррачалар ўзаро тортишади. Электролит қўшилмаган золда коллоид заррачалар бир-биридан хийла узок турганлиги сабабли, коллоид эритма барқарор бўлади.

Коллоид эритмага электролит қўшилганидан кейин заррачалар бир-бирига яқинлашиб, ўзаро тортиша бошлайди; бунинг натижасида коллоид суст коагуляцияланади. Электролитдан яна қўшилса, коагуляция тезлашиб кетади-да, заррачалар бир-бири билан бирлаша бошлайди.

Энди Смолуховскийнинг тез борадиган коагуляция кинетикаси ҳақидаги математик назариясини кўриб чиқамиз. Коллоид эритманинг барча заррачалари бир хил радиусли шарлардан иборат ва бу заррачалар броун ҳаракати таъсири остида бир-бири билан тўқнашиб коагуляцияланади, деб фарз қилайлик. Коагуляция процессини бимолекуляр реакция деб қараймиз: $A + B = AB$ (бу ерда A ва B тамонила бир хил заррачалар).

Бимолекуляр реакция тезлиги қуйидаги конунга бўлсунади:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2 \quad (\text{VII.19})$$

бу ерда a — дастлаб олинган заррачалар сони, x — коагуляцияланган заррачалар сони, t — вақт, k — реакциянинг тезлик константаси.

Агар формуладаги a ўрнига n_0 ни (дастлаб коллоид эритмада бўлган заррачалар сонини) қўйсак:

$$\frac{dx}{(n_0 - x)^2} = kdt$$

ифода ҳосил бўлади. Бу ифодадаги n_0 — x ўрнига n_i ни қўямиз (n_i — коллоид заррачаларнинг i вақт ўтганидан кейинги сони) ва $-dx = -dn_0$ эканлигидан фойдаланиб, юқоридаги ифодани интеграллаймиз:

$$-\int_{n_0}^{n_i} \frac{dn_i}{n^2} = \int_0^t k dt$$

$$\text{бундан } \frac{1}{n_i} - \frac{1}{n_0} = kt \text{ ёки } n_i = \frac{n_0}{1 + n_0 kt} \quad (\text{VII.20})$$

бу ерда k — «қўшалок» заррачаларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллигига пропорционал катталиқ (тезлик константаси); k ни топиш учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз:

$$k = 4\pi D l$$

бу ерда D — диффузия константаси, l — заррачалар ўртасида тортишиш кучлари таъсир этадиган масофа.

Агар барча заррачалар ярим коагуляцияланиб бўлган вақтни τ харфи билан белгиласак, у ҳолда $n_i = \frac{n_0}{2}$ бўлади; бундан

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1 + n_0 k \tau} \text{ ёки } k = \frac{1}{n_0 \tau}; \quad \tau = \frac{1}{k \cdot n_0} \quad (\text{VII.21})$$

Бу қийматни n_i формулага қўйсак:

$$n_i = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\tau}} \text{ ёки } \sum n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\tau}} \quad (\text{VII.22})$$

Албатта коагуляция вақтида «қўшалок» заррача яна битта заррачани қўшиб олиб уч қават заррача, бошқа «қўшалок» заррача билан қўшилиб «тўрт қават» заррача ҳосил қилиши мумкин. Коагуляция давомида заррачаларнинг умумий сони $\sum n$ тезда камаяди. t вақт ўтганидан кейин барча тартибдаги заррачаларнинг умумий сони:

$$\sum n = n_0 \frac{1}{1 + 4\pi D l n_0 t} \quad (\text{VII.23})$$

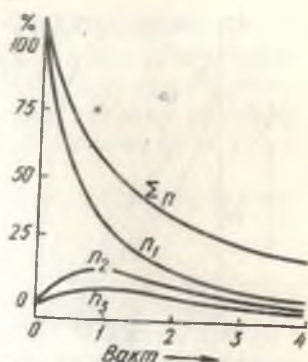
44- расмда $\sum n$ нинг ўзгариши $\sum n$ чизиғи билан, «якка» заррачаларнинг камайиши n_1 чизиғи билан, «қўшалок» заррачалар сонининг камайиши n_2 чизиғи билан, «уч қават» заррачалар сонининг камайиши эса n_3 чизиғи билан кўрсатилган. Расмда n_3 чизиғи аввал кўтарилади, сўнгра пасаяди, яъни «қўшалок» заррачалар сони аввал максимумга етиб, сўнгра камаяди, чунки «уч қават», «тўрт қават» ва ҳоказо заррачалар ҳосил бўла бошлайди. М. Смолуховский i тартибдаги заррачаларнинг t вақт ўтганидан кейинги сонини қуйидаги формула билан ҳисоблаш мумкинлигини кўрсатди:

$$n_i = \frac{n_0 \left(\frac{t}{\tau} \right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau} \right)^{i+1}} \quad (\text{VII.24})$$

Шундай килиб, «якка», «қўшалок», «уч қават» заррачалар сонининг коагуляция жараёни мобайнида ўзгариш динамикаси куйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$n_1 = \frac{n_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^2};$$

$$n_2 = \frac{n_0 \frac{t}{\tau}}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^3}; \quad n_3 = \frac{n_0 \left(\frac{t}{\tau}\right)^2}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^4} \quad (\text{VII.25})$$



44-расм. Коагуляция вақтида коллоид заррачалар сонининг ўзгариш диаграммаси.

ва ҳоказо.

44-расмдан кўрамизки, n_2 , n_3 заррачалар сонининг t билан ўзгариш диаграммаси максимумга эга, лекин «якка» заррачалар ва энг «йирик» заррачалар диаграммасида максимум учрамайди. Бундан ташқари, «якка» заррачаларнинг сони барча заррачаларнинг йиғиндиси Σn га қараганда тезроқ камаяди, заррача йириклашган сари унинг диаграммасида максимум пасая боради. Смолуховский назарияси тажрибада (заррачалар сонини ультрамикроскопда санаш орқали) бир неча марта текшириб кўрилди ва унинг тўғри эканлиги тасдиқланди.

Суст коагуляция. М. Смолуховский фикрича, заррачалар орасида содир бўладиган тўқнашувларнинг етарли даражада самарадор эмаслигидан (яъни энергетик ғовни енгаолмаганидан) суст коагуляция келиб чиқиши керак. Шунинг учун Смолуховский «тез коагуляция учун яратилган назарияни суст коагуляцияга ҳам қўллаш мумкин, бироқ бу ҳолда эффектив тўқнашувлар ҳиссасини ҳисобга оладиган коэффициент α ни киритиш керак», деган фикрни майдонга ташлади. У ҳолда суст коагуляция учун тезлик константаси:

$$k = 4\pi D \alpha \quad (\text{VII.26})$$

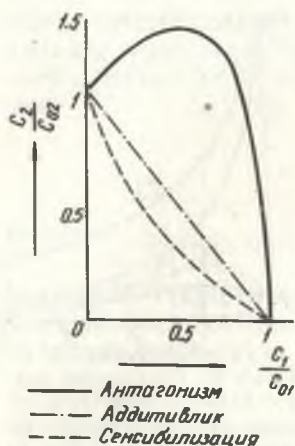
тенглама билан ифодаланади; бошқа формулаларга ҳам α коэффициент киритилган ҳолда улар ўз шаклини саклаб қолади. Смолуховскийнинг суст коагуляция ҳақидаги фикрлари тасдиқланмади.

Суст коагуляция кинетикаси ҳақидаги мукаммал назария 1934 йилда рус олими Н. А. Фукс томонидан яратилди. Бу масалани биз кейинроқ кўриб чиқамиз.

9-§. ЭЛЕКТРОЛИТЛАР АРАЛАШМАЛАРИ ТАЪСИРИДА БЎЛАДИГАН КОАГУЛЯЦИЯ

Коллоид эритмаларга электролитлар аралашмаси қўшилганда уч хол бўлиши мумкин:

1. Бир электролитнинг коагуляциялаш қобилияти иккинчи электролитникига қўшилади. Бу ҳодиса электролит таъсирининг



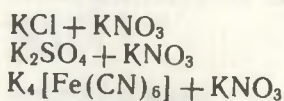
45-р а с м. Электролитлар аралашмаси таъсири остида бўладиган коагуляция.

аддитивлиги дейилади. Масалан, бир золни коагуляциялаш учун биринчи электролитдан $\frac{C_{01}}{2}$ миллимоль/л, иккинчи электролитдан $\frac{C_{02}}{2}$ миллимоль/л керак бўлса, бу иккала электролит аралашмасидан $\left(\frac{C_{01}}{2} + \frac{C_{02}}{2}\right) \frac{\text{миллимоль}}{\text{л}}$ керак бўлади.

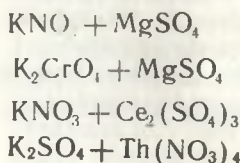
2. Бир электролитга иккинчи электролит қўшилганда биринчи электролитнинг коагуляцион таъсири кучаяди. Бу ҳодиса *сенсибилизация* дейилади. Бунда золга биринчи электролитдан $\frac{C_{01}}{2}$ ммоль/л қўшилган бўлса, коагуляцияни вужудга келтириш учун иккинчи электролитдан $\frac{C_{02}}{2}$ ммоль/л эмас, масалан,

$\frac{C_{02}}{3} \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ қўшиш керак бўлади.

3. Бир электролитнинг коагуляциялаш таъсири бошқа электролит қўшилганида камаяди. Бу ҳодиса *антагонизм* деб аталади. Электролитлар аралашмаси таъсирида коагуляция вужудга келиши 45-расмда кўрсатилган (расмдаги C_{01} аралашмадаги биринчи электролитнинг, C_{02} иккинчи электролитнинг концентрацияси). Л. К. Лепинь ва А. В. Бромберг AgJ гидрозолнинг электролитлар аралашмаси таъсирида коагуляцияланишини текшириб



аралашмалар таъсиридан *аддитивлик*,



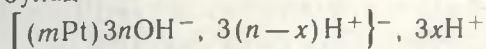
аралашмалар таъсиридан *антагонизм* содир бўлишини топдилар.

Ю. М. Глазман HgS гидрозолнинг электролитлар аралашмаси таъсиридан коагуляцияланишини текшириб, $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2$ аралашма таъсиридан *сенсибилизация* (ёки синергизм), $\text{LiCl} + \text{CoCl}_2$ аралашма таъсиридан *антагонизм*, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SrCl}_2$ аралашма таъсиридан эса *аддитивлик* бўлишини кузатди. Золлар коагуляцияланганида, қўпинча, сенсибилизация ва антагонизм ходисалари содир бўлади. Аддитивлик ходисаси кам учрайди.

10- §. КОЛЛОИДЛАРНИНГ ҚАЙТА ЗАРЯДЛАНИШИ

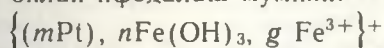
Коллоид эритмаларнинг электролитлар таъсиридан коагуляция-ланишини ўрганиш натижасида коллоидларнинг қайта зарядланиши деб аталган ҳодиса аниқланди. Биз бу ҳодисани платина золининг темир (III) - хлорид таъсиридан коагуляцияланиши мисолида кўриб чиқамиз.

Платина гидрозоли манфий зарядли; унинг тузилишини қуйидаги-ча тасвирласа бўлади:



Ана шу золга темир (III) - хлорид эритмасидан қўшиб борамиз. Агар қўшилган электролитнинг концентрацияси 0,0833 ммоль/л дан кам бўлса, золда коагуляция бўлмайди, у манфий зарядлигича қолади. Агар қўшилган электролитнинг концентрацияси 0,0833 ммоль/ л дан ортик (масалан, 0,2222 ммоль/ л) бўлса, платина золи батамом коагуляцияланади.

Агар қўшилган электролитнинг концентрацияси янада катта масалан, 0,3333 ммоль/л ёки 6,667 ммоль/л бўлса, золда коагуляция тамомла содир бўлмайди. Бунда золь мусбат зарядли бўлиб қолади, чунки коагуляция чегарасидан ортик миқдорда қўшилган мусбат зарядли Fe^{3+} ионлари коллоид заррача сиртига адсорбиланиб олади. Темир ионлари уч валентли бўлганлиги учун адсорбция жуда тез содир бўлади. Натижада платина золининг заррачалари мусбат зарядга эга бўлиб қолади. Энди золь заррачасининг тузилишини қуйидаги формула билан ифодалаш мумкин:



бу ерда m , n ва g маълум сонлар. Агар қўшилган $FeCl_3$ нинг концентрацияси 16,3300 ммоль/л га етса, золь яна коагуляцияланади ва электр майдонининг ҳеч қайси қутбига томон ҳаракат қилмайди; энди коагуляция манфий зарядли Cl^{-} ионлар таъсиридан вужудга келади (16- жадвал).

16-ж а д в а л

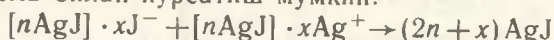
Платина золининг темир (III)-хлорид таъсирида коагуляцияланиши

$FeCl_3$ нинг концентрацияси ммоль/л ҳисобида	Коагуляциянинг содир булиш-булмаслиги	Электрофорез вақтида золнинг ҳаракати
0,0208	Содир бўлмайди	Анодга томон
0,0557	Содир бўлмайди	Анодга томон
0,0883	Тўла содир бўлади	Ҳаракат кузатилмайди
0,2222	Тўла содир бўлади	Ҳаракат кузатилмайди
0,3333	Содир бўлмайди	Катодга томон
6,6670	Содир бўлмайди	Катодга томон
16,3300	Тўла содир бўлади	Ҳаракат кузатилмайди

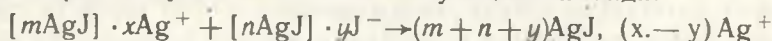
Золга қўшиладиган электролит концентрацияси ошириб борилганда коагуляция содир бўлиши билан булмаслигининг алмашилини келиши *коагуляция зоналари*, бошқача айтганда, *ноҳўғри қаторлар* деб аталади.

Коллоидларнинг коллоидлар таъсиридан коагуляцияланиши. Коллоид эритманинг карама-карши зарядли бошқа коллоид билан ҳам коагуляцияланиши юкорида айтиб ўтилди. Коллоидларнинг коллоидлар билан коагуляцияланиши (ўзаро коагуляция) уларнинг зарядига ва концентрациясига боғлиқ бўлади.

Масалан, AgJ нинг мусбат ва манфий золлари ўртасида (улар эквивалент микдорда олинганда) бўладиган ўзаро коагуляцияни қуйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



Агар мусбат зарядли золдан ортик микдорда қўшилган бўлса, золь мусбат зарядли бўлиб қолади ва коагуляцияланмайди:



Биллитер As_2S_3 золи билан $\text{Fe}(\text{OH})_3$ золининг ўзаро коагуляциясини текшириб, уларнинг зарядини электрофорез ёрдами билан аниқлади. 17- жадвалда бу текшириш натижалари кўрсатилган.

17-жадвал

As_2S_3 ва $\text{Fe}(\text{OH})_3$ золларининг ўзаро коагуляцияси

10 мл аралашмадаги модда миқдори (мг ҳисобида)		Натижа	Золнинг электрофорездаги ҳаракати
Fe_2O_3	As_2S_3		
0,61	20,30	Лойқаланади	Анодга томон
6,08	16,60	Тез чўқади	Анодга томон
9,12	14,50	Тўлиқ чўқади	Ҳаракат кузатилмайди
15,30	10,40	Тез чўқади	Катодга томон
24,30	4,14	Бир оз вақтдан кейин лойқаланади	Катодга томон
27,40	2,07	Ўзгариш кузатилмайди	Катодга томон

Коллоидларнинг қиздириш таъсиридан коагуляцияланиши. Коллоид эритмалар қиздирилса, баъзан тез коагуляцияланади, баъзан қиздириш кам таъсир этади. Умуман, коллоидлар қайнатилганида коагуляция тезлашади. Бунинг сабаби шундаки, эритма қайнатилганда золнинг заряди камаяди, эритмада заррача ва ионлар ўртасидаги мувозанат бузилади; эритма қиздирилганда коллоид заррачалар ионларни ёмон адсорбилайди, натижада уларнинг заряди камаяди ва бундай заррачалар бир-бири билан учрашиб, золь коагуляцияланади.

11- §. ЗОЛНИНГ КОАГУЛЯЦИЯ ЧЕГАРАСИНИ АНИҚЛАШ

Коллоид эритманинг лойқаланиши кейинчалик чўкмага тушиши ва золь рангининг ўзгариши коагуляция содир бўлганлигининг белгилари ҳисобланади. Айни золни коагуляцияга учратиш учун керак бўладиган электролитнинг минимал микдори айни золнинг

коагуляция чегараси деб аталади. Уни аниқлаш учун пробиркаларга қўйилган золь турли концентрациядаги электролит эритмаларидан барабар ҳажмда кетма-кет қўшиб борилади. Қўшиш тартиби куйидагича.

Аввал пробиркаларга сув солиб, унинг ҳажми бир пробиркадан иккинчи пробиркага ўтганда ошириб борилади. Сўнгра пробиркалардаги суюқликларнинг ҳажми бир хил бўладиган қилиб электролит эритмаси қўшилади. Шундан кейин бирида лойқаланиш борлиги сезиладиган, иккинчисида лойқаланиш сезилмайдиган икки қўшни пробиркани олиб, қуйидагича мулоҳаза юритилади. Фараз қилайлик, электролитнинг дастлабки концентрацияси C , унинг коагуляцияни пайдо қилган ҳажми v бўлсин. Унда айни ҳажмдаги электролитнинг миллимоллар сони $\frac{C \cdot v \cdot 1000}{1000} = C \cdot v$ га тенг бўлади. Коагуляция

чегараси одатда 1 литр золь учун ҳисобланади. Агар тажриба учун W мл золь олинган бўлса, зольнинг коагулланиш чегараси

$\gamma = \frac{C \cdot v \cdot 1000}{W}$ формула билан ҳисоблаб топилади. Одатда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$\gamma = \frac{N v_{эл} \cdot 1000}{v_{эл} + W}$$

Бу ерда N — электролитнинг $\frac{г \cdot экв}{л}$ лар билан ифодаланган концентрацияси, $v_{эл}$ — электролит эритмасининг ҳажми, W — зольнинг литрлар билан ифодаланган ҳажми. γ — электролитнинг коагуляциялаш «чегараси».

Б. В. Дерягин зольнинг коагулланиш чегараси билан коагулловчи ионнинг валентлиги (Z) орасида қуйидаги боғланиш борлигини топди: $\gamma = \frac{A e^2 T^5}{Z^6}$; бунда A — умумий константа, e — диэлектрик константа, T — абсолют температура.

Мисол. Манфий зарядланган As_2S_3 золига 0,0025н $BaCl_2$ эритмаси таъсир эттириб коагуляцияга учратилганда 10 мл - золь + 2,5 мл электролит эритмаси солинган пробиркада коагуляция сезилмади, лекин унинг ёнидаги (10 мл золь + 3 мл электролит эритмаси + 2 мл сув) пробиркада лойқаланиш кузатилди. Шунга асосланиб As_2S_3 золининг коагуляцияланиш чегараси γ топилсин.

Е ч и ш. $\gamma = \frac{C \cdot v \cdot 1000}{W}$ формуладан фойдаланамиз:

$$\gamma = \frac{0,0025 \cdot 2,75 \cdot 1000}{10} = 0,7 \text{ ммоль/л ёки } 7 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

12- §. КОАГУЛЯЦИЯГА ОИД ЭНГ МУҲИМ ҚОИДАЛАР

«Коагуляция қоидалари» дейиладиган қонуниятлар қуйидагилардан иборат:

1. Золга маълум микдор электролит қўшилганида коллоид системалар коагуляцияланади.

2. Ҳар қайси коллоид эритма «коагуляция чегараси» деб аталадиган микдордаги электролит таъсиридан коагуляцияга учрайди.

3. Коагуляция коллоид системанинг «изоэлектрик ҳолатига» яқин шартдан бошлаб содир бўлади.

4. Коллоид заррача ишорасига қарама-қарши зарядли ион коагуляцияни пайдо қилувчи ион ҳисобланади.

5. Ионларнинг валентлиги ортиши билан коагуллаш таъсири кучаяди. Бу муносабат Шульце-Гарди қондасига бўйсунди. Агар бир валентли ионнинг коагуляциялаш чегара концентрациясини бир деб ($C_{эл}^+ = 1$) қабул қилсак, As_2S_3 золи учун Шульце-Гарди қондаси қуйидаги нисбат шаклида ёзилади:

$$C_{эл}^+ : C_{эл}^{2+} : C_{эл}^{3+} = 1 : \frac{1}{70} : \frac{1}{500}$$

бу ерда $C_{эл}^+$, $C_{эл}^{2+}$ ва $C_{эл}^{3+}$ электролит эритмасидаги бир, икки ва уч валентли ионларнинг золини коагуляциялаш чегарасига мувофиқ келадиган концентрациялари. Ионнинг валентлиги ошганида унинг золи коагуляциялаш таъсирининг кучайишини юқори валентли ионлар таъсирида коллоид заррачалардаги қўш электр қаватнинг сиқилиш эффекти ортиши билан изохлаш мумкин.

18- жадвалда турли электролит эритмалари таъсиридан As_2S_3 золининг турли коагуляция чегараси қийматлари Фрейндлих иши асосида келтирилган.

18- ж а д в а л

As_2S_3 золининг коагуляцияланиш чегаралари

Электролит	γ (ммоль/л)	Электролит	γ (ммоль/л)
CH_3COOK	110,0	$BaCl_2$	0,69
$LiCl$	58,0	$ZnCl_2$	0,68
$NaCl$	51,0	$CaCl_2$	0,65
KNO_3	50,0	$UO_2(NO_3)_2$	0,64
KCl	49,5	$SrCl_2$	0,68
HCl	31,0	$Al(NO_3)_3$	0,095
$MgSO_4$	0,81	$AlCl_3$	0,093
$MgCl_2$	0,71	$Ce(NO_3)_3$	0,080

13- §. ДЕРЯГИН — ЛАНДАУ — ФЕРВЕЙ — ОВЕРБЕК (ДЛФО) НАЗАРИЯСИ

Электролитлар таъсиридан содир бўладиган коагуляция ҳақида илгари яратилган турли-туман назариялар — Дюкло назарияси (фазалар чегарасида химиявий реакция содир бўлиб, сиртдаги заряд нейтралланиди), Фрейндлик назарияси, Мюллер, Рабинович ва Каргинларнинг электростатик назариялари эндиликда фақат тарихий аҳамиятга эга бўлиб қолди. Ҳозирги пайтда электролитлар таъсирида содир бўладиган коагуляция статистик физика, эритмалар назариялари ва молекулалараро кучларга асосланган физик назария асосида талкин қилинади.

Бу соҳада дастлабки микдорий ҳисоблашлар 1941 йилда Дерягин ва Ландау томонидан бажарилди. Худди шу каби ҳисоблашларни бир вақтнинг ўзида Голландия олимлари Фервей ва Овербек ҳам бажардилар. Ана шу тўрт олим фамилияларининг биринчи ҳарфлари билан коагуляциянинг физик назарияси *ДЛФО* (*DLVO*) *назарияси* деган ном берилди. Бу назариянинг дастлабки вариантыга мувофик коагуляциянинг содир бўлиши икки кучга боғлиқ: бири Ван-дер-Ваальс (тортишиш) кучлари бўлса, иккинчиси заррачалар орасидаги ўзаро электростатик итарилиш кучларидир; бу икки куч икки коллоид заррача орасидаги юпка суюқлик каватида биргалашиб таъсир этиб, «кенгайтирувчини» вужудга келтиради. Агар уларнинг таъсирлашуви натижасида мусбат кенгайтирувчи P пайдо бўлса, бу босим заррачаларнинг бир-бири билан бирлашиб кетишига йўл қўймайди, бинобарин коагуляция содир бўлмайди. Агар манфий кенгайтирувчи P пайдо бўлса, заррачалар орасидаги суюқлик кавати торайиб, заррачалар бир-бири билан бирлашиб кетади; бинобарин коагуляция содир бўлади. ДЛФО назариясига мувофик Шульце-Гарди қондаси қуйидаги нисбат қўринишини олади:

$$C_{\text{эл}}^+ : C_{\text{эл}}^{2+} : C_{\text{эл}}^{3+} = 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} \text{ ёки } C_{\text{эл}}^+ : C_{\text{эл}}^{2+} : C_{\text{эл}}^{3+} = 729 : 11 : 1$$

($\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ ҳисобида). Бу нисбат тажрибада топилган нисбатга яқин келади.

Электролитлар таъсиридан содир бўладиган коагуляцияни қўздан кечирар эканмиз, бу ерда икки чекка ҳолат мавжудлигини назарда тутишимиз керак; булардан биринчиси *нейтрализацион коагуляция* бўлиб, бунда коагуляция коллоид заррачаларнинг зарядсизланиши ва ϕ = потенциалнинг камайиши натижасида содир бўлади; иккинчиси — *концентрацион коагуляция*, бунда коагуляция диффузион қўш каватнинг торайиши натижасида содир бўлади. Нейтрализацион коагуляцияда қўшилган электролит заррача зарядини нейтраллаб заррачани қайта зарядлай олганида кузатилади. Концентрацион коагуляция юқори концентрациядаги электролит қўшиш натижасида содир бўлади.

Бунда қўш электр каватининг диффузион кисми кичиклашади.

14-§. ЗАРРАЧАЛАРНИНГ СОЛЬВАТЛАНИШИ ВА КОЛЛОИД СИСТЕМА БАРҚАРОРЛИГИНИНГ СТРУКТУРА-МЕХАНИК ҲАМДА ЭНТРОПИЯ ФАКТОРЛАРИ

Биз юқорида ионли стабилизатор таъсиридаги коллоид системаларнинг барқарор бўлиш ва коагуляцияланиш сабаблари молекулалараро тортилиш кучлари ҳамда электростатик ўзаро итарилиш кучлари эканлигини айтиб ўтдик. Лекин коллоид заррача барқарор бўлишининг бошқа сабаблари ҳам бор. Масалан, коллоид заррача сиртида дисперсион муҳит молекулалари сольват қават ҳосил қилганида ҳам золь барқарорланади. Ана шундай сольват қобиклар коллоид заррачаларнинг бир-бирига ёпишиб кетишига йўл қўймайди, чунки П. А. Ребиндер таълимотига кўра, бирор заррачанинг заррачалар орасидаги «тиркишдан» суриб чиқарилишига сольват қаватлар қаршилик кўрсатади; бунда сольват қават билан дисперсион муҳит орасидаги чегарада сирт таранглик йўқлигини ҳам эътиборга олиш керак. Б. В. Дерягин фикрича, сольват қаватга эга бўлган икки заррачанинг ўзаро бирлашиб кетмаслигининг асосий сабаби кенгайтирувчи Р нинг ҳосил бўлишидир, бундай босим сольват қаватнинг тузилиши дисперсион муҳитнинг тузилишидан фарқ қилиши туфайли пайдо бўлади.

Сольват қаватга эга бўлган заррачалар бир-бири билан бирлашиб кетиши учун аввал сольват қават йўқотилиши керак: бунинг учун маълум миқдор энергия (десорбция энергияси) сарфланиши лозим. Пухта сольват қават ҳосил бўлиши учун коллоид заррача сиртида дисперсион муҳит моддаси билан химиявий ёки водород боғланиш ҳосил қилишга қобилиятли таркибий қисмлар бўлиши керак.

Сольватланиш туфайли барқарор бўладиган системаларга SiO_2 нинг, шунингдек баъзи кўп валентли металллар гидроксидларининг гидрозоллари мисол бўла олади. Дарҳақиқат, бу системалар лиофоб коллоидларнинг коагуляцияланиш қонуниятларига бўйсунмайди, улар ҳатто ионли стабилизатор иштирокисиз ҳосил бўла олади. Шу жиҳатдан бундай гидрозолларни лиофил коллоидлар жумласига киритиш ҳам мумкин. Шунга ўхшаш ҳол сирт-актив моддаларнинг эритмаларида тайёрланган юқори дисперс системаларда ҳам учрайди. Г. И. Фукс кўрсатишича, бу системаларнинг барқарорлиги углеводород молекуласининг тузилишига, бу молекуланинг тузилиши билан дисперс фаза заррачасининг тузилиши орасида уйғунлик борлигига, шунингдек дисперсион муҳитнинг диэлектрик константасига ва унда қутбли (ёки дифиль) молекулалар моддалар бўлишига боғлиқ. Овербек бундай системаларда қўш электр қават ва электростатик ўзаро таъсир борлигини ҳам эътироф этади.

Юқорида келтирилган фактлар асосида, сольватланиш лиофоб, хусусан, гидрофоб коллоид системалар учун фақат айрим ҳоллардагина барқарорлик фактори (ёки электр кучлар таъсирига қўшимча фактор) бўла олади, деган хулоса чиқарамиз. Коллоид системаларнинг барқарорлигига бундан ташқари яна бирор сабабга кўра коллоид заррача сиртида вужудга келадиган структура — механик ғовнинг мустаҳкамлиги ҳам таъсир кўрсатади. П. А. Ребин-

дер фикрича, бу факторни термодинамик фактор деб бўлмайди, чунки агар структура механик ғов бўлиб турган парда йўқотилса, у ўз-ўзича қайта ҳосил бўлмайди. Ундан ташқари, бу парда билан атроф-муҳит орасида динамика мувозанат ҳам қарор топмайди.

П. А. Ребиндер таълимотига кўра, сирт-актив моддаларнинг икки ўлчамли структура ҳосил қилувчи тўйинган ва тўйинишга яқин адсорбцион қаватлари стабилловчи ҳоссаларга эга. Айниқса кучли даражада сольватланган пардасимон (икки ўлчамли) ивик-лиофеллардан иборат коллоид адсорбцион қаватлар ниҳоятда кучли стабилловчи таъсир кўрсатади. Агар шундай қават ҳосил қилувчи моддалар жумласига гидрозолаарда оксиллар, ишқорий совунлар, олеозолаарда смолалар, ўзгарувчан валентли металлларнинг совунлари ва липоидлар қиради.

Ниҳоят Симх, Эйрих, Фриш ва бошқа олимлар таклиф қилган «беқарорликнинг энтропия фактори» ҳақида тўхталиб ўтамиз. Бу олимларнинг фикрича, сирт-актив моддалар ва полимерларнинг етарли даражада узун ва майин молекулалари каттик жисм сиртида ўзининг айрим-айрим звенолари орқали адсорбилана олади. Шу билан бирга, адсорбиланган молекулалар ҳосил қилган занжирларнинг учлари ва ҳалқалари дисперсион муҳит ичида микроброун ҳаракат қилиб, системанинг барқарорлигини оширади: адсорбиланган «занжир» молекулаларнинг суюқлик ичида ҳаракат қилиб турган майин қисмлари бир-бирини «итаради», натижада системанинг энтропияси камайиб, унинг эркин энергияси ортади. Бундай таъсир туфайли коллоид заррачаларнинг алоҳида-алоҳида мавжуд бўлишига имконият туғилади, оқибатда коллоид эритманинг агрегатив барқарорлиги таъминланади.

15-§. КОАГУЛЯЦИЯНИНГ АҲАМИЯТИ

Коагуляция ҳодисалари табиатда ва турмушда кенг тарқалган. Қанд саноатида қанд лавлаги шарбатини (яъни диффузион шарбатни) тозалашда коллоидларнинг коагуляция процессида фойдаланилади. Диффузион шарбат таркибида шакар ва сувдан ташқари, кўпинча, шакармас моддалар ҳам учрайди; улар коллоид дисперс ҳолатда бўлади. Диффузион шарбатни шакармас моддалардан тозалаш мақсадида шарбатга 2—2,5 % кальций оксид қўшилади. Бунда баъзи шакармас моддалар коагуляцияга учрайди. Шарбат иккинчи марта сатурация процесси натижасида тозаланади. Сатурация жараёнининг моҳияти шундаки, шарбатга карбонат ангидрид юборилади. Бу вақтда кальций оксид билан CO_2 орасида реакция содир бўлиб, кальций карбонат чўка бошлайди. Бу модда ўзининг чўкиш жараёнида эрувчан шакармас ва рангдор моддаларни ўзига ютиб, шарбатни тозалайди. Коагуляциянинг қўлланилишига доир иккинчи мисол сифатида тупрок ҳосил бўлишини қараб чиқамиз. Тупрок жуда мураккаб коллоид система деб қаралади. Тупрок заррачаларининг катта-кичиклиги, уларнинг шакли, табиати тупрокнинг ютиш қобилиятига, бинобарин экин унумига катта таъсир кўрсатади.

Тупрок тоғ жинсларнинг нураши, ювилиши, гидролизланиши каби ходисалар натижасида ҳосил бўлади. Бундай жараёнлар оқибатида SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 каби сувда эримайдиган оксидлар (аникроғи уларнинг гидроксидлари) ва MO ҳамда M_2O (бу ерда M — металл) таркибли эрувчан оксидлар ҳосил бўлади. Тупрокдаги сувда эримайдиган таркибий қисмларнинг гидролизланиши ва улар орасида содир бўладиган узоқ муддат давом этадиган ўзаро коагуляция жараёнлари туфайли структураланган коагулянтлар, яъни ўз хоссалари билан коагелларга яқин геллар (ивик моддалар) ҳосил бўлади. Ана шундай коллоид химиявий процессларнинг турлича содир бўлиши сабабли хилма-хил тупроклар пайдо бўлади.

Коагуляциянинг аҳамиятига доир учинчи мисол сифатида дарё сувлари ўзанларининг куйилиши жойларида балчиклар ҳосил бўлишини кўрсатиш мумкин. Иккита дарё — Ок Нил ва Зангори Нил дарёларининг қўшилишидан пайдо бўлган Нил дарёсини қараб чиқайлик. Ок Нил Марказий Африканин балчикли ерларидан бошланиб, унинг сувида жуда кўп органик гумин моддалар бўлади; улар минераллардан келиб чиққан заррачаларни дарё тубига чўкиб кетишидан саклаб туради. Шу сабабдан Ок Нил суви анча лойка бўлади. Зангори Нил Эфиопия тоғларидан бошланади; тоғ жинслар ювилиши туфайли Зангори Нил сувига жуда кўп микдорда минерал тузлар ўтиб, бу тузлар коагуляцияга сабаб бўлади, натижада гидрофоб минераллар заррачалари чўкиб кетади. Бу эса Зангори Нил сувига тиниклик беради. Лекин Зангори Нил Ок Нил билан учрашганида ундаги тузларнинг концентрацияси Ок Нилни тинитиш учун етишмайди. Шунинг учун Нил дарёсининг суви лойқалигича қолади. Ўрта денгизга етганда Нил сувида денгизнинг шўр суви таъсиридан коагуляция содир бўлади. Натижада экин учун жуда зарурий серунум тупрок ҳосил бўлади. Катта дарёларнинг (Нил, Ефрат, Тигр, Волга, Днепр, Амударё, Дунай ва бошқа дарёларнинг) куйилиши жойларида ана шундай унумдор тупрокларнинг ҳосил бўлганлиги фикримизнинг далилидир.

Ичиладиган сувни тозалаш учун ҳам коллоидларнинг ўзаро коагуляцияланиш ходисасидан фойдаланилади. Сувдаги органик моддалар, одатда манфий зарядли бўлади. Сувга хлор қўшилиб сувдаги бактериялар йўқотилганидан кейин, сувга оз микдорда темир сульфат ёки алюминий сульфат қўшилади. Ҳосил бўлган гидроксидларнинг мусбат зарядли коллоидлари сувдаги органик моддаларнинг манфий зарядли коллоидларини коагуляциялайди. Натижада ҳосил бўлган коагулятлар чўкади ва сув тинийди.

16- §. ЗОЛНИНГ ЭЛЕКТРОЛИТ ТАЪСИРИДАН КОАГУЛЯЦИЯЛАНИШ ЧЕГАРАСИНИ ҲИСОБЛАБ ТОПИШГА ОИД МАСАЛАЛАР ЕЧИШ

1- масала. Учта колбанинг ҳар бирига 0,01 дан кумуш хлорид золи солинган. Колбалардаги золарни коагуляциялаш учун биринчи колбага 1 н NaNO_3 дан 0,002 л, иккинчи колбага 0,01 н $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ эритмасидан (0,012 л, учинчи колбага 0,001 н $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ эритмасидан 0,007 л қўшилган. Учала колбада ҳам коагуляция содир бўлган.

Электродитлар таъсирида золларнинг коагуляцияланиш чегаралари топилсин. Золь заррачалари зарядининг ишораси аниқлансин.

Ечиш. Золни коагуляциялаш учун етарли бўлган электродитнинг минимал концентрацияси миллимоль/л ёки мг-эквлар билан ифодаланади. Уни ҳисоблаш учун

$$\gamma = \frac{N \cdot v_{\text{эл}} \cdot 1000}{v_{\text{эл}} + v}$$

формуладан фойдаланилади. Ишлатилган учала электродит учун γ ларни ҳисоблаймиз:

$$\text{NaNO}_3 \text{ учун } \gamma = \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,01} = \frac{2}{0,012} = 166,7 \text{ мг-экв/л.}$$

$$\text{Ca(NO}_3)_2 \text{ учун } \gamma = \frac{0,01 \cdot 0,0012 \cdot 1000}{0,012 + 0,01} = \frac{0,12}{0,022} = 5,45 \frac{\text{мг-экв}}{\text{л}}$$

$$\text{Al(NO}_3)_3 \text{ учун } \gamma = \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,007 + 0,01} = \frac{0,007}{0,017} = 0,41 \frac{\text{мг-экв}}{\text{л}}$$

Демак, золни коагуляциялаш учун $\text{Al(NO}_3)_3$ дан энг кам миқдорда талаб қилинади. Ишлатилган учала электродит таркибида бир хил анион NO_3^- ва уч хил катион Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} борлигини назарда тутиб, золь мицелласининг заряди манфий ишорали, деган хулосага келамиз.

2- масала. Заррачалари мусбат ишорага эга бўлган алюминий гидроксид золини коагуляцияловчи KNO_3 эритмасининг минимал концентрацияси (золнинг коагуляцияланиш «чегараси») 60,0 ммоль/л га тенг бўлса, $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ эритмаси таъсиридан ана шу золнинг коагуляцияланиш чегараси топилсин.

Ечиш. Коагуляцияни вужудга келтирадиган ионнинг заряд ишораси золь заррачасининг заряд ишорасига карама-қарши бўлиши керак. Коагуляцияловчи ионнинг заряди катталашганида унинг коагуляциялаш кучи ортади. Бир, икки ва уч зарядли коагуляцияловчи электродитлар золнинг коагуляцияланиш чегаралари орасида қуйидагича нисбат бор:

$$C_{\text{эл}}^+ : C_{\text{эл}}^{2+} : C_{\text{эл}}^{3+} = 729 : 11 : 1$$

Бинобарин, $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ таъсиридан золнинг коагуляцияланиш чегараси KNO_3 ишлатилган ҳолдагидан 729 марта кичикдир:

$$\gamma = \frac{60}{729} = 0,082 \text{ ммоль/л.}$$

17-§. ЛИОФИЛЬ КОЛЛОИДЛАРНИНГ КОАГУЛЯЦИЯСИ

Лиофиль (сувдаги коллоидларда — гидрофиль) коллоидларнинг коагуляцияси ўзининг бир неча хусусиятлари билан лиофоб коллоидлар коагуляциясидан фарқ қилади. Гидрофиль коллоид гидрофоб коллоидга караганда электродитлар таъсирига кам берилади. 1 л гидрофоб коллоидни чўктириш учун бир неча миллимоль электродит сарф этилса етарли, лекин 1 л гидрофиль коллоидни чўктириш учун бир неча моль электродит керак бўлади. Бу

вак்தа электролитнинг факат биргина иони эмас, балки иккала иони ҳам коагуляция учун хизмат қилади.

Умуман гидрофил коллоидларнинг барқарорлиги икки омилга боғлиқ: биринчи омил—коллоид заррачанинг электр заряди; иккинчиси — коллоид заррачанинг сольват қават билан қопланганлиги. Демак, бу ҳолда коагуляцияни амалга ошириш учун коллоидни зарядсизлаш ва сольват қобикни емириш зарур бўлади. Буни амалга ошириш учун аввал коллоидга электролит қуйиб, уни нейтраль ҳолатга келтирилади; бу ҳолда чўкма ҳосил бўлмайди (яъни коагуляция аён бўлмайди); сўнгра сольват қобикни емириш учун спирт, ацетон ёки таннин каби моддалар қўшилади, факат шундан кейингина лиофил коллоид чўкмага тушиши мумкин.

Гидрофил коллоидларнинг коагуляцияси шу тарзда содир бўлиши ҳам мумкин; чўкмага тушган лиофил золь қўшимча эритувчи қўшилганида қайтадан эритма ҳолатига айланади. Лекин оксиллардан келиб чиққан баъзи лиофил коллоидлардан чўкмага тушган оксил қайта эримаслиги мумкин. Бундай коагуляция қайтмас коагуляция деб юритилади.

САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1. Лиофоб коллоид эритмаларнинг агрегатив ва кинетик барқарорлиги нимадан иборат?
2. Седиментацион барқарор системаларга мисоллар келтиринг.
3. Шульце-Гарди қондаси нимадан иборат?
4. Золнинг «коагуляция чегараси» деганда нимани тушунасиз? Электролит таъсиридан коллоид эритманинг коагуляцияланиш чегарасини қайси формула асосида ҳисоблаш мумкин?
5. Коллоид эритмаларнинг коагуляциясини қандай усуллар билан тезлатиш мумкин?
6. Крйтик дзета-потенциал нимадан иборат?
7. Коллоидларнинг барқарорлиги ва коагуляциясига оид қандай физик назарияларни биласиз?
8. «Кенгайтирувчи» тушунчасини таърифлаб беринг.
9. Коагуляция тезлиги ҳақида Смохуловский назариясини айтиб беринг.
10. Суст коагуляция ҳақида Фукс назариясини айтиб беринг.
11. «Сенсибилизация», «антагонизм» ва «аддитивлик» тушунчаларини изоҳлаб беринг. Уларнинг қайсиси кўп ва қайсиси кам учрайди?
12. ДЛФО назарияси нимадан иборат?
13. Табиатдан ва турмушдан коагуляцияга мисоллар келтиринг.
14. Бир золнинг NaNO_3 таъсирида коагуляцияланиш чегараси $\gamma=250,0$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ таъсирида $\gamma=20,0$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ таъсирида $\gamma=0,5$ мг-экв/л га тенг. Бу электролитларнинг қайси ионлари коагуляцияловчи ионлар эканлигини аниқланг. Золь заррачасининг зарядини топинг.
15. Агар бир золнинг 0,015 литрига 0,1 н Na_2SO_4 эритмасидан 0,003 л қўшилса, коагуляция содир бўлади. Na_2SO_4 иштирокида золнинг коагуляцияланиш чегараси топилин. (Жавоб: $\gamma=16,67$ мг-эл).
16. Заррачалари манфий зарядга эга бўлган силикат кислота золини коагуляциялаш учун CrCl_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 каби тузлардан фойдаланиш мумкин. Бу электролитлар таъсирида золнинг коагуляцияланиш чегаралари γ_1 ; γ_2 ва γ_3 орасидаги нисбатларнинг сон қийматлари топилин.
17. 0,025 л As_2S_3 золини коагуляциялаш учун 0,0002 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ эритмасидан фойдаланилган. Агар $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ иштирокида золнинг коагуляцияланиш чегараси $\gamma=0,067$ мг-экв/л бўлса, коагуляция содир бўлиши учун эритмадан қанча ҳажм керак бўлади? (Жавоби: 0,003 л).
18. Учта қолба олиб, уларнинг ҳар бирига 0,1 л дан темир (III) — гидроксид золи солинган. Коагуляция содир бўлиши учун биринчи қолбага 1 н NH_4Cl эритмасидан

0,01 л, иккинчи колбага 0,01 н Na_2SO_4 эритмасидан 0,063 л ва учинчи колбага 0,001 н Na_3PO_4 эритмасидан 0,037 л қўшилади. Хар қайси электролитнинг золни коагуляциялаш чегараси ў топилсин; золь заррачасининг заряд ишораси аниқлансин. Ж а в о б и: 1) 90,9 мг-экв/л; 2) 3,86 мг-экв/л; 3) 0,27 мг-экв/л.

19. Мис (II)-гидроксид золни хосил қилиш учун 0,001 н $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ эритмасидан 0,25 л олиб, унга 0,05 н NaOH эритмасидан 0,1 л қўшилган. Бу золда коагуляция содир бўлиши учун KBг , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2CrO_4 , MgSO_4 , AlCl_3 каби электролитлардан фойдаланиш мумкин. Ана шу электролитларнинг қайси бири энг кичик коагуляциялаш чегарасига эга эканлиги аниқлансин.

