

ФИЗИК КИМЁДАН АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

Русча нашрини К. Б. Мищенко, А. А. Равдель,
А. М. Пономарева таҳрир қилган

*ҚАЙТА ИШЛАНГАН ВА ТЎЛДИРИЛГАН ТЎРТИНЧИ НАШРИДАН
ТАРЖИМА*

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

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

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

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

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

Муҳаррир Р. С. Тоирова

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

ISBN 5—640—01918—2

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

Ушбу ўқув қўлланма олий ўқув юр்தларининг физик кимё дастури асосида таълим олаётган талабалари учун мўлжалланган.

24.5я73

№ 410—95

Алишер Навоий номидаги
Ўзбекистон Республикасининг
Давлат кутубхонаси

М $\frac{1708000000-76}{М 351(04)-99}$ 99

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Китобхонларнинг фикрлари миннатдорчилик билан қабул
қилинади.

1. 1. ЎЛЧАШ ХАТОЛАРИ

Хар бир ўлчаш қандай асбобда ва ким томонидан бажарилишидан катти назар, кўпроқ ёки кичик хатолик билан боғланган мунтазам ва тасодикий хатолар, янглишликлар фарқ қилинади. *Мунтазам* хатолар такрор ўлчашларга бир хил таъсир этади, масалан, улар реактивларнинг ёки ўлчов асбобларининг эталонга мос келмаслиги натижасида келиб чиқади. *Тасодикий* хатолар бир-бирига боғлиқ бўлмаган, аввалдан айтиш ва кузатиш мумкин бўлмаган ҳодисалар оқибатида келиб чиқади. Мунтазам хатоларнинг сабабини аниқлаш ва уларни камайтириш мумкин, айрим ҳолларда эса тасодикий хатоларга ўтказса ҳам бўлади. Масалан, турли оғирликдаги тарози тошлари ёрдамида айнан бир массани йиғиш мумкин. Бунда тошларнинг ноаниқлиги турлича таъсир қилади ва тортиш хатоси тасодикий бўлиб қолади. Бу текширилаётган эквивалент намуналар алмаштирилганда, вақт билан боғлиқ жараёнларни ўрганишда ўлчашлар орасидаги даврийлик ўзгартирилганда ва бошқа ҳолатларда вужудга келади. Бундай ҳаракатларни рандомизация (random — таваккал қилиб олинган) дейилади. Хатоликлар илмий ходимнинг диққат билан ишламаганлиги оқибатида, яъни: шартларга (масалан, ҳароратнинг ўзгармаслиги) риоя қилинмаганда, намуналар нотўғри тайёрланганда ёки кузатишларнинг ёзилиши ва ҳисоблашларда хато бўлганда вужудга келади.

Ўлчашларнинг аниқлигини баҳолашда хатоларнинг статистик (эҳтимоллик) назарияси қўлланилади.

Тасодикий хатоларнинг тақсимланиши

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

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

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

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

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

Бу ифодада $f(x)$ — вариантларнинг x дан $x+dx$ гача бўлган оралikka тушиш эҳтимолї бўйича тақсимланиш функцияси; μ — ўлчашлар йиғиндисидан олинган ўртача арифметик қиймат (қискача — ўртача) ёки *асосий ўртача* қиймат, $n \rightarrow \infty$ да ва мунтазам хатолар бўлмаганда μ ўлчанаётган ҳақиқий катталиқка тенг бўлиб қолади. x_i — μ четланиш ўлчашнинг бирламчи мутлақ хатоси; σ^2 — дисперсия дейилади, дисперсиядан олинган квадрат илдиз σ — *стандарт ёки ўртача квадратик четланиш* дейилади; σ қанчалик кичик бўлса, вариантлар асосий ўртача қиймат атрофида шунча зич тўпланади, x нинг ҳақиқий қиймати жойлашган эҳтимолїй оралик эса шунча тор бўлади. Гаусс эгри чизиғи остидаги юза $n=1$ дан ∞ гача чегараларда бирга тенг бўлади. $n \rightarrow \infty$ да ўлчашларни амалга ошириш мумкин бўлмаганлиги учун μ ва σ^2 лар номаълум.

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

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

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

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

(1.1) тенгламадаги $\bar{x}$ нинг қиймати қанчалик аниқ ҳисобланса, (1.2) тенглама шунчалик аниқ бажарилади.

Сериядаги бирлик ўлчашлар *ўртача квадратик хато* билан ифодаланади:

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

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

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

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

S_x катталикини баҳолашда

$$S_x^2 = 1,25 \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n \sqrt{n-1}} \quad (1.3)$$

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

Ишончли оралик ва ўлчашнинг ишончли эҳтимоллиги

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

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

ораликда жойлашган бўлсин.

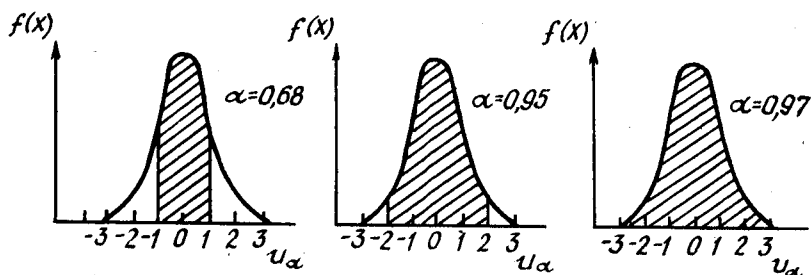
Бу оралик *ишончли оралик* дейилади, ўлчашлар натижасининг ишончли ораликдан *чиқмаслиги* эҳтимоллигини *ишончли эҳтимоллик* α дейилади (шунингдек ишончлилик коэффициенти ёки даражаси, содда қилиб ишончлилик ҳам дейишади). Ишончли оралик кенгайгани сари ишончлилик ортади. Шунинг учун тасодифий хатонинг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

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

1. 1-жадвал. Ўлчашларнинг ишончли эҳтимоллиги α нинг Гаусс тақсимотига биноан u_α бирликларида ифодаланган ишончли ораликқа боғлиқлиги

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

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



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

1.1-расмда ишончли эҳтимолликлар абсцисса ўқида $-u_\alpha$ — $+u_\alpha$ оралик билан чегараланувчи штрихланган юзалар билан тасвирланган. Ўлчашлар хатоси канча кам талаб қилинса, ўлчаш ўтказишга шунчалик кўп марта зарурият туғилади. Бу технологияда тайёрлов аниқлиги ортиши билан яроксиз маҳсулот чиқариш эҳтимоллигининг ортишини билдиради.

Гаусс конунини кичик серияларда ($n < 30$) қўллаб бўлмайди. n нинг одатдаги қийматларида (5—7) Стьюдент (В. С. Госсет) бўйича тақсимлашдан ва u_2 коэффициентини ўрнига $t_{\alpha n}$ дан фойдаланилади (1. 2- жадвал).

1. 2- жадвал. Стьюдент коэффициентлари $t_{\alpha n}$

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

Ўлчашлар сонини билган ҳолда ишончилилик даражасини аввалдан бериб, 1. 2- жадвалдан Стьюдент коэффициентини топилади. Уни S_x га кўпайтириб, ўлчанаётган катталиқнинг ҳақиқий қиймати жойлашган оралик (агар мунтазам хатолар бўлмаса) топилади. Хатоларнинг айнан битта оралиғи, демак $t_{\alpha n}$ нинг ҳам бир хил коэффициентлари, масалан, 3,2—3,3 олинмокчи бўлинса, унда ишончилилик $\alpha=0,95$ бўлганда тўрт марта, $\alpha=0,99$ да эса ўн марта ўлчаш kifоя.

Ишончилилик даражасини танлаш, асосан, иқтисодий ва рухий ҳолатларга ҳам боғлиқ. 1000 дона ручкадан 997 тасининг ишга яроклилиги харидорни қаноатлантиради. Лекин харидор 1000 та самолётдан 3 тасининг манзилга етиб бормаслигини билса, у патта сотиб олишга журъат этмайди.

Зарур ўлчашлар сонини танлаш

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

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

Қўпол хатоларни аниқлаш

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

Билвосита ўлчашлар хатоликлари

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

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

тенгламани ҳосил қиламиз.

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

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

(I. 2) шартни назарда тутиб, юқоридаги ифоданинг квадратида квадрат илдизни аниқлаймиз:

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

Демак, натижанинг нисбий хатоси

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

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

Хатоликларни ҳисоблаш тартиби

Бевосита ўлчашлар:

ўлчашлар жадвали тузилади;

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

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

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

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

қўпол хатолар аниқланади;

қўпол хатолар йўқотилади;

ўртачасининг ўртача квадратик хатоси топилади:

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

ишончлилик қиймати α берилади (одатда 0,95);

I. 2- жадвалга ўхшаш жадвалдан n ва α қийматлари асосида Стьюдент коэффиценти $t_{\alpha n}$ танланади;

ўлчов натижасидаги хатолик топилади:

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

ва якуний натижа $\bar{x} \pm \Delta x$ кўринишда ёзилади;

нисбий хато аниқланади: $\varepsilon_x = \Delta x / \bar{x} \cdot 100\%$.

Билвосита ўлчашлар:

хар бир ўлчов катори худди бевосита ўлчашлардаги каби ўшандай ишончлилик билан қайта ишланади;

натижанинг функционал боғлиқлигига кўра хатоликнинг ифодаси тузилади;

охирги натижа $f(x) = f(\bar{r}, \bar{s}, t, \dots) \pm \Delta \bar{f}$ кўринишда ёзилади;

нисбий хато топилади: $\varepsilon_x = \Delta \bar{f} / \bar{f} \cdot 100\%$.

Мисол тарикасида Лоренц-Лорентц тенгламаси бўйича бензолнинг моляр рефракциясини аниқлашдаги нисбий хатоли хисоблаймиз:

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

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

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

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

R нинг ифодасига ρ_δ ни қўйиб, R ни эса логарифмлаб ва дифференциаллаб, қуйидаги ифода топилади:

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

Бундан:

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

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

Молекуляр рефракцияни ҳисоблаш учун керак бўлган ҳамма маълумотларни келтираемиз:

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

Юқорида қайд этилганидек ўлчашлар хатоси $\Delta x' = t_{\alpha n} S'_x$ тақрибий тенглама бўйича ҳисобланиши мумкин, бу ерда S'_x (I. 3) тенглама ёрдамида топилади. Бундай ҳисоблашда қўпол хатоларнинг бўлиши эҳтимолдан холи эмас. Тақрибий ҳисоблаб $\Delta n' = 0,0033$; $\Delta g'_0 = 0,0020$; $\Delta g'_{H_2O} = 0,0014$; $\Delta g'_\delta = 0,0063$ ни олаемиз.

1.3-жадвал. x_i нинг ўлчанган, x , Δx_i ва $(\Delta x_i)^2$ ларнинг таълода ҳисоблаб чиқарилган қийматлари

Тартиб №	I			II			III			IV		
	Синдириш кўрсаткичи, n			Бўш пикнометрнинг массаси, g_0 , г			Пикнометрнинг сув билан бир-галикдаги массаси, gH_2O , г			Пикнометрнинг бензол билан биргаликдаги массаси, g_0 , г		
	x_i	$\Delta x_i \cdot 10^4$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$	x_i	$\Delta x_i \cdot 10^4$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$	x_i	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^4$	$\Delta x_i^2 \cdot 10^8$	x_i	$\Delta x_i \cdot 10^4$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$
1	1,5025	+19	361	7,6154	+2	4	14,7247	+10	100	13,8605	-134	17956
2	5021	+14	136	152	0	0	244	+7	49	752	+13	169
3	5022	+16	256	154	+2	4	250	+13	169	803	+64	4096
4	5026	+20	400	097	-55	3025	239	+2	4	790	+51	2601
5	5018	+12	144	200	+48	2304	198	-39	1521	788	+49	2401
6	4912	-94	8830	153	+1	1	240	+3	9	741	+2	4
7	5020	+14	196	157	+5	25	243	+6	36	693	-46	2116
Σ	10,5043	+95	10383	53,3067	+58	5363	103,0661	+41	1888	97,1172	+179	29343
$\bar{x}$ нинг қиймати, ҳамма ўлчамлар бўйича		-94			-55			-39			-180	
қўпол хатолар чиқариб ташлан-гандан сўнг		1,5006			7,6152			14,7237			13,8739	
		1,5022						14,7244				
												қўпол хатолар бўлмаган

Ўчинчи хонагача аниқликда тақрибий ҳисобланган хатоликлар аниқ ҳисоблашлар билан мос келади. Ҳисоб рақамларини яхлитлаш натижасида кичик аниқлик охириги натижага деярли таъсир қилмайди. Яхлитлашни шундай амалга оширилиши керакки, бунда сўнгги қийматли рақам тақрибий, ундан олдингисининг эса аниқлиги таъминланган бўлсин. Бунда:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta \bar{R}}{R} &= \left[\left(\frac{2 \cdot 1,5022 \cdot 0,0003}{1,5022^2 - 1} \right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 1,5022 \cdot 0,0003}{1,5022^2 + 2} \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{0,006}{6,259} \right)^2 + \left(\frac{0,003}{6,259} \right)^2 + \left(\frac{0,0004}{7,109} \right)^2 + \left(\frac{0,003}{7,109} \right)^2 \right]^{1/2} = \\ &= (51,4450 + 4,4830 + 91,8910 + 22,9740 + 0,3166 + 17,8084)^{1/2} \cdot 10^{-4} = \\ &= (55,93 + 132,99)^{1/2} \cdot 10^{-4} = 188,92^{1/2} \cdot 10^{-4} = 13,74 \cdot 10^{-4}.\end{aligned}$$

Шундай қилиб, $\Delta \bar{R}/R = 0,0014$ ва ўлчашлар бўйича

$$R_0 = \left(\frac{1,5022^2 - 1}{1,5022^2 + 2} \right) \cdot \frac{78}{0,878} = 26,23 \pm 0,0367 = 26,23 - 0,04 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Жадваллар бўйича 25°C да $\rho_0 = 0,874$ ва $n_0 = 1,4978$, натижада $R_0 = 26,14$.

Зичлик ортиши билан (ҳарорат пасайганда) синдириш кўрсаткичи ҳам ортади, лекин молекуляр рефракция ўзгармас бўлиб қолади. Агар жадвал маълумотлари мутлак (абсолют) бензолга тегишли бўлса, ρ_0 ва n_0 ларнинг бир оз ортишига бензолга нисбатан зичлиги каттарок бўлган сув ёки бошқа моддаларнинг аралашганлиги сабабдир, дейиш мумкин. n_0 ўлчанаётган ИРФ=22 асбобида мунтазам хатога йўл қўйиш қийинроқ, чунки ρ_0 ва n_0 лар симбат равишда ортади.

1. 4-жадвал. III. 1-жадвалдаги натижаларни статистик қайта ишлаш

Формула	Серия			
	I(n)	II(g_0)	III(g_{H_2O})	IV(g_6)
$\sum (\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$	10383	5363	1888	29343
n	7	7	7	7
$s_n \cdot 10^4 = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{n-1}}$	41,6	29,9	17,7	69,9
$2S_n \cdot 10^4$	83,2	59,8	35,4	139,8
$\Delta x_i > 2S_n$	6—№ қўпол хато	Йўқ	5—№ қўпол хато	Йўқ
$S_{\bar{x}} \cdot 10^4$	—	11,3	—	26,4
t_{an}	2,6	2,4	2,6	2,4
$\Delta x \cdot 10^4 = S_{\bar{x}} \cdot 10^4 t_{an}$	—	27,1	—	63,4
$\epsilon, \%$	—	0,04	—	0,04

1. 5-жадвал. Қўпол хатоларни чиқариб ташлаш

Тартиб №	I серия (n)			III серия (g_{H_2O})		
	x_i	$\Delta x_i \cdot 10^4$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$	x_i	$\Delta x_i \cdot 10^4$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$
1	1,5025	+3	9	14,7247	+3	9
2	5020	-2	4	244	0	0
3	5022	0	0	250	+6	36
4	5026	+4	16	239	-5	25
5	5018	-4	16	—	—	—
6	—	—	—	240	-4	16
7	5020	-2	4	243	-1	1
Σ	9,0131	+7	49	88,3463	+9	87
$\bar{x}$	1,5022	-8		14,7244	-10	
$S\bar{x} \cdot 10^4$	$\sqrt{49/(6 \cdot 5)} = 1,2780$			$\sqrt{87/(6 \cdot 5)} = 1,7029$		
$\Delta \bar{x} \cdot 10^4 =$	2,6.1,2780=3,3228			2,6.1,7029=4,4275		
$= t_{\alpha n} S\bar{x} \cdot 10^4$						
$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	1,5022 $\pm$ 0,0003			14,7244 $\pm$ 0,0004		
$\varepsilon, \%$	$3 \cdot 10^{-4} \cdot 10^2 / 1,5022 = 0,02$			$4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^2 / 14,7244 = 0,003$		

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

катталикнинг номи ва бирлигини кўрсатувчи сарлавҳага эга бўлиши керак. Вакт, харорат, босим, концентрация ва бошқа катталиклар эрки ўзгарувчилар деб қабул қилинади. Жадвалларни тузаётганда аргумент ва тегишли функцияларнинг қийматлари ошиб бориш ёки камайиш тартибида жойлаштирилади. Жадвални тўлдираётганда қийматлар шундай жойлаштириладики, бунда касрларни ажратувчи вергуллар ҳар бир устунда битта вертикал бўйича туриши керак.

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

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

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

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

H_3PO_4 концент- рацияси, %	0	10	20	30	40	50	60
Зичлик, кг/м^3	998,2	1053,2	1113,4	1180,5	1254,0	1335,0	1426,0

Рақамларни яхлитлашда куйидаги қоидаларга риоя қилиш керак:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

тенглама ёрдамида ҳисобланади.

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

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

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

Графиклар тузиш

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

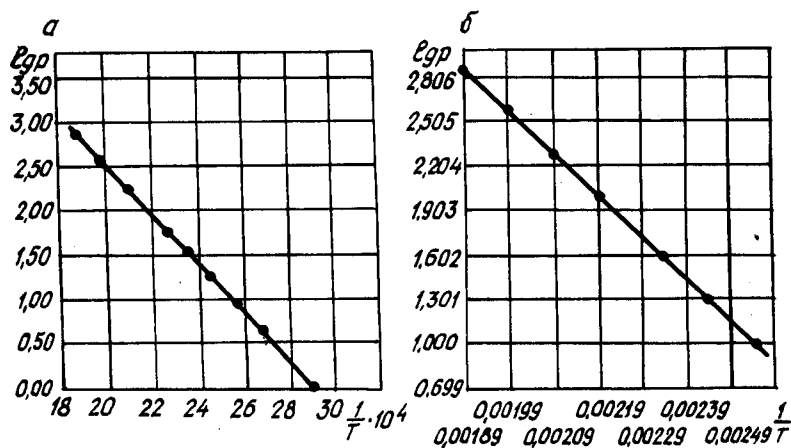
Графикларни тузишда қуйидаги қоидаларга амал қилинади:

* Справочник химика. 2-е изд. Л., Химия, 1966, Т. I, с. 113

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

Масштабни танлаш

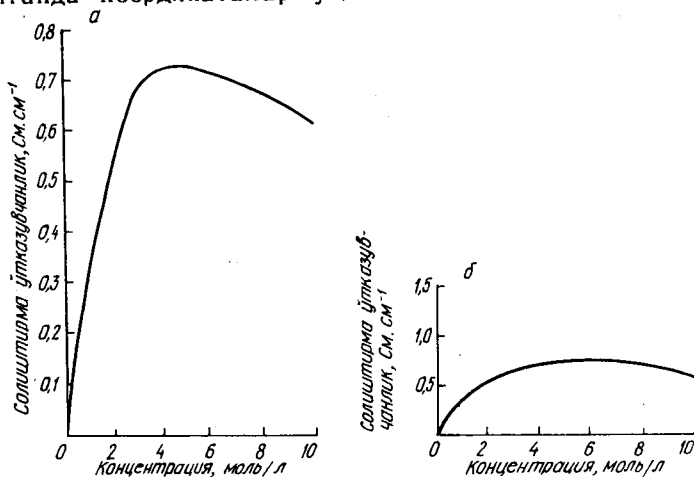
1. Масштаб графикдаги исталган нуқта координаталарининг тез ва осон аниқланишини таъминлайдиган қилиб танланиши керак. Агар миллиметр қоғозида иккита асосий чизиклар оралиғи ўнга тенг қисмга ажратилган бўлса, масштаб оралиғини 1,2 ёки 5 бирликка тенг ёки бу кийматларни $10^{\pm n}$ га (n — бутун сон)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



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

Координата тўридаги ҳамма чизиклар ёзилиши шарт эмас; кўпинча графикнинг ўқилиши қулай бўлиши учун чизиклар битта ёки бир нечта оралатиб ёзилади. Лекин белгиларнинг қайси системаси ёзиш қабул қилинишидан қатъи назар, унга графикда тўлиқ амал қилинган бўлиши керак. Иложи борица координата ўқларида ёзилган сонлар маълумотларни аниқ акс эттириши ёки эгри чизикни тўғри ўқишга имкон бериши лозим (I. 2, а- расм). Графикдан фойдаланиш қулай бўлиши мақсадида ҳар икки координаталар ўкига уларда қайд этилаётган катталикларнинг номи ва ўлчов бирлиги ёзилиши зарур (I. 3, III. 5- расмлар ва бошқалар).

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



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

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

III. Агар график $y=f(x)$ боғланишни ифодаловчи коэффициентни аниқлаш учун ёки олинган боғланишни экстраполяция қилиш учун бағишланган бўлса, унда шундай функционал боғланиш танлаб олиндики, бунда чизикларнинг эгрилиги камайиши керак (одатда логарифмик, қаср даражали ва ҳоказо, I. 2, а XIV. 3-расмлар ва бошқалар).

IV. Эгри чизик абсциссалар ўқиға нисбатан 45° остида жойлашишини таъминлайдиган масштаб танланиши керак.

Функция учун тавсифли ўзгаришларни алоҳида ажратиб кўрсатиш талаб қилинса (экстремал нуқталарнинг, бурилиш нуқталарининг мавжудлиги ва бошқалар), функциянинг масштаби нисбатан оширилади ва аргументнинг масштаби камайтирилади (I. 3, а ва б-расмлар; биринчи ҳолда солиштира электр ўтказувчанликнинг максимуми аниқ ифодаланган).

Нуқталар орқали эгри чизик ўтказиш

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

текис ўтказилиши керак. Лекин узлуксизликнинг бузилиши натижасида сакрашлар ҳам кузатилиши мумкин (III. 2-расмга қаранг).

II. Эгри чизик иложи борица нукталарга яқинроқ жойдан ўтиши керак. Лекин нукталарнинг ҳаммаси устидан, айниқса, четдаги нукталардан ўтиши шарт эмас (четки нукталарнинг аниқлиги қолганларникидан кам бўлади), чунки улар асбоб аниқлиги қўлланилаётган усул чегарасига тўғри келади. Эгри чизикнинг ҳар икки томонидаги нукталар сони деярли бир хил бўлиши керак.

III. Агар назарияга кўра $f(y) = \varphi(x)$ боғланиш чизикли бўлса, тўғри чизикни ўтказиш учун шаффоф чизгичдан фойдаланиш қулайдир. Бунда тўғри чизикни шундай жойлаштириш керакки, унда ётмаган нукталарнинг ярми унинг бир тарафида, қолган ярми эса иккинчи тарафида қолиши керак.

IV. Эгри чизикни иложи борица ингичка қилиб ўтказиш керак.

Агар $y = f(x)$ боғланишни ифодаловчи эгри чизик эмпирик ва яримэмпирик тенгламалар константаларини аниқлашга, график равишда дифференциаллаш ва интеграллашга мўлжалланган бўлса, уни жуда аниқ ўтказишга ҳаракат қилиш керак. Бундай ҳолларда энг кичик квадратлар усулини қўллаш мақсадга мувофиқдир: эгри чизик (ёки тўғри чизик) шундай ўтказилиши керакки, бунда нукталардан эгри чизиккача бўлган масофалар квадратларининг йиғиндиси минимал бўлсин. Бу ҳол тажрибада олинган нукталар тарқоқлиги нормал тақсимланиш қонунига бўйсунади деган фаразга жавоб беради.

Тажриба натижаларини эмпирик тенгламалар орқали ифодалаш

y функциянинг x аргументга боғлиқлигини ифодаловчи тенгламаларни тузишда, одатда, энг кичик квадратлар усули ишлатилади. y ни x аргументнинг берилган қийматларига жавоб берувчи қандайдир катталиқнинг тажрибада олинган қийматлари деб қабул қиламиз ва

$$y = a + bx \quad (I. 4)$$

кўринишидаги чизикли боғланишни кўриш билан чекланамиз.

Ушбу тажриба ишларидаги тенгламаларнинг кўпи, функционал боғланишлар тўғри танланганда, шундай содда кўринишга келтирилиши мумкин.

Энг кичик квадратлар усулининг талаб қилишича, n та ўлчанган y катталиқларнинг четланиш квадратларининг йиғиндиси (1.4) тенглама бўйича ҳисобланган катталиқлар четланишлари квадратларининг йиғиндисидан анча кичик бўлиши керак:

$$\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2 = \min.$$

Тенгламани x ва y параметрлари бўйича дифференциаллаб, хусусий ҳосилаларини нолга тенг деб олсак, қуйидаги тенгламаларга эга бўламиз:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (1.5)$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}. \quad (1.6)$$

Йиғиндилар доимо $i=1$ дан n гача жамлаб борилади (n — тажрибалар сони).

(1.5) ва (1.6) тенгламаларда маҳраж бир хил бўлиб, a ва b ни ҳисоблаш учун x_i , x_i^2 , y_i ва $x_i y_i$ қийматлар n нукталари бўйича қўшиб чиқиши керак. Бу қийматларни тажрибада олинган натижалар билан бирга жадвалга йиғиш мақсадга мувофиқдир (ҳисобланган мисолга қаранг).

Ҳисоб кўп вақт ва меҳнат талаб қилади, шунинг учун зарур бўлганда ЭХМ лар қўлланилади. Бундан ташқари, ҳисоблаш ва текширишни осонлаштириш учун махсус усуллар ҳам ишлаб чиқилган. Улар ҳақидаги маълумотлар махсус қўлланмаларда келтирилган. Қуйида келтириладиган мисол учун микрокалькуляторнинг ўзи етарлидир.

Энг кичик квадратлар усулини қўллашга мисол тариқасида Қлаузиус — Клапейрон тенгламасидаги $\lg p = A - B/T$ (IV боб) сув буғи учун A ва B доимийларни ҳисоблашни келтирамиз (1.8- жадвал).

Бундан:

$$\begin{aligned} a &= \frac{84,2059 \cdot 10^{-6} \cdot 45,2747 - 28,9931 \cdot 10^{-3} \cdot 130,9434 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 84,2059 \cdot 10^{-6} - 28,9931^2 \cdot 10^{-6}} = \\ &= \frac{3812,3969 - 3796,4550}{842,0590 - 840,5998} = \frac{15,9418}{1,4592} = 10,9250. \\ b &= \frac{10 \cdot 130,9434 \cdot 10^{-3} - 28,9931 \cdot 10^{-3} \cdot 45,2747}{1,4592 \cdot 10^{-6}} = \\ &= \frac{1309,434 - 1312,6539}{1,4592} \cdot 10^3 = \frac{3,2199}{1,4592} \cdot 10,3 = 2206,62. \end{aligned}$$

1.8-жадыл. Клаузиус-Клайперон тенгласыдагы А ва В доимийларни ҳисоблашда энг кичик квадратлар усулини қўлланиш

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Тенгламалар жамланганда иккита тенгламадан иборат система ҳосил бўлади:

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

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

Мисол тарикасида яна Клаузиус — Клапейрон тенгламасидан сув буғи учун A ва B доимийларнинг ҳисобини келтирамыз, бу ерда ҳам аввал олинган натижаларни ишлатамыз; $k = 10/2 = 5$:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

МУВОЗАНАТДАГИ СИСТЕМАЛАР

ТЕРМОДИНАМИКА ВА ТЕРМОКИМЕ

II боб. ТЕРМОДИНАМИКА АСОСЛАРИ

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

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

II. 1. ТУШУНЧАЛАР ВА ТАЪРИФЛАР

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

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

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

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

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

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

ҳолатдан охиргисига ўтиши қандай ҳолатда содир бўлишидан катъи назар исталган параметрнинг ўзгарувчанлиги шундайлигича қолади. Ҳолат параметрлари ўзаро боғланган. Улар орасидаги боғланиш ҳолат тенгламаси орқали ифодаланади. Термодинамикада идеал газнинг ҳолат (Менделеев — Клапейрон) тенгламаси кенг қўлланилади:

$$pV = nRT, \quad (II.1)$$

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

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

II. 2. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИРИНЧИ ҚОНУНИ

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

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

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (II.2)$$

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

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

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

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

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

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

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

боғланиш маълум бўлган тақдирдагина ечиш мумкин. Демак, (11.2) тенгламанинг ўнг ҳамда чап томонидаги қийматлар жараённинг боришига боғлиқ, яъни иссиқлик ва иш жараённинг функцияларидир. Ҳолат ва жараён функцияларини фарқлаш мақсадида элементар иссиқлик ва иш (11.2) тенгламада δ ҳарфи билан белгиланган.

Иссиқлик эффектлари

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

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

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

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

$$Q_p = \Delta H.$$

* Газнинг изотермик кенгайиш иши:

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

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

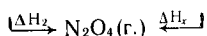
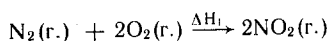
Ички энергиянинг камайиши ҳисобига (ёки анталяпиянинг) иссиқлик ажралиб чиқиши ва иссиқлик ютилиши ички энергиянинг ортиши билан содир бўлганлиги учун экзотермик реакцияларда $\Delta U < 0$ ёки $\Delta H < 0$, эндотермик реакцияларда эса $\Delta U > 0$ ёки $\Delta H > 0$ бўлади. Бундан кейин ΔU ва ΔH катталиклари иссиқлик эффектлари деб аталади. Иссиқлик эффекти — ўзгармас босимда олиб борилган (ΔH) жараён иссиқлиги (шу шарт биланки, ташқи босимга қарши бажарилган иш фақат ягона иш бўлсин), ёки ўзгармас ҳажмдаги жараённинг иссиқлиги (ΔU) дир. Кўп ҳолларда кимёвий жараёнлар ўзгармас босимда олиб борилади, шунинг учун ҳам биз бундан кейин фақат изобар иссиқлик эффектлари ΔH ҳақида сўз юритамиз.

Гесс қонуни

1936 йилда рус кимёгари Г. И. Гесс термодинамиканинг биринчи қонунидан келиб чиқиб, иссиқликлар йиғиндиларининг доимийлиги қонунини очди. Термодинамиканинг биринчи қонуни тўлиқ таърифланмасдан туриб очилган бу қонун барча термохимёвий ҳисоблашларнинг асосини ташкил қилади. Мазкур қонунда иссиқлик эффектлари (ΔU ва ΔH) нинг реакциялардаги оралик босқичларга боғлиқ бўлмаслигини, улар системанинг бошланғич ва охири ҳолатлари билангина аниқланишини ҳисобга олиш керак.

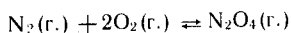
Бошланғич ва охири моддалар ҳамда уларнинг ҳолатлари бир хил бўлган реакциялар танланса, уларда изланаётган иссиқлик эффектидан бошқа иссиқлик эффектлари ҳам маълум бўлса, номаълум ва тўғридан-тўғри ўлчаниши мумкин бўлмаган реакцияларнинг иссиқлик эффектларини ҳисоблаб топиш мумкин.

Масалан, қуйидаги реакцияларни кўриб чиқайлик:

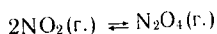
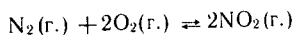


Бу ерда бошланғич моддалар — N_2 (г.) ва O_2 (г.), охири модда (реакция маҳсулоти) — N_2O_4 (г.).

Реакция тўғридан-тўғри ΔH_2 иссиқлик эффекти билан бориши мумкин



ёки икки босқич ΔH_1 ва ΔH_3 иссиқлик эффектлари билан бориши мумкин:



Гесс қонуни асосида

$$\begin{aligned} \Delta H_1 + \Delta H_x &= \Delta H_2, (a) \\ \text{бундан} \quad \Delta H_x &= \Delta H_2 - \Delta H_1. (б) \end{aligned}$$

Бу ҳолда ΔH_1 ва ΔH_2 оддий моддалардан кимёвий бирикмаларнинг ҳосил бўлиши иссиқлик эффектларидир. Бунда 1 моль бирикмага ҳисобланган иссиқлик эффекти *ҳосил бўлиш иссиқлиги* деган махсус ном олган. Шунинг учун $\Delta H_1 = 2\Delta H_{\text{NO}_2}$ ва $\Delta H_2 = \Delta H_{\text{N}_2\text{O}_4}$ (бу ерда ΔH_{NO_2} ва $\Delta H_{\text{N}_2\text{O}_4}$ лар NO_2 ва N_2O_4 ларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари). (б) тенгламага кўра $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ реакциянинг иссиқлик эффекти 1 моль охириги модданинг (N_2O_4) ҳосил бўлиш иссиқлиги билан 2 моль бошланғич модданинг (2NO_2) ҳосил бўлиш иссиқликлари орасидаги фарқга тенгдир.

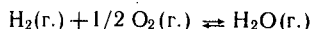
Бу ҳолат ҳамма реакциялар учун қўлланилиши мумкин ва умумий ҳолда қуйидагича таърифланади:

Ҳар қандай реакциянинг иссиқлик эффекти бошланғич ва охириги моддалар ҳосил бўлиш иссиқликларининг йиғиндилари орасидаги фарқни тегишли стехиометрик коэффициентларга (ν_i) кўпайтирилганига тенг бўлади:

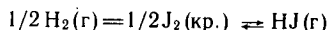
$$\Delta H_{\text{реакция}} = \sum \nu_i \Delta H_{i, \text{охириги}} - \sum \nu_i \Delta H_{i, \text{бошл.}} \quad (11.6)$$

Реакцияларнинг иссиқлик эффектлари одатда ана шу усул бўйича ҳисобланади. Ишни осонлаштириш ва тезлаштириш мақсадида ҳар хил бирикмаларнинг стандарт ҳолатлардаги, яъни 1 атм босимда ($1,013 \cdot 10^5$ Па) ҳосил бўлиш иссиқликларини тутувчи термодинамик жадваллар тузилган. Бу жадвалларда оддий моддаларнинг 25°C ($298,15\text{K}$) даги ҳосил бўлиш (1 атм босимда 25°C да барқарор бўлган ҳолатлар) иссиқликлари келтирилган. Ҳосил бўлиш иссиқликлари $\Delta H_{f, 298}^0$ каби белгиланади. Юқоридаги индекс стандарт ҳолатни билдиради, бунда f — ҳосил бўлиш индекси (formation); 298 — ҳарорат, К.

Масалан, H_2O (г.) учун келтирилган $\Delta H_{f, 298}^0 = -241,84 \text{ кЖ/моль}$ киймат



реакциянинг иссиқлик эффектидир, $\Delta H_{f, 298}^0 = 25,94 \text{ кЖ/мольга}$ тенг бўлган HJ (г) учун келтирилган киймат эса



реакциясининг иссиқлик эффектига тенгдир, чунки айни шароитларда водород ва кислород газ ҳолатида, йод эса кристалл ҳолатда бўлади.

Табийки, мана шундай қилиб танланган стандарт ҳолатда оддий моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари нолга тенг бўлади: ($\text{J}_2(\text{кр.}) \rightleftharpoons \text{J}_2(\text{кр.})$ реакциясини унун $\Delta H_{f, 298}^0 = 0$, лекин $\text{J}_2(\text{кр.}) \rightleftharpoons \text{J}_2(\text{г.})$ реакцияси учун $\Delta H_{f, 298}^0 = 62,24 \text{ кЖ/моль}$).

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

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\nu_i \Delta H_{f,i,298}^0)_{\text{охирги}} - \sum (\nu_i \Delta H_{f,i,298}^0)_{\text{бошл.}} \quad (\text{II.6a})$$

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

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

$$C_p = dH/dT$$

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

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

Дифференциал белгини қавсдан ташқарига чиқариб,

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

ни келтириб чиқарамиз.

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

Шундай қилиб,

$$d(\Delta H)/dT = \Delta C_p \quad (\text{Кирхгоф қонуни}) \quad (\text{II.7})$$

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

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

тенгламани оламир.

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

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT \quad (\text{II.8})$$

Ўзгармас ҳажмда борувчи реакциялар учун иссиқлик эффектининг ҳароратга боғлиқлиги

$$\Delta U_T = \Delta U_{298} + \int_{298}^T \Delta C_v dT \quad (\text{II.9})$$

тенглама билан ифодаланади.

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

II. 3. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОНУНИ

Термодинамиканинги иккинчи қонунида жараёнларнинг йўналиши ва содир бўлиши чегаралари ҳақидаги масалалар кўриб чиқилади. У ҳам худди термодинамиканинги биринчи қонуни каби, фақат тажриба орқали тасдиқланган.

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

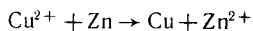
Қайтар ва қайтмас жараёнлар

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

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

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

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



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

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

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

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

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

Изобар жараёнда:

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

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

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

Иш, иссиқлик ва энтропия

Термодинамиканинг II қонунида таъкидланишича, қайтар

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

Жараёнинг тўлиқ иссиқлиги билан унинг изобар-изотермик жараёндаги ишга ўтиши мумкин бўлган қисми орасидаги боғланиш

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

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

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

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

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

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

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

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

Газларнинг кимёвий потенциали, активлиги ва активлик коэффициенти

Хар қандай модданинг Гиббс энергияси босим ва ҳароратга қуйидагича боғланган:

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

$T = \text{const}$ да

$$dG = Vdp \quad (\text{II.13})$$

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

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

тенгламани оламир.

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

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

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

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

деб ёзиш мумкин, бу ерда p — ўлчов бирлиги бўлмаган босим.

(II.14a) тенгламани мольлар сони бўйича $T = \text{const}$ ва $p = \text{const}$ ларда дифференциаллаб, қуйидаги:

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

тенгламани оламир.

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

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

Газ аралашмаси компонентининг кимёвий потенциали

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

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

ва бунга мос равишда

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

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

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

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

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

тенгламани оламир.

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

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

$$f = \gamma p, \quad (\text{II.18})$$

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

(II.14) тенгламадаги босим ўрнига учувчанликни киритиб,

$$G = G^0 + nRT \ln(f/f^0) \quad (\text{II.14б})$$

тенгламани оламиз.

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

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

$$G = G^0 + nRT \ln f \quad (\text{II.14в})$$

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

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (\text{II.17а})$$

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

Эритма компонентининг кимёвий потенциали, активлиги ва активлик коэффиценти

(II.17) тенгламани суюқлик билан ёки ҳар қандай концентрациядаги эритма билан, шу жумладан, тўйинган кристаллар билан мувозанатда турган тўйинган буғга ҳам татбиқ қилиш мумкин. Бундай мувозанатларда буғнинг кимёвий потенциали суюқликнинг кимёвий потенциалига тенг (II.4 бўлимга қаранг).

Буғ билан мувозанатда турган яқка i суюқ моддада

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

(сатр остидаги «0» индекс тоза моддани кўрсатади).

Бу ерда $p_{i,0}$ ҳароратга боғлиқ бўлади.

Айнан шу модданинг ўзи учун эритмада:

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

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

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

Бундан модданинг тўйинган ёки тўйинмаган эритмадаги кимёвий потенциали

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

га тенглиги келиб чиқади.

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

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

Бундай эритмалар идеал эритмалар дейилади ва концентрацияларнинг ҳамма соҳасида Рауль қонунига бўйсинади: эритма истаган компоненти буғининг босими шу компонент тоза ҳолдаги буғи босимини унинг эритмадаги* X_i моляр улуши кўпайтмасига тенг:

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

(II.22) ни (II.21) га қўйиб,

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

тенгламани оламиз ёки юқоридаги индексларини тушириб ёзсак:

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

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

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

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

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

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

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

Компонентнинг a_i активлиги $\gamma_i X_i$ кўпайтма билан ифодаланади.

γ_i *активлик коэффиценти* деб аталади. У реал эритма компоненти хулқининг идеал эритма компоненти хулқидан қанчалик четланишини кўрсатади. Активлик коэффиценти эритмадаги шу компонентнинг моляр концентрациясига боғлиқ бўлади.

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

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

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

Бир-бирида чекланмаган равишда эрувчи суякликлардан ташқил топган эритманинг исталган компонентининг *стандарт ҳолати сифатида алоҳида суяқ модданинг айнан шу ҳароратдаги ҳолати қабул қилинган*.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ёки

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Унда эритмадаги электродитнинг кимёвий потенциаллари

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

тенглама орқали ифодаланади, бу тенгламада:

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

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

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

(чунки $m_+ = v_+ m$ ва $m_- = v_- m$).

Бу тенгламаларда v_+ ва v_- — электродитдан ажраладиган катион ва анионлар сони: $v = v_+ + v_-$.

Ҳозирги вақтда электродит эритмаларида активлик коэффициентларини қуйидагича белгилаш қабул қилинган:

Концентрация ифодаси	c	m	X
Активлик коэффициенти	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}$	$f_{\pm}$

Бунда $f_{\pm}$ ни, одатда, *рационал*, $\gamma_{\pm}$ ва $\gamma_{\pm}$ ларни эса *тажрибавий* активлик коэффициентлари дейилади ($\gamma_{\pm}$ — моляль, $\gamma_{\pm}$ — моляр).

Маълумотномаларда эритмаларнинг ҳар хил концентрацияла-

ридаги ўртача ион активлик коэффициентлари келтирилади.

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

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

Реакциянинг изотерма тенгламаси

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

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

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

Тугалланган ўзгаришлар учун

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

деб ёзиш мумкин.