20. Заррачалари манфий зарядга эга бўлган кумуш йодид золини коагуляцияга учратиш учун LiNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ва $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ каби электролитлардан фойдаланиш мумкин. Литий нитрат ишлатилганида $\gamma = 165$ ммоль/л эканлиги топилган. Шунга асосланиб, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ва $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ иштирокида золнинг коагуляцияланиш чегаралари топилсин. (Ж а в о б и: 0,226 ммоль/л; 2,486 ммоль/л).

21. Заррачалари мусбат ишорага эга бўлган кумуш бромид золда коагуляция содир бўлиши учун бу золнинг 0,1 литрига 0,1 н K_2SO_4 эритмасидан 0,0015 л қўшишга тўғри келди. Унинг коагуляциялаш чегараси топилсин. (Ж а в о б и: $1,48 \frac{\text{мг-экв}}{\text{л}}$)

22. Мишьяк сульфид золининг 0,05 литрини коагуляцияга учратиш учун 2 н NaCl эритмасидан 0,005 л, 0,03 н Na_2SO_4 эритмасидан 0,005 л, 0,0005 н $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эритмасидан 0,004 л қўшилди. Шу электролитлардан қайси бири иштирокида золнинг чегараси (γ) энг кичик қийматга эга?

23. Мишьяк (III) - оксид золда коагуляция содир бўлиши учун AlCl_3 эритмасидан фойдаланилганида $\gamma = 0,093$ мг-экв/л эканлиги аниқланган. 0,125 л золни коагуляциялаш учун номаълум концентрациядаги AlCl_3 эритмасидан 0,0008 л қўшишга тўғри келган. Шу эритманинг концентрацияси топилсин. (Ж а в о б и: 0,015 н).

24. Лиофиль коллоидларнинг коагуляцияси ҳақида нималар биласиз?

VIII б о б. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ ҲАҚИДАГИ ТАЪЛИМОТ

1-§. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Юқори молекуляр моддалар эритмаларининг лиофоб коллоид системалардан асосий фарқи шундаки, улар худди куйи молекуляр модда (масалан, қанд) эритмалари каби, термодинамик жиҳатдан барқарор бўлади. Шунга мувофик, юқори молекуляр моддаларнинг эритмаларида ҳақиқий мувозанат қарор топа олади. Бирок бу мувозанат аста-секин (ҳафталар ва юқори концентрацияли эритмаларда ойлар давомида) қарор топади. Бу жиҳатдан юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари куйи молекуляр моддаларнинг эритмаларидан фарқ қилади.

Юқори молекуляр моддалар эритмалари учун фазалар қоидасини татбиқ этиш мумкин. Галеоти, Зеренсен, Мак — Бен ва бошқа олимлар оксил моддалар эритмалари учун фазалар қоидаси ўз кучини сақлаб қолишини тажрибада исбот қилдилар. Акад. В. А. Қаргин ва унинг шогирдлари фазалар қоидаси юқори молекуляр модда эритмалари учун қўлланилишини ва бу эритмаларнинг чин эритмалар деб қаралиши мумкинлигини жуда кўп мисолларда кўрсатдилар. Масалан, В. А. Қаргин, З. А. Роговин ва С. П. Папков ацетилцеллюлозанинг дихлорэтандаги ва хлороформдаги эритмаларини текшириб, бу системаларнинг ҳолат диаграммаси чин эритмаларнинг (масалан, фенолнинг сувдаги эритмаси) диаграммаларига батамом ўхшаш эканлигини аниқладилар.

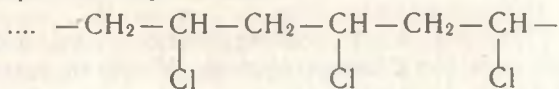
Замонавий текширишлар кўрсатишича, полимерларнинг эритмалари, умуман барча лиозоллар каби, ҳақиқий микрогетероген системалар билан ҳақиқий эритмалар ўртасидаги оралик ҳолатни эгаллайди.

2-§. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР

Молекулалари таркибда ўзаро ковалент боғланишлар орқали бириккан юз, минг ва ўн мингларча атомлар бўладиган бирикмалар юқори молекуляр бирикмалар деб аталади. Ҳақиқатан ҳам полимерларнинг молекуляр массалари ўн минг углерод бирлигидан тортиб, то бир неча миллионларгача бўлади. Масалан, табиий полимер целлюлозанинг молекуляр массаси бир миллион углерод бирлигидан ортиқдир. Табиатда целлюлоза, оксил, гликоген (гўшт таркибидаги полимер модда), крахмал, каучук ва бошқа полимерлар кўп тарқалган. Ҳозирги вақтда полимерларнинг жуда кўп тури сунъий

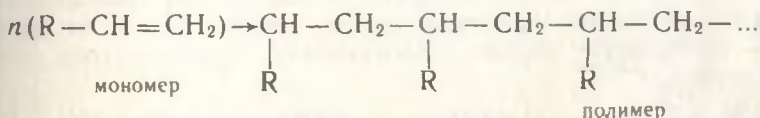
йўл билан олинмокда; саноатда полимерлар ишлаб чиқариш тез суръатлар билан тараққий қилмокда. Капрон, нейлон, лавсан, вискоза ва ацетат ипаклар, нитрон ва бошқа сунъий жунлар, синтетик йўл билан олинади. Полимерлардан ҳар турли буюмлар яшашнинг осонлиги полимер ишлаб чиқаришни саноатнинг муҳим тармоғига айлантирди. Полимерлар қора, айникса, рангдор металлари кўп микдорда тежашга ёрдам беради.

Юкори молекуляр бирикмаларнинг молекулалари таркибида маълум сондаги атомлар группаси — звенолар бўлади, масалан, поливинил хлорид молекуласининг

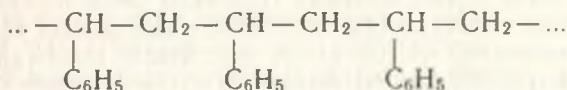


таркибида $-\text{CH}_2-\text{CH}-\dots$ группа ҳатто 3000 га етиши мумкин.

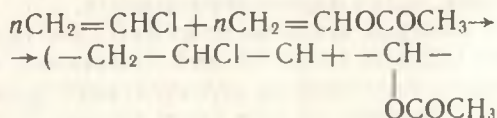
Юкори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) қуйи молекуляр моддаларнинг — мономерларнинг полимерланишидан ҳосил бўлади. Полимерланиш вақтида мономер молекулалари бир-бири билан валентлик қучлари орқали бирикиб, янги бирикма ҳосил қилади. Полимерланиш содир бўлиши учун мономер молекуласи таркибида бириктириб олиш реакциясига кириша оладиган группалар (масалан, $>\text{C}=\text{C}<$ қўшбоғ) бўлиши керак. Полимерланиш вақтида мономер молекуласининг ана шундай группаларида қаррали боғланишлар узилиб янги боғланишлар вужудга келади. Бундай янги боғланишларнинг ҳосил бўлиш механизмини қуйидаги схема билан тасвирлаш мумкин:



Агар $\text{RCH}=\text{CH}_2$ таркибли мономернинг n та молекуласи полимерланса, таркибида n та звеноси бор полимер макромолекуласи ҳосил бўлиши схемадан очиқ кўриниб турибди. Масалан, тўйинмаган углеводород — стирол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ полимерланганда полистирол ҳосил бўлади:

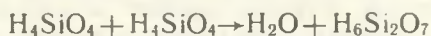


Турли хил мономерларнинг бирга полимерланиш маҳсулотлари *сополимерлар* деб аталади: масалан, винилхлорид билан винилацетат қуйидагича сополимер беради:



Агар мономерлардан полимерларнинг ҳосил бўлиш процесси сув, спирт ва бошқа куйи молекуляр моддалар ажралиб чиқиши билан содир бўлса, бу жараён *поликонденсатланиш* дейилади. Масалан, аминокислоталар поликонденсатланганда полипептидлар ҳосил бўлади ва сув ажралиб чиқади.

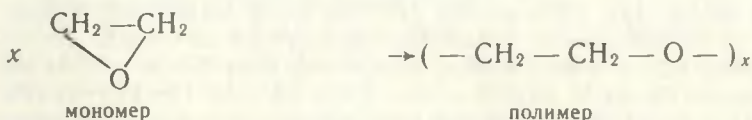
Поликонденсатланиш реакциясига мисол тарикасида полисиликат кислоталар ҳосил бўлишини келтириш мумкин:



(бу ерда яна мураккабланиш давом этиб, охирида силикат кислота гели ҳосил бўлади).

Баъзи ЮМБлар ҳам полимерланиш, ҳам конденсатланиш усуллари билан ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, полиэтилен оксид иккала йўл билан ҳам олинади.

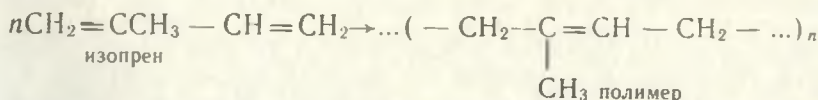
1) Этилен оксидни полимерлаш:



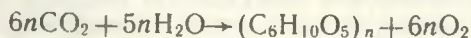
2) этилен гликолни поликонденсатлаш:



ЮМБлар очик занжирли ва ёпик (ҳалқа) занжирли бўлиши мумкин. Очик занжирли юкори молекуляр бирикмаларга каучук мисол бўла олади; каучукнинг эмпирик формуласи $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$. Каучукнинг асосий структура звеноси иккита қўшбоғли углеводород — изопрендан иборат. Изопреннинг полимерланиш схемаси куйидагича:



Халқали занжирлардан иборат юкори полимер моддаларга целлюлоза мисол бўла олади. Целлюлозанинг эмпирик формуласини $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ шаклида ёзиш мумкин. Целлюлоза юкори молекуляр полисахарид бўлиб, ўсимликларнинг хужайра деворларининг асосий таркибий қисмини ташкил қилади. Табиатда целлюлоза ўсимликларда бўладиган мураккаб биохимиявий жараёнлар натижасида ҳосил бўлади. Бу жараёнларни куйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:



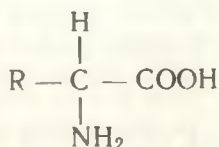
Целлюлоза табиатда тоза ҳолда бўлмайди. Масалан, пахта толалари таркибида 92—99 % целлюлоза бўлади. Тоза целлюлоза олиш учун пахта толаларига тегишли шароитда органик эритувчи ва ишқор эритмаси билан ишлов бериш керак.

Целлюлозага минерал кислоталар қўшиб узок вақт қайнатилса, охирида глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ҳосил бўлади. Целлюлоза парчаланганда оралик маҳсулот сифатида глюкоза молекуласининг иккита қолдигидан иборат бирикма — целлобиоза ҳам ҳосил бўлади.

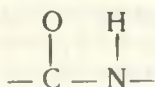
Целлюлоза сувда эримаиди, молекуляр массаси 250 000 дан 1 000 000 гача, ундан ҳам катта бўлади. Целлюлозага ишлов беришнинг энг муҳим усуллари уни эфирларга айлантиришга асосланган. Бунда ҳосил бўладиган целлюлоза нитратлари, ацетатлари ацетонда, хлороформда ва бошқа эритувчиларда эрийди. Целлюлоза эфирларидан фотоплёнка ва толалар (ацетатли ипак) олишда фойдаланилади.

Целлюлозага оид илмий-текшириш ишлари республикамызда Фанлар академиясининг пахта целлюлозаси институтида кенг кўламда олиб борилмоқда. Бу ерда целлюлозанинг физик-химиявий ва механик хоссаларини текшириш соҳасида яхши натижалар олинди. Ғўза ривожининг жуда эрта даврларида унда целлюлоза ҳосил бўлиши кўрсатилди; целлюлозанинг механик хоссаларига оид янги маълумотлар ҳам қўлга киритилди.

Хаёт учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга бўлган оксиллар (протеинлар) ҳам юқори молекуляр бирикмалардир. Оксиллар аминокислоталардан тузилган бўлиб, сувда гидролизланганда охириги маҳсулот сифатида α -аминокислоталар (умумий формуласи $RCHNH_2COOH$ бунда R — радикал) ҳосил бўлади:



Оксилнинг мураккаб молекулалари парчаланганда α -аминокислоталар ҳосил бўлишига асосланиб, оксил молекуласи кўпдан-кўп α -аминокислоталарнинг конденсатланиш маҳсулотидир, деган фикрга келинди. Икки аминокислота молекулалари конденсатланганида бир молекула сув чикиб кетади-да, бир аминокислотанинг карбоксил группаси иккинчи кислотанинг аминогруппаси билан пептид боғланиш:



оркали бирикади.



46-расм. Оксил молекуласи α -спиралнинг йўли қалин чизик билан, водород боғланишлар пунктир чизиклар билан тасвирланган.

Бир-бири билан боғланишлар орқали бириккан бир-неча аминокислота *полипептидлар* деб аталади. Демак, оксиллар юқори молекуляр полипептидлардир. Оксилларда аминокислоталарнинг қолдиқлари ўзаро водород боғлар орқали бириккан бўлади. Оксил таркибида азот, углерод, кислород ва бошқа (олтингургурт, фосфор, баъзиларида темир, мис ва ҳоказо) элементлар бўлади. Оксил таркибининг 16 % часини азот ташкил қилади. Аминокислоталарнинг метил ионлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмалари медицина ва кишлок хўжалик учун зарурий препаратлар эканлиги аниқланди (Муфтахов, Раҳимов, Ҳамидов, Алиев ва бошқалар).

Оксиллар таркибига кирувчи α -аминокислоталарнинг сони 20 та. Инсон ҳаёти учун 9 та α -аминокислота (гистидин, лизин, триптофан, фенилаланин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, валин) албатта зарур. Булар организмда синтез қилинмайди (ёки жуда сустлик билан синтез қилиниб, организмнинг физиологик эҳтиёжини таъминлай олмайди). Инсон организми ўзи учун керакли аминокислоталарни овқат орқали қабул қилади.

Фақат оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг макромолекулаларига спираль конфигурацияга эга: улар шу жиҳатдан барча бошқа типдаги юқори молекуляр бирикмалардан фарқ қилади. 46- расмда оксил молекуласи — спиралининг фрагменти келтирилган. (Полинг ва Корей назариясига мувофиқ). Расмда валент боғланишлар қалин чизиклар билан, водород боғланишлар пунктир чизиклар билан тасвирланган.

Полимерлар чизиксимон, тармоқланган ва фазовий структурага эга бўлади. Чизиксимон полимерлар эластик ва яхши эрийдиган, фазовий структурага эга бўлганлари анча каттик ва фақат бўкадиган бўлади. Тармоқланган полимерлар оралиқ ҳолатни эгаллайди.

Маълум бир полимернинг ҳамма молекулалари бир хил катталиқда бўлмайди, чунки молекулани ҳосил қиладиган звеноларнинг таркиби бир хил бўлса-да, уларнинг сони ҳамма молекулаларда ҳам бир хил бўлавермайди. Бу жиҳатдан қараганда полимерлар бир жинсли эмас: бу ҳодиса *полидисперслик* деб аталади. Табиий ва сунъий полимерлар полидисперс бўлганлиги учун баъзан уларни фракцияларга ажратишга тўғри келади. Фракцияларга ажратишда полимерларнинг эрувчанлик, диффузия ва седиментацион хоссаларидаги фарқдан фойдаланилади.

3- §. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МЕХАНИК ХОССАЛАРИ ВА АГРЕГАТ ҲОЛАТИ

Юқори молекуляр бирикмаларнинг энг муҳим механик хоссалари молекулалараро боғларнинг характериға ва уларнинг пухталигига боғлиқ бўлади.

Полимер материалларнинг механик хоссалари температура ўзгариши билан кучли ўзгаради. Температуранинг паст-юқорилигига қараб, полимерлар шишасимон (эластик каттик), юқори эластик (каучуксимон) ва куюк оқувчан (киёмсимон) ҳолатларда бўлади. Полимерлар паст температураларда шишасимон ҳолатда бўлиб

Баъзи полимерларнинг шишаланиш температуралари

Полимерларнинг номи	$T_{ш}, ^\circ\text{C}$	Полимерларнинг номи	$T_{ш}, ^\circ\text{C}$
Полиэтилен	-80	Бутадиен-нитрил каучук	-23
Полиизобутилен	-47	Поливинилацетат	+28
Табийи каучук	-73	Полиимид (нейлон)	+47
Бутадиен-стирол каучук	-61	Поливинилхлорид	+75
Полибутадиен	-60	Полистирол	+80

ташки куч остида уларда тез ва тула кайтувчан, яъни ташки куч олиниши биланок тула йўколадиган эластик деформация рўй беради.

Температура кўтарилганида полимер юкори эластик ҳолатга ўтади. Шишасимон ҳолатдан юкори эластик ҳолатга ўтиш температураси полимернинг *шишаланиш* (ёки юмшалиш) *температураси* ($T_{ш}$) дейилади. 19- жадвалда баъзи полимерларнинг шишаланиш температуралари келтирилган.

Юкори эластик ҳолатдаги полимер ташки куч таъсир қилганда унда эластик ва юкори эластик деформация рўй беради. Ташки куч таъсири йўқолиши билан, аввало, эластик деформация, сўнгра эса аста-секин юкори-эластик деформация йўқолади. Юкори-эластик ҳолатда бўлиш маълум бир температурагача давом этади, сўнгра полимер куюк қиёмсимон ҳолатга ўтади. Қиёмсимон ҳолатдаги полимерга ташки куч таъсир этганда кайтмас, яъни пластик деформация рўй беради.

Полимернинг юкори эластик ҳолатдан қиёмсимон ҳолатга ўтиш температураси полимернинг *оқувчанлик температураси* ($T_{ок}$) деб аталади.

Каттиқ полимерлар асосан аморф ва қисман кристалл ҳолатларда бўлади. Полимер моддаларнинг кристаллида оддий кристаллардаги каби кристалл панжара бўлмайди. Шунга қарамасдан полимер модданинг кристалл ҳолати унинг аморф ҳолатидан ўз хоссалари, айниқса, механик хоссалари билан фарқ қилади.

Температура оширилганида полимер занжирлари звеноларининг тебранма ҳаракати кучайиб, полимернинг кристаллик даражаси пасаяди. Маълум температура T_c га етгандан кейин полимерда кристаллик тамомила йўқолади. Бу температура полимернинг *суюқланиш температураси* (T_c) дейилади. Полимернинг суюқланиш температураси деган тушунча шартли бўлиб, шу температурага етганда полимер заррачаларнинг батартиб жойланиши йўқолади, лекин ҳали оқувчанлик рўй бермайди.

Қуйидаги жадвалда баъзи полимерларнинг суюқланиш температуралари (T_c) суюқланиш иссиқликлари (ΔH) ва суюқланиш вақтида энтропиянинг ўзгариши ΔS келтирилган. Полимернинг суюқланиш температураси ҳар доим унинг шишаланиш температурасидан юкори бўлади.

Баъзи полимерларнинг суюқланиш температуралари, суюқланиш энтропиялари ва суюқланиш вақтида энтропиянинг ўзгариши

Полимернинг номи	$T_c^{\circ}\text{C}$	ΔH (кЖ)	$\Delta S \frac{\text{Ж}}{\text{моль градус}}$
Табиий каучук	28	4,39	14,6
Полиэтиленоксид	66	8,25	24,5
Полихлорпрен (1,4-транс)	80	8,40	23,5
Целлюлозанинг трибутирати	207	12,06	25,6
Полихлордифтор- этилен	210	5,0	10,1

ПОЛИМЕРЛАРНИ ПЛАСТИФИКАЦИЯ ҚИЛИШ

Полимерларнинг мўртлигини камайтириш, уларнинг эластиклигини ошириш ва совуққа чидамлилигини кучайтириш мақсадида полимерлар сунъий равишда пластификация қилинади. Пластификация натижасида полимернинг шишланиш ва оқувчанлик температуралари пасаяди.

Пластификация қуйидагича:

- 1) полимер таркибига юқори температурада қайнайдиган, полимерни бўктира оладиган қуйи молекуляр суюқлик қўшиш,
- 2) сополимерлаш йўли билан полимернинг химиявий таркибини ўзгартириш орқали амалга оширилади.

Полимерлар баъзи суюқликларни юта олади. Полимерга ютилган суюқлик полимерни бўктириб, полимер занжирларининг ўзаро боғланиш кучларини камайтиради. Шу сабабли полимернинг шишланиш температураси пасаяди, ковушоклиги камаёди. Полимерга қўшилганида унга ана шундай хоссалар бахш этадиган суюқ органик моддалар *пластификаторлар* дейилади. Масалан, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза ва поливинил-хлорид каби полимерлар учун пластификатор сифатида дибутилфталат ёки трикрезолфосфатлар ишлатилади. Агар нитроцеллюлозага 40 % трикрезолфосфат киритилса, полимернинг шишланиш температураси 40° дан —30° гача пасаяди; ацетилцеллюлозаники эса 60° дан —30° гача камаёди.

Пластификациянинг иккинчи усулда амалга оширилишини кўрсатиш учун қуйидаги мисолни келтирамиз. Стиролдан тайёрланган полимер полистиролнинг шишланиш температураси +81°C. Агар сополимерлаш методи билан таркибида 66,66 % стирол ва 33,34 % бутадиеен бўлган полимер ҳосил қилинса, унинг шишланиш температураси —30° га тенг бўлади.

4-§. МАКРОМОЛЕКУЛАЛАРНИНГ АСОСИЙ ТИПЛАРИ

Полимерлар таркибидаги молекуляр занжирларнинг ташки шароит ўзгартирилганда ўз конфигурациясини ўзгартириш хусусияти, яъни уларнинг эгилувчан ёки каттик бўлиши макромолекула-нинг асосий характеристикасини ташкил қилади. Ана шу жиҳатдан қараганда барча макромолекулалар қуйидаги бешта асосий типга бўлинади.

1. Чизиксимон эгилувчан макромолекулалар. Бу типдаги полимерларни ташкил қилган макромолекулаларнинг звено-лари эркин равишда айлана олади ва занжирлар бир-бирига кучли ўзаро таъсир кўрсатмайди. Бундай макромолекулали полимерларга табиий каучук, каучуксимон синтетик моддалар (полиизобутилен, бутадиеп каучук) мисол бўла олади. Улар ниҳоятда эластик бўлади. Агар бу полимерни ташкил қилувчи занжирлар сони катталашиб кетса, уларнинг макромолекулалари ниҳоятда эгилувчан бўлганлиги учун макромолекулалари ўралашиб «молекуляр ўрамлар» ҳосил қилади. Ташки куч таъсир этганда молекуляр ўрамлар ёзилиши ёки яна зичланиши мумкин. Ташки куч таъсири тўхтатилганда қўзилган ёки зичлашган ўрамлар яна ўзининг эски ҳолатига қайтади, яъни қайтар деформация рўй беради.

Каучукда учрайдиган эластик деформация кристалл жисмларда ва металлларда бўладиган эластик деформациядан кескин фарк қилади. Деформацияни юзага чиқариш учун материалга қўйилиши керак бўлган кучланишларнинг катталигида ҳам фарк бор. Мате-риалга қўйилган кучланиш билан материалнинг нисбий узайиши орасидаги нисбат эластиклик модули (ёки Юнг модули) E билан характерланади. Масалан, пўлат учун Юнг модули $20\,000\text{ кг/мм}^2$ ни, шиша учун 6000 кг/мм^2 ни ташкил этгани ҳолда каучук учун Юнг модули $0,1\text{ кг/мм}^2$ гагина тенгдир.

2. Ўзунчок каттик макромолекулалар. Ўзунчок кат-тик макромолекулалардан тузилган полимерлар каторига целлюлоза ва унинг эфирлари қиради. Бу гурппадаги полимерларнинг барчаси қутбли полимерлардир. Қутбли полимерлар макромолекулалари занжирларининг звенолари фақат чекланган даражадагина айлана олади ва занжирлар бир-бирига кучли таъсир кўрсатади. Шунинг учун қутбли полимерларга ташки кучланиш қўйилганида нисбий узайиш каучукдаги каби катта бўлмайди. Улар учун Юнг модули $100\text{—}200\text{ кг/мм}^2$ ни ташкил қилади.

3. Спиралсимон макромолекулалар. Оксиллар ва нук-леин кислоталарнинг макромолекулалари спиралсимон молекулалар жумласига қиради. Оксил молекулаларининг спираль конфигура-цияси молекулани анчагина қаттик қилиб қўяди. Масалан, альбумин-нинг эластиклик модули $15\text{—}40\text{ кг/мм}^2$ га тенг.

4. Тармоқланган макромолекулалар. Тармоқланган макромолекулалардан тузилган полимерлар каторига крахмал, гликоген ва баъзи бошқа полисахаридлар қиради. Крахмал таркибининг $10\text{—}20\%$ ини сувда эрувчан ва молекуляр массаси $10\,000\text{—}60\,000$ у. б. га тенг бўлган ўзунчок каттик молекулалардан

иборат амилаза ташкил қилади; крахмалнинг қолган асосий қисмини молекуляр массаси 1 000 000 у. б. га яқин амилопектин ташкил қилади; амилопектин кучли тармоқланган молекулалардан тузилган. Амилопектин сувда эримайди, фақат бўқа олади. Крахмал совуқ сувда эримайди. Қайноқ сувда крахмал донлари бўкиб, крахмал елимини ҳосил қилади. Крахмални гидролиз қилиш натижасида эрувчан крахмал, декстрин (сирач), патока ва глюкоза олинади.

5. Фазовий (уч ўлчамли) макромолекулалар. Фазовий полимерлар техникада катта аҳамиятга эга. Фазовий полимерларнинг чизиксимон молекулалардан ҳосил бўлиш ҳоллари жуда кўп учрайди (масалан, гелларда, каучукнинг вулканизация маҳсулотларида). Каучук ва коллагенлар фақат уч ўлчамли полимерлар ҳолида ишлатилади. Жун табиий фазовий полимер бўлиб, унда пептид занжирлар дисульфид боғланишлар орқали бирлашган. Чизиксимон полимерларга актив тўлдиргичлар (масалан, каучукка курум) қўшилганида фазовий макромолекулалар ҳосил бўлади.

Фазовий полимерлар фақат маълум чегарага қадар бўқа олади. Уларда оқувчанлик ходисаси мутлақо кузатилмайди. Агар фазовий макромолекуланинг чизиксимон молекулалари орасидаги боғланишлар сони ортиб кетса, макромолекула занжирларининг эркин ҳаракат қиладиган қисми қисқаради, полимернинг эгилувчанлиги пасаяди, каттиклиги ортади (масалан, эбонитда) ва, нихоят, полимернинг каучук каби эластиклиги тамомила йўқолиб, у одатдаги каттик жисмга ўхшаб қолади.

Фенолформальдегид, мочевиноформальдегид ва бошқа смолалар ҳам фазовий полимерлар жумласига қиради.

5-§. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЭРИШ ЖАРАЁНИ

Полимернинг эриши унинг бўкишидан бошланади. Бўкиш ходисаси қуйи молекуляр моддаларда учрамайди.

Юқори молекуляр моддалар ҳақидаги назария полимерларнинг бўкиш ва эриш ходисасини суюкликларнинг ўзаро аралаштиш процесси деб қарайди (чунки кўп полимерлар кристалл ҳолатда бўлмаганлиги учун уларни ўта совитилган суюклик деб қараш мумкин).

Полимер эритувчига туширилганида фақат эритувчининг молекулалари полимер молекулалари орасига қиради. Полимернинг макромолекулалари нихоятда салмоқли бўлганлиги учун сустр ҳаракатланади. Шунинг учун полимерларнинг эриш процесси сустр боради.

Эритувчига тушган полимер бўқа бошлайди. Бу вақтда эритувчи молекулалари макромолекулалар орасидаги бўш фазоларни тўлатиб, полимерга ютилади. Полимерга ютилган эритувчининг молекулалари полимер занжирлари звеноларини бир-биридан узоклаштириб улар орасидаги ўзаро таъсир кучларини камайтиради. Натижада полимер ғоваклашади. Полимер ичида ҳосил бўлган ғовак — бўш жойларни эритувчининг янги-янги молекулалари банд эта бошлайди. Шундай қилиб, бўқаётган полимернинг ҳажми катталашади. Бўққан

полимер макромолекулалари бир-биридан анча узоқлашади; бўкиш ана шу тарика давом этаверса, полимер макромолекулалари полимер жисмдан узилиб, эритмага ўта бошлайди, яъни полимер эрий бошлайди. Лекин полимернинг бўкиши ҳамма вақт ҳам эриш билан тугайвермайди, бўккан полимер эримай қолиши ҳам мумкин. Суюкликлар каби полимерлар ҳам чексиз бўкадиган ва чекли бўкадиган бўлади. Чексиз бўкадиган полимерларгина аввал суюкликни ютиб бўкканидан кейин эрий бошлайди ва гомоген система ҳосил қилади. Масалан, табиий ва синтетик каучук бензолда, нитроцеллюлоза эса ацетонда ана шу тарика эрийди.

Полимернинг бўкиш ва эриш процесслари ўз-ўзича борадиган процесслардир.

6-§. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЭРИШ ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Юқори молекуляр моддалар эритмаларининг термодинамик жihatдан барқарор, бошқача айтганда термодинамик мувозанат ҳолатда бўлган системалар эканлиги юқорида айтиб ўтилди. Эркин энергия запасининг камайиши билан ҳосил бўладиган системаларгина термодинамик жihatдан барқарор бўлади.

Юқори молекуляр моддалар эриган вақтда эркин энергиянинг камайиши, яъни $\Delta G < 0$ бўлишини куйдагича кўрсатиш мумкин:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{VIII}, I)$$

бунда ΔG — эркин энергиянинг ўзгармас босим ва ўзгармас температурадаги ўзгариши, ΔH — энтальпиянинг ўзгариши, уни энергетик фактор деб атаймиз, ΔS — энтропиянинг ўзгариши, T — абсолют температура; $T \Delta S$ — энтропия фактори.

Маълумки, энтальпиянинг ўзгариши соқ жihatидан реакциянинг тескари ишора билан олинган иссиқлик эффектига тенг. Агар модда эриганда иссиқлик чиқса, энтальпия камаяди, демак, экзотермик жараёнда $\Delta H < 0$ бўлади. Агар модда эриганда иссиқ ютилса, энтальпия кўпаяди, демак, эндотермик процессда $\Delta H > 0$ бўлади. Юқори молекуляр моддалар эриганда баъзан иссиқлик чиқади, баъзан иссиқлик ютилади. Юқори молекуляр моддалар эритилганда содир бўладиган иссиқлик эффекти икки жараёнга боғлиқ; бу жараёнлардан бири қаттиқ полимер молекулалари ўртасидаги боғланишларнинг узилиши (бунда энергия сарф бўлади) ва иккинчиси сольватларнинг ҳосил бўлиши (бунда энергия ажралиб чиқади). Агар сольват ҳосил бўлганда ажралиб чиққан иссиқлик микдори қаттиқ полимер макромолекулалари ўртасидаги боғланишнинг узилишига кетадиган иссиқликдан катта бўлса, полимер эриганда иссиқлик чиқади, яъни $\Delta H < 0$ бўлади, акс ҳолда иссиқлик ютилади, яъни $\Delta H > 0$ бўлади. Сольватлар ҳосил бўлишида чиққан иссиқлик билан молекулаларо боғланишнинг узилишида ютилган иссиқлик бир-бирига тенг бўлса, эриш вақтида иссиқлик эффекти кузатилмайди. Агар полимер эриганида иссиқлик чиқса, бу процессда эркин энергия камаяди, чунки ΔH нинг камайиши ΔG нинг ҳам камайишини кўрсатади, бу ҳолда $\Delta G < 0$ бўлади ва процесс ўз-ўзича бора олади.

Лекин полимерлар эриганда иссиқлик ютиладиган ҳолларнинг мавжудлиги биринчи қарашда тушунмовчиликка олиб келади: агар $\Delta H > 0$ бўлса, $\Delta G > 0$ бўлади деб нотўғри ўйлаш мумкин. Эндотермик ва иссиқлик эффектисиз эриш ҳолларининг мавжудлиги тадқиқотчиларни

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

тенгламанинг иккинчи ҳадига ҳам эътибор беришга, яъни энтропиянинг ўзгаришини ўрганишга мажбур қилди.

Тенгламадан кўриниб турибдики, энтропия ортганида, яъни $\Delta S > 0$ бўлганда ҳам эркин энергия камайиши мумкин. Ваҳоланки, бу вақтда ΔH тамомила ўзгармай қолиши ва, ҳатто, камайиши ҳам мумкин.

Эластик иплар шаклидаги макромолекулалардан тузилган полимер эриганда энтропиянинг ўзгаришини кўриб чиқайлик. Полимер макромолекуласини ҳосил қилган айрим звеноларда макромолекуланинг илгарилама ҳаракатидан ташқари, тебранма ҳаракат ҳам бўлади. Полимер эриганда унинг айрим макромолекулалари янги конфигурацияларга кириш имкониятига эга бўлади. Статистик термодинамиканинг асосий қондасига мувофиқ, энтропиянинг ўсиши янги конфигурацияларга кириш эҳтимоллигига пропорционалдир:

$$\Delta S = k \ln w \quad (\text{VIII}, 2)$$

бу ерда ΔS — энтропиянинг ўсиши, k — Больцман константаси, w — янги конфигурацияларнинг кўпайиши эҳтимоллиги.

Шунинг учун полимерлар эриганда содир бўладиган энтропия факторини назарга олиб, термодинамик барқарор системаларнинг иссиқлик чиқмайдиган ва, ҳатто, иссиқлик ютиладиган ҳолларда ҳам ҳосил бўлиш сабабини тушунтириш мумкин. Дарҳақиқат, ΔS ошганда, $T \Delta S$ нинг сон қиймати ΔH нинг сон қийматидан ортиқ бўлса, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ тенгламага мувофиқ ΔG камаёди.

Шундай қилиб, қутбсиз полимерларнинг қутбсиз эритувчиларда эриш сабабини статистик термодинамикадан фойдаланиб, мукамал тушунтириб бериш мумкин бўлди. Шунга кўра, В. А. Қаргин ва унинг шогирдлари полимерларнинг иссиқлик эффектисиз эрий олишига асосланиб юқори молекуляр моддаларнинг эритмаларини чин эритмалар деб қарайдиган бўлдилар.

7-§. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ДЕФОРМАЦИЯЛАНИШИ

Узун занжирсимон полимер макромолекуласи ўзининг конформациясини механик юк, температура, эритувчи ва ҳоказо таъсирлар натижасида ўзгартириши мумкин. Лекин полимер шаклининг бундай ўзгаришлари сустлик билан амалга ошади. Бунинг сабаби шундаки, полимер макромолекуласининг ўлчами жуда катта ва улар бири-бирига таъсир кўрсатиб туради. Шунга кўра полимерга ташқи таъсир кўрсатилганида унинг структурасининг ўзгариш жараёни аста-секин маълум (баъзан анча узок) вақт ичида содир бўлади, натижада полимер муносиб мувозанат ҳолатга келади. Аввал кўрсатилган ташқи таъсир натижасида полимер ҳолатининг кечикиб ўзгариши *релаксация* деб аталади. Бу ходиса, масалан, полимернинг механик

хоссалари ўзгаришида намоён бўлади. Полимерга ташки механик таъсир кўрсатилганида полимер материали ҳолатининг ўзгариши бу таъсир қанча вақт давом этишига боғлиқ. Бир булак полимер материал олиб, унинг тепа томонини тахтага маҳкамлаб, паст томонига юк осилса, аввал полимер парчаси озгина узаяди, юк узок вақт шу ҳолда қолдирилганида узайиш кўпаяди. Полимер ёйилувчанлик намоён қилади.

Буни 47-расмда келтирилган диаграмма шаклида кўрсатиш мумкин.

Эластик деформация (γ_e), юкори эластик деформация ($\gamma_{ю.э}$) ва қолдик деформация (γ_k) лар полимернинг умумий деформацияси (γ_y) ни ташкил этади:

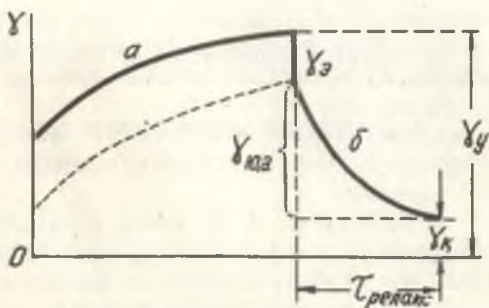
$$(\gamma_y) = (\gamma_e) + (\gamma_{ю.э}) + (\gamma_k)$$

Эластик деформация полимер занжирида бўлган ва ўзининг дастлабки ҳолатига қайтаётган атомлараро валент бурчакларнинг ўзгариши туфайли вужудга келади. Шунинг учун ҳам полимернинг айни вақтдаги ҳаракати пружина ҳаракатини эслатади.

Макромолекула занжирлари бир-бирига нисбатан силжимаган ҳолда тўғриланганида юкори эластик деформация келиб чиқади.

Қолдик деформация макромолекулаларнинг бир-бирига нисбатан силжиши («сийқаланиши») натижасида вужудга келади, бунда полимер худди суюқлик каби оқа бошлайди, шу сабабдан қолдик деформация баъзан «оқувчи деформация» деб ҳам аталади. Демак, эластик ва юкори эластик деформациялар қайтар деформациялар бўлиб, биринчиси бир лаҳзада, иккинчиси маълум вақт мобайнида содир бўлади. Лекин қолдик деформация қайтмас процесслар жумласига киради.

Полимер деформацияланганида унинг ҳажмида ички кучланишлар (тортилиш ёки сиқилишлар) вужудга келади. Полимер парчаси тез чўзилса, унинг макромолекуласи занжирлари қайта жойланишга улгуролмагани сабабли полимерда катта ички кучланишлар ҳосил бўлади. Чўзилиб турган полимерда чўзувчи куч таъсирида макромолекулалар қайта жойлана бошлайди, маълум вақт ўтгандан кейин полимердаги ички кучланишлар қамая боради. Агар полимер аста-секин чўзилса, макромолекула занжирлари қайта жойланишга улгуради, жуда ҳам тез чўзилса, полимерда юкори эластик ва қолдик деформациялар ривожланишга улгурмайди,



47-р а с м . Полимер парчасининг ўзгармас юк таъсирида чўзилиши

а) ва юк олингандан кейинги б) релаксацияси. γ_e — эластик деформация, $\gamma_{ю.э}$ — юкори эластик деформация, γ_k — қолдик деформация, γ_y — умумий деформация, τ — юк, $\tau_{релакс.}$ — релаксацияга мувофиқ келадиган юкнинг қиймати.

полимерда мўртлик пайдо бўлиб, полимер материал хатто емирилиб кетади. Полимерлардан буюмлар тайёрлашда уларнинг деформацияланиш хусусиятлари ҳисобга олинади.

8-§. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАР ЭРИТМАЛАРИДА СОЛЬВАТЛАНИШ ҲОДИСАСИ

В. А. Қаргин, А. А. Тагер, С. М. Липатов ва бошқа олимларнинг тажрибада топган натижаларига кўра, кутбли группалари бўлган полимер кутбли эритувчида эриганида системанинг эриш иссиқлик эффекти ҳар доим мусбат ишорага эга бўлади ($\Delta H < 0$), яъни бунда сольватланиш иссиқлиги чиқади.

Сольватланишда эриган модда молекулалари эритувчи молекулалари билан ўзаро таъсирлашиб, бу жараён оқибатида эриган модда молекулаларини қуршаб олган эритувчи молекулалари соф эритувчи молекулаларига қараганда ўзининг активлигини анча пасайтиради. Эритувчи сув бўлганида ўзаро таъсир гидратланиш деб аталади. Эритувчи молекулалари активлигининг камайиши, асосан, эриган модда молекуласи сиртидаги биринчи сольват қаватда рўй беради.

Сольват қаватдаги эритувчининг буғ босими аслида камрок, эритиш хусусияти заифроқ, диэлектрик константаси қиймати пастроқ, лекин зичлиги ортироқроқ, музлаши қийинроқ бўлади. Бу қийматларни ўлчаш йўли билан сольватланиш катталигини аниқлаш мумкин.

Сольватланишни ўлчашнинг энг яхши усули — маълум микдор полимернинг маълум микдор эритувчида эриш иссиқлик эффектини ўлчашдан иборат (бунда эритувчининг айна полимерга таъсир кўрсатмайдиган бирор индифферент суюқликнинг маълум микдори билан аралаштириш тавсия этилади). В. А. Қаргин ва С. П. Папковнинг текширишларига кўра, нитроцеллюлоза ацетон ва пиридинда шундай сольватланадики, полимер таркибидаги ҳар бир кутбли группа — $\text{ONO}_2 \rightarrow$ га битта эритувчи молекуласи тўғри келади.

А. В. Думанский ва унинг шогирдлари турли полимерларнинг ҳўлланиш иссиқлигини ўлчаш натижасида сольватланишни аниқлашга муваффақ бўлдилар. Уларнинг фикрига кўра крахмал гидратланганида унинг ҳар бир глюкоза қолдигига боғланган сув молекуласининг учтаси тўғри келади. А. В. Думанский 1 г боғланган сув турли моддалар билан бирикканида жараённинг иссиқлик эффекти 334,92 Жоулни ташкил этишини аниқлади.

Сольватланишни аниқлашда яна бошқа усуллар ҳам бор. Турли методлар берган қийматлар бир-бирига яқин келади. Сольватланишнинг характерловчи баъзи маълумотлар 21-жадвалда келтирилган.

Полимерларнинг кутбли группаларига (ёки звеноларига) тўғри келадиган сольватланиш сонлари, паст молекуляр моддалардаги сольватланиш сонларидан фарк қилмайди: иккала ҳолда ҳам битта сольват қават вужудга келади. Баъзан фазовий (стерик) факторлар тўлиқ сольватланишга имконият бермайди. Шунинг учун ҳам оксил таркибидаги ҳар қайси пептид группа — CONH факат биргина сув молекуласи билан сольватланади. Лекин — COOH , — OH каби эркин

Полимер таркибидаги баъзи қутбли группа ва звеноларнинг сольватланиши

Полимернинг қутбли группаси ёки звеноси	Эритувчи	Бир группага тўғри келадиган эритувчи молекулалари сони
— OH	сув	3
— COOH	сув	4
— CO; — NH; — CONH	сув	2
— NH ₂	сув	2—3
— CONH (оксилларда)	сув	1
— ONO ₂ (нитроцеллюлозада)	ацетон, пиридин	1
Глюкоза қолдиги (крахмалда)	сув	3
Изопрен (каучукда)	бензол	0,5
— OC ₂ H ₅ (этилцеллюлозада)	ацетон	0,5
Дивинил (каучукда)	CCl ₄	0,1 га яқин

гидрофилъ группалар карбон кислоталарда неча молекула сув билан сольватланадиган бўлса, полимер таркибида бўлганида ҳам худди ўшанча сув молекуласи билан сольватланади.

Жадвалда келтирилган маълумотларга асосланиб, сольватланиш натижасида эритувчи молекулалари полимер таркибидаги қутбли группалар атрофида фақат биргина кават ҳосил қилиб жойлашади, сольватланишда иштирок этадиган эритувчининг миқдори полимердаги қутбли группалар сонига пропорционал бўлади, деган хулоса чиқариш мумкин; полимердаги қутбсиз группалар эритувчи молекулалари билан банд бўлмай бўш қолади, сольватланиш полимернинг айрим-айрим марказларида содир бўлади. Ана шундай сольватланиш марказларига жойлашган эритувчи молекулалари у ерда маълум вақт бўлиб сўнгра уларнинг бир қисми сирдан ажралади, ўрнини эритувчининг бошқа молекулалари эгаллайди; бошқача айтганда, бу ерда ҳам махсус сольватацион мувозанат қарор топади.

Қутбли полимерларнинг эриш иссиқлик эффектида асосий улушни сольватланиш энергияси ташкил қилади.

Полимерни бир йўла катта ҳажм эритувчида эритиб топиладиган тўлиқ иссиқлик эффекти-полимернинг интеграл эриш иссиқлиги деб аталади. Агар полимер эритмасини маълум миқдор эритувчи билан суюлтириб, шу жараён вақтида кузатиладиган иссиқлик эффекти топилса, у полимернинг суюлтириш иссиқлиги дейилади, унинг қиймати катта эмас. ΔH ни калориметрда бевосита топишдан ташқари уни қуйидаги формула асосида чиқариш ҳам мумкин:

$$\Delta H = \frac{T_1 \Delta G_2 - T_2 \Delta G_1}{T_1 - T_2} \quad (\text{VIII.3})$$

бу ерда ΔG_1 ва ΔG_2 T_1 ва T_2 температуралардаги изобар потенциаллар; уларни полимер эритмасининг буғ босими қийматларидан ҳисоблаб топиш мумкин:

$$\Delta G_1 = RT_1 \ln \frac{P_1}{P_1^0}$$

бу ерда P_1 — эритма устидаги буг босими, P_1^0 — тоза эритувчининг буг босими.

Агар ΔH эритмадаги айрим компонентнинг моляр микдорига нисбатан ҳисобланса, у ҳолда эриш энтальпиясини парциал-моляр кийматларига эга бўламиз:
эритувчи учун:

$$\overline{\Delta H}_1 = \frac{\partial \Delta H}{\partial n_1}$$

эриган модда учун

$$\overline{\Delta H}_2 = \frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}$$

ΔH_2 полимернинг парциал ёки дифференциал эриш иссиқлиги деб аталади.

Кутбсиз полимерлар эритмаларида эрувчи модда билан эритувчи орасидаги ўзаро таъсир ниҳоятда кучсиз ифодаланган бўлади: бинобарин, бу ҳолда сольватланиш асосий ролни ўйнамайди. Кутбсиз полиметрларнинг эришида иссиқлик ютилади. Бу ерда эришнинг энтропия фактори асосий роль ўйнайди.

ЮМБ эритмаларида энтропиянинг ўзгариши ΔS деганда тоза компонентларнинг аралашшдан аввалги энтропиялари йиғиндиси билан аралашма (эритма) энтропияси орасидаги айирмани тушуниш керак. Идеал эритма ҳосил бўлганда энтропиянинг ўзгариши куйидаги формула асосида топилади:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) \quad (\text{VIII. 4})$$

Бу ерда R — универсал газ доимийси, n_1 а n_2 эритувчи ва эрувчининг моль сонлари, N_1 ва N_2 — эритувчи ва эрувчининг моляр қисмлари.

Юқоридаги формуладан фойдаланиб, эритувчи ва эрувчи моддаларнинг парциал-моляр энтропиялари учун куйидаги ифодаларни оламиз:

$$\Delta S_{1,uq} = \frac{\partial \Delta S}{\partial n_2} = -R \ln N_1$$

$$\Delta S_{2,uq} = \frac{\partial \Delta S}{\partial n_2} = -R \ln N_2$$

Энтропия ўзгаришини

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

асосида

$$\overline{\Delta S}_1 = \frac{\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta N}_1}{T}; \quad \overline{\Delta S}_2 = \frac{\overline{\Delta H}_2 \Delta G_2}{T}$$

бўйича тажрибада аниқлаш ҳам мумкин.

Тажрибада топилган ΔS_2 кийматлари ҳамма вақт идеал киймат $\Delta S_{2,ug}$ лардан катта бўлади (айниқса кутбсиз полимерлар учун). Масалан, К. Мейер (ва бошқалар) аниқлашига кўра, каучук толуол системаси учун ΔS_2 кийматлари $\Delta S_{2,ug}$ дан бир неча юз марта ортикдир. ΔS_2 эритма суюлтирилганида кескин равишда катталашади.

Бу фактлар занжирсимон полимерларнинг ўзига хос химиявий тузилиши билан изоҳланади. Узун ва эластик полимер молекуласи эритма ичида бир неча тур конфигурациялар ҳосил қилади: бу конфигурациялар ички энергиялари жиҳатидан бир-биридан жуда кам фарк қилсада, айти системанинг макроҳолати жуда кўп микроҳолатлар, яъни жуда кўп усуллар натижасида амалга ошишини кўрсатади.

Термодинамик тасаввурларга кўра, ҳар қандай системанинг кўп усуллар билан амалга ошадиган ҳолати термодинамик эҳтимоллик W билан, бинобарин $S = k \ln W$ формулага мувофиқ, катта энтропия киймати билан характерланади. Агар занжирсимон полимер молекуласидаги звенолар сони x бўлиб, ҳар қайси звенонинг ўзгарадиган усуллари сони v га тенг десак, макромолекуланинг конфигурациялари сони жуда тез $\frac{(v-1)^{x-1}}{x}$ нисбатда ортиб боради. Шунинг учун ҳам

ΔS_2 нинг сон киймати эритма суюлтирилганида тез ортади. Яна шуни айтиб ўтиш керакки, занжирсимон полимер эритмада бўлганидаги конфигурациялари сони, ўша полимер каттик ҳолатда бўлганидаги конфигурациялар сонидан анча кўп бўлади. Энтропиянинг аралашмада ўзгаришига онд статистик назария П. Флори, М. Хэггинс ва А. А. Жуховицкийлар томонидан яратилган.

22-жадвал

Айрим бинар системалар учун термодинамик параметрларнинг ўзгариши

Система	Аралаштиришдаги иссиқлик эффекти ΔH	ΔS	ΔG
Нитроцеллюлоза-целлогексан	экзотермик < 0	≥ 0	< 0
Тухум альбумини — сув	экзотермик < 0	< 0	< 0
Полиизобутилен-изооктан	иссиқлик эффектсиз $= 0$	> 0 ($\Delta H > T \Delta S$ бўлганида)	< 0
Каучук-толуол	эндотермик > 0	> 0 ($\Delta H < T \Delta S$ бўлганида)	< 0

Анча катта энтропия эффектлари эластик молекулалардан тузилган кутбсиз полимерларда (масалан, каучук ва поливинилацетатда) учрайди. Кутбли полимерлар (поливинил спирт, оксиллар)

таркибида каттик занжирлар бўлади. Улар эритилганида содир бўладиган конфигурациялар сони жуда кичик бўлгани учун уларнинг аралаштириш энтропиялари идеал эритмаларнинг энтропияларига яқин туради.

Юкоридаги жадвалда полимер ва эритувчидан иборат бир неча бинар системалар учун термодинамик параметрларнинг ўзгариши келтирилган.

9-§. ЮКОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР (ЮМБ) ЭРИТМАЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

Юкори молекуляр модда эритмалари паст молекуляр модда эритмаларидан асосан жуда қовушоқлиги билан фарқ қилади. ЮМБ эритмалари қовушоқлигининг катталигига сабаб шуки, эриган модда молекулалари катта ва улар ипсимон тузилган бўлади. Бу каби молекулалар эритувчи ҳаракатига қўндаланг жойлашиб қолса, у ҳаракатга катта қаршилиқ қўрсатади.

Полимер эритмасининг концентрацияси ортиши билан эритманинг қовушоқлиги жуда тез ортади. Бу ҳодисанинг сабаби шундаки, полимерларнинг концентрланган эритмаларида айрим-айрим молекулалар билан бир қаторда уларнинг ассоциланиш маҳсулотлари ҳам бўлади. Бундан ташқари, концентрация ошганда ЮМБ эритмасида ички структура ҳосил бўлиш ҳодисаси рўй беради. Ички структура турлари орасига жойлашган суюқлик иммобилизацияланган бўлади, яъни ўзининг оқувчанлигини йўқотади. Шунинг учун ҳам ЮМБ нинг концентрланган эритмалари жуда қовушоқ бўлади.

Лекин тўрсимон тузилишга эга бўлмаган ЮМБ эритмаларида полимернинг узунчоқ молекулалари суюқликнинг оқиш йўналишига параллел жойлашганида эритманинг қовушоқлиги камаяди.

ЮМБ эритмаларидаги заррачалар бир хил молекуляр массага эга бўлган молекулалардангина тузилган эмас, унинг таркибига турли даражада полимерланган фракциялар кириши мумкин. Агар заррача таркибига кирадиган, юкори молекуляр массага эга бўлган фракциялар ажратиб олинса, бу фракциялар айна суюқликда эримайди. Лекин бу фракциялар молекуляр массаси кичик фракциялар билан аралаштирилиб ўша суюқликда эритилса, иккала фракция ҳам эритмага ўтади. С. М. Липатов фикрича, бунда молекуляр массаси кичик бўлган фракция молекуляр массаси катта ва эримайдиган фракция учун пептизаторлик вазифасини бажаради.

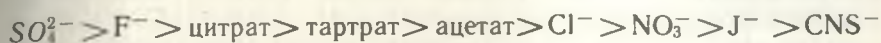
10-§. ЮМБ ЭРИТМАЛАРИГА ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ТАЪСИРИ

Агар ЮМБ эритмасига лиофоб коллоидни коагуляциялайдиган микдорда (баъзан ҳатто эритмани тўйинтириш учун етарли микдорда) электролит қўшилса, эриган модда ажралиб чиқмайди. Лекин электролитдан яна қўпроқ микдорда қўшилса, эриган модда электролит таъсиридан ажралиб чиқади.

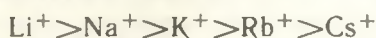
ЮМБ эритмаларига кўп микдорда электролит қўшилганида эритган модданинг ажралиб чиқиши «тузланиш» («электролит таъсиридан ҳайдаб чиқарилиши») дейилади.

Бу ходиса факат кўп микдордаги электролитлар таъсиридангина эмас, масалан, спирт, ацетон ва бошқа нейтрал моддалар воситаси билан ҳам вужудга келтирилиши мумкин.

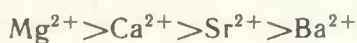
Барча анионларнинг «тузлаш» таъсирига караб, уларни бир қаторга териш мумкин (бу қаторда чапдан ўнгга томон анионларнинг «тузлаш» таъсири камайиб боради).



Бу қатор анионларнинг *лиотроп қатори* дейилади. Ишқорий металллар сульфатларининг «тузлаш» хусусияти текшириб кўрилгандан кейин, ишқорий металл катионларини ҳам қуйидаги лиотроп қаторга териш мумкин бўлди:



Ишқорий-ер металллар катионларининг лиотроп қатори қуйидагидан иборат:



Ионнинг лиотроп қатордаги ўрни унинг гидратланиш даражасига боғлиқ: бирор туз ионлари қанча кучли гидратланса, у туз (электролит) сувни шунча кўп тортиб олади ва бошқа моддаларни эрита оладиган сув шунча кам қолади. Оксил эритмасига электролит қўшилганида оксилнинг ажралиб чиқишига сабаб шуки, системада эркин сув микдори камаяди, электролитни эритган сув эса оксил учун эритувчи бўла олмайди. Шунинг учун ҳам юқорида келтирилган лиотроп қаторларнинг биринчи аъзолари бўлган SO_4^{2-} , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ионлар энг кучли гидратланувчи ионлардир.

Электролит полимерларнинг (оксилларнинг) эритмаларида мухит рНи «тузланишга» катта таъсир кўрсатади (айниқса изоэлектрик нуктада). Масалан, ишқорий мухитда оксилларнинг «тузланиши» юқоридаги лиотроп қаторларга мувофиқ келади; кислотали мухитда оксилнинг «тузланиши» юқоридаги қаторларнинг тескари тартибига мувофиқ келади. Кучли кислотали мухитда оксиллар электролитлар таъсирида қайтмас тарзда «тузланади»; бу шароитда оксилда денатурация рўй беради.

«Тузланиш» кўпгина технологик процессларда катта аҳамиятга эга. Масалан, елим ҳолатига келтирилган совун эритмасига кўп микдорда ош тузи қўшиб, қаттиқ совун ҳосил қилинади.

Коацервация. ЮМБ эритмаларининг температураси ўзгартирилса ёки унга паст молекуляр модда эритмаси қўшилса, коацервация (каватланиш) деб аталадиган ходиса рўй беради. Коацервация қуйидагича намоён бўлади: аввал эритмада жуда кичик, лекин микроскопда кўринадиган томчилар ҳосил бўлади; бу томчилар

катталаша боради ва ўзаро бирлашиб, суюклик каватини ҳосил қилади. Бунинг натижасида эритма икки каватга ажралади: юқорида молекуляр модданинг концентрланган эритмаси, пастда унинг суюлтирилган эритмаси бўлади. Коацерватларнинг физик-химиявий хоссалари кўп жihatдан протоплазма хоссаларини эслатади.

11-§. ЮМБ ЭРИТМАСИНИНГ ОСМОТИК БОСИМИ

ЮМБ эритмаларининг ҳам осмотик босими бўлади. Полимерлар эритмаларининг осмотик босими лиофоб коллоид золларининг осмотик босимига қараганда бирмунча катта, лекин худди ўшандай оғирлик концентрациядаги молекуляр эритмаларникидан бир неча марта кичикдир. Полимер эритмаларида баъзи аномал ҳодисалар кузатилади.

Полимер эритмаларидаги осмотик босим идеал эритмалардаги осмотик босимдан катта бўлади. Бунинг сабабини текшириб чиқайлик; маълумки осмотик босим эритмадаги заррачалар сонига пропорционал, яъни заррачалар, масалан, молекулалар сони қанча кўп бўлса, осмотик босим ҳам шунча катта бўлади. Агар биз полимер модда билан қуйи молекуляр модданинг заррачалари тенг бўлган эритмасини олиб, уларнинг осмотик босимларини ўлчасак, полимер эритмасининг осмотик босими бир неча марта ортқ чиқади. Бунинг сабаби шундаки, полимернинг занжирсимон йирик молекулалари эгилувчан, яъни унинг турли қисмлари мустақил ҳаракатланиши ва, бинобарин, бу битта катта молекула қуйи молекуляр модда молекулаларидан бир қанчасининг кинетик ишини бажариши мумкин.

Шунингдек, полимер эритмасининг буғ босими ҳам ниҳоятда кичик. Полимер суюлтирилган эритмасининг буғ босими худди қуйи молекуляр моддаларнинг юқори концентрацияли эритмаларининг буғ босими кабидир. Бундай аномал ҳодисанинг сабаби ҳам полимер макромолекуласининг эгилувчанлигидан келиб чиқади.

Полимер эритмаларининг осмотик босими температура ўзгариши билан Вант-Гофф қонуни кўрсатишига қараганда кўпроқ ўзгаради.

ЮМБ концентрланган эритмаларининг осмотик босимини ўлчаш натижасида ҳисоблаб чиқарилган молекуляр массаларнинг қийматлари бошқа усуллар билан топилган қийматларга яқин келади. Бундай эритмалар Вант-Гофф қонунига бўйсунмайди. Уларнинг осмотик босимини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$P = \frac{RT}{M} C + \beta C^2$$

бу ерда P — осмотик босим, C — концентрация, β — молекуляр тутиниш кучларини ҳисобга олиш учун киритилган катталиқ.

Полимернинг бир неча хил концентрациядаги эритмаларининг осмотик босимлари ўлчанади: олинган натижалардан фойдаланиб, график тузилади: абциссалар ўкига C , ординаталар ўкига P/C қўйилади. Натижада тўғри чизик ҳосил бўлади. Бу тўғри чизик кесиб

ўтган ордината чизигининг узунлиги RT/M га тенг бўлишидан фойдаланиб M ҳисоблаб чиқарилади.

Полимерлар молекуляр массасини топишнинг иккинчи усули полимер эритмаларининг ковушоклигини ўлчашга асосланган.

12-§. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР ЭЛЕКТРОЛИТЛАР

ЮМБ эритмалари ҳам қуйи молекуляр моддаларнинг эритмалари каби электролитларга ва электролитмасларга бўлинади. Юқори молекуляр электролитлар эритмада ионларга ажралади: уларнинг ўзига хос диссоциланиш даражаси бўлади.

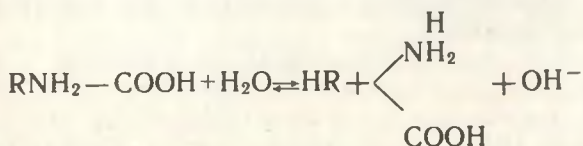
Таркибида аминокислоталар қолдиғи бўладиган оксиллар юқори молекуляр электролитларга мисол бўла олади. Аминокислоталар таркибидаги карбоксил группа — COOH кислота хоссаларини, аминогруппа — NH_2 эса асос хоссаларини намоён қилади. Шу сабабдан аминокислоталар ва, демак, оксиллар ҳам амфотер хоссаларга эга.

Аминокислоталарнинг кислотали функциясини қуйидагича тушунтириш мумкин. Аминокислота молекуласи сувдаги эритмада диссоциланади:



бу ерда R — углеводород радикали. Диссоциланиш натижасида водород иони ва катта ўлчамли анион RNH_2COO^- ҳосил бўлади.

Аминокислоталарнинг асос хоссалари қуйидагича тушунтирилади: аминокислота таркибига кирувчи аминогруппа сувдаги водород ионлари билан бирикиб, эритмада гидроксил ионларини ҳосил қилади:



Текширишларнинг кўрсатишича, аминокислоталарнинг кислота хоссалари асос хоссаларидан кучлидир. (I) ва (II) мувозанат ҳолатлари эритманинг pH қийматига боғлиқ бўлади. Тоза сувга солинганда оксил иони манфий зарядга эга бўлади. Бунинг сабаби шундаки, оксил сувда кислота тарзида кўпроқ диссоциланганлиги учун жуда кўп водород ионлари ҳосил бўлади. Водород ионлари билан бирга оксилнинг манфий зарядли жуда кўп ионлари ҳам ҳосил бўлади.

Аммо кислотали муҳитда, яъни водород ионлари кўп бўлган шароитда оксилнинг водород ионлари ҳосил қилиш билан борадиган диссоциланиши заифлашади: (I) мувозанат чапга силжийди ва аминокислоталарнинг водород ионларини бириктириб олиш процесси кучаяди, (II) мувозанат ўнгга силжийди. Эритмадаги водород ионларининг концентрацияси маълум бир қийматга етганда бу икки жараён ўзаро мувозанатга келади, яъни оксил молекулалари

бириктириб оладиган водород ионларининг сони улар ажралганда ҳосил бўладиган водород ионлари сонига тенг бўлади. Шунинг учун оксил заррачалари сиртида мусбат зарядларнинг миқдори манфий зарядларнинг миқдори билан бараварлашади, яъни оксил нейтрал ҳолатга келади. Барча зарядларнинг йиғиндиси нолга тенг бўлиб, система изоэлектрик ҳолатга келади. Изоэлектрик нуктада оксил молекуласи RNH_2COOH ёки $\text{OOC} - \text{R} - \text{NH}_3^+$ таркибли бўлади. Системанинг изоэлектрик ҳолатга келган вақтидаги pH қиймати айни юқори молекуляр модданинг изоэлектрик нуктаси дейилади. Масалан, тухум альбумининг изоэлектрик нуктаси 4,8 га, гемоглобинники эса 6,7 га тенг.

Оксиллар водород ионларини ҳам, гидроксил ионларини ҳам бириктириб олиш хоссасига эга бўлганлигидан уларнинг эритмалари буфер эритмалар вазифасини ўтайди. Қоннинг буферлик хоссаси унда, асосан оксил-гемоглобин борлигидан келиб чиқади, кондаги анорганик буферлар, яъни карбонат ва фосфатлар иккинчи ўринда туради.

13-§. ПОЛИМЕРЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ИСТИҚБОЛЛАРИ

Ҳозирги пайтда полимерлар ишлаб чиқариш йил сайин ортиб бормокда. Бутун дунёда ишлаб чиқариладиган пластмассаларнинг тахминан учдан икки қисмини полиэтилен, поливинилхлорид ва полистрол ташкил қилади. Улар қурилиш, электротехника, машина-созлик, транспортда ва ўров материал сифатида ишлатилади. Бундай моддаларнинг бу қадар кенг қўламда ишлатилишининг сабаби биринчидан, уларнинг нисбатан арзонлиги бўлса, иккинчидан уларни ишлатиш қулайлигидир.

Бутун дунёда ҳосил қилинадиган полимернинг 1/3 қисмини полиэфир смолалар, полиуретанлар, поливинилацетат, фенолпласт, полиакрилат, аминопласт ва полиметақрилатлар ташкил қилади. Махсус полимер (масалан, полиформальдегид, поликарбонат, фтор-полимер, силикон, полиамид ва эпоксид смолалар) эса фақат икки процентни ташкил қилади. Олимларнинг фикрларига қараганда 2000 йилларда ҳам, полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиуретан, полипропилен, полиэфир, аминопласт ва фенолпластларнинг ўзгартирилган ва яхшиланган типлари катта аҳамият қозониб қолишига шубҳа йўқ. Шу билан бирга акрилонитрил, бутадиең, стирол каби мономерлар асосида олинган АБС-полимерлар каби ажойиб хусусиятли моддалар янада кўп яратилади. Бундай полимерлар турли конструкция ва аппаратларда металл ўрнини боса олади. Айниқса қайтар равишда қотиб-суюкланадиган пластмассалар (улар термопластлар деб аталади) келажакда ҳам кўплаб ишлатилади. Термопластлар жумласига полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол ва АБС — полимерлар қиради.

Келажак давр полимерлар химиясида қуйидаги уч проблемани ҳал қилиш йўлида ривожланишини талаб қилади:

1. Пластмассаларнинг механик хоссаларини яхшилаш.
2. Уларни иссиikka чидамли қилиш ва
3. Полимерларга эскирмайдиган хоссалар бериш.

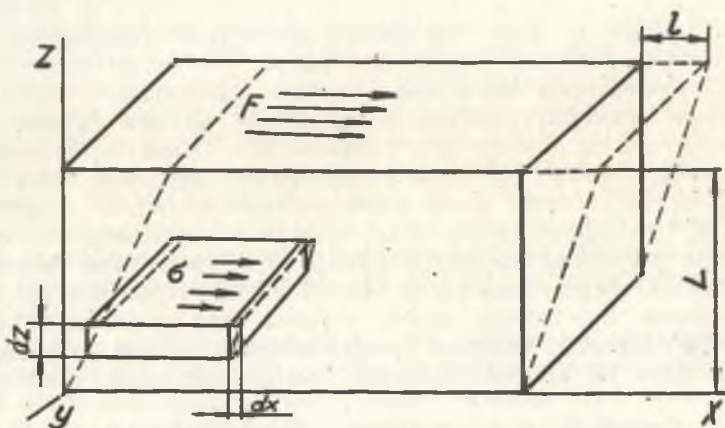
Юкори температураларда ишлатилиши мумкин бўлган пластмассалар яратиш ҳам катта истикболга эга. Мавжуд полимерларни тайёрлашда махсус қўшимча мономерлар киритиш йўли билан ҳозирдаёқ бу соҳада анча муваффақиятлар қўлга киритилган. Чунончи, полифениленсульфид, ароматик полиамид, полиимид, ароматик полиэфир ва фторполимерлар қўшиш йўли билан тайёрланган полимер буюмлар 200—400°C температураларда ишлатилиши мумкин. Бу соҳада қўлга киритилажак янги маълумотлар пластмассаларнинг авиация, ракета-техника, автомобиль саноати, станоксозлик ва электротехникада янада кенг ишлатилишига йўл очади.

Азот, фосфор, бор, олтингугурт ва оралик металлларнинг (*d*-элементларнинг) бирикмалари асосида резина ёки пластмассалар хоссаларига эга бўлган янги анорганик полимерлар яратиш проблемаси ҳам ўзининг актуаллигини саклаб қолади.

14-§. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ СТРУКТУРА-МЕХАНИК ХОССАЛАРИ

РЕОЛОГИЯНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧА ВА ҚОНУНЛАРИ

Реология материалларнинг деформацияланиш хоссалари, деформация билан куч, деформация билан вақт орасидаги мавжуд қонуниятлар ҳақидаги фандир. Реологик хоссалар жумласига қовушоклик, эластиклик, мустаҳкамлик ва бошқа хоссалар киради. Реологиянинг вазифаси оддий (суюқ ва каттик) ҳамда мураккаб материалларга ташқаридан куч берилганида уларнинг реологик хоссалари қай тартибда ўзгаришини аниқлашдан, материалнинг таркиби ва тузилиши билан унинг реологик, бошқача айтганда, структура-механик хоссалари орасида қандай боғланиш борлигини кўрсатишдан иборат. Коллоид химияда реология методларидан дисперс системаларнинг структурасини ва қовушоклик-оқувчанлик хоссаларини баён қилишда фойдаланилади. Коллоид системаларда қўш электр қавватнинг потенциал қиймати ҳам, унинг ҳолати ҳам коллоид система моддаларининг таркибига қараб ўзгаради. Коллоид системаларнинг структураси, бинобарин, уларнинг реологик хоссалари заррачалараро таъсир этувчи кучларга, заррачалар концентрациясига ва, қўпинча, коллоид эритманинг янги-эскилигига боғлиқ бўлади. Шунинг учун ҳам сирт ҳодисалар ҳақидаги таълимот ва дисперс системаларнинг барқарорлик назариялари билан танишиб ўтилганидан кейингина коллоид системаларнинг реологик хоссаларини ўрганиш мақсадга мувофиқдир. Жисм шаклининг бирор куч таъсирида ўзгариши деформация деб юрилади.



48-расм. Силжиш деформацияси.

48-расмда тасвирланган параллелепипед шаклидаги жисмга уринма бўйлаб куч F таъсир этганида унинг устки (сирти s бўлган) қиррасида силжиш деформацияси юзага чиқади. Куч F нинг сирт s га нисбати $\tau = \frac{F}{s}$ силжиш кучланиши деб аталади. Нисбий де-

формация $v = \frac{l}{L}$ билан ифодаланади. Унинг қиймати жисм ичидаги

ҳажм элементининг нисбий силжиши $\frac{dx}{dz}$ га тенг; $v = \frac{dx}{dz}$. Гук¹

қонунига мувофиқ эластик жисмдаги деформация жисмга таъсир этган силжиш кучланишига тўғри пропорционалдир:

$$v = k \cdot \tau \text{ ёки } \tau = G \cdot v.$$

бу ерда k — пропорционаллик коэффициент, $G = \frac{1}{k}$ лар эластик-

лик (ёки Юнг) модули деб аталади. Эластик деформация қайтар характерга эга: жисмга куч берилиши тўхтатилганида жисм ўзининг эски шаклига келади, яъни $\tau = 0$ бўлганида деформация ҳам нолга тенг бўлади. G нинг қиймати айни жисм моддасининг ташқаридан бериладиган кучланиш таъсирига кўрсатадиган қаршилик қобилиятини характерлайди. Агар $G = 0$ бўлса, жисм ташқи кучланишга ҳеч қандай қаршилик кўрсатмайди. Бу ҳолда, жисмга берилган кучланиш (τ) нолга тенг бўлмаса, жисмда деформация рўй беради ва у вақт ўтиши билан катталашуви мумкин. Бу шароитда материал моддаси оқа бошлайди, бошқача айтганда, жисм суюқлик хоссасига эга бўлиб қолади. Бундай шароитда нисбий деформация v материалнинг ҳолатини белгиламайди. Энди материал ҳолатини

¹ Роберт Гук (1635—1703) — инглиз табиатшуноси. У юкорида баён этилган қонундан ташқари микроскоп, барометр, кўзгули телескопларни такомиллаштирган, «флогистон» назариясига қарши чиккан олим.

характерловчи катталики сифатида модда ҳаракати (окиш) тезлигининг узунлик билан ўзгариши — *тезлик градиенти* $\gamma = \frac{du}{dx}$ аҳамиятга эга бўлиб қолади.

И. Ньютон қонунига мувофиқ, ташқи куч таъсирида вужудга келган кучланиш силжиш тезлиги градиентига пропорционал бўлиб, суюқлик қаватлари орасидаги қовушоқликни енгиш учун сарфланади:

$$\tau = \eta \gamma \cdot \epsilon \text{ ки } \tau = \eta \frac{du}{dx}$$

Бу ерда $\eta = \tau : \gamma$ суюқликнинг қовушоқлиги (ϵ ки ички ишқаланиши).

Моддаларнинг қовушоқлиги бир-биридан кескин фарк қилади. Масалан, сувнинг қовушоқлиги 20°C да 10^{-2} пуазга ($\frac{\text{г}}{\text{см}\cdot\text{с}}$ га) ϵ ки 10^{-3} Па $\cdot$ с га тенг. Каттик жисмларнинг қовушоқлиги 10^{15} — 10^{20} Па $\cdot$ с га қадар катта бўлиши мумкин.

Реологик моделлар. Моддалар пластик ҳолатда ҳам бўлиши мумкин. Бундай моддаларга таъсир эттирилган куч олингандан кейин жисм ўзининг асл шаклига келмайди; унда қолдиқ деформация ҳосил бўлади. Бинобарин, модданинг пластик окиши (худди қовушок оқим каби) механик жиҳатдан ҳам қайтмас жараёнлар жумласига қиради. Ташқаридан берилаётган кучланиш пластик окиш учун зарур бўлган чегара қиймат τ_c га етмагунча пластик окиш содир бўлмайди. $\tau = \tau_c$ бўлганда пластик оқим бошланади ва давом этади.

Дисперс ва полимер материалда қовушок қаршилиги билан бир вақтда пластик қаршилиги ҳам бўлади. Шу сабабли модданинг деформацияланишига кўрсатадиган умумий қаршилиги Шведов ва Бингам қондасига мувофиқ қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\tau = \tau_c + \eta^* \cdot \gamma$$

Бу тенгламадаги η^* — *пластик қовушоқлик* деб аталади; унинг қиймати $\eta^* = \frac{\tau - \tau_c}{\gamma}$.

Юқорида биз кўриб ўтган уч модель (эластик, қовушок ва пластик моделлар) — реологиянинг асосий ва энг содда механик моделларини ташкил қилади. Улар бир-бири билан қўшилганида мураккаб моделлар келиб чиқади. Масалан, Максвелл моделида эластиклик билан қовушоқлик аста-секин бир-бирига қўшилиб боради. Бингам моделида қовушоқлик билан электростатик ишқаланиш бир-бирига қўшилади.

15- §. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ РЕОЛОГИК ХОССАЛАРИ ВА УЛАРДА СТРУКТУРАЛАР ҲОСИЛ БЎЛИШИ

Дисперс системаларнинг структура-механик хоссалари, юқорида айтиб ўтилгандек, айти системани ҳосил қилувчи моддаларнинг химиявий табиатига, агрегат ҳолатига, заррачаларнинг концентраци-

ясига, уларнинг шаклига, дисперсион мухит заррачаси билан дисперс фаза заррачаси орасидаги молекуляр ва электростатик ўзаро таъсир кучларига боғлиқ. Агар дисперс фаза заррачалари бир-бири билан бўш боғланган бўлса, дисперсион мухитнинг механик хоссалари дисперс фаза иштирок этишидан кам ўзгаради. Шунга кўра барча дисперс системалар: 1) структураланган ва 2) структураланмаган системалар деб икки туркумга бўлинади. Структураланмаган системалар жумласига одатдаги суюлтирилган золлар, суспензия ва эмульсиялар киради. Бу системалар механик мустақкамликка эга эмас. Лекин уларнинг ковушоклиги тоза дисперсион мухит моддасининг ковушоклигидан салгина ортик: уни Эйнштейн тенгламаси асосида ҳисоблаб топиш мумкин.

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi) \quad (\text{VIII.4})$$

бу ерда: φ — дисперс фазанинг ҳажмий концентрацияси, $\varphi = \frac{v}{v_0}$ бунда: v — дисперс фаза заррачаларининг ҳажми, v_0 — дисперсион мухит ҳажми, η_0 — мухит ковушоклиги, k — заррача шаклига боғлиқ бўлган коэффициент. Сферик заррачалар учун k нинг қиймати 2,5 га тенг. Дисперс система ковушоклигининг дисперс фаза концентрациясига пропорционал эканлиги тенглама (VIII.4) дан кўриниб турибди.

Структураланган системалар (масалан, концентранган суспензия, конц. золь, конц. эмульсия, анизодиаметрик заррачалардан тузилган дисперс система, узунчок макромолекулалар эритмалари) эластиклик ва пластиклик хоссалар намоён қилади. Бу системаларда дисперс фаза заррачалари молекулалараро кучлар ҳисобига, сольват каватлар орқали фазаларнинг ўзаро ёндашиши орқали бир-бири билан боғланиб, бутун система ҳажмига тарқаладиган ягона умумий структура ҳосил қилади. Полимерларнинг эритмалари Эйнштейн қонунига бўйсунмайди.

П. А. Ребиндер таълимотига кўра, тутиниш кучлари табиатиға қараб, барча структуралар икки туркумга бўлинади: 1) *коагуляцион структуралар* ва 2) *конденсацион-кристаллизацион структуралар*. Коагуляцион структуралар коагуляция жараёни вақтида заррачаларнинг суюқ каватлар орқали Ван-дер-Ваальс кучлари ҳисобига бир-бири билан тортишуви натижасида вужудга келади. Коагуляцион структуралар ҳосил бўлишининг асосий шarti — сиртнинг бир жинсли эмаслиги, заррачаларнинг лиофиллашган сиртларида нисбатан лиофоб соҳаларнинг (полимерларнинг эритмаларида гидрофоб соҳалар) бўлишидир. Ана шундай соҳаларда структуранинг дастлабки звенолари — *нуктавий контактлар* пайдо бўла бошлайди. Нуктавий контактлар заррачанинг чеккаларида пайдо бўлади, чунки заррача чеккаларида каттик фазанинг куч майдони заифлашган бўлади. Нуктавий контактларнинг пайдо бўлишига айниқса, анизометрик шаклдаги узунчок ёки занжирсимон заррачалар (V_2O_5 золи, узунчок полимерлар эритмалари) яхши шароит яратади. Нуктавий контактлар ўзаро бирлашиб, структуралар ҳосил қилади. Бундай жараён хатто 0,1 % дисперс фазаси бўлган системаларда ҳам амалга ошади.

Системага сиртни модификация қилувчи моддалар (сирт-актив моддалар ёки электролитлар) қўшиш йўли билан системанинг хоссаларини ўзгартириб, структуралар ҳосил бўлишини кучайтириш ёки сусайтириш мумкин. Масалан, сувда ҳосил қилинган дисперс системага электролит қўшилганида заррача сирти қисман дегидратланиб, структураланиш кучаяди. Электролитдан яна ортикча микдорда қўшилганида заррачалар сирти батамом дегидратланади, натижада золь коагуляцияга учрайди ва структуралар ҳосил бўлмай қолади. Электролит микдорининг кескин кўпайиши баъзан структура-лар ҳосил бўлишига ёрдам беради.

Агар дастлабки системадаги заррачалар аморф тузилишига эга бўлса, бундай дисперс системаларда (метастабил эритма ёки қотишмаларда) конденсация туфайли янги фаза ажралиб чиқиши ҳисобига ҳосил бўладиган структуралар *конденсацион структуралар* деб аталади. Кристалл заррачалардан иборат дисперс системаларда содир бўладиган структуралар *кристаллизацион структуралар* дейилади. Агар структураланиш айна системадаги заррачаларнинг бир-бири билан бевосита қўшилиши ҳисобига содир бўлса, системанинг аввалги ва кейинги механик хоссаларида деярли ўзгариш юз бермайди.

Турмушда ишлатиладиган кўпчилик каттик материаллар конденсацион-кристаллизацион структураларга эга. Булар жумласига металллар, қотишмалар, кулоллик буюмлари, бетон ва ҳоказолар киради. Саноатнинг хом ашё ва оралик маҳсулотлари кўпинча, суюқ ва куюқ моддалардан иборат бўлиб, улар коагуляцион структурага эга. Хом ашё ва оралик моддалардан асосий буюм тайёрлаш жараёнида коагуляцион структуралар конденсацион-кристаллизацион структураларга айланиб кетади.

Моддаларни реологик хоссалар асосида ҳам синфларга бўлиш мумкин. Шунга кўра, барча ҳақиқий жисмлар *суюқсимон* (яъни окиши учун берилиши керак бўлган кучланишнинг чегара қиймати нолга тенг) ва *қаттиқсимон* (яъни окиши учун берилиши керак бўлган кучланишнинг қиймати нолдан катта) моддаларга бўлинади. Суюқсимон моддалар *ньютонча суюқлик* ва *ноньютонча суюқликлар* деб икки туркумга ажратилади.

Ньютонча суюқликлар Ньютон қонунига бўйсунмайди; уларнинг ковушоклиги силжитувчи кучланишга боғлиқ эмас ва ўзгармасдир. Ноньютонча суюқликлар Ньютон қонунига бўйсунмайди; уларнинг ковушоклиги силжитувчи кучланиш ўзгариши билан ўзгаради, булар ҳам ўз навбатида *стационар* ва *нестационар* суюқликларга бўлинади; стационар суюқликларнинг реологик хоссалари вақт ўтиши билан ўзгармайди; нестационар суюқликларнинг реологик хоссалари вақт ўтиши билан ўзгариб кетади.

Кучланишнинг релаксация вақти (даври) ҳақида тушунча. Моддий системаларнинг молекулалари ёки бошка структура бирликлари ҳаракатчанлик билан тавсифланади. Улар бир-бирига нисбатан силжий олади. Шу сабабли жисмда деформация туфайли вужудга келган кучланиш жисмдан юк олиб ташлангандан кейин камайиб кетади. Кучланишнинг маълум вақт ичида тарқалиб

йўқолиб кетиш ходисаси *релаксация* деб аталади. Релаксация заррачаларнинг иссиқлик (броун) ҳаракати туфайли содир бўлади; шунинг учун бу ходиса барча моддаларда учрайди. Максвелл бу ходисани эластик ковушок жисмларда ўрганиш натижасида қуйидаги тенгламани чиқаришга муваффақ бўлди:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right) = G \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\tau}{\tau^*} \quad (\text{VIII.5})$$

Бу тенгламадаги τ^* релаксация вақти ёки *релаксация даври* деб аталади. Максвеллнинг бу тенгламасидан ўзгармас температурадаги-на фойдаланиш мумкин. Агар жисмнинг деформацияланишини бир қийматда ўзгармас бўлишига ($d\gamma=0$) эришсак, $\frac{d\gamma}{dt}=0$ бўлади. У ҳолда Максвелл тенгламаси қуйидаги шаклни олади:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right) + \frac{\tau}{\tau^*} = 0$$

Бу тенглама интегралланганида қуйидаги формула келиб чиқади:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau^*}} \quad (\text{VIII.6})$$

Бу формуладан кўрамизки, деформацияланган жисмда кучланиш экспоненциал конунга мувофиқ равишда камайиб боради; формуладаги константа τ^* релаксация тезлигини характерлайди. Унинг қиймати айни жисмда кучланиш e (яъни 2,72) марта камайдиган вақтга тенг.

Ковушоклиги кам бўлган суюқликларда кучланишнинг релаксация даври жуда кичик вақтлар билан ўлчанади, чунки бундай суюқлик молекулалари ниҳоятда ҳаракатчандир. Суюқлик ковушоклиги ортган сари унинг релаксация даври катталаша боради, ниҳоят, қаттиқ жисмлардаги кучланиш даврига яқинлашади. Кристалларда релаксация процесси ниҳоятда суस्त боради. Қуйида баъзи моддаларнинг релаксация константалари келтирилган.

Модда	τ^* , сек	Модда	τ^* , сек
Сув	$3 \cdot 10^{-6}$	Желатин (0,5% ли эритма)	$8 \cdot 10^2$
Касторка мой	$2 \cdot 10^{-3}$	Канифоль (12°C да)	$4 \cdot 10^6$
Канифоль (55°C да)	$5 \cdot 10$	Идеал қаттиқ жисм	∞

Қўпчилик моддаларда релаксация ходисасидан ташқари яна *эластикланишнинг кечикиши* дейиладиган ходиса ҳам рўй беради. Релаксация жараёнида модда эластик деформацияланган ҳолатдан пластик ҳолатга ўтади; эластикланишнинг кечикиши ходисасида эса эластик деформацияланиш бир онда содир бўлмасдан, унинг бир қисми кечикиб қолади. Бу қисмнинг эластик деформацияланиши берилган кучланишга қараб маълум вақт давомида амалга ошади.

16- §. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ ҚОВУШОҚЛИГИ

Кўпгина лиофоб коллоидларнинг қовушоқлиги дисперсион мухит қовушоқлигидан кам фарк қилади. Ag, Au, Pt, As₂S₃, AgJ ва бошқа коллоидларнинг золлари бунга мисол бўла олади. Лекин ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги тоза эритувчиникига караганда бир неча марта катта бўлади.

Дисперс системаларнинг қовушоқлиги дисперсион мухит қовушоқлигига караганда ортик бўлишининг сабаби шундаки, бундай системаларда дисперс фаза заррачалари суюқликнинг оқимиға халал беради. Шунинг учун ҳам дисперс фаза концентрациясининг ортиши билан дисперс системанинг қовушоқлиги ортади.

23- жадвалда баъзи эритмаларнинг қовушоқлиги кўрсатилган, таккослаш мақсадида ош тузи эритмаси билан камиш шакари эритмасининг қовушоқлиги ҳам келтирилган.

23-ж а д в а л

Баъзи эритмаларнинг нисбий қовушоқлиги

Эритма	Температура, °С	Концентрация %	$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}}$
Ош тузи	20	20	1,5
Қамиш шакари	20	20	1,9
Тухум альбумини	20	28	10,6
Гуммиарабик	18	20	23,2
Псевдоглобулин	20	20	38,7

Эйнштейн 1906 йилда гидродинамик мулоҳазалар асосида ва эриган модда молекулалари шарсимон тузилган деб фараз қилиб, эритмаларнинг қовушоқлиги (η) билан тоза эритувчининг қовушоқлиги (η_0) ўртасида қуйидагича боғлиқ борлигини топди:

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi) \quad (\text{VIII.7})$$

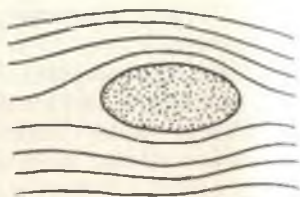
Структура қовушоқлиги. Одатдаги «нормал» суюқликларнинг қовушоқлиги босимга боғлиқ эмас, яъни босим ошганда ҳам суюқликнинг қовушоқлиги ўзгармай қолаверади. Ag, Au, Pt ва бошқа типик лиофоб коллоид золлари кичик босимларда Пуазель қонуни:

$$\eta = \frac{\pi \cdot p \cdot r^4 \cdot t}{8v \cdot l}$$

га бўйсунди ва ламинар ҳаракатда бўлади (бу ерда l — капилляр узунлиги, r — унинг радиуси, t — вақт, $\pi=3,14$, v — капиллярдан l вақт ичида оқиб чиққан суюқлик ҳажми, p — босим). Босим оширилганида ламинар ҳаракат турбулент ҳаракатга айланади. Аммо кўпчилик юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари (қисман баъзи лиофоб коллоидларнинг эритмалари ҳам) ҳатто паст босимда ҳам Пуазель қонунига бўйсунмайди. Пуазель қонунига мувофиқ,



49-расм. Чўзикрок заррача суюкликнинг оқишига кўндаланг жойлашганида суюклик ҳаракатига ҳалал беради.



50-расм. Босим ортганида заррачалар суюкликнинг оқиш йўлига параллел вазиятни эгаллайди.

босимнинг вақтга кўпайтмаси $P \cdot t$ ўзгармас қиймат бўлиши керак. ЮМБ эритмаларида босим ортиши билан суюкликнинг оқиш вақти шу қадар камаядики, бунинг натижасида $P \cdot t$ нинг қиймати ўзгариб кетади.

Дисперс системаларнинг босим ўзгариши билан ўзгарадиган қовушоклиги уларнинг *структура қовушоклиги* деб аталади. Структура қовушоклигининг келиб чиқиш сабаби шундаки, эритмада ҳосил бўладиган ички структуралар суюкликнинг оқишини қийинлаштиради. Дисперс фаза заррачалари суюклик қаватларининг йўлини тўсиб, бу ҳаракатни сусайтиради; агар суюкликнинг оқишига чўзикрок шаклдаги заррачалар кўндаланг жойлашиб қолса, суюклик ҳаракатига айниқса, катта ҳалал беради (49-расм).

Босим ортган вақтда заррачалар суюкликнинг оқиш йўлига параллел вазиятни олади (50-расм); шу сабабли босим ортганда, дастлаб золнинг қовушоклиги Пуазель қонунида кўрсатилгандан кўпроқ камаяди.

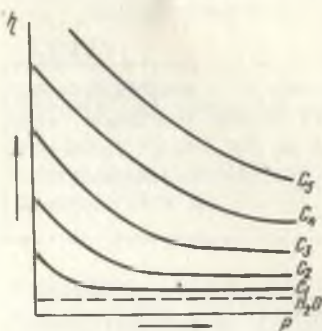
51-расмда турли концентрациядаги золлар қовушоклигининг босимга қараб ўзгариш диаграммаси кўрсатилган.

Бу диаграммада C_1 чизиги суюлтирилган золь қовушоклигининг босимга қараб ўзгаришини кўрсатади.

Бу диаграммада C_1 чизиги суюлтирилган золь қовушоклиги босимга қараб ўзгаришини кўрсатади.

Диаграммадан кўриниб турибдики, золнинг қовушоклиги аввал тез камаяди; босим яна оширилса золнинг қовушоклиги кам ўзгаради, чизик абсциссалар ўкига параллел бўлиб қолади. Бу соҳада золнинг қовушоклиги Пуазель қонунига бўйсунмади, чунки суюлтирилган золда ҳосил бўлган структуралар бузилиб, золь озгина босим таъсиридан барқарор ҳолатга ўтади. Лекин золнинг концентрацияси ортган сари золда бўладиган структуралар мустаҳкамлаша боради; шу сабабдан бундай структураларни бузиш учун концентрация ошган сари кўпроқ босим керак бўлади.

51-расм. Турли концентрациядаги золь қовушоклигининг босимга қараб ўзгариш диаграммаси.