Масалан,



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

Шундай қилиб,

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

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

Реакция катнашчиларининг кимёвий потенциаллари ўрнига уларнинг (II. 17а) ёки (II.26) тенгламалардаги қийматларни қўйиб,

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

ёки

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

тенгламани оламиз, бу ерда

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

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

$\Delta G_{p,T} = 0$ деб қабул қилиб,

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

Қуйидаги белгилашларни

$$a_{C, \text{мув}}^C a_{D, \text{мув}}^D / a_{A, \text{мув}}^A a_{B, \text{мув}}^B = K \quad (\text{II.37})$$

киритиб

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a \quad (\text{II.38})$$

ни оламиз.

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

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

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

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \quad (\text{II.39})$$

ни оламиз.

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

Гиббс — Гельмгольц ва изобара тенгламалари

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

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

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

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

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

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

ёки

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

бундан (II.10) тенглама асосида:

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

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

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

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

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

бу ерда K_p — парциал босимларда ифодаланган мувозанат константаси.

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

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

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

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

келиб чиқади, бу ерда $A = \text{const}$; $B = \Delta H^0/2,3 R = \Delta H^0/19,15$ ($R = 8,314 \text{ Ж/моль} \cdot \text{K}$).

(II.42a) тенгламани T_1 даги $K_{p,1}$ дан T_2 даги $K_{p,2}$ гача ораликда интегралласак куйидаги

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

ифода келиб чиқади.

(II.44) тенглама куйидагиларни ҳисоблашга имкон беради:

иккита ўзаро якин бўлган ҳароратларда мувозанат константаси аниқ бўлган реакциянинг иссиқлик эффекти;

агар бошқа бирор ҳароратдаги мувозанат константаси маълум бўлса, берилган ҳароратдаги мувозанат константаси ва реакциянинг иссиқлик эффекти.

(II.37) — (II.39), (II.42), (II.44) тенгламалар ҳар турли кимёвий мувозанатларга, хусусан, электролит эритмалардаги мувозанатлар учун қўлланилиши мумкин (молекулалар ва ионлар ўртасида ҳам).

II.4. ГИББСНИНГ ФАЗАЛАР ҚОИДАСИ

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

Ҳақиқий мувозанат ҳолатида бўлган берк системага термодинамиканинг 2-қонуни махсули бўлган *Гиббснинг фазалар қоида*си қўллаш мумкин.

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

Куйидаги таърифни киритамиз.

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

Биттадан кўп фазага эга бўлган система *гетероген* деб аталади.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Умумий ҳолда:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ушбу тенглама Гиббснинг фазалар қондасининг тенгламасидир.

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

ларнинг сони бир хил камаяди ва улар ўртасидаги фарк ўзгармайди.

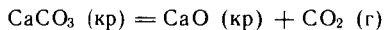
Энди фазалар коидасининг тенгламасини энг содда мувозанатларга қўллайлик.

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

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

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

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



реакцияси бориши мумкин.

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

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

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

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



мувозанат ташкил топади.

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

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

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

III боб. КАЛОРИМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

Калориметрик ўлчашларнинг асосида Гесс ва Кирхгоф қонунлари ётади.

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

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

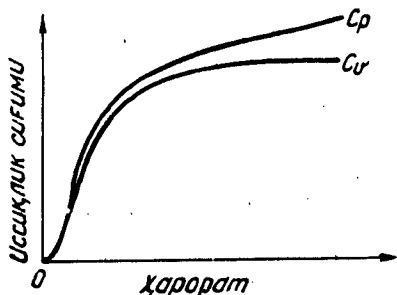
III. 1. ИССИҚЛИК СИҒИМИ

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

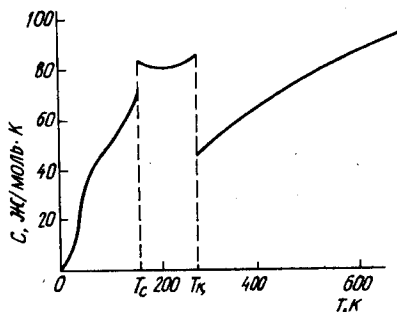
иссиқлик сифимларига ажратилади. Чин ва ўртача иссиқлик сифимлари фаркланади. Чин иссиқлик сифими ҳароратнинг чексиз кичик ўзгаришига $C = \delta Q/dT$, ўртача иссиқлик сифими — ҳароратнинг охириги ўзгаришига $\bar{C} = Q/\Delta T$ мос келади.

Иситиш шароитларига боғлиқ равишда куйидаги иссиқлик сифимлари фаркланади:

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



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



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

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

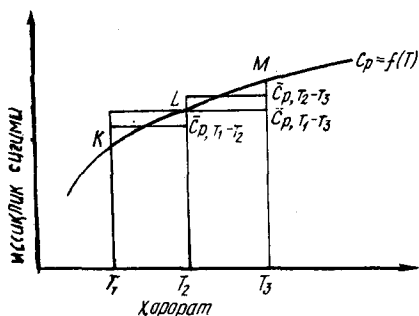
Суюклик ва кристалларда ҳона ҳароратига яқин ҳароратларда C_p ва C_v орасидаги фарқ тажриба хатоси чегарасида ётади, юқори ҳароратларда ($> 1000\text{ K}$) 5—10% га етади. 1 моль идеал газ учун $C_p - C_v = R$.

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

Чин моляр (ёки солиштирма) иссиқлик сифимининг ҳароратга боғлиқлиги, одатда, $C = f(T)$ даражали каторлар билан ифодаланади. Улардан турли ҳароратлар оралигидаги ўртача иссиқлик

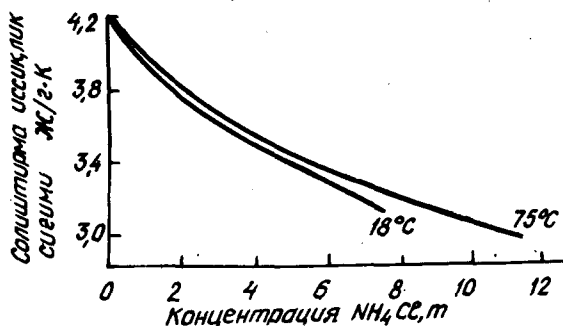
сифимларини $\bar{C}_p = 1/(T_2 - T_1) \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$ тенглама бўйича

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



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

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



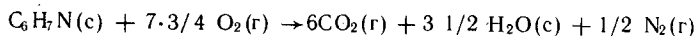
III. 4-расм. NH_4Cl эритмаси солиштирма иссиқлик сиғимининг концентрация ва ҳароратга боғлиқлиги.

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

III. 2. ИССИҚЛИК ЭФФЕКТЛАРИ

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

Стандарт ёниш иссиқлиги $\Delta H^0_{\text{ёниш}, 298-25^\circ\text{C}}$ да кислотадан иштирокида 1 моль модданинг ёниши натижасида чиқариладиган иссиқлик (кўпинча органик модда). Бу шароитлардаги ёниш маҳсулотлари CO_2 (г), H_2O (с), SO_2 (г), N_2 (г) водородгалогенлар ва бошқалардир. Масалан, анилиннинг ёниш иссиқлигига



реакция энтальпиясининг ўзгариши тўғри келади.

Ёниш иссиқликларини жуда катта аниқлик билан ($\pm 0,01\%$) калориметрик бомбаларда ўлчанади.

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

Мисоллар.

1. Газсимон метаннинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқлаш.

Метаннинг ёниш реакцияси: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{с})$.

Гесс қонунига биноан:

$$\Delta H_{\text{ёниш}}^0 = \Delta H_{f, \text{CO}_2}^0 + 2\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}(\text{с})}^0 - 2\Delta H_{f, \text{O}_2}^0 - \Delta H_{f, \text{CH}_4}^0.$$

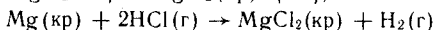
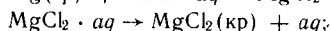
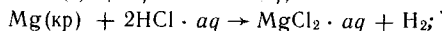
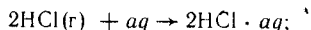
Бундан:

$$\Delta H_{f, \text{CH}_4}^0 = \Delta H_{f, \text{CO}_2}^0 + 2\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}(\text{с})}^0 - \Delta H_{\text{ёниш}}^0.$$

CO_2 ва $\text{H}_2\text{O}(\text{с})$ ларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги — тажрибада аниқланиши мумкин бўлган углерод ва водородларнинг ёниш иссиқлигидир.

II. MgCl_2 (кр.) нинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқлаш.

Қуйидаги реакцияларни ёзамиз:



ΔH_1 — $2\text{HCl}(\text{г})$ нинг сувда эриш энтальпияси;

ΔH_2 — Mg нинг HCl нинг сувдаги эритмасида эриш энтальпияси;

ΔH_3 — MgCl_2 нинг эритмадан кристалланиб чиқиш энтальпияси, унинг ишораси MgCl_2 (кр.) нинг сувда эриш иссиқлигига тесқаридир.

ΔH_4 — магний кристалларининг газсимон водород хлорид билан таъсирланиш энтальпияси.

Реакцияларнинг ва уларга мос келувчи иссиқлик эффектларининг йиғиндиси

$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ни беради.

Гесс қонуни бўйича:

$$\Delta H_4 = \Delta H_{f, \text{MgCl}_2}^0 + \Delta H_{f, \text{H}_2}^0 - \Delta H_{f, \text{Mg}}^0 - 2\Delta H_{f, \text{HCl}}^0.$$

Бундан:

$$\Delta H_{f, \text{MgCl}_2}^0 = \Delta H_4 + 2\Delta H_{f, \text{HCl}}^0.$$

HCl нинг ҳосил бўлиш иссиқлигини махсус калориметрик қурилмада (бомбада) аниқланади ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$). Оддий моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари нолга тенг.

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

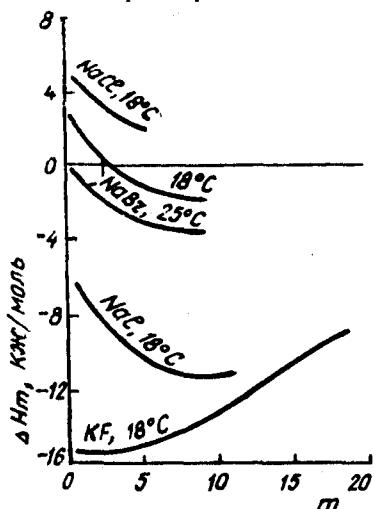
Интеграл эриш иссиқлиги ΔH_m деб 1 моль модда m концентрацияли эритма ҳосил қилувчи эритувчи массасида эритилаётганида чиқадиган (ютилаётган) иссиқликка айтилади. Эритилаётган модданинг ва эритувчининг табиатига боғлиқ равишда унинг қиймати 1 моль эритилган модда учун ўнлаб киложоуларга етиши мумкин.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

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

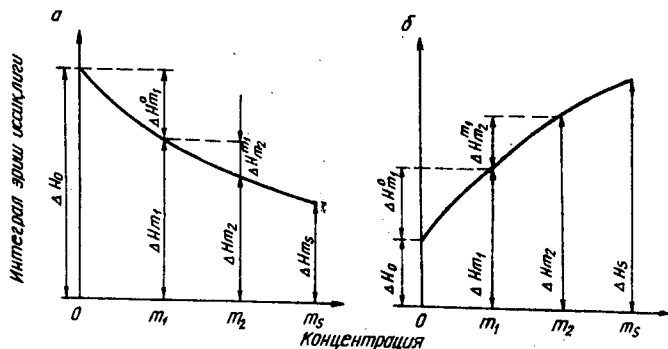
Интеграл эриш иссиқлиги ҳосил бўлган эритма концентрациясига боғлиқ. $\Delta H_m = f(m)$ боғланишларнинг хиллари турличадир (III. 5-расм). Концентрация m ортиши билан (сувда) эриш экзотермиклигининг ортиши ҳам (NaCl, NaBr, NaJ), камайиши ҳам (KF) содир бўлади, айрим ҳолларда эса, иссиқлик эффектининг ишораси ҳам ўзгаради (NaBr да 291 К ва $m = 3,1$ бўлганда эриш иссиқлиги нолга тенг).

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

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



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



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

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

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

га тенг бўлади, бу ерда g_1 ва g_2 — тоза эритувчида ва m_1 концентрацияли эритмада эритилган модданинг оғирликлари.

Чегаравий концентрацияли тегишли эритмаларга эритувчининг қўшилиши ҳам иссиқлик эффекти билан боради, чунки бунда зарралараро таъсирлар ўзгаради.

Куйида суюлтириш иссиқликларининг бир-биридан фарқи келтирилган:

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

Суюлтириш иссиқликлари билан эриш иссиқликлари орасидаги муносабатлар

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

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

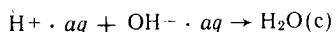
тенгламалар орқали ифодаланади.

III.6-расмда юқорида айтилган иссиқлик эффектлари орасидаги муносабатнинг чизмаси кўрсатилган.

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

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

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



HCl ва NaOH лар ўртасида суюлтирилган сувли эритмаларда боровчи реакцияни $\text{Na}^+ \cdot aq + \text{OH}^- \cdot aq + \text{H}^+ \cdot aq + \text{Cl}^- \cdot aq \rightarrow \text{Na}^+ \cdot aq + \text{Cl}^- \cdot aq + \text{H}_2\text{O}(c)$ кўринишда ёзиш мумкин.

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

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

*Сувли эритмада водород иони, яъни протон гидроксонийнинг гидратланган ионлари $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot aq$ кўринишда ёки бошқа комплекслар кўринишда бўлади. Протоннинг сув эритмасидаги аниқ ҳолати маълум эмас.

иссиқлиги қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

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

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

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

III.3. КАЛОРИМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

Калориметрлар ва уларнинг қўлланилиши

Иссиқлик эффектлари калориметрлар (ёки калориметрик системалар) ёрдамида ўлчанади. Калориметрик система бу устки қобиғга эга бўлган реактордир. Калориметрик системаларда қуйидаги икки хил ҳолат фаркланади: қобиғ реактор билан ташқи муҳит орасида иссиқлик алмашинини ҳолатининг олдини олади (ташқи муҳитдан ажратилган система) ёки иссиқлик алмашинини ҳисобга олиш жараёнини осонлаштиради (ёпиқ система).

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

Калориметрлар, одатда, ўзгармас ва ўзгарувчан ҳароратли бўлади. Ўзгармас ҳароратли калориметр қобиғида суюқланувчан қаттиқ жисмлар («муз» калориметрлари деб ҳам аталади) ёки буғланувчан суюқлик сақланади. Тажриба давомида бундай калориметрда ҳарорат ўзгармас қолади, чунки системага берилган ҳамма иссиқлик модданинг агрегат ҳолатини ўзгартиришга сарфланади. Иссиқлик эффекти ҳақида суюқланган ёки буғланган модда миқдорига қараб фикр юритилади.

Ўзгарувчан ҳароратли калориметрларда ўлчовлар асосан икки хил усулда олиб борилиши мумкин:

адиабатик усул — тажриба давомида устки қобиқнинг ҳарорати шундай ўзгартирилиши керакки, бунда у исталган дақиқада

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

диатермик усул — реактор изотермик устки қобик билан иссиқлик алмашади (реактор — ёпик система); устки қобикда нисбатан катта солиштирма иссиқлик сифимига эга бўлган катта миқдордаги сув бўлади ва шу сабабли ҳарорат ўзгармас бўлиб туради; иссиқлик алмашиниши махсус усуллар ёрдамида ҳисобга олинади.

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

Калориметрик системанинг иссиқлик сифимини ўлчаш

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

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

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

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

Симоб билан шиша бир-бирига яқин ҳажмий солиштирма иссиқлик сифимларига эга бўлганлиги учун ($1,966$ ва $1,883 \text{ Ж/см}^3 \cdot \text{К}$), термометрнинг иссиқлик сифими унинг калориметрик суюқликка тушаётган ҳажмини ўртача иссиқлик сифими $1,925 \text{ Ж/см}^3 \cdot \text{К}$ га кўпайтириш билан ҳисобланади. Термометрнинг суюқликка тушириётган ҳажми ўлчов цилиндрида топилади. Термометрнинг иссиқлик сифимини аниқлаётгандаги нисбий хатолик бир неча фoизни ташкил қилади, лекин унинг C_k га қўшган ҳиссаси оз бўлади. Материалларнинг солиштирма иссиқлик сифимлари 1-иловада берилган.

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

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

Тажрибани тайёрлаш

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

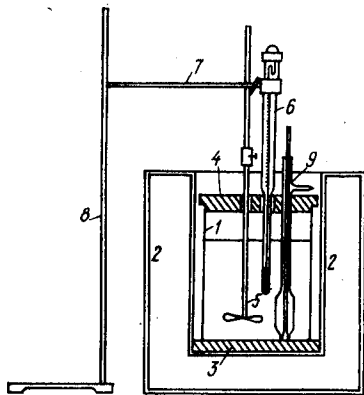
2. Худди шу аниқлик билан реактордаги суюқликни ёки эритма ва реакторга киритилаётган таъсирлашувчи моддалар идишлари билан бирга тортилади.

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

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

5. Калориметрик суюқлик ва қобик учун талаб қилинган ҳароратлар ўрнатилади (қобик ҳарорати калориметрик суюқликнинг ҳароратидан экзотермик жараёнларда $+2^{\circ}\text{C}$ ва эндотермик жараёнларда -2°C дан кўп фарк қилмаслиги керак).

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



III. 7- расм. Изотермик устки қаватли калориметр:

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

*Таржимонлардан: метастатик — статик (ўзгармас) ҳолатга яқин бўлиш ва берилган шароитларда бир ҳолатда узок мавжуд бўла олиш.

**Яримўтказгич қаршиликлар бўлиб, ҳароратни ўлчашга ва бир текис ушлаб туришга мўлжалланган.

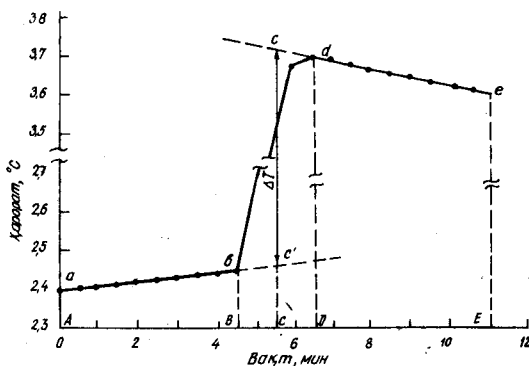
килингач мотор қисқа вақтга уланади, сўнгра яна текшириб кўрилади.

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

Тажрибани ўтказиш ва ҳароратнинг ўзгаришини аниқлаш

Тажриба давомида жараён иссиқлиги ва муҳитнинг устки қобик билан иссиқлик алмашиниши, шунингдек, аралаштириш даврида исиши ҳисобига калориметрик системанинг ҳарорати ўзгариб туради. Шундай қилиб, ҳарорат ўзгаришининг ўлчанган $\Delta T_{\text{ўлчаш}}$ қиймати ўрганилаётган жараённинг ҳақиқий ΔT қийматидан фарқ қилади.

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



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

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

Ҳарорат ўзгаришининг вақтга боғлиқлиги чизмаси-

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

Бошланғич давр ҳарорати ўзгармас бўлиб қолганда ва $\pm 0,050 - 0,040$ °C/мин дан ошмаганда бошланади (акс ҳолда реактор билан устки қобиклар ҳароратларидаги фарқ ўзгартирилиши керак). Ҳарорат бир хил бўлиб турганида 10 марта ўлчаш ўтказилади. 11-ўлчаш билан реакция бошлаб юборилади (масалан, суюқликлар аралаштирилади) ёки иситгич ток манбаига уланади. Буларни амалга ошираётганда ҳароратни қайд этиш вақти ўтказиб юборилиши мумкин. Ўтказилган вақт белгилаб

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

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

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

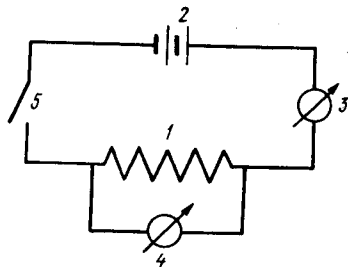
d нуктада охириги давр бошланиб, ҳарорат тўғри чизик бўйича камая бошлайди. Асосий даврнинг биринчи ярмида тўғри чизикнинг ётиқлиги дастлабки даврнинг иссиқлик узатилиши қонунига, иккинчи ярмида эса охириги давр қонунига жавоб беради, деб ҳисобланади. Шунинг учун *ab* ва *de* тўғри чизиклар *c* ва *c'*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

III. 4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Суюқликнинг иссиқлик сифимини ўлчаш

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

Ток манбаи сифатида қаттагина сифимга эга бўлган аккумулятор батареяси ёки муаллақ қучланишли ток тўғрилагич (выпрямитель) хизмат қилади. Қиздиргичдаги қучла-



III. 9-расм. Системанинг иссиқлик сифимини ўлчаш учун мўлжалланган электр схемаси:

1 - иситгич; 2 - ўзгармас ток манбаи; 3 — амперметр; 4 — вольтметр; 5 - қалит.

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

Жоуль — Ленц қонуни бўйича системага берилган иссиқлик $\Delta H = IUt$ га тенг, бу ерда t — киздириш вакти (200—300 с). Барча ўлчашларда қиздириш вақти бир хил бўлиши керак. Тажрибадан мақсад калориметрнинг сув сонини ва ўрганилаётган суюқликнинг иссиқлик сиғимини топиш. Калориметрнинг суюқлик бўлмаган ҳолдаги барча қисмларининг иссиқлик сиғимига сув сони — C_c дейилади.

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

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

Калориметрик системанинг сув билан биргаликдаги иссиқлик сиғимини

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

аниқлаб,

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

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

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

$$C_{k.c.y.u.k.} = \Delta H_{c.y.u.k.} / \Delta T_{c.y.u.k.} = I_{c.y.u.k.} U_{c.y.u.k.} t_{c.y.u.k.} / \Delta T_{c.y.u.k.} \quad (\text{III.8})$$

$$c_{p.c.y.u.k.} = (C_{k.c.y.u.k.} - C_c) / g_{c.y.u.k.} \quad (\text{III.9})$$

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

Реакторнинг аввалги тажрибада ўлчанган ҳароратидан бош-лаб ҳар бир аниқлаш 2—3 марта такрорланади. Солиштирма иссиқлик сифимининг қийматини $Ж/г \cdot К$ да ифодаланади.

Тузнинг сувда эриш интеграл иссиқлигини ўлчаш

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

Интеграл эриш иссиқлиги

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

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

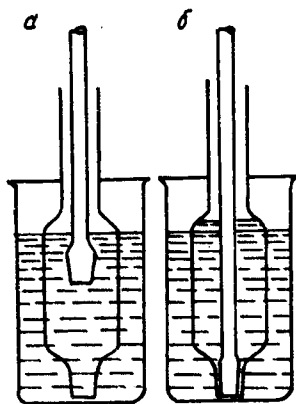
Агар тузнинг иккинчи ва ундан кейинги тортилган миқдорини тоза сувга эмас, балки эритмага солинса, (III.10) тенглама ёрдамида ҳисобланган эриш иссиқлиги оралик эриш иссиқлиги бўлади (53-бет). Оралик эриш иссиқлигидан (III.1) тенглама ёрдамида интеграл эриш иссиқлиги ҳисобланади. ΔH_m иссиқлики 2—3 ўлчашлардан олинган натижаларнинг ўртача миқдори сифатида аниқланади ва $Ж/\text{моль}$ ларда ифодаланади.

Кристаллогидратларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини ўлчаш

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

Нейтраллаш иссиқлигини ўлчаш

Кислотанинг ишқор билан нейтраллаш солиштирма (1 г кисло-та эритмаси учун) ва моляр (1 моль кислота учун) иссиқликлари аниқланади.



III. 10- расм. Пипеткани кислота билан тўлдириш:

a — пипетка очик; *b* — пипетка тўлдирилган.

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

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

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

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

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

Солиштирма нейтралланиш иссиқлигини

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

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

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

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

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

$$\Delta H = \frac{\Delta H_k - \Delta H_{\text{суюлт.}}}{\nu c_{HA}} \quad (\text{III.13})$$

бу ерда ν ва c_{HA} — кислота ҳажми ва моляр концентрацияси.

Хлорид кислота нейтралланаётганда унинг зичлиги сувникидан 10 % гача юқори бўлади, суюлтириш иссиқлиги $\Delta H_{\text{суюлт.}}$ эса ΔH_k нинг 4—10 % ини ташкил қилади, шунинг учун (III.13) ифодани тахминан

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

кўринишда ёзиш мумкин.

Бундай соддалаштириш натижасида келиб чиққан хато 6 % дан ошмайди.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

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

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

тенглама ёрдамида баҳоланади, бу ерда $(\Delta T)'$ — термометр кўрсатишлари ҳисобининг аниқлиги.

Сув ва эритмани тортишдаги хатолик нисбатан кам бўлгани учун, уни ҳисобга олмасдан ва калориметрга солинган сувнинг иссиқлик сифимини ишончли деб ҳисоблаб, суюқликнинг солиштирма иссиқлик сифимини ўлчашдаги максимал хатоликни қуйидаги

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

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

Интеграл эриш иссиқлиги ёки нейтралланиш иссиқлигини ўлчашдаги хатолик:

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{\Delta C_{\text{к. суюк.}}}{C_{\text{к. суюк.}}} + \frac{2(\Delta T)'}{\Delta T} + \frac{2\Delta g}{g},$$

бу ерда g — туз ёки кислота массаси.

Техник тарозида тортилганда $\pm 0,02$ г, Бекман термометри бўйича бевосита ҳисоблар қилинганда эса $\pm 0,003^\circ\text{C}$ хатоликка йўл қўйилади. ΔT ни аниқлашда чизмалардан фойдаланиш бу аниқликни пасайтиради, шўнинг учун ҳисобларда $\pm 0,005^\circ\text{C}$ қийматни олиш керак. Ўлчанилаётган модданинг миқдори кам бўлиб, ҳароратнинг ўзгариши $0,5^\circ\text{C}$ дан ошмаган энг ноқулай ҳолда бу қийматдан келиб чиққан хатолик $2 (\Delta T)'/\Delta T = 2 \cdot 0,005/0,5 = 0,02$, яъни 2 % бўлади. Бу шароитларда ΔT ва g ни ўлчаётганда ΔH га киритилаётган максимал хатолик $\sim 3\%$ ни ташкил қилади.

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

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

Топириқлар

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

Ҳисобот намунаси

1. Ҳарорат, ... °C.
2. Ўлчаш натижалари. Жадвал

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

3. Калориметрик системанинг иссиқлик сиғимини ҳисоблаш*;

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

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

III. 5. МАШҚЛАР

1. Калориметрга туширилган иситгич оркали 5 мин давомида 1 А куч ва 4 В кучланишга эга бўлган ток ўтказилган. Калориметрик системанинг ҳарорати 0,5°C га ошган. Калориметрик системанинг умумий иссиқлик сиғими қандай?

Ж а в о б: $C_k = 2400 Ж/К$.

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

Ж а в о б: $\Delta H_{\text{т}} = 15,09 кЖ/моль$.

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

Ж а в о б: $\Delta h = -256 Ж/г$; $\Delta H = -55952 Ж/моль$.

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

* Суюқликнинг иссиқлик сиғимини ўлчаш учун.

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

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

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

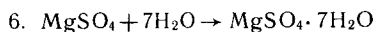
Ж а в о б: $\Delta T=1,155^\circ$; $\Delta H_m=17520$ Ж/моль.

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

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

Эритманинг солиштирма иссиқлик сифимини топинг.

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



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

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

БИР ВА ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР

IV боб. ТҮЙИНГАН БУҒ БОСИМИ

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

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

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

Ҳарорат билан суюқликнинг тўйинган буғ босими ўртасидаги муносабатини келтириб чиқарамиз.

(II.17) тенглама асосида тўйинган буғнинг кимёвий потенциали

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

га тенг.

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

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

Унда:

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

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

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

бундан:

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

(II.41) тенглама асосида

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

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

Конденсатланиш иссиқлигини, мутлак киймати бўйича унга тенг бўлган, лекин карама-карши ишорали моляр *буғланиш иссиқлиги* $\Delta H_{\text{буғл}}$ билан ўзгартириб

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

ни оламир.

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

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

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

(IV.1a) ёки (IV.1б) тенгламалар тўйинган буғ босимининг ҳароратга боғлиқлигини ифодалайди. Суюқликнинг қайнашида (ёки каттик жисми буғ ҳолатига ўтишида) тўйинган буғ босими ташки босимга тенг бўлади: шунинг учун шу тенгламаларнинг ўзи қайнаш (хайдаш) ҳароратининг ташки босимга боғлиқлигини ифодалайди.

(IV.1a) ва (IV.1б) тенгламалар

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

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

мувозанатларига тегишли.

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

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

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

ва

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

кўринишига эга бўлади.

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

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

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

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

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

Битта модда учун айти бир ҳароратдаги ҳайдаш иссиқлиги буғланиш ва суюкланиш иссиқликлари йиғиндисига тенг:

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

Буғланиш ва ҳайдаш иссиқликлари ҳароратга боғлиқ: ҳарорат ортиши билан уларнинг иккаласи ҳам камаяди. Критик ҳароратда иссиқлик $\Delta H_{\text{буғл}} = 0$. Лекин критик ҳароратдан кескин фаркланувчи ҳароратларда $\Delta H_{\text{буғл}}$ нинг ҳароратга қараб ўзгариши унча катта эмас. Жуда катта бўлмаган ҳароратлар оралиғида $\Delta H_{\text{буғл}}$ ва $\Delta H_{\text{хайдаш}}$ ларни ўзгармас деб ҳисобласа бўлади.

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

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

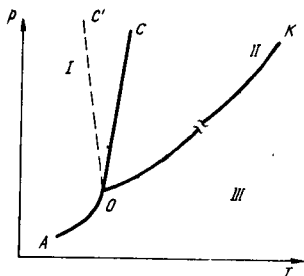
тенгламани келтириб чиқарамиз.

Унга кўпинча

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

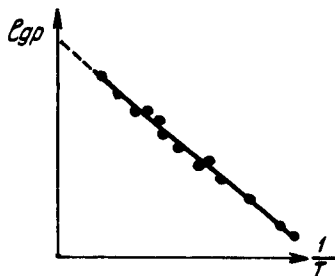
кўриниш берилади, бу ерда $A = \text{const}/2,303$; $B = \Delta H_{\text{буғл}}/2,303R = \Delta H_{\text{буғл}}/19,15$; $R = 8,314 \text{ Ж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

(IV.1a) (IV.1б) ва (IV.2) тенгламалар билан ифодаланувчи муносабатлар IV.1-расмда келтирилган.



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

I — кристалл; II — суюқ; III — буғ соҳалари. AO — ҳайдаш; OK — буғланиш; OC (OC') — суюкланиш эгриси. O — учламчи; K — критик нуқталар.



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

OK эгриси суюкланиш ҳароратидан бошланади ва критик ҳароратда (шунга мос равишда критик босимда) тугайди.

У буғланиш эгриси деб аталади ва буғ (III) билан суюк (II) соҳаларни бир-биридан ажратиб туради. Суюкланиш ҳароратидан паст ҳароратлар томонга давом этувчи ОА эгриси ОК га нисбатан тезроқ камаяди. Бу эгри кристалл ҳолат (I) ва буғ (III) соҳаларини чегаралаб туради. Бундай чизик *ҳайдаш эгриси* деб аталади.

Суюкланиш эгриси ОС кристалл (I) ва суюк (II) соҳаларни чегаралайди ва (в) мувозанатни ифодалайди (в) мувозанат пайтида $V_2 > V_1$ (одатда) ва $V_2 < V_1$ (айрим моддаларда, масалан, сувда, висмутда) бўлиши мумкин. Агар $V_2 > V_1$ бўлса, ОС эгрининг кўрсатишича, босим ортиши билан суюкланиш ҳарорати кўтарилади. ОС' эгрисининг кўрсатишича, $V_2 < V_1$ бўлганда, босим ортиши билан суюкланиш ҳарорати пасаяди, (г) мувозанатлар ҳам худди шундай муносабатларни ифодалайди.

Эгриларнинг ҳар бири модданинг икки ҳолати орасидаги мувозанатларга, О нукта эса уч ҳолатидаги мувозанатга жавоб беради (Гиббснинг фазалар қондасига қаранг).

Ҳайдаш эгрисининг тенгламаси буғланиш эгриси тенгламасидан А ва В коэффициентларининг қийматлари билан фаркланади. Буғланиш эгрилари учун одатда $A \approx 10$ ва $B \approx 2000$ (p ни мм симоб устунида ифодаланганда). IV.2-расмдаги тўғри чизикнинг қиялик бурчаги тангенс В катталикини беради. А ва В коэффициентларни тўғри чизикда ётувчи икки нуктадан аналитик равишда ёки энг кичик квадратлар усули ёрдамида (20- бет) ҳисоблаш мумкин.

А ва В коэффициентлар аслида ўзгармас эмас, чунки (IV.1a) тенгламани интеграллаганда $\Delta H_{\text{буғл}} \approx \text{const}$ деб қабул қилинган эди.

(IV.1a) тенгламани T_1 даги p_1 дан T_2 даги p_2 гача $\Delta H_{\text{буғл}} = \text{const}$ шарти билан интегралласак

$$\Delta H_{\text{буғл}} = 19,15 T_1 T_2 \lg(p_2/p_1) / (T_2 - T_1) \quad (\text{IV.4})$$

ни оламиз.

(IV. 4) тенглама ёрдамида ҳисобланган $\Delta H_{\text{буғл}}$ нинг қиймати танланган ҳароратлар оралиғига боғлиқ бўлиб, бу оралик қанчалик кичик бўлса, шунчалик ҳақиқийсига яқин бўлади. Аммо бундай ҳисоблаш учун қайнаш ҳарорати ва буғ босимини жуда аниқ ўлчаш талаб қилинади ($\Delta H_{\text{буғл}}$ ни аниқлашдаги хатолик ҳақида 74- бетга қаранг).

$\Delta H_{\text{буғл}}$ ни нисбатан кенг ҳароратлар оралиғида (30—50°C) ҳисоблаш учун $\lg p = \varphi(1/T)$ тўғри чизикка аниқроқ жойлашган нукталарни танлаб олиш тавсия қилинади.

Турли суюқликларнинг тўйинган буғ босимлари хона ҳароратида бир неча тартибга фарқ қилиши мумкин.

Буғ босимини ўлчаш усуллари ишлаб чиқилган ва улар ўрганилаётган модданинг учувчанлигига боғлиқ бўлади. Қам учувчан моддалар учун кўпинча *бирга олиб ўтиш усулидан* фойдаланилади: суюқликнинг сирти устидан қуруқ газ, масалан ҳаво секин ўтказилади, бу жараёнда у буғлар билан тўйинади. Газ

бирга олиб ўтган буғлар турли усуллар билан йиғилади (масалан, сув буғларини кальций хлорид билан), ўтказилган газ ҳажми ва массаси бўйича Менделеев — Клапейрон тенгламасидан буғ босими ҳисобланади.

Учувчан моддалар учун *статик усул* қўлланилади, бунда бегона газлар ва буғлар йўқотилган берк фазода суюқлик устидаги буғ босими манометр ёрдамида ўлчанади.

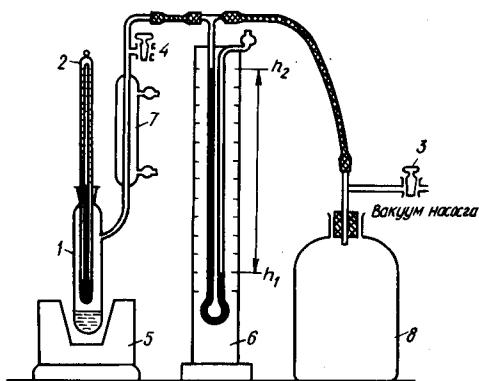
Ўртача учувчанликка эга бўлган моддаларга қайнаш ҳароратида тўйинган буғ босими ташқи босимга тенг эканлигига асосланувчи *динамик усул* қўлланилади. p ва T орасидаги боғланишни олиш учун турли ташқи босимларда суюқлик қайнагунча қиздирилади ва қайнаш ҳароратлари аниқланади. Бу ҳолда босим мустақил ўзгарувчи бўлиб, қайнаш ҳарорати эса унинг функцияси бўлади. Берилган босимга мос ҳароратни ўрнатиш тажриба олиб борувчига боғлиқ эмас.

Жуда кийин буғланувчан моддалар учун ўта сезгир ёки ионланувчи манометрлар қўлланилади ёки буғ босими модданинг бўшлиқда буғланиш тезлиги бўйича ҳисобланади [буғ босими 10^{-3} Па ($\sim 10^{-5}$ мм симоб устуни) ва ундан кичик бўлганда].

IV.2. ИШЛАРНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Буғ босимини ўлчаш

Қайнатгич(1)га (IV.3-расм) най орқали текширилаётган суюқлик қуйилади, бунда унинг баландлиги идиш диаметрига тенглашиши керак, сўнгра шлифланган термометр (2) жойлаштирилади. Термометрнинг симобли қисми устига пахта ўраш ёки дока боғлаб туриб, учини суюқликка тушириб қўйиш фойдадан ҳоли эмас. Бундай қобик қайнаш жараёнини айнан термометрнинг симобли қисми сиртида содир бўлишига хизмат қилади. Бу суюқлиқнинг ўта қизиб кетиши натижасида ҳароратни нотўғри ўлчашнинг олдини олади. Бунинг ўрнига қайнатгич(1)ичига шиша капилляр киргизиш мумкин. Мойли насос ёрдамида системада бўшлиқ ҳосил қилинади, бунинг учун уч найли жўмрак (3) очилади, бунда жўмрак (4) ёпиқ бўлади. (IV.3-расмда кўрсатилмаган) насос вакуум йўлига уланади, насос ишга солинади ва жўмрак (3) очилади, бунда жўмрак (4) ёпиқ бўлади.



IV. 3- расм. Тўйинган буғ босимини ўлчайдиган мослама:

1 — қайнатгич; 2 — термометр; 3 — система хавосини сўриш учун мўлжалланган жўмрак; 4 — хавони киргизиш учун мўлжалланган капиллярли жўмрак; 5 — иситкич; 6 — манометр; 7 — совуткич; 8 — қўшимча ҳажм.

Системанинг ҳавоси суюкликнинг хона ҳароратида қайнайди-ган босимига қараганда 20—30 мм га кўпроқ симоб устунида сўриб олинади (масалан, сув учун 18—20°C да 35—45 мм *симоб устуни* да). Бундан камроқ босимларда суюклик иситилмасиданоқ қайнаб кетади ва ҳароратни ўлчаш мумкин бўлмай қолади. Жўмрак (3) беркитилади, насос ишга солинади ва шу заҳоти вакуум йўлидаги жўмрак ҳаво билан туташтирилади. Агар *шу иш қилинмаса, атмосфера босими остида насосдаги мой вакуум йўлини тўлдиради*. Системанинг герметиклиги текширилади. Агар 10—15 минут давомида босим 1—2 мм *симоб устуни* дан ортмаса, система герметик ҳисобланади. Иситгич (5) ток манбаига уланади ва қайнатгични (1) кўтариш ёки тушириш билан керакли иситиш тезлиги ўрнатилади ($u \sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ атрофида бўлиши керак). Термометр (2) да симобнинг кўтарилиши тўхтагач (бу суюкликнинг қайнаганини кўрсатади) манометр (6) нинг h_1 ва h_2 ҳамда термометр (2) нинг кўрсатишлари ёзиб олинади. Сўнгра эҳтиётлик билан асбобни атмосфера билан уловчи жўмрак (4) очилади ва босим 10—15 мм *симоб устуни* га ўзгаргунга қадар ҳаво юборилади. Бунда термометрдаги симоб устуни кўтарилади ва янги босимдаги қайнаш ҳароратида тўхтайти. Шундай усулда 15—20 та ўлчаш ўтказиб, асбобдаги босим секин-аста атмосфера босимига яқинлаштирилади.

Сув (7) ёки ҳаво совутгич буғларнинг конденсатланишига хизмат қилади. Идиш (8) қўшимча ҳажм бўлиб, жўмрак (4) системага бир текис ҳаво киритилишини таъминлайди.

Системадаги манометр очик бўлади ва ундаги симоб сатҳлари-нинг фарқи атмосфера босимининг асбоб ичидаги босимдан қанчалик юқори эканлигини кўрсатиб туради. Шунинг учун қайнаш кузатилаётган босим барометр $P_{\text{атм}}$ билан манометр (6) босими орасидаги фаркга тенг бўлади:

$$p = P_{\text{атм}} - (h_2 - h_1).$$

Ишнинг аниқлиги, асосан, суюкликнинг қайнаш ҳолатига боғлиқ: қайнаш секин бўлиши керак, суюкликнинг сачраб кетишига йўл қўймаслик керак (сачраш, кўпинча, системада босим юқори бўлганида, шунингдек, қовушок ва юқори ҳароратда қайновчи суюкликларда кузатилади). Сачраш кузатилганда суюкликка янги капилляр тушириш фойдалидир. Ўлчовлар термометрда $0,5^\circ$, манометр ва барометрларда 0,5 мм *симоб устуни* да аниқлик билан олиб борилади.

Суюкликнинг буғланиш иссиқлигини аниқлаш

Суюкликнинг буғланиш иссиқлигини аниқлаш *қайнаб турган* суюкликка берилган иссиқлик микдорини ўлчашга ва олинган конденсатни тортишга асосланган. Иситгич орқали берилган иссиқлик суюкликнинг буғланишига ва нурланишига сарфланади:

$$IUt = g\Delta h + X,$$

бу ерда I — ток кучи, A ; U — кучланиш, B ; t — вақт, s ; g — йиғилган конденсатнинг оғирлиги, g ; Δh — солиштирма буғланиш иссиқлиги, $Ж/г$; X — тарқалган иссиқлик, $Ж$.