Коллоидларнинг структура ковушоклиги золнинг қачон тайёрланганига ҳам боғлиқ. Золнинг ковушоклигини ўлчаш орқали золда бўладиган структураларнинг ўзгариши ҳақида фикр юритиш мумкин. Механик таъсир остида ҳам (масалан, силкитилганда ёки чайқатилганда) золнинг ички структуралари бузилиб кетиши мумкин.

ЮМБ эритмаларига Эйнштейн формуласи тўғри келмайди, чунки полимер макромолекулаларининг шакли шарсимон эмас, балки ипсимондир. Улар ҳатто суюлтирилган эритмаларда ҳам бир-бири билан бирлашиб, структура агрегатлари ҳосил қилади. Полимер эритмаларининг тажрибада топилган ковушоклиги уларнинг Эйнштейн формуласи бўйича ҳисоблаб чиқарилган ковушоклигидан катта бўлади. Бундан ташқари, полимер эритмасининг концентрацияси ортиши билан ковушоклиги тез ортиб кетади. Бунинг сабаби ҳам структура агрегатларининг ҳосил бўлишидир. Полимернинг молекуляр массаси ортганида макромолекуланинг узунлиги ортиб, у кўпроқ эгилувчан бўлиб қолади; макромолекула кўпроқ букилиб тўғриланадиганлиги туфайли суюкликнинг окишига камроқ қаршилик кўрсатади.

Штаудингер¹ полимер эритмасининг концентрацияси билан ковушоклиги орасида қуйидаги боғланиш борлигини кўрсатади:

$$\eta_c = \eta_0 (1 + K \cdot M \cdot C) \quad (IX.8)$$

бу ерда M — полимернинг молекуляр массаси, C — полимер эритмасининг оғирлик концентрацияси, K — доимий катталиқ бўлиб, у эритувчи табиатига боғлиқ эмас. Штаудингер формуласидан фойдаланиб полимерларнинг молекуляр массасини топиш мумкин.

ЮМБ эритмаларининг ковушоклиги температура кўтарилиши билан ҳақиқий эритмаларнинг ковушоклигига қараганда тезроқ пасаяди, чунки температура кўтарилганда эритмада ички структураларнинг мустаҳкамлиги заифлашади. ЮМБ эритмаларининг ковушоклигини характерлаш учун қуйидаги катталиклардан фойдаланилади:

$\eta_{\text{нисб.}}$ — полимер эритмасининг нисбий ковушоклиги; уни ҳисоблаш учун полимер эритмасининг ковушоклиги η ни соф эритувчи ковушоклиги η_0 га бўлиш керак:

$$\eta_{\text{нисб.}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

$\eta_{\text{сол.}}$ — солиштирма ковушоклик:

$$\eta_{\text{сол.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

$\eta_{\text{келт.}}$ — «келтирилган» ковушоклик-солиштирма ковушокликнинг эритма концентрациясига нисбати:

$$\eta_{\text{келт.}} = \frac{\eta_{\text{сол.}}}{C}$$

¹ Герман Штаудингер (1881—1965) немис химиги, Нобель мукофоти лауреати (1953 йилда).

$[\eta]$ — характеристик қовушоқлик-полимер эритмасининг концентрацияси нолга интилаётган шароитдаги «келтирилган» қовушоқлиги полимер эритмасининг *характеристик қовушоқлиги* деб аталади:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{сол.}}}{C}$$

Полимер эритмасининг характеристик қовушоқлиги билан унинг молекуляр массаси (M) орасида куйидаги боғланиш мавжуд:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$$

Бу ерда K — айни полимер-гомологик қаторнинг ҳамма аъзоларига хос константа: K ни аниқлаш учун айни гомологик қаторнинг паст молекуляр массага эга бўлган аъзолари эритмаларида олиб бориладиган криоскопик ўлчашлардан фойдаланилади. α — полимер гомологик қатори учун доимий константа: унинг қиймати 0,55—0,85.

Полимер эритмасининг характеристик қовушоқлигини топиш учун аввало эритманинг солиштирма қовушоқлиги $\eta_{\text{сол.}}$ топилади, сўнгра $\eta_{\text{келт.}}$ ҳисобланади.

Шундан кейин абсциссалар ўкига эритма концентрациясини, ординаталар ўкига $\eta_{\text{келт.}}$ қийматларини қўйиб, диаграмма ҳосил қилинади. Бу диаграммадаги чизикни $C=0$ га қадар экстраполяция қилиш натижасида $[\eta]$ топилади.

Юқорида келтирилган $[\eta] = KM^{\alpha}$ тенглама, $\alpha=1$ бўлганида Штаудингер тенгламасига ўхшаш тенгламага айланади:

$$\frac{\eta_{\text{сол.}}}{C \rightarrow 0} = KM$$

$\alpha=0$ бўлганида эса Эйнштейннинг сферик заррачалардан иборат системалар учун чиқарган тенгламасига айланади: бундай эритмалар учун қовушоқлик заррача радиуси катталигига боғлиқ бўлмайди.

Қуйидаги жадвалда баъзи полимерларнинг эритмалари учун K ва α нинг 25° даги қийматлари келтирилган.

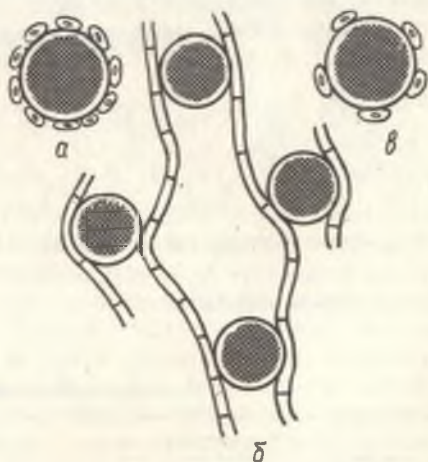
24-жадвал

Баъзи полимерларнинг эритмалари учун K ва α қийматлари (25°C да)

Полимер	Эритувчи	$K \cdot 10^4$	α	$[\eta] - KM$ қўлланиладиган молекуляр массалар соҳаси
Целлюлоза	Мис-аммиак эрит-маси	0,85	0,81	
Целлюлоза ацетати	Ацетон	1,49	0,82	$3 \cdot 10^4 - 3,9 \cdot 10^5$
Полистирол	Бензол	3,7	0,62	$5,5 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$
Поливинил спирт	Сув	5,9	0,67	$4,4 \cdot 10^4 - 1,1 \cdot 10^5$
Натурал каучук	Толуол	5,02	0,67	
Нейлон	Чумоли кислота	11	0,72	$5,0 \cdot 10^3 - 2,5 \cdot 10^4$
Полибутадиен	Толуол	2,6	0,64	

17- §. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАРНИНГ ХИМОЯВИЙ ТАЪСИРИ

Типик коллоид системаларга электролит қўшилганда уларнинг барқарорлиги камайиб коллоид коагуляцияланади. Золнинг барқарор бўлишига ёрдам берадиган бир канча факторлар ҳам маълум. Коллоидларнинг барқарорлигини ошириш ҳодисаси *стабилизация* дейилади. Коллоидларнинг стабиллигини оширувчи факторлар қаторига: а) золь концентрациясини камайтириш, б) температурани пасайтириш, в) дисперсион муҳит ковушоклигини ошириш, г) коллоид заррача атрофида сольват қобик ҳосил бўлиши, ЮМБ қўшилиши каби факторлар қиради. ЮМБ қўйиш билан *лиофоб золлар барқарорлигининг оширилиши химоявий таъсир деб аталади*, чунки ЮМБ макромолекуласи коллоид заррача сиртида адсорбцион (ва сольватацион) қават ҳосил қилиб, системанинг барқарорлигини оширади. Бундай моддалар қаторига желатина, оксил, углевод, пектин, елим, альбумин, сапонин (етмак, декстрин ширач) эритмалари, тупротдаги гумус коллоид моддалар ва ҳоказолар қиради. Зигмонди назариясига мувофиқ, ЮМБ химоявий таъсир этишининг сабаби шундаки, *лиофоб золь заррачаси сиртида ЮМБ макромолекуласи (сольват қавати билан биргаликда) адсорбиланади*. Натижада *лиофоб золь заррачалари ўзаро бирлашни хоссасини йўқотиб*, золнинг барқарорлигини таъминлайди. Бу ерда уч ҳол бўлиши мумкин. а) ЮМБ нинг кичик макромолекулалари *лиофоб коллоиднинг йирик заррачаси сиртига адсорбиланиб*, химоявий таъсир кўрсатади (52-расм, а), б) бир макромолекула ўзининг айрим звенолари билан бир неча заррачаларга таъсир этиб, структураланган тўрлар ҳосил қилиши мумкин (52-расм, б). Олимлар ЮМБ нинг химоявий таъсирини электрон микроскоп ёрдамида текшириб, бу фикрнинг тўғри эканлигини тасдиқладилар. в) Баъзан *лиофоб золга оз миқдорда лиофиль золь қўшилганида лиофоб золнинг барқарорлиги кескин пасайиб кетади*. Бу ҳодиса коллоид эритманинг *сенсбилизацияси* ёки *астабилзацияси* дейилади. Н. П. Песков ва Л. Д. Ландау фикрича астабилзациянинг сабаби қўшилган ЮМБ миқдорининг *лиофоб коллоид заррачалар сиртларини батамом қоплаш учун етишмаслигидир* (52-расм, в).



52-расм. ЮМБ нинг химоявий таъсири:

а — лиофоб коллоиднинг йирик заррачаси ўз сиртига ЮМБ нинг кичик макромолекулаларини адсорбильди. б — бир неча лиофоб золь заррачаларининг ЮМБ молекуласи звенолари қушовида структур тўрлар билан ўралаши: в — астабилзация.

ЮМБ ларнинг химоявий таъсири химоя қилинадиган золда бу моддалар маълум концентрацияда бўлганидагина амалга ошади. Тадқиқотларнинг кўрсатишича, бу концентрация система хажмининг ҳаммасида адсорбиланиш ва ички структураланиш ходисаларининг вужудга келиши учун етарли бўлиши керак.

Химоя қилинган золь химоя қилинмаган золдан ўз барқарорлиги билангина эмас, балки юқорирок концентрацияда олиниши мумкинлиги билан ҳам фарқ қилади. Химоя қилинган золь қайтар коллоид бўлиб қолади, яъни буглатилгандан сўнг қолган коллоид эритувчига солинса, яна золь ҳосил бўлади.

Химоя қилиш ходисаси турли моддаларнинг золларини сунъий йўл билан ҳосил қилишда ҳам кенг қўлланилади. Кумуш, олтин ва платина металлларнинг золлари кичик концентрациядагина бир оз барқарор бўла олади. Агар бу золларга химоя қилувчи моддалар қўшилса, уларнинг барқарорлиги ортади: бу металлларнинг концентранган золларини ана шу йўл билан ҳосил қилиш мумкин. Б. Г. Запрометов ва Ф. Н. Нурмухамедов коллоидларни ва турли суспензияларни химоя қилиш учун мева дарахтларининг танасидан чиқадиган елимдан фойдаланиш мумкинлигини кўрсатдилар.

ЮМБ нинг химоя қилиш қобилияти ҳар хил бўлади: желатина энг яхши химоя қилувчи модда бўлгани ҳолда крахмалнинг химоя қилиш хусусияти энг паст. Аноганик коллоидлардан станнат кислота энг кучли химоя қилувчи моддадир, силикат кислота золи эса химоя қилиш хусусиятига эга эмас.

ЮМБ нинг химоявий таъсирини миқдорий жиҳатдан характерлаш учун олтиннинг 10 мл стандарт золига NaCl нинг 10 % ли эритмасидан 1 мл қўшилган эритмани коагуляциядан сақлайдиган қуруқ ҳолатдаги ЮМБ нинг мг ҳисобидаги энг кичик миқдори қабул қилинган; бу миқдор Р. Зигмонди таклифи бўйича «олтин сони» деб аталади.

ЮМБ нинг «олтин сони» қанча катта бўлса, унинг химоя қилувчи таъсири шунча паст бўлади. Шу сабабдан проф. Песков моддаларнинг химоя қилиш таъсирини характерлаш учун «олтин сони» нинг тескари кийматидан фойдаланишни таклиф қилди. Агар модданинг «олтин сони» a дейилса, унинг химоя қилиш таъсири $1/a$ билан ўлчанади. Қуйидаги жадвалда баъзи ЮМБ учун a ва $1/a$ нинг кийматлари кўрсатилган.

25-жадвал

Баъзи ЮМБ нинг «олтин сони»

Полимернинг номи	a	$1/a$
Желатина	0,008	125
Натрий казеинат	0,01	100
Гемоглобин	0,05	20
Альбумин	0,15	6,7
Гуммиарабик	0,15—0,5	6,7—2,0
Крахмал	25	0,04

Моддаларнинг химоя қилиш таъсирини ўлчашда олтин золидан фойдаланишнинг сабаби шундаки, олтин золи монодисперс ҳолатда тайёрланиши мумкин: бундан ташқари, олтин золи жуда осон коагуляцияланади ва коагуляция бошланиши билан золнинг ранги турланади, масалан, кизил ранги бинафша тусга сўнгра эса кўк тусга айланади.

10 мл 0,01 % ли қизил конго (конгорубин) эритмасининг 1 мл 10 % ли NaCl эритмасидан барқарор қилиш учун керак бўладиган ЮМБ нинг минимал миллиграмм миқдори «рубин сони» деб аталади.

Кейинчалик олтин ва рубин сонлари ўрнига оддийроқ бўлган «темир сони» кўпроқ ишлатиладиган бўлди.

10 мл темир гидрозолини 1 мл 0,005 н Na_2SO_4 эритмасига нисбатан барқарор қиладиган ЮМБ нинг миллиграммлар ҳисобидаги минимал миқдори айни ЮМБ нинг темир сони дейилади. Турли ЮМБ ларнинг рубин ва темир сонлари қуйидаги жадвалда берилган.

26-жадвал

Баъзи ЮМБ нинг «рубин сони» ва «темир сони»

ЮМБ	Рубин сони, мг	Темир сони, мг
Желатина	2,50	5,00
Гемоглобин	0,80	—
Натрий казеинат	0,40	—
Тухум альбумини	2,00	15,00
Гуммиарабик	—	25,00
Крахмал	20,00	20,00

18-§. ПЛАСТМАССАЛАР

Асосан юкори молекуляр бирикмалардан тузилган, маълум пластикликка эга бўлган, шароит ўзгариши билан ўз пластиклигини тўла ёки қисман йўқотадиган моддалар *пластмассалар* дейилади. Баъзан пластмассалар фақат ЮМБ нинг ўзидан тузилган бўлади: лекин, кўпинча, пластмасса таркибига юкори молекуляр бирикмадан ташқари, турли қўшимчалар (тўлдирувчи моддалар, бўёқлар, пластик қилувчи моддалар) қўшилади.

Қандай қўшимча қўшилиши ва унинг миқдори пластмасса хоссаларига таъсир кўрсатади. Шунинг учун қўшимча модда киритиш билан пластмассанинг механик пишиқлигини ошириш, юкорироқ температураларга бардош бера оладиган қилиш керак. Қўшимчалар сифатида кукун, тола қатламли органик ва минерал моддалар ишлатилади. Масалан, ёғоч кукуни, қипик, асбест, шиша тола, қоғоз шишадан тайёрланадиган мато ва ҳоказолар қўшимча сифатида ишлатилади. Газ қўшимчалар билан тўлдирилган *пенопласт* ва *поропластлар* пластмассаларнинг айрим группасини ташкил қиладди. Қўшимча сифатида ва қатламли моддалар ишлатилганда пластмассанинг пишиқлиги айниқса ортади.

Полимер молекулалари қўшимча модда заррачалари сиртига адсорбиланиб, молекулаларнинг ўзаро жойланиш ҳолатларини ўзгартиради, натижада тартибсиз жойлашган молекулалар тартиблироқ жойлашиб қолади. Шундан кейин пластмассанинг пишиқлиги ортади. Агар қўшимча моддадан кўпроқ қўшилса, пластмасса пишиқлигининг ортиши маълум даражага қадар давом этади, сўнгра тўхтади.

Пластмассаларнинг механик хоссалари асосан: 1) ишлатилган полимернинг турига, унинг полимерланиш даражасига, полимер занжирлари тузилишига, улар орасидаги боғланишларга, полимернинг кристалланиш даражасига; 2) қўшимча моддаларнинг (пластификаторларнинг) турига, уларнинг тузилишига ва пластмассадаги нисбий миқдорига; 3) қолипга қуйиш шароитига (босим, температура ва қолиплаш вақти) га) боғлиқ.

Пластмассалар кенг қўламда ишлатилади. Уларнинг баъзилари иссиқ ўтказмайдиган, баъзилари товуш ўтказмайдиган материал сифатида ва бошқа мақсадларда ишлатилади. Пластмассаларни етарли даражада пластик бўладиган шароитда қолипларда пресслаб, улардан турли хил буюмлар тайёрланади.

19- §. ЮМБ ЭРИТМАЛАРИНИНГ КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРГА ЎХШАШЛИГИ ВА ФАРҚЛАРИ

Агар ЮМБ айна эритувчида чексиз эрувчан бўлса, унда эриб барқарор эритма ҳосил қилади. Бу эритма ўзининг бир қатор хоссалари билан лиофоб коллоид эритмаларга ўхшайди. ЮМБ эритмаси билан лиофоб коллоид эритма орасида ўхшашлик борлигининг асосий сабаби шундаки, ЮМБ молекулаларининг диаметрлари лиофоб коллоид заррача диаметрига катталиқ жиҳатидан яқиндир. Кўпинча, ЮМБ молекуласи чўзиқ шаклга эга, унинг узунлиги энига нисбатан анча катта бўлади. Бу молекула эритмада ўралиб, чўзиқ айланма эллипсоид шаклини олади, унинг қиёфаси лиофоб коллоид заррачаси қиёфасига яқин бўлади. Ана шунинг учун ҳам бу икки тур дисперс системаларнинг бир қатор хоссаларида ўхшашлик кузатилади. Чунончи, худди лиофоб эритмалардаги каби ЮМБ эритмаларидаги заррачалар ҳам секин диффузияланади, ярим ўтказгич пардалардан ўтмайди. Шу сабабли илгари ЮМБ эритмаларини коллоид эритмалар жумласига киритишган эди. Лекин бир қатор хусусиятлари билан ЮМБ эритмалари коллоидлардан кескин фарқ қилади. Қуйида уларнинг хоссаларини таккослаб кўрамыз.

1. ЮМБ нинг эриш жараёни худди қуйи молекуляр моддаларники каби ўз-ўзича содир бўлади. Лекин типик коллоид эритма ҳосил қилиш учун кўпчилик ҳолларда махсус методларга мурожаат қилишга тўғри келади, чунки коллоид эритма ҳосил бўлишида системанинг сирти, бинобарин сирт энергияси ортади.

2. ЮМБ эритмалари (у қадар юқори бўлмаган концентрацияларда) гомоген системаларни ташкил этади. Коллоид эритма эса ҳар доим гетероген (микрогетероген) системадир.

3. Полимерларнинг эритмалари етарли даражада бекарор, вақт ўтиши билан ўзгармайди. Лекин коллоид эритмалар эса аслида бекарор, коллоид заррачалар бир-бири билан бириктириб йириклашишга интилади, яъни улар ўзининг сирт энергиясини камайтириб, оқибатда баркарорроқ ҳолатга ўтади. Бинобарин, ЮМБ эритмалари баркарор термодинамик ҳолатда мавжуд бўлиб, коллоид эритмалар термодинамик жihatдан бекарор системалардир.

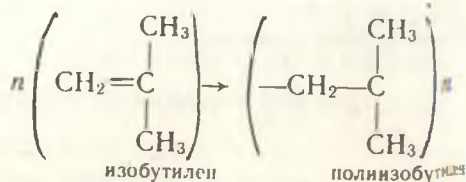
4. ЮМБ нинг баркарор эритмасини ҳосил қилиш учун ҳеч қандай стабилизаторнинг ҳожати йўқ, лекин золь ҳосил қилиш ва уни баркарор ҳолатда сақлаш учун, албатта, стабилизатор зарур.

5. Коллоид системада дисперс система моддаси кичик концентрацияда бўлади; бу эритманинг осмотик босими ҳам катта бўлмайди: унинг қовушоқлиги сувнинг (эритувчининг) қовушоқлигидан кам фарк қилади. Лекин ЮМБ эритмасини жуда юқори концентрацияда тайёрлаш мумкин: у анча катта осмотик босимга эга бўла олади. Полимер эритмасининг қовушоқлиги эритувчининг (сувнинг) қовушоқлигидан анча катта бўлади.

VIII БОБГА ДОИР МАСАЛАЛАР ЕЧИШ

1- масала. Изобутилендан молекуляр массаси 280 га тенг бўлган полиизобутилен ҳосил қилинган. Полимерланиш коэффициентини топилсин.

Ечиш. Изобутилен (мономер) полимерланганида полиизобутилен (полимер) ҳосил бўлиш реакциясини қуйидаги схема тарзида ёзиш мумкин:

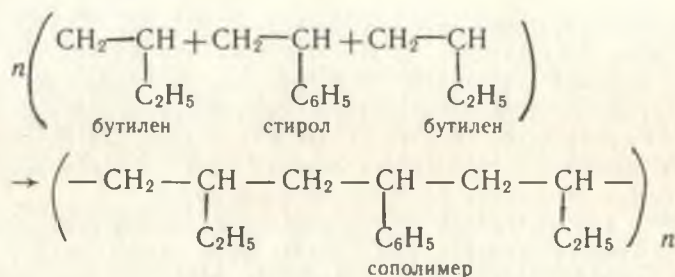


Полимерланиш коэффициенти n деганда полимерланиш вақтида мономернинг неча молекуласидан полимернинг бита макромолекуласи ҳосил бўлишини кўрсатувчи сон тушунилади. Бутиленнинг молекуляр массаси 56 га тенг. Полимернинг ўртача молекуляр массаси эса 56 280. Бинобарин, полимерланиш коэффициенти n қуйидагича топилади:

$$n = \frac{56280}{56} = 1005$$

2- масала. Стирол ва бутиленни 2 : 1 моляр нисбатда бир-бирига қўшиб, сополимер ҳосил қилинган. Реакция тенглама ёзилсин. Агар реакциянинг унуми 75 % бўлса, 125 кг сополимер ҳосил қилиш учун неча кг бутилен ва неча кг стирол керак бўлади?

Ечиш. Агар турли мономер моддалар полимерланиш реакциясига киришса, бундай реакция сополимерланиш реакция деб аталади. Берилган масалада бутилен стиролнинг сополимерланиш реакциясининг тенгламаси қуйидагича:



Реакцияга киришувчи моддаларнинг моляр массаларини ҳисоблаймиз: стирол $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ учун $M = 104$; бутилен $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5$ учун $M = 56$. Икки моль бутилен ва бир моль стиролдан иборат «звено» нинг молекуляр массаси $M = 2 \cdot 56 + 104 = 216$. Назарий жиҳатдан 125 кг сополимер ҳосил қилиш учун керак бўладиган стирол миқдорини топамиз.

$$\frac{216 - 104}{125 - x} \quad x = \frac{104 \cdot 125}{216} = 60,17 \text{ кг}$$

Реакция унуми 75 % бўлгани учун стиролдан назарий миқдорга қараганда кўпроқ бўлиши керак:

$$60,17 \cdot \frac{100}{75} = 80,23 \text{ кг.}$$

Назарий жиҳатдан бутилен миқдори:

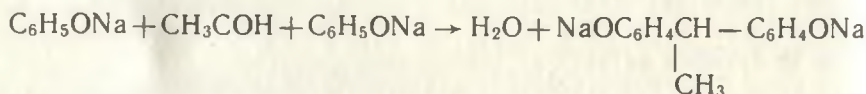
$$\frac{216 - 112}{125 - y} \quad y = \frac{25 \cdot 112}{216} = 64,83 \text{ кг бўлиши керак.}$$

Реакциянинг унуми 75 % эканлигини назарга олсак, бутилендан

$$64,83 \cdot \frac{100}{75} = 86,44 \text{ кг керак бўлади.}$$

3-масала. Ацетальдегид ва натрий фенолят орасида содир бўладиган поликонденсатланиш реакциясининг схемасини тузинг. Икки моль натрий фенолят учун бир моль ацетальдегид кераклигини назарда тутиб, 300 кг смола ҳосил қилиш учун CH_3COH нинг 35 % ли эритмасидан қанча керак бўлишини ҳисоблаб чиқаринг.

Е ч и ш. Поликонденсатланиш реакциясини қуйидаги схема тарзида ёзиш мумкин:



Ҳосил бўлган ЮМБ «звеноси» икки молекула натрий фенолят ва бир молекула ацетальдегиддан ташкил топади. «Звенонинг» молекуляр массасини топиш учун натрий фенолятнинг иккита молекуляр

массасига ацетальдегиднинг молекуляр массасини қўшиб, йиғиндидан сувнинг молекуляр массасини айириб ташлаш керак. Натрий фенолятнинг молекуляр массаси 116, ацетальдегидники — 44. Бинобарин, «звено» ning молекуляр массаси:

$$116 + 116 + 44 = 258$$

Энди «звено» лар сонини топамиз:

$$n = \frac{300000}{258} = 1161$$

C_6H_5ONa ning моль сони $2 \cdot 1161 = 2322$, CH_3COH ning моль сони 1161, ацетальдегиднинг микдори $44 \cdot 1161 = 51,08$ кг. Ацетальдегид 35 % ли эритма ҳолида эканлиги учун унинг реакция учун керакли микдори:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ кг} - 35 \text{ кг} \\ x - 51,08 \text{ кг} \end{array} \quad x = \frac{100 \cdot 51,08}{35} = 145,52 \text{ кг}$$

4- масала. Стирол полимерланганида энтальпия ўзгариши топилсин. Масалани ечишда — $C=C$ — боғланиш энтальпияси — 587,8 кЖ/моль;

— $C_{sp^2} + C_{sp^2}$ боғланиш энтальпияси — 410,0 кЖ/моль

$C_{sp^2} - H_{(CH_2)}$ боғланиш энтальпияси — 423,4 кЖ/моль

— $C_{sp^2} - H_{(CH)}$ боғланиш энтальпияси — 420,5 кЖ/моль

— $C_{sp^3} - C_{sp^3}$ боғланиш энтальпияси — 347,3 кЖ/моль

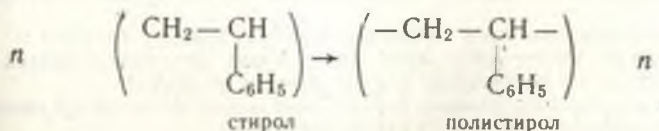
— $C_{sp^3} - C_{sp^2}$ боғланиш энтальпияси — 376,1 кЖ/моль

— $C_{sp^3} - H_{иккл.}$ боғланиш энтальпияси — 407,9 кЖ/моль

— $C_{sp^3} - H_{учл.}$ боғланиш энтальпияси — 404,2 кЖ/моль

эканлигини назарда тутинг (бу ерда $H_{иккл.}$ иккиламчи углерод атоми билан бириккан водород атоми, $H_{учл.}$ учламчи углерод атоми билан бириккан водород атоми).

Е ч и ш. Стирол (винилбензол) ning полимерланиш реакцияси схемаси қуйидагича:



Стирол полимерланганида унинг ҳар қайси молекуласидаги қўшғоғ — $C=C$ — узилиб, унинг ўрнига иккита янги — $C-C$ — боғланиш вужудга келади. — $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ боғланиш эса — $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ боғланишга айланади. $C_{sp^2} - H_{CH}$ боғланиш — $C_{sp^2} - H_{учл.}$ боғла-

нишга ўтади. Шуларни назарда тутиб, стиролнинг полимерланиш реакцияси энтальпиясини Гесс қонуни асосида қуйидагича ҳисоблаб топамиз.

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= E_{C=C} + E_{C_{sp^2}-C_{sp^2}} + 2E_{C_{sp^2}-H_{(CH_2)}} + E_{C_{sp^2}-H_{(CH)}} - \\ &- 2E_{C_{sp^2}-C_{sp^2}} - E_{C_{sp^2}-C_{sp^2}} - 2E_{C_{sp^2}-H_{икки}} - E_{C_{sp^2}-H_{учл}} = \\ &= -587,8 + (-410,0) + 2(-423,4) + (-420,5) - \\ &- 2(-347,3) - (-376,1) - (-407,9) - (-404,2) = 25,6 \text{ кЖ/моль.}\end{aligned}$$

5-масала. Синтетик каучук хлороформда эритилиб, унинг молекуляр массаси $M=3 \cdot 10^5$ эканлиги топилган. Молекуляр масса $3 \cdot 10^5$ га тенг бўлган каучук намунасининг характеристик қовушоклигини топинг.

Е чи ш. Масалани ечиш учун $[\eta] = KM^\alpha$ тенгламадан фойдаланамиз. Масала шартига кўра $M=3 \cdot 10^5$. Жадвалдан синтетик каучукнинг хлороформдаги эритмаси учун $\alpha=0,56$, $K=1,85 \cdot 10^{-5}$ эканлигини топамиз:

$$[\eta] = KM^\alpha = 1,85 \cdot 10^{-5} / (3 \cdot 10^5)^{0,56} = 0,0215$$

$$[\eta] = 0,0215$$

6-масала. Поливинил спиртнинг сувдаги эритмаси учун топилган $[\eta]=0,15=4,53 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,74}$ тенгламадан фойдаланиб, поливинил спиртнинг молекуляр массасини топинг.

Е чи ш. Масалани ечиш учун $0,15=4,53 \cdot 10^{-5} M^{0,74}$ ни логарифмлаймиз:

$$\lg 0,15 = \lg 4,53 - 5 + 0,74 \lg M$$

бундан $\lg M=4,7567$ ва $M=5,71 \cdot 10^4$ эканлигини топамиз.

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Полимерланиш коэффициенти, сополимерланиш, поликонденсатланиш тушунчаларига таъриф беринг.

2. Полимерлар эритмаларининг барқарорлиги ҳақида нималар айта оласиз? Полимерлар эритмалари барқарорлиги билан паст молекуляр лиофоб коллоид эритмаларининг барқарорлиги орасида қандай фарқ бор?

3. Полимерларнинг эритмалари учун фазалар қондасини қўллаш мумкинми?

4. Полимер эритилганида у билан эритувчи орасида қандай ўзаро таъсир содир бўлади?

5. Полимерларнинг эриш энергетикаси ҳақида нималар биласиз?

6. Полимер эритилганида эриш (аралашиш) энтропияси қандай ўзгаради? Энтропия ўзгариши полимернинг эгилувчанлигига боғлиқми?

7. Қандай шароитда полимер ўз-ўзича эрий олади? ΔS билан ΔH орасида қандай муносабат бўлганида полимер ўз-ўзича эрий олади?

8. ЮМБ эритмаларига электролитлар қандай таъсир кўрсатади? Бу ерда қандай лиотроп қаторлар учрайди?

9. Коацервация нимадан иборат? Унинг юзага чиқиш шартларини айтиб беринг.

10. ЮМБ эритмаларининг осмотик босими қандай ҳисоблаб топилади?

11. Оксилларнинг эритмаларига электролитлар қандай таъсир кўрсатади?

12. Полимерларнинг молекуляр массаларини қандай методлар билан аниқлаш мумкин?

13. Структура қовушоклиги, характеристик қовушоклик нимадан иборат?

14. Штаудингер тенгламасини ёзиб беринг.
15. ЮМБ нинг химоявий таъсири нимадан иборат? У қандай бирликларда ифодаланади?
16. ЮМБ нинг «олтин сони», «рубин сони», «темир сони» деган терминларни тушунтириб беринг.
17. Пластмассалар ҳақида нималар биласиз?
18. Полимерларнинг агрегат ҳолатлари ҳақида нималар биласиз?
19. Макромолекулаларнинг асосий типларини айтиб беринг.
20. Эйнштейн формуласи нимадан иборат?
21. Формальдегидни полимерлаш натижасида ўртача молекуляр массаси 45 000 бўлган полимер ҳосил бўлган. Полимерланиш коэффициентини ҳисоблаб чиқаринг.
22. Дивинил (бутадиен) каучук совукда вулканизация қилинган, вулканизация тенгламасини ёзиб беринг. Вулканланган каучук таркибида 5 % олтингугурт борлиги аниқланган. 200 кг каучукни вулканизация қилиш учун қанча SCl_2 керак бўлишини ҳисоблаб чиқаринг.
- (Жавоби: 32,18 кг)
23. Политетрафторэтилн (фторпласт — 4) нинг ҳосил бўлиш реакцияси тенгламасини ёзинг. Агар полимерланиш коэффициенти $n = 1200$ га тенг бўлса, полимернинг ўртача молекуляр массаси қанчага тенг бўлади?
- (Жавоби: 120 000).
24. Бутадиен-нитрил каучукнинг ўртача молекуляр массаси 395 000 га тенг. Полимерланиш реакцияси тенгламасини ёзинг ва полимерланиш коэффициентини аниқланг. (Жавоби: 500).
25. Бутадиен-стирол каучукнинг 0,274 граммини титрлаш учун 0,173 г Br_2 кетган. Бу каучук таркибида неча процент стирол занжирлар борлигини аниқланг. (Жавоби: 78,6 %).
26. Полихлорвинил ҳосил қилиш учун дастлабки модда сифатида ацетилендан фойдаланилган. Реакция тенгламасини ёзинг.
27. Формальдегиднинг полимерланиш реакцияси тенгламасини ёзинг. Агар реакция учун формальдегиднинг 40 % ли эритмасидан 250 кг ишлатилган бўлса, қанча полимер ҳосил бўлади? (Жавоби: 90 кг).

1-§. ИВИШ ЖАРАЁНИ, ИВИҚЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ

Структуралар ҳосил қилиш процесси дисперс системанинг барча ҳажмига тарқалса, система алоҳида бир ҳолатга ўтади. Система бундай ҳолатда чексиз катта қовушокликка эга бўлиб қолади: унда қаттиқ жисмнинг ҳам, суюқликнинг ҳам хоссалари бўлади. Коллоид заррачалараро ёки полимерларнинг макромолекулалари орасида молекуляр тутиниш кучлари таъсир этиши туфайли ички структуралар ҳосил қилиш натижасида ўз оқувчанлигини батамом йўқотган ва ички қисмига суюқлик тарқалган қаттиқсимон (куёқ) дисперс система ивик ёки гелъ деб аталади (латинча *gelatus* — музлаган сўзидан келиб чиққан).

Гель ҳосил бўлганида системадаги дисперс фаза ва дисперсион муҳит миқдорлари орасидаги нисбат ўзгармай қолади. Кўпинча «гель» термини коллоид системаларда ишлатилади, «ивик» эса полимер эритмаларининг ички структуралар ҳосил бўлиши натижасида ўз оқувчанлигини йўқотган маҳсулотларидир. Коллоид системаларда гелга айланиш ва полимер эритмаларининг ивиш жараёнларига 1) коллоид заррача ёки полимер макромолекуласининг шакли ва катта-кичиклиги; 2) дисперс фаза ва дисперсион муҳит миқдорлари орасидаги нисбат (яъни дисперс фазанинг концентрацияси); 3) температура; 4) вақт ва 5) электролит қўшилиши катта таъсир кўрсатади.

Дисперс фазасининг заррачалари асимметрик шаклда бўлган системалардагина ивиш жараёни вужудга келади. Бундай системалар қаторига баъзи коллоидлар, суспензиялар ва кўпчилик ЮМБ эритмалари киради. Бу системаларда бир заррачанинг айрим қисмлари бошқа заррачанинг айрим қисмлари билан бирлашиб, ивишни вужудга келтирувчи тўрсимон ёппа структура ҳосил қилади.

Бутун суюқликни ивитиш учун етарли тўрсимон структура ҳосил қилиш учун системада эриган модданинг концентрацияси етарли даражада бўлиши лозим. Масалан, желатина эритмасининг ҳона температурасида ивиши учун унинг энг паст концентрацияси тахминан 1 % га тенг бўлиши керак. Агар эритманинг концентрацияси ундан кам бўлса, ивиш процесси содир бўлмайди.

Системадаги заррачаларнинг асимметрия даражаси ивиш процессида асосий роль ўйнайди. Макромолекула қанча чўзиқ бўлса, эритманинг ивиш концентрацияси шунча паст бўлади.

Эритманинг концентрацияси ивиш тезлигига ҳам таъсир этади. Концентрация ортиши билан ивиш тезлашади. Температура кўтарилганида молекулаларнинг ҳаракат тезлиги ортади ва молекулалар орасидаги боғланиш заифлашади. Шу сабабдан ҳар қандай гелнинг ҳосил бўлиши учун ўзига хос энг паст температура керак. Бу температурадан юқорида ивиш процесси содир бўлмайди. Масалан, желатиннинг 5 % ли эритмаси 5 °C да, 15 % ли эритмаси 4 °C да ивикка айланади.



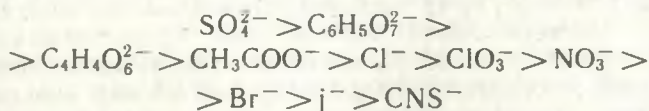
53-расм. Гелнинг тузилиш схемаси.

Геллар ва ивиклар ҳосил бўлишида вақтнинг роли ҳам катта. Ивиш ва гелга айланиш жараёнлари ҳатто етарли концентрацияга эга бўлган системаларда ҳам бир онда содир бўлмайди. Коллоид эритмаларда дисперс фаза заррачаларининг ва полимер эритмаларида макромолекулаларнинг қайта группаланиши ҳамда тўрсимон ғовак структуралар ҳосил бўлиши учун маълум вақт талаб қилинади. Структураларнинг ҳосил бўлиши баъзи системаларда бир неча ҳафта ва ойлар давом этади. Баъзан гел ёки ивик тайёр бўлганидан кейин ҳам системада структуралар ҳосил бўлиши давом этаверади. Бунинг натижасида гел ва ивикнинг мустаҳкамлиги ҳамда эластиклиги ортиб боради. Ивикнинг тўрсимон тузилиши 53-расмда тасвирланган.

Гелга айланиш ва ивиш жараёнларига электролитлар катта таъсир кўрсатади. Баъзи электролитлар, аниқроқ айтганда уларнинг ионлари ивиш процессини тезлатади, баъзилари сусайтиради, айримлари золнинг гелга айланишини ёки полимер эритмасининг ивишини тамомила йўқ қилиб қўяди.

Текширишлар ивиш ва гелга айланиш процессларига катионларнинг кам таъсир этишини кўрсатди. Натрийнинг сульфат, карбонат, хлорид, йодид ва роданид тузлари билан ўтказилган тажрибалар сульфат ва карбонат тузлари желатина эритмасининг ивишини тезлатишини, хлорид ва йодидлар эса ивишни сусайтиришини кўрсатди; роданид қўшилганда эса желатина эритмаси мутлақо ивимади.

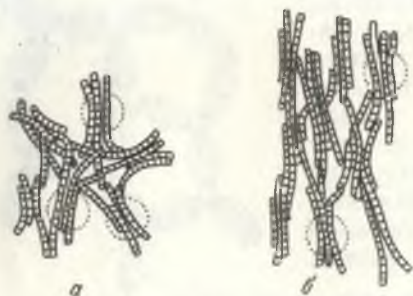
Турли анионларнинг ивиш тезлигига таъсирини текшириш натижасида анионларнинг қуйидаги лиотроп қатори тузилган:



Хлор ва ундан кейинги анионлар ивиш жараёнини сусайтиради.

Ивиш жараёнига анионларнинг таъсир этиш тартиби электролит концентрацияси оширилиши билан ўзгармайди, фақат таъсир кучаяди, холос.

Анионларнинг юқорида келтирилган лиотроп қатори — юқори молекуляр моддалар эритмаларининг «тузланиш» жараёнидаги анионлар қаторини эслатади.



54-расм. Эластик ивик:
а — чўзилмаган ҳолати, б — чўзилган ҳолати.

Кац ва Ф. Г. Гернгросс желатина ивиғини рентген нурлари ёрдамида текшириш натижасида макромолекуланинг айрим занжирлари ўзаро бирикиб тутам ҳосил қилади, деган фикрга келдилар. Молекулаларнинг ана шундай тутамларида факат занжирнинг ўрта қисмлари ўзаро бирлашиб, унинг уч томонлари бўш қолади ва бир занжир бошқа занжирга ўзининг уч томонлари билан бирлашади (54-расм, а). Эластик ивикларда занжирларнинг ўрта қисмлари ҳаракатсиз нукталар бўлиб,

занжирнинг уч томонлари ҳаракатчандир. Шунинг учун бундай ивиклар эластик ва қаттиқ бўлади. Агар ивик чўзилса, занжирлар бир-бирига нисбатан параллел ҳолатга келади (54-расм, б).

Гель гарчи оқувчан бўлмаслиги билан золдан фарқ қилса-да, гель билан золь ўртасида катта фарқ йўқ, деса бўлади. Масалан, золь гелга айланганда система котади, лекин унинг қўпчилик физик хоссалари кам ўзгаради. Маълум бир модда золи ва гелининг электр ўтказувчанлиги бир хил бўлади; шунингдек, бирор эриган модда гелда ҳам, золда ҳам бир хил тезлик билан диффузияланади. Баъзи гелларнинг таркибида дисперс фаза жуда оз (1—2 % ча) бўлади. Таркибида суюқлик кўп бўлган ана шундай геллар *лиогеллар* деб аталади. Улар ЮМБ эритмаларининг ивишидан ҳосил бўлади. Булар қаторига кисель, қатик ва бошқалар қиради. Курук ҳолатда олинган ЮМБ ҳам ивиклар (геллер) қаторига қиради; уларнинг таркибида суюқлик жуда оз бўлади; буларга дурадгорлик елими, крахмал, каучук ва бошқаларни мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Таркибида суюқлик оз бўладиган ана шундай курук геллар *ксерогеллар* деб аталади (латинча «ксеро» — курук сўздан келиб чиққан). Ун, қуриган елим ва бошқа моддалар ксерогеллар учун мисол бўла олади.

Кўпинча «тузланиш» ёки коагуляция ҳодисалари натижасида ҳам геллар ҳосил бўлади. Коагуляция натижасида ҳосил бўлган геллар *коагеллар* дейилади. Агар ксерогель суюқликка солинса, суюқликни ютиб, ўз ҳажмини ошира боради, яъни бўка бошлайди. Курук желатина бўкиб, секин-аста ивикка ва сўнгра золга айланади.

Бўққанда ўз ҳажмини оширадиган ксерогеллар *эластик геллар*, бўқмайдиган геллар эса *мўрт геллар* деб аталади. Баъзи геллар бу икки группа ўртасидаги оралик вазиятни эгаллайди. Желатина, каучук эластик геллар қаторига қиради, желатина сувни шимганида ҳажми 12—13 марта катталашади. Силикат кислота, темир (III)-гидроксид, алюминий гидроксид геллари мўрт геллардир.

Мўрт геллар суюқлик бўғларини юта олади; бунинг натижасида гель адсорбцион сольват қават билан қопланади ва унда капилляр конденсация содир бўлади.

Эластик гелларнинг ўзи ҳам икки группачага: *маълум чегаригача бўкадиган геллар* ва *чексиз бўкадиган геллар* группаларига бўлинади. Маълум чегаригача бўкадиган курук геллар дисперсион муҳитни маълум микдордагина шимади. Бу геллар шу температурада суюқликни бошқа шима олмайди, лекин температура кўтарилганда суюқликни яна шимиши мумкин. Масалан, желатина гелини 40°C дан юқорида чексиз бўкадиган гель деса бўлади.

Гуммиарабик (елим) гели чексиз бўкадиган гелдир. Бу гель сувни жуда кўп шимиб, охирида золга айланади. Хом каучук ҳам бензолда чексиз бўкадиган гелдир. Эластик геллар қуриганда уларнинг ҳажми жуда кичрашиб, зич каттик модда ҳосил бўлади, лекин улар ўз эластиклигини сақлаб қолади.

Мўрт гелларнинг ўзига хос хусусияти шундаки, уларнинг ҳажми жуда оз ўзгаради; масалан, силикат кислота гели қуриганда унинг ҳажми унча ўзгармайди. Бу вақтда силикат кислота гелидан сув чиқиб кетади, лекин гелнинг асосий скелети ўзгармайди ва гель ғовак бўлиб қолади. Агар қуриган ҳолатдаги гелга сув қўшилса, сув гелга шимилиб; унинг ғовак жойларини тўлдиради; лекин бу вақтда гелнинг ҳажми катталашмайди. Шунинг учун силикат кислота гели катта сиртга эга бўлади ва адсорбент сифатида ишлатилади.