Ньютон қонунига кўра, иссиқликнинг тарқалиш сиртига ва ҳароратлар фарқига пропорционал бўлган йўқотилган иссиқликни тенгламадан чиқариб юбориш учун, кучланишни ва унга мос равишда ток кучини ўзгартирган ҳолда, тажриба 2 марта такрорланади. Қайнаётган суюқлик ва атроф муҳитнинг иссиқлик тарқалиш сирти ва ҳароратлар фарқи иккала тажрибада ҳам ўзгармаганлиги учун, иссиқликнинг йўқотилишини ҳам бир хил деса бўлади ва тенгламаларни бирга ечганда:

$$J_1 U_1 = g_1 \Delta h + X \quad (1\text{-тажриба})$$

$$J_2 U_2 = g_2 \Delta h + X \quad (2\text{-тажриба})$$

Бундан солиштирма буғланиш иссиқлиги ($Ж/g$)

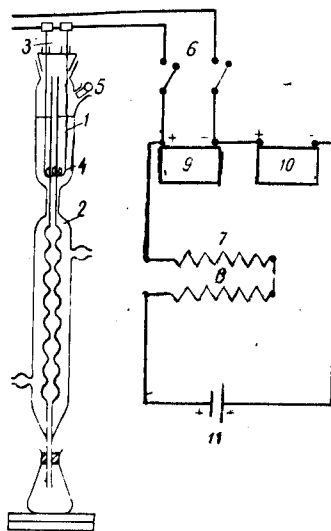
$$\Delta h = (J_2 U_2 - J_1 U_1) / (g_2 - g_1) \quad (IV.5)$$

га тенг.

Моляр буғланиш иссиқлиги $\Delta H = \Delta h M$ $Ж/моль$ (M — модданинг моляр массаси).

Асбоб (IV.4-расм) қайнатгич (1) ва совутгич (2) дан иборат. Шлифли пўкакнинг тешигидан (3) йўғон мис симлари ёрдамида қайнатгичга нихромдан қилинган реостатлар (7 ва 8) орқали ўзгармас ток манбаига уланган қаршилиги ~ 30 Ом бўлган иситгич (4) жойлаштирилган. Қайнатгичнинг юқори қисми деворларида буғнинг конденсатланмаслиги учун иссиқлик сакловчи (кигиз ёки пахта) қобик билан қопланиши керак.

Асбоб найчаси орқали (5) текширилатган суюқликдан (найчага 2—3 см қолгунча) қўйилади ва найча оғзи пўкак билан ёпилади. Қайнатгич иссиқликни сакловчи қобик билан ўралади ва совутгич (2) дан сув ўтказилади. Совутгичнинг пастки қисмига пўкак орқали ҳаво чиқиб кетувчи ариқчаси бўлган конуссимон қолбача уланади. Иситгич ўзгармас ток манбаи (11) га уланади ва калит ёрдамида (6) реостатлар (7 ва 8) ни ишлатиб қўйилган ҳолда ток уланади. Сўнг 1-тажрибадаги кучланишга эришгунга қадар реостатлардаги қаршилик камайтириб борилади. Суюқлик исигунча (10—15 мин) иккита шлифли



IV. 4- расм. Буғланиш иссиқлигини ўлчайдиган мослама:

1 — қайнатгич; 2 — совутгич; 3 — пўкак; 4 — иситгич; 5 — қўшимча оғиз; 6 — калит; 7,8 — реостатлар ёки ЛАТР; 9 — вольтметр; 10 — амперметр; 11 — ўзгармас ток манбаи.

қопқокга эга бўлган конуссимон қолбачалар 0,01 г аникликкача тортилади. Агар қолбачалар кучланиш берилгунга қадар аввалдан тортилган бўлса, қиздиришни тезлаштириш учун кучланишни 6—10 В га ошириш мумкин. Суюклик жадал қайнай бошлаши билан қўпол (7) ва аник (8) реостатлар ёрдамида кучланиш 1-тажрибада берилган қийматгача камайтирилади.

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

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

Ток ўчирилгач, конденсатланган томчилар йиғилган қолбалар 0,01 г аниклик билан тортилади ва конденсатланган суюклик қайнатгига солиниб кейинги тажриба учун сақлаб қўйилади.

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

Бўғланиш иссиқлигини (IV.5) тенглама ёрдамида ҳисобланади.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

1. CCl_4 нинг буг босими натижаларидан олинган бўғланиш иссиқлиги $\Delta H_{\text{бугл.}}$

Нисбий хатолик (IV.4) тенглама логарифмлангандан ва дифференциаллангандан сўнг:

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

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

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

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

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

II. Бевосита ўлчашлардан олинган буғланиш иссиқлиги $\Delta H_{\text{буғл}}$. Нисбий хатолик қуйидаги тенглама бўйича аниқланади:

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

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

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

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

Топшириқлар

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

Ҳисобот намунаси

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

Тажриба тартиби	t (термометр бўйича), °C	T, K	$1/T \cdot 10^3$	h_1	h_2	p	$lg p$

2. Бугланиш иссиқлигини ўлчаш

Тажриба натижалари	1-тажриба	2-тажриба
Шкала бўлинмалари бўйича вольт-метрнинг кўрсатишлари		
Кучланиш U, B		
Шкала бўлинмалари бўйича амперметрнинг кўрсатиши		
Ток кучи I, A		
Қувват $W=UI$, Вт		
Колбанинг конденсат билан биргаликдаги массаси, г		
Бўш колбанинг массаси, г		
Конденсатнинг массаси g , г $\Delta h =$ $\Delta h_{\text{буғл.}}$		

3. Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

IV. 3. МАШҚЛАР

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

Турли моддалар қайнаш ҳароратларининг (°C) босимга боғлиқлиги:

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

V боб. ДИССОЦИЛАНИШ БОСИМИ

V. 1. КАТТИҚ ЖИСМ — ГАЗ СИСТЕМАДАГИ МУВОЗАНАТ

Каттиқ кимёвий бирикмаларни киздириш уларни факат газсимон ёки каттиқ ва газсимон моддаларга парчаланишига олиб келади. Хар қайси хароратда дастлабки моддалар ва реакция махсулотлари орасида термик мувозанат карор топади. Мувозанатнинг термодинамик константаси охирги газсимон махсулотларнинг стехиометрик коэффициентларига тенг бўлган даражадаги активларининг кўпайтмасига эга, чунки алохида ҳолдаги кристалл ва суюқ моддаларнинг активликлари бирга тенгдир (II бобга қаранг). Унча катта бўлмаган босимларда активликни парциал босим билан алмаштириш мумкин. Газларнинг умумий босими хароратга боғлиқ бўлади, уни диссоциация босими дейишади.

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

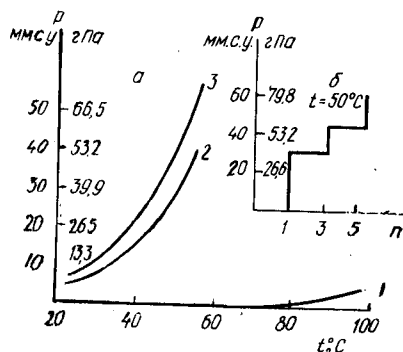
Сис-тем	Реакция	Сон					Мувозанат константаси, K_p
		Мувозанатдаги моддалар сони	Боғловчи тенгламалар сони	Компонентлар сони, k	Фазалар сони, f	Эркинлик даражалари сони, s	
1	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{NH}_3$	3	2	1	2	1	$P_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{NH}_3}$
2	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	3	1	2	3	1	P_{CO_2}
3	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	3	1	2	3	1	$P_{\text{H}_2\text{O}}$
4	$2\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	4	2	2	3	1	$P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2}$
5	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	3	1	2	3	1	$P_{\text{H}_2\text{O}}$
6	$\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_3 + 1/2 \text{O}_2$	3	1	2	3	1	$P_{\text{O}_2}^{1/2}$

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

V. 1-расм. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нинг диссоциланиш босими.

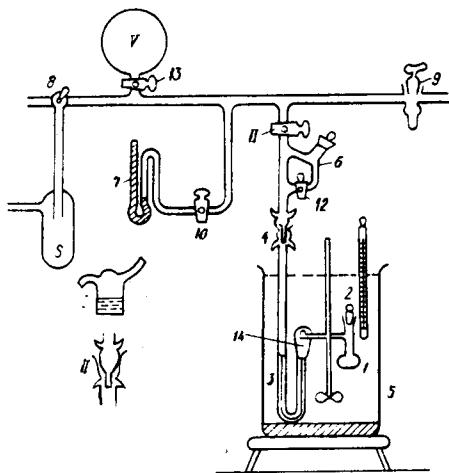
Диссоциланиш босимининг мувозанатнинг турли ҳолатларида хароратдан боғлиқлиги (а);

1 — $\text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Диссоциланиш босимининг кристаллгидратдаги сувнинг модлар сонига n боғлиқлиги (б).



Биринчи системадан ташқари барча системалар икки компонентлидир. Биринчи

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



1 — реактор; 2 — моддани реакторга киритиш учун мўлжалланган шлифли копкок; 3 — нол-асбоб, унинг ўзи беркитувчи (U — симон капилляр най); 4 — реакторни улаш учун шлиф; 5 — термостат; 6 — беркитувчини симоб билан тўлдириш учун чиқарилган шлифли копкоғи бор қисм; 7 — берк манометр; 8 — хавони сўриб олиш ва киргизиш учун мўлжалланган уч йўлли жўмак; 9 — хавони улушлар билан киргизиш учун мўлжалланган жўмак; 10, 11, 12 ва 13 — бўлиб ўтказувчи жўмаклар; 14 — симобни тўтиб олувчи; V — хаво киритилаётганда компенсацияловчи босимни керакли аниқлик билан ўзгаришини таъминловчи 1—2 л ҳажмли идиш; S — насосдаги мой чиқиб кетганда ушлаб қолиш учун мўлжалланган ~ 1л ҳажмли сепаратор; I — симобни сақлаш учун ва чиқарилган қисмини тўлдириш учун идиш; II — 4 — шлифнинг тузилиши.

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

тенглама газсимон моддалар стехиометрик нисбатларда (тўртинчи системада йўналишда ҳар қандай $p_{\text{HCl}}/p_{\text{NH}_3}$ нисбатда мувозанат қарор топади; мувозанат константаси бу нисбатга боғлиқ эмас ва тўғри реакциянинг мувозанат константасининг тескарисига тенг. Диссоциланиш босимларини аниқлашда реакторда барча қаттиқ жисмларнинг аралашмаси бўлиши керак.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллгидратларининг диссоциланиш босимини ўлчаш билан сув буғлари босимларининг эгрлари ҳосил қилинади (V. 1, а-расм).

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

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

тенгламага бўйича диссоциланиш иссиқлигини (Ж/моль) ҳисоблаш мумкин.

Ўлчаш учун статик компенсациялаш усули қўлланилади: диссоциланувчи модда ва газлардан иборат бўлган берк системадаги диссоциланиш босими асбобнинг ўлчовчи қисмида а

мой (сурғич) суриб ёпилади (Б илова); ўлчашлар юкори хароратда олиб борилганда йўл умуман ёпилади.

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

Системада ҳаво қолмагач 7-берк симоб манометрининг устунлари тенглашади. Насос 8-жўмрак ташки муҳит билан уланганидан (Д) кейин ўчирилади.

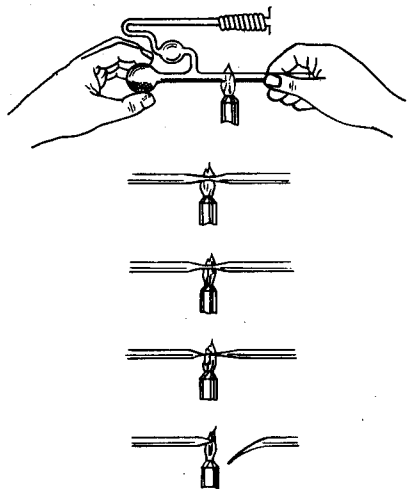
(Агар ҳаво сўриб олинмиши билан насос тўхтатилса, ундаги мой мосламага ўтиб кетади!).

Мослама қисмларининг герметиклигига ишонч ҳосил қилиш учун манометрдаги симоб сатҳи 10 мин давомида қузатилади. Агар симоб сатҳи ўзгармаса, демак мослама ишга тайёр бўлади. Агар мосламага ҳаво ўтса, 8-жўмракдан ҳаво киритилади (Е), жўмраклар ва шлифларга янгитдан мой суртилади. Мой суртилганда сирт тиник бўлиши ва чизикчалар пайдо бўлмаслиги керак. Эски мой бензолга бўктирилган пахта билан артилади ва тоза сиртга (шлифнинг 3/4 баландлигига қадар) янгитдан мой суртилади. Мойда чанг ёки бошқа заррачалар бўлмаслиги керак. Шлифни жойига туширишда унга суртилган мой тиниклашгунча шлиф айлантириб турилади. 4-шлифнинг яхши жойлашмаслиги эҳтимолиги каттарокдир. 11-жўмрак беркитилади. Дьюар идиши туширилади ва термостатни эса ундаги суюқлик сатҳини 2-ўлдан юқорирок қилиб ўрнатилади (пунктир чизик билан кўрсатилган). 4-ни зичлаштиришда ёки симобни 6-дан қуйиб олишда синмаслик мақсадида 3-беркитувчи (затвор) нинг пастки қисми таянч текисликка ўрнатилиши керак. 12-жўмрак оркали 6-дан беркитувчига эҳтиётлик билан симоб ўтказилади (30—50 мм баландликда) ва 12-жўмрак ёпилади. Агар уловчи найчаларнинг деворларида симоб томчилари пайдо бўлса, улар най кўринишида буралган коғоз билан аста-секин тушириб юборилади.

U-симон найнинг ҳар икки томонидаги симоб сатҳи бир хил бўлиши керак (чап томонида ўнгдигисига нисбатан бир оз юқори бўлиши мумкин). Термостатда 25°C харорат ўрнатилади, 11-жўмрак очилади, 9-жўмракдан нол-асбобдаги симоб сатҳлари тенглашгунча ҳаво киритилади (компенсациялангунга қадар), кўрувчи най (дурбин) ёрдамида қузатилади. 10-жўмрак беркитилади ва манометрдаги симоб устунларининг фарқи ва харорати ёзилади, кейин 10-жўмрак очилади ва ноль-асбобдаги симоб сатҳи текширилади.

Термостат харорати 5°C га оширилади, яна нол-асбобдаги симоб сатҳлари тенглаштирилади, 10-жўмрак ёпилади ва харорат билан манометрнинг кўрсатишлари ёзилади ва ҳоказо.

Маълум улушлар билан ҳаво киритувчи 9-жўмрак шундай тузилганки, уни ҳар бураганда пастки қисмининг 2,0—2,5 см³ ҳажми тўлади. Система билан улаганда бу босимни жуда кичик микдорда ортишига олиб келади ва ноль-асбобдаги симоб ҳолатини аниқ бошқариб туришга имкон беради. Зарур бўлса жўмрак бир ҳолатдан (Г) иккинчисига (Д) бир неча бор ўтказилади. Қулайлик учун жўмракка шиша капилляр билан тугалланувчи резина шланг улаб, 9-жўмракка ҳавонинг киришини бармоқ билан бошқариб туриш мумкин.



V. 3-расм. Реактор найини узиш босқичлари.

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

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

Барча ўлчашлар қилиб бўлингач хона ҳароратида 8-жўмрак орқали (I), 10, 11 ва 13-жўмраклар очик ва 9, 12-жўмраклар берк бўлган ҳолда, системага ҳаво киритилади. Ҳаво U-симон най орқали ўта бошлайди, лекин симоб реакторга тушмайди, чунки унинг томчилари 14-тутгичда ушланиб қолади. Системада атмосфера босими ўрнатилгач, симоб тутгичдан U-симон найга оқиб ўтади. Шундан сўнг термостат олиб ташланади ва реактор 4-дан ажратилади. Шлиф бензол шимдирилган пахта билан артилади ва куригилади, шундан сўнг симоб 1-идишга қуйилади. Кейин 2-найчанинг шлифи иссиқ сувда киздирилади ва копкоғи чиқарилади.

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

Реакторга таркибда ~80 % бошланғич ва ~20 % охириги модда тутган 1,0—1,5 г майдаланган тузлар аралашмаси кристаллари солинади. Реакция маҳсулоти тузни ҳисобланган массагача — 0,02—0,03 г (+0,02 эмас!) аниқликда куригиш билан олинади. Шундан сўнг 2-найча қайтадан кавшарланади.

Бунинг учун идишнинг шлифи асбест боғич (шнур) билан ўралади (аланга тегмаслиги учун) ва кавшарланадиган жой горелка алангасига тутилади. Асбобни, чап қўл билан қолбачадан, ўнг қўл билан узилаётган найчанинг учидан ушлаб, алангани найчанинг кавшарланаётган юзасига бир текис тегиши учун узлуксиз айлантириб турилади. Шиша кизаргунча киздирилади, у эгиловчан бўлиб қолади ва найча деворлари шаклини йўқота бошлайди. Найни икки томонга тортмай деворларини тўлиқ ботиши кузатилади. Сўнгга най оловдан чап томонга сурилади ва ботик жойининг ўнг тарафи киздирилади. Мўлжаллаб киздирилаётган жой яхшилаб кизигач, найни ўнгга тортиб узилади, қолган ингичка шиша ипни суюқлантирилади ва най учида кичкина шарча ҳосил қилинади. Кавшарлаш боскичлари 3-расмда тасвирланган.

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

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

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

Иш охирлагач юқорида қайд этилган амаллар бажарилади.

Реакторни очиш учун найчанинг кавшарланган жойи ёнидан уч қирралик эгов ёрдамида катта (2—3 мм) чизик ҳосил қилинади ва шу чизиққа ёнига ўта киздирилган шиша таёкча теккизилади.

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

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Мувозанат константасини аниқлашдаги нисбий хатолик

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

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

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

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

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

энг кичик қиймати:

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

бўлади.

Топшириқлар

1. $p=f(t)$ чизмани тузиш.
2. $\lg K_p = \varphi(1/T)$ чизмани тузиш.
3. $\lg K_p = A - B/T$ тенгламанинг коэффициентларини топиш.
4. Модданинг диссоциланиш иссиқлигини топиш.
5. NaHCO_3 ёки Mg(OH)_2 ларнинг диссоциланиш босимини ўлчаш (5—7 марта). Иккита ҳароратда мувозанат константаларини статистик қайта ишлаш ва диссоциланиш иссиқлигини ҳисоблаш. Олинган натижани термодинамик жадваллар ёрдамида текшириш.

6. Диссоциланишнинг турли боскичлари учун диссоциланиш босими эгриларини тузиш. $p=f(t)$ эгрилардан фойдаланиб, иккита ҳарорат учун $p=f(p_{\text{H}_2\text{O}})$ чизмасини тузиш (V.1, б-расмга қаранг).

Ҳисобот намунаси

1. Диссоциланиш босимининг ҳароратга боғлиқлиги:

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

2. Ўлчашлар хатоликларини баҳолаш.

V.3. МАШҚЛАР

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

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

Ж а в о б: $\Delta H_{1140} = 145,60 \text{ кЖ/моль}$.

2. $p_{\text{CO}_2} = 101,325 \text{ кПа}$ бўлгандаги ҳароратни ҳисобланг (тажрибадаги киймати 898°C).

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

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

4. Худди шу реакциянинг иссиқлигини куйидаги маълумотлар асосида топинг:

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

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

VI боб. КРИОМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

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

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

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

VI. 1. ЭРИТМА УСТИДАГИ ЭРИТУВЧИ БУҒ БОСИМИНИНГ КАМАЙИШИ

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

эритмадаги моляр қисмлар кўринишида ифодаланувчи микдорига пропорционалдир.

Икки компонентли эритмада

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

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

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

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

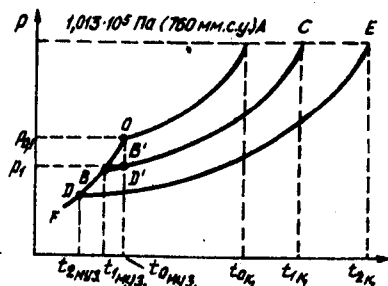
тенгламани X_2 га нисбатан ечиб, қуйидагини оламиз:

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

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

VI. 2. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМА ҚАЙНАШ ҲАРОРАТИНИНГ КЎТАРИЛИШИ

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



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

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

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

VI. 3. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМА МУЗЛАШ ҲАРОРАТИНИНГ ПАСАЙИШИ

Суюклик ва унинг тўйинган буғи орасидаги мувозанатни ифодаловчи ОА эгриси (VI.1-расм) суюкликнинг музлаш нуктасидан бошланади. Музлаш ҳароратидан паст ҳароратда суюклик мавжуд бўлмайди ва буғ каттик фаза билан мувозанатда бўлади. FO эгриси каттик фаза устидаги тўйинган буғ босимининг ҳароратга боғлиқлигини кўрсатади. Бу эгри ҳар доим суюклик — буғ мувозанатини ифодаловчи ОА эгрисига нисбатан тикрок бўлади, чунки ҳайдаш иссиқлиги буғланиш иссиқлигидан каттадир [(IV.1a) ва (IV.1б) тенгламаларини солиштиринг].

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

Суюлтирилган эритма музлатилганида ундан тоза эритувчи* кристаллана бошлайди. Бошқа сўз билан айтганда, музлаш нуктасида эритувчининг эритмадаги ва кристалл ҳолатидаги кимёвий потенциалларигина эмас, балки эритма ва кристалл эритувчи устидаги (муз устидаги сувли эритма) буғ босимлари ҳам тенг бўлиши керак. Тоза эритувчининг музлаш ҳарорати t_0 да эритма устидаги буғ босими p_1 (B' нукта) каттик эритувчи устидаги буғ босими $p_{0,1}$ дан (O нукта) паст бўлади ва каттик фаза билан эритма орасида мувозанат бўлмайди. Юқорикроқ буғ босимига эга бўлган муз бекарор бўлиб, эритмага ўтади, яъни эрийди. Мувозанатга фақат нисбатан пастрок ҳароратдагина эришиш мумкин: BC ва FO эгриларининг кесишган нуктаси (B нукта) да. Эритилган модданинг концентрацияси канча катта бўлса (DE эгри), эритманинг музлаш ҳарорати шунчалик паст бўлади (D нукта).

Эритувчи кристалларининг ажралиши билан эритмада эритилган модданинг концентрацияси ортиб боради; эритманинг музлаш ҳарорати эса пасайиб боради.

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

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

Берилган концентрациядаги эритманинг музлаш ҳарорати сифатида **эритувчининг кристалланиши бошланган ҳарорати** қабул қилинган.

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

$$\Delta T_{\text{муз}} = K_{\text{муз}} m. \quad (\text{VI.2})$$

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

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

Тўза эритувчининг музлаш ҳароратини T_0 ва унинг солиштирма суюкланиш ҳароратини Δh (Ж/г) билган ҳолда музлаш константасини назарий ҳисоблаш мумкин:

$$K_{\text{муз}} = RT_0^2 / 1000 \Delta h, \quad (\text{VI.3})$$

бу ерда $R = 8,314$ Ж/моль·К.

Ушбу боғланишни ҳисоблаш қуйида келтирилган.

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

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

турган кристалл ҳолатидаги эритувчининг кимёвий потенциали учун $\mu_1^{\text{кр}} = \mu_{0,1}^{\text{кр}}$ муносабат мосдир, чунки эритувчи соф модда ҳолида кристаллланади.

Эритувчининг эритмадан кристалланиши ҳароратида унинг эритмадаги ва кристалл ҳолатдаги кимёвий потенциали бир хил бўлади (45-бет), яъни:

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

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

Бундан.

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

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

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

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

Ҳарорат бўйича дифференциаллаб (II бобга қаранг) қуйидагини оламиз:

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

ёки

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

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

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

$$\begin{aligned} \ln \frac{1}{X_1} = -\ln X_1 = -\ln(1 - X_2) &= \int_1^{T_0} \frac{\Delta H_{\text{суюкланиш}}}{RT^2} dT = \\ &= \frac{\Delta H_{\text{суюкланиш}}}{R} \left(-\frac{1}{T_0} + \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_{\text{суюкланиш}} (T_0 - T)}{RT_0 T} \end{aligned}$$

ни келтириб чиқарамиз.

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

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

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

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

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

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

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

эканлигини топамиз.

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

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

тенгламани ҳосил қиламиз.

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

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

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

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

га тенг бўлади.

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

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

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

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

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

Бир хил моддалар диэлектрик сингдирувчанлиги паст бўлган

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

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

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

$$\phi = i/v \quad (\text{VI.9})$$

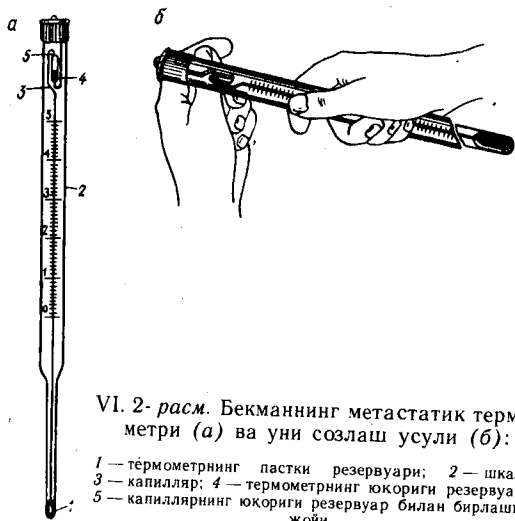
Эритмани суюлтириш билан (суюлтирилган эритмалар соҳасида) осмотик коэффицент бирга интилади.

VI. 4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Бекман термометри

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

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



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

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

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

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

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

Бир неча минутлардан сўнг термометр муздан чиқарилади ва ўнг қўл билан унинг ўрта қисмидан ушлаб турган ҳолда юқориги қисмини чап қўлнинг бош ёки кўрсаткич бармоғига кучсиз қисқа уриш билан (VI.2, б-расм) симоб устуни капилляр (5) билан резервуар (4) уланган еридан узилади. Кейин термометр яна музга туширилади ва симобнинг капиллярдаги мувозанат ҳолати кузатилади. Агар бу гал симоб шкала бўлиmlаридан юқорида бўлса, термометр муздан чиқарилади, пастки резервуар бир оз қўл билан қиздирилади, ва 5- нуктада йиғилиб қолган симоб томчиларини 4- резервуарга, юқорида айтилган усул бўйича, тушириб юборилади. Бу амаллар баъзан термометр шкаласида симобнинг керакли ҳолатига эришиш мақсадида бир неча марта қайтарилиши ҳам мумкин.

Термометрни созлашнинг ҳар қандай эритувчи билан ишлашга имкон берувчи бошқа бир усулини ҳам тавсия қилиш мумкин. Капиллярдаги симобни юқоридаги ёрдамчи резервуар билан олдиндан туташтириб, термометрни танланган эритувчининг музлаш ҳароратидан 2—3 градус юқори бўлган муҳитга туширилади ва бир неча минутдан сўнг ортикча симоб ёрдамчи резервуарга чертиб туширилади. Бу ҳолда эритувчининг музлаш ҳароратида симоб шкаланинг юқориги қисмида тўхтаб қолади, чунки 5- нукта билан шкаланинг юқори бўлими оралиғидаги капиллярнинг узунлиги $\sim 1,5$ градусга тўғри келади.

Бензол билан ишлашда Бекман термометри водопровод сувига жойлаштирилади ва ҳароратни $8-9^{\circ}\text{C}$ гача пасайтириш учун унга муз бўлаклари қўшилади (ҳарорат оддий термометр билан текширилади), сўнгга юқори резервуардаги ортикча симоб силкитиб узилади. Шунда бензолнинг музлаш ҳарорати ($5,5^{\circ}\text{C}$) да симоб шкаланинг юқори қисмида тўхтади.

Термометр муздан чиқарилганда у хона ҳароратигача исийди ва симоб устуни капиллярда ёрдамчи резервуар билан уланган 5- нуктагача кўтарилади. Симоб томчисининг узилиб ёрдамчи резервуарга тушиб кетмаслиги кузатиб турилиши керак, чунки акс ҳолда термометр сози бузилади. Бунга йўл қўймаслик мақсадида термометрни музли сувда сақлаш тавсия қилинади.

Музлаш ҳароратини аниқлаш

Эритувчи ва эритмаларнинг музлаш ҳароратларини аниқлашда криостат қўлланилади, унинг энг содда кўриниши VI.3- расмда келтирилган. Олдиндан қуритилган ва техник тарозиди тортилган ($0,02$ г аниқликда) 100 см^3 ҳажмли пробирка (3) га Бекман термометрининг пастки резервуари тўлик кўмилгунга қадар дистилланган сув (ёки бошқа эритувчи) солинади, бунда Бекман термометри пробирка тубига тегмаслиги керак ($20-25\text{ см}^3$), сўнгга худди шундай аниқликда яна тортилади.

Агар учувчан эритувчи (масалан, бензол) билан ишланадиган бўлса, пробирка тоза эритувчининг музлаш ҳарорати аниқ-

лангандан кейин, эриган моддани киритиш олдидан тортилгани маъкул. Бунда пробиркани пўкак билан беркитиш лозим (бўш пробирка шу пўкак билан бирга тортилиши керак).

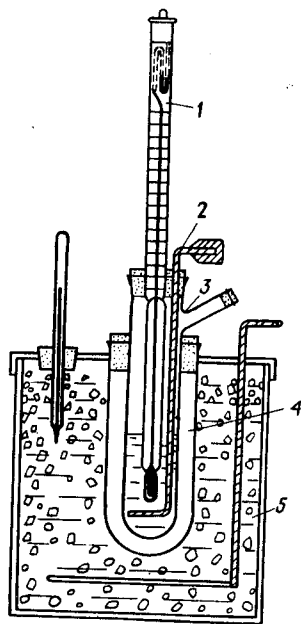
Термометр артилади ва олдиндан совитилган текширилаётган суюкликка олиб ўтилади. Кейин пробирка (3) термометр (1) ва аралаштиргич (2) билан бирга кенгрок пробирка (4) га жойланади ва совитувчи (5) аралашмага қўйилади. VI.3- расмда тасвирланган механик аралаштиргич (2) ўрнига магнит аралаштиргичдан фойдаланса бўлади.

3 ва 4- пробиркалар орасидаги ҳаво қатлами бир текисда совиши учун хизмат қилади. Сувли эритмалар билан ишлаганда совитувчи аралашмаси сифатида майдаланган муз бўлаклари ва ош тузи қўлланади, бензол билан ишлаганда муз ҳамда сув аралашмаси ишлатилади.

Совитувчи аралашма ҳароратини доимий сақлаш учун (ўлчанаётган музлаш ҳароратидан 2—3 градус паст), унга муз ёки туз солиб турилади.

Аралаштиргични ҳаракатга келтириб, капиллярдаги симоб сатҳининг пасайиши кузатиб турилади. Айрим ҳолларда, айниқса, сувли эритмалар билан ишлаганда, совитилаётган суюкликнинг ҳарорати ҳақиқий музлаш ҳароратидан пасайиб кетиши мумкин (ўта совитиш), сўнгра унинг кристалланиши бошланади (совишнинг бориши ҳақида... -бетга ва кейинги бетларга қаранг). Кристалланиш иссиқлиги ажралиб чиқиши натижасида ҳарорат ҳақиқий музлаш ҳароратигача кўтарилади ва бир қанча вақт ўзгармай қолади. Шу температура ёзиб олинади, кейин ташки пробирка (4) дан пробирка (3) чиқарилади ва муз кристалларини эритиш учун қўл билан иситилади, сўнгра музлаш ҳароратини қайта аниқлаш учун пробирка яна совитувчи аралашмага жойлаштирилади. Агар ҳароратлардаги фарқ 0,003 градусдан катта бўлса, тажриба яна қайтарилади.

Эритувчининг музлаш ҳарорати аниқланганидан кейин пробиркага олдиндан тортилган эритиладиган модданинг олдиндан ясалган кулчаси (таблеткаси) киритилади. Эритиладиган модда юқори концентрацияли эритма ҳосил қилмайдиган миқдорда (0,1—0,2 г) олиниши керак. Агар эритиладиган модданинг олдиндан тайёрланган кулчаси бўлмаса, ушбу модда тўғридан-тўғри тортилган идишчасидан солиниши мумкин; идишча



VI. 3- расм. Криостат:

1 — Бекман термометри; 2 — аралаштиргич; 3 — эритувчи пробирка (эритмали); 4 — ташки пробирка; 5 — совитувчи аралашмали идиш.

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

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

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

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

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

Термоэлемент ишлаётганда (иссиқликнинг) паст ҳароратдан (совуқ пайвандланган) нисбатан юқори даражага (иссиқ қалайланган) «ҳайдалади». Иссиқликни термоэлементнинг ёки термобатареянинг иссиқ пайвандланган қисмидан бошқа жойга қўчиришда оқарсув билан совутиладиган иссиқлик алмаштиргичдан (теплообменник) фойдаланилади.

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

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

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

ўрнига ҳажми $\sim 100 \text{ см}^3$ бўлган стаканча олинади ва унга $\sim 50 \text{ см}^3$ эритувчи қуйилади. Тортиш техник тарозида $0,05 \text{ г}$ аниқликгача бажарилади.

Топшириқлар

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

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

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

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

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

III. α киймати унчалик кичик бўлмаган кучсиз электролитларнинг Вант—Гофф коэффиценти i ва диссоциланиш даражаси α —

Ҳисобот намунаси

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

$$i = \Delta T_{\text{муз}} / K_{\text{муз}} m = \Delta T_{\text{муз}} M_2 g_1 / K_{\text{муз}} g_2 1000; \alpha = (i-1)/(v-1)$$

IV. Кучли электролит эритмасидаги осмотик коэффициент

$$\varphi = i/v = \Delta T_{\text{муз}} / K_{\text{муз}} m v.$$

V. Ноэлектролит эриган модданинг моляр концентрацияси —

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

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

$$\text{Ноэлектролит модданинг моляр массаси } M_2 = K_{\text{муз}} \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_{\text{муз}}}$$

тенглама ёрдамида аниқланаётганда нисбий хатолик

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \frac{2\Delta g_2}{g_2} + \frac{2\Delta g_1}{g_1} + \frac{2(\Delta T)'}{\Delta T_{\text{муз}}}$$

га тенг. Бу ерда $(\Delta T)'$ термометр кўрсатишларининг аниқ ҳисоби.

Эриган модданинг миқдори $g_2 \approx 0,3$ г ва эритувчининг миқдори $g_1 \approx 25$ г бўлганда, $\Delta T_{\text{муз}} 0,3^\circ$ (бу эриган модданинг моляр массасига мос келади ~ 75)

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \frac{2 \cdot 0,0002}{0,3} + \frac{2 \cdot 0,02}{25} + \frac{2 \cdot 0,003}{0,3} =$$

$$= 0,0013 + 0,0016 + 0,02 = 0,0229 \text{ (яъни } 2,3 \%).$$

Энг катта хатолик ҳароратни ўлчаш даврида содир этилади. Тортилган модда миқдорини ошириш билан нисбий хатолик камаяди, чунки бунда ҳароратлар фарқи ортади. Лекин, юқорида кўрсатилгандек, (VI.1) — (VI.9) тенгламалар факат суюлтирилган эритмалар учун ҳосил, шунинг учун концентрацияни сезиларли даражада ошириш ($m=0,3$ дан юқори) тавсия қилинмайди.

VI.5. МАШҚЛАР

1. Бекман термометрининг кўрсатишига кўра тоза сувнинг музлашида $\theta_0=4,443^\circ$ га тенг, 25,65 г сув таркибида 0,2835 г эриган модда бўлган эритманинг музлашида эса термометрининг кўрсатиши $\theta_1=4,220^\circ$ га тенг. Сувда эриган ноэлектролит модданинг моляр массасини ҳисобланг.

Сувнинг музлаш константасини ҳисоблашда маълум бўлган музнинг эриш иссиқлиги ($\Delta h=333,3$ Ж/г) ва сувнинг музлаш ҳарорати (273,15 К) қийматларидан фойдаланинг.

Ж а в о б: $M=92,3$.

2. Тоза бензолнинг музлаш ҳарорати $t_0=5,5^\circ\text{C}$ ва 20,0 г бензолда 0,3120 г нафталин C_{10}H_8 тутган эритманинг музлаш ҳарорати $t=4,88^\circ\text{C}$ бўлганда, бензолнинг музлаш константасини аниқланг.

Ж а в о б: $K_{\text{муз}}=5,07$.

3. Шакарқамишнинг сувдаги 5% ли эритмасининг музлаш ҳароратини аниқланг; $K_{\text{муз}}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$.

Ж а в о б: $t = -0,29^\circ\text{C}$.

4. Эритманинг музлаш ҳарорати $-0,5^\circ\text{C}$ га тенг бўлиши учун 100 г H_2O га неча грамм глицерин қўшиш керак?

Ж а в о б: 2,48 г.

5. 23,50 г H_2O да 0,2752 г KCl тутган эритманинг изотоник ва осмотик коэффициентларини аниқланг. Музлаш ҳароратининг пасайиши $\Delta T_{\text{муз}}=0,536^\circ$ га тенг.

Ж а в о б: $i=1,84$; $\varphi=0,92$.

6. Концентрацияси $m=0,1$ бўлган сувли эритмадаги KNO_3 нинг осмотик коэффициентини аниқланг. Музлаш ҳароратининг пасайиши $T_{\text{муз}}=0,336^\circ$ га тенг.

Ж а в о б: $\varphi=0,905$.

7. 100 г H_2O да 0,945 г CH_2ClCOOH тутган эритмадаги хлорисирка кислотасининг диссоциланиш даражасини аниқланг. Музлаш ҳароратининг пасайиши $\Delta T_{\text{муз}}=0,206^\circ$ га тенг.

Ж а в о б: $\alpha=0,11$.

8. Музлаш ҳароратининг пасайиши $\Delta T_{\text{муз}}=0,279^\circ$ бўлса, нозлектролит модданинг сувли эритмасининг моляр концентрациясини аниқланг.

Ж а в о б: $m=0,15$.

VII боб. ЧЕКСИЗ АРАЛАШУВЧИ СУЮҚЛИКЛАР

VII. 1. ТАРКИБ — ХОССА ДИАГРАММАЛАРИ

Ҳолат диаграммаси — бу қандайдир хоссанинг система таркибига боғлиқлигини чизмада ифодалашдир.

Икки компонентли система учун Гиббснинг фазалар қондаси тенгламасига (46- бет) тўртга ўзгарувчи киради: босим, ҳарорат ва иккита компонентнинг концентрацияси. Агар концентрацияларни моль/ дм^3 ларда эмас, балки масса ва моляр қисм фоизларида ифодаласак, учта ўзгарувчиси бўлган тенгламани оламин (босим, ҳарорат ва таркиб), бу тенглама p , T , c координатларида тузилган уч ўлчамли чизмада кўрсатилиши мумкин.

Лекин ҳар доим тўлиқ ҳолат диаграммасини тузиш талаб қилинмайди. Агар жараёнлар ўзгармас босимда (масалан, кристалланиш ёки буғланиш жараёнлари) ўрганилаётган бўлса, текисликда ҳарорат-концентрация координатларидаги диаграмма тузилади, бу эса чизманинг босим ўқиға перпендикуляр бўлган кесимини ифодалайди. Эритмалар устидаги тўйинган буғ босимини

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

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

VII. 2. ИДЕАЛ ЭРИТМАЛАР

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

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

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

$$p_B = p_{O,B} X_B \quad (\text{VII.1б})$$

бу ерда $p_{O,A}$ ва $p_{O,B}$ — тоза моддалар устидаги буғ босимлари.

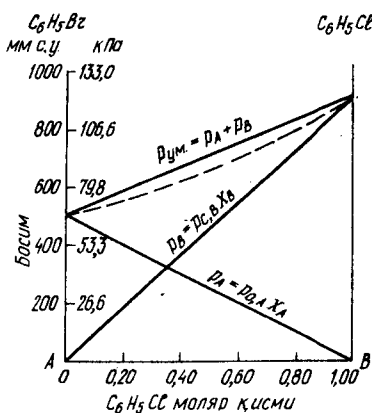
Эритма устидаги буғнинг умумий босими парциал босимлар йиғиндисига тенг:

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

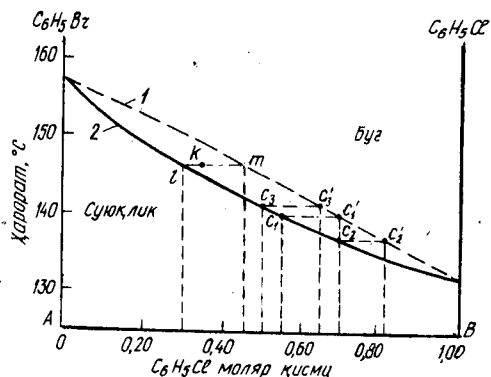
VII.1- расмда идеалга яқин бўлган $C_6H_5Br - C_6H_5Cl$ система учун, доимий ҳароратда парциал босимлар ва умумий босимнинг эритма таркибига боғлиқлиги келтирилган.

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

Бўғларга идеал газлар қонунларини қўллаб (унча катта бўлмаган босимлар учун мумкин), компонентлар бўғларининг парциал босимларидан *буғ таркибини* ҳисоблаб чиқариш ва шу йўл билан суюқлик ва буғ таркиблари орасидаги боғланишни аниқлаш мумкин.



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



VII. 2- расм. $C_6H_5Br - C_6H_5Cl$ системаси нинг атмосфера босимидаги кайнаш ҳарорати — таркиб диаграммаси:

1 — конденсатланиш эгриси; 2 — буғланиш эгриси.

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

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

ёки (VII.1) тенглама ҳисобга олинса:

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

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

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

ни оламиз.

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

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

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

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

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

Хисоблаш намунаси. Одатда, маълумотномаларда моддаларнинг турли ташки босимлардаги қайнаш ҳароратлари келтирилади. C_6H_5Br (А компонент) ва C_6H_5Cl (В компонент) учун турли ташки босимлардаги қайнаш ҳароратларини топамиз:

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

Охирги устундаги сонлар нормал қайнаш ҳароратларига мос келади.