25. ТИКСОТРОПИЯ

Агар темир (III)-гидроксид золига тўлиқ коагуляция содир бўлиши учун етарли бўлмаган микдорда коагулятор (масалан, ош тузи) қўшилса, золнинг ковушоклиги ортиб кетади. Бирмунча вақт ўтганидан кейин золнинг ҳаммаси гелга айланиб қолади. Уни каттик силкитилса, гелнинг ковушоклиги камайиб, яна қайтадан дастлабки ҳолатига (яъни золга) ўтади. Тинч қолдирилса, бир оздан кейин яна гелга айланади. Башарти, желатина, агар-агар геллари ҳамда бошқа геллар ёки баъзи полимерларнинг ивиқлари чайкатилса, улар суюлади ва золга айланади: ҳосил бўлган золь тинч қўйилса, яна гелга айланади, яна чайкатилса, яна суюлиб, золга айланади. Бу процесс вақтда температура ўзгармайди. *Структуралар ҳосил қилган системанинг (гелнинг) структуралар ҳосил қилмаган системага (золга) изотермик айланиши тиксотропия дейилади.*

Тиксотропияни схема тарзида қуйидагича кўрсатиш мумкин:

золь $\rightleftharpoons$ гель гель $\rightleftharpoons$ эритма

Тиксотропия ходисаси жуда кўп учрайди. Тиксотропия ходисаси кузатиладиган геллар *тиксотроп геллар* дейилади. Булар қаторига алюминий гидроксид, хром гидроксид, ванадат ангидрид геллари, лой, тирик ҳужайранинг протоплазмалари ва бошқалар киради.

Текширишларнинг кўрсатишича, тиксотропия ходисаси заррачалари шар шаклида бўлмай, балки узунчоқ ва пластинкачалардан иборат (асимметрик тузилишдаги) гелларда кўп учрайди; бундан ташқари, тиксотропия ходисасида идишнинг шакли ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, золь тор цилиндрда кенг идишдагига қараганда тез гелга айланади.

Заррачалари узунчок ва пластинкасимон шаклда бўлган система-ларда тиксотропиянинг келиб чиқиш сабаби шундаки, бундай системаларда ички структуралар Ван-дер-Ваальс кучлари (ёки водород боғланиш энергияси) ҳисобига ҳосил бўлади. Гелларда тиксотропик ўзгариш бўлишининг сабаби шундаки, гель-золь процессининг активланиш энергияси (потенциал ғови) жуда кичик қийматга эга бўлиб, унинг амалга ошиши учун силкитиш вақтида берилган энергия етарлидир. Химиявий системаларнинг активланиш энергияси (яъни потенциал ғови) катта қийматга эга. Шу сабабли химиявий боғланишлар иштирок этадиган системаларда тиксотропия амалга ошмайди: силкитишда берилган энергия потенциал ғовни енгиб ўтиш учун етарли бўлмайди.

Ҳар бир тиксотроп система ўзининг золь-гель мувозанатини маълум вақт ичида амалга оширади. Ҳар бир тиксотропик коллоид системанинг золи фақат маълум вақт ўтганидан кейингина гелга айланади. Бу вақт *гелга айланиш даври* дейилади.

Тиксотропик ўзгаришлар вақтида дисперс фаза заррачалари ўзаро бирикмайди, йириклашмайди, яъни системанинг дисперслик даражаси тиксотропик ўзгаришлар вақтида ўзгармайди. Тиксотропияни миқдор жиҳатидан характерлаш учун системанинг қотиш тезлиги ва ҳосил бўлган гелнинг маҳкамлиги тушунчаларидан фойдаланилади. Тиксотропияга системадаги рН, температура ва электролит қўшилиши таъсир этади.

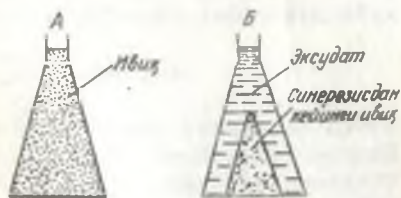
Тиксотропия ҳодисаси катта амалий аҳамиятга эга. Масалан, ернинг чуқур қаватларидан нефть кидириш ишида кўпдан бери тиксотропия ҳодисасидан фойдаланиб келинади. Ерни бурғилашда бурғи лой, кварц ва бошқа тоғ жинслари қаватидан ўтади. Ер тоза сув қуйиб пармаланганда тоғ жинслари қуюқ массага айланиб, бурғилашни қийинлаштириши мумкин. Агар сув ўрнига тиксотроп лой эритмаси (масалан, бентонит суспензияси) ишлатилса, бу эритма тоғ жинси билан аралашиб, тиксотроп система ҳосил қилади ва бурғилаш осонлашади. Мой бўёқлар тайёрлашда ҳам тиксотропия ҳодисасини ҳисобга олиш керак бўлади. Яхши бўёқ чўтка билан аралаштирилганда суюқлашади ва бўялган сиртда чўтка толаларининг изи (сирт таранглик таъсири остида) йўқолиб кетгунча суюқлигича қолади ва сўнг бўёқ тезда қотади. Агар тиксотропия ҳодисаси бўлмаганда эди, бўёқ оқиб тушар ва бўялган сирт ғадир-будур бўлиб қолар эди.

3-§. СИНЕРЕЗИС

Геллар бир қанча вақт ўтгач, қариганида ҳажми кичрайиб дисперсион муҳитни сиқиб чиқара бошлайди. Гелнинг ўз-ўзича икки қаватга (суюқ эритма ва зич гел қаватларига) ажралиш процесси *синерезис* дейилади. Синерезис натижасида гел қайси идишда турган бўлса, ўша идиш шаклини олади (55-расм).

Синерезис ҳодисасини, масалан, силикат кислота, ванадий (V)-оксид гелларида ва бензопурпурин деб аталадиган бўёқ гелида ва бошқаларда кузатиш мумкин. Синерезис вақтида ажралиб

чиқадиган суюқлик микдори кўп сабабларга боғлиқ ва турли системалар учун турлича бўлади. Баъзи гелларда (масалан, силикат кислота гелида) концентрациянинг ортиши синерезисни кучайтиради: айримларида (масалан, крахмал, агар-агар, ацетицеллюлоза гелларида) концентрация ортиши билан синерезис сусаяди. Синерезис тезлиги ҳам турлича бўлади: у, одатда концентрация ва температура ортиши билан ортади. Оксил ивиқларида синерезис тезлиги рН га ҳам боғлиқ. Кўпинча, бошқа моддаларнинг кўшилиши ва механик таъсир натижасида синерезис кучаяди.



55-расм. Синерезис ходисаси.

Синерезис вақтида ажралиб чиқадиган суюқ фаза (экссудат) тоза эритувчи эмас, балки ўша гелнинг ёки полимер ивиғининг пастрок концентрацияли эритмасидир. Юқори молекуляр модданинг гели синерезисга учраганида ажралиб чиққан суюқ фаза — полимернинг эритувчидаги эритмасидан иборат бўлиб, каттик фаза эритувчининг юқори молекуляр моддадаги эритмасидир.

ЮМБ ивиқларининг синерезис процесси кўпинча қайтар тарзда содир бўлади. Баъзан температурани салгина кўтариш билан синерезисга йўлиққан гелни ўзининг дастлабки ҳолига қайтариш мумкин. Агар гел ёки ивиқ сакланганда унинг ичида бирор химиявий процесс юзага чиқса, бундай ҳолларда синерезис мураккабланиши ва ўзининг қайтарлигини йўқотади.

Синерезис ходисаси саноат моллари ва озик-овқат маҳсулотлари ишлаб чиқариш технологиясида кўп учрайди. Синерезис ходисасининг келиб чиқиш сабаби шундаки, заррачаларнинг ўзаро тортишув кучи гелда тўрсимон структуралар ҳосил бўлгандан кейин ҳам таъсир этаверади.

Синерезис ходисасини С. М. Липатов мукамал текширган: унинг фикрича желатиналаниш (ивиш) ва синерезис жараёнлари бир хил процесслар бўлиб, улар коллоидларнинг «эскириш» ходисасида айрим-айрим босқичлардир. Агар дисперс фазасининг заррачалари асимметрик тузилишга эга бўлган геллар ўзгармас температурада сакланса, уларнинг қовушоқлиги ўз-ўзидан ортади. Золларнинг вакт ўтиши билан ўз-ўзича ўзгариши золнинг «эскириши» деб аталади. Эскириш жараёни факат золлардагина эмас, гелларда ҳам юз беради. Гель эскирганда унинг тиксотропик хоссаси йўқола бошлайди.

Золнинг эскиришида унга ташқаридан ҳеч қандай модда қўшилмайди. Золь эскириш жараёнида гелга айланади; кўпчилик геллар синерезис ходисаси натижасида ўз ҳажмини кичрайтириб, ксерогелларга ўтади. Шунинг учун золларнинг эскириш жараёни қуйидаги схема билан кўрсатилади:

золь желатиналаниш гель синерезис ксерогель

Агар қуруқ ксерогель эритувчига солинса, суюқликни шимиб олиб гелга, гел ёса пептизация жараёни натижасида золга айланиши

мумкин. Шунинг учун ксерогелдан золь ҳосил бўлиш жараёнини куйидаги схема билан тасвирлай оламиз:

ксерогель бўкиш гель пептизация золь

ЮМБ гелларида синерезис жараёни қайтар тарзда содир бўлади. Баъзан синерезисга учраган системани салгина қиздириш билан эски ҳолатига қайтариш мумкин. Коллоидларнинг эскириш жараёнида баъзан хилма-хил химиявий ўзгаришлар рўй беради. Бундай ҳолларда синерезис жараёни қайтар тарзда содир бўлмайди.

4-§. БҲКИШ

Ксерогелни бўктириш учун унинг бир бўлагини суюқлик бугига тутиш ёки суюқликка ботириб қўйиш керак. Ҳар бир ксерогель турли эритувчиларда турлича бўкади. Масалан, желатина сувда яхши бўккани ҳолда, органик эритувчиларда сира бўкмайди. Каучук эса эфир, бензол ва хлороформда яхши бўкади, аммо сув ва спиртда бўкмайди. Бўкиш жараёнининг интенсивлиги ҳақида фикр юритиш учун ксерогелнинг массаси ёки ҳажми ўлчанади.

Бўкиш вақтда ксерогель массасининг ортишидан фойдаланиб 1 г ксерогель бўкканда қанча суюқлик шимилганлигини топиш мумкин. 1 г ксерогель бўкканда шимиладиган суюқлик миқдори *бўкиш даражаси* (бўкиш коэффиценти) дейилади ва *i* харфи билан белгиланади:

$$i = \frac{\text{шимилган суюқлик миқдори (г)}}{\text{курук модда миқдори (г)}}$$

Агар полимернинг бўкишга қадар (яъни курук модда) массасини m_0 билан, бўккандан кейинги массасини m билан белгиласак, бўкиш даражаси $i = \frac{m - m_0}{m_0}$ бўлади.

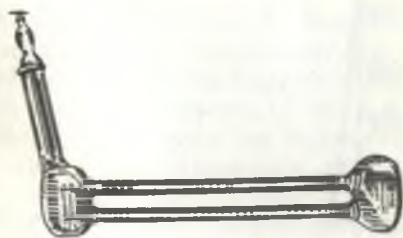
Каучукнинг турли органик суюқликларда бўкиш куйидаги жадвалда кўрсатилган.

27-жа д в а л

1 г каучукнинг турли органик эритувчиларда бўкиши

Суюқлик	Каучукнинг массаси		
	1 соатдан кейин	2 соатдан кейин	3 соатдан кейин
Хлороформ	4,217	5,556	6,48
Толуол	2,637	3,432	3,936
Этил эфир	1,189	2,118	2,284
Этил спирт (96% ли)	1,00	1,000	1,000

Ксерогелнинг бўкишини хажмий усул билан аниқлаш учун бўкишдан аввал ҳам, бўкишдан кейин ҳам гелнинг ҳажми ўлчанади. Бунинг учун 1949 йилда К. С. Аҳмедов ва С. Н. Набихўжаев жуда қулай асбоб таклиф қилдилар (56-расм). (Бўкиш даражасини ўлчашда яна Б. А. Догадкин ва Ленинград университети таклиф қилган асбоблар ҳам кўп



56-расм. Бўкишни ўлчаш учун ишлатиладиган асбоб.

ишлатилади). Бу асбоб икки най орқали бир-бири билан уланган икки қисмдан иборат. Қисмларни бирлаштирувчи шиша найлар даражаларга бўлинган Бўкадиган модданинг ҳажмини ўлчаш учун асбобга шу ксерогелни бўктира олмайдиган суюқлик солиниб, асбоб тик ҳолатга келтирилади ва суюқлик ҳажми ўлчанади; сўнгра унинг устига маълум миқдорда ксерогель солинади-да, ҳажмнинг қанча ортганлигига қараб, бу модданинг ҳажми топилади. Шундан кейин суюқлик тўкиб ташланади ва унинг ўрнига бўктирадиган суюқлик солиниб, ксерогелнинг бўкиш даражаси аниқланади:

$$i = \frac{V - V_0}{V_0} 100 \%$$

бу ерда V_0 ва V ЮМБ ҳажмлари.

Бўкиш жараёни кўпинча, экзотермик жараён бўлиб, бу жараён вақтида иссиқлик чиқади. Масалан, 1 г желатина бўктирилса, 23,85 жоуль, 1 г крахмал бўктирилса, 27,61 жоуль иссиқлик чиқади.

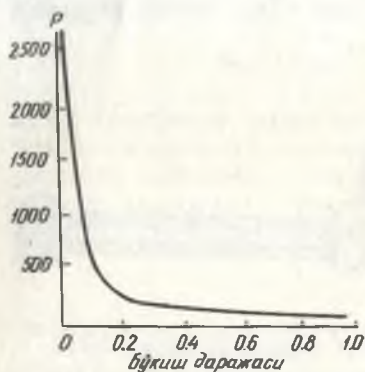
Бўкиш иссиқлиги, биринчидан, модданинг сольватация иссиқлик эффектига ва, иккинчидан, қаттиқ модда структураларининг парчаланиш иссиқлик эффектига боғлиқдир:

$$Q = q + (-q_1) \quad (\text{IX. I})$$

бу ерда Q — бўкиш иссиқлиги, q — сольватация иссиқлиги, $-q_1$ — қаттиқ жисм структураларининг парчаланиш иссиқлиги (бу жараён вақтида иссиқлик ютилгани учун q_1 нинг олдига минус ишораси қўйилган).

Полимернинг бўкиш процесси умуман икки босқич билан боради. Биринчи босқичда озгина суюқлик ютилиб, иссиқлик чиқади. Бўккан полимернинг ҳажми ўзининг аввалги ҳажми билан ютилган эритувчи ҳажми йиғиндисидан кичик бўлади. Бўкиш вақтида қаттиқ модда ва суюқлик умумий ҳажмининг камайиш ҳодисаси *контракция* ёки *киришим* дейилади. Киришим жараёни фақат бўкишнинг биринчи босқичидагина юз беради.

Бўкишнинг биринчи босқичида ютилган суюқлик полмердаги кутбли группаларнинг сольватланиши учун сарф бўлади. Илмий тадқиқотлар шуни кўрсатдики, полимер билан энергетик жихатдан



57-расм. Бўкиш босими билан бўкиш даражаси орасидаги боғланиш.

яъни ЮМБ заррачаси атрофида бир неча молекуляр қаватлардан иборат сольват қобиклар ҳосил бўлади деб нотўғри хулоса чиқарилган эди. Эндиликда эса полимернинг сольват қавати мономолекуляр қаватдир, деган хулосага келинди.

Бўкишнинг иккинчи босқичида иссиқлик чиқмайди, жуда кўп эритувчи ютилади. Лекин ютилган суюқлик полимернинг макромолекулалари билан бирикмайди, фақат чигалланган макромолекулалар ўртасидаги бўш жойларига шимилади, холос.

Бўкаётган модда ўз ҳажмининг ортишига ҳалал берувчи жисмга қарши катта босим кўрсатади. Масалан, бир идишга нўхат солиниб, унинг устига сув қуйилгандан кейин идишнинг оғзи маҳкам бекитиб қўйилса, бўкаётган нўхат идишни ёриб юбориши ҳам мумкин. Бўкаётган гелнинг гел билан суюқлик чегарасига қўйилган ғовак пардага кўрсатган босими бўкиш босими дейилади.

Ксерогелда нам қанчалик кам бўлса, унинг бўкиш босими шунчалик катта бўлади. Бўкиш босими бўкишнинг дастлабки босқичида жуда катта бўлади, сўнгра гел суюқликни шимгани сари тез пасайиб кетади. Бўкишнинг дастлабки босқичидаги босимни ўлчаш методи ҳозирча топилган эмас. Шунинг учун олимлар бўкишнинг дастлабки босқичидаги босимни эмпирик формулалар ёрдами билан ёки билвосита усуллар билан ҳисоблаб топишади. Масалан, Кац гел устидаги буғ босими билан гелнинг бўкиш босими ўртасидаги боғланишдан фойдаланиб, казеиннинг бўкиш босимини ҳисоблаб чиқарган ва бу босим бўкишнинг дастлабки босқичида 1000 атм дан ортиқ эканлигини ҳисоблаб топган. 57-расмда бўкиш босими билан бўкиш даражаси ўртасидаги боғланишни кўрсатадиган диаграмма берилган (абсциссалар ўкига бўкиш даражаси, ординаталар ўкига эса бўкиш босими қўйилган).

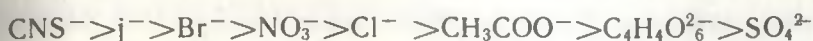
Бўкиш босими билан осмотик босим ўртасида маълум даражада ўхшашлик бор. Худди осмотик босим каби бўкиш босими ҳам температуранинг кўтарилиши билан ортади.

Бўкиш даражасига бир қанча факторлар таъсир этади. Масалан,

маҳкам бирикадиган эритувчи миқдори у қадар катта эмас: полимердаги 1 моль кутбли гурпуага 1 моль эритувчи тўғри келади. Бинобарин, эритмада полимерларнинг макромолекулалари сиртидаги сольват қаватнинг қалинлиги эритувчининг бир молекуласи катталиги билан ўлчанади, яъни сольват қават мономолекулярдир. Шунинг ҳам айтиб ўтиш керакки, полимерларнинг сольватланиши ҳақида узок вақт ягона фикрга келинмаган эди. Илгари нотўғри қилинган тажрибаларнинг натижаларини нотўғри талкин қилиб, ЮМБ жуда кўп миқдордаги эритувчи билан сольватланади,

оксил моддаларнинг бўкиш даражасига суюкликдаги водород ионларининг концентрацияси, суюкликда ҳар хил тузларнинг бор-йўклиги ҳам катта таъсир этади. Желатинанинг бўкиш даражаси энг паст бўладиган рН қиймати 4,7 га тенг, чунки рН қиймати 4,7 бўлганда желатина изоэлектрик ҳолатда туради. рН маълум бир қийматга эга бўлганда желатинанинг бўкиш даражаси максимумга этади, сунгра эса пасаяди.

ЮМБнинг сувда бўкишига нейтрал тузлар катта таъсир кўрсатади. Бу ерда ҳам худди «тузланиш» ходисасидаги каби анионлар катта роль ўйнайди. Юқорида айтилган лиотроп катор бу ерда тескари тартибда ёзилади:



Бу каторда хлор ионидан чапда турган ионлар бўкиш даражасини тоза сувдагига қараганда анча кучайтиради. Хлор ионининг ўнг томонида турган анионлар эса, аксинча, бўкиш даражасини пасайтиради. Ионларнинг бўкиш даражасига бу хилда таъсир этиши ҳар қайси ионнинг гидратланиш хусусияти турлича бўлганидан келиб чиқади.

Бўкиш кинетикаси. ЮМБ нинг бўкиш даражаси

$$i = \frac{m - m_0}{m_0}$$

формула билан ифодаланишини юқорида кўриб ўтдик. Энди бўкиш кинетикасини кўриб чиқамиз.

Бўккан модда массаси m икки масса йиғиндисига тенг; бири курук модда массаси m_0 ва иккинчиси бўкиш вақтида полимер ютган суюклик массаси q дир:

$$m = m_0 + q$$

q эса ўз навбатида

$$q = v \cdot d \quad \text{га тенг}$$

(бу ерда v — суюклик ҳажми, d — унинг зичлиги). Энди бўкиш даражаси учун қуйидаги формулага эга бўламиз:

$$i = \frac{m_0 + v \cdot d - m_0}{m_0} = \frac{v \cdot d}{m_0} \quad (\text{IX. 2})$$

Полимернинг бўкиш жараёни маълум вақт ичида содир бўлади. Бўкиш тезлиги $\frac{di}{dt}$ учун қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$\frac{di}{dt} = k(i_{\text{max}} - i) \quad (\text{IX. 3})$$

бу ерда i_{max} — максимал бўкиш даражаси i — айни вақтдаги бўкиш даражаси. Бу тенглама интегралланганида қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$-\lg(i_{\text{max}} - i) = kt + \text{const}$$

ёки

$$-\lg(i_{\max} - i) = \frac{k}{2,303} \cdot t + \text{const}$$

$t=0$ бўлганда $i=0$. Бинобарин, $-\lg i_{\max} = \text{const}$,

$$\text{ёки } -\lg(i_{\max} - i) = -\lg i_{\max} + \frac{k}{2,303} \cdot t$$

$$\text{ёхуд } \lg \frac{i_{\max}}{i_{\max} - i} = \frac{k}{2,303} \cdot t \quad (\text{IX.4})$$

Бу тенглама тўғри чизик тенгламасидан иборат. Тажрибада t ўзгариши билан $\lg \frac{i_{\max}}{i_{\max} - i}$ нинг ўзгаришидан фойдаланиб, диаграмма тузилади. Ҳосил қилинган диаграммада тўғри чизикнинг оғиш бурчаги тангенс $\frac{k}{2,303}$ га тенг бўлади. Бундан фойдаланиб, бўкиш жараёнининг тезлик константаси k ни ҳисоблаб топиш мумкин.

5-§. ГЕЛЛАРДА СОДИР БЎЛАДИГАН ДИФFUЗИЯ ҲОДИСАСИ

Гель ва ивиклар тўрсимон тузилганидан, уларни ташкил қилган модда кўпинча (таркибида сув кўп бўлган гелларда) жуда оз ҳажмни эгаллайди, чунки ҳажмининг асосий қисмини дисперсион муҳит олади. Шунинг учун гелларда молекула ва ионлар (масалан, K^+ ва Cl^- ионлари) худди дисперсион муҳитдаги каби диффузияланади. Бу ҳодисадан фойдаланиб, электрохимияда КСІ ли сифонлар тайёрлашда КСІ кўшилган агар-агар эритмаси ишлатилади. Гелларда диффузия тезлиги гелнинг концентрациясига, заррачаларнинг катта-кичиклигига, диффузияланувчи модда табиатига ва гелнинг «янги-эски» лигига боғлиқ. Агар гелда (ёки ивикда) бораётган диффузия бирор бошқа ходиса (масалан, диффузияланувчи модда билан гель орасидаги ўзаро таъсир ёки адсорбция) туфайли мураккаблашмаса, гелдаги диффузия тезлиги Фик қонунига бўйсунди. Бу қонунга мувофиқ, диффузия тезлиги (яъни вақт бирлиги ичида системанинг сирт бирлиги орқали ўтадиган модда миқдори) концентрациялар градиентига (яъни диффузия содир бўлаётган йўналишнинг узунлик бирлигида концентрациянинг ўзгаришига) пропорционалдир:

$$\frac{1}{s} \frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad ; \quad (\text{IX. 5})$$

бу ерда $\frac{1}{s} \frac{dm}{dt}$ — диффузия тезлиги, dc/dx — концентрациялар градиенти, D — диффузия коэффиценти, s — сирт юзи. Бундай шароитда диффузияланувчи модданинг концентрацияси гель ичида аста-секин ўзгариб боради.

Агар гелда бораётган диффузия адсорбция ёки химиявий реакциялар туфайли мураккаблашса бунда диффузияланувчи модда-нинг концентрацияси гелда кескин ўзгариб кетади. Масалан, желатина ивиғида хлорид кислота диффузияланганида ивиқ билан кислота орасида химиявий реакция юзага чиқиб, желатина хлорид тузи ҳосил бўлади.

Гель концентрациясининг ортиши билан заррачаларнинг гелда диффузияланиш тезлиги пасаяди. Масалан, 10 % ли желатина ивиғида электролитларнинг диффузия тезлиги сувдагига қараганда 50 % бўлиб, 30 % ли ивиқда 90 % пастдир.

Гелларда бўладиган диффузия ҳодисаси бўёқчилик ва тери пишириш саноатида аҳамиятга эга.

6-§. ГЕЛЛАРДА СОДИР БУЛАДИГАН ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАР. ЛИЗЕГАНГ ҲОДИСАСИ

Одатдаги эритмаларда бўладиган диффузия вақтида эритма аралашади ва эритма ичида конвекцион оқимлар вужудга келади: гелларда бўладиган диффузия ҳодисасида эса суюқлик аралашмайди ва суюқлик ичида конвекцион оқимлар ҳосил бўлмайди. Шунинг учун ҳам электролитларнинг сувдаги эритмаларида содир бўладиган реакциялар жуда тез, гелларда содир бўладиган реакция эса суст боради. Баъзан гелнинг турли қисмларида бошқа-бошқа реакциялар содир бўлади.

Гель ва ивиқларда борадиган реакцияларнинг характери реакция маҳсулотининг эрувчан-эримаслигига ҳам боғлиқ. Агар маҳсулот эрувчан бўлса, унинг диффузияси икки тарафлама бўлади. Масалан, таркибида мис сульфат бўлган елим гелида аммиак эритмаси диффузияланганида аммиак гелга ўтади, мис сульфат эса аммиак эритмасига ўтади; улар орасидаги реакция маҳсулоти эса яхши эрувчан комплекс туз бўлгани учун иккала томонга ҳам диффузи-ланади.

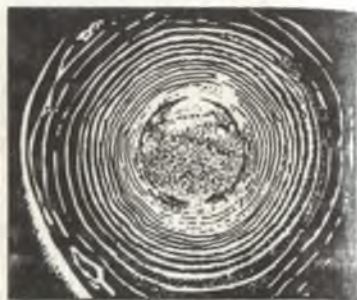
Агар гелда ёки ивиқда бораётган реакция натижасида эримайдиган модда ҳосил бўлса, у модда гелнинг ёки ивиқнинг сиртида ёки унинг ички қисмларида чўкиши мумкин. Эримайдиган маҳсулот гелнинг (ивиқнинг) ҳамма ҳажмида бир текисда чўкмайди, балки ҳалқалар шаклида тарқалади: бу ҳалқалар орасида тиник гель (ёки ивиқ) ҳалқалари ётади. Мисол тариқасида қуйидаги реакцияни кўрсатиб ўта-миз. $K_2Cr_2O_7$ эритмасига желатина қўшиб, желатина-нинг $K_2Cr_2O_7$ эритмасидаги суюқ ивиғи тайёрланади. Бу ивиқ иссиқ ҳолда пробиркага қўйилади. Унинг устига $AgNO_3$ нинг концентрланган эритмасидан озгина қўйилади. Ивиқ қаватида $AgNO_3$ секин-аста диффузияланади ва $K_2Cr_2O_7$ билан учрашиб реакцияга киришади:



Бу вақтда қизил тусли $Ag_2Cr_2O_7$ чўкмаси ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган чўкма ивиқда бир текис бўлмай, қаватма-қават жойлашади (58-расм). Бу ҳодиса *Лизеганг ҳодисаси* дейилади.



58-р а с м . Лизеганг ҳодисасининг пробиркада қўриниши.



59-р а с м . Лизеганг ҳалқалари.

Худди шу тажрибанинг ўзини шиша пластинкада ҳам ўтказиш мумкин. Бунинг учун желатинанинг $K_2Cr_2O_7$ эритмасида тайёрланган ивик иссиқ ҳолда шиша пластинкага солинади ва қотгунча кутиб турилади; қотгандан кейин унинг устига $AgNO_3$ нинг концентрланган эритмасидан бир неча томчи томизилади. $AgNO_3$ томчиси тушган ерда ва унинг яқинида дарҳол $Ag_2Cr_2O_7$ нинг қизил тусли қават-қават ҳалқасимон чўкмалари пайдо бўлади. $Ag_2Cr_2O_7$ чўкмасининг ҳалқалари шундай тарқаладики, ҳар бир шундай ҳалқадан кейин желатина ҳалқаси келади, унинг кетидан яна $Ag_2Cr_2O_7$ ҳалқаси, ундан кейин эса яна желатина ҳалқаси келади ва ҳоказо. $Ag_2Cr_2O_7$ ҳалқалари марказда зич бўлиб, марказдан узоклашган сари сийраклаша боради: ҳалқаларнинг қалинлиги ортиб, ранги оч бўла боради (59-расм). Бу ҳалқалар *Лизеганг ҳалқалари* дейилади. Лизеганг ҳалқалари гелларда бошқа моддалар чўкканда ҳам пайдо бўлади.

Қўпчилик материалларнинг (масалан, агат, яшим ва бошқаларнинг) ва капалак қанотларининг рангдор бўлишига сабаб Лизеганг ҳодисасидир.

IX БОБГА ДОИР САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. «Гель» (ёки ивик) тушунчасига таъриф беринг.
2. Мўрт гель билан эластик гель орасидаги фарқни айтиб беринг.
3. Чекли ва чексиз бўкиш орасида қандай фарқ бор?
4. Коллоид системаларда гелга айланиш, полимер эритмаларнинг ивик ҳосил қилиш жараёнлари нималарга боғлиқ?
5. Анионлар ивик ҳосил бўлишига қандай таъсир кўрсатади? Бу борада анионлар қандай лиотроп қаторга жойлашади?
6. Тузланиш нимадан иборат?
7. Тиксотропия ҳодисаси нимадан иборат? Қандай геллар тиксотропик геллар дейилади?
8. Синерезис ҳодисаси нимадан иборат? Золнинг гелга ва ксерогелга айланишида синерезис қандай роль ўйнайди?
9. Пептизация нима?
10. Бўкиш даражаси нимадан иборат? Бўкиш иссиқлиги нима? Бўкиш босими нима? Бўкиш кинетикасига таъриф беринг.
11. Контракция учун мисол келтиринг.
12. Анионлар полимерларнинг бўкишига қандай таъсир кўрсатади? Бу ерда қандай лиотроп қатор мавжуд?
13. Гелларда содир бўладиган диффузия ҳақида нималар биласиз?
14. Гелларда содир бўладиган химиявий реакцияларга мисол келтиринг.

**Х 6 0 6 МИКРОГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАР.
КУПИКЛАР.
СУСПЕНЗИЯЛАР. АЭРОЗОЛЛАР.
ЭМУЛЬСИЯЛАР КУКУНЛАР**

1-§. СУСПЕНЗИЯЛАР

Дисперс системаларнинг учинчи хили дағал дисперс система-лардир. Дағал дисперс системаларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 100 нм дан катта бўлади. Дисперс фаза ва дисперсион мухитнинг агрегат ҳолатига қараб дағал дисперс системалар бир неча хил бўлиши мумкин. Турмуш ва техникада энг кўп учрайдиган дағал дисперс системалар қуйидагилардир:

1. Каттиқ дисперс фаза ва суюқ дисперсион мухитдан иборат дағал дисперс системалар; улар *суспензиялар* деб аталади. Масалан, сувга тупроқ солиб чайкатилса, суспензия ҳосил бўлади.

2. Суюқ дисперс фаза ва суюқ дисперсион мухитдан иборат системалар; булар *эмульсиялар* дейилади. Сут эмульсияга мисол бўла олади, чунки майда-майда ёғ заррачалари сув ичига тарқалган бўлади. Агар дисперс фаза газ бўлса, бундай системалар газсимон эмульсиялар, бошқача айтганда *кўпиклар* деб аталади.

3. Бир неча хил каттиқ жисмлардан тузилган системалар тўғридан-тўғри *аралашмалар* дейилади.

Суспензия ва эмульсиялар коллоид эритмалардан қуйидаги хосса-лар билан фарқ қилади:

1) суспензия билан эмульсия оптик жиҳатдан бир жинсли эмас; улар ёруғлик нуруни тарқатиб юборади, ҳамма вақт лойқа ва полидисперс бўлади, седиментацион жиҳатдан барқарор эмас;

2) суспензия билан эмульсия икки ва уч қаватга бўлиниши ва уларнинг таркибий қисмлари бир-биридан ажралиши мумкин, дисперс системаларнинг бу хоссаларидан фойдаланиб техникада бир модда бошқа моддалардан ажратиш олинади.

Агар система эмульсиядан иборат бўлса, у ҳолда дисперс фазани дисперсион мухитдан ажратиш учун система узок вақт тиндирилади ёки центрифугаланади. Бунда бир-бири билан аралашмайдиган иккита суюқлик қавати ҳосил бўлади ва улар бир-биридан ажратиш олинади.

Агар система суспензиядан иборат бўлса, бу система тиндирилган вақтда оғир модда идиш тубига чуқади. Дисперсион мухит ичида дисперс фазанинг чуқиш процесси седиментация дейилади. Седиментация ходисасини ҳамма суспензияларда ҳам кузатиш мумкин, лекин ҳамма суспензияларнинг седиментация тезлиги ҳар хил бўлади. Суспензияларнинг чуқиш тезлиги дисперсион мухитнинг зичлигига, ковушоклигига ва дисперс фаза заррачаларининг

зичлигига ҳамда уларнинг радиусига боғлиқдир. Агар t вақт ичида заррачанинг босган йўли H бўлса, седиментация тезлиги $V = H/t$ бўлади.

Седиментация тезлиги билан муҳитнинг ковушоклиги ва зичлиги орасидаги боғланиш қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$V = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(D-d)g}{\eta} \quad (X. 1)$$

бу ерда r — заррача радиуси, η — дисперсион муҳитнинг ковушоклиги, D — заррача моддасининг зичлиги, d — дисперсион муҳит зичлиги, g — оғирлик кучи тезланиши.

Седиментация тезлигининг дисперсион муҳит ковушоклигига тескари пропорционаллиги формуладан кўриниб турибди. Бир хил дисперсион муҳитда бўлган турли модда суспензияларининг седиментация тезлиги ўша дисперс фазанинг радиуси квадратига, дисперс фаза ва дисперсион муҳит моддаларининг зичликлари айирмасига тўғри пропорционалдир; аввал йирик заррачалар, ундан кейин эса майда заррачалар чўкади. Албатта, $D > d$ бўлган ҳоллардагина чўкиш кузатилади. Агар $D < d$ бўлса, аксинча дисперс фаза суюқлик сиртига калкиб чиқади.

Седиментация тезлигини аниқлаш учун Н. А. Фигуровскийнинг седиментатор деб аталадиган асбобидан фойдаланилади. Бу методнинг моҳияти шундаки, суспензия ичига жойлашган паллачага t вақт ичида чўккан модда массаси (q) аниқланади. Абсциссалар ўқига t ни, ординаталар ўқига q ни қўйиб *седиментация диаграммаси* ҳосил қилинади. Седиментация диаграммасининг чизиклари турли суспензиялар учун турлича бўлади. Бу чизиклардан фойдаланиб, суспензиядаги заррачаларнинг ўртача радиусларини аниқлаш мумкин. Шунингдек, агар суспензия полидисперс бўлса, седиментация диаграммасидан фойдаланиб, суспензияларнинг канча проценти қандай дисперсликка эга эканлигини ҳамда суспензия функцияларининг нисбий микдорларини аниқлай оламиз.

2-§. МИКРОГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАР

Коллоид химияда заррачаларининг катта-кичиклиги фақат $1-100$ нм ($10^{-9}-10^{-7}$ м) бўлган дисперс системаларгина ўрганилмай, анча йирикроқ заррачалардан тузилган системалар ҳам ўрганилади. *Дисперс фазаси заррачаларининг катта-кичиклиги оддий микроскопда кўринадиган дисперс системалар микрогетероген системалар* деб аталади. Улар жумласига кукунлар, суспензиялар, эмульсиялар, кўпиклар ва аэрозоллар киради. Буларга микрогетероген системалар номи берилганидан кейин коллоид системалар ультрамикроретероген системалар деб аталадиган бўлди.

Микрогетероген системаларнинг заррачалари нисбатан тез чўкиши (ёки суюқлик юзасига калкиб чиқиши) мумкин. Улар, кўпинча тиник бўлмайди. Микрогетероген системалар табиатда, қишлоқ

хўжалигида, озиқ-овқат саноатида ва бошқа соҳаларда кенг тарқалган.

Коллоид системалар заррачаларининг диаметри турлича бўлиши мумкин. Қуйидаги жадвалда олтин золи заррачаларининг диаметри оддий ва мураккаб моддалар молекулаларининг диаметри билан солиштириб кўрилган.

Модданинг номи	Молекуласининг диаметри	Олтин золи заррачаларининг диаметри (d)	
Водород	0,1 нм	кичик заррачалар	1—3 нм
Хлороформ	0,8 нм	йирик заррачалар	10—15 нм
Гемоглобин	2—5 нм		

3-§. ЭМУЛЬСИЯЛАР

Эмульсиялар дағал дисперс системалар каторига киради.

Бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқликдан иборат суюқ микрогетероген дисперс система эмульсия деб аталади. Демак, эмульсия ҳосил бўлиши учун суюқликлар бир-бирида жуда оз эриши керак; масалан, эмульсия ҳосил қилувчи суюқликлардан бири сифатида сув олинса, сувда оз эрийдиган суюқлик шартли равишда «мой» («ёғ») деб аталади. Суюқликларнинг қайси бири дисперс фаза бўлишига қараб, эмульсиялар икки турга бўлинади. Агар «мой» томчилари сув ичига тарқалган бўлса (яъни «мой» дисперс фаза бўлса), бундай эмульсия мойнинг сувдаги эмульсияси дейилади; агар, аксинча, сув томчилари «мой» ичида тарқалган бўлса, ундай эмульсия сувнинг мойдаги эмульсияси деб аталади. Биринчи тур эмульсиялар М/С билан, иккинчи тур эмульсиялар эса С/ М билан белгиланади.

Эмульсияда дисперс фаза томчиларининг диаметри ҳар хил (0,1 микрондан 50 микронгача) бўлиши мумкин¹.

Агар эмульсияда дисперс фазанинг ҳажми эмульсия ҳажмининг 1/1000—1/10 000 кисмини ёки дисперс фазанинг миқдори 0,1 % ни ташкил этса, бу эмульсия суюлтирилган эмульсия деб аталади. Дисперс фаза миқдори 74 % гача бўлса, концентрланган, 74 % дан ортиқ бўлса, ўта концентрланган эмульсияга эга бўламиз.

Икки тоза суюқликни бир-бири билан аралаштириб, суюлтирилган эмульсияларнигина ҳосил қилиш мумкин. Икки тоза суюқликдан ҳосил қилинган эмульсияда дисперс фазанинг энг кўп миқдори (ҳажм жиҳатидан) 2 % дан ортиқ бўлмайди. Бундай эмульсия бир оз вақт тургандан кейин дисперс фаза томчилари бир-бири билан бирлашиб, (к о а л е с ц е н ц и я), икки қаватга ажралади. Эмульсиялар олиш учун биринчидан, эмульсия таркибига қирувчи суюқликларни етарли даражада дисперс ҳолатга ўтказиш ва

¹ микрон — 1000 нм.

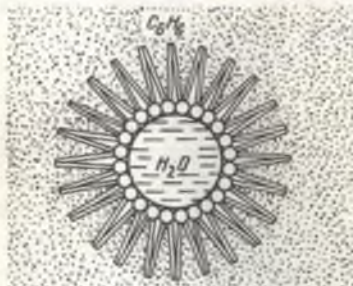
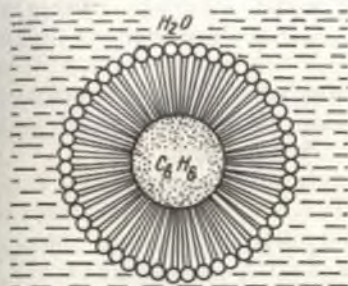
иккинчидан, ҳосил қилинган дисперс системани барқарор қилиш керак. Суюкликларнинг етарли даражада дисперланиши учун уларни механик чайқатиш, махсус куракчали аралаштиргичлар билан аралаштириш, майда тешиклардан ўтказиш, ультратовуш таъсирида аралаштириш каби методлардан фойдаланилади.

Шу тарика ҳосил қилинган дисперс система термодинамик жиҳатдан барқарор эмас, чунки унинг эркин сирт энергияси жуда каттадир. Бундай системани барқарор ҳолатга ўтказиш учун икки йўл бор: биринчиси заррачаларнинг сиртларини камайтириш ва иккинчиси сирт тарангликни камайтириш йўли билан эркин сирт энергиясини камайтиришдир. Ўз-ўзича қолдирилган системада заррачалар ўзаро бирлашиб йириклашади ва юқорида баён этилган коалесценция содир бўлади.

Концентрланган (суюкликларнинг ҳажмий концентрациялари 50 % га яқин) барқарор эмульсиялар ҳосил қилиш учун системага суюкликларнинг сирт таранглигини камайтирадиган, суюкликлар сиртида мустаҳкам парда ҳосил қилиб дисперс фаза томчиларининг бир-бири билан ёпишиб кетишига йўл қўймайдиган учинчи модда — *эмульгатор* қўшиш керак. Акад. П. А. Ребиндер текширишларига кўра эмульгаторнинг вазифаси фақат фазалараро сирт тарангликни камайтириш эмас, балки асосан, эмульсия томчилари сиртида механик жиҳатдан мустаҳкам, коалесценцияга қаршилик кўрсата оладиган ҳимоя пардалар ҳосил қилишдан иборат. Эмульгатор бу ерда стабилизаторлик вазифасини бажаради. Эмульгаторларни уларнинг дисперслик даражасига қараб уч гурппага бўлиш мумкин: 1) дағал дисперс эмульгаторлар, масалан, лой, темир (III) -гидроксид ва бошқалар, 2) коллоид дисперс эмульгаторлар, масалан, желатина, казеин, альбумин, декстрин, елим ва бошқалар, 3) молекуляр дисперс эмульгаторлар, масалан, совун, бўёқлар, электролитлар ва шу кабилар. Коллоид дисперс эмульгаторлар айниқса катта аҳамиятга эга, чунки улар жуда яхши ҳимоя пардалар ҳосил қила олади. Эмульсиялар концентрация жиҳатидан уч синфга: *суюлтирилган, концентрланган ва юқори концентрациядаги эмульсияларга* бўлинади; агар эмульсия таркибида дисперс фаза микдори 0,1 % гача бўлса, бундай эмульсия суюлтирилган эмульсия дейилади (масалан, буғ машина ишлашидан ҳосил бўладиган конденсатда машина мойи микдори 0,1 % га яқин бўлади). Суюлтирилган эмульсия таркибида дисперс фаза томчиларининг диаметри 10^{-7} м (тахминан ультрамикрөгетероген системалардаги заррачалар диаметрига яқин) бўлади. Бундай эмульсиялар ниҳоятда барқарордир; уларни ҳосил қилиш учун махсус эмульгатор ишлатилмаса ҳам бўлади.

Концентрланган эмульсия таркибида ҳажми жиҳатидан 74 % га қадар дисперс фаза бўлади. Бундай эмульсиядаги заррачаларни оддий микроскоп билан кўриш мумкин.

Юқори концентрациядаги эмульсияларда дисперс фаза микдори 74 % дан ортиқ (то 99 % гача) бўлиши мумкин. Бундай эмульсиядаги томчилар ўз шаклини ўзгартириб, кўп бурчак (полиэдр) шаклига ўтиши мумкин. Агар бу эмульсия микроскоп билан кузатилса, унинг ичидаги суюклик томчилари худди асалари инини эслатади; улар



60-расм. М/С ва С/М типдаги эмульсия томчиларининг тузилиши.

ўз хоссалари билан, кўпинча, гелларга якин туради. Эмульгатор сифатида ишлатиладиган сирт-актив модданинг таркибида (унинг дисперстик даражасидан катти назар) гидрофил ва гидрофоб қисмлари бўлиши керак. Кучли гидрофил хусусиятга эга бўлган эмульгатор М/ С типдаги эмульсиялар олиш учун хизмат қилади. Гидрофоб хоссалари кучли бўлган эмульгаторлар эса С/М типдаги эмульсиялар ҳосил қилишда ишлатилади.