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

Модда	t , °C	138	144	150
	T , К $1/T \cdot 10^3$	411,2 2,432	417,2 2,397	423,2 2,363
C_6H_5Br (А)	$\lg p_{0,A}$	1,79	1,87	1,94
	$p_{0,A}$ кПа	61,7	74,1	87,1
C_6H_5Cl (В)	$\lg p_{0,B}$	2,09	2,15	2,22
	$p_{0,B}$ кПа	123,0	141,3	166,0

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

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

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

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

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

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

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

Учувчанлиги юқорироқ бўлган компонент (бу ҳолда C_6H_5Cl)нинг қайнаш ҳарорати кичик бўлади. Ҳар қандай ҳароратда суюқлик билан мувозанатда турган буғ таркиби 1-эгри орқали тасвирланаяпти, 2-эгри эса қайнаш ҳароратининг суюқ фазанинг* таркибига боғлиқлигини ифодаляпти. Бу икки эгри орасидаги соҳа суюқлик — буғ гетероген мувозанатига мос келади. Бу соҳада жойлашган исталган нуктага (масалан, k нуктага) суюқликнинг l ва буғнинг m таркиби жавоб беради. Суюқ ва буғсимон фазаларнинг нисбий миқдорини пишанг (ричаг) қоидаси бўйича ҳисоблаш мумкин:

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

Суюқликнинг қайнашида олинаётган буғ аста-секин совитилади, натижада, буғ учувчанлиги юқорироқ компонент билан бойийди.

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

Фараз қилайлик, C_6H_5Cl (В компонент) нинг бошланғич суюқликдаги моляр, қисми $X_B=0,55$ (c_1 нукта). Бу эритма $t_1=141^\circ C$ да қайнайди. Ҳосил бўлган буғнинг биринчи улуши c_1 нукта билан белгиланган эритманинг дастлаб олинган таркибига ($y_B=0,70$) нисбатан C_6H_5Cl нинг микдори кўпроқ бўлган таркибга эга бўлади. Буғ ажратилади ва совитилади, бунинг натижасида у конденсатланади (c_2 нукта). Олинган конденсат бошланғич эритмага нисбатан пастроқ ҳароратда ($t_2=137^\circ C$) қайнайди. Бу ҳароратда янада C_6H_5Cl билан бойиган буғ ажралиб чиқади (c_2 нукта, $y_B=0,82$).

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

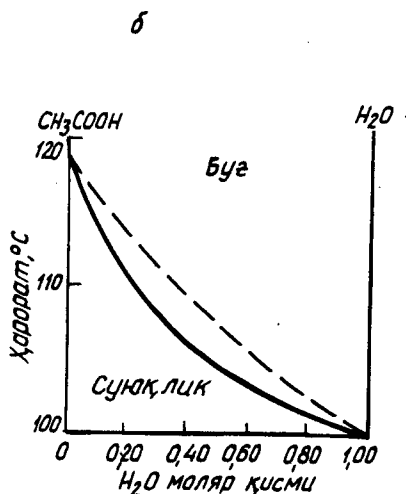
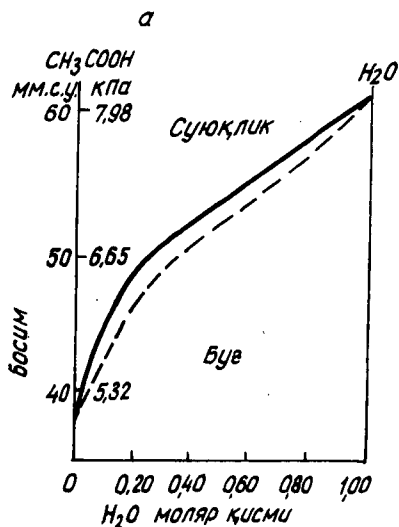
Буғ ажратиб олингандан сўнг суюқликда C_6H_5Br нинг нисбий таркиби ортади (масалан, c_3 нукта, $X_A=0,5$), оқибатда суюқликнинг қайнаш ҳарорати бошланғич эритманикига нисбатан ортади ($t_3=142^\circ C$). Буғни кетма-кет ажратиш натижасида ҳайдаш қолбасидаги суюқлик секин-аста тоза компонентга яқинлашгунча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

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

VII.3. НОИДЕАЛ ЭРИТМАЛАР

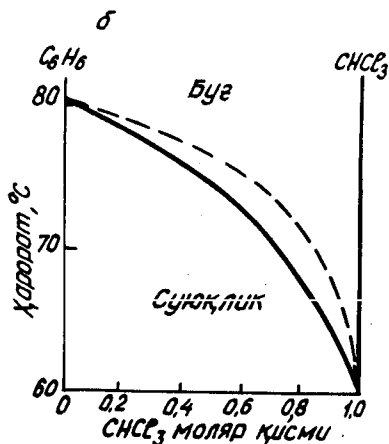
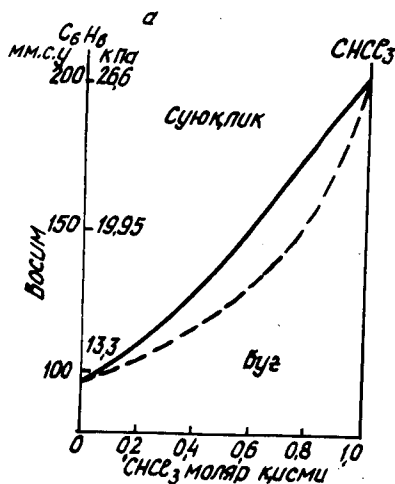
Эритмани ташкил қилган заррачалар орасидаги у ёки бу даражадаги ўзаро таъсирлар, эритмаларда идеал ҳолатдан четланишни келтириб чиқаради. Рауль қонунидан мусбат четланишлар бир турдаги заррачалар орасидаги таъсир кучлари ($A - A$ ёки $B - B$) турли хил заррачалар орасидаги таъсирлардан ($A - B$) катта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

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



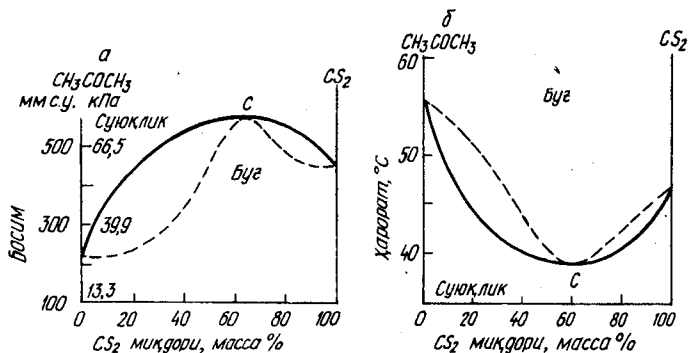
VII. 3- расм. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ системаси устида 42°C даги умумий буг босими (а) ва атмосфера босимидаги кайнаш ҳарорати — таркиб диаграммаси (б).

бўлиши иссиқлик чиқиши билан боради, натижада буғланиш иссиқлиги ортади. Бу эса буғланиш жараёнини қийинлаштиради ва система устидаги буг босими Рауль қонуни бўйича ҳисобланган қийматдан кичик бўлиб қолади (VII. 4- расм).



VII. 4- расм. $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CHCl}_3$ системаси устида 25°C даги умумий буг босими (а) ва атмосфера босимидаги кайнаш ҳарорати — таркиб диаграммаси (б).

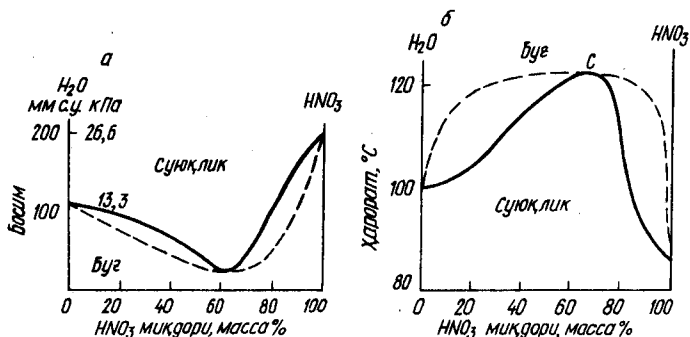
Агар идеал ҳолатдан анчагина четланиладиган бўлса, буг босими таркиб эгрларида Рауль қонунидан мусбат четланишда максимум (масалан, $\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{CS}_2$ системаси, VII.5- расм)



VII. 5- расм. $\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{CS}_2$ системаси устида 25°C даги умумий буг босими (а) ва атмосфера босимидаги қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммаси (б).

ёки манфий четланишда минимум пайдо бўлиши мумкин (масалан, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ системаси, VII.6- расм). Агар соф ҳолдаги моддаларнинг буг босимлари яқин бўлса, идеал ҳолатдан кам четланилганда ҳам, максимум ёки минимумлар (экстремумлар) пайдо бўлиши мумкин.

Бундай системаларга Коноваловнинг *иккинчи қонуни*ни қўллаш мумкин: умумий буг босими эгрисидаги максимум ёки минимум нукталарда эритманинг таркиби у билан мувозанатда турган бугнинг таркибига мос келади. Бунда босим эгрисидаги максимум (VII.5, а- расмдаги *с* нукта) қайнаш ҳарорати — таркиб эгрисидаги минимумга (VII.5, б- расмдаги *с* нукта) мос келади ва унинг аксича бўлади (VII.6- расм).



VII. 6- расм. $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ системаси устида 50°C даги умумий буг босими (а) ва атмосфера босимидаги қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммаси (б).

Таркиби бўйича бу экстремал нукталарга жавоб берувчи эритмалар *ажралмасдан қайновчи ёки ўзгармасдан қайновчи, азеотроп*, эритмалар дейилади. Қайнаётганда уларнинг таркиби ўзгармайди ва худди тоза моддалардагидек берилган ташки босимда қайнаш ҳарорати ҳам ўзгармас бўлади. Ташқи босимнинг ўзгариши азеотроп эритма таркибининг ўзгаришига олиб келади,

бу эса ушбу нукталарда кимёвий бирикманинг йўклигидан далолат беради.

VII.5 *a*- расмга караганда, Коноваловнинг 1- конунига биноан бу ҳолатда ҳам буғ суюқликка нисбатан эритмага қўшилиши билан умумий буғ босимини оширадиган (қайнаш ҳароратини пасайтирадиган) компонент билан бойиган. Масалан, ацетонга CS_2 нинг қўшилиши билан буғнинг умумий босими ошади ва CS_2 нинг микдори экстремал *c* нуктага етгунча эритманинг қайнаш ҳарорати пасаяди. Концентрацияларнинг ушбу соҳасида буғ суюқликка нисбатан CS_2 билан бойиган, яна CS_2 қўшилиши билан буғнинг умумий босими пасаяди (қайнаш нуктаси ошади), шунинг учун *c* азеотроп нуктаси билан соф CS_2 оралиғидаги концентрациялар соҳасида буғ суюқликка нисбатан ацетон билан бойиган бўлади. CS_2 га ацетон қўшилган ҳолатда ҳам худди шундай ҳулосага келамиз. Азеотроп *c* нуктада ўзаро мувозанатда турган суюқлик ва буғ таркиблари тенг бўлади.

VII. 5, *b* ва VII.6, *b*- расмларга караганда, экстремал нукталар бўлганида ҳайдаш йўли билан аралашмани тўла ажратиш мумкин эмас экан. Қайнаш ҳарорати — таркиб эгрисида минимум бўлган системаларни фракциялаб ҳайдаганда ҳайдалаётган суюқликнинг таркиби азеотроп эритманинг таркибига яқинлашиб боради, ҳайдаш қолбасида қолган суюқлик эса, бошланғич эритмада азеотропга нисбатан ортикча бўлган компонент билан бойийди. Дастлабки таркибида 0 дан 63% гача CS_2 бўлган аралашмаларни фракциялаб ҳайдаганда, ҳайдалмай қолган суюқликнинг таркиби соф ацетонникига яқинлашади, бошланғич таркибида 63 дан 100% гача CS_2 тутса, ҳайдалмай қолган суюқликда CS_2 йиғила бошлайди.

Қайнаш ҳарорати — таркиб эгриларида максимум бўлган системаларда ҳайдалган суюқлик азеотропга нисбатан ортикча микдордаги компонент билан ортикча (0 дан 68% гача HNO_3 тутган эритмалар сув билан, 68 дан 100% гача HNO_3 тутган эритмалар азот кислотаси билан) бойийди. Ҳайдайдиган қолбада таркиб бўйича азеотропга яқин бўлган эритма йиғилади.

Суюқлик — буғ мувозанатига фазалар қондасини қўллаб, $p = \text{const}$ бўлганида, эркинлик даражалари сонини топамиз: $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 2 = 1$, яъни суюқ фазанинг ҳар бир таркибига маълум қайнаш ҳарорати ва буғ таркиби мос келади.

Азеотроп нуктада эркинлик даражалари сони ҳисобланаётганда ўзгарувчиларнинг умумий сонидан айриладиган тенгламалар сонига яна битта тенгламани қўшиш керак: суюқлик ва буғ таркибларининг тенглиги. Бунда эркинлик даражалари сони нолга тенг бўлиб қолади, яъни берилган ташқи босимда система нонвариантлидир (қайнаш ҳарорати, суюқлик ва буғ таркиби қайд этилган).

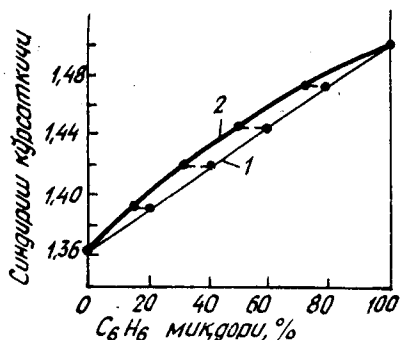
VII.4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ишдан мақсад қайнаш ҳарорати — таркиб координатларида икки компонентли системанинг суюқлик — буғ мувозанат диаграммасини тузишдир. Бунинг учун эритмалар ва соф моддаларнинг

кайнаш ҳароратларини, шунингдек, кайнаш ҳароратидаги маълум таркибли суюқлик билан мувозанатда турувчи буғнинг таркибини аниқлаш керак.

Эритмаларни тайёрлаш ва уларнинг таркибини аниқлаш

Курук, конуссимон, оғзи яхши беркитиладиган колбаларда бир неча эритмалар (топширик бўйича) 30—40 см³ ҳажмда тайёрланади. Агар концентрацияси номаълум бўлган эритмаларни ишлатишга тўғри келса, дастлаб уларнинг таркибини аниқлаш керак. Бунинг учун турли усуллардан фойдаланиш мумкин. Масалан, агар компонентлардан бири кислота бўлса, унинг концентрацияси титрлаш билан топилади. Лекин кўпинча синдириш кўрсаткичини аниқлаш билан кифояланилади (XXVII боб). Соф суюқликларнинг ва таркиби маълум бўлган икки-уч эритманинг синдириш кўрсаткичини аниқлаб, синдириш кўрсаткичининг таркибга боғлиқлик эгриси чизилади. Кўп ҳолат-



VII. 7-расм. C₂H₅OH — C₆H₆ эритмаси синдириш кўрсаткичининг ҳажм % ларида (1) ва моляр % ларида (2) ифодаланган C₆H₆ нинг таркибига боғлиқлиги.

$= M_i/\rho_i$ шу компонентнинг соф ҳолдаги ҳажми (M — моляр масса; ρ — зичлик, г/см³). Эритмадаги компонентнинг моляр қисмини

ларда синдириш кўрсаткичи (ҳажм) % ларда ифодаланган таркибга чизикли боғланган деб ҳисобланади. Бунда иккита соф суюқликнинг синдириш кўрсаткичларини ўлчаб, чизмада бу икки нуктани бирлаштириб қўйиш кифоя қилади. Лекин суюқлик-буғ мувозанати диаграммаларида таркиб, одатда ҳажмий фойзларда эмас, балки масса ёки моляр фойзларда ифодаланади. Ҳажм фойзларини молярга айлантириш учун ҳар бир компонентнинг молярлар сонини топиш керак $n_i = v_i/V_i$, бу ерда v_i — компонентнинг эритмадаги ҳажми; $V_i =$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{v_B/V_B}{v_A/V_A + v_B/V_B} = \frac{v_B V_A}{v_A V_B + v_B V_A} \quad (\text{VII.6})$$

тенгламадан топилади.

Бундай ўтиш ҳисоби бир неча концентрациялар учун бажарилади [масалан, 20, 40, 60, 80 (ҳажм) % даги таркибларга], сўнгра чизмадаги тўғри чизикдан бу таркибларга мос келувчи синдириш кўрсаткичларини топиб, уларнинг қаршисига ҳисобланган ва моляр фойзларда ифодаланган таркибларни қўйиб чиқилади ва улар эгрига бирлаштирилади.

Ҳисоблаш намунаси. Қуйида келтирилган маълумотлардан фойдаланамиз:

Модда	Синдириш кўрсаткичи, n_D	Зичлик ρ , г/см ³	Моляр ҳажм V , см ³ /моль
C ₂ H ₅ ОН	1,3613	0,7895	58,33
C ₆ H ₆	1,5011	0,8790	88,80

20% (ҳажм) C₆H₆ ва 80% (ҳажм) C₂H₅ОН таркибли эритма учун (VII.6) тенгламадан бензолнинг моляр қисмини топамиз:

$$X_{C_6H_6} = 0,2 \cdot 58,33 / (0,2 \cdot 58,33 + 0,8 \cdot 88,8) = 0,141$$

Бошқа таркибларнинг ҳисоби ҳам шундай бажарилади:

C ₆ H ₆ нинг ҳажми, см ³	0,2	0,4	0,6	0,8
C ₆ H ₆ нинг моляр қисми, $X_{C_6H_6}$	0,141	0,305	0,496	0,724

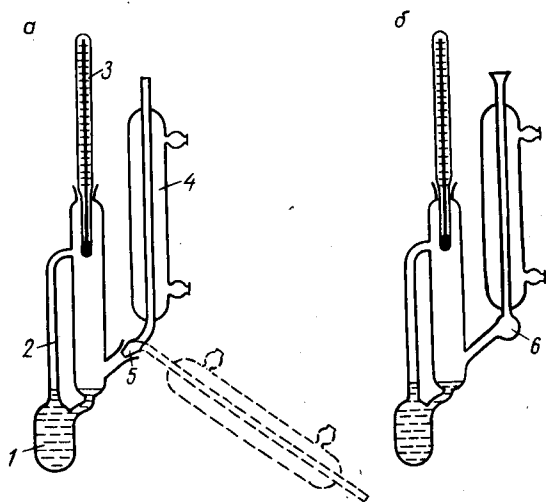
1-эгри (VII.7- расм) синдириш кўрсаткичининг (ҳажм) % ларда ифодаланган таркибга боғлиқлигини кўрсатади. Танлаб олинган маълум ҳажмий таркибли бензол тутган эритмаларда бензолнинг ҳисоблаб чиқарилган моляр фозларининг қийматларини чизмага тушириб, 2-эгри ўтказилади, ушбу эгри эса синдириш кўрсаткичининг (моль) %лардаги таркибга боғлиқлигини ифода-лайди.

Бу эгريدан фойдаланиб, номаълум концентрацияли эритманинг синдириш кўрсаткичи оркали унинг моляр фозлардаги таркибини аниқлаш мумкин.

Қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммасини тузиш

Қайнаш ҳароратини аниқ топиш қийин, чунки суюқлик ўта қизиши, яъни унинг ҳарорати ҳақиқий қайнаш ҳароратидан юқори бўлиши, бу эса совиши мумкин (айниқса, асбобнинг юқори қисмларида). Свентославский асбобидан фойдаланганда яхши натижалар олинади (VII.8, а- расм), унда термометрнинг симобли резервуарига қайнаётган суюқлик томчилари сачраб туради, яъни буғ билан ҳам, суюқлик билан ҳам термик бирликда бўлади.

Қайнатиш учун мўлжалланган идиш (1) нинг сатҳи вертикал бирлаштирувчи найча (2) нинг уланган еридан тахминан 1 см юқори бўлишини таъминлаб, суюқлик билан тўлдирилади ва қолба иситгичда қиздирилади. Асбобни қаттиқ совиб кетмаслиги учун унинг атрофи асбест цилиндри билан ўралади. Жадал қайна-ётганда суюқлик бирлаштирувчи найча (2) оркали кўтарилади ва термометр (3) га сочилади. Ҳарорат 0,1 градус аниқликгача ўлчанади. Совитгич (4) шлиф (5) да бемалол ҳаракатланиши мумкин, у вертикал ҳолатда тескари (қайтар) совитгич сифатида хизмат қилади, бураб пастга қаратиб жойлаштирганда эса, ундан



VII. 8- расм. Қайнаш ҳароратини аниқлаш учун мўлжалланган асбоб:

a — айланувчи совуткич билан; *б* — конденсат йиғиладиган чўнтак билан;
1 — қайнатиш учун идиш; *2* — бирлаштирувчи най; *3* — термометр;
4 — совуткич; *5* — шлиф; *б* — конденсат йиғиладиган чўнтак.

эритма қайнаш ҳарорати ўзгармас бўлгунча киздирилади, сўнгра совитгич буралади ва пробиркага $0,2-0,4 \text{ см}^3$ эритма ҳайдаб олинади. Пробирка тезда зич беркитувчи қопқоқ билан беркитилади. Агар суюқликни ажратиб олиш даврида қайнаш ҳарорати ўзгарса, уни қайд этиб туриб, диаграммага ҳароратнинг ўртача қиймати қўйилиши керак.

Бир эритмадан иккинчисига ўтишда идиш ва совуткичдан илик ҳаво оқимини ўтказиш керак*.

Ҳайдалган суюқликнинг синдириш кўрсаткичини ўлчаб, унинг таркибга боғлиқлик эгрисидан фойдаланиб буғ таркиби аниқланади. Рефрактометр призмаларини ҳар бир ўлчашдан аввал юмшоқ латта ёки пахта билан қуриштириш лозим. Призманинг сиртига шикаст етказмалик мақсадида филтёр қоғоздан фойдаланишга рухсат этилмайди.

Тажриба натижалари жадвалга йиғилади.

Қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммасини тузиш учун абсцисса ўқига (моляр) % лардаги таркиб, ордината ўқига эса соф ва текширилган суюқликларнинг қайнаш ҳароратлари қўйилади. Ҳар бир ҳароратга (соф суюқликларнинг қайнаш ҳароратларидан ташқари) суюқлик ва у билан мувозанатдаги буғнинг таркибларини аниқловчи икки нуқта мос келади. Тегишли нукталарни бирлаштириб, иккита эгри олинади: суюқлик ва буғ эгрилари.

ҳайдалган суюқлик; ни йиғиб олиш учун фойдаланилади. Тескари совитгичнинг қўлланилиши ва ҳайдалган суюқликнинг оз қисмининг ажратиб олиниши суюқлик таркибининг бошланғич таркибига нисбатан сезиларли даражада ўзгаришига йўл қўймайди. Совитгич асбобнинг пастки қисмига уланади, у ерда буғ ҳали совишга улгурмаган ва шунинг учун ўзининг бошланғич таркибини ўзгартирмаган бўлади.

Совитгич вертикал ҳолда турганда

*VII.8, б-расмда кўриниши ўзгартирилган ҳайдаш асбоби тасвирланган. Конденсатланувчи суюқлик чўнтак (б)да йиғилади, ундан узун пипетка ёрдамида буғнинг таркибини аниқлаш учун суюқлик олинади.

Топширик

Қайнаш ҳарорати — таркиб координатларида ҳолат диаграммаларини тузиш.

Ҳисобот намунаси

Тажриба №	Қайнаш ҳарорати			Синдириш кўрсаткичи		Таркиб	
	суюқлик ажратилмагунча	суюқлик ажратиб олингандан кейин	ўртача	суюқликнинг	ҳайдалган суюқликнинг	суюқликнинг X_B	буғининг U_B

VIII боб. ЧЕКЛАНГАН МИҚДОРДА АРАЛАШУВЧИ СУЮҚЛИКЛАР

VIII. 1. СУЮҚЛИКЛАРНИНГ ЎЗАРО ЭРУВЧАНЛИГИ

Ҳамма суюқликлар у ёки бу даражада бир-бирида эрийди. Бироқ бу эрувчанлик шу даражада фаркланадигани, унга қараб системаларни бир нечта гуруҳга бўлиш мумкин.

I. Бир-бирида деярли эрмайдиган суюқликлар: бензол — сув, симоб — сув ва бошқалар.

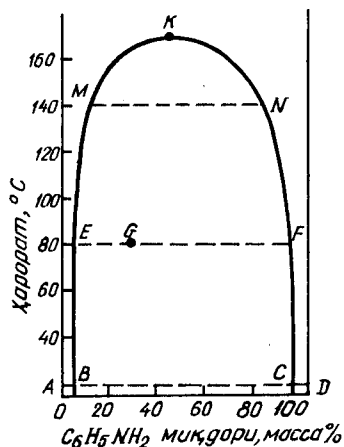
II. Ўзаро чекланган миқдорда эрувчи суюқликлар. Икки компонентли системалар: анилин — сув, метил спирти — гексан ва бошқалар. Уч компонентли системалар: сув — эфир — янтар кислота нитрили; бензол — бромформ — чумоли кислота; сув — ацетон — ксилол ва бошқалар. Уч компонентли системалар ўзаро мувозанатдаги иккита ёки учта суюқ қават ҳосил қилиши мумкин.

III. Бир-бирида чексиз эрувчи суюқликлар. Икки компонентли системалар: метил спирти — сув; бензол — хлороформ ва бошқалар. Уч компонентли системалар: бензол — хлороформ — углерод-тўрт хлорид; 420°C дан юқори ҳароратда Bi — Cd — Zn — суюқланиши юқори бўлган компонентнинг ҳароратидан юқори ҳароратда.

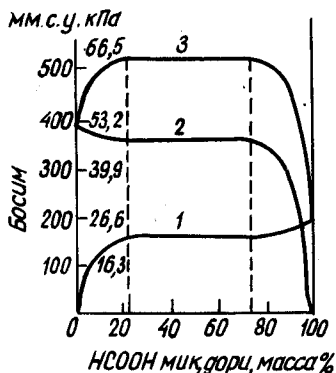
Икки компонентли системадаги чекли эришни сув — анилин мисолида кузатиш мумкин.

Агар, масалан, 20°C да олинган маълум сув миқдорига (VIII.1-расм, A нуқта) уни аралаштириб турган ҳолда кичик улушларда анилин қўшиб борилса, қандайдир чегарагача анилиннинг сувдаги бир жинсли эритмаси ҳосил бўлади. Берилган ҳароратда сув анилин билан тўйинганидан (B нуқта) кейин ҳам эритмага анилинни қўшиш давом эттирилса янги қават, яъни сувнинг анилиндаги тўйинган эритмаси қавати (C нуқта) пайдо бўлиши мумкин.

Дастлаб бу эритманинг миқдори кам бўлади, лекин анилиннинг янги улушларини қўшиб бориш билан қаватларнинг



VIII.1-расм. Эришнинг юкори критик хароратига эга бўлган система (сув — анилин).



VIII.2-расм. Бензол — чумоли кислота (чекли аралашувчи) суюкликларнинг 60°C даги буғ босими: 1 ва 2 — компонентларнинг парциал буғ босимлари; 3 — аралашманинг буғ босими.

таркиби ўзгармайди, балки уларнинг нисбий миқдоригина ўзгаради: анилиннинг сувдаги эритмаси миқдори камаяди, сувнинг анилиндаги эритмасининг миқдори эса кўпаяди. Охирида анилиннинг сувдаги тўйинган эритмасидан тузилган кават тўлиқ йўқолади. Сувнинг анилиндаги эритмаси қолади, унга анилин қўшиб бориш билан охирида соф анилинга (D нуқта) якиллашиш мумкин.

Шундай қилиб, анилин билан сувнинг, анилиннинг сувдаги ва сувнинг анилиндаги (BC нодаси) тўйинган эритмалари орасидаги концентрацияларга жавоб берувчи исталган нисбатларда аралаштирилиши, иккита ўзаро мувозанатда бўлган берилган хароратда ҳар бири маълум ва ўзгармас таркибли суюқ фазалар ҳосил бўлишига олиб келади. Бундай эритмаларни битта хароратда иккита таркибга жавоб берувчи эритмалар дейилади. Иккала суюқ кават устидаги буғсимон фаза умумийдир.

Термодинамик мувозанат, хусусан, ҳамма биргаликда мавжуд бўлган фазаларда ҳар бир компонент кимёвий потенциалларининг тенглиги билан тавсифлангани учун (II бобга қаранг), сувнинг (анилиннинг) кимёвий потенциаллари иккала суюқ каватларда бир хил бўлиб, суюқ фазалар билан мувозанатда бўлган буғ фазадаги шу моддаларнинг кимёвий потенциалларига тенг бўлади:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ic}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{IIc}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{б}}; \mu_{\text{ан}}^{\text{Ic}} = \mu_{\text{ан}}^{\text{IIc}} = \mu_{\text{ан}}^{\text{б}}$$

(II.17) ва (II.19) тенгламаларга биноан биргаликда мавжуд бўлган ҳар бир фаза устидаги айнан бир модданинг парциал буғ босимлари тенг бўлиши керак. Умумий буғ босими компонентлар парциал босимларининг йиғиндисига тенг бўлиб, берилган хароратда иккита суюқ фазанинг мавжудлик соҳасида ўзгармас бўлади (VIII.2-расм).

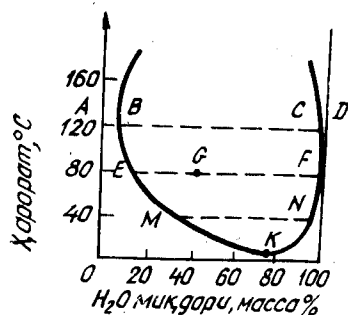
Хароратнинг ўзгариши моддаларнинг эрувчанлигини ошириши ёки камайтириши мумкин. Бу бир моль модда чексиз кўп микдордаги тўйинган эритмада эритилганида кузатиладиган иссиқлик эффектининг, яъни охириги эриш иссиқлигининг ишорасига боғлиқ, (III бобга қаранг). Агар бундай эритишда иссиқлик ютилса, Ле-Шателье принципига биноан, системага қилинаётган ташқи таъсирни, яъни модданинг янада эришини, бўшаштиради. Акс ҳолда иссиқлик эриган модданинг қисман ажралиб чиқишига сабаб бўлади, яъни унинг эрувчанлигини камайтиради, бу ҳам харорат ўзгариши билан туркумга қилинаётган ташқи таъсирни бўшаштиради. Иссиқлик эффектининг белгиси ҳам ўзгариши мумкин, яъни унинг экзотермикдан ноль орқали эндотермикка ўтиши ёки бунинг акси. Бунга мос равишда берилган модда эрувчанлигининг хароратга боғлиқлиги ҳам ўзгариши керак.

Бир неча мисолларни кўриб чиқамиз: анилин — сув системасидан бошлаймиз. Охириги эриш иссиқлиги эндотермик бўлгани учун хароратнинг кўтарилиши тўйинган эритмалар концентрацияларига жавоб берувчи нукталарнинг яқинлашишига олиб келади [(VIII.1- расм), *B* ва *C*, *E* ва *F*, *M* ва *N* нукталар] ва натижада 167°C га етганда икки нукта бирлашиб, битта *K* нукта ҳосил қилади. **Эришнинг юқори критик харорати** деб номланувчи бу хароратдан юқорида анилин ва сув ўзаро чексиз эрийди, яъни битта суёқ фаза ҳосил қилади.

Бошқа системалар, масалан γ — коллидин — сув (VIII.3- расм), қараб чиқилган ҳолларнинг иккинчиси га қарайди; бу ерда харорат 120°C дан пасайиб бориши билан эрувчанлик ортади. Битта хароратдаги икки таркибга жавоб берувчи эритмаларнинг нукталари (*B* ва *C*, *E* ва *F*, *M* ва *N*) харорат камайтиши билан яқинлашади ва 5,7°C да **эришнинг қуйи критик харорати** деб аталувчи битта *K* нуктада бирлашади. Харорат яна ҳам пасайтирилса, γ — коллидин ва сув ўзаро чексиз эрийдиган бўлиб қолади.

Шу системанинг ўзи мисолида харорат ортиши билан эрувчанлиги кўпайиб боровчи 120°C дан юқорида маълум шароитларда эришнинг қуйи ва юқори критик хароратларига эга бўлган системаларнинг мавжуд бўлиши мумкинлиги кўринмоқда. Бундай системалар ҳақиқатан ҳам топилди: никотин — сув, глицерин-м-толуидин ва бошқалар.

Шундай системалар ҳам мавжудки, улар учун, эришнинг на юқори, на қуйи критик хароратларига эришиш мумкин эмас. Этил эфири — сув системаси бунга типик мисол бўла олади. Эфирнинг сувдаги тўйинган эритмасидан тузилган кават — 3,83°C да музлайди ва бу хароратдан пастда факат эфирда ~1 (масса)%



VIII. 3- расм. Эришнинг қуйи критик хароратига эга бўлган δ — коллидин — сув системаси.

сув тутган эритма мавжуд бўлиши мумкин. Шундай қилиб, бу ҳолда қуйи критик ҳароратга эришиш мумкин бўлмайди. Бошқа тарафдан, ~2 (масса) % сув тутган эфир фазаси 201°C да критик ҳароратга етади, ундан юқорида суюқ ҳолда фақат эфирнинг сувдаги эритмаси мавжуд бўлиши мумкин. Кўрсатилган ҳароратлар оралиғида, битта ҳароратда иккита таркибга жавоб берувчи, таркиби ҳароратга боғлиқ бўлган иккита эритма мавжуд бўлиши мумкин.

Ўзаро тўйинган эритмаларнинг нисбий миқдорлари ҳамма кўриб чиқилган ҳолларда пишанг (ричаг) коидаси бўйича аниқланиши мумкин. Масалан, агар ҳамма системанинг таркиби G нукта билан аниқланса (VIII.1 ва VIII.3- расмлар), унда:

$$\frac{E \text{ таркибли эритма массаси}}{F \text{ таркибли эритма массаси}} = \frac{GF}{GE}$$

VIII.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Иккита суюқликнинг чекли эрувчанлигини ўрганувчи энг машхур усул Алексеев усулидир.

Ўрганилаётган аниқ таркибли иккала модда солинган қатор ампулалар тайёрланади ва уларнинг учи қавшарланади. Ампулалар суюқлик ҳаммомига жойлаштирилади, унинг ҳарорати секин-аста (0,5°/мин) оширилади ва система бир жинсли бўлиб қолган ҳарорат аниқланади. Моддаларни аралаштириш мақсадида ампулалар даврий равишда силкитиб турилади.

Иккинчи суюқ фаза (ампуладаги суюқликнинг лойқаланиши) ҳосил бўлгунча системани аста совитиш йўли билан топилган ҳарорат қиймати текширилади. Термометрнинг кўрсатишлари орасидаги фарқ 1 градусдан ошмаслиги керак. Натижаларнинг ўртача қиймати ўрганилаётган моддаларнинг олинган нисбатида бир-бирида эриш ҳароратини беради.

Топширикка сув-органик модда системаларида фазалар таркибини аниқлаш қиради.

Ҳисобот намунаси

Ампула №				
Суюқлик таркиби, масса %				
Ҳарорат, °C	гомогенлаш			
	гетерогенлаш			
	ўртача			

Температура — таркиб диаграммаси тузилади.

IX. боб. ҚОТИШМАЛАР. ТЕРМИК АНАЛИЗ

Металларни, ўрганишда, галургияда фазалар қондасининг $s = k + 1 - f$ кўриниши қотишмалар ҳолатини тавсифлашда кенг қўлланилади, бунда ўзгарувчилар сони биттага камайтирилган (босим ёки ҳарорат ўзгармас).

Кристалланиш жараёнлари, одатда, ўзгармас босимда ўрганилади. Ташқи босимнинг кам ўзгариши кристалланиш ҳароратига* жуда кам таъсир қилади ва, ҳаттоки, босим бир неча ўн атмосферага ўзгарган ҳолатларда ҳам атмосфера босимида олинган натижалардан фойдаланса бўлади.

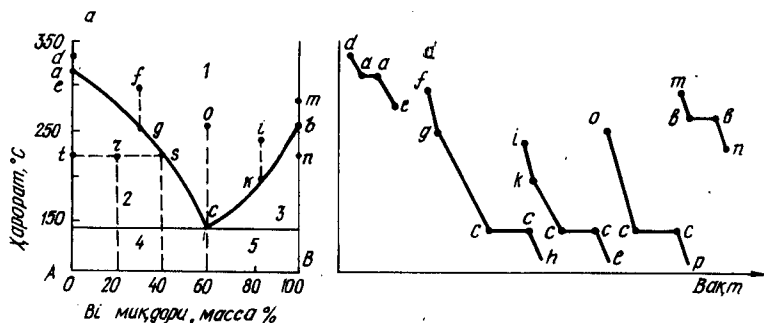
Таркиб — кристалланиш ҳарорати координаталаридаги диаграммалар мазкур моддалар жуфти учун ҳолат диаграммасининг хусусий ҳолатидир; уларни эрувчанлик диаграммалари деб ҳам аталади. Бундай диаграммалар бўйича у ёки бу фазанинг борлиги, уларнинг сони, маълум таркибли аралашманинг кристалланиш ҳарорати ва бошқалар ҳақида фикр юритиш мумкин.

Турли системаларнинг ҳолат диаграммалари тажрибалар орқали олинган натижалар асосида тузилади. Суюқланиш диаграммаларини тузишнинг энг кенг тарқалган усулларида бири термик анализ бўлиб, унинг асосида суюқлантирилган соф моддалар ва турли қотишмаларнинг совиш тезлигини кузатиш ётади. Совиш эгриларидаги синишлар системадаги фазалар сонининг ўзгарганлигини билдиради.

IX.1. СУЮҚ ҲОЛАТДА ЧЕКСИЗ ЭРУВЧИ ВА КРИСТАЛЛ ҲОЛАТДА ЭРИМАЙДИГАН МОДДАЛАР

IX.1, *a*-расмда Cd—Bi системасининг ҳолат диаграммаси келтирилган. Абсцисса ўқларида шу моддаларнинг таркиби кайд этилган. *A* ординатаси 100 % Cd га, *B* — 100 % Bi га жавоб беради, *a* ва *b* нукталар соф ҳолдаги кадмий ва висмутларнинг кристалланиш ҳароратларига (ёки суюқланиш) мос келади. Турли фазаларнинг ҳарорат ва таркибга боғлиқ бўлган мавжудлик соҳалари IX.1, *a*-расмда араб рақамлари билан кўрсатилган.

Агар соф ҳолдаги кадмийни суюқланиш ҳароратидан юқори



IX.1-расм. Cd — Bi системаси суюқланиш диаграммаси:

a — ҳолат диаграммаси; *b* — совиш эгрилари;
1 — иккала модданинг суюқ қотишмаси; 2 — Cd кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси;
3 — Bi кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 4 — ортикча Cd кристаллари бўлган каттик
эвтектик таркиб; 5 — ортикча Bi кристаллари бўлган каттик эвтектик таркиб.

*Масалан, босимнинг 1 атм га ортиши музнинг эриш ҳароратини 0,0076 градусга пасайтиради.

хароратгача киздирилиб (d нукта), кейин совиш учун қўйилса, муҳитнинг ўзгармас ҳароратида вақт бўйича ҳароратнинг ўзгариши da ораликда чизикли бўлади (IX.1, б-расм). Ҳарорат кадмийнинг кристалланиш нуктасигача пасайганида (a нукта), иссиқлик ажралиши билан боровчи кристалланиш жараёни бошланади, у ташки муҳитга сарфланган иссиқлик ўрнини тўлдиради; натижада кристалланиш тугагунча иссиқлик ўзгармайди (aa оралик); кейин кристалл фазанинг совиши содир бўлади (ae оралик).

Кадмий совиш эгрисининг турли жойларидаги эркинлик даражалари сонини ҳисоблаймиз. Битта суюқ фазани совитишда da ораликдаги эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 1 + 1 - 1 = 1$, шунинг учун ҳарорат эркин ўзгариши мумкин. Бу ерда таркиб ўзгармайди (соф модда) ва босим доимий бўлади. a нуктада кристалланиш бошланади ва иккита фаза (суюқ ва кристалл) бўлгани учун эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 1 + 1 - 2 = 0$, яъни система нонвариант — икки фаза мавжуд экан, ҳарорат ўзгармас бўлиб туриши керак (aa оралик). Кристалланиш тугаганда, яъни суюқ фаза йўқолганда, яна битта эркинлик даражаси пайдо бўлади ($s = 1 + 1 - 1 = 1$), бунда кадмий кристалларининг совиши кузатилади (ae оралик).

Кадмийга оз миқдорда висмут қўшилганда кадмийнинг қотишмадан кристалланиш ҳарорати (бу ерда кадмийни эритувчи деб ҳисобласа бўлади) соф ҳолдаги кадмийнинг кристалланиш ҳароратига нисбатан пасаяди. Бу Рауль қонунининг маҳсулидир (VI бобга қarang). Эриган модданинг кичик концентрацияларида кристалланиш ҳароратининг пасайиши қўшилган модда миқдори-га тўғри пропорционалдир, юқорирок концентрацияларда чизикли боғланиш бўлмайди.

Агар кадмий ва висмут қотишмалари (масалан, 70 % Cd ва 30 % Bi) суюқланиш ҳароратидан юқорирокда киздирилса (масалан, f нуктагача, IX.1 a -расм), кейин совитилса, fg оралик орқали икки компонентли системанинг бир фазали суюқ қотишмасининг совиши тавсифланади. Бу ораликда эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 1 = 2$, яъни битта суюқ фазани сақлаган ҳолда иккита параметрни ҳарорат ва таркибни ($p = \text{const}$) эркин ўзгартириш мумкин.