Агар 10 мл сувга 10 мл бензол кўшиб чайкатилса, икки хил эмульсия олиниши мумкин: бензол томчилари сувга ва сув томчилари бензолга тарқалади (60-расм). Агар системага гидрофил эмульгатор кўшилса, эмульгатор молекуласининг кутбсиз қисми (углеводород) мой (бензол) томчиларига, кутбли қисми (— COOH,— OH,— NH₂ группалар) эса сув томчиларига ботади, лекин гидрофил эмульгаторни сув кўпроқ ҳўллайди, натижада эмульгатор ҳажмининг кўп қисми сувга ва оз қисми бензолга ботади. Натижада бензол томчисини эмульгатор яхши қўраб олади. Унинг фазалараро таранглиги камаяди ва бу ерда эмульгаторнинг гидратланган мустаҳкам ҳимоя пардаси ҳосил бўлади, бу парда мой томчиларини коалесценциядан саклайди. Сув томчисини гидрофил эмульгатор батамом қўраб ололмайди, бундай сув томчилари бир-бири билан учрашганида ўзаро бирлашиб кетади; бензол томчилари эса бир-бири билан бирлашиб кетмайди. Демак, гидрофил эмульгатор ишлатиб, факат М/С типдаги барқарор эмульсия олишимиз мумкин. Агар гидрофоб эмульгатор ишлатилса, бу эмульгатор сув томчиларини яхши қўраб олади (чунки бензол эмульгаторни яхши ҳўллайди), натижада С/М типдаги барқарор эмульсия ҳосил бўлади. Эмульсияларнинг барқарорлиги томчи сиртидаги эмульгатор қаватининг сольватланишига ҳам боғлиқ.

Совун энг кўп ишлатиладиган эмульгатор ҳисобланади. Ишқорий металлларнинг совунлари кўпроқ гидрофил хоссага эга бўлганидан, М/С типдаги эмульсиялар олишда эмульгатор сифатида ишлатилади. Кўп валентли металлларнинг совунлари кўпроқ гидрофоб хоссага эга бўлганлиги учун С/М типдаги эмульсиялар олишда ишлатилади.

Эмульгаторларни мукамал текшириш натижасида қуйидаги қоидага келинган: *эмульсияни ташкил қилувчи суюқликлардан қайси бири эмульгаторни яхши эритса, ўша суюқлик дисперсион муҳит бўлиб қолади.*

Агар М/С типдаги эмульсияда гидрофил эмульгатор (масалан, натрий олеат) гидрофоб эмульгаторга (масалан, кальций олеатга)

сингари, эмульсиялар ҳам диспергация ва конденсация усуллари билан олинади. Диспергация методи қўлланилганида қандай типдаги эмульсия ҳосил бўлиши фазаларнинг аралаштирилиш тартибига, уларнинг табиатига, эмульгаторни қўшиш усулига ва эмульсияни тайёрлаш техникасига боғлиқ. М/С типдаги эмульсия фазалар бир-бирига қуйидаги тартибда қўшилганда ҳосил бўлади: аввал эмульгатор сувда ёки «мойда» эритилади, сўнгра эмульгатор қўшилган сувга оз-оздан «мой» қўшиб борилади. С/М типдаги эмульсия ҳосил қилиш учун эмульгатор қўшилган «мой» устига тўғридан-тўғри сув солинади. Албатта, бу усулдан фақат дисперс фаза концентрацияси кичик бўлган эмульсиялар олишда фойдаланилади. Акс ҳолда эмульсия фазаларнинг алмашилиш ҳодисаси рўй бериши мумкин.

Совун ёрдамида эмульсия ҳосил қилиш учун зарурий ёғ кислотани мойда эритиб, бу эритма ишқорнинг сувдаги эритмаси билан аралаштирилади. Бунда совун ҳосил бўлиш реакцияси фазалар сиртида содир бўлади. Ўзаро қўшиладиган моддаларнинг микдорлари орасидаги нисбатга қараб бу усул ёрдамида М/С ёки С/М типдаги эмульсиялар тайёрлаш мумкин. Эмульсия тайёрлаш учун икки суюқлик махсус конструкцияли асбобларда аралаштирилади. Энг оддий конструкциядаги асбобда бир суюқликка маълум тезликда иккинчи суюқлик оқими юборилади. Бу ишни унумли бажаришда суюқлик оқимининг тезлиги ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Агар суюқлик оқимининг тезлиги *критик тезликдан* паст бўлса, ҳеч қандай эмульсия ҳосил бўлмайди. Саноатда ва лабораторияда фазаларни бир-бирига қўшиш турли қўринишдаги аралаштиргичи бор аппаратларда бажарилади. Лекин бу метод ёрдамида юқори концентрацияли эмульсиялар ҳосил қилиб бўлмайди. Бу мақсад учун коллоид тегирмон жуда ҳам қўл келади.

Эмульсиялар техникада ва турмушда жуда катта аҳамиятга эга. Масалан, маргарин ишлаб чиқаришда эмульсия олиш процессидан фойдаланилади. Кўпинча, масалан, табиий эмульсиялардан қимматли мойлар олишда эмульсияларни емириш зарурияти туғилади. Бу процесс *деэмульгация* деб аталади. Деэмульгацияни, яъни эмульсияда коалесценцияни юзага чиқариш учун деэмульгаторлар ишлатилади. Кичик концентрациядаги эмульсияларни емиришда деэмульгатор сифатида электролитлардан фойдаланилади. Масалан, буғ машиналарида сув конденсатланганидан ҳосил бўладиган мой эмульсияларига оз микдорда алюминий сульфат қўшиш билан коалесценция вужудга келтирилади. Тиник эмульгаторлар таъсири натижасида стабилланган концентранган эмульсияларни емириш учун қуйидаги методлар қўлланилади: 1) химоя пардаларни химиявий реагентлар (масалан, кучли кислоталар) таъсири билан емириш, 2) эмульгаторни кучлирок (лекин ўзи эмульгатор бўлмаган) сирт-актив модда билан сиқиб чиқариш, 3) эмульсия фазаларини алмаштири оладиган моддалар таъсир эттириш, 4) эмульсияларни узок вақт тинитиш ёки центрифуглаш ёрдамида каватлар ҳосил қилиш, 5) химоя пардаларни механик усулда емириш, 6) эмульсияларни кучли электр майдонида емириш, 7) эмульсияларни қиздириш ёрдамида емириш.

4- §. КУКУНЛАР

Кукунлар табиатига ва заррачаларининг катта-кичиклигига қараб кўп соҳаларда қўлланилади. Қуйидаги жадвалда саноат аҳамиятига эга бўлган кукунлар берилган.

Кукунлар жумласига чанг ҳолатига қадар майдаланган кўмир (чанг ҳолатидаги ёқилғи), курум, турли қурилиш, абразив материаллар ва дисперс ҳолатдаги моддалар кирази. Агар бирор модда коллоид ҳолатгача майдаланган бўлса, у чанг ҳолатда бўлса ҳам, барибир коллоид система ҳисобланаверади, чунки бу ҳолда дисперсион муҳит ролини ҳаво бажаради. Яна шуни айтиш керакки, модда масалан, кўмир кукун ҳолатига ўтганида унинг ғовақлиги

28-жадвал

Саноат аҳамиятига эга бўлган кукунлар

Кукуннинг номи	Кукун заррачасининг диаметри, $\text{м} \cdot 10^{-6}$	Қандай системага кириши
Қурумлар:		ультрамикродисперс
газ-канал қуяси (қурум)	0,03—0,09	— * —
газ-печь қуяси	0,10—0,30	— * —
лампа қуяси	0,30—0,60	— * —
Оксидлар:		
магний оксид	0,3—0,5	
титан оксид	0,2—0,7	
рух оксид	0,2—0,8	
темир оксид	0,3—1,5	
Бўр (CaCO_3)		
чўктирилган бўр	1—5	микродисперс
янчилган бўр	5—50	
Каолин	2—20	
Крахмал:		
гуруч крахмали	6—10	
жўхори крахмали	15—25	
картошка крахмали	100—150	
Ун		
I сорт бугдой уни	50—200	
II сорт бугдой уни	800 га қадар	

ортио, адсорбиловчи хоссаси кучаяди. Кукун бир-бирига ёпишиб, муштлашиб қолиши ҳам мумкин; бу ходиса коллоидларнинг коагуляциясини эслатади. Баъзан кукун муштлашиб, шар кўринишига эга бўлиб қолади; бунда кукундан гранулалар ҳосил бўлади. Саноатда ишлаб чиқариладиган баъзи моддалар (масалан, фойдаланиладиган казилмалар, минерал ўғитлар, оҳак ва бошқа моддалар) гранулалар ҳолатига ўтказиб ишлатилади.

Кукунлар гранулалар ҳолатига ўтганида системанинг сирт энергияси камаёди, шу сабабли грануляция ходисаси ўз-ўзича содир бўладиган ходисалар жумласига киради. Лекин кукун ҳўлланганида бу жараён активлашади, чунки бунинг натижасида катта ковушқоқликка эга бўлган чегара кават пайдо бўлади-да, заррачалар орасидаги ўзаро адгезион таъсир кучайиб, заррачалар бир-бири билан бирлашиб кетади. Бунинг учун жуда озгина суюқлик талаб қилинади. Агар суюқлик кўп қўшилса, турли катталиқка эга бўлган хилма-хил доналар ҳосил бўлади.

5- §. ДИСПЕРСИОН МУҲИТИ ҚАТТИҚ МОДДАДАН ИБОРАТ БЎЛГАН КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАР

Дисперсион муҳити қаттиқ моддадан иборат бўлган ультрамикрoгетероген системалар қаттиқ золлар деб аталади. Бундай системаларнинг дисперс фазаси газ, суюқ ва қаттиқ моддадан иборат бўлиши мумкин. Дисперсион муҳити қаттиқ ва дисперс фазаси газдан иборат бўлган системалар — *қаттиқ кўпиклар* деб аталади; газ фаза пуфакчаларининг катта-кичиклигига қараб, қаттиқ кўпиклар микрогетероген (ёки дағал) дисперс системалар жумласига ҳам киритилади. Масалан, пемза — табиий қаттиқ кўпик; лекин кўпикбетон, кўпикшиша — сунъий қаттиқ кўпиклардир.

Қаттиқ дисперсион муҳитли ва суюқ дисперс фазали системалар *қаттиқ эмульсиялар* дейилади. Агар суюқлантирилган ва совитилган фосфорга дисперс симоб қўшиб, дисперс система ҳосил қилинса, бу система қаттиқ эмульсияга мисол бўла олади.

Қаттиқ дисперсион муҳитли ва қаттиқ дисперс фазали ультрамикрoгетероген ва гетероген системалар айниқса тоғ жинслар орасида кўп учрайди. Мисол тариқасида қимматбаҳо тошларни келтириш мумкин. Уларни к/к система белгиланади. К/к системалар жумласига магматик, чўкинди тоғ жинслар киради. Масалан, зангори тош туз к/к системага мансуб моддадир, чунки бу системада натрий хлорид дисперсион муҳитни ва 0,0001% аралашган натрий метали — дисперс фазани ташкил қилади. Гетероген қотишмалар ҳам к/к системаларга мансубдир, чунки бундай қотишмалар суюқ ҳолатга келтирилган моддалар аралашмасидан тайёрланади. Суюқ қотишма совиганида дисперс фаза ажралиб, у қотишма ичида заррачалар сифатида қолади. Рангдор шишалар ҳам к/к типдаги дисперс системалар жумласига киради. М. В. Ломоносов тайёрлаган ёқут шиша таркибида жуда оз миқдор коллоид ҳолатдаги олтин бўлган. Ёқут шишаларда олтиндан бошқа металлар ҳам коллоид ҳолатда бўлиши мумкин.

К/к типдаги коллоид системалар кам ўрганилган. Улар каторига тошқўмирлар ҳам кирази. Қўмир таркибидаги ўсимлик колдигидан тошқўмир ҳосил бўлиш вақтида органик модда турли-туман физик ва химиявий ўзгаришларга учрайди; масалан, торфдан тошқўмир ҳосил бўлишида органик модда торф → қўнгир қўмир → тошқўмир схемасига мувофик равишда ўзгаради. Бу процесслар вақтида анчагина газ чикиб кетиб, система таркибида углероднинг нисбий миқдори ортиб боради. Умум томонидан эътироф қилинган ҳозирги тасаввурларга қўра, тошқўмирни табиий юқори молекуляр полимер модда деб қараш мумкин; қўнгир қўмир эса — дисперсион муҳити қисман қаттик моддадан иборат коллоид системадир.

6- §. ЯРИМ КОЛЛОИДЛАР

Совун ҳамда кир ювишда ишлатиладиган моддаларнинг эритмалари шунингдек, баъзи бўёқ ва таннидларнинг эритмалари ярим коллоидлар жумласига кирази. Ярим коллоидларнинг асосий хусусияти шундаки, бу системалар қўп суюлтирилганида чин эритма хоссаларига эга бўлиб қолади; лекин модданинг концентрацияси ортиб, температура пасайса, эритмада мицеллалар ҳосил бўлади. Бу мицеллалар «қайтар мицеллалардир», чунки эритма суюлтирилиб температура оширилса, яна чин (молекуляр) эритма ҳосил бўлаверади.

Ярим коллоидлар шундай қўп компонентли системаларки, улардаги дисперс фаза моддаси: молекуляр эритма ⇌ коллоид эритма ⇌ гел мувозанат ҳолатида туради.

Демак, ярим коллоидларни аралаш эритмалар деб тушуниш керак: дисперс фаза моддасининг молекулалари бир томондан ионлар билан мувозанатда бўлса, икинчи томондан коллоид заррачалар билан мувозанатдадир. Шунинг учун ярим коллоидлар чин эритмалар билан коллоид эритмалар ўртасидаги оралик ҳолатни эгаллайди.

Ярим коллоидларда эриган модда молекулаларидан мицеллаларнинг ҳосил бўлиш сабаби шундаки, молекула таркибидаги қутбсиз радикаллар (масалан, углеводород радикаллари) ўзаро молекуляр тутиниш кучлари орқали бирикади, чунки қутбсиз радикалларнинг бир-бирига тортилиш кучи уларнинг сувга тортилиш кучидан ортиқдир. Шундай қилиб, ярим коллоид мицеллаларнинг ядролари углеводородлардан ҳосил бўлади. Бу ядролар ўзига углеводород радикаллари ва сувда оз эрувчан ёки эримайдиган моддаларнинг қутбли группаларини ҳам тортиб олади. Шу тарика ҳосил бўлган коллоид заррачаларнинг ташки сирти қутбли ва гидрофилъ группалар билан қопланади. Бу группалар сувда гидролизланиб, мицеллаларнинг ўз-ўзича ҳосил бўлишини таъминлайди.

Ярим коллоидларда ионлар, молекулалар ва турли дисперслик даражасига эга мицеллалар борлиги учун улар полидисперс системалар ҳисобланади.

Қўпчилик ярим коллоидлар электролитлар бўлиб, улар якка ионларга ва ассоциланган (мураккаб) ионларга ажрала олади. Агар

ярим коллоидларнинг ассоциланган иони анион бўлса, бундай ярим коллоид *анион-актив ярим коллоид* дейилади; агар ассоциланган ион катион бўлса, у ҳолда, *катион-актив ярим коллоидга* эга бўламиз. Масалан, совун эритмаси анион-актив ярим коллоид, алкалоидларнинг эритмалари эса катион-актив ярим коллоидлардир. Ярим коллоидлар ниҳоятда яхши эмульгаторлар ҳисобланади.

7-§. КЎПИКЛАР

Агар эмульсиядаги бир суюқлик ўрнига газ олинса, кўпик ҳосил бўлади. Кўпикда дисперсион муҳит сифатида ҳамма вақт суюқлик хизмат қилади, лекин суюқлик кўпик ҳажмининг жуда оз қисмини ташкил этади. *Кўпик — газ ва суюқликдан иборат юқори концентрациядаги микрогетероген системадир.* Кўпикнинг дисперслик даражаси жуда паст бўлгани учун кўпиклар дағал дисперс системалар жумласига киритилади.

Концентрланган кўпиклар ҳосил қилиш учун худди эмульсиялардаги каби стабилизатор керак бўлади. Масалан, сув ва ҳаводан иборат барқарор кўпик олиш учун совун, етмак ва оксиллар стабилизатор сифатида ишлатилади. Худди эмульсиялардаги каби бу ерда ҳам, стабилизаторлик вазифасини сирт-актив моддалар бажаради. Стабилизатор суюқликнинг сирт таранглигини камайтириб, механик жиҳатдан мустаҳкам пардалар ҳосил бўлишини таъминлайди. Кўпик пардаси пишиқ бўлгандагина кўпик барқарор бўлади. Фақат эластик пардалардан иборат кўпиклар узок вақт тура олади.

Ҳар қандай кўпикни миқдорий жиҳатдан характерлаш учун *кўпикнинг кўпаяувчанлиги (карралилиги)* номли катталиқ «*K*» киритилган:

$$K = \frac{V_K}{V_C}$$

бу ерда V_K — кўпик ҳажми, V_C — суюқлик (парда ҳолатидаги суюқлик) ҳажми.

Кўпикларни характерлашда яна дисперслик (яъни кўпик пуфакчаларининг ўртача диаметри), суюқлик пардаларининг ўртача қалинлиги, кўпикнинг мустаҳкамлиги (ўз-ўзича емирилиш вақти), кўпик пардаларининг юқаланиш тезлиги каби кўрсаткичлардан ҳам фойдаланилади. Албатта, амалий жиҳатдан қараганда кўпикнинг икки кўрсаткичи, яъни стабилланиши ва *емирилиш* вақти катта аҳамиятга эга. Кўпикка турли моддалар қўшиш билан бу икки процесс тезлигига катта таъсир кўрсатиш мумкин. Масалан, Дьюар совун эритмасига турли моддалар қўшиш ва тайёрлаш усулини танлаш натижасида совун кўпиги умрини 3 йилга еткази олган (вахоланки совун кўпигининг умри одатда бир неча секунд билан ўлчанади). Кўпик умрининг узок-қискалигига температура ва эритмадаги рН қиймати ҳам катта таъсир кўрсатади.

Кўпиклар ҳам турмуш ва техникада катта аҳамиятга эга.

масалан, рудаларни бойитишда ишлатиладиган флотация усули кўпик ҳосил қилиш процессига асосланган.

Ҳозирги вақтда структура турлари қаттиқ моддалардан иборат бўлган қаттиқ кўпиклар (аэрогеллар) ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Улардан изоляцион материаллар, микроғовак чармлар, пенопласт, кўпикшиша ва бошқа материаллар тайёрланади. Қаттиқ кўпик (масалан, пенопласт) ҳосил қилиш учун пластмассаларга баъзи моддалар (масалан, аммоний бикарбонат, мочевино ва бошқалар) қўшиб, аралашма $150-180^{\circ}$ да парчаланади; бу вақтда газ муҳсулотлар (азот, карбонат ангидрид, сув буғи ва бошқалар) ажралиб чиқиб, системада микроғовакли структура ҳосил бўлади.

Кондитер кўпиклар (торт ва бошқа ноз-неъматлар) ҳам қаттиқ кўпиклар жумласига киради.

8-§. АЭРОЗОЛЛАР

Суюқлик ёки қаттиқ жисм заррачаларининг газ муҳитда (масалан, ҳавода) тарқалиши натижасида ҳосил бўлган микрогетероген дисперс системалар аэрозоллар деб аталади. Барча аэрозоллар табиий аэрозоллар ва техник аэрозоллар дейиладиган икки гурппага бўлинади. Табиий аэрозоллар Ер атмосферасида содир бўладиган турли-туман жараёнлар натижасида келиб чиқади. Техник аэрозоллар инсоннинг ишлаб чиқариш фаолияти (руда қазиниш ва уни қайта ишлаш, кўмир қазиниш, турли материалларни майдалаш, цемент ишлаб чиқариш, ёқилғи ёқиниш ва ҳоказо ишлар) туфайли пайдо бўлади. Саноатда пайдо бўладиган аэрозоллар, кўпинча инсон саломатлигига салбий таъсир кўрсатади. Улар табиатга ҳам зарар етказади. Шу сабабли техник аэрозолларни йўқотиш жамият олдида турган актуал масалалардан бири ҳисобланади.

Лекин қишлоқ хўжалигида (масалан, экинларга сепиладиган инсектицидлар), саноатда (бўёқ сифатида) ишлатиладиган сунъий аэрозоллар кўпчилик ҳолларда меҳнат унумдорлигини оширади. Масалан, сунъий аэрозоллар баъзи касалликларни инголяция йўли билан даволашда қарийб 100 йилдан бери ишлатилиб келади. Хилма-хил дориларни аэрозоллар ҳолида ишлатиб ўпка шамоллаши, бронх, томоқ ва бошқа органларда учрайдиган юқумли ва аллергияк касалликлар даволанади.

Аэрозоллар ҳам худди бошқа дисперс системалар сингари диспергация ва конденсация усуллари билан ҳосил қилинади. Энг кўп қўлланиладиган диспергация усуллари билан танишиб ўтамиз.

1. Моддани электр майдонида сачратиш усули. Бу усулда аэрозоль ҳосил қилиш учун электр қучланиш манба кутбларининг бирига уланган пульверизатор ёрдами билан модда сачратилади. Бу усул билан деярли барқарор аэрозоль олиш мумкин.

2. Эритмани босим остида ҳаво ёрдамида сачратиш усули. Бу усулда аэрозоль ҳосил қилиш учун турли конструкциядаги пульверизаторлар ишлатилади. 3. Моддани ультратовуш ёрдамида майдалаш. Бу метод деярли юқори

концентрациядаги дисперс фазага эга бўлган аэрозоль тайёрлашга имкон беради. Бу методдан антибиотикларнинг сувдаги эритмаларини ҳосил қилишда фойдаланилади. 4. Суюқ моддани ультрацентрифуга ёрдамида сачратиш. Дисперс фаза моддасининг сувдаги эритмасидан кўп микдорда тайёрлаш керак бўлган ҳолларда бу усулдан кенг фойдаланилади.

Аэрозолларнинг молекуляр-кинетик хоссалари. Аэрозолларни суюқ коллоид системалардан ажратиб турадиган асосий кўрсаткич шундан иборатки, газ муҳитда молекулаларнинг эркин ҳаракат узунлиги аэрозоль дисперс фаза заррачалари диаметридан катта бўлиши мумкин. Молекуляр-кинетик назарияга мувофиқ, газ молекулаларининг эркин ҳаракат узунлиги λ қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\pi d^2 n} \quad (\text{X.6})$$

бу ерда d — молекула диаметри, n — ҳажм бирлигидаги молекулалар сони, $\pi = 3,14$. Агар n нинг ўрнига kT/p қўйсак:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\pi d^2 p} \quad (\text{X.7})$$

ҳосил бўлади (бу ерда k — Больцман константаси, T — абсолют температура, P — босим). Газлар учун λ нинг қиймати 100 нм атрофида бўлади. Суюқликларда эса $\lambda \cong 10$ нм га яқин, яъни молекулалар радиусига жуда яқин қийматга эга.

Аэрозолларнинг молекуляр-кинетик хоссаларини ўрганиш натижасида улар икки синфга бўлинишини кўрамиз. Биринчи синфга $\frac{\lambda}{r} \gg 1$, яъни заррачаси эркин ҳаракат узунлигининг заррача радиусига нисбати 1 дан анча катта бўлган аэрозоллар киради. Иккинчи синфга $\frac{\lambda}{r} \ll 1$ бўлган аэрозоллар киради. $\frac{\lambda}{r} \ll 1$ бўлган

аэрозоллар сферик шаклдаги дисперс фаза заррачаларининг идиш тубига чуқиши Стокс конуни $F = 6\pi\eta r v$ га бўйсунди (бу ерда F — суюқликнинг заррача ҳаракатига кўрсатадиган қаршилик кучи, η — суюқликнинг қовушоклиги, v — заррачанинг суюқлик ичида ҳаракатланиш тезлиги, r — заррача радиуси, $\pi = 3,14$); Стокс конуни қуйидагича таърифланади: Қовушок суюқлик ичида пайдо бўладиган қовушок қаршилик кучи заррача ҳаракати тезлигига пропорционал бўлади.

$F = Bv$; бу ерда B — пропорционаллик коэффициентини бўлиб, унинг қиймати $6\pi\eta r$ га тенг; бинобарин $F = 6\pi\eta r v$ дир.

Агар дисперс фазаси каттик моддадан иборат аэрозоль заррачасининг эркин ҳаракат узунлиги заррача радиусидан катта бўлса, Стокс конунининг қуйидаги ўзгарган тенгламасидан фойдаланиш мумкин:

$$F = \frac{6\pi\eta r v}{1 + A \frac{\lambda}{r}} \quad (\text{X.8})$$

Милликен кўрсатишича, (X.8) формуладаги доимий коэффициент A нинг киймати 0,864 га тенг. Жуда майда ва жуда йирик заррачаларга ($r=20-30$ нм) эга бўлган аэрозоллар Стокс конунига бўйсунмайди. Дисперс фазаси суюқ моддадан иборат аэрозоллар учун юқорида келтирилган тенгламалардан фойдаланиб бўлмайди. Ундай аэрозолларнинг хоссаларини тавсифлаш учун махсус тенгламалар мавжуд (бундай тенгламаларда суюқликнинг қовушоқлиги эътиборга олинади). Ҳавода (газда) ҳосил қилинган аэрозолларнинг қовушоқлиги суюқлик ичида ҳосил қилинган коллоид эритма қовушоқлигидан кичик бўлгани учун заррачаларнинг броун ҳаракати аэрозолларда кучлироқ ифодаланган бўлади. Масалан, заррачаларнинг ҳавода ўртача квадратик силжиши худди ўша модда заррачасининг сувдаги эритмада силжишидан 5000 марта ортиқдир.

Эйнштейн ва Смолуховскийнинг броун ҳаракатига онд назариялари аэрозоллар учун ҳам қўлланила олади. Бу ерда ҳам $\frac{\lambda}{r}$ нинг роли катта. Агар аэрозоль учун $\frac{\lambda}{r} < 1$ бўлса, Эйнштейн ва Смолуховский назариясидан қуйидаги формула келиб чиқади:

$$\overline{x^2} = \frac{kTt}{3\pi\eta r} \quad (\text{X.9})$$

Агар аэрозоль заррачалари жуда кичик бўлса,

$$\overline{x^2} = \frac{kT(1 + A\lambda/r)}{3\pi\eta r} \quad (\text{X.10})$$

формула мувофиқ келади (бу ерда x^2 — заррачанинг ўртача квадратик силжиши, t — вақт).

Аэрозолларнинг электр хоссалари. Кутбли суюқлик ҳавода сачратилганида унинг майда томчилари ҳаводаги мусбат ёки манфий ионларни ҳам ўзига камраб олиб, томчи мусбат ёки манфий зарядли бўлиб қолади.

Лекин атмосферадаги ионлар миқдори sanoat мақсадлари учун зарур бўлган зарядли аэрозоллар ҳосил қилиш учун етарли концентрацияда эмас. Бундай ҳолларда ҳавони турли методлар ёрдамида ионлашга тўғри келади. Масалан, бирор газни аэрозоль заррачаларидан тозалаш учун аэрозолни электр ёрдамида сунъий йўл билан зарядлашдан фойдаланилади, чунки зарядли заррачалар карама-қарши зарядли кутбга осон чуқади. Бундай асбоблар «чанг тутувчи электр филтрлар» деб аталади. 63-расмда ана шундай электр филтр схемаси келтирилган.

Аэрозоллар оптик хоссаларга эга. Улар оптик хоссалари жиҳатидан лиозоллар бўйсунган қонунларга бўйсунлади. Аэрозолларнинг дисперсион муҳити (газ муҳит) билан лиозолларнинг дисперсион муҳити (суюқлик) зичлиги ва ёруғликни синдириш коэффициентини жиҳатидан бир-биридан кескин фарқ қилади. Шу сабабли аэрозолларда ёруғлик кучли ёйилади. Шунга асосланиб, аэрозоллардан тутун пардалар сифатида кенг фойдаланилади. Барча аэрозоллар ичида фосфат ангидрид (P_2O_5) аэрозоли ёруғликни энг кўп ёйиш ва

кайтариш хоссасига эга, P_2O_5 нинг никоблаш таъсирини бирга тенг деб қабул қилинган.

Аэрозоль заррачаларида учрайдиган термофорез ва фотофорез ҳодисалари. Аэрозоль заррачаларининг иссиқ жисм атрофида содир бўладиган ҳаракати термофорез деб аталади. Аэрозолни ён томондан ёритганда термофорез ҳодисаси жуда яққол кўринади. Агар ён томондан ёритилган аэрозоль яқинига бирор иссиқ жисм келтириб қўйилса, бу жисм яқинидаги зонада дисперс фаза заррачалари учрамаслигини пайқаш мумкин. Бундай зонада ёруғлик ёйилмайди; шунинг учун бу зона қоронғи (ёки чангдан тозаланган) зона деб аталади. Дисперс фаза заррачалари учрамайдиган бу зонанинг қалинлиги иссиқ жисм температураси T_1 билан газ фаза температураси T_2 орасидаги айирмага боғлиқ. Уотсон кўрсатишича, қоронғи зонанинг қалинлиги қуйидаги формула асосида топилиши мумкин:

$$H = k(T_1 - T_2)Q^{-b} \quad (X.11)$$

бу ерда k , b — доимий катталиклар, Q — сирт бирлигидан конвекция туфайли чиқиб кетиб йўқоладиган иссиқлик миқдори.

Аэрозоль кучли равишда ёритилганда содир бўладиган ҳодиса фотофорез деб аталади. Фотофорез мусбат ва манфий бўлиши мумкин. Мусбат фотофорезда заррачаларнинг ҳаракати ёруғлик манбаидан бошланади, манфий фотофорезда эса аксинча, заррачалар ҳаракати ёруғлик манбаи томон йўналган бўлади.

Аэрозоль дисперс фазаси заррачаларининг совуқ жисмлар сиртига қамралиб қолиши **термопреципитация** деб аталади. Ана шу ҳодиса туфайли печь, радиатор яқинидаги деворларда чанг-тўзон ўтириб қолади.

9-§. ТУПРОҚ КОЛЛОИДЛАРИ

Тупроқ коллоидлари ернинг сирт қаватида учрайдиган коллоидлар бўлиб, уларда дисперс фаза ролини диаметри 1 нм дан 100—200 нм гача бўлган жуда майда тупроқ заррачалари, дисперсион муҳит ролини эса тупроқ эритмаси бажаради. Тупроқ коллоидлари ҳосил бўлишида тупроқ эритмасининг роли катта. Тупроқ эритмаси тупроқнинг суюқ фазаси бўлиб, у ўзида турли моддаларни эритган сувдан иборат. Тупроқ эритмасининг таркиби тупроқ ҳосил қилувчи тоғ жинсларининг хоссаларига, тупроқнинг типига, ерга ўғит солинган-солинмаганлигига боғлиқ. Шўрмас тупроқларнинг тупроқ эритмасида кальций бикарбонат анча миқдорда бўлади, лекин сульфат, нитрат, фосфатлар оз миқдорда учрайди. Бундай эритманинг осмотик босими 10 атмдан ошмайди. Шўр тупроқлардаги тупроқ эритмасида сульфат, хлорид ва соданинг миқдори жуда кўп бўлгани учун бундай эритманинг осмотик босими 30—40 атм га етади. Агар тупроқ эритмасининг осмотик босими ўсимлик организмдаги осмотик босимдан ортиқ бўлса, тупроқдан ўсимликларга сувнинг чиқиши қийинлашади. Бундай тупроқда экин куриб қолади.

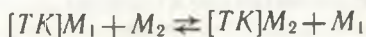
Тупрок эритмасидаги коллоид заррачаларининг умумий микдори турли хил тупроқларда турлича бўлади. Енгил тупроқларда коллоидлар кам, оғир тупроқларда кўп учрайди.

Тупрок коллоидлари қуйидаги уч гурппага бўлинади: 1) минерал коллоидлар (тупроқнинг коллоид-дисперс ҳолатдаги минераллари), 2) органик коллоидлар (чириш натижасида ҳосил бўладиган гумус кислоталар) ва 3) органик-минерал коллоидлар (минерал-органик моддалардан иборат мураккаб дисперс системалар). Тупрок коллоидларининг агрономик аҳамияти ниҳоятда катта. Тупрок коллоидларининг микдори ва таркиби тупроқнинг шимиш қобилиятига, тупроқда кумок-кумок зарурий структуралар ҳосил бўлишига ҳамда тупроқнинг бошқа хоссаларига катта таъсир кўрсатади.

Тупроқнинг шимиш хусусияти деганда тупроқнинг газларни, суюқликларни, эриган моддаларни ва тупрок орқали ўтган сувдаги қаттиқ заррачаларни ушлаб қолиш хусусиятини тушуниш керак. Украин олими академик К. К. Гедройц XX асрнинг бошларида ривожлантирган таълимотига мувофиқ тупроқнинг шимиш хусусияти ўз ичига биологик, химиявий, физик-химиявий, физик ва механик шимиш хусусиятларни олади.

Тупроқнинг биологик шимиш хусусияти тупроқдаги микроорганизмлар фаолиятидан келиб чиқади. Химиявий шимилишда эриган модда тупроқдаги турли компонентлар билан химиявий реакцияларга киришиб, ёмон эрувчан моддалар ҳосил қилади, ҳосил бўлган моддалар эса тупроқнинг қаттиқ фазаси таркибига ўтади.

Физик-химиявий шимиш тупрок коллоидлари иштирокида содир бўлади. Тупрок коллоидлари ўз катионларини алмаштира олади. Тупрок коллоидига бирор эрувчан туз таъсир этганида катионларнинг алмашилиши қуйидаги схема бўйича боради:



бу ерда $[TK]$ — тупрок коллоид заррачаси, M_1 ва M_2 — катионлар. Шу тарика алмашина оладиган катионлар *алмашинувчан* ёки *шимилувчан* катионлар дейилади. Таркибида шимилувчан катион бор майда тупрок заррачаларининг жами тупроқнинг *шимилувчан комплекси* деб аталади. Кальций ва қисман магний иони тупроққа энг кўп шимиладиган катионлардир. Шўр тупроқларда кальций ва магний ионларидан ташқари, натрий ионлари ҳам анча микдорда бўлади. Кислотали тупроқларда эса кальций ва магний ионларидан ташқари алюминий ҳамда водород ионлари бўлади. Маълум микдор, масалан, 100 г тупроққа шимилган катионларнинг миллиэквивалентлар билан ифодаланган умумий микдори тупроқнинг *шимиш* (алмаштириш) *сигими* дейилади. Масалан, қора тупроқнинг шимиш *сигими* 100 г тупрок учун 25—50 миллиэквивалентни ташкил қилади.

Тупроқда содир бўладиган физик шимилишда эриган модда молекулалари тупроқнинг майда дисперс заррачалари сиртига адсорбиланади. Механик шимилишда эса тупроқдан ўтадиган сувдаги қаттиқ заррачалар тупроқда тутилиб қолади.

Тупрок коллоидлари туфайли тупроқда структура агрегатлар ҳосил бўлади, яъни таркибида шимилган кальций иони бўлган ва

судда эримайдиган чиринди модда тупрок заррачаларини ковушти-
риб, диаметри 1—10 мм бўлган қумок-қумок доналар ҳосил қилади;
тупрокнинг структура агрегатлари сув таъсиридан ёйилиб кетмайди.
Тупрокда структура агрегатларнинг бўлиши экиннинг ўсишига катта
ёрдам беради.

Табиатда тупрок коллоидлари факат тоғ жинслар бўлган минерал-
ларнинг емирилишидангина эмас, балки тупрокда мавжуд бўлган
органик ва анорганик моддалар орасида амалга ошадиган химиявий
реакциялар натижасида ҳам ҳосил бўлади. Тупрокнинг юқори
дисперс қисми сифат ва микдор жиҳатидан ҳамма ерда бирдек эмас:
баъзиларида кўп ва баъзиларида кам бўлиши мумкин. Масалан,
«семиз» ерларда коллоид-дисперс заррачалар 50 % ни, соғтупрокда
30 %, кумли тупроқларда 3 % ни ташкил қилади.

Баъзан шўрхок ерларга гипс солиш, яъни натрий ионларини
кальций ионлари билан алмаштириш тупрокнинг сифатини оширади.
Бунда ионларнинг коллоидларни коагуляциялаш қобилияти ортади,
тупрокнинг структураси мустаҳкамланади.

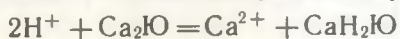
Бу жиҳатдан ушбу китоб муаллифларидан бири, акад. К. С. Ахме-
дов таклиф қилган сувда эрувчан юқори полимер моддалар (масалан,
К-4 препарат) катта аҳамиятга эга. Тупрок коллоидига адсорбилан-
ган катионлар тупрокнинг физик-химиявий хоссаларини ўзгартиради
ва ўсимликка бевосита таъсир кўрсатади. Масалан, тупрокда оз
микдорда Na^+ , K^+ ва NH_4^+ ионлари бўлса, ўсимлик яхши ривожлана-
ди. Агар тупрокнинг ютувчи комплекси бу ионларга батамом
тўйинган бўлса, бундай тупрокда ўсимлик нобуд бўлади. Шу сабабли
ерга нормадан ортиқ минерал ўғит солиш тупроққа катта зарар
келтиради. Шунингдек тупрокнинг Ba^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ионлар билан
тўйиниши ҳам экинни заҳарлайди.

Катионларнинг тупрок коллоидларига адсорбиланиш жараёни
қайтар жараёндир, шу сабабли катион алмаштириш орқали тупрокни
керакли катионлар билан таъминлаш ва тупрокдаги ютувчи
комплекслар таркибини ўзгартириш мумкин.

Анионларнинг тупрок коллоидларига адсорбиланиш характери
катионларникидан тамомила фарк қилади. Масалан, NO_3^- , Cl^- каби
анионлар тупрок коллоидларига ютилмайди. Улар тупрок эритмасида
эркин ҳаракат қилади. Лекин фосфат PO_4^{3-} анионлар тупрок коллоид
заррачаларининг бевосита сиртига адсорбиланади. Кам кислотали,
нейтрал ва ишқорий тупроқларда эса PO_4^{3-} анионлар тупрок
коллоидларига чуқурроқ адсорбиланади. Тупрок коллоидларида
 Ca^{2+} , Al^{3+} ва Fe^{3+} катионлари билан PO_4^{3-} ионлар реакцияларга
киришиб, сувда кам эрувчан кальций, алюминий ва темир фосфат
чўкмаларини ҳосил қилади. Демак, PO_4^{3-} анионларнинг тупрок
коллоидларига адсорбиланиши қайтмас процесс тарзида боради.

Тупрокда коллоидларнинг мавжудлиги туфайли тупрок буферлик
хусусиятига эга: тупроққа бир оз кислота ёки ишқор қўшилса, тупрок
ўзининг рН қийматини сақлаб қолишга интилади. Фараз қилайлик,
тупрокда органик модда емирилиши натижасида ёки унга кислотали
ўғит солиш орқали тупрок эритмасида водород ионлар (H^+) кон-
центрацияси ошириб юборилган бўлсин. Бунда тупрокнинг ютувчи

комплекси тупрок эритмасидаги водород ионларини ўзидаги бошқа катионларга (масалан, Ca^{2+} ионларига) алмаштиришга интилади, у ҳолда ютувчи комплекс билан водород ионлар орасида



реакция содир бўлади (бу ерда Ю — ютувчи комплекс). Тупрок эритмасидаги водород ионлар концентрацияси камайиб, тупрок аввалги рН қийматиغا эришади. Шунинг ҳам айтиб ўтиш керакки, ҳамма тупроқлар ҳам бирдек буферликка эга эмас. Минерал ва органик коллоидларга бой соз тупроқларнинг буферлик кучи катта бўлгани ҳолда, қумли «озгин» ерларнинг буферлиги жуда кичик. Шу жиҳатдан ҳам «озгин» ерларни «семиртириш» (алмашлаб экиш ёки етарли микдорда ўқитлаш йўли билан) катта аҳамиятга эга.

Х БОБГА ОИД САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Микрогетероген системалар, суспензия, аэрозоль ва эмульсия тушунчаларига аниқ таъриф беринг.
2. Суспензия билан эмульсия орасидаги фарқ нимадан иборат? Улар қайси хоссалари билан бир-бирига ўхшайди?
3. Сидиментация, унинг тезлиги, сидиментацион диаграмма тушунчаларига таъриф беринг.
4. Микрогетероген ва ультрамикрогетероген системаларга мисоллар келтиринг.
5. Эмульсияларнинг типлари, эмульсия фазаларининг ўзгариши, коалесценция тушунчаларини таърифлаб беринг. Эмульсиялар қандай ҳосил қилинади?
6. Эмульгатор ва унинг роли ҳақида акад. П. А. Ребиндер таълимотини айтиб беринг. Мисоллар келтиринг.
7. Эмульсияларнинг ковшушқлиги. Эйнштейн, Тейлор ва Сибрининг тенгламаларига характеристика беринг.
8. Эмульсияларнинг молекуляр-кинетик хоссалари ҳақида нималар биласиз?
9. Эмульсияларни емириш усулларини бирма-бир айтиб беринг.
10. Ярим коллоидлар ва уларнинг аҳамияти ҳақида нималар биласиз?
11. Анион-актив ва катион-актив ярим коллоидлар ҳақида сўзлаб беринг.
12. Концентрантланган қўлиқлар қандай ҳосил қилинади? Қўлиқларнинг аҳамияти ҳақида нималар биласиз?
13. Аэрозолларнинг фойда ва зарарлари ҳақида сўзлаб беринг.
14. Аэрозолларнинг молекуляр-кинетик хоссалари асосида икки синфга бўлиниши ҳақида нималар биласиз? Сток конуни нимадан иборат?
15. Эйнштейн ва Смолуховскийнинг броун ҳаракатига оид назарияси аэрозоллар учун қандай қўлланилади?
16. Аэрозолларнинг электр, оптик хоссалари, термофорез ва фотофорез ҳодисалари ҳақида сўзлаб беринг.
17. Тупроқ коллоидлари нимадан иборат ва уларнинг қандай аҳамияти бор?

XI 6 6. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР КИРИШ

Биз IX бобда кўздан кечирган табиий ва синтетик каучук, полиизобутилен, целлюлоза каби полимерлар таркибида ион (ёки ионоген) группалар учрамади. Лекин таркибида турли ионоген группалар учрайдиган жуда кўп юкори молекуляр бирикмалар бор, бундай ЮМБ лар сувда эритилганида ўздан ионлар ажратади. Ана шундай ЮМБ лар *полиэлектродитлар* деб аталади. Улар таркибидаги ионоген группа табиига қараб қуйидаги уч категорияга бўлинади:

1) таркибида — COO^- ёки — OSO_3^- группалари бўлган полиэлектродитлар. Масалан, эрувчан крахмал таркибида — COO^- группа, агар-агар таркибида — OSO_3^- группа мавжуд.

2) таркибида асос группача (масалан, — NH_4^+ — группа) бўлган полиэлектродитлар. Бундай моддалар табииатда учрамайди, аммо сунъий йўл билан синтез қилиниши мумкин.

3) таркибида ҳам кислота, ҳам асос группалари бўлган полиэлектродитлар (булар полиамфолитлар дейилади).

Улар жумласига таркибида — COO^- ва — NH_3^+ группалар бўлган оксиллар, синтетик плиамфолитлар, акрил ҳамда винилпиридиннинг сополимерлари, глютамин кислота ва лизинлар қиради.

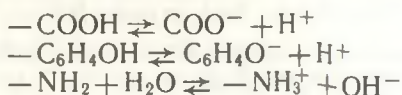
Полиэлектродитларнинг кўпчилиги сувда эрийди. Шунга кўра улар «сувда эрувчан полимерлар» деб ҳам аталади.

1-§. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

Оксиллардан ташқари барча полиэлектродитлар таркибида ионоген группалар ниҳоятда зич жойлашган бўлиб, ЮМБ нинг ҳар қайси звеносига биттадан ионоген группа тўғри келади. Оксилларда эса 6 та ёки 8 та аминокислота қолдиғига битта карбоксил группа ёки битта аминокгруппа тўғри келади. Полиэлектродит таркибида ионоген группалар деярли зич жойлашганлиги сабабли бу модда сувда эритилганида яхшигина электростатик таъсирлар юзага чиқиб, эластик полиэлектродит молекуласидаги занжирлар кучли даражада деформацияга учрайди. Бундай деформация ионоген группаларнинг диссоциланиш даражасига, эритмада бошқа қуйи молекуляр электродит бор-йўқлиғига ва эритманинг рН қатталиғига боғлиқ бўлади. Качальский кўрсатишича, бу модда ўз-ўзида бир неча марта қўзилиб, бир неча марта қисқарар экан.

Полиэлектrolитлар кутбли эритувчиларда яхши эрийди; бунинг сабаби шундаки, ионоген группаларга эга бўлган макромолекулалар кутбсиз суюкликлардан кўра, кутбли суюкликлар билан ўзаро кучлироқ таъсирлашади. Шунинг учун ҳам, бир вақтлар полиэлектrolитларни (жумладан, оксилларни) лиофиль коллоидлар деб аташган.