Иккита эркинлик даражасининг мавжудлиги ҳолат диаграммаси текислигида чизма ҳолида ифодаланади. Ушбу ҳолда пастдан ac ва bc эгрилар билан, чап ва ўнгдан A ва B ординаталар билан чегараланган диаграмманинг қисмидир. Агар ташки босим суюқ қотишма устидаги мувозанат буғ босимидан катта бўлса, бу соҳада буғ бўлмайди. Буни тушуниш учун хоҳлаган ҳароратда бегона газларсиз ўзининг тўйинган буғи билан мувозанатда турган поршенли цилиндр ичидаги суюқликни кўриб чиқамиз (бундай система ортобарик деб аталади). Ташки босим тўйинган буғ босими-га тенг бўлганида поршень силжймайди. Агар ташки босим поршень остидаги тўйинган буғ босимидан ортиб кетса, поршень

суюклик сатҳигача тушади, буғ эса конденсатланади. Бошқача айтганда, ташки босим тўйинган буғ босимидан катта бўлганида система фақат суюкликдан иборат бўлади ва эркинлик даражалари сонини ҳисобланганда газ фазасини ҳисобга олмаслик керак. Агар ташки босим ҳаво билан яратилаётган бўлса (атмосфера босими), унда аниқ қарашларда уч компонентли система билан ишланаяпти деб ҳисобланиши керак (учинчи компонент ҳаво). Лекин эркинлик даражалари сонини ҳисоблашда натижани ўзгартирмайди, чунки компонентлар сони ҳам, фазалар сони ҳам биттага кўпаяди (газ фазаси пайдо бўлади). Буғнинг мувозанат босими ташки босимга етган янада юқориқроқ ҳароратларда буғнинг мавжудлик соҳаси пайдо бўлади (диаграммада кўрсатилмаган).

g нукта қотишманинг чегаравий совишига мос келади. Ҳароратнинг жуда кичик миқдорга пасайтирилиши кадмий кристалларининг пайдо бўлишига олиб келади, бунда қотишма висмут билан бойий бошлайди. Қотишмада висмутнинг нисбий таркиби кўпайиши туфайли кадмийнинг кристалланиши фақат ҳароратни яна ҳам пасайтирганда давом этиши мумкин. Шундай қилиб, кадмийнинг қотишмадан кристалланиши жараёни соф моддадан кристалланишидан ҳароратнинг ва қотишма таркибининг узлуксиз ўзгариб бориши билан фарқ қилади (IX.1-а-расмдаги $gс$ эгриси бўйича). Агар бу жараён вақт ўтиши билан кузатилса, $gс$ оралик (XI.1.б-расм) fg оралиққа нисбатан камроқ қияликка эга эканлиги кўринади, чунки кристалланиш иссиқлиги чиқиши натижасида совиш тезлиги камаяди. Бу ерда фазалар сони 2 га тенг (кадмий кристаллари ва суюқ қотишма), шунинг учун $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 2 = 1$, яъни фақат битта параметрни (ҳарорат ёки таркибни) эркин ўзгартириш мумкин. Ҳар бир қотишма концентрациясига аниқ бир кристалланишнинг бошланиш ҳарорати жавоб беради.

Битта эркинлик даражасининг борлигини чизма кўринишида диаграммадаги чизик тавсифлайди (бу ҳолда IX.1, а-расмдаги кристалланиш ҳароратининг қотишма таркибига боғлиқлигини берувчи $ас$ эгриси).

Худди шундай фикрлашларни соф висмут ($mббп$ эгриси) ва унинг кадмий тутган қотишмаларидан кристалланиши ҳолатлари учун ҳам қўллаш мумкин (масалан, $иккл$ эгриси).

Эвтектик (грекча «яҳши қурилган») деб аталувчи кадмий ва висмутнинг кристалланиш эгрлари кесишган нуктасида ($с$ нукта) кадмий ва висмутнинг майда донадар аралашмаси кўринишида кристалланиши кузатилади, унда ҳар бир компонентнинг кристалларини ажратиш мумкин. Шундай қилиб кристалланиш вақтида $с$ нуктада бир вақтнинг ўзида учта фаза мавжуд бўлади: иккита кристалл битта суюқ. Эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 3 = 0$. Учта фаза мавжуд бўлганида ҳароратни ҳам, таркибни ҳам эркин ўзгартириш мумкин эмас, яъни кристалланиш доимий ҳарорат ва таркибда бориши керак.

Харорат — таркиб диаграммасида бу нукта (c нукта) билан, харорат — вақт диаграммасида горизонтал чизик билан (cc чизик) ифодаланади. Кристалланиш тугагач, иккита кристалл фаза қолади ва янгитдан битта эркинлик даражаси пайдо бўлади ($s=2+1-2=1$), яъни харорат ўзгариши мумкин (ch , cl ва cr ораликлар).

Келтирилган эгрилар ҳар қандай таркибли қотишмани совитганда, аввалига моддалардан бирининг кристалларини қотишма таркиби эвтектик таркибга етгунча ажралиб чиқишини (эвтектик таркибга нисбатан ортикча бўлган модданинг), ундан сўнг кристалланиш қотишманинг таркиби ва харорати ўзгармас бўлган ҳолда боришини кўрсатади.

Кристалланиш бошланган (суюқланиш тугаган) хароратларга мос келувчи acb чизикка *ликвидус* чизиғи дейилади, c нуктадан ўтувчи, кристалланишнинг тамом бўлиши (суюқланишнинг бошланиши) хароратларига мос келувчи горизонтал чизикка эса, *солидус* чизиғи дейилади.

Эвтектик хароратига етганда эвтектик таркибга тўлиқ жавоб берувчи қотишмадан бир вақтнинг ўзида ўзгармас хароратда иккала модданинг кристаллари ажралиб чиқади ($осср$ эгриси, IX.1, б-расм).

Эвтектик қотишма энг паст суюқланиш хароратига эга (бу қотишма учун мумкин бўлган) ва майда доналиги сабабли шу системанинг бошқа таркибли қотишмаларига нисбатан ўзининг алоҳида механик хоссалари билан фаркланади. Бу системанинг ҳамма қотишмалари ҳам (соф моддалардан ташқари) эвтектик хароратда суюқлана бошлайди, лекин суюқланиш жараёнида қотишманинг харорати ва таркиби ўзгаради. Берилган таркибли қотишма суюқланишининг тамом бўлиш хароратини *ликвидус* чизиғидан топиш мумкин.

Кўриб чиқилган диаграмма берилган моддалар жуфтидан ҳосил бўлган системанинг турли хароратлардаги ҳолатини билишга имкон беради.

Маълум фазаларни тутган ҳолда мувозанат ҳолатида биргалликда мавжуд бўлган соҳаларнинг тақсимланишини IX.1. a -расмдан кўриш мумкин. Масалан, 20 % Bi ва 80 % Cd тутган қотишма 225°C да (r нукта) гетероген система бўлиб (2), кристалл ва суюқ фазалардан иборат. Бу фазаларнинг таркибини аниқлаш учун, r нукта орқали у ётган соҳа чегараларига ҳақ горизонтал чизик (нода) ўтказиш керак. t нуктадан туширилган перпендикуляр кристалл фаза таркибини (ушбу ҳолда тоза кадмий кристаллари), S нуктадан абсциссалар ўқиға туширилган перпендикуляр эса, бошланғич аралашмага (40 % Bi ва 60 % Cd) нисбатан висмут билан бойиган, суюлтирилган фаза (қотишма) нинг таркибини кўрсатади.

Мувозанатда турган фазаларнинг нисбий миқдорларини, худди аввалгидек (99- ва 100-бетлар), пишанг қоидаси орқали топиш мумкин. Суюлтирилган g_c ва кристалл $g_{кр}$ фазалар массаларининг нисбати tr ва rs кесмалар нисбатига тенг: $g_c/g_{кр} = tr/rs$.

Кўриб чиқилган турдаги диаграммалар фақат металл қотишмаларигагина эмас, балки айрим тузларнинг (масалан, $\text{AgCl} - \text{KCl}$, $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$), органик моддаларнинг (нафталин — бензой кислотаси, нафталин — дифениламин ва бошқалар) қотишмаларига ва тузларнинг сувдаги эритмаларига ҳам тегишли. Охирги ҳолда диаграмма шоҳларидан бири сувнинг кристалланиш эгрисини, иккинчиси — тузнинг кристалланиш эгрисини ифодалайди. Таркибга тегишли ўқ туз таркибини 100 % бўлгунча етмайди, чунки тузларнинг суюқланиш ҳароратлари, одатда, уларнинг сувдаги эритмаларининг атмосфера босимида кайнаш ҳароратларидан, ҳатто уларнинг критик ҳароратларидан ҳам, анча юқори бўлади.

Лекин бундай диаграммалар моддалар эрувчанлигининг ҳароратга боғлиқлигини ҳам тавсифлайди. Бунда ликвидус чизигининг чап шоҳида ётувчи нукталар турли ҳароратлар учун А модданинг унинг тўйинган эритмасидаги таркибини кўрсатади, яъни унинг В моддадаги эрувчанлигини, ўнг шоҳида ётувчи нукталар эса В модданинг А да эрувчанлигини кўрсатади.

Каттик моддаларнинг мутлак (идеал) эрувчанлиги тушунчасидан фойдаланиб, каттик моддаларнинг эрувчанлигини ҳисобловчи Шредер тенгламасини қўллаб, мутлак системаларнинг* суюқланиш диаграммасини назарий қуриш мумкин:

$$\lg X_i = \frac{\Delta H_{c,i}}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_{0,i}} - \frac{1}{T} \right)$$

бу ерда X_i — моддани унинг тўйинган эритмасида T ҳароратдаги моляр қисми; $T_{0,i}$ ва $\Delta H_{c,i}$ тоза ҳолдаги айнан шу модданинг ҳарорати ва суюқланиш иссиқлиги.

Тоза моддаларнинг суюқланиш ҳароратларидан паст ҳароратларни бериб, уларнинг ҳар бири учун эрувчанликни (тўйинган эритмадаги моляр қисми) топамиз. Нукталарни диаграммага қўйиб, иккала шоҳнинг кесишган нуктасини, яъни эвтектик нуктани топамиз.

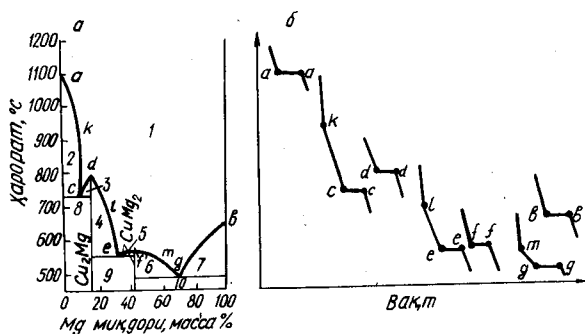
Мутлакка яқин бўлган системалар учун олинган диаграмма тажрибада олинган диаграммадан кам фарк қилади.

IX.2. БАРҚАРОР КИМӨВИЙ БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ МОДДАЛАР

Айрим ҳолларда А ва В моддалар маълум суюқланиш нуктасига эга бўлган бир ёки бир неча кимёвий бирикмалар ҳосил қилади. Агар кимёвий бирикма барқарор бўлса, яъни парчаланмасдан ёки қисман диссоциланиб, лекин таркиби ўзармасдан (конгруэнт равишда) суюқланса, ҳолат диаграммаси IX.2, а-расмда кўрсатилган кўринишда бўлади. $\text{Cu} - \text{Mg}$ системасида иккита кимёвий бирикма ҳосил бўлади: парчаланмасдан суюқла-

* «Идеал (мутлак) эритма» тушунчасини 37-бетдан кўринг.

нувчи Cu_2Mg ва қисман диссоциланиб суюкланувчи CuMg_2 . Кимёвий бирикма ўз хусусияти билан тоза моддадан фарқ қилмайди ва кристалланиш жараёнида ҳароратнинг ўзгармай қолиши кузатиладиган (IX.2, б-расм, *dd* ва *ff* ораликлар) худди шундай совиш эгрисини беради.



IX.2- расм. Cu — Mg системаси суюкланиш диаграммаси:

a — ҳолат диаграммаси; *б* — совиш эгрилари;

1 — иккала модданинг суюқ қотишмаси; 2 — Cu кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 3, 4 — Cu_2Mg химиявий бирикманинг кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 5, 6 — Cu_2Mg химиявий бирикманинг кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 7 — Mg кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 8 — Cu кристаллари + Cu_2Mg кристаллари; 9 — Cu_2Mg кристаллари + Cu кристаллари; 10 — CuMg_2 кристаллари + Mg кристаллари (*d* ва *f* нукталарини *d* ва *f* нукталар дейилади).

Бутун диаграммани кимёвий бирикмалар таркибига мос келувчи ординаталар билан уч қисмга бўлиш мумкин. Бу диаграммаларнинг ҳар бири юқорида кўриб чиқилганларга ўхшаш бўлиб, ўзининг эвтектик нуктаси билан тавсифланади. Чап диаграмманинг эвтектик нуктасида (*C* нукта) Cu ва Cu_2Mg кимёвий бирикмалари кристалланади, *e* эвтектикаси Cu_2Mg ва CuMg_2 кристалларидан, *g* эвтектикаси эса, CuMg_2 ва Mg кристалларидан тузилган.

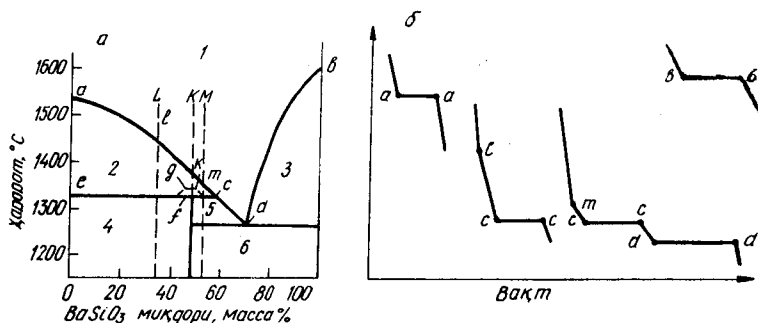
Системадаги кимёвий бирикма совиш эгрилари асосида термик анализ ёрдамида топилиши мумкин (IX.2, б-расм). Совиш эгрилари бўйича ҳарорат — таркиб диаграммалари тузилади.

IX.3. БЕҚАРОР КИМЁВИЙ БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ МОДДАЛАР

Баъзи бир кимёвий бирикмалар маълум бир ҳароратга эришгач турли таркибли кристалл ва суюқ фазалар ҳосил қилиб парчаланади (инконгруэнт суюкланиш). Бу ҳолда суюкланиш диаграммасида максимум бўлмайди, парчаланиш ҳароратига эса ликвидус эгрисидаги ўта эгрилик мос келади.

Бунга CaSiO_3 — BaSiO_3 системаси мисол бўлади, унда $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмаси ҳосил бўлади (IX.3-расм). Ушбу бирикма тахмин қилинган суюкланиш ҳароратига эришмасидан (узлукли эгридаги *g* нукта) 1320°C (*f* нукта)да CaSiO_3 кристаллари (*e* нукта) ва суюқ қотишмага (*c* нукта) парчаланади.

Суюк қотишманинг кристалланиш жараёнини кўриб чиқамиз (IX.3-расм):



IX. 3- расм. $\text{CaSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ системасининг суюқланиш диаграммаси:

a — ҳолат диаграммаси; b — совуш эгрилари;

1 — қотишма; 2 — CaSiO_3 кристаллари қотишма; 3 — BaSiO_3 кристаллари + қотишма; 4 — CaSiO_3 кристаллари + $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кристаллари; 5 — $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кристаллари + қотишма; 6 — BaSiO_3 кристаллари + $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кристаллари.

I. Бошланғич қотишманинг таркиби $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмага мос келади (K нукта). Система f нукта билан белгиланувчи ҳароратга эришганда ва яна ҳам совитиш давом эттирилганда CaSiO_3 кристаллари ажралиб чиқади, қотишма эса BaSiO_3 билан бойиб, кристалланиш ҳарорати пасаяди. 1320°C да $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмасининг кристалланиши бошланади ва аввалроқ ажралиб чиққан CaSiO_3 кристаллари унинг таркибига киради. Кристалланиш давом этаётганда система 3 фазали: CaSiO_3 ning кристаллари (e нукта), кимёвий бирикманинг кристаллари (f нукта) ва суюқ қотишма (c нукта). Бунда ҳарорат ўзгармасдир, эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 3 = 0$. Суюқ фазанинг ва аввал ажралиб чиққан CaSiO_3 кристалларининг йўқолиши билан битта кристалл фаза — $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикма қолади.

II. Кимёвий бирикмадагига нисбатан, бошланғич қотишма таркибида CaSiO_3 кўпроқ бўлади (L нукта). l нукта билан белгиланувчи ҳароратга эришилганида ва совитиш давом эттирилганида, аввало CaSiO_3 кристалланади, 1320°C да эса кимёвий бирикма кристаллана бошлайди, бунда худди I ҳолдагидек, суюқ фаза мавжуд экан, ҳарорат ўзгармайди. Кристалланиш тугагач иккита фаза қолади — $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмаси ва ортикча микдордаги CaSiO_3 кристаллари; совитиш давом эттирилганда уларнинг таркиби ўзгармайди.

III. Бошланғич қотишманинг таркибида CaSiO_3 микдори кимёвий бирикмадагидан кам бўлади (M нукта). Худди I ва II ҳоллардаги каби, дастлаб CaSiO_3 кристаллари ажралиб чиқади (m нукта), 1320°C да эса кимёвий бирикма кристалланади. Аввал ажралган CaSiO_3 кристаллари кимёвий бирикманинг ҳосил бўлиши учун сарф бўлади. Кимёвий бирикма ҳосил бўлгач икки

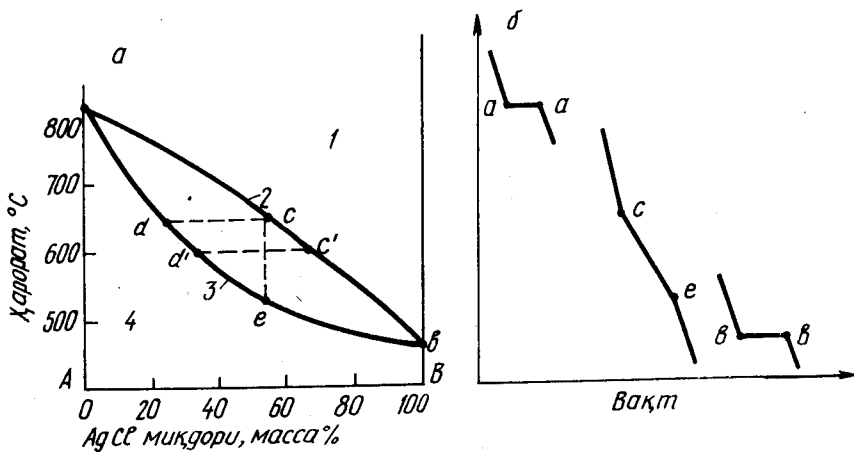
фаза-ли система қолади: суюк қотишма ва кимёвий бирикма кристаллари. Кимёвий бирикманинг кристалланишда давом этиши қотишма таркибининг ўзгаришига ва кристалланиш ҳароратининг пасайишига сабаб бўлади (*Cd* эгриси). *d* нуктада (эвтектик) кимёвий бирикма $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ ва BaSiO_3 ларнинг бирданига кристалланиши содир бўлади.

Суюк қотишма ва икки кристалл фаза орасидаги мувозанатга жавоб берувчи *c* нукта *перитектик* нукта дейилади. Уни эвтектик нуктадан иккала кристалл фазаларнинг суюқликка нисбатан *бир модданинг ўзи билан* бойиганлиги фарқлайди (эвтектик нуктада ҳар бир кристалл фаза суюк қотишмага нисбатан бир компонент ёки бошқа компонент билан бойигандир).

IX.4. СУЮҚ ВА КРИСТАЛЛ ҲОЛАТЛАРДА ЧЕКСИЗ ЭРУВЧИ МОДДАЛАР

Бу ҳолда кристалланиш жараёнида қотишмадан битта кристалл панжарага кирувчи иккала компонент ажралиб чиқади, бунда панжарадаги бир компонент бошқаси билан истаган нисбатда алмашилиб, бир фаза-ли қаттиқ (кристалл) эритма ҳосил қилади.

Бундай турдаги системага $\text{NaCl}-\text{AgCl}$ қотишмасини мисол қилиб олиш мумкин (IX.4, а-расм).



IX. 4-расм $\text{NaCl}-\text{AgCl}$ системасининг суюқланиш диаграммаси:

a — ҳолат диаграммаси; *b* — совуш эгрилари;

1 — иккала модданинг суюк қотишмаси; *2* — кристалланиш эгриси (ликвидус чизиги); *3* — суюқланиш эгриси (солидус чизиги); *4* — қаттиқ эритма.

acb ва *adb* эгрилари кристалланишнинг бошланғич ҳароратларини ва $\text{NaCl}-\text{AgCl}$ қотишмаларининг таркибига боғлиқ равишда суюқланишнинг бошланишини кўрсатади. Бу эгрилар билан чегараланган соҳада системанинг икки фазага — суюк ва кристалл фазаларга ажралиши кузатилади. Кристалланиш эгрисининг истаган нуктаси (масалан, *c* нукта) ушбу ҳароратда кристалл

фаза билан мувозанатда турган суюқ фазанинг таркибини кўрсатади. Бу таркибни d нуктадаги суюқланиш эгриси билан кесишгунча ўтказилган нода орқали топиш мумкин. Расмдан кўринишича, ҳар бир ҳароратдаги кристалл фазанинг таркиби қотишмага нисбатан юқори ҳароратда суюқланувчи компонент билан бойиган: d нукта c нуктага нисбатан NaCl нинг юқоринок таркибига жавоб беради. Шунинг учун кристалланиш вақтида қотишма қумуш хлорид билан бойийди ва c нукта кристалланиш эгриси бўйича ўнгга, c' ҳолатга силжийди; бунда мос равишда d нукта ҳам ўнгга, d' ҳолатга ўтади, яъни кристалл фазанинг таркиби кристалланиш жараёнида ўзгаради. Агар совитиш етарли даражада секин олиб борилса, кристалл фаза қотишманинг янги таркиби билан мувозанатга келиши ва кристалланиш тамом бўлганда кристалл фазанинг таркиби қотишманинг бошланғич таркибига мос келиши керак (e нукта).

Тез совитилганда каттик кристалл эритмада диффузия содир бўлиб улгурмайди, шунинг учун кристалланишнинг охирида ажралаётган кристаллар ҳарорат ва таркиб бўйича енгилрок суюқланувчи тоза компонентга яқин бўлади (худди бўлиб-бўлиб кристаллагандек).

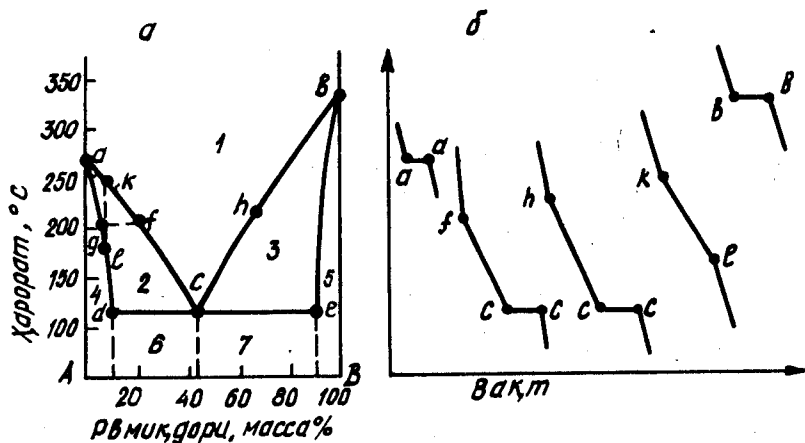
Агар бўлиб-бўлиб кристаллашни олиб борилса, яъни асосий массадан юқори ҳароратда суюқланувчи компонент билан бойиши натижасида ҳосил бўлаётган кристалларни ажратиб олиб, кейин уларни яна суюлтириб, кристаллар кўп маротаба ажратиб олинса, қотишмалардан моддаларни алоҳида ажратиб олиш мумкин. Бу жараён эритмаларни ҳайдашга ўхшаш, суюқланиш диаграммаси эса бу ҳолда қайнаш ҳарорати — таркиб координатларидаги эритма — буг диаграммасидан фарқ қилмайди (VII.2- расм).

Суюқ ва кристалл фазаларнинг нисбий миқдори, худди аввалгидек, пишанг қондаси бўйича топилиши мумкин.

Бу турдаги қотишмаларнинг совиш эгрилари IX.4, б- расмда кўрсатилган. Кристалланиш пайтида иссиқлик ажралиб чиққанлиги сабабли (se оралик) совиш тезлиги секинлашади, лекин бу турдаги қотишмалар учун ҳароратнинг ўзгармаслиги кузатилмайдди, чунки кристалланиш жараёнида қотишманинг таркиби узлуксиз ўзгариб туради. Бу ерда кристалланиш вақтидаги эркинлик даражаларининг минимал сони, эвтектикага эга ва эвтектик нуктада $s=0$ бўлган қотишмалардан фарқи бўлиб, бирга тенгдир ($s=k+1-f=2+1-2=1$).

IX.5. СУЮҚ ҲОЛАТДА ЧЕКСИЗ ВА КРИСТАЛЛ ҲОЛАТДА ЧЕКЛИ ЭРИЙДИГАН МОДДАЛАР

IX.5, а-расмда Bi-Pb системанинг суюқланиш диаграммаси келтирилган, ушбу системага кристалл ҳолатда қисман эрувчанлик тавсифлидир: висмут Pb ни 10 % гача, қўргошин Bi ни 10% гача эритади. Шунинг учун эвтектик аралашмага нисбатан висмутнинг ортикча миқдори бўлган қотишмалардан тоза висмутнинг ўзи



IX. 5- расм. Вi — Рb системасининг суюқланиш диаграммаси:

a — ҳолат диаграммаси; б — совиш эгрилари;

1 — иккала модданинг суюқ қотишмаси; 2 — Рb нинг Вi даги қаттиқ эритмаси + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 3 — Вi нинг Рb даги қаттиқ эритмаси + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 4 — Рb нинг Вi даги қаттиқ эритмаси; 5 — Вi нинг Рb даги қаттиқ эритмаси; 6, 7 — Рb нинг Вi даги ва Вi нинг Рb даги қаттиқ эритмаларининг тегишли қаттиқ эритманинг ортқича миқдорини тутган эвтектикалари, асб — ликвидус чизиғи; а d c e б — солидус чизиғи.

эмас, балки висмутдаги қўрғошиннинг қаттиқ эритмаси кристалланади.

Таркибида 20 % қўрғошин бўлган қотишмага (f нукта) 4 % миқдорда қўрғошин тутган кристаллар мос келади (g нукта). Худди шундай, қўрғошиннинг таркиби эвтектик нуктадан юқори бўлган қотишмалардан (c нуктадан ўнгротда) тоза қўрғошиннинг ўзи эмас, балки висмутнинг қўрғошиндаги қаттиқ эритмаси кристалланади. Суюқ фаза билан мувозанатда бўлган кристалларнинг таркиби be эгри билан кесишгунча горизонтал чизиқлар ўтказиб аниқланади. Кристаллар ажралиб чиқиши билан суюқ қотишма таркиб бўйича эвтектик таркибга яқинлашади ва эвтектик ҳароратга етгандан кейинги кристалланиш ўзгармас ҳарорат ва таркибда боради (c нукта). Бу ерда эвтектик аралашма тоза моддаларнинг кристалларидан тузилмаган, балки таркиби d ва e нукталар билан аниқланувчи қўрғошиннинг висмутдаги ва висмутнинг қўрғошиндаги кристалл эритмаларидан ташкил топган.

Таркиби d ва e нукталар орасида жойлашган қотишмаларнинг совиш эгрилари кўриниши ва тузилиши бўйича суюқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва кристалл ҳолатда эримайдиган бошқа моддаларнинг совиш эгриларидан фарқланмайди (масалан, IX.5, б- расмдаги fcc ва hcc эгриларини IX.1, б- расмдаги fgcch ва ikkcll эгрилари билан солиштиринг). d нуктадан чапроқда ва e нуктадан ўнгротда жойлашган қотишмаларнинг совиш эгрилари суюқ ҳолатда ҳам, кристалл ҳолатда ҳам чексиз эрувчи икки модда қотишмаларининг совиш эгрилари билан бир хилдир (масалан,

IX.5, б- расмдаги *kl* эгрисини IX.4, б- расмдаги *Se* эгриси билан солиштиринг).

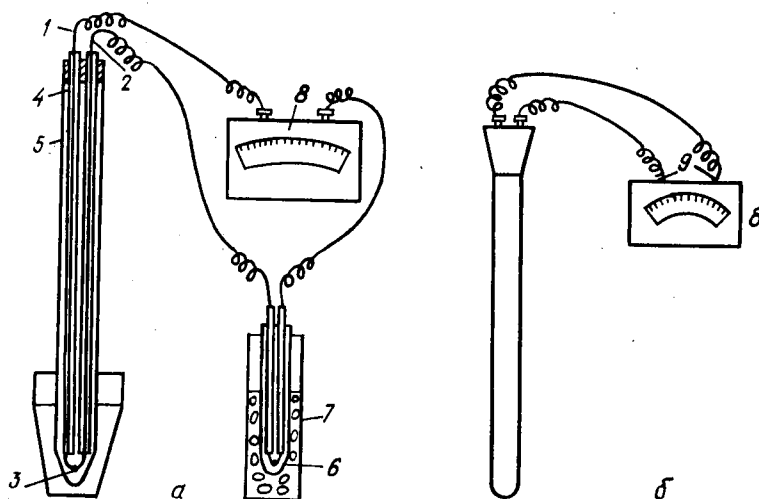
Кўриб чиқилган ҳолат диаграммалари энг содда диаграммалардир, кўп ҳолларда асосий турларни ўз ичига олган мурракброк диаграммалар ҳосил бўлади.

IX.6. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ишнинг мақсади бинар системанинг суюкланиш диаграммасини тузишдир. Бунинг учун иккита тоза модданинг ва бир неча берилган таркибли қотишмаларининг совиш эгриларини олиш керак бўлади.

Термопара

Юқори суюкланиш ҳароратига эга бўлган металл қотишмаларни ўрганаётганда ҳароратларни ўлчаш учун юқори ҳароратли кварц термометрлар, қаршилик термометрлари ёки термопаралар қўлланилади.



IX. 6- расм. Совуқ пайвандли (а) ва совуқ пайвандсиз термопаралар:

1, 2 — мис ва константан симлар; 3 — иссиқ пайванд; 4 — изоляция; 5 — найсимон ташки қават; 6 — со-
вуқ пайванд; 7 — эриётган муз; 8 — милливольтметр; 9 — термопаранинг клеммалари.

Термопара (IX.6, а- расм). 3-нуктада пайвандланган (иссиқ пайванд) иккита (1, 2) металл симдан (масалан, мис ва константан) * иборат бўлади. Симларни бир-биридан фарфор ёки шиша найлар (4) ёрдамида ажратиб қўйилади ва фарфор ёки металлдан иборат найсимон ташки қаватга (5) жойлаштирилади, бунда пайванд қилинган жой идишнинг тагига тегмаслиги керак.

* Константан — қотишма бўлиб, унинг хоссаси t га деярли боғлиқ эмас.

Симларнинг учлари ташкарига чиқарилади ва константан билан мисдан иборат совук пайванд (6) эриб турган музга (7) туширилади. Иссиқ ва совук пайвандлар орасидаги ҳароратлар фаркига пропорционал равишда вужудга келаётган электр юритувчи кучни милливольтметр (8) ёрдамида ўлчанади.

Катта аниқлик талаб қилинмайдиган ишларда пайвандни (2) музли идишга чиқарилмайди. Бунга юқори ҳароратлардаги ўлчашлардагина йўл қўйиш мумкин, чунки хона ҳароратининг ўзгаришлари ўлчашлар натижасига кам таъсир қилади. Унда совук пайванд бўлиб, клеммалар (9) хизмат қилади (IX.6, б-расм). Константан симни милливольтметрнинг манфий клеммасига уланади.

Кўпинча термopapapa ва милливольтметрларнинг шкаласида факат милливольтларгина эмас, балки ҳароратлар ҳам белгиланган бўлади. Лекин бунда совук пайванд шкала белгиланмаётганда қандай ҳароратга эга бўлса, худди шундай ҳароратда бўлиши шарт (албатта бунда термopapapa асбоб шкаласида кўрсатилган материаллардан ишланган бўлиши керак).

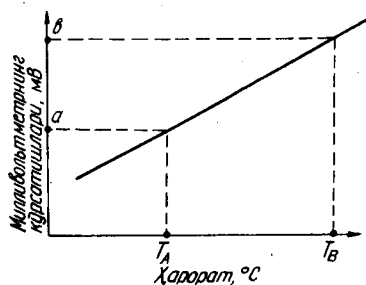
Тасвирланган термopapapанинг шкаласи тажриба шароитларига яқин бўлган шароитларда белгиланган бўлиши шарт, яъни асбобларнинг жойлашиши, тигелнинг иссиқлик изоляцияси ва бошқалар бир хил бўлиши керак. Шу нуқтаи назардан термopapapанинг шкаласини тоза моддаларнинг суюқланиш (ёки қайнаш) нуқталари бўйича градуирланади. Бу ҳолда суюқланиш ҳарорати маълум бўлган тоза моддаларнинг совиш эгриларидан фойдаланиш керак.

Катта аниқлик талаб қилмайдиган ишлар учун ҳароратларнинг кичик оралиғида потенциаллар фарқи билан ҳарорат ўртасида тўғри пропорционаллик мавжуд, деб қабул қилса бўлади. Унда абсциссалар ўқи бўйича тоза моддаларнинг ҳақиқий суюқланиш ҳароратларини, ординаталар ўқи бўйича эмас, бу моддаларнинг кристалланиш пайтидаги милливольтметрнинг кўрсатишлари

қўйилади. Олинган нуқталарни тўғри чизикқа туташтирилса, у асбоб кўрсатишларини ҳароратнинг ҳақиқий қийматларига ўтказиш учун хизмат қилади (IX.7-расм).

Совиш эгриларини ва таркиб-хосса диаграммаларини тузиш

Тоза металл ёки ҳар қандай қотишманинг совиш эгрисини олиш учун улар оловга чидамли материалдан ясалган тигелга солинади ва унинг устидан кукунсимон кўмир сепилади (суюлтирил-



IX.7-расм. Термopapapани градуирлаш чизмаси:

T_A ва T_B — А ва В моддаларнинг ҳақиқий суюқланиш ҳароратлари; а ва б — А ва В моддаларнинг кристалланишидаги милливольтметрнинг кўрсатишлари.

ган металл сиртининг оксидланмаслиги мақсадида) ва муфель печида суьултирилади.

Суьукланган металл солинган тигелни (совиш жараёни жуда тез бормаслиги учун) термостатга жойлаштирилади (кум ҳаммоми ёки каттарок ўлчамли тигелга) ва тигелга термopара туширилади. Термopарани жойлаштираётганда унинг ташки қавати тигелнинг деворларига ва тагига тегмаслиги керак, лекин термopара камида 1,5—2 см гача металлнинг ичига тушиб туриши шарт. Шундан сўнг тигель асбест билан бекитилади ва ҳар 30 сек да милливольтметрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади.

Тоза моддаларнинг кристалланиши давомида ҳарорат ва милливольтметрнинг кўрсатишлари ўзгармас бўлиб қолиши керак. Кристалланиш тамом бўлганида, ҳароратни яна бир неча марта ўлчаб, термopара тигелдан чиқариб олинади, бунинг учун эса *металл яна суьултирилади.*

Эвтектика ҳосил килувчи бинар қотишмаларда авваламбор компонентлардан бири кристалланади ва назарий нуқтаи назардан совиш эгрисида совиш тезлигининг камайишига мос келувчи ўта эгрилик кузатилиши керак. Лекин амалда (айрим ҳолларда) иссиқлик узатиш шароитлари туфайли ўта эгриликнинг ўрнига ҳароратнинг ўзгариб боришида кичик тўхташ ҳосил бўлади, кузатувчи уни эвтектика деб қабул қилиши мумкин. Шунинг учун бу ерда тажрибани тўхтатмасдан, қотишмаларнинг ҳамма таркиблари учун умумий бўлган ҳақиқий эвтектик ҳароратга мос келувчи ҳароратгача ўлчашларни давом эттириш лозим.

Тажриба охирида тоза моддалар ва берилган таркибли қотишмалар учун милливольт (ордината ўқи) — вақт (абсцисса ўқи) координаталарида совиш эгрилари тузилади. Бу ҳолда масштабни $1\text{ мВ} — 1\text{ см}$ ва $30\text{ с} — 1\text{ мм}$ га мос қилиб олиш қулай бўлади. Чизмага ҳамма нукталарни қўйиш керак ва уларни бирлаштирмасдан туриб, чизғич ёрдамида тавсифли нукталар (ўта эгрилик, горизонтал қисмлар) топилади. Совиш эгриларини бири бири билан кесишмайдиган қилиб жойлаштириш зарур.

Абсциссалар ўқида ҳароратларни ($1—2$ градус — 1 мм га тўғри келувчи масштабда) олиб, граудирлаш тўғри чизигини шу чизманинг ўзига чизган қулай. Граудирлаш тўғри чизигини чизиш учун тоза моддаларнинг кристалланишидаги (горизонтал қисмлар) милливольтметр кўрсатишларидан ва маълумотномадан маълум бўлган кристалланиш ҳароратларидан фойдаланилади. Олинган нукталарни тўғри чизикка бирлаштириб, асбоб кўрсатишларидан (мВ лардаги) ҳароратнинг ҳақиқий қийматларига ўтишга хизмат килувчи чизик ҳосил қилинади. Бунда фақат ўта эгрилик нукталарининг ва горизонтал қисмларнинг ҳароратларини аниқлаш керак бўлади.

Граудирлаш тўғри чизигидан совиш эгриларининг тавсифли нукталарига мос келувчи ҳароратларни топиб, олинган натижаларни жадвалга туширилади.

Совиш эгриларини тузиш учун ўзи ёзувчи асбобдан фойдала-

иш қулай, масалан, термопара билан бирга берилувчи бир нуктали электрон (ўзи ёзувчи КСП-4 типдаги) потенциометрни платиш мумкин. Бу ерда ҳам термопаранинг совуқ пайванди ермостатланмаган, чунки потенциометрнинг схемасида махсус компенсацияловчи ғалтак бўлади. Бу ташки ҳарорат ўзгаришларининг асбоб кўрсатишларига қилаётган таъсирини камайтиради, паст ҳароратларни ўлчашда бунинг аҳамияти катта (масалан, органик қотишмаларни ўрганишда). Совиш эгриларида худди шундай қилиб тасвибли нукталар топилади ва созлаш чизмаси ёки мос келувчи тўғри чизик тенгламаси ($y=a+bx$) ёрдамида ҳароратнинг ҳақиқий қийматларига ўтилади.

Осон суюқланувчи системаларни ўрганишда (масалан, органик қотишмаларни) термопара ўрнига оддий термометр ишлатса бўлади.

Тажрибада олинган натижаларга асосланиб, топилган тавсифли нукталарни эгрилар билан бирлаштириб, ҳарорат — таркиб координатларида суюқланиш диаграммаси тузилади (қотишмаларнинг таркиблари маълум).

Кристалланиш ҳарорати — таркиб координатларида ҳолат диаграммасини тузиш топшириққа киради.

Ҳисобот намунаси

1. Ўлчашлар натижаси (гальванометрнинг ёки термометрнинг кўрсатишлари — вақт):

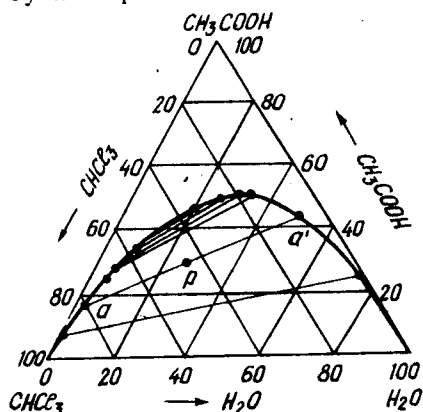
Қотишманинг тартиби ва таркиби				
1	2	3	4	5

2. Диаграммани тузиш учун олинган натижалар:

Қотишма тартиби	Таркиб %	Кристалланишнинг бориши (тавсифли нукталар)			
		кристалланишнинг бошланиши		кристалланишнинг охири	
		асбобнинг кўрсатишлари	ҳарорат, °C	асбобнинг кўрсатишлари	ҳарорат, °C

Худди шу усул билан қолган компонентларнинг қисмлари топилади; Х.1- расмда: $X_A=0,6$; $X_B=0,1$ ва $X_C=0,3$.

Система таркибини Розебом бўйича топиш учун К нуктадан учбурчак томонларига параллел чизиклар ўтказилади: Ka' , Kb' ва Kc' . Бу кесмаларнинг йиғиндиси тенг томонли учбурчакнинг томонига тенг бўлади. Унда А компонентнинг моляр қисми Ka' кесманинг учбурчак томонига нисбати билан ифодаланади. Қолган моддаларнинг моляр қисмлари ҳам худди шундай ифодаланади: Ka' кесмасига $X_A=0,6$ мос келади; Kb' га $X_B=0,1$ ва Kc' га $X_C=0,3$ мос келади. Қўрииб турибдики, таркибларни ифодалашнинг иккала усули ҳам компонентларнинг ўзаро бир хил нисбатда бўлишларига олиб келади.



Х. 2- расм. Уч компонентли хлороформ — сув — сирка кислота система-си.

Моддаларнинг уч компонент-ли системалардаги ўзаро эрувчанлик диаграммалари турли-туманлик билан ажралиб туради.

Уч компонентдан икkitаси ўзаро чекли эрувчанликка эга бўлган системани кўриб чиқамиз. $H_2O - CHCl_3 - CH_3COOH$ (Х.2- расм) система-сида дастлабки икки компонент амалда ўзаро эримаЙди, сув сирка кислота билан ва сирка кислота хлороформ билан чек-сиз аралашади. $H_2O - CHCl_3$ икки компонентли гетероген системага учинчи компонент — CH_3COOH нинг қўшилиши ўза-

ро эрувчанликни оширади, бу эса концентрацияларнинг айрим қисмида учала компонентнинг тўла аралашшига олиб келади*.

Х.2- расмда келтирилган нодалар ($a - a'$ ва бошқа) мувозанат ҳолатидаги эритмалар таркибига жавоб берувчи нукталарни бирлаштиради. Нодалар учбурчак томонига параллел эмас, чунки ўзаро чекли аралашувчи икки компонентли системага қўшилган модда суюқ фазалар орасида турлича тақсимланади.

Хар бир биргаликда мавжуд бўлган фазаларнинг миқдори учбурчак диаграммаларига тўғри келувчи пишанг қондасидан топилади. Учламчи системанинг умумий таркиби Р нукта билан, мувозанатдаги суюқ фазаларнинг таркиблари эса а ва a' билан берилган бўлсин.

Унда:

$$\frac{a \text{ таркибли эритманинг миқдори}}{a' \text{ таркибли эритманинг миқдори}} = \frac{Pa'}{Pa}$$

бўлади.

* Икки модда ўзаро эрувчанлигининг учинчи бир модда таъсирида ортиши «всаливание», камайиши эса «высаливание» деб номланган.

Х.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Уч компонентли системада ўзаро эрувчанлик диаграммасини тузиш учун берилган икки компонентли аралашмага бюреткадан учинчи компонент томчилаб (худди титрлагандек) куйилади. Умумий ҳолда уч хил тажриба қилиниши зарур, уларда уч компонентли системани ҳосил қилувчи икки компонентли аралашмалар навбати билан бошланғич аралашма бўлиб хизмат қиладилар. Иккинчи фазанинг ҳосил бўлиши (каватланишни) аралашманинг лойқаланиши орқали топилади. Агар каватланиш концентрацияларнинг фақат чегараланган соҳасида мавжуд бўлса, аралашма гомоген ҳолга келгунча учинчи суюқликни томчилатишни давом эттириш лозим (лойқанинг йўқолиши). Икки компонентли аралашманинг таркибини ва қўшилган учинчи компонентнинг миқдорини билган ҳолда, уч компонентли аралашманинг каватланишдан олдинги таркиби ҳисобланади.

Фақат иккита моддаси бир-бирида амалда эримайдиган уч компонентли системалар ўрганилаётганда, икки қатор тажрибалар ўтказиш зарур (лекин бир қатори билан ҳам чегараланиш мумкин). Бошланғич икки компонентли аралашма сифатида хоҳлаган чексиз аралашувчи суюқликлар жуфтидан фойдаланилади. Бошланғич эритмалар шундай тайёрланадики, бунда учинчи компонент билан аралашмайдиган моддадан чексиз эрийдиган моддага ўтишда уларнинг концентрациялари аста-секин бир-бирига яқинлашиб борсин. Масалан, $\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ системани ўрганаётганда бошланғич аралашма сифатида $\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{COOH}$ ёки $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ системаларини олиш мумкин. Биринчи ҳолда аралашмага H_2O қўшилади, иккинчисида эса — CHCl_3 . Каватланиш соҳасини чегаралайдиган эгрининг кўринишини аниқ билиш учун қуйидаги таркибдаги бинар аралашмаларни тайёрлаш мақсадга мувофиқ, % (моль)ларда:

CH_3COOH	20	40	50	60	70	75	80	85	90
H_2O	80	60	50	40	30	25	20	15	10
CH_3COOH	20	40	60	70	75	80	85	90	95
CHCl_3	80	60	40	30	25	20	15	10	5

Агар CH_3COOH нинг 70—90 % оралигидаги бошланғич аралашмалари сони камроқ олинса, тоза модда томон тик кўтарилаётган ажратувчи чизик шохи етарли даражада ишонарли тасвирланмайди.

Ўзаро бир-бирида эрийдиган органик моддалардан 10 см³ ҳажмли бинар эритмалар (қопқоғи яхши беркиладиган қолбаларда) тайёрланади. Бу эритмаларнинг сони ва концентрациялари юқорида кўрсатилган шартларга жавоб бериши керак. Эритмалар лойка ҳосил бўлгунча сув билан титрланади. Айрим ҳолларда бунинг учун бир-икки томчи сув кифоя қилади. Системанинг каватланишнинг бошланишига мос келувчи таркибини ҳисоблаб,

уни учбурчакли диаграммага қўйилади. Нукталарни бирлаштириб, бир тарафида гетероген ва иккинчи тарафида гомоген соҳа жойлашган эгри чизик олинади.

Ўзаро чекли эрувчан уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаларини тузиш топшириққа киритилади.

Ҳисобот намунаси

1. Ҳарорат, ... °C

2. Текширилаётган моддаларнинг хоссалари.

Модда	Моляр масса, M	Зичлик ρ , г/см ³	Моляр ҳажм, $V=M/\rho$, см ³ /моль
А			
В			
С			

3. Тажриба натижалари:

Тартиб №	Компонент миқдори						Моляр йиғиндиси	Моляр қисмлар		
	А		В		С			А	В	С
	см ³	моль	см ³	моль	см ³	моль				

XI боб. ТАКСИМЛАНИШ ҚОНУНИ

XI.1. ТАКСИМЛАНИШ КОЭФФИЦИЕНТИ

$\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ системасидаги ўзаро эримайдиган CHCl_3 ва H_2O аралашмасига кислотанинг қўшилиши уларнинг гомоген системага қадар ўзаро эрувчанлигининг ошишига олиб келади (X.2- расм). Қўшилган CH_3COOH иккита суюқ фаза орасида тенг тақсимланмайди (мувозанатдаги эритмаларни боғлаб турувчи нодалар учбурчакнинг томонига параллел эмас).

Келтирилган мисол тақсимланиш қонуни деб аталган умумий қонуниятнинг хусусий ҳолидир. Бу қонуннинг маъноси шундаки, иккита ўзаро эримайдиган ёки ўзаро чекли эрувчи суюқликлардан иборат системага қўшилган модда, иккита фаза ўртасида айни ҳароратда аниқ бир ўзгармас нисбатда тақсимланади. Системанинг мувозанат ҳолатини тавсифловчи ушбу қонун қуйидагича келтириб чиқарилиши мумкин.

Маълумки (II боб) иккита мувозанат ҳолатидаги фазаларда жойлашган бир хил моддаларнинг кимёвий потенциаллари ҳам бир хил бўлиши керак. Демак, [(II.26) — тенгламага қаранг], агар I фазада ўрганилаётган модданинг кимёвий потенциали

$\mu_i^I = \mu_i^{0I} + RT \ln a_i^I$, II фазада эса $\mu_i^{II} = \mu_i^{0II} + RT \ln a_i^{II}$ бўлса, унда

$$\mu_i^{0I} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{0II} + RT \ln a_i^{II}$$

ва

$$\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I} = RT \ln (a_i^I / a_i^{II})$$

$$\ln \frac{a_i^I}{a_i^{II}} = (\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I}) / RT.$$

Берилган ҳароратда модданинг стандарт кимёвий потенциали

$$\mu_i^0 = \text{const} \quad \text{ва} \quad \mu_i^{0I} \neq \mu_i^{0II} \quad \text{бўлгани учун}$$

$$\ln (a_i^I / a_i^{II}) = \Delta \mu_i^0 / RT = \text{const}$$

ва

$$a_i^I / a_i^{II} = \exp (\mu_i^0 / RT) = k \quad (\text{XI.1})$$

бу ерда k — тақсимланиш коэффициентини.

Суюлтирилган эритмалардаги тақсимланиш коэффициентини ҳисоблашда активликларнинг нисбати ўрнига эриган модданинг иккала фазадаги моляр қисмларининг нисбати ($X_i^I / X_i^{II} = k$) ёки концентрацияларнинг нисбатидан фойдаланиш мумкин:

$$c_i^I / c_i^{II} = k. \quad (\text{XI.2})$$

Кам эрувчан модданинг тўйинган эритмаси суюлтирилган бўлади ва тахминан мутлақ (идеал) эритмалар қонунларига бўйсунди. Бу ҳолларда тақсимланиш коэффициентини эрувчанликлар орқали, яъни ушбу ҳароратдаги тўйинган эритмаларнинг концентрациялари орқали ифодаланиши мумкин:

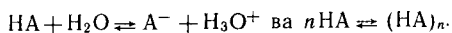
$$s_i^I / s_i^{II} = k$$

Кўрсатилган оддий муносабатлар факатгина эритилаётган модда ҳар бир мувозанатдаги фазаларда бир хил молекуляр ҳолатда бўлгандагина тўғридир.

Эритилган молекулалар ҳолатининг ўзгариши системанинг бирор бир фазасида кузатилган тақдирда ҳам тақсимланиш қонуни бажарилмайди. Эритмадаги молекулаларнинг бундай ўзгаришларига мисол қилиб эриган модданинг диссоциланиши ёки ассоциланишини кўрсатиш мумкин. Бунда мураккаб мувозанат ўрнатилади: бир тарафдан ҳар бир фаза чегарасида оддий ва ассоциланган молекулалар ёки ионлар ўртасида, бошқа тарафдан системанинг ҳамма фазалари орасида қандайдир нисбатларда тақсимланган бир хил заррачалар ўртасидаги мувозанатлар. Тақсимланиш коэффициентини текшириладиган модда концентрацияси билан боғловчи тенгламаларни оддий фикрлашлар ёрдамида келтириб чиқарилади.

XI.2. ТЕКШИРИЛАЁТГАН МОДДАНИНГ ФАЗАЛАРДАГИ ҲОЛАТИ ВА ТАКСИМЛАНИШ ҚОНУНИ

Текширилаётган модда (HA кучсиз кислота) куйидаги тенгламалар бўйича I фазада (сув) диссоциланади ва II фазада (бензол) ассоциланади:



Белгилашлар киритамиз: диссоциланиш ва ассоциланиш даражалари α ва β , концентрация константалари $K_{\text{дис}}$ ва $K_{\text{ас}}$. I ва II фазалар учун концентрация константаларини

$$K_{\text{дис}} = (\alpha c^I)^2 / (1 - \alpha) c^I \quad (XI.3)$$

$$K_{\text{ас}} = \beta c^{II} / [c^{II} (1 - \beta)]^n \quad (XI.4)$$

кўринишида ёзамиз.

Бу ерда

$$c^I (1 - \alpha) = (\alpha c^I)^2 / K_{\text{дис}} \text{ ва } c^{II} (1 - \beta) = (\beta c^{II} / n K_{\text{ас}})^{1/n}$$

диссоциланмаган ва ассоциланмаган кислоталарнинг концентрациялари.

Бир хил молекуляр ҳолатда бўлган туташ фазалардаги заррачалар мувозанатли тақсимланган шароитда бўлади, унинг k константаси

$$k = \frac{c^I (1 - \alpha)}{c^{II} (1 - \beta)} = \frac{(\alpha c^I)^2 (n K_{\text{ас}})^{1/n}}{K_{\text{дис}} (\beta c^{II})^{1/n}} \quad (XI.5)$$

Бу тенгламада $\alpha \neq 1 - \beta$, чунки α ва β лар турли фазаларга тегишли.

(XI.5) тенгламани амалда қўллаб бўлмайди, чунки у жуда кўп номаълум ўзгарувчи катталикларни ўз ичига олади. Номаълум ўзгарувчиларнинг сонини баъзи тахминларни киритиш орқали камайтириш мумкин.

I. II фазада ассоциланишнинг йўқлиги:

$$k = c^I (1 - \alpha) / c^{II} \quad (XI.6)$$

Бундан диссоциланмаган HA молекулаларнинг сув фазасидаги концентрацияси

$$c^I (1 - \alpha) = k c^{II} \quad (XI.7)$$

ва

$$\alpha = 1 - k c^{II} / c^I \quad (XI.8)$$

Бошқа тарафдан [(XI.3) ва (XI.7) тенгламаларга қаранг]:

$$K_{\text{дис}} = (\alpha c^I)^2 / c^I (1 - \alpha) = (\alpha c^I)^2 / k c^{II}$$

ва

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}} k c^{\text{II}}}{(c^{\text{I}})^2}} = \frac{\sqrt{c^{\text{II}}}}{c^{\text{I}}} \sqrt{K_{\text{дис}} k}. \quad (\text{XI.9})$$

(XI.8) ва (XI.9) тенгламаларнинг ўнг тарафларини тенглашти-
риб

$$\frac{\sqrt{c^{\text{II}}}}{c^{\text{I}}} = \frac{1}{\sqrt{K_{\text{дис}} k}} \left(1 - k \frac{c^{\text{II}}}{c^{\text{I}}} \right) \quad (\text{XI.10})$$

ни оламиз, бундан $\sqrt{c^{\text{II}}/c^{\text{I}}}$ ва $c^{\text{II}}/c^{\text{I}}$ лар орасида чизикли боғла-
ниш келиб чиқади. Ордината ўқида кесилган кесма $(K_{\text{дис}} k)^{-1/2}$
га, қиялик бурчагининг тангенсига эса $(k/K_{\text{дис}})^{1/2}$ га тенг.

II.II фазада ассоциланишнинг кузатилмаслиги ва сув эритма-
сида амалда тўлиқ диссоциланишнинг (кучли электролит,
 $\alpha \rightarrow 1$) мавжудлиги. Таксимланиш қонунини келтириб чиқара-
ётганда эритилган бинар электролитнинг сув фазасидаги кимёвий
потенциали ушбу ҳолда қуйидаги кўринишда берилиши керак:

$$\mu_i^{\text{I}} = \mu_{\pm}^{\text{OI}} + RT \ln a_{\pm}^{\text{I}} + \mu_{\pm}^{\text{OI}} + RT \ln a_{\pm}^{\text{I}} = \sum \mu_i^{\text{OI}} + RT \ln (a_{\pm}^{\text{I}})^2.$$

Бунда i — компонентнинг I ва II фазалардаги кимёвий
потенциалларининг тенглигидан

$$\frac{(a_{\pm}^{\text{I}})^2}{a^{\text{II}}} = \frac{(c_{\pm}^{\text{I}} y_{\pm}^{\text{I}})^2}{c^{\text{II}} y^{\text{II}}} = \exp(\Delta \mu^0 / RT) = k'$$

эканлиги келиб чиқади.

Органик эритувчида диссоциланмаган молекулаларнинг актив-
лик коэффициентини $y^{\text{II}} = 1$, шунингдек, бинар электролит учун
 $c_{\pm} = c$ деб ҳисоблаб,

$$(c^{\text{I}})^2 / c^{\text{II}} = k' / (y_{\pm}^{\text{I}})^2 \quad (\text{XI.11})$$

ни келтириб чиқарамиз.

Жуда суюлтирилган соҳада $y_{\pm}^{\text{I}} \sim 1$ бўлиб, таксимланиш қону-
ни

$$(c^{\text{I}})^2 / c^{\text{II}} = k' \quad (\text{XI.12})$$

кўринишга келади.

$y_{\pm}^{\text{I}}$ ни тажриба орқали аниқлашда (XI.11) тенгламадан
фойдаланиш мумкин. Шу мақсадда ушбу тенгламани

$$\sqrt{c^{\text{II}}/c^{\text{I}}} = (k')^{-1/2} y_{\pm}^{\text{I}} \quad (\text{XI.13})$$

кўринишида ёзиш мақсадга мувофиқдир.

$\sqrt{c^{\text{II}}/c^{\text{I}}}$ ни $c^{\text{I}} = 0$ га экстраполяция қилиб, $(k')^{-1/2}$ константа-

сини аниқлаш мумкин, бу ерда $y_{\pm}^I = 1$. $(k')^{-1/2}$ ва $\sqrt{c^{II}/c^I}$ ларни билган ҳолда, ҳар қандай c^I концентратсия учун $y_{\pm}^I$ ни ҳисоблайдилар.

III. Сув каватида диссоциланишнинг кузатилмаслиги ва органик фазада молекулаларнинг ассоциланиши — димерланиши ($n=2$ бўлганда):

$$k = c^I/c^{II}(1-\beta). \quad (XI.14)$$

Ассоциаланмаган молекулаларнинг концентратсияси

$$c_{HA}^{II} = c^{II}(1-\beta) = c'/k \quad (XI.15)$$

га тенг.

(XI.4) тенгламадан $\beta c^{II}/2 = c_{(HA)_2}^{II} = K_{ac}(c_{HA}^{II})^2$ эканлиги келиб чиқади.

Тажрибада аниқланувчи органик фазадаги модданинг умумий концентратсияси ассоциаланмаган ва димерланган молекулалар концентратсияларининг йиғиндисига тенгдир:

$$c^{II} = c_{HA}^I + 2c_{(HA)_2}^{II} = c_{HA}^{II} + 2K_{ac}(c_{HA}^{II})^2.$$

Агар энди аналитик равишда аниқланувчи c^{II} ва c^I концентратсияларнинг нисбатини олсак ва (XI.15) тенгламадан фойдалансак, c^{II}/c^I нисбатнинг c^I га қизиқли боғлиқлигини олампиз:

$$\frac{c^{II}}{c^I} = \frac{1}{k} + \frac{2K_{ac}}{k^2} c^I. \quad (XI.16)$$

Ордината ўқида кесиладиган кесма таксимланиш коэффициентига тесқари катталиқ: тўғри қизиқнинг қиялиги ассоциланиш константасини топишга имқон беради.

IV. Бир вақтнинг ўзида молекулаларнинг органик каватда димерланиши ва сув каватида қисман диссоциланиши. Бу ҳолда (XI.16) тенгламага қуйидаги:

$$\frac{c^{II}}{c^I(1-\alpha)} = \frac{1}{k} + \frac{2K_{ac}}{k^2} c^I(1-\alpha) \quad (XI.17)$$

кўринишида ёзилади.

Эриган модданинг диссоциланиш даражаси $K_{дис}$ дан ҳисоблаб топилиши ёки алоҳида тажрибада аниқланиши керақ.

V. Сув фазасида диссоциланишнинг кузатилмаслиги ва органик фазада тўла димерланиш ($\beta \rightarrow 1$); унда

$$k = \frac{c^I}{c^{II}(1-\beta)} = \frac{c^I(2K_{ac})^{1/2}}{(\beta c^{II})^{1/2}} \approx \frac{c^I(2K_{ac})^{1/2}}{\sqrt{c^{II}}}$$

ва

$$\frac{c^I}{\sqrt{c^{II}}} = k(2K_{ac})^{-1/2} = K \quad (XI.18)$$

XI.3. ЭКСТРАКЦИЯЛАШ

Таксимланиш конунини экстракциялашда, яъни эриган модда-ни шу модда эритилган эритувчи билан аралашмайдиган ва шу билан бирга ажратиб олиниши керак бўлган моддани шу эритувчига нисбатан кўпроқ микдорда эритадиган эритувчи ёрдамида эритмадан ажратиб олишда кенг қўлланилади. Кўпгина органик моддалар учун бундай эритувчи сифатида диэтил эфир, анорганик моддалар учун эса сув ишлатилади. Ажратиб олиш даражасини ошириш учун экстракцияланувчи моддани иккала фазада мавжуд бўлган молекуляр ҳолатга ўтказиш мақсадга мувофиқ. Масалан, кучсиз органик кислотани ажратиб олиш учун минерал кислота қўшиш йўли билан унинг диссоциланиш даражасини камайтириш фойдали, бунда органик кислотанинг диссоциланмаган молекулалари тўларок ажратилади. Органик моддаларнинг сувдаги эрувчанлиги тузлар иштирокида сезиларли пасаяди (высаливание), бундан тўларок ажратиш мақсадида ҳам кенг фойдаланилади.

Экстракцияловчи модданинг бир неча улушида кетма-кет ажратиб олинишини таъминлашнинг фойдали эканлигини осон кўрсатиш мумкин. Ҳақиқатдан, агар V дм³ эритмада (I фаза) v дм³ дан экстрагентнинг (ажратиш учун ишлатилувчи эритувчи) n улуши оркали ажратилиши керак бўлган (II фаза) g_0 г модда бўлса ва таксимланиш коэффициенти k га тенг бўлса, унда биринчи марта экстракциялагандан сўнг эритмада g_1 г ажратилмаган модда қолади, экстракт (ажратилган модда) га эса $(g_0 - g_1)$ г модда ўтади, яъни

$$k = \frac{c^I}{c^{II}} = \frac{g_1/M_1V}{(g_0 - g_1)/M_1v}$$

ва

$$g_1 = g_0 \frac{kV}{v + kV}$$

Иккинчи марта экстракциялагандан кейин эритмада g_2 г ажратилмаган модда қолади, экстрактга эса $(g_1 - g_2)$ г модда ўтади, яъни

$$k = \frac{g_2/V}{(g_1 - g_2)v} = \frac{g_2v}{V(g_1 - g_2)}; \quad g_2 = g_1 \frac{kV}{v + kV} = g_0 \left(\frac{kV}{v + kV} \right)^2$$

n марта экстракциялагандан сўнг эритмада ажратилмаган моддадан

$$g_n = g_0 \left(\frac{kV}{v + kV} \right)^n \quad (\text{XI.19})$$

(2) қолади ва ҳаммаси бўлиб $g = g_0 - g_n$ г ажратилган бўлади:

$$g = g_0 \left[1 - \left(\frac{kV}{v + kV} \right)^n \right]. \quad (\text{XI.20})$$

Худди шу ҳажмдаги (nv) эритувчи билан бир марта экстракциялагандан кейин ажратилмай қолган қисм (z):

$$g_{nv} = g_0 kV / (nv + kV). \quad (XI.21)$$

(XI.19) ва (XI.21) ларнинг анализидан $g_{nv} > g_n$ эканлиги келиб чиқади (XI.5 бўлимдаги 4-топшириққа қаранг).

XI.4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Таксимланиш коэффициентини аниқлаш

Таксимланиш коэффициентини тажрибада қуйидагича аниқлаш мумкин. Ўлчов қолбасида ўрганилаётган кислотанинг тегишли эритувчидаги эритмаси тайёрланади. Сирка ва хлорид кислоталари билан ишлаганда сув эритувчи бўлиб хизмат қилади; бензой, салицил ва шунга ўхшаш кислоталар билан ишлаганда эса, органик эритувчилар ишлатилади. Олинган эритмани кетма-кет суюлтириб, яна бир неча (2—3) ишчи эритмалар тайёрланади ва улар қопқокли қолбага қуйиб қўйилади. Ҳар бир тайёрланган эритмаларга бир хил миқдордаги иккинчи эритувчидан солинади, қолбанинг оғзини ёпиб, 40—45 мин давомида чайқатилади, шундан сўнг суюқликлар тўла қаватлангунига қадар тинч ҳолатда қолдирилади (тахминан 1 соат). Чайқатилган вақтда қолбанинг қопқоғини ушлаб туриш лозим ва вақти-вақти билан эҳтиётлик билан бир оз очиб турилади.

Қаватларга бўлув воронкалари ёрдамида ажратилади (ҳамма ишни қолбаларда эмас, балки қопқокли бўлув воронкаларида олиб борса ҳам бўлади). Ҳар бир қаватдан бир нечтадан намуна олинади. Титрлаш учун намуналарни олишда бўлиш воронкалари ўрнига пипеткалардан фойдаланиш мумкин. 5 см³ ҳажмли пипетка ёрдамида, CH_3COOH ва HCl лар билан ишлаганда эса, 2 см³ ли пипетка билан, органик қаватдаги суюқликни тортиб олмаслик мақсадида, эҳтиётлик билан сув қаватидан намуна олинади. Агар сув қавати пастда бўлса, юқоридаги қаватдан пипеткага эритма ўтиб кетмаслиги учун пипетканинг юқоридаги тешигини бармоқ билан беркитилади ва иккинчи қўл билан пипетканинг зўлдири иситилади ва эритмага пипетка қолбанинг тагига етгунча туширилади. Бу ҳолда пипетканинг ичидаги ҳаво қизиб кенгайди ва унинг ичига юқоридаги суюқликнинг ўтишига қаршилик қилади.

Ажратиб олинган намуна титрлаш учун қолбага қуйилади, унга 2—3 томчи индикатор ва ~20 см³ дистилланган сув қўшилади ва NaOH эритмаси билан титрланади. Худди шундай йўл билан органик қаватдан ҳам 5 см³ дан намуналар олинади ва қопқокли қолбаларга солинади, уларга индикатор ва ~20 см³ дистилланган сув қўшилади, чайқатилади, кейин сув қаватидаги ушбу индикаторга хос ранг пайдо бўлгунча ва у чайқатилганда йўқолмайдиган ҳолатга келгунча секин-аста титрланади. Титрлаш бир хил натижалар олингунича икки-уч марта такрорланади.

Суюлтирилган эритмалар билан ишлаганда титрлаш учун олинаётган намуналарнинг ҳажмини 2—3 марта ошириш фойдали.

Хар бир каватдаги текшириляётган модданинг концентрацияси қуйидаги

$$c_i = \frac{v_2 - v_1}{v} c \quad (\text{XI.22})$$

тенглама билан аниқланади, бу ерда v_1 ва v_2 титрлашдан олдинги ва кейинги бюреткада олинган ўлчов (ҳажм)лар, см³; v титрлаш учун олинган эритманинг ҳажми, см³; c — ишқорнинг концентрацияси, М.

Органик эритувчиларни тутган ҳамма эритмалар алоҳида қолбага қуйилади. Иш тугагандан сўнг органик эритувчи сув каватидан ажратилади, 2—3 марта сув билан ювилади ва қолдиқлар сақланувчи қолбага солинади.

Таксимланиш коэффициентни юқоридаги тенгламалар [(XI.2), (XI.12) ёки (XI.18)] нинг бири ёрдамида ҳисобланади, турли концентрациялар учун k нинг ўзгармас қийматини аниқловчи тенглама танлаб олинади.

Органик эритувчидаги кислотанинг ассоциланиш константасини аниқлаш

Ўрганиляётган кислотанинг сувдаги бир неча (4—5 та) эритмаси (худди аввалгидек) тайёрланади, улар органик эритувчилар билан қўшилади ва яхшилаб аралаштириб, тинч ҳолатда қолдирилади, сўнгра анализ қилинади. Тажриба натижалари жадвалга ёзилади. K_{ac} ни аниқлаш учун (XI.16) ёки (XI.17) тенгламалардан фойдаланилади.

Кучли электролитнинг сув фазасидаги активлик коэффициентини аниқлаш

Сув ва органик каватларни одатдагича таҳлил (анализ) қилиб, натижаларни жадвалга йиккандан сўнг, улар (XI.11) — (XI.13) тенгламаларга асосан ишланади ва экстраполяцияланади.

Экстракциялаш жараёнини текшириш

Моддани экстракциялаш танланган эритувчининг бир неча улушлари билан олиб борилади. Охири марта экстракциялагандан сўнг, эритмада қолган модданинг микдори титрлаш орқали аниқланади ва (XI.20) тенглама ёрдамида таксимланиш коэффициенти ёки эриган модданинг бошланғич микдори ҳисобланади.

Ўлчашларнинг хатоликларини баҳолаш

Таксимланиш коэффициентини аниқлашдаги хатоликни (XI.2) тенгламага асосан

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta c^I}{c^I} + \frac{\Delta c^{II}}{c^{II}}$$

формуладан ҳисобланади.

Таксимланган модданинг концентрацияси (XI.22) тенглама оркали аниқлангани учун аниқлашдаги хатолик концентрация учун

$$\frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{2\Delta v}{v_2 - v_1} + \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta c}{c}$$

таксимланиш коэффиценти учун

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{2\Delta v^I}{v_2^I - v_1^I} + \frac{\Delta v^I}{v^I} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{2\Delta v^{II}}{v_2^{II} - v_1^{II}} + \frac{\Delta v^{II}}{v^{II}} + \frac{\Delta c}{c}$$

Кўрсатилган усул билан иш бажарилганда титрлаш учун олинган эритманинг ҳажми $v = 5 \text{ см}^3$. Титрлаш учун сарф бўлган ишқор эритмасининг ҳажми 100 дан 1 см^3 гача (бошланғич эритманинг концентрациясига боғлиқ равишда) ўзгаради. Титрлаш учун одатда $5\text{--}10 \text{ см}^3$ ишқор сарфланади. Бунда:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k}{k} &= \frac{2 \cdot 0,1}{10} + \frac{0,1}{5} + \frac{0,0001}{0,1} + \frac{2 \cdot 0,1}{5} + \\ &+ \frac{0,1}{5} + \frac{0,0001}{0,1} \approx 0,10 \text{ яъни } 10\% \end{aligned}$$

Айрим ҳолларда хатолик 25 % гача етади. Нисбий хатоларни камайтириш учун титрлаш учун эритмадан кўпроқ миқдорда олиш тавсия қилинади, чунки бу ҳолда титрлашга сарфланадиган ишқорнинг ҳажми ҳам унчалик кам бўлмайди.

Топшириқлар

1. Модданинг аралашмайдиган суюқликлар орасидаги таксимланиш коэффиценти фазаларнинг таркиби бўйича аниқланг.

2. Таксимланиш коэффиценти экстракцияланаётган фазадаги қолдиқ бўйича аниқланг.

3. Экстракцияланувчи модданинг эритмадаги бошланғич миқдорини аниқланг.

4. Кислотанинг органик эритувчидаги ассоциланиш константасини аниқланг.

5. Сув фазасидаги кучли электролитнинг активлик коэффиценти аниқланг.

Ҳисобот намунаси

1. Ҳарорат ... °C
2. Эритмаларнинг таркиби ...
3. Эритмаларнинг анализи, ишқор (NaOH) концентрацияси моль/л.

Сув (органик) қавати

Титрлаш учун олинган эритма ҳажми, см ³	1- эритма	2- эритма	3- эритма	4- эритма
Титрлашга сарф бўлган ишқор ҳажми, см ³	1	1	1	1
	2	2	2	2
	3	3	3	3
	ўртача	ўртача	ўртача	ўртача
Кислота концентрацияси, моль/л				

XI.5. МАШҚЛАР

1. 25°C да сув ва бензол орасида тақсимланган фенолнинг мувозанат концентрациялари қуйида келтирилган:

Сувда c^I , моль/л	0,1013	0,3660	0,5299
Бензолда c^{II} , моль/л	0,279	2,978	6,487

Фенол сувда мономер кўринишида бўлади. Унинг бензолдаги димер кўринишини кўрсатинг.

2. Сув ва изоамил спирти орасида (25°C да) тақсимланган LiCl нинг мувозанат концентрациялари: $c^I=2,420$ ва $c^{II}=0,0271$ моль/л ларга тенг. LiCl нинг сувдаги ва изоамил спиртидаги ўртача ион активлик коэффициентлари: $y_{\pm}^I=1,110$ ва $y_{\pm}^{II}=0,392$ ларга тенг.

Ж а в о б: $k=253$.

3. Сирка кислотанинг сув ва хлороформ орасидаги тақсимланиш коэффициентини ҳисобланг. CH_3COOH нинг H_2O (c^I) ва CHCl_3 (c^{II}) лардаги мувозанат концентрациялари ва CH_3COOH нинг сувдаги активлик коэффициентлари y қуйида келтирилган.

c^I , моль/л	0,405	1,118	2,056
c^{II} , моль/л	0,0231	0,1351	0,3493
$y_{\text{CH}_3\text{COOH}}(\text{H}_2\text{O})$	0,962	0,885	0,805

Ж а в о б: $k_{gp}=2,8$; CHCl_3 да — димерлар.

4. Бромнинг сув ва CS_2 лар орасидаги (20°C даги) тақсимланиш коэффициенти 0,0125 га тенг ($k=c_{\text{Br}_2}^{\text{H}_2\text{O}}/c_{\text{Br}_2}^{\text{CS}_2}$). Қуйидаги ҳолатларда ажратиб олиш учун CS_2 нинг қандай ҳажми талаб қилинади: $5 \cdot 10^3 \text{ см}^3$ концентрацияли сув эритмасидаги бромнинг ҳаммасидан бир марта экстракциялаб

а) 90,0 %; б) 99,0 %; в) 99,9 % бром ажратиш учун? г) CS_2 нинг 100 см^3 улушлари билан бромни экстракциялаганда, худди в) ҳолдаги натижага эришиш учун қанча CS_2 талаб қилинади?

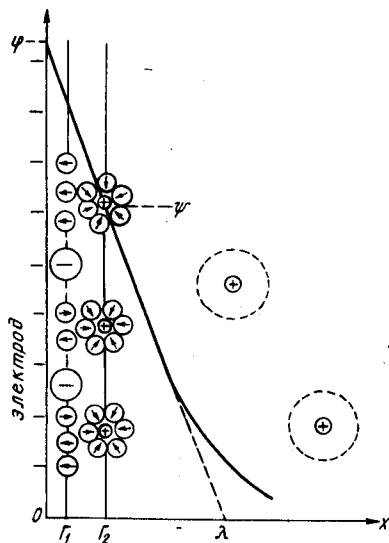
Ж а в о б: а) 562 см^3 ; б) 6190 см^3 ; в) 62400 см^3 ; г) $vn \approx 700 \text{ см}^3$.

ЗАРЯДЛАНГАН ЗАРРАЧАЛАР ТУТГАН СИСТЕМАЛАРДАГИ МУВОЗАНАТ

XII боб. ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ ҚУЧЛАР

XII.1. ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛИНИНГ ПАЙДО БЎЛИШИ

Зарядланган заррачалар тутган эритмага туширилган металлнинг электрод деб атаймиз. Бундай системада металлдан эритмага катионлар ўтиши мумкин. Олиб ўтилаётган заррачаларнинг сольватланиши (гидратланиши) ионларнинг ўтишига кўмаклашди. Катионларнинг эритмага ўтиши натижасида металл манфий зарядланади, лекин электрод — эритма системаси электронейтрал бўлиб қолади. Электрод сирти атрофида металл сиртидан $10^{-5} - 10^{-7}$ м гача чўзилган *иккиламчи электр қават* ҳосил бўлади (XII.1- расм). (Худди шундай қилиб эритмадаги катионлар ҳам металлга ўтиши мумкин, унда металл мусбат зарядланади, анионлар эса иккиламчи қават ҳосил қилади).



XII. 1- расм. Қўш электр қаватининг тузилиши.

Манфий белгилли айланалар билан специфик адсорбиланган анионлар кўрсатилган; мусбат белги билан — гидратланган катионлар; штрихланган айланалар билан — дифузион қаватдан ташқарида жойлашган гидрат қават; ўқли айланалар билан сувнинг диполлари; ϕ ва ϕ' лар билан эса ички ва ташқи потенциаллар кўрсатилган.

Металлнинг сиртки зарядига мос равишда ориентациялашган сув молекулалари бевожита металл сиртига тегиб туради (ушбу ҳолатда металл сирти манфий зарядланган). Металл сиртининг бир қисmini адсорбиланган ва кам ёки бутунлай гидратланмаган анионлар эгаллайди. Уларнинг адсорбиланиши махсус (*специфик*)

деб аталади, чунки у сиртнинг зарядига эмас, балки ковалент боғларнинг ҳосил бўлишига боғлиқ бўлади; *контакт* адсорбция деб ҳам аталади, чунки дегидратланган анионлар металл сиртига зич тегиб туради. 298 K ҳароратда симоб сиртида Cl^- , Br^- , I^- ва Cs^+ ионларининг адсорбиланиши, K^+ , Na^+ ва F^- ионларининг адсорбиланмаслиги аниқланган.

Махсус адсорбциянинг пайдо бўлиши ионнинг гидратланиш даражасига ва катталигига боғлиқ. Масалан, фтор иони водород боғлари билан боғланади ва бу ҳол фтор ионининг эритма ҳажмидан электроднинг сиртига чиқишига ҳалакит беради.

Адсорбиланган ионларнинг марказларидан G_1 масофада ўтказилган текислик Гельмгольцнинг ички текислиги деб аталади. Бу текисликдан кейин гидратланган катионларнинг марказларидан G_2 масофада ўтказилган Гельмгольцнинг ташқи текислиги келади. Гидратланган ионларнинг радиусига яқин ораликдаги $O - G_2$ Гельмгольц қавати зич қават дейилади. Зич қаватда ионлар билан ва ўзаро кучсиз боғланган сув молекулалари ҳам бўлади [XII.1-расмда айланага олинган ўқлар (стрелкалар) билан кўрсатилган]. Бу сувнинг тузилиши индивидуал сувниқидан фарқ қилади, шунинг учун ҳам зич қаватдаги сувни қайта тикланган дейилади. Эритманинг зич қаватдаги диэлектрик сингдирувчанлиги ϵ индивидуал сувниқидан кичик бўлади.

Зич қаватдан ташқарида, яъни *диффузион қаватда*, заррачаларнинг иссиқлик энергияси уларни электрод майдони билан тартиблаштириш энергиясига солиштирадиган ҳолатга келади. Бунинг натижасида заррачалар тартибсиз тақсимланади, уларнинг концентрацияси эса эритма ҳажмидаги концентрацияга яқинлашади. Шунга мос равишда ϵ ҳам ϵ_{H_2O} га яқинлашади.

Диффузион қават эритманинг ичига томон анча чўзилган, лекин унинг λ масофадаги G_2 текислигидан самарали қисмини ажратиш мумкин. λ нинг узунлиги кучли электролит эритмасидаги ион атмосфераси радиусининг аналогидир (198-бетга қаранг). Худди шу радиус каби λ ҳам концентрация бўйича олинган квадрат илдизга тескари пропорционалдир. Агар самарали диффузион қаватдаги ҳамма зарядлар λ масофадаги юпка қаватга йиғилса, унда улар электрод сиртидаги зарядларни нейтраллайди.

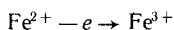
Махсус адсорбция мавжуд бўлмаганда иккиламчи қаватни юпка конденсаторга ўхшатиш мумкин. Бунда M металлнинг зарядланган сирти конденсаторнинг битта қавати бўлиб хизмат қилса, λ масофадаги самарали чегара сирт иккинчи қават бўлади. Металл билан эритма орасида потенциаллар сакраши пайдо бўлади. Ҳар қандай потенциаллар сакраши ўрнатилган тақдирда ҳам электрод ва эритма орасида катионлар алмашилиши кузатилади. Металлдан эритмага қараб ионларнинг оқими уларнинг эритмадан металлга қараб оқимига тенг ва электронларнинг эритмадан металлга ва металлдан эритмага бўлган оқимларига тенг кучлидир. Электроднинг бир бирлик сирти учун олинган бу оқимнинг кучини *алмашилиш токи* дейилади. Эритманинг ўртача ион активлиги бирга тенг бўлгандаги (40-бет) алмашилиш токи стандарт j_0 ҳисобланади. Турли системаларда $j_0 = 10^3 - 10^{-9}$ А/м² га тенг.

Электрод потенциали ҳосил бўлишининг келтирилган механизми умумий эмас. Айрим металллар (олтин, платина) шунчалик маҳкам кристалл панжарага эгаки, улардан катионлар ажралиб чиқа олмайди. Бу металлларда потенциаллар фарқи пайдо бўлмайди. Аммо бундай металлларнинг сиртига оксидланиш ёки қайтарилиш қобилиятига эга бўлган кўпчилик моддалар адсор-

биланиши мумкин. Шунинг учун бу металллар ёрдамида ҳам эритмалар билан мувозанатда бўлган системаларни ҳосил қилиш мумкин.

Бу ҳолда электродлар инерт дейилади, потенциал эса инерт электродда адсорбиланади ва эриган модда орасидаги мувозанат билан белгиланади. Бундай электродга мисол қилиб эритмадаги водород ионлари билан мувозанатда бўлган ва водород адсорбланган платиналанган платинани олиш мумкин. Бунда модданинг оксидланган шакли эритмада, қайтарилгани эса электродда бўлади.

Модданинг иккала шакли ҳам эритмада бўлиши мумкин, унда алмашилиш инерт электрод ва ионлар орасида содир бўлади. Масалан, Fe^{3+} катиони платинадан битта электрон тортиб олиши ва Fe^{2+} гача қайтарилиши мумкин. Бунда платина мусбат зарядланади, эритмада эса ортиқча анион ҳисобига манфий заряд пайдо бўлади (масалан, FeCl_3 дан Cl^-), шунингдек кейинги электронларни тортиб олиши борган сари кийнлашиб боради ва ниҳоят мусбат зарядланган электрод ва анионлар қавати орасида мувозанат ўрнатилади. Шундай қилиб, $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ кимёвий реакцияси боради. Шунингдек, унга қарама-қарши реакция ҳам бориши мумкин:



Элементни улаганда реакциянинг у ёки бу йўналиши битта электроднинг табиатига эмас, балки гальваник элементнинг иккала электродига боғлиқ. Электродни эритмадан чиқариб олиш эритмани бошланғич ҳолатга қайтаради. Иккиламчи қаватдаги ионларни кўпинча потенциал ҳосил қилувчи ионлар дейилади.

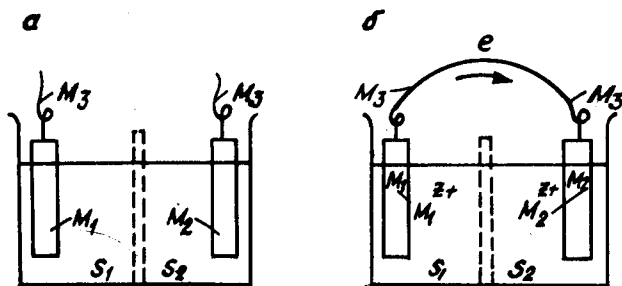
ХИ.2. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

ΔH ва ΔG катталикларни гальваник элементнинг электр иши билан боғлиқлиги

Кимёвий реакция энергиясини электр энергиясига айлантириб берувчи асбоб *гальваник элемент* дейилади. Бу асбоб электролит эритмаларига туширилган икки электроддан иборат бўлади. Бу эритмалар ғовак тўсик (мембрана) ёрдамида ёки электролитик кўприк ёрдамида уланади. Электролитик кўприк сифатида KCl ва NH_4NO_3 ларнинг тўйинган эритмалари ишлатилади. Мембрана ёки электролитик кўприк эритмалар орасида электр ўтказувчанликни таъминлайди, лекин уларнинг ўзаро диффузиясига тўсқинлик қилмайди.

Ажратилган гальваник элементда мувозанат ҳолати бўлмайди, лекин шундай ҳолат узок муддатгача сақланиб туриши мумкин. Электродлар металл ўтказгичлар ёрдамида улангани захоти бундай тормозланган ҳолат йўқолади. Ташки занжирда (яъни металл ўтказгичда) электронларнинг ҳаракати ва ички занжирда (электролит эритмасида) ионларнинг ҳаракати кузатилади ва

бундай ҳаракатлар билан бир вақтнинг ўзида электродларнинг бирида оксидланиш, иккинчисига қайтарилиш реакциялари боради. Бу реакциялар термодинамик нуқтаи назардан қайтмас бўлади ва мувозанат ҳолат вужудга келиши билан тўхтайди (XII.2- расм).