Полиэлектrolитлар жумласига табиий моддалардан оксиллар, гепарин (корамолларнинг ўпка ва жигаридан олинадиган модда) ва альгинатлар (альгинат кислоталарнинг тузлари) киради. Оксиллар сувдаги эритмаларининг хоссалари ниҳоятда яхши ўрганилган. Оксил сувда эритилганида унинг ионоген группалари ионларга диссоциланади, чунончи;



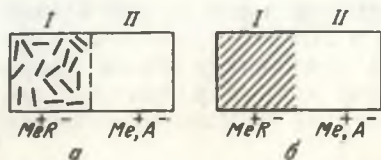
хар қайси ионоген группанинг диссоциланиш даражаси эритма рНига боғлиқ бўлади.

Оксил молекулалари таркибида кислота ва асос хоссаларга эга бўлган ионоген группалар борлиги сабабли оксиллар амфотер моддалар хоссаларини намоён қилади. Шунга кўра оксилнинг макроиони кислотали муҳитда мусбат, ишкорий муҳитда манфий зарядга эга. Эритмада неча мусбат зарядли полиион бўлса, худди ўшанча манфий зарядли полиион бўлади. Бинобарин, эритмада макроионлардан иборат система умуман олганда электронейтралдир. Лекин эритмада қўшимча электrolитлар борлиги ва ионоген группаларнинг диссоциланиши туфайли турли ионлар концентрацияларининг қийматига ҳам эътибор беришга тўғри келади. Бинобарин, полиэлектrolит эритмасининг хоссалари эритмадаги қуйи молекуляр электrolитлар концентрациясига боғлиқ бўлади.

Полиэлектrolитлар икки ҳолатда бўлади: бири суюқ полиэлектrolитлар — золлар бўлса, иккинчиси қуюқ ҳолатдаги геллардир.

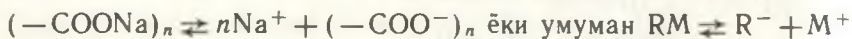
2-§. ДОННАНИНГ МЕМБРАНА МУВОЗАНАТИ

Термодинамик жihatдан полиэлектrolитларни биринчи бўлиб Доннан талкин қилишга муваффақ бўлди. У Гиббс тасаввурларига асосланди. Доннанинг иши натижасида иккала синф полиэлектrolитларига оид умумий қонуниятлар топилди. Шу билан бирга «хужайра — ташки муҳит» номи билан аталадиган биологик система-ни моделлаш имконияти яратилди. 61-расмда биринчи ва иккинчи тур полиионлар системасининг модели тасвирланган. Улардан бирида (61-расм, а) полиионлар идишнинг I қисмида эркин ҳаракат қилади, лекин идишнинг II қисмига ўта олмайди; идишнинг бу қисмига қуйи молекуляр электrolит M^+A^- нинг эритмаси жойланган (унда катион M^+ ва анион A^- лар бор). Идишнинг I ва II қисмлари бир-биридан ярим ўтказгич парда (мембрана) билан ажратилган; M^+ , A^- ионлар ва сув мембрана орқали биринчи томондан иккинчи томонга ва



61-расм. Полиэлектролит (I) ва ташқи эритма (II) дан иборат система модели.

иккинчи томондан биринчи томонга бемалол ўтаверади, аммо полиионлар ўта олмайди. Фараз қилайлик, полиион манфий зарядга, ЮМБ ва қуйи молекуляр бирикма учун умумий бўлган катион M^+ мусбат зарядга эга бўлсин. Масалани конкретлашиб қарамоқчи бўлсак, идишнинг I қисмига оксил жойлашган деб фараз қилишимиз мумкин. Фараз қилайлик, оксил:



схемага мувофиқ диссоцилансин, идишнинг иккинчи қисмига MCl эритмаси солинган бўлсин, у ҳам диссоциланади: $MCl \rightleftharpoons M^+ + Cl^-$. Бу модель «золь — ташқи эритма» номли системанинг схемасини ифодалайди.

Иккинчи модель (61-расм, б) «ивик — ташқи эритма» системасининг схемаси; унда идишнинг I ва II қисмлари орасида ярим ўтказгич мембрана йўқ. Бу ерда ҳам идишнинг I қисмига полиион R^- ва ҳаракатчан анион A^- бир текисда тарқалган. б моделнинг а моделдан фарқи шундаки, ивик таркибидаги полиионлар ҳаракатчан эмас, улар ивикка маҳкам боғланган; «а» ва «б» моделлар орасидаги умумийлик шундаки, полиионлар фақат идишнинг I қисмида бўлади, II қисмга ўта олмайди, лекин M^+ ва A^- лар I қисмидан II қисмга ва II қисмдан I қисмга бемалол ўтаверади. M^+ ва A^- ионлар идишнинг I ва II қисмларига тарқалади. Энди уларнинг I ва II қисмларга мувозанат пайтида тарқалиш қонуниятини топишга уриниб кўрамиз.

Мувозанат қарор топгандан кейин ҳар қайси тур (уни i билан белгилаймиз) ионларнинг электрохимиявий потенциаллари мембрананинг I ва II томонларида бир-бирига тенг бўлади:

$$\bar{\mu}_i + zF\bar{\psi} = \mu_i + zF\psi \quad (XI,1)$$

бу ерда $\bar{\mu}_i$ — дисперс системанинг химиявий потенциали; μ_i — мембрананинг II томонидаги эритманинг химиявий потенциали, F — Фарадей сони, z — ион заряди, $\bar{\psi}$ — дисперс фаза сиртидаги потенциал, ψ — эритмадаги потенциал. Бу ерда $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ (XI,2) Мувозанат вақтида ($C \rightarrow 0$ бўлганида $a_i = c_i$) мембрананинг I томонидаги стандарт химиявий потенциал унинг II томонидаги стандарт химиявий потенциалга тенг бўлади:

$$\bar{\mu}_0 = \mu_0 \quad (XI,3)$$

Бинар симметрик электролит учун $z_+ = -z_- = z$. (XI,1) ва (XI,2) дан фойдаланиб қуйидагиларни ҳосил қиламиз.

$$RT \ln \bar{a}_+ + zF\bar{\psi} = RT \ln a_+ + zF\psi \quad (XI,4)$$

$$RT \ln \bar{a}_- - zF\bar{\psi} = RT \ln a_- - zF\psi \quad (XI,4a)$$

Бу икки тенглама бир-бирига қўшилганида ионлар орасидаги мувозанатни ифодаловчи ушбу тенглама чиқади:

$$\bar{a}_+ \cdot \bar{a}_- = a_+ \cdot a_- \quad (XI,5)$$

Бу ифода мембрана мувозанати ёки доннанча мувозанат тенгламаси дейилади. Лекин етарли исботи бўлмаса ҳам, кўпинча мембрананинг I ва II томонларидаги ҳаракатчан электролитларнинг активлик коэффициентлари бир-бирига тенг, деб қабул қилинади: $\bar{f}_i = f_i$ у ҳолда

$$\bar{C}_+ \cdot C_- = C^2 \quad (\text{XI.6})$$

Мембрананинг I ва II томонларида ионлар тақсимланишини кўрсатиш учун ана шу (XI.6) тенгламадан фойдаланилади. Бу ифода тақрибий ифода, лекин ихтиёримизда бундан кўра аниқроқ бошқа ифода ҳам йўқ; (XI.5) тенгламадан фойдаланиш имкониятига эга ҳам эмасмиз, чунки айрим ионларнинг (айниқса, дисперс системалардаги) активликлари номаълум. Лекин (XI.5) тенгламани

$$\bar{C}_+ \bar{C}_- \cdot f_{\pm}^2 = C^2 f_{\pm}^2$$

шаклига келтириш мумкин. $f_{\pm}$ — қийматлар барча электролитлар учун маълум. Мембрананинг I томонидаги ионлар концентрациялари $\bar{C}_+$ ва $\bar{C}_-$ ни II қисмидаги концентрацияларни тажрибада мувозанат қарор топгандан кейин ўлчаш йўли билан (XI.5) тенгламани текшириб кўриш мумкин.

Бу каби тажрибалар оксилларнинг паст концентрациялардаги эритмалари устида олиб борилганида назария билан тажриба орасида мувофиқлик борлиги аниқ бўлди.

Энди, мембрананинг II томонига солинган электролит МА нинг ионлари полиион турли концентрацияларда бўлганида мембрананинг I ва II томонларига қандай тақсимланишини кўриб чиқамиз. Ҳажм бирлигидаги полиионлар концентрациясини $[R^-]$ билан белгилайлик; мембрананинг I томонидаги полиионлар концентрацияси C_1 га тенг бўлсин; ундан ташқари $z_+ = z_- = z = 1$ деб қабул қилайлик. Дастлаб мембрананинг I томонида RM коллоид (полиионли) бирикма бўлсин; II томонидаги тоза эритувчига (сувга) МА таркибли туз солайлик. Бу тузнинг II томонидаги дастлабки концентрацияси C_2 бўлсин. Дастлабки ҳолат:



Тақсимланиш жараёнида мембрананинг II томонидан унинг I томонига M^+ ва Cl^- ионлар ўта бошлайди. Фараз қилайлик. x моль MCl ўтганида мувозанат қарор топсин. У ҳолда қуйидагига эга бўламиз:



Агар мувозанат ҳолатидаги қийматларни (XI.6) тенгламага қўйсак:

$$(C_1 + x)x = (C_2 - x)^2 \text{ ни оламиз. Бундан} \quad (X1.7)$$

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \text{ ёки } \frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}$$

Бу тенглама Доннан тенгламаси дейилади.

Бундан кўрамизки: 1) куйи молекуляр массага эга бўлган МА электролит мембрананинг иккала томонига бир хилда тарқалмайди; 2) коллоид эритма жойлашган томонда электролит МА нинг концентрацияси камроқ бўлади. 3) МА мембрананинг иккала томонида (баравар тақсимланмагани учун эритмада кўшимча осмотик босим (Доннанинг осмотик босими) ва электр потенциаллар айирмиси (мембрана потенциали) вужудга келади. Электролитнинг тақсимланиши C_1 ва C_2 орасидаги нисбатга боғлиқ. Агар $C_2 \geq C_1$ бўлса, (XI, 7) тенгламага мувофиқ $x = C_2/2$ га эга бўламиз. Демак, фақат полиион концентрацияси кичик бўлиб, M^+ ва Cl^- — ионлар концентрациялари катта бўлган ҳоллардагина электролит мембрананинг I ва II томонларига баравар тарқалади.

Агар $C_1 \gg C_2$ бўлса, (XI,7) тенгламадан кўрамизки, x нинг қиймати 0 га яқин бўлади. Бу ҳолда электролит мембрананинг II томонидан I томонига деярли ўтмайди.

Агар $C_1 = C_2$ бўлса, у ҳолда $x = C_2/3$ га тенг. Демак, $C_2 = C_1$ бўлганида мембрананинг II томонидан I томонига дастлаб олинган электролит ионларининг учдан бир қисми ўтади. *Электролит ионларининг I ва II томонларга баравар тақсимланмаслиги Донан эффекти деб аталади.*

Биологик ҳужайра суюқлигида 10 % чамасида полиэлектролит бўлади. Унда $C_1 = 1$ моль-ион/л га тенг, деб фараз қилайлик. Қонда ҳужайрани қуршаган муҳитдаги модданинг концентрацияси (C_2) тахминан 0,1 моль-ион/л га тенг.

Агар бу қийматларни (XI,7) тенгламага қўйсак, $x = 0,01$ бўлади; бинобарин, ҳужайра муҳитига киритилган тузнинг озгина қисмигина ҳужайра ичига ўтади. Бундан Доннан эффекти туфайли ҳужайра ичидаги туз режими (ташки муҳитда туз миқдори ўзгарганида ҳам) деярли бир текисда қолаверади деган хулоса чиқариш мумкин.

Биология учун муҳим масалалардан бирига — ҳужайранинг ўзи бирор мембрана билан ажралган золми ёки маълум чегарага қадар бўкадиган гелми, деган саволга термодинамик метод жавоб беришга ожиз. Протоплазмани структура-механик усуллар билан текшириш натижасида протоплазмада ҳам золлик, ҳам геллик ҳолатлар мавжудлиги аниқланди. Электрон микроскоп ва электронлар дифракцияси методлари ёрдамида олиб борилган текширишлар ҳужайра мембранасининг қалинлиги 8—10 нм чамасида эканлигини кўрсатди. Унинг таркибида биомолекуляр қаватлар мавжуд бўлиб, уларнинг бири фосфолипид, иккинчиси протеин қаватлардир.

Мембрана мувозанатнинг мавжудлиги полиэлектролитлар эритмасидаги осмотик босим катталигига ҳам таъсир кўрсатади. Фараз қилайлик, полиэлектролит эритмасининг ўзига хос осмотик босими бўлсин. Унинг қиймати

$$P_0 = C_1 RT \quad (XI,8)$$

формула билан ифодаланади. Эритмада куйи молекуляр электролитлар иштирок этса, кузатиладиган осмотик босим P_1 мембрананинг I ва II томонларидаги ионлар концентрациялари айирмасига боғлиқ бўлади; бу айирма $2(C_1 + x) - 2(C_2 - x)$ га тенг. Шунинг учун кузатиладиган осмотик босим:

$$P_1 = 2RT(C_1 + x) - 2RT(C_2 - x)$$

Агар (XI,7) тенгламадан фойдалансак, осмотик босимлар орасидаги нисбат учун қуйидаги ифодани оламиз:

$$\frac{P_1}{P_2} = 2 \frac{C_1 + C_2}{C_1 + 2C_2} \quad (\text{XI,9})$$

Агар $C_2 \gg C_1$ бўлса, $P_1 = P_0$ га эга бўламиз. Агар $C_2 \ll C_1$ бўлса, у ҳолда $P_1 = 2P_0$ бўлади. $C_1 = C_2$ бўлганида эса $P_1 = 4P_0/3$ бўлади.

Биобарин, мембрана мувозанати мавжудлиги туфайли кузатиладиган осмотик босим полиионнинг ёлғиз ўзи вужудга келтирадиган осмотик босимдан ҳамма вақт ортик бўлади. Шунга кўра бундай системаларда осмотик босимни C_2 катта бўлган ҳолларда ўлчаш мақсадга мувофиқдир. Яна шунини ҳам айтиб ўтамизки, (XI,9) тенглама тақрибий тенгламадир, чунки уни чиқаришда биз активлик коэффициентларини эътиборга олмадик.

3-§. ДОННАН ПОТЕНЦИАЛИ

Мембрананинг I ва II томонларидаги мувозанатда турган фазалар орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади. У *Доннан потенциали* дейилади. Бу потенциалнинг келиб чиқиш сабаби шундаки, дисперс системанинг катионлари мембрананинг I томонидан II томонига диффузияланади, анионлари эса, аксинча, II томонидан I томонга ҳаракат қилади. Натижада мембрананинг II томонида мусбат, I томонида манфий зарядлар орасида потенциаллар айирмаси $\Delta\psi$ вужудга келади. Қарама-карши оқимлар тезлиги барабарлашганида Доннан потенциали ўзининг мувозанат қиймати-га эга бўлади. Уни микдорий жиҳатдан ҳисоблаш учун (XI.1) тенгламадан фойдаланиб, қуйидаги ифодага келинган:

$$\Delta\psi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{a}_+}{a_-} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{a}_-}{a_-} \cong \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{C}_{\text{анион}}}{C_{\text{(анион)}}} \quad (\text{XI,10})$$

Бу тенгламада $\bar{C}_{\text{анион}}$ — анионларнинг мембранадаги концентрацияси, $\bar{C}_{\text{анион}}$ уларнинг эритмадаги концентрацияси.

4-§. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ИШЛАТИЛИШИ

Полиэлектрولитлар халқ хўжалигининг турли соҳаларида кенг қўламда ишлатилади. Улардан биринчи навбатда флокулянт (коагулловчи) сифатида фойдаланилади. Етарли даражада юкори молекуляр массага эга бўлган полиэлектрولитлардан флокулянт сифатида фойдаланиш мумкинлигини биринчи бўлиб Ла Мер кўрсатиб берди. Бу мақсад учун полиэлектрولитдан жуда оз микдорда ишлатиш мумкин, кўп қўшилганида полиэлектрولит таъсиридан суспензия барқарор бўлиб қолади.

Флокуляциянинг содир бўлиш сабаби шундаки, узун занжирдан иборат полиэлектрولит молекуласи ўзининг бир учи билан суспензиянинг бир заррачасига, бошқа бир учи билан — иккинчи заррача-

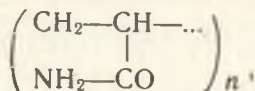
сига адсорбиланади. Бунинг натижасида суспензия заррачалари ўртасида маҳкам боғланиш вужудга келиб, улар флокулалар ҳолида йириклашади. Флокула суспензиянинг факат иккита заррачасидан эмас, балки бир қанча заррачаларидан ҳам ташкил топади.

Флокуляция содир бўлиши ҳақидаги иккинчи тасаввурга мувофиқ флокуляция механизми қуйидагича талқин қилинади: полиэлектрولит молекуласида мавжуд бўлган актив группалар бир томондан айрим суспензия заррачалари билан, иккинчи томондан бир-бирлари билан боғланади; натижада йирик флокулалар ҳосил бўлиб, улар тезда сувдан ажралиб чиқади.

Айрим флокулалар ўзаро бирлашиб паға-паға чўкма ҳолида идиш тубига чўқади ёки сувдан енгил бўлса, суюқлик бетига қалқиб чиқади. Агар флокуляцияни вужудга келтира оладиган полиэлектрولит эритмасида кукун ёки толалар ҳолатидаги модда суспензияга қўшилса, полиэлектрولит айрим кукун ёки айрим толаларни бир-бири билан боғлаб йирик массалар ҳосил қилади; улар қуритилганидан кейин амалий аҳамиятга эга бўлган моддалар олишга муваффақ бўламиз. Полиэлектрولитлар одатдаги электрولитларга қўшиб ишлатилса, уларнинг самарадорлиги анча ортади. Бундай ҳолларда суспензияга биринчи навбатда полиэлектрولит, кейин оддий электрولит қўшиш тавсия этилади. Акс ҳолда флокулалар кеч ҳосил бўлиб, чўкма пептизацияга учраб қолади.

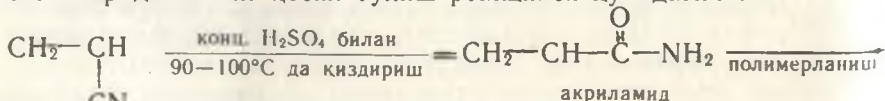
Флокуляциянинг амалга ошишида полиэлектрولит молекуласининг тузилиши, унинг таркибидаги актив группаларнинг табиати ва полиэлектрولит молекуласининг сув муҳитидаги вазияти ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Агар полиэлектрولит молекуласи сув муҳитида қўлча шаклида ўралиб қолса, бундай полиэлектрولит флокуляция учун кам фойда келтиради, чунки унинг актив группалари ўзаро ички молекуляр боғланишлар ҳосил қилиб, суспензия заррачаларини адсорбилай олмайди.

Ҳозир кўпгина чет мамлакатларда хилма-хил флокулянтлар саноат микёсида ишлаб чиқарилмоқда. Булар ичида энг кўп ишлатиладигани гидролизланган полиакриламиддир. Унинг таркиби

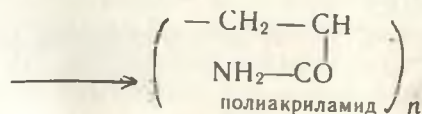


дан иборат.

Полиакриламид сувда яхши эрувчан полиэлектрولитлар жумласига қиради. Унинг ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича:



акрил
нитрид



Полиэлектролитлар сувни коагуляция йўли билан қайта тозалашда, олтин ишлаб чиқариш саноатида, ювинди ва оқава сувлардан олтин ажратиш олишда, қоғоз саноатида қоғозга тўлдиргичлар киритишда ва бошқа мақсадларда ишлатилади. Полиэлектролитлар қишлоқ хўжалигида тупрокка зарурий хоссалар бериб, унинг сифатини яхшилаш мақсадида энг кўп ишлатилади. Агар тупрокка (15 см чуқурликда) 0,02—0,05 % полиэлектролит киритилса, у тупрокни емирланишдан химоя қилади, тупрокда нам сақланиб қолишини таъминлайди. Тупрокка солинган полиэлектролит 3 йил давомида ўз таъсирини йўқотмайди.

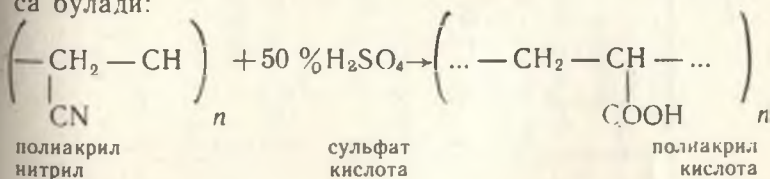
ЎзССР Фанлар академиясининг ҳақиқий аъзоси К. С. Ахмедов раҳбарлигида синтез қилинаётган янги-янги полиэлектролитлар тупрок структурасини яхшилашда, унумдорликни оширишда, ер қаткалоқларини йўқотишда, тупрок сувини тежашда, тупрок эрозиясига қарши курашда, ернинг шўрини ювишда, қўчма қум ҳаракатини тўхтатишда, донадор ўғитлар олишда, рангли металлларни (рух, калай, алюминий, мис ва ҳоказоларни) бошқа жинслардан ажратишда, пармалаш ишларида ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилмоқда.

5-§. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ К-4

Синтетик полимерлардан сувда эрувчан полимерлар олиш учун одатда, «полимернинг мувофик ўзгариши реакцияси» /полимераналогик ўзгаришлар/ дан фойдаланилади. Бу реакцияга кўра, полимер молекуласи қизиксимон тузилишини сақлангани ҳолда функционал группаларда химиявий ўзгариш бўлади.

Ана шу реакция асосида сувда эрувчан бир катор полимерлар олинди. Бунинг учун асосан макромолекуласи реакцион актив функционал группага эга бўлган полимерлар «хомашё» сифатида ишлатилди. Бундай полимерларга полиамидлар, поликетонлар, полиалдегидлар, поливинилсульфохлорид, поливинилсульфофторид, полиакрилнитрил ва бошқалар киради.

Масалан, полиакрилнитрил 50 процентли сульфат кислота билан қиздирилса, аввал сувда эрмайдиган ок кукун полиакрилнитрил сувда эрийдиган полиакрил кислотага ўтади. Буни шундай тасвирласа бўлади:



Полиакрилнитрилни ишқор билан ишлаб, гидролизланган полиакрилнитрил (HPAN —) кўплаб олинади, HPAN сувда яхши эрийди.

Акад. К. С. Ахмедов ва унинг шогирдлари полиакрилнитрилга ишқор ёки ишқорий тузлар (натрий силикат, натрий фосфат)

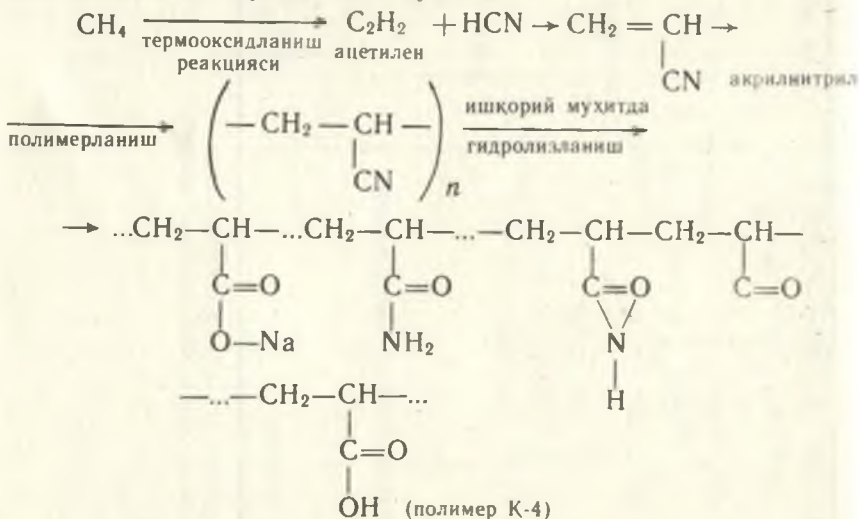
Полиэлектролитлар ва сирт-актив моддаларнинг шартли номлари,
структура формулалари ва баъзи хоссалари

Модданинг шартли номи	Структура формуласи	Молекуляр мас- саси	1%ли эрит- мадаги pH
ПАН полиакрил- нитрил	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \right]_n$	$40 \cdot 10^3 - 70 \cdot 10^3$	сувда кам эрийди
Полиэлектролит ГИПАН-07	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CO}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} - \right]_n$	$1,85 \cdot 10^5$	9
Полиэлектролит К-6	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CO-NH-CO}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO-SiO}_2\text{Na}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CONa}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \right]_n$	$1,45 \cdot 10^5$	7,4
Полиэлектролит К-7	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CO-NH-CO}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{HOPO}_3\text{Na}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \right]_n$	$2,25 \cdot 10^5$	7,7
Полиэлектролит К-8	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CO-NH-CO}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \right]_n$	-	7,3

Давоми

Полиэлектролит КФПАН	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CO-NH-CO}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOC C}_6\text{CN}_5}{\text{CH}} - \text{CH} - \text{CH} - \right]_n$	$2,20 \cdot 10^5$	8,3
Полиэлектролит К-9	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CO-NH-CO}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} - \right]_n$	$1,62 \cdot 10^5$	8,5
АСС сирт-актив модда	$\left[\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{Na} + \text{SO}_3\text{Na} - \text{R} \right]_n$ (бу ерда: $\text{R} = \text{C}_7 - \text{C}_{13}$; $\text{R}' = \text{C}_1 - \text{C}_4$)	300-400,0	-
Э-4 сирт-актив модда	$\left[\text{R} - \underset{\text{Ar}}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{N}} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right] \text{Cl}$ (бу ерда $\text{R} = \text{C}_9 - \text{C}_{13}$; Ar - бензолъ, нафталин, антрацен ҳосилаларидаги ароматик ядро)	410,0	-
ОП-10 сирт-ак- тив модда	$\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_n\text{H}$ бу ерда $n = 10-12$	690,0	-

мухитида ишлов бериш йўли билан К—4, К—6, К—7 каби бир қатор сувда эрувчан полимерларни олишга муваффақ бўлдилар. Булар ичида ҳозирги кунда диққатга сазовори К—4 дир. К—4 полимери олинадиган полиакрилнитрил саноатда ацетилен газидан синтез қилинади. Ацетилен газининг ҳозирги кунда табиий газ — метандан олинаётганини эътиборга олсак. К—4 полимери табиий газдан олинади, дея оламиз. Бу кўп босқичли химиявий реакция бўлиб, уни схематик ҳолда шундай ёзса бўлади:



Навоний шахридаги химия комбинатида, юқорида келтирилган схема асосида К-4 полимерини олиш яқин келажакда йўлга қўйилади. Аммо ҳозирги кунда у Чирчиқ электрохимия комбинатида полиакрилонитрилдан кўплаб ишлаб чиқарилмоқда.

6-§. СУВДА ЭРИЙДИГАН ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР ВА СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАР СИНТЕЗИ

Сувда эрийдиган полиэлектрוליтлар ва сирт-актив моддалар синтез қилиш халқ хўжалигида катта аҳамиятга эга. Ўзбекистонда К. С. Аҳмедов раҳбарлигида сувда эрийдиган полиэлектрוליтлар ва сирт-актив моддаларни маълум мақсадлар билан синтез қилиш иши йўлга қўйилган. Ҳосил қилинган моддалар кенг қўламда турлитуман амалий ишлар учун қўлланилмоқда. Айниқса дисперс системаларнинг ҳоссаларини бошқаришга катта эътибор берилмоқда. Шу муносабат билан сувда эрийдиган полимерлар ва сирт-актив моддалар қўлланилишининг коллоид-химиявий асослари яратилиб бормоқда. Бу йўналиш халқ хўжалигининг муҳим масалаларини ҳал қилишга катта ёрдам бермоқда. Масалан, фойдали қазилмаларни бурғулаш ишларини бажариш юқори температурага ва юқори минерал концентрацияга чидамли бурғулаш суюқликлари яратишни талаб қилади. Ана шу талабга жавоб берадиган суюқликлар ҳосил қилиш мақсадида «лойполимер система» дейиладиган махсус коллоид системалар синтез қилишга киришилди ва янги-янги

полиэлектrolитлар ҳосил қилинди. Чунончи, К-9 ва КО-1 деб белгиланган полиэлектролитлар нефть, газ ва қаттиқ тоғ жинслар казиб чиқариш учун зарурий термостабил бурғулаш суюқликлари яратишда қўлланилди. К-4 ва К-9 полиэлектролитлар Тошкент яқинида — Келесдаги бентонит конларни пармалашда қўлланилди. ВИКК-1 деб белгиланган полиэлектролит Ўзбекистон геология ва ўғит ишлаб чиқариш министрликлари корхоналарида қўлланилди.

Халқ хўжалигида ва илм-фан соҳасида қўлланила бошланган ана шундай янги хил сирт-актив моддалар ва сувда эрувчан полиэлектролитларнинг баъзи хоссалари 29-жадвалда келтирилган.

7-§. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР ВА ОКСИЛЛАРНИНГ ГЕЛЛАРИ. МЕМБРАНАЛАР

Таркибида кўп микдорда ионоген группалари бўлган геллар, шу жумладан турли полиэлектролитларнинг геллари муҳим группани ташкил қилади. Улар электрохимиявий ҳодисаларда ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Юқори заряд зичлигига эга бўлган эгилувчан — майин макромолекулалардан ташкил топган полиэлектролитларнинг геллари айниқса катта аҳамият касб этмоқда. Бундай гелларда бир хил ишорали зарядлар бир-бирига қаршилиқ кўрсатиб, ионоген группаларнинг диссоциланиш даражасини ўзгартириб юборади, натижада гелнинг ҳажми ҳам ўзгаради. Масалан, полиакрил кислотанинг ҳар қайси звеносида биттадан COO^- группаси бўлган гелида рН қийматини ўзгартириш йўли билан полимер занжири узунлигини 8—10 марта узайтириш мумкин. Ўша кислотанинг натрий тузларини барий тузларига алмаштириш йўли билан ҳам ана шундай натижага эришиш мумкин. Кирквуд ва Риземаннинг фикрича, шунга ўхшаш ҳодисалар организм мушакларининг қисқариш-узайишида ҳам содир бўлиб туради; организмда бундай ҳодисаларнинг содир бўлишида ферментларнинг фосфорланиш ва дефосфорланиши катта роль ўйнайди. Шуни ҳам айтиш керакки, бу каби ҳодисаларда химиявий энергия тўғридан-тўғри механик энергияга айланади.

Полиэлектролитларнинг гели ион-алмашиниш хроматографияда ҳам катта аҳамиятга эга. Бир қатор органик ионларнинг гел билан ўзаро таъсирлашиш ва гел тўрига кира олиш имконияти гелнинг бўкиш даражасига боғлиқ. Лекин бу ерда ҳам танлаб таъсир этиш намоён бўлади. Гельга ионларнинг ютилиши *танланиш коэффиценти* K_D билан характерланади:

$$K_D = \frac{n_{1,i}}{n_{1,0}} \cdot \frac{n_{2,i}}{n_{2,0}} \quad (X.1)$$

бу ерда n_1 , ва n_2 — турли катионларнинг ионитдаги (n_i) ва эритмадаги (n_0) моляр микдори.

Бўкадиган ионитларда ион алмашиниш назарияси Т. И. Самсонов, Грегор ва бошқалар хизматлари натижасида яратилган. С. Е. Бреслер ва Т. И. Самсоновлар стрептомицинни ажратиб олиш ва тозалаш учун бўкувчи ионитлардан фойдаланганлар.

Юпқа мембрана шаклига эга бўлган эластик геллар ҳам катта аҳамиятга эга. Тирик организмда турли-туман оксил мембрана, оксил-липоид (оксил ёғ) мембрана ва бошқа тур мембраналарнинг мавжудлиги туфайли турли моддалар организмга танланиб ютилиши,

ХИ БОБ. ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ЖАРАЁНЛАРИДА ВА ТАБИАТНИ МУҲОФАЗА ҚИЛИШДА ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ РОЛИ

1-§. КИРИШ

Техникага ва табиатни муҳофаза қилишга оид масалаларни ечишда қатор дисперс системаларга дуч келамиз. Масалан, флотацион пульпага эътибор берсак, унда ҳам суспензия, ҳам эмульсия, ҳам коллоид-дисперс система ва, ниҳоят, одатдаги эритма борлигини кўрамиз. Ишлаб чиқариш объектлари билан алоқадор системаларда (хаво муҳитида ва оқар сув) ҳам юқорида келтирилган микрогетероген, ультрамикрогетероген, коллоид-дисперс ва молекуляр эритмалар мажмуини учратамиз. Барча ишлаб чиқариш муассасаларида аэрозоллар муҳим аҳамият касб этади. Аэрозоллар коинотда кенг тарқалган. Масалан, кометалар аэрозоллардан ташкил топган (комета газ — чанг — булутдан иборат; ундаги заррачалар қуёш нури тушганидан ёруғ бўлиб кўринади). Табиатдаги барча объектларда ҳам қаттиқ-қаттиқ, суюқ-газ, суюқ-қаттиқ, газ-қаттиқ типдаги дисперс системалар бор. Шу сабабли дисперс система-ларнинг ролини билиш ва уларни бошқариш масаласи ишлаб чиқаришда учрайдиган конкрет масалаларни ҳал қилишда ва табиатни муҳофаза қилишда катта аҳамиятга эга.

2-§. АЭРОЗОЛЛАРНИНГ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ОБЪЕКТЛАРИДАГИ РОЛИ

Саноатнинг деярли барча соҳаларида турли хил ишлаб чиқариш процессларида аэрозоллар ҳосил бўлади. Масалан, қазиб чиқаришда бурғулаш, портлатиш, комбайн ёрдамида рудани машинага-ортиш каби ишлар бажарилаётганида аэрозоллар ҳосил бўлади. Руда бойитилаётганида ҳам аэрозоллар ҳосил бўлади. Кўмир, торф ва бошқа ёкилғиларни брикетловчи фабрикаларда ҳам аэрозоллар ҳосил бўлишини кўрамиз. Оғир ишларни механизациялаш кучайган сари чанг ҳосил бўлиши ҳам кучаймоқда. Шу сабабли чангга қарши курашиш борасида бажариладиган тадбирлар муҳим аҳамиятга эга. Чанг турли касалликлар (силикоз, пневмокониоз ва бошқалар) келтириб чиқаришидан ташқари, унинг портлаш хавфи ҳам бор. Лекин чанг тутиб тупланилса, қўшимча маҳсулот ҳосил бўлади. Масалан, кўмир шахталарида чангнинг микдори 470—500 мг/ м³ га етади; ротор типдаги комбайн билан кўмир қазилганида чангнинг микдори 1300 мг/ м³ га, фрезер типдаги комбайн қўлланилганида

3000 мг/ м³ га етади. Агар кўмир казишдан аввал суғорилса, ҳавода чангнинг концентрацияси 200—300 мг/ м³ қадар камаяди.

Кўмир шахталарида қўлланиладиган вентилиацион курилмаларнинг иши натижасида 1 минутда 1200 м³ чанг ташқари ҳавога чиқариб турилади; бунинг натижасида шахта ичидаги ҳавода чангнинг миқдори 30—40 мг/ м³ чамасида сақланиб туради. Бу тадбир туфайли жуда кўп маҳсулот йўқотилади ва ташқаридаги ҳаво (атмосфера) ифлосланади.

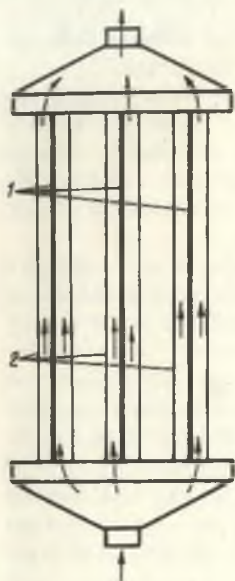
Цемент заводидан чиққан чанг завод атрофидаги жойларга (2—3 км масофага) тарқалади. Баъзан цемент аэрозолларини заводдан бир неча ўн километр масофада ҳам пайкаш мумкин. Бу мисоллардан кўрамизки, ишлаб чиқариш шароитида аэрозоллар ҳаракатини бошқариш нихоятда катта аҳамиятга эга. Аэрозолларни тутиб қолишда адсорбция ва ҳўлланиш жараёнларидан кенг фойдаланилади. Масалан, руда қазини ишида массивларга (қазилиши керак бўлган жойларга) олдиндан сув бериш, яъни «хўл усулда руда қазини» кенг масштабда қўлланилмоқда. Бу ишларнинг самарадорлиги сирт-актив моддалар иштирокида ва коллоид химиянинг бошқа усуллари қўлланилганида анча юқори даражага кўтарилади.

3-§. РУДА КОНЛАРИДАГИ ВА БОЙИТИШ ФАБРИКАЛАРИДАГИ ҲАВОНИ ЗАРАРЛИ ҚЎШИМЧАЛАРДАН ТОЗАЛАШ ЖАРАЁНЛАРИНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ

Атмосферадаги зарарли газ ва чанг ҳолидаги (аэрозоль) қўшимчалардан ҳавони тозалаш икки усул билан: 1) таркибида зарарли қўшимчаси бўлган аэрозолнинг ҳосил бўлишини тўхтатиш; 2) аэрозолни емирилишга мажбур қилиш орқали амалга оширилиши мумкин.

Масалан, тоғ жинсларни қазинида олдиндан массивларни сув билан суғориш орқали аэрозоллар ҳосил бўлиши камайтирилади. Суғориш учун бериладиган сув таркибига сирт-актив модда, кўпик ҳосил қилувчи воситалар қўшилади. Фойдали қазилма рудаларни бойитишдан аввал техник ишлаш йўли билан зарарли моддаларнинг атмосферага чиқиб кетишининг олдини олиш мумкин. Масалан, кўмир таркибида бўлган олтингургурт миқдори (кўмир ёқилишидан аввал) бирор химиявий ёки механик усулда камайтирилса, кўмир ёнганида атмосферага чиқиб кетадиган SO₂ ни ушлаб қолиш осонлашади.

Ҳаводаги чангни йўқотиш нихоятда катта аҳамиятга эга. Кон ҳавосидаги чанг турли мамлакатларда турлича йўллар билан камайтирилади. Масалан, Англияда кон ҳавосидаги чангни камайтириш мақсадида сув бериш усулидан ташқари махсус чанг йиғувчи асбоблар қўлланилади; Германияда кальций хлоридли пастадан фойдаланилади, чунки кальций хлорид гигроскопик модда бўлганлиги учун ҳаводаги намни тортиб, рудани ҳўллаб туради. Ҳаво ва сувдаги қўшимча моддаларнинг қандай концентрацияда учрашига йўл қўйиш мумкинлиги учун чегара нормаларни ПДК (ПДК —



62-р а с м. Электрофильтр
схемаси:

1 — катод, 2 — най шаклидаги
анод.

предельно допустимые концентрации) қабул қилинган. Жуда кўп моддалар учун ПДК аниқланган; Кўпдан-кўп шаҳарларда ҳаво тозалигини текшириб турадиган махсус станциялар ишлаб турибди.

Кон атмосферасидаги аэрозолларни йўқотиш ишига айниқса катта эътибор бериляпти. Қазиладиган жойларни олдиндан сугориш методи такомиллаштириляпти. Сирт-актив моддалар бу ишда кенг қўлланилмоқда.

Ҳавони тозалашнинг иккинчи усули аэрозолни емиришдан иборат. «Аэрозолнинг емирилиши» деганда аэрозолни ташкил этган кўп фазали моддалар системасининг бир фазали газлар системасига айланишини тушунмоқ керак.

Буни амалга оширишда турли методлардан фойдаланилади; бунда асосан, аэрозолнинг электр хоссалари катта аҳамият касб этади. Аэрозол заррачалари баъзан ўзининг ҳосил бўлиш жараёнида, лекин асосан, муаллақ ҳолатда зарядлана олади. Масалан, муаллақ ҳолатдаги аэрозолга кутбли суюқлик пуркалганда аэрозоль заррачалари газ ҳолатдаги ионларни ютиб зарядланиб қолади. Демак, аэрозолларнинг зарядланишида газ ҳолатдаги ионлар маълум роль ўйнашини кўрамиз.

Маълумки, атмосферада табиий радиация таъсири туфайли ҳар доим газ ионлар ҳосил бўлиб туради. Лекин аэрозоль заррачаларини ишлаб чиқариш масштабида зарядлаш учун атмосферадаги мавжуд ионларнинг концентрацияси камлик қилади. Шу сабабли аэрозолларни емириш учун зарур концентрациядаги ионлар ҳосил қилишда ҳавони ионлаштиришнинг турли методларидан фойдаланишга тўғри келади. Аэрозолларни техникада емириш учун қўлланиладиган асбобларда (62-расм) ҳавода электр разряд яратиш методидан кенг фойдаланилади. Бундай асбоблар *электр фильтрлар* деб аталади. Саноатда кенг қўлланиладиган электр фильтрларнинг бир турида катод вазифасини бажарувчи металл таёқчага бир неча минг вольт юқори кучланиш берилганида катод яқинидаги ҳаво кучли равишда ионланади. Бу аппарат орқали аэрозоль ўтказилганда аэрозоль заррачалари манфий зарядланади. Аппаратнинг трубаларига мусбат заряд берилади. Аэрозолнинг манфий зарядли заррачалари труба деворларига урилиб, ўзининг зарядини йўқотади ва нейтрал зарядли кукун шаклида аппарат деворларига ўтиради. Аэрозолнинг емирилишидан ҳосил бўлган газлар аралашмаси эса газларни тозалашда қўлланиладиган методлар билан айрим-айрим компонентларга ажратилади.

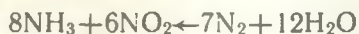
Ўқилғи саноатида газларни тозалаш методлари адсорбция ва

абсорбция принципларига, шунингдек у ёки бу модданинг ютилиши ҳамда қўлланиш хоссаларига асосланади. Бу мақсад учун саноатда курук ва қаттиқ адсорбент (активланган кўмир) ёки махсус катализаторлар иштирокида тайёрланган «суяқ ютувчилардан» фойдаланилади.

Рудаларни бойитиш ва брикетлаш фабрикаларида чангни тутиб қолиш учун махсус «чанг сўрувчи аппаратлар» қўлланилади.

Таркибида учувчан моддалари кам бўлган «дудсиз ёкилғи» тайёрлаш ҳам катта эътиборга сазовор бўлмоқда.

Захарли радиоактив моддаларнинг аэрозолларини тутиб қоладиган махсус филтрлардан (Петрянов филтридан) фойдаланиш — чиқиндиларни камайтириш йўлида қилинаётган чоралар учун мисол бўла олади; (баъзан химиявий реакциялар ёрдамида заҳарли моддалар заҳарсиз моддаларга айлантирилади. Масалан, газларни SO_2 дан тозалаш учун газ натрий сульфит, натрий бисульфит, темир (II)-сульфат эритмалари оркали ўтказилади. NO_2 ни ютириш учун натрий карбонат эритмасидан фойдаланилади. Адсорбцион методда газларни тозалаш турли газларнинг қаттиқ жисмга (адсорбентга) танланиб (селектив) ютилишига асосланган. Масалан, газни SO_2 дан тозалаш учун адсорбент сифатида алюминий оксид, NO_2 дан тозалашда эса силикагель ишлатилади. Газни қўшимчалардан ниҳоятда пухта тозалаш учун химия саноатида каталитик метод қўлланилади. Масалан, газни NO_2 дан тозалаш учун алюминий-ванадий катализатор иштирокида NO_2 нинг аммиак билан қайтарилиш реакциясидан фойдаланилади:



4-5. ҲАВОНИ ГАЗ ҲОЛАТИДАГИ ЧИҚИНДИЛАРДАН ТОЗАЛАШ

Табийий тоза ҳаво бир неча газдан иборат аралашма бўлиб, деярли ўзгармас таркибга эга: унда ҳажм жиҳатидан 78,09 % азот, 20,95 % кислород, 0,93 % аргон, 0,03—0,06 % углерод (IV)-оксид, 0,0018 % неон, 0,0005 % гелий бор. Бу асосий таркибий қисмлардан ташқари ҳавода сув буғи, жуда оз миқдорда метан CH_4 , криптон Kr, азот (I)-оксид N_2O , водород H_2 , ксенон Xe, азот (IV)-оксид NO_2 , озон O_3 , аммиак NH_3 ҳам бўлади (уларнинг миқдори метан CH_4 дан аммиак NH_3 га томон ўтган сари камайиб боради).

Атмосферани тоза сақлаш табиатни муҳофаза қилишнинг ажралмас қисмидир. Атмосфера ифлосланишининг турли сабаблари бор: 1) табиий ифлосланиш (минераллар, ўсимлик, жонивор ва микроорганизмларнинг атмосферага ўтиши); 2) саноат тармоқларида, транспортда, турар жойларни иситишда ёкилғи ёнишидан чиққан газ, сув буғи, чанг, тутунларнинг ҳавога тарқалиши; 3) саноат чиқиндилари ва манший-хўжалик чиқиндиларини ёкиш туфайли ифлосланиши.