XII. 2- расм. Ажратилган (а) ва уланган (б) гальваник элементлар:

M_1 ва M_2 — металл электродлар; S_1 ва S_2 — M_1^{z+} ва M_2^{z+} ионлар бўлган эритмалар. Электродларга уланган ташки металл ўтказгичлар бир хил металлдан қилинган бўлса, гальваник элемент тўғри ажратилган (а) дейилади. Ташки металл ўтказгичлар ҳар хил металлдан иборат бўлса, гальваник элемент нотўғри ажратилган дейилади. Чоп тарафдаги электродда (б) оксидланиш реакцияси $M_1 \rightarrow M_1^{z+}$ ва ўнг тарафдаги электродда қайтарилиш $M_2^{z+} \rightarrow M_2$ реакцияси боради. Ташки занжирда электронлар ва ички занжирда катионлар M_1 дан M_2 га қараб ҳаракат қилади. Пунктир вертикал чизиқлар билан мембрана ёки электролитик кўприк кўрсатилган.

Электродни улаб турган ўтказгичнинг қаршилиги қанчалик катта бўлса, реакция шунча секинлик билан боради, яъни реакция қайтар бўлади. Шунинг учун электродларни чексиз қаршиликка эга бўлган ўтказгич билан уладик деб фараз қилсак, реакция чексиз секин боради ва ҳар бир дақиқада электродлар билан эритмалар ўртасида мувозанат бор десак бўлади. Бундай реакциялар квазикайтар (қайтарга ўхшаш, яқин) реакциялардир (II боб).

Термодинамик жihatдан қайтар бўлган жараёнларда максимал электр иши бажарилади. Бундай шароитларда ўлчанган икки электрод орасидаги потенциаллар фарқи гальваник элементнинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) дейилади.

Гальваник элементнинг бажарган электр иши ЭЮК (E) ни ташиб ўтилган заряд микдорига кўпайтмасига тенг. Агар реакция вақтида z моль бир зарядли ионларнинг қайтарилиши ва оксидланиши содир бўлса, унда Фарадей қонуни бўйича zF Кулон заряд (F — 96493 Кл Фарадей сони бўлиб, 1 г-экв микдордаги моддани электродда ажратиш чикариш учун талаб қилинган электр зарядини билдиради) ташиб ўтилади.

Изобарик-изотермик қайтар жараёнда электр иши Гиббс энергиясининг камайиши ҳисобига бажарилади (II боб); шунинг учун

$$\Delta G = -zFE.$$

(XII.1)

Гиббс — Гельмгольц тенгламасидаги (II боб) ΔG ўрнига унинг (XII.1) тенгламадаги қийматини ва $-\Delta S = d\Delta G/dT$ ёки

$$\Delta S = zF(dE/dT) \quad (\text{XII.2})$$

эканлигини ҳисобга олиб,

$$-zFE = \Delta H - TzE(dE/dT)$$

ни ҳосил қиламиз. Бундан

$$\Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \quad (\text{XII.3})$$

келиб чиқади.

dE/dT ҳосилани ЭЮК нинг ҳарорат коэффиценти дейилади. Гальваник элементнинг табиатига қараб dE/dT мусбат ёки манфий қийматлар қабул қилиши мумкин.

(XII.3) тенглама гальваник элементда бораётган реакциянинг иссиқлик эффектини ЭЮК ва унинг ҳарорат коэффицентини ўлчаш орқали ҳисоблаш имкониятини беради.

Гальваник элементда электрод ва термодинамик мувозанатлар

Электрод мувозанат эритмадаги ионларнинг ҳар қандай концентрациясида (активлигида) вужудга келиши мумкин ва ҳар гал бу мувозанатлар ўзининг потенциалига эга бўлади.

Шунга эътибор бериш керакки, иккита ўз-ўзича мувозанат ҳолатидаги электродлар гальваник элементни ҳосил қилади, яъни мувозанатда бўлмаган система вужудга келади. Бунинг сабаби металллардаги электронлар зичлигининг турлича бўлишидир, шунинг учун электронлар ташқи занжир орқали бир металлдан иккинчисига ўтишга интилади. Агар бу ўтиш содир бўлса, бир вақтнинг ўзида ички занжирда ионларнинг ташилиши кузатилади (XII.2-расмга қараб), бу ташиш айни ҳароратда мембрана билан ажратилган иккала эритмадаги электролит концентрацияларининг (активликларининг) *бирдан-бир* муносабати ўрнатилмагунча давом этади. Бу мувозанат бутун системанинг термодинамик мувозанатини кўрсатади.

Гальваник элементдаги термодинамик мувозанат константасини $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$ тенгламадан ва (XII.1) тенгламанинг $\Delta G^0 = -zFE^0$ кўринишидан фойдаланиб топилади. Охириги тенгламадаги E^0 — стандарт (гальваник элементдаги ҳамма ионларнинг ўртача активликлари бирга тенг) ЭЮК. Келтирилган тенгламалардан

$$\ln K_a = zFE^0/RT \text{ ёки } \lg K_a = zFE^0/2,3RT \quad (\text{XII.4})$$

келиб чиқади.

Мисол тарикасида Якоби — Даниэль элементини кўриб чиқамиз. Бу элемент уланганда қайтмас реакциялар кетади: $\text{Zn} -$

$-2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ (оксидланиш) ва $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ (кайтирилиш) ва куйидаги мувозанат ўрнатилади:



Бу элементнинг ЭЮК 1,1 В га тенг. (XII.4) тенгламага биноан ҳисобланган $K_a = 2 \cdot 10^{37}$ га тенг. Мувозанат константасининг бундай катта қиймати қабул қилиши жараёнинг кимёвий қайтмас эканлигини кўрсатади: жараён мис тўлиқ қайтарилгунча давом этади. Бу яна шуни билдирадики, мис тузи эритмасига етарли даражада рух металлони туширсак, эритмадаги барча мис ионлари ўз-ўзидан металл ҳолида ажралиб чиқади.

XII.3. ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ КУЧЛАРНИ ЎЛЧАШ АСОСЛАРИ ИЧКИ, ТАШҚИ ВА СИРТҚИ ПОТЕНЦИАЛЛАР

Бирламчи зарядни чексизликдан берилган l нуктага ташиб ўтиш учун зарур бўлган ишга потенциал дейилади. Бу ҳолда Гиббс энергиясининг ўзгариши $\Delta G = -q_1 q_2 / l$ га тенг. Бирламчи заряд $q_2 = -1$ деб фаразлаб, берилган нуктада q_1 / l га тенг потенциални оламиз.

Зарядни ташиб ўтиш фазанинг ичида содир бўлиши ёки бир фазадан иккинчисига ўтиши мумкин. Заряд вакуумдан металл ёки суюқ фазага ўтади деб фараз қилайлик. Фаза сиртидан $10^{-7} - 10^{-5}$ масофада потенциал факат унинг зарядига боғлиқ бўлган қийматни қабул қилади. Бу чегара ёнидаги потенциални *ташқи* ёки пси (ψ) — потенциал дейилади.

Қаттиқ ёки суюқ сиртнинг бевосита яқинида модданинг табиатига боғлиқ *сиртқи* ёки хи (χ) — потенциал мавжуд бўлади. Зарядни фазанинг ичига ташиб ўтиш потенциалини *ички* ёки фи (ϕ) — потенциал дейилади. Бу охириги катталик ташқи ва сиртқи потенциалларнинг йиғиндисидан иборат:

$$\phi = \psi + \chi. \quad (\text{XII.5})$$

Ташқи потенциаллар фарқини ўлчаш мумкин, сиртқи потенциални эса ўлчаб бўлмайди, чунки ўлчов асбоби ўзининг хусусий сиртқи потенциалига эга. Турли фазаларни туташтиргандаги иккита сиртқи потенциалларнинг фарқи контакт (туташтириш) потенциални дейилади. Бу потенциални ҳам алоҳида сиртқи потенциал каби ўлчаб бўлмайди. Шунинг учун ички потенциалнинг мутлақ қийматини аниқлаш мумкин эмас. Худди шундай металл билан шу металл туширилган эритма орасидаги ички потенциалнинг сакрашини, яъни электроднинг мутлақ потенциалини аниқлаб бўлмайди.

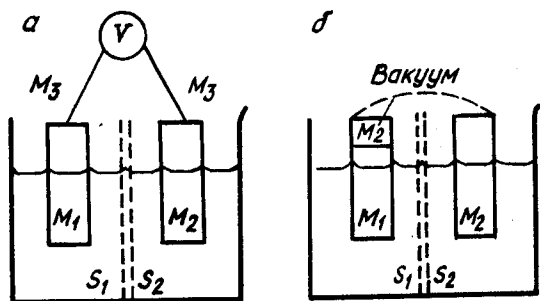
(XII.5) тенглама бир хил фазалар туташтирилганда $\phi_2 - \phi_1 = \psi_2 - \psi_1$ эканлигини кўрсатади, чунки туташтириш (контакт) потенциални нолга тенгдир. Ички ва ташқи потенциалларнинг фарқлари (сакрашлари) мос равишда Гальвани- ва Вольт-потенциаллар номини олган.

Демак, бир фазанинг икки нуктасида ўлчанган ташки потенциалларнинг фарқи ички потенциалларнинг фарқига тенг. Бу, масалан, ток ўтаётган металл сим соҳасида потенциалнинг пасайишига тегишлидир. Ажратилган элементнинг потенциаллар фарқини ўлчаш мумкин, чунки вольтметрнинг чиқишлари бир жинсли ўтказгичнинг икки нуктасига уланади.

Гальвани-потенциалларни φ^i кўринишида ёзамиз (пастки индекс сакрашнинг фазадан ташқарига йўналганлигини, юқоридаги индекс эса сакрашнинг фаза томон йўналишини кўрсатади). Демак, $M\varphi^{S_i}$ металл ва эритма (электрод потенциали) орасидаги потенциалнинг сакрашидир; $S\varphi^{S_i}$ — эритувчилар бир хил бўлганда диффузион потенциал ёки эритувчилар ўзаро чекли эриганда суюқлик потенциали дейилади.

Электр занжири

ХII.3- расмда тасвирланган занжирларни кўриб чиқамиз. Жуда хам кичик ток ўтаётган юқори омлик вольтметр ёрдамида металл электродлар орасидаги потенциаллар фарқи ўлчанади деб ўйлайлик. Бу шарт қўйилганда системани квазистационар, термодинамик қайтар, деб ҳисоблаш мумкин. Агар вольтметрнинг иккала чиқиши бир хил металлдан қилинган бўлса, занжир тўғри ажратилган дейилади.



ХII. 3- расм. Гальваник занжирдаги потенциаллар фарқи:

a — юқори омлик вольтметрда ўлчаш; *b* — бир фазадagi потенциаллар фарқи ўлчаниши керак бўлган M_2 ва M_2 нукталар (Гальвани — ва Вольта — потенциаллар ўзаро тенг).

Кирхгоф қонунига биноан берк занжирда потенциалнинг ҳамма сакрашларининг йиғиндиси нолга тенг. Занжирни соат миллари йўналишига тескари йўналишда айланади деб, шу йиғиндини ёзамиз (ХII.3, *a*- расм).

$$V_{(1)}\varphi^{M_3} + M_{3(2)}\varphi^{M_1} + M_{1(3)}\varphi^{S_1} + S_{1(4)}\varphi^{S_2} + S_{2(5)}\varphi^{M_2} + M_{2(6)}\varphi^{M_3} + M_{3(7)}\varphi^V + E = 0. \quad (\text{XII.6})$$

Бу ерда E — вольтметрда ўлчанган потенциаллар фарки. Вольтметрнинг чегаравий қаршилигини чексиз катта деб ҳисоблаганимиз учун, унинг клеммалари орасида бўшлиқ бўлади, деб қабул қилиш мумкин.

Потенциалларнинг (1) ва (7) сакрашлари M_3 металл ва вакуум орасидаги ўзаро компенсацияланувчи сакрашлардир. Ундан кейинги $(6) + (2) = m_2\varphi^{M_1}$ — контакт потенциали; (3) ва (5) электрод потенциаллар ва (4) — диффузион (суюклик) потенциал. (1) ва (7) потенциалларнинг бир хилда сакрашларининг қарама-қарши йўналиши ва, шунингдек, (3) ва (5) бир хил бўлмаган қарама-қарши сакрашларни ҳисобга олиб, ва XII.3-б-расмдан ва сакрашларга берган таърифлардан фойдаланиб (XII.6) тенгламани

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{конт}} + \varphi_{\text{дифф}} \quad (\text{XII.7})$$

кўринишида ёзамиз, бу ерда $\varphi_2 = m_2\varphi^{S_2}$; $\varphi_1 = m_1\varphi^{S_1}$.

Диффузион потенциал

Бу потенциал ионларнинг турли ҳаракатчанлиги туфайли келиб чиққан (195 ва ундан кейинги бетлар). Мувозанат ҳолатда мембрананинг томонлари қарама-қарши ишораларни қабул қилади, бунинг оқибатида потенциалнинг сакраши $s_1\varphi^{S_2}$ пайдо бўлади, унинг қиймати S_1 ва S_2 эритмаларнинг концентрациялари ва ион таркибига боғлиқ бўлади ва одатда бир неча ўнг мВ лардан ортмайди.

Алоҳида электродларнинг потенциалларини топиш учун (давомини қаранг) диффузион потенциални камайтиришга ҳаракат қилинади. Бунинг учун электролитик кўприкни ҳаракатчанлиги яқин бўлган ионлардан (KCl , NH_4NO_3) иборат электролитнинг тўйинган эритмаси билан тўлдирилади. Гальваник элементдаги эритмалар қийин эрувчан хлоридлар ҳосил қилувчи ионларни тутган тақдирда аммоний нитрат қўлланилади (Ag^+ , Pb^{2+}). Айрим гальваник элементларда диффузион потенциал умуман бўлмайди. Бундай элементлар ташиш содир бўлмайдиган занжирлар дейилади. Агар диффузион потенциал ҳисобга олмайдиган даражада кам бўлса, (XII.7) тенгламани

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{конт}} \quad (\text{XII.8})$$

кўринишида ёзиш мумкин.

(XII.8) тенгламадан кўринишича, элементнинг ўлчанган ЭЮК учта ўлчаб бўлмайдиган Гальвани-потенциаллардан ташкил топган экан. Бу тенглама алоҳида электродлар потенциалларининг термодинамик ифодаси билан қандай боғланганлигини кейинроқ кўрсатамиз.

ХИ.4. ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВА АЛОХИДА ЭЛЕКТРОДНИНГ ПОТЕНЦИАЛИ

Заряд фазадан фазага заррача оркали (ион билан) ташиб ўтилади. Модда ва заряднинг бир пайтда ташиб ўтилишини ҳисобга олиш мақсадида электрокимёвий потенциал киритилган.

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + zF\varphi_i \quad (\text{ХИ.9})$$

бу ерда φ_i — зарядланган заррача бўлган фазанинг ички потенциалли; зарядсиз заррача $\mu_i = \tilde{\mu}_i$ эканлигини таъкидлаш лозим. $M^{z+} + ze \rightleftharpoons M$ мувозанатни кўриб чиқамиз. Кимёвий ва электрокимёвий Гиббс энергиясининг M^{z+} ни қайтариш реакциясидаги ўзгаришлари

$$\Delta G = \mu_M - \mu_{M^{z+}} - z\mu_e \quad (\text{ХИ.10})$$

$$\Delta \tilde{G} = \mu_M - \tilde{\mu}_{M^{z+}} - z\tilde{\mu}_e$$

га тенг ($\tilde{\mu}_e$ — электроннинг электрокимёвий потенциалли).

Мувозанат ҳолатида $\Delta \tilde{G} = 0$, шунинг учун:

$$\mu_M = \tilde{\mu}_{M^{z+}} + z\tilde{\mu}_e \quad (\text{ХИ.11})$$

- (ХИ.9) тенгламага биноан $z\tilde{\mu}_e = z\mu_e - zF\varphi_M$, чунки $z_e = -1$ ва $\mu_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}} + zF\varphi_s$. (ХИ.11) тенгламага $z\mu_e$ ва $\mu_{M^{z+}}$ ифодаларни қўйгандан сўнг $\mu_M = z\mu_e - zF\varphi_M + \mu_{M^{z+}} + zF\varphi_s = z\mu_e + \mu_{M^{z+}} + zF(\varphi_s - \varphi_M)$ ни келтириб чиқарамиз, бундан

$$\varphi_M - \varphi_s = \varphi^M = \varphi_{эл} = (z\mu_e + \mu_{M^{z+}} - \mu_M) / zF \quad (\text{ХИ.12})$$

бўлади, бу ерда (ХИ.10) тенгламага биноан $\varphi_{эл} = -\Delta G / zF$.

(ХИ.12) тенгламага кимёвий потенциаллар ифодасининг яққол кўринишини (II боб) киритсак

$$\varphi_{эл} = (z\mu_e^0 + \mu_{M^{z+}}^0 + RT \ln a_{M^{z+}} + \mu_M^0 - RT \ln a_M) / zF$$

ни ёки активликка боғлиқ бўлмаган аъзоларни $\varphi_{эл}^0$ оркали белгилаб

$$\varphi_{эл} = \varphi_{эл}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (\text{ХИ.13})$$

ни оламиз.

Модданинг оксидланган формасини M^{z+} — электронлар акцептори (A^{z+}), қайтарилганини эса M — донор (D) деб белгилаймиз. Шунинг учун тенгламани умумий кўринишда қуйидагича ёзамиз:

$$\varphi_{эл} = \varphi(A^{z+}, D) = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z+}}}{a_D} \quad (\text{ХИ.14})$$

Агар потенциал ифодасига кирувчи ҳамма активликлар бирга тенг бўлса, унда $\varphi(A^{z+}, D) = \varphi^0$ бўлади, бу ерда φ^0 — стандарт потенциал, $-\Delta G^0 = zF\varphi^0$ эса зарядланган заррачани қайтаришдаги Гиббс энергиясининг стандарт ўзгариши.

Алоҳида электрод потенциали ифодасига (XII.14), гальваник элементнинг ЭЮК ифодасига киритилгани каби, ўлчаб бўлмайдиган Гальвани-потенциаллар киради.

XII.5. НЕРНСТ ТЕНГЛАМАСИ

Термодинамик электрохимий цикл ёрдамида (термодинамик химий циклга мисолни...-бетдан қаранг) Нернст электрод потенциали ифодасини қуйидаги кўринишда келтириб чиқарди (Ox ва Red — модданинг оксидланган ва қайтарилган ҳолатлари):

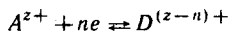
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(c_{Ox}/c_{Red}).$$

Концентрациялар ўрнига ўртача ион активликларидан (...-бет) фойдаланиб, бу тенгламага

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D) = E^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg(a_{A^{z+}}/a_D)$$

кўринишни берамиз, бу ерда $a_i \equiv a_{\pm i}$ деб олинган.

Ҳамма $a_i = 1$ ларда $E(A^{z+}, D) = E^0$ (E^0 — стандарт потенциал). E ёнидаги кавс ичида берилган электроддаги акцептор — донор ўтишлар стехиометрияни ҳисобга олмаган ҳолда ёзилган. Стандарт потенциал E^0 худди шу ўтишларга жавоб беради ва шунинг учун унга кавсдаги ифодаларни ёзмасак ҳам бўлади. z акцептор ёки донорнинг зарядланганлиги эмас, балки қайтарилишда қатнашаётган электронларнинг сонидир. Агар қайтарилиш тўлиқ бўлмаса



$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{A^{z+}}/a_{D^{(z-n)+}})$$

деб ёзиш мумкин (мисолни «Редокс-электродлар» бўлимидан кўринг).

Нернст тенгламасидаги $2,3RT/zF$ кўпайтирувчи (V илова) $2,3 \cdot 8,314 T/96500 z = 1,98 \cdot 10^{-4} T/z$ га тенг, шунинг учун $298 K$ да:

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{0,0591}{z} \lg(a_{A^{z+}}/a_D). \quad (XII.15)$$

XII.6. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТНИ СХЕМАТИК ИФОДАЛАШ

Гальваник элементни қуйидаги:

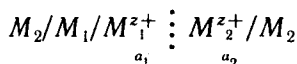


схема орқали ифодалаш қабул қилинган.

Фазалар узлуксиз чизиклар билан ажратилган; узлукли чизик билан электролитик кўприк кўрсатилган; пастда эритмадаги электролитларнинг активликлари белгиланган; элемент тўғри ажратилган: ўлчаш асбобига бир хил табиатли M_2 ўтказгичлар чиқарилган, M_2 ва M_1 металллар орасида контакт потенциал мавжуд. Кейинги ёзишларда биз металллар орасидаги контактни кўрсатмаймиз.

Электродни шу электрод туширилган эритма билан биргаликда яримэлемент деб аташ тавсия қилинган (кўпинча яримэлементни электрод ячейкаси деб аташади). Схепада яримэлементлар электролитик кўприк билан чегаралаб қўйилган. Яримэлементлар мураккаброк тузилишга ҳам эга бўлиши мумкин (пастрокка қаранг). Алоҳида яримэлементдаги реакция махсулотлари қайтарилган ҳолатда ёзилиши керак.

Гальваник элементни улаганда яримэлементларнинг бирида оксидланиш, иккинчисида қайтарилиш реакциялари боради. ЭЮК яримэлементлар потенциалларининг фаркига тенг: қайтарилиш содир бўлаётган (ўнгда) яримэлементнинг потенциалидан оксидланиш бораётган (чапда) яримэлементнинг потенциали айирилади.

XII.7. СТАНДАРТ ПОТЕНЦИАЛЛАРНИНГ ВОДОРОД ШКАЛАСИ

Ҳамма температураларда потенциали шартли равишда нолга тенг деб олинган стандарт водород электрод (с. в. э.) (чапда) ва *потенциали аниқланиши керак бўлган яримэлементдан (ўнгда) тузилган гальваник элементни кўриб чиқамиз*. Бунинг учун тўғри ажратилган элементнинг ЭЮК ифодалашнинг икки усулини солиштирайлик:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{конт}}, \quad (\text{XII.8})$$

$$E = E(A^{z+}, D) - E^0(H^+, H_2), \quad (\text{XII.16})$$

бу ерда $E(A^{z+}, D)$ ва $E^0(H^+, H_2)$ — (XII.15) тенгламага биноан Нернст бўйича электродларнинг потенциаллари.

Энди (XII.8) тенгламадаги φ_1 ўрнига с. в. э. нинг Гальвани-потенциалини киритамиз:

$$E = \varphi_2 - \varphi^0(H^+, H_2) + \varphi_{\text{конт}} \quad (\text{XII.17})$$

Шарт бўйича с. в. э. нинг потенциали нолга тенг, шу туфайли (XII.16) ва (XII.17) тенгламалар $E = E(A^{z+}, D)$ ва $E = \varphi_2 + \varphi_{\text{конт}}$ кўринишини олади; (XII.15) ва (XII.14) тенгламаларга асосан:

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D); E = \varphi_2^0 + \varphi_{\text{конт}} + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D).$$

Ўлчанаётган э. ю. к. Нернст. потенциаллари ёки Гальвани —

потенциаллари орқали ифодалаш усулларига боғлиқ бўлмаганлиги учун:

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D) = \varphi_2^0 + \varphi_{\text{конт}} + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D)$$

Бундан $E^0 = \varphi_2^0 + \varphi_{\text{конт}}$ эканлиги тушунарлидир. Бу яримэлементнинг стандарт потенциал контакт потенциални (ва ҳисобга олинмаган диффузион потенциали) ўз ичига олишини билдиради. Бошқа сўз билан айтганда, яримэлементнинг стандарт потенциали ўлчаб бўлмайдиган катталикларга эга, шунинг учун мутлақ эмас. Аммо у яримэлементдаги оксидланиш — қайтарилиш реакциясининг Гиббс энергиясини аниқ кўрсатади. Буни (XII.10) ва (XII.12) тенгламалар тасдиқлайди.

Бундан гальваник элементдаги мувозанат константасини ҳисоблашнинг мумкинлиги ҳам келиб чиқади (XII.2 даги ҳисобни кўринг). Потенциали ҳамма системаларда бир хил бўлган с. в. э. ва текшириляётган стандарт яримэлементдан тузилган ҳар қандай гальваник элементнинг ЭЮК ни ўлчаб электродларнинг водород шкаласидаги стандарт потенциаллари катталикларини оламиз. Уларни билган ҳолда потенциални белгилловчи ионларнинг ҳар қандай активлигидаги яримэлементларнинг потенциалларини ҳисоблаб топиш мумкин. Ушбу яримэлементда қайтарилиш бўляётган тақдирда потенциалнинг ишораси с. в. э. га нисбатан мусбат, оксидланишда эса манфий бўлади.

Стандарт потенциалларни ортиб бориши тартибида жойлаштириб (VI иловага қаранг), кучланишлар қаторини келтириб чиқарамиз, унда с. в. э. электродларнинг мусбат ва манфий потенциаллари орасида жойлашади. Мусбат қиймати каттароқ потенциалдан манфий қиймати каттароқ потенциал айрилганда потенциалларнинг ишорасидан катъи назар, ҳар доим мусбат ЭЮК келиб чиқади.

XII.8. ЭЛЕКТРОДЛАРНИНГ СИНФЛАРГА АЖРАТИЛИШИ

Электродларни синфларга ажратишнинг асоси сифатида термодинамикани, яъни фазалар сони ва қайтарлиликнинг турини олган қулай. Шунингдек, бошқа алоҳида хусусиятлар ҳам эътиборга олинади. Қуйидаги электродларни кўриб чиқамиз:

а. Биринчи тур — икки фазали — катион ёки анионга нисбатан қайтар;

б. Биринчи тур — уч фазали — газ электродлар;

в. Иккинчи тур — уч фазали — катионга ва анионга нисбатан қайтар;

г. Редокс — оксидланган ва қайтарилган кўринишлари битта — суюқ фазада бўлади;

д. Ион алмашинувчи (ионларга селектив), хусусан, шиша электрод (168- бет).

Бошқа электродлар ҳам мавжуд: учинчи тур — тўрт фазали, биологик ва физикавий

Икки фазали биринчи тур электродлар

Кўриб чиқиладиган электродлар — каттик электродлар бўлиб, куйидагиларга нисбатан қайтар:

катионга, масалан, қўрғошинли Pb^{2+}/Pb ;

анионга, масалан, селенли Se/Se^{2-} .

Шу турнинг ўзига суюқ амальгамали электродлар ҳам тегишли бўлиб, уларнинг потенциали эритмадаги металл ионлари ва симобдаги металл атомлари орасидаги мувозанат билан аниқланади, масалан, Na^+/Na , Hg/Pt . Платина электронларни олиб ўтиш вазифасини бажаради.

Биринчи тур электродларнинг потенциали катионларнинг концентрацияси ортиши билан ортади ва анионларнинг концентрацияси ортиши билан эса камайд. Симобда эритилган металлнинг микдори ортиши билан амальгамали электродларнинг потенциали пасаяди.

Мисол тариқасида $Pb(NO_3)_2$ нинг 0,05 *m* эритмасидаги қўрғошин электродининг потенциалини ҳисоблашни келтирамиз. Куйидаги



электрод мувозанатида қўрғошин ионлари оксидланган ҳолатда бўлади. (XII.15) тенглама асосида:

$$E(Pb^{2+}, Pb) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg(a_{Pb^{2+}}/a_{Pb})$$

келиб чиқади.

Ионларнинг ҳамма активликлари ўртача ион активликларидир. Уларни ҳисоблаш учун VII иловадан олинган ўртача ион активликларининг коэффициентлари $\gamma_{\pm}$ куйидаги тенгламаларга қўйилади:

Электродит валентлигининг хили	1—2	2—2	2—1	1—2	3—1	3—2
Мисол	KCl	ZnSO ₄	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄		
Активлик $\alpha_{\pm}$	$\gamma_{\pm} m$		$4^{1/3} \gamma_{\pm} m^{-1}, 59 \gamma_{\pm} m$		$LaCl_3$ $27^{1/4} \gamma_{\pm} m^{-1}$ $-2,28 \gamma_{\pm} m$	$Al_2(SO_4)_3$ $108^{1/5} \gamma_{\pm} m^{-1}$ $-2,55 \gamma_{\pm} m$

$Pb(NO_3)_2$ нинг 0,05 *m* ли эритмасида $\gamma_{\pm}=0,46$; $a_{Pb}=1$, $E^0(Pb^{2+}, Pb)=-0,126$ В ва

$$\begin{aligned} E(Pb^{2+}, Pb) &= -0,126 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{4^{1/3} \cdot 0,46 \cdot 0,05}{1} = \\ &= -0,126 - 0,042 = -0,168 \text{ В.} \end{aligned}$$

Электрод потенциал ташиб ўтилган электр микдорига (яъни оксидланиш — қайтарилиш реакциясида катнашаётган модда микдорига) боғлиқ эмас.

Куйидаги:



электрод мувозанат вақтида

$$E(\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) = E^0 + 0,0591 \lg(a_{\text{Pb}^{2+}}^{1/2} / a_{\text{Pb}}^{1/2}) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg(a_{\text{Pb}^{2+}} / a_{\text{Pb}})$$

бўлади.

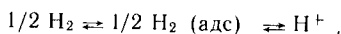
(а) ва (б) реакцияларда, биринчи ҳолдаги мувозанат 1 моль, иккинчи ҳолдагиси эса 1/2 моль Pb^{2+} ионларининг қайтарилишига тегишли бўлса ҳам, қўрғошиннинг потенциаллари бир хил бўлади. (а) ҳолдаги электр иши (б) ҳолдагидан икки марта катталиги ўз-ўзидан маълум.

Уч фазали биринчи тур (газли) электродлар

Водородли ва кислородли электродларнинг хоссалари сув эритмаларидаги электрохимёвий жараёнларни ўрганишда аҳамиятга эга бўлгани учун, газли электродлар алоҳида гуруҳга ажратилади.

Газли электрод газ оқимида турадиган ва таркибида газ билан электрон алмашинувчи ионларни тутган эритмага туширилган платиналанган (*Г илова*) платина сим ёки пластинкадан иборат бўлади. Электрод потенциали учун ёзилган (XII.15) ифодага газнинг ўлчовсиз босими p киради, у газ оқими (Па лардаги) босимининг бир атмосфера ($1,013 \cdot 10^5$ Па) босимига нисбатини ифодалайди. Агар босимлар ўзаро тенг бўлса, $p = 1$ бўлади. Кичик босимларда газ активлигини етарли аниқлик билан босимга тенг деб олиш мумкин (36 ва кейинги бетлар). Қўриб чиқилаётган системада $a = p = 1$. Газ электродидаги Pt (ёки исталган бошқа металл) фақат электронларни ташибгина қолмайди, чунки металлга эркин ҳолдаги газ билан ва эритмадаги ионлар билан мувозанат ҳолатида бўлган газ адсорбиланади.

Водород электроди H^+ , $\text{H}_2(\text{Pt})$. Платиналанган платинани водород билан тўйинтирилганда



мувозанат ўрнатилади.

298 К да электроднинг потенциали

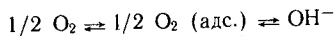
$$E(\text{H}^+, \text{H}_2) = E^0 + 0,0591 \lg(a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}_2}^{1/2})$$

га тенг бўлади. a_{H^+} белгиси билан, одатда, гидроксоний H_3O^+ ионининг ўртача ион активлиги ифодаланади. Шартга биноан $E^0 = 0$ бўлгани учун, $E(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0,0591 \lg(a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}_2}^{1/2})$ бўлади.

Эритмадаги водород ионларининг активлиги ортиши билан электрод потенциали ортади, газсимон водороднинг активлиги ортиши билан эса камайди. Одатдагидек $a_{H^+}=1$ бўлса, унда

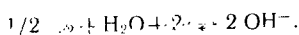
$$E(H^+, H_2) = 0,0591 \lg a_{H^+} = -0,0591 \text{ pH}. \quad (\text{XII.18})$$

Кислород электроди Pt, O_2 , OH^- . Платиналанган платинани кислород билан тўйинтирилганда



мувозанат ўрнатилади.

Кислород ва сув оксидланган, гидроксид ионлари қайтарилган ҳолатда бўлади:



Электрод потенциали

$$E(O_2, OH^-) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg (a_{O_2}^{1/2} a_{H_2O} / a_{OH^-}^2)$$

бўлади.

1 атм босимда $a_{O_2}^{1/2} = P_{O_2}^{1/2} = 1$ бўлади. $a_{H_2O} = 1$ деб қабул қилинади. Унда электрод потенциалнинг ифодасини

$$E(O_2, OH^-) = E^0 - 0,0591 \lg a_{OH^-} = E^0 + 0,0591 \text{ pOH} \quad (E^0 = 0,401 \text{ В})$$

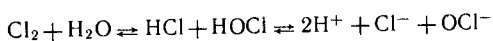
кўринишда ёзиш мумкин.

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$ бўлгани сабабли $E(O_2, OH^-) = 0,401 + 0,0591 (14 - \text{pH})$ ёки

$$E(O_2, OH^-) = 1,228 - 0,0591 \text{ pH} \quad (\text{XII.19})$$

бўлади.

Хлор электроди Pt, Cl_2/Cl нисбатан мураккаброкдир, чунки платинада адсорбиланган хлор сув билан қуйидаги



реакцияга киришади.

Яримэлементдаги мувозанат эритмадаги хлор ионларининг активлигини белгилловчи ушбу реакция мувозанатга боғлиқ бўлади. Газли электродлар ёки элементларида қўлланилади (157-бет).

Иккинчи тур электродлар

Ўзининг қийин эрувчан бирикмаси (тузи, оксиди) ва яхши эрувчан бир хил анионли (ёки оксид ҳолида OH^- — анионли) электролит тузининг тўйинган эритмасига туширилган металл электродга иккинчи тур электрод дейилади.

Бундай электродларга кумуш хлоридли $KCl/AgCl/Ag$, каломель $KCl/Hg_2Cl_2/Hg(Pt)$ ва бошқа электродларни мисол қилиб келтириш мумкин. Каломель электродида платина (ва симобда

эримайдиган ҳар қандай металл) электронларни ташиб ўтувчи вазифасини бажаради.

Иккинчи тур электродларининг хоссаларини каломель электро-ди мисолида кўриб чиқамиз. Бу электродда



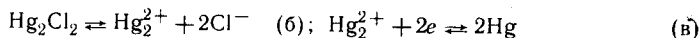
электрохимёвий мувозанат қарор топади.

Каломель (Hg_2Cl_2) оксидланган, Hg ва Cl^- қайтарилган кўринишлардир. Электрод потенциали

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-, \text{Hg}) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}/a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{XII.20})$$

га тенг, чунки $a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = a_{\text{Hg}}^2 = 1$.

Электрод *анионга* нисбатан қайтар. Қисқарок қилиб $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-, \text{Hg}) \equiv E(\text{клм})$ деб ёзамиз. Стандарт потенциал E^0 (клм) нинг маъносида тўхтаймиз. Бунинг учун



мувозанатларни ёзамиз.

Буларнинг бири химёвий, иккинчиси эса электрохимёвий реакциядир. (б) ва (в) мувозанатларнинг йиғиндиси (а) мувозанатни беради. KCl нинг эриши натижасида ҳосил бўладиган Cl^- ионларининг таъсирида (б) мувозанат чапга кучли силжийди, Hg_2^{2+} ионларининг концентрацияси жуда камаяди, Cl^- ионларининг концентрациясини эса эритилган KCl концентрациясига, шунга мос равишда, унинг активлигини эритилган тузнинг ўртача ион активлигига тенг $a_{\pm}$ деб олса бўлади.

(в) тенгламага биноан симоб электроди потенциали

$$E(\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{Hg}_2^{2+}}/a_{\text{Hg}}^2) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (\text{XII.21})$$

га тенг бўлади, чунки $a_{\text{Hg}} = 1$.

Бу электрод *катионга* нисбатан қайтардир. Қисқача $E(\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}) \equiv E(\text{Hg})$ деб ёзамиз. Лекин иккинчи тур электродда симоб ионларининг активлиги (б) тенглама орқали аниқланади, унда Cl^- ионларининг концентрацияси KCl нинг концентрациясига тенгдир. Эрувчанлик кўпайтмаси $L = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2$ дан Hg_2^{2+} ионларининг активлигини топиб, (XII.21) тенгламага қўямиз:

$$E(\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln(L/a_{\text{Cl}^-}^2) = E^0(\text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln L - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{XII.22})$$

$a_{\text{Hg}_2^{2+}}$ нинг қиймати иккита (б) ва (в) мувозанатлардан аниқланганлиги сабабли $E(\text{Hg})$ потенциали ва E (клм) айнан тенгдир. (XII.20) ва (XII.22) ифодаларни солишти-

$$E^0(\text{к\textsubscript{лм}}) \doteq E^0(\text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln L \quad (\text{XII.23})$$

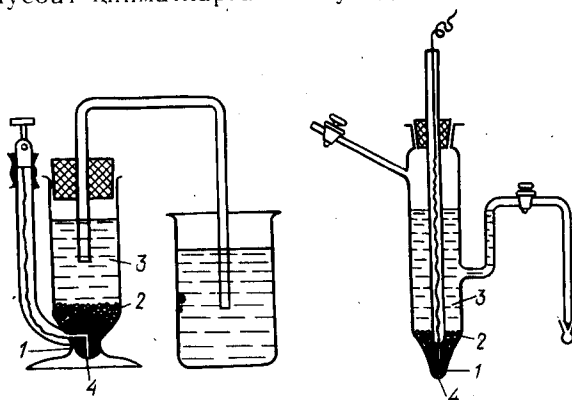
эканлигини кўрамиз.

Бундан эрувчанлик кўпайтмасининг термодинамик қийматини $E^0(\text{к\textsubscript{лм}})$ ва $E^0(\text{Hg})$ ларнинг жадвалдаги қийматларидан топиш мумкин. Электрод потенциалини *ҳисоблашда* a_{Cl^-} — нинг қиймати электрод эритмасидаги KCl концентрация билан тўлиқ аниқланади. Аслида бу концентрацияга (б) мувозанатдан келиб чиқадиган Cl^- ионларининг концентрацияси кўшилиши керак. Аммо бу катталикни ҳисобга олмаса бўлади.

Шундай қилиб, катион ёки анионга нисбатан қайтарлигига боғланмаган ҳолда иккинчи тур электродининг потенциали бир хил ифодаланади. Шунини алоҳида таъкидлаш керакки, $a_{\text{Hg}_2^{2+}} = 1$

бўлганда стандарт потенциал $E^0(\text{Hg})$, $a_{\text{Cl}^-} = 1$ даги стандарт потенциал эса $E^0(\text{к\textsubscript{лм}})$.

• Иккинчи тур электрод потенциали анион активлиги ортиши билан кичик мусбат қийматларга эга бўлади.



ХII. 4- расм. Каломель электродларининг турли хил кўринишлари (иккинчи тур электроди):

1 — симоб; 2 — каломель (Hg_2Cl_2); 3 — KCl эритмаси; 4 — шиша найчага пайвандланган платина; ўлчаш мосламаси билан контакт ҳосил қилувчи ўтказгич сифатида мис олинади.

Каломель ва кумуш хлорид электродлари бошқа электродларнинг потенциалларини аниқлаш учун солиштириш электроди сифатида ишлатилади. Одатда, аъло даражадаги натижалар берадиган ва содда тузилишга эга бўлган каломель электродидан фойдаланилади. Бу электрод (XII.4 расм) тубига мис ўтказгичга уланган платина пайвандланган бўлади. Идишга платина кўмилгунча симоб, сўнггра калий хлорид эритмасидаги Hg_2Cl_2 суспензияси ва худди шу концентрациядаги калий хлорид эритмаси қуйилади. Платина контакти электролиз ёрдамида амальгамаланади. Электролизда анод сифатида бир неча томчи HNO_3 қўшилган

HgNO₃ нинг 0,1 *n* эритмасидан фойдаланилади. Амальгамаланиши керак бўлган электрод катод сифатида хизмат қилади. Каломель суспензиясини тайёрлаш учун KCl эритмасидаги каломелга бир томчи симоб солиб ишкаланеди, бир оздан кейин эритмада чўкма тушади, эритма эса тўкилади. Шу жараён 3—4 марта такрорланиб, Hg₂Cl₂ нинг KCl эритмасидаги суспензияси тайёрланади. Симоб жуда тоза ва ҳайдалган бўлиши керак.

Қуйида кўп ишлатиладиган каломель электродларининг потенциаллари ва уларнинг ҳароратга боғлиқлиги келтирилган.

KCl нинг электроддаги концентрацияси, <i>M</i>	<i>t</i> °C да водород шкаласидаги потенциал, <i>B</i>
0,1	0,3341—0,00007 (<i>t</i> —25)
1,0	0,2812—0,00024 (<i>t</i> —25)
Тўйинган эритма	0,2415—0,00076 (<i>t</i> —25)

KCl нинг тўйинган эритмасидаги каломель электроди барқарор бўлиб, ўзлаштириш учун қулай. Аммо у ишлатишда бир оз ноқулайдир, чунки электрод идишининг сирти KCl кристаллари билан қопланади. Бундан ташқари, у нисбатан катта ҳарорат коэффициентига эгадир. 1 *M* KCl эритмасидаги электродга *нормал каломель электроди* (н.к.э.) дейилади.

Редокс-электродлар

Бир вақтнинг ўзида ҳам оксидланган, ҳам қайтарилган шакллардаги ионларни (масалан, Fe³⁺ ва Fe²⁺ ёки Sn⁴⁺ ва Sn²⁺ ионлар) тутган эритмага туширилган инерт металлдан ясалган электродга *редокс-электрод* дейилади. Бунда инерт металл электрон ташиб ўтувчи вазифасини бажаради. Редокс электродларининг потенциаллари қуйидаги

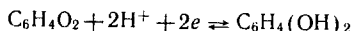
$$E_{\text{редокс}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{A^{z+}}/a_{A^{(z-n)+}})$$

тенгламага билан ифодаланади.

Хусусан, Fe³⁺+Fe²⁺ гача қайтарилганида *n*=1, Sn⁴⁺ эса Sn²⁺ гача қайтарилганида *n*=2.

Хингидрон редокс электроди жуда кўп ишлатилади, унда *n*=2 бўлади. Хингидрон (хг) хинон (х) ва гидрохинон (гх) нинг конденсатланиш (сувда кам эрувчан) маҳсулотидир.

Хингидроннинг тўйинган эритмасида инерт электрод атрофида



мувозанат қарор топади.