Газ ҳолатидаги чиқинди асосан тутун ва туман ҳолида бўлади. Тутун — ичида қаттиқ модда заррачалари бўлган газлар аралашма-

сидан иборат система. *Туман* — ичида суюклик томчилари бўлган газлар аралашмасидан иборат системадир. Чикинди газлар таркибида зарарсиз моддалар (масалан, O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O) ва захарли моддалар (масалан, NO , NO_2 , CO , SO_2 , Cl_2 , HCl , HCN лар) бўлиши мумкин.

Газ ҳолатидаги чиқиндиларни тозалаш учун *қуруқ* ва *ҳўл* методлар қўлланилади. Қуруқ методлар билан ишлаганда турли конструкциядаги филтрлар, махсус аппаратдан фойдаланилади. Чикинди газлар захарли моддалардан махсус адсорбентлар (активланган кўмир, синтетик ва табиий материаллар) ёрдамида тозаланади. Адсорбент газ муҳитидаги моддалардан айрим компонентларни ўзига танлаб ютади. Кейин адсорбентдан ютилган моддаларни ажратиб олиб, адсорбентни қайтадан ишлатиш мумкин. Шу йўл билан газларни азот оксидларидан, олтингугурт (IV)-оксидидан ва цианид кислотадан тозалаш мумкин.

Газлар аралашмасини тозалашда *ҳўл методлар* газ аралашмадаги турли компонентларнинг суюкликларда турлича эришига асосланади. Эритувчи сифатида сув, ишқорларнинг эритмалари, оҳаки сув, марганец оксидлари суспензияларидан фойдаланилади. Газлар аралашмасидаги айрим компонентлар шу суюкликларга ютилгандан (абсорбция) кейин эритувчиларни киздириш йўли билан ютилган газлар чиқариб олинади. Эритувчини тозалаб, қайтадан ишга туширилади.

Қаттик ва суюқ қўшимчалардан озод бўлган газ аралашмани энди, химиявий усуллар билан тозалаш мумкин. Бу максатда нейтраллаш, оксидлаш, қайтариш методлари кенг қўлланилади. Масалан, азот оксидлари ва SO_2 ни оксидлаш, кислота ва асос моддаларни нейтраллаш, хлор ва баъзи оксидларни қайтариш йўллари билан газ аралашмадан йўқотилади. Газларни тозалаш учун қўлланиладиган оксидланиш ва қайтарилиш реакцияларини амалга оширишда катализаторлардан кенг фойдаланилади.

5-§. СУВ, УНИНГ ИФЛОСЛАНИШИ ВА СУВНИ МУҲОФАЗА ҚИЛИШ

Сув — Ерда энг кўп тарқалган модда бўлиб, ер юзининг $3/4$ қисмини қоплайди. Сув Ерда содир бўладиган деярли барча жараёнларда иштирок этади. Ернинг сувли пўстлоғи (гидросфера) ҳажми 1379 млн $км^3$ га тенг, чўкинди ва кристалл ҳолатдаги тоғ жинслар таркибидаги боғланган сув миқдори ҳам жуда катта кийматга тенг. Лекин ичишга ва уй-рўзгор ишларига яроқли чучук сув қадар кўп эмас. Унинг миқдори барча сув запасларининг 1% ига ҳам етмайди. Олимларнинг фикрича инсоният келажақда сув танқислигига учраши мумкин. Демографлар ҳисоблашларига кўра, 2000 -йилга келиб, ер юзида одамларнинг сони $6 \cdot 10^9$ кишига етиши керак; шунда ичимлик сув ҳозиргига қараганда 5 марта кўп сарфланадиган бўлади. Шу сабабли сув запасларини тежаш, уларни муҳофаза қилиш инсоният олдида турган муҳим вазифалардан биридир.

Сувнинг муҳим хоссаларидан бири эритувчилик бўлса, иккинчиси — дисперсион муҳит вазифасини ўташдан иборат. Дарё ва бошқа сув ҳавзаларига ишлаб чиқариш ва уй-рузғор ишлари туфайли ҳосил бўлган оқава сувларни оқизиш натижасида оқар сувлар ифлосланади. Сувда учрайдиган (ва уни булғатувчи) моддаларнинг ҳаммасини куйидаги уч гурппага бўлиш мумкин:

1. Оксидланиши учун кислород истеъмоли қиладиган моддалар. Улар жумласига турли касалликлар тарқатувчи бактерия ҳамда вируслар, органик моддалар, ҳайвонот ва ўсимлик қолдиқлари, ўсимликлар истеъмоли қилиши мумкин бўлган озуқа моддалар (нитридлар, фосфидлар, ўғит саноатининг чиқиндилари, детергентлар) ювиш воситалари, инсектицидлар, гербицидлар қиради.

2. Оксидланмайдиган моддалар. Улар жумласига минераллар, турли химиявий реагентлар (химикатлар), кислота, асос, тузлар, шахталардан чиқадиغان оқава сувлар, анорганик химия саноатининг чиқиндилари, радиоактив моддалар (радиоактив изотоплар) ва чиқиндилар қиради.

3. Микрогетероген, ва ультрамикрогетероген дисперс системалар (коллоидлар); балчиклар (устидagi лойқа суспензиялар) ҳам сувни ифлос қилувчилар жумласига қиради.

Мутагенлар, яъни наслга салбий таъсир кўрсатувчи биологик актив моддалар ҳам биосферада (бинобарин, сувда ҳам) учрайди. Барча мутаген — булғатувчилар куйидаги уч гурппага бўлинади: физик мутагенлар (масалан, ионловчи радиация), биологик мутагенлар (масалан, вируслар) ва химиявий мутагенлар (табiiй анорганик моддалар — азот оксидлари, нитратлар, нитритлар, кўрғошин, кадмий, радиоактив моддалар, алкалоидлар, гормонлар, нефтдан ҳосил бўладиган баъзи маҳсулотлар, оғир металллар, овқат қолдиқлари, баъзи органик моддалар — уретан, этилен оксид, углерод (IV)-хлорид, хлоропрен, табиатда учрамайдиган баъзи химиявий бирикмалар, фармацевтик ишлаб чиқариш қолдиқлари, баъзи дори моддалар, пестицидлар ва хоказолар). Сувда химиявий мутагенлар микдорининг кўп бўлиши айниқса хавфлидир.

Сувда яшайдиган жониворлар (айниқса баликлар) сувда эриган ҳолатдаги кислородни истеъмоли қилиб кун кечиради. Агар сувда эриган кислороднинг микдори етарли бўлмаса, улар яшай олмайди. Лекин сувга қўшилиб қолган биринчи тур моддалар сувда эриган кислородни ўзининг оксидланиши учун сарф қилади. Демак, сувга кўп ташландиқ моддалар қўшилганида сувдаги табiiй ҳаёт режими бузилиб, ўсимлик ва ҳайвонлар нобуд бўлади.

Сувдаги барча оксидланувчи моддаларнинг парчаланиши учун зарур бўлган кислород микдори сувнинг кислородга нисбатан биохимиявий эҳтиёжи (биохимическая потребность в кислороде (БПК) деб аталади. Маълум микдордаги сувда бўлган кислород микдорини 20°C да дастлаб ва унга қўшимча моддалар солинган пайтдан 5 сутка ўтганидан кейин аниқлаш орқали сувнинг БПК си топилади. Унинг қиймати 5 суткада сарф бўлиб кетган кислород микдори билан ўлчанади. Масалан, тоза ичимлик сувнинг БПК си дастлабки кислород микдорининг $1.5/10^6$ қисмига тенг. Канализа-

ция сувининг БПК си дастлабки кислород микдорининг $400/10^6$ қисмига якин бўлади. Агар сувда ташландик моддалар кўпайиб кетса, табиий сувда бўладиган оксидланиш маҳсулотлари (CO_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4 ва HNO_3) ўрнида қайтарилиш маҳсулотлари (CH_4 , PH_3 , H_2S ва NH_3) бўлади, чунки кислород етишмаслигидан оксидланиш реакциялари содир бўлмай қолади. Шу сабабли кемалар тўхтайдиган портларнинг сувидан ноҳуш хидлар келиб туради. Агар ташландик моддалар ичида ўсимликлар учун зарур озукка моддалар, шунингдек нитрат ва фосфатлар бор бўлса, бундай сув ҳавзаларида ўсимликлар тез ўсади ва унда турли жониворлар ҳам пайдо бўлади. Ўсимлик ва ҳайвон организмларининг қолдиқлари сув тубига чуқиб, сув ҳавзасини саёзлаб қўяди, ҳавза тубида ботқоқлик ҳосил бўлади; кейинчалик у ердан дарахтлар ўса бошлайди. Айниқса сувга озукка моддалар кўп ташланса, бу жараён жуда тезлашади. Шу сабабли кемалар юрадиган дарёларга озукка моддалар ташлашга рухсат этилмайди.

Ифлос сувларга хлор юборилганида кислородга бўлган эҳтиёж камайдиган, чунки хлор сув билан реакцияга киришиб гипохлорит кислота (HClO) ҳосил қилади. Бу модда ниҳоятда кучли оксидловчи бўлганлиги учун ташландик моддаларнинг емирилишини тезлаштиради.

Водопровод учун керакли ичимлик сув тайёрлашда оқар сувни 5 та кетма-кет процесс ёрдамида тозаланади. Булар механик филтрлаш, тиндириш, шағал ва қум орқали аста-секин филтрлаш, аэрация/ яъни аэроб бактериялар ёрдамида органик моддаларни емириш/ ниҳоят хлор қўшиб сувни стериллашдан иборат. Сув механик филтрлаганидан кейин ундаги лой, қум заррачалари сув тагига батамом чуқсин учун сувга оҳак (CaO) қўшиб, сувда асосли муҳит ҳосил қилинади, сўнгра сувга $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (алюминий сульфат) солиб $\text{Al}(\text{OH})_3$ таркибли желатинсимон чуқма ҳосил қилинади. Бунда Al^{3+} ионлари OH^- ионлар билан бирикади, Ҳосил бўлган гел аста-секин чуқиб қум ва хоҳазоларни ўзи билан бирга илаштириб сув тубига олиб кетади. Сув тинганидан кейин уни аэрациядан ўтказиб, хлор қўшиб, микроблардан батамом тозаланади. Шундай тайёрланган сувда ҳам баъзи моддалар, масалан тузлар, CCl_4 , CHCl_3 каби бирикмалар/ учрайди. Сув қайнатилганида CCl_4 ва CHCl_3 лар буғланиб сувдан чиқиб кетади, лекин совук сувда улар оз микдорда қолади.

Чучук сувни тежаш ва уни муҳофаза қилиш йўлида қатор тадбирлар қўрилмоқда.

Окава сувларни сув ҳавзаларга ташлашдан аввал сувга ишлов бериш.

Окава сувларга уч қайта ишлов бериш тавсия этилади. Бирламчи ишловда окава сувни филтрлаб йирик ахлат ва қаттиқ моддалардан тозаланади, сўнгра сув тиндирилади, бунда балчик ҳосил қилувчи моддалар сув тубига чуқади. Агар сувга иккиламчи ишлов бериш зарурати бўлмаса, унга хлор қўшиб сўнгра оқар сувга ёки бошқа сув ҳавзасига тушириб юборилади. Биринчи ишлов натижасида сувдаги қаттиқ моддаларнинг деярли 60 % и йўқотилади, сувнинг БПК си 35 % камайдиган.

Иккиламчи ишлов бирламчи ишловдан чиққан сувни аэрация қилишдан иборат. У кўпинча, «актив балчик» усули билан амалга оширилади. Бунинг учун бирламчи ишловдан чиққан сув тагидан ҳаво бериб туриладиган аэрация камераси орқали ўтказилади. Бунинг натижасида сувда аэроб бактериялар ривожланади, улар сувдаги органик моддаларни истеъмол қилиб, «актив балчик» ҳосил қилади. Балчик сув тубига чуқади. Сўнгра тозаланган сувга озгина (кўшимча) хлор қўшиб, оқар сувга тушириб юборилади. «Актив балчик» нинг бир қисми аэрация камерасига қайтарилади. Иккиламчи ишлов натижасида сувдаги каттик моддаларнинг деярли 90 проценти йўқотилади. Сувнинг БПК си ҳам деярли 90 % камаяди.

Бирламчи ва иккиламчи ишлов берилгандан кейин ҳам айрим оқава сувларда захарли моддалар — мышьяк, селен, симоб ва бошқа металлларнинг захарли бирикмалари қолади. Уларни йўқотиш учун сувга турли усуллар билан учинчи ишлов берилади. Шундан кейингина оқава сув ҳавзаларига тушириб юборилади. Оқава сувларни тозалашда ионитлардан кенг фойдаланилади.

Сувни тежаш максатида, кўпинча, берк технологик цикллар яратилади. Циклик системада сувни қайта-қайта тозалаб ундан бир неча марта фойдаланиш имконияти яратилади. Оқава сувларда дисперс (коллоид) системалар ҳосил бўлишига келганда шу нарсани эътиборда тутиш керакки, сувда яхши эрийдиган моддалар одатдаги шароитда ҳеч қачон коллоид системалар ҳосил қилмайди; фақат сувда оз эрийдиган моддаларгина барқарор коллоид эритмалар ҳосил қила олади. Қуйидаги жадвалда баъзи минералларнинг «коллоидал» эрувчанлиги билан ҳақиқий эрувчанлиги келтирилган.

30-жа д в а л

Баъзи минералларнинг «коллоидал» ва «ҳақиқий» эрувчанликлари (г/л ҳисобида)

Минерал	Ҳақиқий эрувчанлиги	Коллоидал эрувчанлиги
Рух сульфид	$3,3 \cdot 10^{-10}$	0,16
Темир (III)-оксид Fe_2O_3	$4,8 \cdot 10^{-8}$	28
Сурьма сульфид Sb_2S_3	$1,8 \cdot 10^{-4}$	44
SiO_2	ҳеч эримайди	32

Бу жадвалдан кўрамизки, баъзи моддалар (масалан SiO_2) сувда ҳақиқий эритма ҳосил қилмаса ҳам, коллоид эритма ҳосил қила олади. Моддаларда коллоид эрувчанликнинг мавжудлиги баъзи амалий ишларда (минерал казиш ва хоказоларда) катта аҳамиятга эга.

Саноатнинг оқава сувларнинг оқар сувга тушиши юқорида айтилганидек икки жиҳатдан хавфли ҳисобланади: биринчидан, уларнинг таркибида захарли қўшимчалар бор бўлиши мумкин, иккинчидан оқар сувдаги кислород оқава сувда бўлган органик

моддаларни оксидлаш учун сарфланиб кетиб, сувдаги ўсимлик ва балиқлар учун кислород етишмай қолади. Натижада улар ҳалок бўлиши мумкин. Шу сабабли оқова сувларни доимо тозалаб туриш лозим. Бу мақсад учун амалда механик, адсорбцион, термик, химиявий ва биохимиявий усуллардан фойдаланилади.

Механик усул асосан, сувни тинитиш ва филтрлашдан иборат. *Адсорбцион* усулда сувни тозалаш учун катта сиртга эга бўлган махсус сорбентлар қўлланилади. Масалан, сувни металл ионларидан тозалаш учун махсус органик смола — катионитлардан фойдаланилади. *Термик* метод ифлос сувни қайнатиб бўғлантириш ва чуқмада қолган каттик моддани ажратиб олишдан иборат. Химиявий усуллар негизида турли процесслар (нейтраллаш, оксидлаш, қайтариш реакциялари) ётади. *Биохимиявий* усуллар — органик моддаларнинг микроорганизмлар воситасида емирилишига асосланган. Микроорганизмлар таъсирида органик модда оксидланиб кетади; шу сабабли сувни биохимиявий тозалаш вақтида сув орқали ҳаво оқими ўтказиб туришга тўғри келади.

6-§. ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ЖАРАЁНИДА УЧРАЙДИГАН ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАР

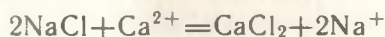
Турли ишлаб чиқариш жараёнларида кўпинча, дисперс система-лар ҳосил бўлади. Масалан, руда бойитувчи фабрика пульпаси, асосан суспензиядан иборат; унинг таркибида эмульсияга айланган ва эритмага ўтган моддалар ҳам ҳосил бўлади. Рудани бойитувчи фабрикаларда флотацион реагентларнинг, брикет фабрикаларда ёпиштирувчи (адгезив) моддаларнинг эмульсияга айланиши айни корхонанинг технологик схемасини амалга оширишда энг муҳим босқичлардан бири ҳисобланади.

Рудаларни бойитувчи ва брикетловчи фабрикаларнинг оқова сувларидан қайта фойдаланишда коагуляция ва пептизация айниқса муҳим аҳамиятга эга. Сувни қувур орқали узок масофаларга юборишда ҳам сувга пептизатор қўшишга тўғри келади, акс ҳолда қувур ичида чуқмалар ҳосил бўлиб, сувнинг ўтиши қийинлашади.

Ишлаб чиқариш жараёнида гел ҳосил бўлиши ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, руда қазиш ишида массивни таркибида гел ҳосил қилувчи модда бўлган махсус эритма билан суғориш ишининг самарадорлигини оширади, чунки ҳосил бўлган гел руда қазилган жойдаги дарзларни бекитиб қўйиб, газ чиқишига йўл қўймайди (бу ходиса айниқса кўмир қазишда ҳам катта аҳамиятга эга). Гел ҳосил бўлишига ёрдам берувчи қўшимча сифатида дифиль молекулалардан тузилган моддалар қўлланилади. Бундай молекула ўзининг кутбли группасини сув томонга қаратиб, гидрофоб радикалли қисми билан минерал сиртига адсорбланган ҳолда жойлашади. Кўмир қазиб чиқаришда дифиль моддали эритма ишлатилса, дифиль модда молекуласи кўмир сиртига адсорбланиб, кўмир ғовақларида йиғилган газларни ҳайдаб чиқаради. Қазилма массивларини суғориш учун қўлланиладиган эритмага эрувчан шиша (натрий силикат) қўшилса, гел ҳосил бўлиши анча яхшиланади, чунки кўмир қатламларида

ҳосил бўлган гель кўмир қаватларидаги дарзларни беркитиб, намни узоқ вақт сақлайди, кўмир қатламларидаги чангни тутиб қолади, метаннинг адсорбиланишини пасайтиради ва кислороднинг кўмир қатламлари томон диффузияланишини сусайтиради. Эритмада гель ҳосил бўлиши учун натрий силикат микдори 2—2,5 % чамасида бўлиши керак.

Фойдали казилмаларда борадиган коагуляция ва гель ҳосил бўлиш жараёнларининг самарадорлигига шахта сувида бўлган ионлараро алмашилиш ҳодисалари ҳам катта таъсир кўрсатади. Масалан, таркибида ош тузи бўлган тошкўмир эритмага ботириб қўйилса, кальций ионлар кўмирдан эритмага, натрий ионлар эса эритмадан кўмирга ўтади:



Аксинча, таркибида CaCl_2 бўлган эритмага тошкўмир солиб қўйилса, кальций ионлар кўмирга, натрий ионлар кўмирдан эритмага ўтади. 2—5 % ли ош тузи ёки CaCl_2 эритмалари қўлланилганида энг яхши натижага эришилади.

7-§. ХИМИЯ САНОАТИ КОРХОНАЛАРИНИНГ ҚУШИМЧА ЧИКИНДИ МАҲСУЛОТЛАРИДАН ФОЙДАЛАНИШ

Ер юзида аҳоли сонининг тез ўсиши туфайли табиий хом ашёнинг барча турларидан рационал ва тежамли фойдаланиш ҳамда саноат чиқиндиларидан фойдаланиш масаласи тобора муҳим масалалардан бирига айланиб бормокда. Мисол тариқасида Хибиндан олинadиган апатит — нефелин рудасидан комплекс фойдаланиш қай тарзда олиб борилаётганлигини қараб чиқайлик. Апатит минерали таркибида фтор-apatит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ва хлор — апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ лар бор. Бу апатитларда кальций метали қисман стронций, марганец ва нодир-ер элементлар ионлари билан алмашинган бўлади. Нефелин минерали $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ёки $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) таркибли алюмосиликатдан иборат. Апатит ва нефелиндан ташқари, Хибин апатитларида яна темир, титан, ванадий каби металлларнинг алюмосиликатлари ҳам учрайди. Шунга кўра Хибин апатит-нефелин рудасини ишлашда у энг аввал икки фракцияга ажратиб олинади: булардан бири — апатитлар ва иккинчиси нефелинлардир.

Апатит фракциядан фосфат кислота, унинг тузлари, суперфосфат, бошқа ўғитлар, фторид тузлар, гипс, цемент ва нодир-ер металлларнинг концентратлари олинади. Нефелин фракциясини ишлаш натижасида алюминий метали, цемент, сода, галлий, ванадий ва бошқа қимматбаҳо маҳсулотлар олинади. Бу фракциядан сода олиш аммиакли методдагига нисбатан 3 марта арзон тушади. Сода олиш вақтида калий сульфат ва поташ ҳам олинади.

Химия саноати ривожланган сари чиқинди моддаларнинг микдори кўпайиб бормокда. Шу сабабли ишлаб чиқариш чиқиндиларини қайта ишлаш ва улардан фойдаланиш халқ ҳужалигидаги муҳим масалалардан биридир. Бу йўлда олиб борилаётган ишларнинг

бири металлургия заводи чиқиндиларидан цемент тайёрлашдир. Бундай цемент ҳосил қилиш учун чуғ ҳолидаги шлакка оҳак ва бошқа қўшимча моддалар аралаштириб, совитилади, сўнгра ҳосил бўлган каттик моддани майдалаб цемент ҳосил қилинади. 1 тонна шлакдан 2 тонна портландцемент ҳосил бўлади.

Газ чиқиндилари ва кўмир билан ишлайдиган электр станциялар шлакларига оз миқдор натрий силикат қўшиб, шлак-блоки ғиштлар тайёрланади. Таркибида темир фосфати бор темир рудалардан чуғн олишда ҳосил бўладиган томас-шлаклар таркибида 14—16 % P_2O_5 бўлади. Шунинг учун бундай шлакларни майдалаб, фосфорли ўғит сифатида ишлатилади.

Кейинги вақтларда саноатнинг турли соҳаларида ёғоч, темир ва бошқа конструкция материаллари ўрнида пластмассалар тобора кўп ишлатилмоқда. Шу сабабли пластмасса чиқиндиларидан фойдаланиш табиий маблағларни тежашда ва атроф-муҳитни ифлосланишдан сақлашда катта аҳамиятга эга. Мутахассисларнинг фикрига кўра 2000 йилларга келиб конструктив материалларнинг 85 проценти-ни полимерлар ташкил этиши кутилади, бунда пластмасса чиқиндиларининг миқдори ҳам кўпайиб кетади. Иқтисодчиларнинг ҳисоблашларига кўра, пластмасса қолдиқларини йўқ қилиш учун кетадиган маблағ, улардан фойдаланиш учун сарф қилинадиган маблағдан 8 марта ортиқ бўлиши керак. Пластмасса чиқиндилари ерда чиримайди, бу чиқитларни ташлаш учун ҳам жуда катта жой керак бўлади. Пластмасса чиқитлари ёқилганида водород галогенид, цианид кислота, азот оксидлари каби заҳарли моддалар ҳосил бўлиб, улар атмосферага чиқарилиб юборилганда ҳаво ифлосланади. Шу сабабдан пластмасса чиқитларини каталитик крекинг ва пиролиз йўллари билан қайта ишлаб, улардан конструктив материаллар тайёрлаш мақсадга мувофиқдир.

Қозоғистон ССР нинг Темиртов шаҳрида бир неча йиллардан бери сунъий чарм, кабеллар учун пластика ва пенопласт ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган поливинил хлорид чиқитларидан линолеум ва пол учун плиталар тайёрлаш йўлга қўйилган бўлиб, у корхоналар самарадорлик билан ишламоқда.

ХОТИМА

Ушбу китобда ўқув материални баён қилишда авторлар «оддийдан — мураккабга ўтиш» методини асос қилиб олиб, аввал дисперс системаларнинг ҳосил бўлиш ва емирилишлари ҳақидаги маълумотлар билан таништириб, кейинчалик дисперс системаларда структуралар ҳосил бўлиши каби мураккаб масалаларга ўтдилар. Дарҳақиқат авторлар ўқувчининг кўз олдида «коллоид химия» курсини ягона билимлар системаси тарзида намоён қилишга ҳаракат қилдилар. Китобда ҳозирги замон коллоид химиясининг энг муҳим назарий ва амалий проблемаларидан бири — таркибда полифункционал группалари бўлган паст ва юқори молекуляр сирт-актив моддалардан иборат дисперс системалар хоссаларини бошқаришга оид масала Ўзбекистон коллоид-химиклари томонидан батафсил ҳал қилинаётганлиги баён этилди. Ишлаб чиқариш, қурилиш ва кишлок хўжалигида муҳим аҳамиятга эга бўлган ана шундай дисперс системаларнинг хоссаларини бошқариш замонавий коллоид химиянинг асосий вазифаларидан бири эканлиги яққол кўрсатиб ўтилди. Бу соҳада муваффақиятли олиб борилган илмий-тадқиқот ва амалий ишлар туфайли дисперс системаларда содир бўладиган коллоид процессларнинг самарадорлигини ошириш йўллари белгилашга, узок вақт ишлатиш учун яроқли пишиқ материаллар ҳосил қилишга, тупрокнинг агрономик хоссаларини ва казилма ерлар структурасини бошқаришга имконият яратилганлиги, дисперс системаларга бошқа «бегона» қўшимчалар киритиш катта аҳамиятга эга эканлиги баён этилди.

Дарсликда коллоид химиянинг айрим соҳаларини яратишда атоқли физик ва химик олимларнинг қўшган ҳиссалари ҳам батафсил кўрсатиб ўтилди. Дастлаб коллоид химиянинг фан сифатида таркиб топишида Грэм, Берцелиус, Сельми, Фарадей ва бошқа чет эллик олимларгина эмас, балки мамлакатимиз олимлари Т. Е. Ловиц, Ф. Ф. Рейсс, И. Г. Боршчов ва бошқалар ҳам ўз хиссаларини қўшдилар. Д. И. Менделеев ўша замонда химиянинг янги соҳаси бўлмиш коллоид химиянинг барпо этилганлигини ва унинг биология учун катта аҳамиятга эга бўлиши кераклигини кўрсатиб берди. XIX асрнинг 70-йилларида В. Гиббс сирт ходисаларнинг термодинамик

назариясини яратди. Шундан кейин Пуазель, Стокс (улардан илгари Ньютон) суюқликларнинг оқиш қонуниятларини кашф этдилар. Максвелл, Шведов ва Эйнштейн суюқликларнинг реологиясига оид назариялар яратдилар. XIX асрнинг охири ва XX аср бошларида Рэлей, Мандельштам, Дебай бир жинсли бўлмаган мухитларда ёруғликнинг ёйилиш назариясининг асосларини яратдилар. 1903 йилда Зигмонди ультрамикроскоп яратишга муваффақ бўлди. М. С. Цвет адсорбцион хроматографияга асос солди. А. В. Думанский биринчи бўлиб коллоид системалар учун центрифуга ишлатди, Сведберг ультрацентрифугаларнинг турли конструкцияларини яратди, Эйнштейн ва Смолуховский коллоид заррачалар броун ҳаракати ва флюктуациялар назариясини яратдилар. Перрен ва Сведберг бу назарияларни амалда текшириб, уларнинг тўғрилигини исботладилар ва шу тажрибалар асосида Авогадро сонини ҳисоблай олдилар. Бир оз вақт ўтгач, И. Лэнгмюр ўз экспериментлари самарасида икки ўлчамли сирт қават назариясини яратди. Биринчи жаҳон уруши даврида Н. Д. Зелинский биринчи бўлиб противогаз яратишга муваффақ бўлди. Адсорбция ҳақидаги таълимот рус олимлари Н. А. Шилов, М. М. Дубинин, Б. П. Никольский, А. В. Киселевларнинг ишларида ўз тараққиётларини топди. 1919 йилдан бошлаб А. Н. Фрумкин сирт ҳодисаларнинг физика-химиясини ривожлантирди. Эндиликда унинг ишларини Я. М. Колотиркин, И. Л. Розенфельд ва бошқа олимлар давом эттирмоқда.

Замонавий коллоид химиянинг шаклланишида П. А. Ребиндернинг ишлари жуда муҳим аҳамиятга эга бўлди. У сирт-актив моддаларнинг таъсир этиш механизмлари ҳақидаги, дисперс системаларнинг стабилланишида механик-структура ғов ҳақида, каттик моддаларнинг механик хоссаларига муҳитнинг таъсир этиши ҳақида ўзининг назарияларини яратди. П. А. Ребиндер ғояларининг ривожланиш самараларидан бири материалларнинг структура-механик хоссаларини (ўз навбатида химия-технология процессларининг боришини) бошқариш ҳақида янги фан соҳасининг яратилиши бўлди. Н. А. Фукс, И. В. Петрянов-Соколов, Б. В. Дерягин, А. Г. Амелин аэродисперс системалар ҳақидаги билимга асос солдилар. Бу таълимот атроф муҳитни булғанишдан ҳимоя қилиш методларини яратишда катта аҳамиятга эга.

Коллоид-химиклар (И. И. Жуков, О. Н. Григоров, Д. А. Фридрихсберг ва бошқалар) электр-кинетик ҳодисалар ҳақидаги таълимотни ривожлантиришда ўз хиссаларини қўшмоқдалар. В. А. Қаргин ишларини давом эттиришда П. В. Козлов, В. А. Кабанов, Н. Ф. Бакеев, Н. А. Платэ, С. С. Воюцкий ва бошқалар ЮМБ ларнинг коллоид хоссаларини ўрганиш ишларини ривожлантирмоқдалар. Бу борада ЮМБ моддалар билан металл ионлар орасида содир бўладиган ўзаро таъсир табиатини ўрганишга қаратилган. Ўзбекистонда олиб борилаётган ишлар ҳам катта самара бермоқда.

К. С. Ахмедов раҳбарлигида Ўзбекистон коллоид-химиклари (химия фанлари докторлари Э. О. Орипов, С. С. Ҳамраев, Ф. Л. Глеккель, С. Зайниддинов, И. Сатаев ва бошқалар) олиб бораётган табиий ва

сунъий дисперс системаларнинг физик-химиявий ва механик хоссаларини бошқаришга қаратилган ишлар ҳам халқ хўжалигига татбиқ этилиб, катта самара бермоқда.

Ёғсимон коллоид (олеоколлоид) системаларнинг хоссалари А. А. Трапезников ишларида, анорганик коллоид системалар ҳақидаги тадқиқотлар Ю. Г. Фролов ишларида ривож топмоқда.

Юқорида айтилганлардан коллоид химия фани келажакда янада кўпроқ ривожланади ва унинг ютуқлари халқ хўжалигининг барча тармоқларида қўлланилаверади, деб ишонч билан айтиш мумкин.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТ

1. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии, Л. 1974, 1984.
2. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии, М., 1976.
3. Пасинский А. Г. Коллоидная химия, М., 1968.
4. Поспелова К. А., Ребиндер П. А. Конспект общего курса коллоидной химии. Изд-ва МГУ, 1950.
5. Фролова Ю. Г. Курс коллоидной химии. М., 1982.
6. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. Изд-во МГУ, 1982.
7. Захарченко В. Н. Коллоидная химия, М., 1974.
8. Практикум по коллоидной химии, под редакцией Лаврова И. С., М. 1983.
9. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ, под редакцией Арипова Э. А. Аскарова М. А., Ахмедова К. С., Глекеля Ф. Л., Таубмана А. Б., Ташкент, 1977.
10. Захарченко В. Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии, М., 1978.
11. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. «Мир», М., 1979.
12. Менковский М. А., Шварцман Л. А. Физическая и коллоидная химия, М., 1981.
13. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. перевод с англ. Издат. «Мир» 1980.
14. Рахимов Х. Р. Физика коллоид химия, 1978, Тошкент «Ўқитувчи» нашриёти.

М У Н Д А Р И Ж А

Сўз боши	3
I б о б. Модданинг коллоид ҳолати ва коллоид эритмаларнинг олиниши	
1- §. Кириш. Коллоид химиянинг ривожланиш тарихи	5
2- §. Коллоид системаларнинг классификацияси	8
3- §. Коллоидларнинг олиниш усуллари	12
4- §. Коллоид эритмаларни тозалаш	18
<i>Савол ва топшириқлар</i>	<i>21</i>
 II б о б. Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик ва оптик хоссалари	
Умумий маълумот	22
1- §. Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари.	23
2- §. Дисперс системаларни анализ қилиш методлари	28
3- §. Коллоид эритмаларнинг осмотик босими	30
4- §. Коллоидларнинг оптик хоссалари	31
<i>Савол ва топшириқлар</i>	<i>38</i>
 III б о б. Сирт ҳодисалар ва уларнинг коллоид химиядаги аҳамияти	
1- §. Асосий тушунчалар	40
2- §. Сирт ҳодисаларнинг синфларга бўлиниши	41
3- §. Сирт қаватнинг умумий характеристикаси	41
4- §. Суюқликнинг сирт таранглиги ва тўлик сирт энергия	43
5- §. Бир-бирида тўйинган суюқлик сиртлари орасидаги таранглик Г. Н. Антонов қоидаси	46
6- §. Қаттик жисмларнинг сирт таранглиги	47
7- §. Қаттик жисм сиртининг суюқлик билан ҳўлланиши	47
8- §. Ҳўлланишнинг микдорий ифодаси	49
9- §. Когезия ва адгезиянинг микдорий характеристикаси	50
10- §. Ҳўлланиш иссиқлиги	52
11- §. Капилляр босим	55
12- §. Капиллярларда суюқлик сиртининг ўзгариши	56
13- §. Сферик сиртларда химиявий потенциал ва бўғ босими	57
14- §. Суюқликларнинг ёйилиб кетиши	58
<i>Савол ва топшириқлар</i>	<i>58</i>

IV боб. Адсорбция

1-§.	Умумий характеристика	60
2-§.	Адсорбцион мувозанат	62
3-§.	Адсорбция иссиқлиги ва энтропияси	63
4-§.	Каттик жисм сиртидаги адсорбция	64
5-§.	Фрейндлих формуласи	66
6-§.	Ленгмюрнинг мономолекуляр адсорбция назарияси	68
7-§.	Полянининг полимолекуляр адсорбиланиш назарияси	71
8-§.	БЭМ назарияси	72
9-§.	Капилляр конденсатланиш	74
10-§.	Адсорбиланиш гистерезиси	76
11-§.	Адсорбентлар ва уларнинг характеристикаси	77
12-§.	Эритма сиртида бўладиган адсорбция	78
13-§.	Гиббс тенгламаси	79
14-§.	Гиббс тенгламасининг келтириб чиқарилиши	82
15-§.	Икки суюқлик чегарасида бўладиган адсорбция	84
16-§.	Ионлар адсорбцияси	85
17-§.	Химиявий адсорбция	89
	<i>Масала ечишга доир мисоллар</i>	<i>91</i>
	<i>Савол ва топшириқлар</i>	<i>93</i>

V боб. Сирт-актив моддалар

1-§.	Сирт-актив моддаларнинг умумий характеристикаси	95
2-§.	Сирт-актив моддаларнинг турлари	96
3-§.	Коллоид сирт-актив моддалар гидрофилъ-липофилъ баланси (ГЛБ)	98
4-§.	Мицелляр эритмалар ва мицелла ҳосил қилувчи сирт-актив моддалар	99
5-§.	Каттик жисм мустаҳкамлигининг адсорбция туфайли пасайиши . П. А. Ребиндер эффекти	100
6-§.	Адгезивлар	102
	<i>Савол ва топшириқлар</i>	<i>103</i>

VI боб. Коллоид системаларининг электр хоссалари

1-§.	Қўш электр қават ҳақида тушунча	104
2-§.	Электрокапилляр ҳодисалар	106
3-§.	Липпман тенгламаси	107
4-§.	Капилляр электрометр	108
5-§.	Сирт-актив моддалар адсорбиланишининг электрокапилляр эгри чизик қўринишига таъсири	110
6-§.	Қўш электр қаватнинг тузилиши ҳақидаги назариялар	111
7-§.	Электр-кинетик потенциал	119
8-§.	Электрофорез ва электроосмос	121
9-§.	Коллоид заррачаларнинг тузилиши ҳақида мицелляр назария	124
10-§.	Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги	127
	<i>VI бобга доир мисол ва масалалар</i>	<i>127</i>
	<i>Савол ва машқлар</i>	<i>128</i>

VII боб. Лиофоб золларнинг барқарорлиги ва коагуляцияси

1- §.	Коллоид системаларнинг барқарорлиги	130
2- §.	Коллоид дисперс системаларнинг агрегатив барқарорлик факторлари	131
3- §.	Коллоидларнинг коагуляцияси	132
4- §.	Золга электролит қўшиш йўли билан вужудга келтирила- диган коагуляция	133
5- §.	Коллоидларнинг барқарорлиги ва коагуляцияси ҳақида фи- зик назария	134
6- §.	Ван-дер-Ваальс кучлари ёки молекулалараро кучлар . . .	137
7- §.	Ўзаро маълум масофада турган икки заррачанинг бир-бири- га тортилиши	139
8- §.	Коагуляция тезлиги	141
9- §.	Электролитлар аралашмалари таъсирида бўладиган коагу- ляция	143
10- §.	Коллоидларнинг қайта зарядланиши	145
11- §.	Золнинг коагуляция чегарасини аниқлаш	146
12- §.	Коагуляцияга оид энг муҳим қоидалар	148
13- §.	Дерягин — Ландау — Фервей — Овербек (ДЛФО) наза- рияси	149
14- §.	Заррачаларнинг сольватланиши ва коллоид система барқарорлигининг структура-механик ҳамда энтропия фак- торлари	150
15- §.	Коагуляциянинг аҳамияти	151
16- §.	Золнинг электролитик таъсирдан коагуляцияланиш чегар- расини ҳисоблаб топишга оид масалалар ечиш	152
17- §.	Лиофиль коллоидларнинг коагуляцияси	153
	<i>Савол ва топшириқлар</i>	<i>154</i>

VIII боб. Юкори молекуляр моддаларнинг эритмалари ҳақидаги таълимот

1- §.	Юкори молекуляр моддалар эритмаларининг умумий ха- рактеристикаси	156
2- §.	Юкори молекуляр бирикмалар	156
3- §.	Полимерларнинг механик хоссалари ва агрегат ҳолати. . .	160
4- §.	Макромолекулаларнинг асосий типлари	163
5- §.	Полимерларнинг эриш жараёни	164
6- §.	Полимерларнинг эриш термодинамикаси	165
7- §.	Полимерларнинг деформацияланиши	166
8- §.	Юкори молекуляр моддалар эритмаларида сольватланиш ходисаси	168
9- §.	Юкори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) эритмаларининг хос- салари	172
10- §.	ЮМБ эритмаларига электролитларнинг таъсири	172
11- §.	ЮМБ эритмасининг осмотик босими	174
12- §.	Юкори молекуляр электролитлар	175
13- §.	Полимерлар ишлаб чиқариш истикболлари	176
14- §.	Дисперс системаларнинг структура — механик хоссалари. Реологиянинг асосий тушунча ва қонунлари	177

15- §.	Дисперс системаларнинг реология хоссалари ва уларда структуралар ҳосил бўлиши	179
16- §.	Дисперс системаларнинг қонушқилиги	183
17- §.	Юқори молекуляр моддаларнинг химоявий таъсири	187
18- §.	Пластмассалар	189
19- §.	ЮМБ эритмаларининг коллоид эритмаларга ўхшашлиги ва фарклари	190

VIII бобга доир масалалар ечиш	191
Савол ва топшириқлар	194

IX б о б . Геллар ва ивிகлар

1- §.	Ивиш, ивிகларнинг хоссалари	196
2- §.	Тиксотропия	199
3- §.	Синерезис	200
4- §.	Бўкиш	202
5- §.	Гелларда содир бўладиган диффузия ходисаси	206
6- §.	Гелларда содир бўладиган химиявий реакциялар. Лизеганг ходисаси	207
	IX бобга доир савол ва топшириқлар	208

X б о б . Микрогетероген системалар. Кўпиклар. Суспензиялар. Аэрозоллар.

Эмульсиялар. Кукунлар

1- §.	Суспензиялар	209
2- §.	Микрогетероген системалар	210
3- §.	Эмульсиялар	211
4- §.	Кукунлар	217
5- §.	Дисперсион муҳити каттик моддадан иборат бўлган коллоид системалар	218
6- §.	Ярим коллоидлар	219
7- §.	Кўпиклар	220
8- §.	Аэрозоллар	221
9- §.	Тупрок коллоидлари	224
	X бобга доир савол ва топшириқлар	227

XI б о б . Полиэлектролитлар. Кириш

1- §.	Полиэлектролит эритмаларининг хоссалари	228
2- §.	Доннаннынг мембрана мувозанати	229
3- §.	Доннан потенциаллари	233
4- §.	Полиэлектролитларнинг ишлатилиши	233
5- §.	Полиэлектролит $K = 4$	235
6- §.	Сувда эрийдиган полиэлектролитлар ва сирт-актив моддалар синтези	238
7- §.	Полиэлектролитлар ва оксилларнинг геллари. Мембраналар	239
	XI бобга доир савол ва топшириқлар	241

**XII б о б . Ишлаб чиқариш жараёнида ва табиатни муҳофаза қилишда
дисперс системаларнинг роли**

1- §.	Кириш	242
2- §.	Аэрозолларнинг ишлаб чиқариш объектларидаги роли . . .	242
3- §.	Руда конлари ва бойитиш фабрикаларидаги ҳавони за- рарли қўшимчалардан тозалаш жараёнларининг назарий асослари	243
4- §.	Ҳавони газ ҳолатдаги чиқиндилардан тозалаш	245
5- §.	Сув, унинг ифлосланиши ва сувни муҳофаза қилиш . . .	246
6- §.	Ишлаб чиқариш жараёнида учрайдиган дисперс системалар	250
7- §.	Химия саноати корхоналарининг қўшимча чиқинди маҳсулот- ларидан фойдаланиш	251
Хотима		253
Фойдаланилган адабиёт		256

*Карим Садыкович Ахмедов
Хаким Рахимович Рахимов*

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*Учебник для студентов химических
специальностей вузов*

2-издание

На узбекском языке

*Издательство «Ўзбекистон» 1993
700129, Тошкент, Навоий, 30.*

Мухаррир М. ОДИЛОВА
Бадний мухаррир И. Е. МИТИРЕВ
Техник мухаррир С. СОБИРОВА
Мусаххих Г. АЗИЗОВА

ИБ № 5875

Теришга берилди 03.02.92. Босишга рухсат этилди. 12.06.92. Формати 60×90 1/16. «Литературная» гарнитурала юкори босма усулида босилди. Шартли бос. л. 16,5. Нашр. л. 17,25. Тиражи 3000. Буюртма № 386. Бахоси шартнома асосида.

«Ўзбекистон» нашриёти. 700129. Тошкент, Навоий кўчаси, 30. Нашр. № 6—92.

Ўзбекистон Республикаси Матбуот давлат қўмитаси Тошкент матбаа комбинатининг ижарадаги корхонасида босилди. 700129. Тошкент, Навоий кўчаси, 30.

Ахмедов К. С., Рахимов Х. Р.

Коллоид химия: Олий ўқув юрт. химия ихтисослигига ўқийдиган талабалари учун дарслик.— 2- нашри.— Т.: Ўзбекистон, 1992.— 262 б.

Й. Автордош.

ISBN 5-645-01577-0

«Коллоид химия» дарслигининг II наشري коллоид химия соҳасида қўлга киритилган ютуқларни ҳисобга олган ҳолда қайта кўриб чиқилди. Китобда дисперс системаларга ва сирт ходисаларга оид асосий қонуниятлар, юқори молекуляр бирикмалар, полиэлектролитларнинг физикавий ва химиявий хоссалари, қуқун, суспензия, эмульсия, аэрозоль каби моддаларнинг хоссалари ҳамда уларнинг халқ ҳўжалигининг турли соҳаларнда қўлланилиши, экологик муаммолар баён этилди.

Дарслик олий ўқув юртларининг химия, биология, озиқ-овқат, фармацевтика, тиббиёт ва бошқа соҳаларнда таълим олувчи талабалар учун мўлжалланган. Ундан олий ўқув юртлари ва ўрта мактабларнинг ўқитувчилари, аспирантлар, илмий ходимлар ҳам фойдаланишлари мумкин.

Ахмедов К. С., Рахимов Х. Р. Коллоидная химия: Учебник для студентов химических специальностей вузов.

ББК 24.6я73

№ 481—92

Навой номли ЎзЖ

Давлат кутубхонаси.

1705000000—71

A ————— 92

M351(04)92