Хинон ва H⁺ оксидланган, гидрохинон эса қайтарилган кўринишидир, демак:

$$E(\text{хг}) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_H^2 a_x}{a_{\text{гх}}}$$

$$a_x/a_{\text{гх}} = 1$$

бўлгани учун

$$E(\text{хг}) = E^0 + 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} \quad (\text{XII.24})$$

$$E^0(\text{хг}) = 0,699 - 0,00074 (t - 25)$$

Бу электрод эритмаларнинг рН ини аниқлашда қўлланилади.

ХИ.9. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ СИНФЛАРГА БЎЛИНИШИ

Икки хил гальваник элементлар мавжуд:

1. Электродлар кимёвий табиатининг ҳар хил бўлиши натижа-сида (ХИ.6- қисмга қаранг) ЭЮК ҳосил қиладиган элементлар *кимёвий* гальваник элементлар деб аталади.

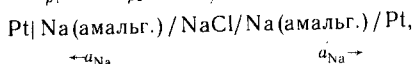
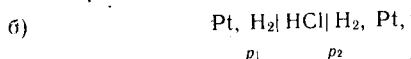
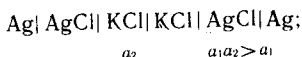
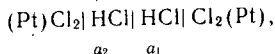
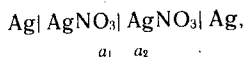
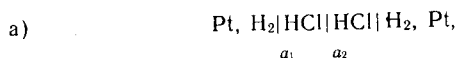
2. *Концентрацион* гальваник элементларда ЭЮК уч хил ҳолатда пайдо бўлиши мумкин:

а) электрод эритмалари активлигининг турличалиги сабабли;

б) электрод моддалар активлигининг турличалиги сабабли;

в) *a* ва *b* ҳолатлар бир вақтнинг ўзида кузатилиши мумкин.

Концентрацион элементларга мисоллар ($a_2 > a_1$; $p_2 < p_1$; $a'' < a'$):



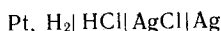
(бу гальваник элемент амальгамали гальваник элемент деб аталади)



Концентрацион гальваник элементларнинг ЭЮК фақат актив-ликларнинг нисбатига боғлиқ бўлади (диффузион потенциал ҳисобга олинмайди):

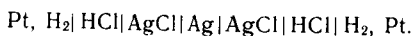
$$E = \frac{0,0591}{z} \lg(a_2/a_1).$$

Ташиш содир бўлмайдиغان элементлар. *Ташиш содир бўлмай-диган* кимёвий гальваник элементда



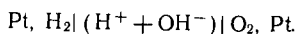
диффузион потенциал бўлмайди, чунки унда икки эритманинг чегара сирти йўқ. Айнан бир эритманинг ўзида кумуш хлорид электроди анионга нисбатан, водород электроди эса катионга нисбатан қайтардир.

Иккита шундай элементни бирлаштириб, ташиш содир бўлмай-диган концентрацион занжирни хосил қиламиз:



Бундай занжир HCl нинг ўртача ион активлик коэффициентини аниқлашга хизмат қилади.

Ташиш содир бўлмайдиган элементларга яна бир мисол водород-кислородли элементдир:



Чап электрод гидроксоний ионларига нисбатан, ўнг электрод эса, шу эритманинг ўзидаги гидроксил ионларига нисбатан қайтар. Элементнинг ЭЮК ни

$$E = E(\text{O}_2, \text{OH}^-) - E(\text{H}^+, \text{H}_2) = 1,228 - 0,0591 \text{ pH} - (-0,0591 \text{ pH}) = 1,228 \text{ В}$$

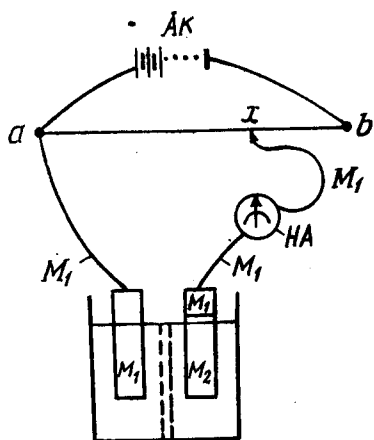
кўринишда ёзамиз.

Элементдаги якуний реакция $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ — бу водороднинг кислород билан оксидланиши (водороднинг ёниши) дир.

Ёқилги элементларида органик моддаларнинг кислород билан оксидланиши содир бўлади. Бундай элементларда оксидланишни тезлаштирувчи катализатор тутган ғовак электродлар (ишчи сиртни ошириш учун) қўлланилади. Ёқилги элементлари кимёвий ва термодинамик қайтмас бўлади. Уларнинг ЭЮК мувозанат ҳолатида бўлмасдан, балки стационардир (237- бет).

XII.10. ЭЮК НИ ЎЛЧАШНИНГ КОМПЕНСАЦИЯЛАШ УСУЛИ

ЭЮК ни компенсация усули билан ёки бевосита юкори омлик вольтметр ёрдамида ўлчанади. Биринчи усулни чуқур ёритамиз (XII.5- расм). Гальваник элементнинг электродларидан бири компенсациялаш асбобининг a силжимас контактига уланган, иккинчиси эса, занжирдаги токнинг йўналишини кўрсатувчи сезгир ноль-асбоб (НА) орқали x силжимас контактга уланган, дейлик. Кучланишни бўлувчи a ва b контактларига кутблантирувчи мослама сифатида аккумулятор уланган. Аккумуляторнинг ва гальваник элементнинг бир хил, масалан, мусбат кутблари a контактга уланган. ab кучланишни бўлувчи жуда катта қаршиликка эга ва $a - A_k - b$ занжирдаги ab ўтказгичда ва бу ўтказгич узунлигининг ҳар бир бирлигида кучланишнинг пасайишини аниқлаш мумкин бўлади. Гальваник элемент тўғри ажратилган (XII.5- расмга қаранг), чунки M_{1a} ва M_{1x} ток оширувчи ўтказгичлар бир хил металлдан (одатда мисдан) қилинган. Уларда кучланишларнинг пасайиши чексиз кичик бўлиши керак.

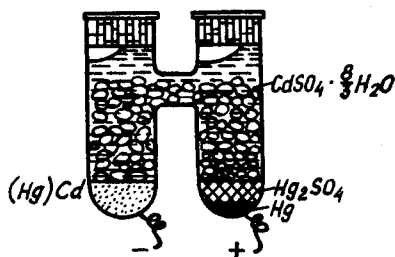


ХII. 5- расм. Компенсациялаш усули билан Э Ю К ни ўлчаш.

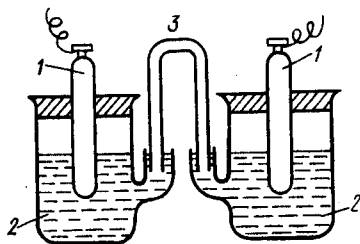
Ак — кутбловчи элемент (аккумулятор); ab — x силжувчи контактли кучланишни бўлувчи; НА — ноль асбоб.

x нуктанинг ҳолатини ab қаршилик бўйлаб силжитиб, ax ораликда гальваник элементларнинг электродлари орасидаги потенциаллар фарқи E дан катта ёки кичик кучланишнинг пасайишини яратиш мумкин. Бунинг натижасида кимёвий қайтар бўлган гальваник элементда (кимёвий ва термодинамик қайтар-

ликлар орасидаги фарқни унутмаслик керак!) ва электродларда реакция тўғри ва тескари йўналишларда боради. ax қисмдаги кучланиш пасайиши E га тенг бўлган ҳолатни топиш мумкин. Бу ҳолатда $a-M_1-M_2-NA-x$ занжирдан, худди электродлар ажратилган бўлгандаги каби, ток ўтмайди. Лекин электродлар ажратилган ҳолда бўлганида система мувозанатдан йироқда бўлади, кўрсатилган ҳолатда эса ax қисмдаги кучланиш пасайиши билан унга қарама-қарши йўналган кутбловчи кучланишнинг тенглиги туфайли элемент мувозанатда бўлади (142- бетга қаранг). Мувозанат ҳолатида электродлар орасидаги потенциаллар фарқи элементнинг ЭЮК ни ташкил қилади.



ХII. 6- расм. Вестон нормал элементи.



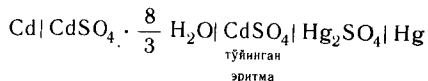
ХII. 7- расм. Э Ю К ва алоҳида потенциални ўлчаш учун мўлжалланган гальваник элементнинг тузилиши:

1 — электродлар; 2 — эритмалар; 3 — электролитик кўприк.

Аввало Вестон нормал элементининг мусбат кутби ўрганилаётган элементнинг мусбат кутби уланган клеммага уланади ва ab ўлчовчи қаршиликда ax_N қисмда кучланишнинг пасайишига жавоб берувчи Вестон элементининг ЭЮК га тенг бўлган x_N нукта топилади. Кейин ўрганилаётган элемент улангандан сўнг занжир-

дагй ток бўлмаган x нукта топилади ва $E_x = E_N \frac{ax}{ax_N}$ ҳисобланади.

Вестон элементининг схемаси (XII.6- расм) қуйидагича:



Элемент $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CdSO}_4 + 2\text{Hg}$ мувозанатига жавоб беради.

Вестон элементи ташиш содир бўлмайдиган элементдир. Элементнинг ЭЮК $E_N = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) \text{ В}$ (ҳарорат — °С да) га тенгдир.

Юқорида изоҳланган компенсациялаш асбоби э.ю.к. ни ўлчаш ғоясини тушунтиради. Ҳозирги вақтда ўлчашлар учун компенсациялаш асбобининг ҳамма қисмларини ўзида тутувчи юқори қаршиликка эга бўлган доимий ток потенциометрлари қўлланилади, масалан, ППТВ-1 Р-375 ёки Р-307.

ЭЮК ни ўлчаш тартиби қуйидагича бўлади:

1. Ердамчи батарея (аккумулятор), Вестон нормал элементи ва гальванометр потенциометр клеммаларига уланади.

2. Икки яримэлементдан иборат (XII.7- расм) ЭЮК ва алоҳида потенциалларни ўлчаш учун гальваник элемент мосламаси тузилади ва у потенциометр клеммаларига уланади. Элемент потенциометр клеммаларига уланади. Элементни потенциометрга улаётганда ишораларга эътибор бериш керак (мусбат ишора мусбатга уланади!).

3. «Н. э.» улагич — ўтказгич (А) ни нормал элемент ЭЮК қийматининг $1/10000 \text{ В}$ га мос келган соғли контактига уланади (агар $E = 1,0183$ бўлса, «Н. э.» 3- контактга ўтказилади).

4. «Н. э. — Х» ёзилган улагич ўтказгични «Н. э.» ҳолатига ўтказамиз ва аввалига ишчи токни ўрнатовчи қўпол (занжир қаршилиги катта бўлганда), кейин эса аниқ (қичик қаршиликда) қўлчалар билан ноль-асбоб (гальванометрнинг кўрсатишини ноль ҳолатга келтирамиз (бунда «Н. э. — Х» улагич — ўтказгич қисқа вақтда «Н. э.» ҳолатига ўтказиб турилади).

5. «Н. э. — Х» улагич — ўтказгич ЭЮК ўлчаниши керак бўлган занжирга, яъни «Х» ҳолатига ўтказилади ва ўлчовчи ўнлик қаршиликлар (В, С, Д, Е, F) орқали гальванометрнинг ноль ҳолати ўрнатилади. ЭЮК нинг қиймати ўнлик реостатнинг В, С, Д, Е, F қўлчалари кўрсатишларининг йиғиндисига тенг бўлади.

ЭЮК ни ўлчашда қуйидагиларга эътибор бериш керак:

а. Нормал элемент, аккумулятор (батарея) ва ўрганилаётган гальваник элементларнинг қутблари потенциометрнинг клеммаларига тўғри уланиши керак, акс ҳолда компенсацияга эришилмайди.

б. Занжир «Н. э. — Х» улагич — ўтказгич орқали қисқа муддатга уланиши керак, чунки узок муддатга уланганда элемент бузилиши мумкин.

в. Элементнинг уланган жойларида контактларнинг созлигига ишонч ҳосил қилиш керак (электродлитик кўприкнинг учларида ҳаво пуфакчалари ҳосил бўлиши мумкин).

г. Гальванометрнинг ноль нуктасини даврий текшириб туриш керак. Ноль нуктанинг систематик равишда ўзгариб туриши аккумуляторнинг зарядсизланганини кўрсатади. ЭЮК ни текшираётганда ноль-асбоб кўрсатишларининг тебраниб туриши аккумулятордаги контактнинг ёмонлигини билдиради.

Компенсацияловчи (тенглаштирувчи) потенциометрларни юқори қаршиликка эга бўлган рақамли вольтметр билан

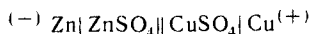
алмаштириш мумкин (масалан, Ш-1312 ёки Ш-1413, $R \approx 10^8 - 10^9$ Ом), чунки бундай вольтметрдан ноль-асбоб ўлчаши мумкин бўлганидан ортмайдиган ток ўтади ва олинган натижада хато кам бўлади.

Потенциометрларнинг умумий камчилиги шундаки, улар ёрдамида қаршилиги 7—10 кОм дан катта бўлган занжирларнинг ЭЮК ни ўлчаш мумкин эмас. Шиша электродли занжирлар эса бир неча бор кўпроқ қаршиликларга эга бўлади. Бундай занжирлардаги ЭЮК ни ўлчаш учун лампали потенциометрлар (ЛП-58 ёки ЛПУ-01) ишлатилади.

XII.11. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

1. Якоби — Даниэль элементининг ЭЮК ни аниқлаш

Якоби — Даниэль элементи қуйидаги схема асосида йиғилади:



ЭЮК ни ўлчаш учун ҳажмлари 50 мл дан бўлган электролит концентрацияларини тайёрланг. Электрод идишларини дистилланган сув билан ювиб юборинг ва кейин 2—3 марта электролит эритмалари билан чайинг ва идишларни шу электролитлар билан тўлдинг.

Рух электродларини HgNO_3 эритмасида бир неча секунд ушлаб, амальгамаланади ва филтёр қоғоз билан артилади. Электроднинг амальгамаланиши уни оксидланишдан саклайди ва потенциалнинг барқарорлигини таъминлайди. Рух электродларини ZnSO_4 эритмасига туширинг.

Мис электродларини қўтир қоғоз билан тозаланг, дистилланган сув билан ювинг ва CuSO_4 эритмасига туширинг.

Электролитик кўприкларнинг учини (XII.7-расм) дистилланган сув билан чайинг ва электрод идишларга тажриба қилиш олдидан туширинг. Кўприклар бир-бири билан концентрацияси 1,0 N бўлган KCl эритмаси орқали уланади. ЭЮК ни ўлчаш юқорида ёзилган тартибда олиб борилади.

Мис ва рух электродларнинг дарсликлардан маълум бўлган электрод потенциалларининг қийматлари орқали Якоби — Даниэль элементининг ЭЮК ни назарий ҳисоблаб топиш мумкин:

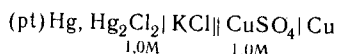
$$E_{\text{наз}} = \pi_{\text{Cu}} - \pi_{\text{Zn}}$$

Якоби — Даниэль элементини ЭЮК нинг тажрибада топилгани билан назарий ҳисобланган қиймати орасидаги фаркни $\Delta E = E_{\text{таж}} - E_{\text{наз}}$ ҳисоблаб, келтирилган жадвалга ёзинг.

2. Мис ва рух электродларининг потенциалларини аниқлаш

Потенциали аниқланиши керак бўлган электрод каломель электроди билан уланади ва ҳосил бўлган элементнинг ЭЮК ўлчанади. Каломель электродининг потенциали ва тузилган

элементнинг ЭЮК ни билган ҳолда ўрганилаётган электрод потенциали ҳисобланади. Ҳисоблашда электрод ишорасига эътибор бериш керак. Масалан,

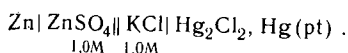


занжирда мис электрод мусбат ҳисобланади ($a_{Cu^{++}} < 0,01$ бўлганда мис электроди 1,0 н КСl га нисбатан манфий бўлиб қолади) ва элементнинг ЭЮК

$$E_{таж} = \pi_{Cu} - \pi_{н.к.э} \text{ ва } \pi_{Cu} = E_{таж} + \pi_{н.к.э}.$$

бўлади.

Қуйидаги элементда каломель электроди мусбат бўлади:



Шунинг учун

$$E_{таж} = \pi_{н.к.э} - \pi_{Zn} \text{ ва } \pi_{Zn} = \pi_{н.к.э} - E_{таж}$$

бўлади.

3. Буфер эритманинг водород кўрсаткичини ўлчаш

Буфер эритманинг водород кўрсаткичини аниқлашда хингидрон электродидан фойдаланилади ва қуйидаги занжир йиғилади:



Буфер эритма солинган ушбу гальваник элементнинг ЭЮК ни ўлчаб олинг. Олинган натижани Нернст тенгламасига қўйинг ва pH ни ҳисоблаб, жадвалга ёзиб қўйинг.

Дарсликларда берилган қийматлардан фойдаланиб, қуйидаги жадвални тўлдилинг.

Э Ю К ни, электрод потенциаллари ва водород кўрсаткичини аниқлаш натижалари

Гальваник элементнинг занжири	E	π	ΔE	pH
(+) Cu/CuSO ₄ // ZnSO ₄ /Zn (-)				
(+) Cu/CuSO ₄ // KCl/Hg ₂ Cl ₂ , Hg (-)				
(+) Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl // ZnSO ₄ /Zn (-)				
(+) Pt/[H ⁺] _{х.г.} // KCl/Hg ₂ Cl ₂ , Hg (-)				

Айрим элементларнинг ЭЮК лари ва электродларнинг электрод потенциаллари:

Якоби-Даниэль элементининг ЭЮК $E = 1,10$ В;

Вестон нормал элементининг ЭЮК $E_N = 1,0183$ В.

Мис электродининг электрод потенциали:

$$\pi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = +0,521 \text{ В} \text{ ва } \pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ В.}$$

Рух электродининг электрод потенциали

$$\pi_{\text{Zn}} = -0,763 \text{ В.}$$

Нормал каломель электродининг потенциали

Hg, HgCl ₂ , KCl	тўйинган	$\pi_{\text{н.к.э.}} = +0,2415 \text{ В}$
Hg, Hg ₂ Cl ₂ , KCl	1,0 М	$\pi_{\text{н.к.э.}} = +0,2812 \text{ В}$
Hg, Hg ₂ Cl ₂ , KCl	0,1 М	$\pi_{\text{н.к.э.}} = +0,3341 \text{ В}$

Юқорида келтирилган электрод потенциаллар 25°C даги сувли эритмаларнинг стандарт электрод потенциалларидир.

ХИ.12. МАШҚЛАР

1. Pb/PbCl₂/KCl/AgCl/Ag гальваник элементининг ЭЮК 0,49 В, $dE/dT = -1,86 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$ га тенг. Элементда содир бўлаётган реакцияни ёзинг, шунингдек, 25°C даги ΔG ва ΔH ни ҳисобланг.

Ж а в о б: $\Delta H = -105,25 \text{ кЖ.}$

2. Электродларнинг 25°C даги потенциаллини ва гальваник элементларнинг ЭЮК ни ҳисобланг (E_i^0 ва $\gamma_{\pm}$ ларни VI ҳамда VII иловалардан қаранг):

а. $\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{HCl} \text{Cl}_2, \text{Pt}$ $m=0,1 \quad m=0,1$	е. $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{KCl} \text{KCl} \text{Cl}_2, \text{Pt}$ $0,1 \text{ М} \quad m=0,1$
б. $\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{CdSO}_4 \text{Cd}$ $m=0,1 \quad m=0,05$	ж. $\text{Ni} \text{NiSO}_4 \text{AgNO}_3 \text{Ag}$ ж*. $a=0,1 \quad a=0,005$
в. $\text{Ag} \text{AgNO}_3 \text{AgNO}_3 \text{Ag}$ $m=0,02 \quad m=0,1$	ж ^{2*} . $a=0,005 \quad a=0,1$ ж ^{3*} . $a=0,1 \quad a=0,1$
г. $\text{Pt}, \text{H}_2 \text{HCl} \text{HCl} \text{H}_2, \text{Pt}$ $m=0,02 \quad m=0,1$	ж ^{4*} . $a=0,005 \quad a=0,005$
д. $\text{Cu} \text{Cu}^{2+} \text{Cu}^{2+} \text{Cu}^+ \text{Pt}$ $a=0,5 \quad a=0,1; \quad a=10^{-5}$	з. $\text{Ag} \text{AgCl} \text{KCl} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg(Pt)}$ $0,1 \text{ М}$

Ж а в о б: E (вольтларда) —

а. 2,242; б. 0,355; в. 0,037; г. 0,039; д. 0,061; е. 1,092; ж*. 0,933; ж^{2*}. 1,048; ж^{3*}. 1,009; ж^{4*}. 0,0971; з. 0,046.

3. Нима учун сольватланиш катион ёки электронларнинг металлдан эритмага ўтишига ёрдам беради?

4. ХИ.3 тенгламадаги қандай нисбатлар билан гальваник элементдаги реакция энталпиясининг ΔH ишораси белгиланади? Бу шаронтлар ишлаётган элемент ҳароратининг ўзгаришига қандай таъсир қилади?

5. Гальваник элементдаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияси мувозанат константасини E^0 нинг қиймати бўйича аниқлаш мумкин эканлигини кўрсатинг.

6. Гальваник элементлардаги реакцияларнинг мувозанат константаларини ҳисобланг.

7. Кумуш хлорид электроди $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$ потенциали ифодасини ёзинг.

8. Водород-кислород элементининг ЭЮК ни ҳисобланг. Турли ҳисобларда унинг ЭЮК H^+ ёки OH^- ионлари концентрациясига боғлиқ эмаслигини кўрсатинг.

9. Қандай ҳолатда элементда контакт потенциал бўлмаслиги мумкин?

10. Исталган гальваник элементда учтадан кам бўлмаган потенциаллар сакраши мавжудлигини кўрсатинг.

11. Нима учун мис тузи эритмасига рух кукуни қўшилганда мис сиқиб чиқарилишини тушунтириб беринг.

12. Аналитик кимёда эритмада йоднинг борлиги қуйидаги сифат реакциялари орқали аниқланади: эритма юзасига юпка қават ҳосил бўлгунча бензол қуйилади ва хлорли сув қўзилади. Нима кузатилади? Қандай жараёнлар боради? Мувозанат константасини қандай ҳисоблаш мумкин?

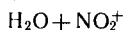
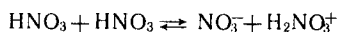
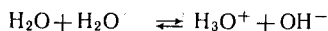
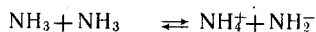
13. Тўрт валентли калай ёки бромнинг қайси бири энг яхши оксидловчи эканлигини қандай аниқлаш мумкин? Икки валентли мис ва йодлардан қайси бири кучлироқ оксидловчи эканлигини-чи?

XIII боб. ИОН МУВОЗАНАТЛАР

XIII. 1. КИСЛОТА — ИШҚОР МУВОЗАНАТЛАРИ

Протолитик деб аталувчи мувозанат бир заррадан иккинчисига протонларнинг ташиб ўтилиши натижасида пайдо бўлади.

Бир компонентли системаларда қуйидаги протолитик реакциялар боради:

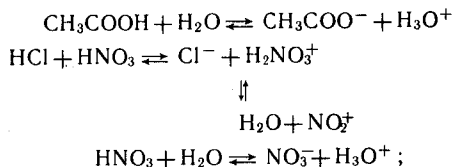


H_3O^+ иони гидроксоний иони деб аталади, шунга ўхшаш NO_2^+ ни нитроний иони дейилади. Барча реакцияларда зарралардан бири протонлар донори (кислота) бўлса, иккинчиси эса протонлар акцептори (ишқор) бўлади. Ҳар бир мувозанатда кислота — *асос жуфтлари* қатнашади. Бир хил зарраларнинг биридан иккинчисига протон ўтгандаги мувозанатлар *автопротолитик* (автопрот) мувозанатлар, системалар эса *ўз-ўзидан протонланувчи* системалар дейилади.

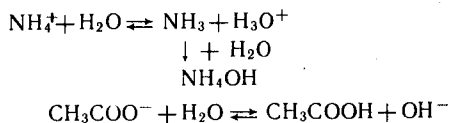
Бир компонентли системаларда протонга нисбатан донор ёки акцептор хоссасига эга бўлган заррачалар бир-биридан фарқланмайди. Шунинг учун автопротлик даража катта эмас. Лекин учинчи мувозанатда иккита биринчисига нисбатан у каттароқ бўлиши керак, чунки мувозанат нитроний ионининг ҳосил бўлиши натижасида силжийди.

Иккиламчи системаларда протонларнинг ташиб ўтилиши компонентларнинг протон-донор ёки протон-акцепторлик хоссалари нисбатига боғлиқ, лекин турли тип мувозанатларда кислота-асос жуфтлари ҳам қатнашади.

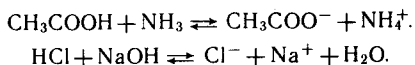
Мисоллар:
диссоциланиш —



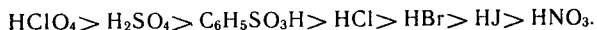
гидролиз —



нейтралланиш —



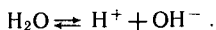
Сув минерал кислоталарнинг донорлик қобилиятини тенглаштиради: сувда уларнинг ҳаммаси протонларнинг донори бўлади. Лекин кислоталар аралашмасида донорлик қобилияти турлича бўлади. Донорлик қобилияти бўйича уларни қуйидаги тартибда жойлаштириш мумкин:



Келтирилган мувозанатлар константалари турли усулларда ўлчаниши мумкин. Хусусан, катта аҳамиятга эга бўлган диссоциланиш константаси кондуктометрик ўлчаш (XIV боб), потенциал ва колориметрик усуллар ёрдамида топилади.

XIII. 2. ВОДОРОД КЎРСАТКИЧ (pH)

Маълумки, сув қуйидаги тенглама бўйича диссоциланади:



Бу реакциянинг диссоциланиш константаси (термодинамик мувозанат константаси)

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

га тенг бўлиб, a_i — активликлар дейилади ($a_i = p_i/p_i^0$ ёки $a_i = \gamma_i N_i$, N_i — модданинг моляр қисми, γ_i — активлик коэффициент). Ўз буғи билан мувозанатда бўлган тоза суюқлик учун $P_i/P_i^0 = a_i = 1$ бўлади (P_i^0 — тоза суюқликнинг тўйинган буғ босими, P_i — суюқликнинг айна ҳароратдаги парциал буғ босими), шунинг учун тоза сувнинг активлиги $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ десак,

$$K_a = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{суб}.$$

$K_{суб}$ катталикини *субнинг ион кўпайтмаси* дейилади. Унинг қиймати факат ҳароратга боғлиқ бўлади:

$$25^\circ\text{C да } K_{суб} = 1,008 \cdot 10^{-14}.$$

Бундан $25^\circ\text{C да } a_{H^+} \approx [H^+] = \sqrt{K_{суб}} = 10^{-7}$ *г-ион/л* га тенг бўлади. Сувда кислота ёки ишқор эритилса, водород ионлари концентрацияси ортади ёки камаяди.

Водород ионларининг активлиги куйидагича белгиланади:

$$\text{суда: } a_{H^+} \approx [H^+],$$

кучли кислотада: $a_{H^+} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$ ёки $a_{H^+} = \gamma_{\pm} c_{\pm}$ (бу ерда $\gamma_{\pm}$ ва $\gamma_{\pm}$ ионларнинг ўртача активлик коэффициентлари; $m_{\pm}$ ва $c_{\pm}$ ионларнинг ўртача моляллиги ва молярлиги).

кучсиз кислотада: $a_{H^+} \approx \alpha c$.

a_{H^+} ёки $[H^+]$ катталикларни *актив кислоталилик* ва m ёки c концентрациялар *умумий кислоталилик* деб номланган.

Актив кислоталиликни водород кўрсаткич pH (водород ионлари активликларининг манфий логарифми) оркали ифодалаш кабул қилинган: $pH = -\lg a_{H^+}$.

25°C да нейтрал эритмада $pH = 7$,

кислотали эритмада $pH < 7$,

ишқорли эритмада $pH > 7$.

Сувнинг ион кўпайтмаси тенгламасидан кўриниб турибдики, 25°C да ҳар қандай эритмада $pH + pOH = 14$ бўлади. Амалда pH қиймати $0 \div 14$ оралигида бўлган эритмалар билан иш кўрилади, лекин pH нолдан кичик ва 14 дан катта қийматлар ҳам бўлиши мумкин (чунки водород ионлари активлиги шартли тушунча бўлиб, pH қиймати аниқ топиладиган катталиклар, масалан, диссоцила-ниш константалари билан мослаштирилади).

ХIII.3. Буфер эритмалар

Таркибида кучсиз кислота ва унинг кучли асос билан ҳосил қилган тузини (CH_3COOH билан CH_3COONa) ёки кучсиз асос ва унинг кучли кислота билан (NH_4OH билан NH_4Cl) ҳосил қилган тузини тутган эритмаларга буфер эритмалар дейилади. Кислотанинг тузга (ёки асоснинг тузга) нисбатини ўзгартириб, керак бўлган pH га эга буфер эритмани тайёрлашимиз мумкин. Буфер эритмаларни суюлтириш улардаги водород ионлари концентрациясини деярли ўзгартирмайди. Буфер эритмаларга кучли кислота ёки кучсиз асос қўшилса, худди шундай нисбатда сувга қўшилганига нисбатан эритманинг кислоталиги ёки асослиги камроқ ўзгаради. Бу ҳодиса буфер таъсири дейилади ва у эритманинг *буфер сийғимига* боғлиқ бўлади. Буфер сийғими буфер эритманинг pH қийматини бир бирликка ўзгартириш учун талаб қилинган кучли

кислота ёки асоснинг микдори билан тавсифланади. Буфер эритмалар суьлтирилганда уларнинг буфер сифими камаёди. Берилган концентрацияда кислота билан тузнинг нисбати бирга тенг бўлган эритма энг катта буфер сифимига эга бўлади.

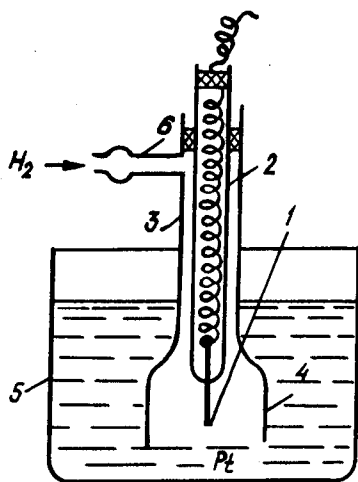
Буфер эритмалар

Таркиби	pH	Таркиби	pH
$\text{HCl}+\text{CaCl}_2$	1,0—2,2	$\text{H}_3\text{BO}_3+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	6,8—9,2
$\text{HCl}+\text{калий бифталат}$	2,2—3,8	$\text{H}_3\text{BO}_3+\text{NaOH}$	7,8—10,0
$\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COONa}$	3,7—5,6	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{NaOH}$	9,2—11,0
$\text{Na}_2\text{HPO}_4+\text{NaH}_2\text{PO}_4$	5,3—8,0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4+\text{NaOH}$	11,0—12,0

ХИИ. 4. ПОТЕНЦИОМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

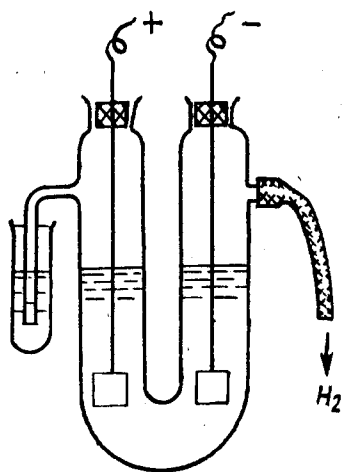
Водород кўрсаткичини аниқлаш

Водород кўрсаткич бир неча усулда ўлчаниши мумкин: колориметрик, кондуктометрик ва потенциометрик. Потенциометрик усулда pH ни электродлардан бири (индикатор бўлиб хизмат килувчи) водород ионларига нисбатан қайтар бўлган, иккинчиси эса ўрганилаётган эритманинг хоссаларига боғлиқ



ХИИ. 1- расм. Водород электроди:

1 — платиналанган платина электроди;
2, 3 — шиша найчалар; 4 — водороднинг чиқиши учун тешик; 5 — текширилаётган эритма учун идиш; 6 — водородни киритиш учун мўлжалланган ёнлама найча.



ХИИ. 2- расм. Водород олиш учун электролиз олиб бориловчи асбоб.

бўлмаган ўзгармас потенциалга эга бўлган гальваник элемент ёрдамида аникланади.

Водород электроди, хингидрон ва шиша электродлари индикатор электрод бўлиб хизмат қилади. Ўзгармас потенциалга эга бўлган электрод сифатида кўпинча нормал каломель электроди ишлатилади.

Водород электроди ёрдамида ўлчаш. Водород электродининг тузилиши XIII.1-расмда кўрсатилган. Мис ўтказгичга уланган (1- нукта) платиналанган платина (Pt) сим (Г *иловага* қаранг) шиша найга (2) уланган. Шиша най пўкак орқали пастки қисми кенгайтирилган найга (3) киритилган. Унда газ кириши учун бир неча тешиқлар (4) қилинган. 3- найнинг кенгайтирилган қисми водород ионлари тутган эритма. (5) солинган идишга туширилади. Бунда платина сим эритмага тўлиқ туширилмаслиги керак. 6- йўлдан электролитик усулда олинаётган водород оқими ўтказилади, у эса платина симдан ўтиб, бир қисми унда адсорбиланади («тўйинтиради») ва эритма орқали ва тешиқлардан атмосферага ўтади.

Ишқорий эритмаларнинг рН ини аниқлаш учун бошқача тузилишдаги электродлар ишлатилади, улар эритманинг ҳаво билан контактига ва эритмага углерод икки оксиднинг ўтишига тўскинлик қилади (XIII.4- расмга қаранг).

Пирогаллолнинг ишқорий эритмасини ва сувни тутган ювилувчи склянкалардан водородни ўтказиб, кислород қолдиқларидан тозаланган бўлиши керак.

Осон оксидланувчи ёки қайтариловчи моддалар, масалан, азот, хром, марганец кислоталарининг тузлари, темир оксиди ва органик моддалар, шунингдек, платинанинг сиртини «заҳарловчи» моддалар (яъни ундан водородни сиқиб чиқарувчи) бўлган ҳолларда водород электродини қўллаб бўлмайди. «Заҳарловчи» моддаларга озод галогенлар, арсенидлар, сульфидлар ва бошқалар мисол бўлади. Водород электродини бошқа электродлар билан улаётганда электролитик кўприкни қўллаш керак.

ЭЮК ни ўлчаш пайтида водород оқими узлуксиз бўлиши керак. Шиша найнинг кенгайтирилган қисми ва эритмадан ҳаво тўлиқ сиқиб чиқарилгач ҳамда платина водород билан тўйингач мувозанат ўрнатади. Мувозанатнинг ўрнатилиши найчалар ҳажмига, ювилувчи склянка ва водород электроди тузилишига боғлиқ бўлади. Бунинг учун тахминан 10—20 мин талаб қилинади. Водород ювилувчи суюқлик орқали 2—3 с да тахминан 1—2 пуфакча тезлигида етказиб берилиши керак.

Электролиз олиб борилаётган идишдаги (XIII.2- расм) суюқлик сатхининг тушиб кетмаслигига эътибор бериш керак, акс ҳолда электрод билан суюқлик чегарасида учқун чиқиши мумкин. *Учқун чиққан пайтда электролиз идишини тезда ўчириш керак, акс ҳолда портлаш содир бўлиши мумкин.*

Водород ва каломель электродларидан ташкил топган элементда каломель электроди мусбат бўлади. Элементнинг ЭЮК

$$E = E_{(H.K.Э.)} - E(H^+, H_2) = E_{(H.K.Э.)} - 0,0591 \lg a_{H^+}$$

га тенг бўлади.

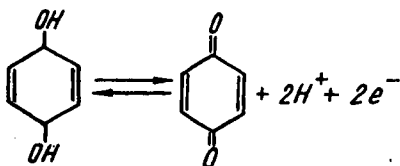
$$\text{Бундан: } \lg a_{H^+} = (E_{(H.K.Э.)} - E) / 0,0591 \text{ ва}$$

$$pH = [E - E_{(H.K.Э.)}] / 0,0591 \quad (XIII.3)$$

келиб чиқади.

Хингидрон электроди билан ўлчаш. Хингидрон электрод эритмага солинган хингидрондан ва унга туширилган силлик платина симдан иборат (хингидрон хинон $C_6H_4O_2$ ва гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ нинг эквимолекуляр бирикмасидир). Гидрохиноннинг сувдаги эрувчанлиги жуда кам бўлганлиги сабабли, унинг озгинагина миқдори ҳам ўлчашлар олиб боришда керак бўладиган тўйинган эритмани тайёрлаш учун етарлидир. Эритманинг тўла тўйиниши учун эритмадаги хингидронни аралаштириш талаб қилинади.

Хингидрон сувли эритмаларда хинон ва гидрохинонга парчала-нади ва улар орасида оксидланиш-қайтарилиш мувозанат ҳолати ўрнатилади. Хинон оксидланган, гидрохинон эса қайтарилган ҳолатдадир:



Бу мувозанатда водород ионлари катнашгани сабабли оксидла-ниш — қайтарилиш потенциали эритманинг водород кўрсаткичи pH га боғлиқ бўлади. *Хингидрон электродини ишқорий эритма-ларда қўллаш мумкин эмас*, чунки гидрохиноннинг ишқорий тузлари ҳосил бўлиши натижасида хинон билан гидрохиноннинг ўзаро нисбати бирдан фаркланиб қолади (эквимолекуляр бўлмай-ди). Хинон билан гидрохиноннинг нисбати кучли электролит тузлари иштирокида ҳам ўзгариб қолиши мумкин. Хингидрон электроди водород электродига нисбатан оксидловчиларга чи-дамли бўлади.

Каломель ва хингидрон электродларидан иборат гальваник элементда хингидрон электроди мусбат бўлади. Бу гальваник элементнинг ЭЮК

$$E = E_{X.H.} - E_{H.K.Э.} = E_{X.H.}^0 + 0,0001987 \lg a_{H^+} - E_{H.K.Э.}$$

га тенг бўлади. Бу тенгламадан

$$\lg a_{H^+} = \frac{E - E_{X.H.}^0 + E_{H.K.Э.}}{0,0001987}, \quad pH = \frac{E_{X.H.}^0 - E_{H.K.Э.} - E}{0,0001987}$$

келиб чиқади. Температура 25°C бўлганда,

$$pH = \frac{E_{\text{х.г.}}^0 - E_{\text{н.к.э.}} - E}{0,0591} \quad (\text{XIII.4})$$

тенглама ҳосил бўлади. Бу тенгламада $E_{\text{х.г.}}^0 = 0,699 - 0,00074 (t - 25)$.

Шиша электрод билан ўлчаш. Шиша электродининг (юпка деворли шиша мембрана) қўлланилиши шиша таркибидаги катионларнинг эритма катионлари билан алмашинишига, шиша асосини ташкил қилувчи анионларнинг эса, эритма анионлари билан алмашина олмаслигига асосланган. Бундай катион одатда Na^+ (шунингдек Li^+ , K^+) катионлари бўлади. Шишани хлорид кислота эритмасида узок ушлаб тургандагина H^+ катионлари шиша ичига киради.

Шиша ва эритма орасида катионлар алмашиниши уларнинг шишадаги ва эритмадаги тақсимланиш коэффициентлари билан характерланувчи мувозанат нисбатларига мос равишда содир бўлади (XI боб).

Шиша ва эритма орасида H^+ ва Na^+ тақсимланиш коэффициентларининг нисбатини киритиб

$$\frac{k_{\text{H}^+}}{k_{\text{Na}^+}} = \frac{a_{\text{H}^+}/a'_{\text{H}^+}}{a_{\text{Na}^+}/a'_{\text{Na}^+}} = K.$$

ни ҳосил қиламиз. Бу ерда шишадаги ионларнинг активлиги штрих билан белгиланган.

Бундан*

$$\frac{a_{\text{H}^+}}{a'_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{H}^+} + K a_{\text{Na}^+}}{a'_{\text{H}^+} + a'_{\text{Na}^+}}. \quad (\text{XIII.5})$$

Шишадаги катионлар активликларининг йиғиндиси ўзгармас бўлгани учун

$$a_{\text{H}^+}/a'_{\text{H}^+} = (a_{\text{H}^+} + K a_{\text{Na}^+})/\text{const}$$

бўлади.

* (XIII.5) ифода қуйидагича келиб чиқади:

$$K = (a_{\text{H}^+}/a'_{\text{H}^+}) / (a_{\text{Na}^+}/a'_{\text{Na}^+})$$

$$K a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+} = a'_{\text{Na}^+}/a'_{\text{H}^+}$$

Тенгламанинг икки қисмига бирни қўшиб, умумий махражга келтирсак

$$\frac{K a_{\text{Na}^+} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{a'_{\text{Na}^+} + a'_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} \text{ нн оламиз, бундан (XIII.5) тенглама келиб чиқади.}$$

Шиша билан эритма орасида ионларнинг турлича тақсимланганлиги натижасида шиша — эритма сирти яқинида потенциаллар фарқи пайдо бўлади. Бу сирт яқинидаги потенциалнинг сакраши

$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 = \theta \lg(a_{\text{H}^+}/a'_{\text{H}^+})$$

ёки

$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 + \theta \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+}/\text{const})$$

га тенг бўлади.

Бундан:

$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 + \theta \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+}) \quad (\text{XIII.6})$$

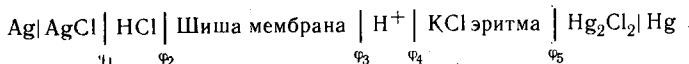
бу тенгламада

$$E_{\text{шиша}}^0 = E_{\text{шиша}}^0 - \theta \lg \text{const.}$$

XIII.6 тенгламада $2,3 RT/F$ ўрнига θ катталиги қўйилган. Шишанинг сиртки ўзгарувчанлиги туфайли токнинг ўтиб кетиши натижасида θ нинг қиймати $2,3 RT/F$ дан кичикроқ бўлади.

E (шиша) потенциалини ўлчаб бўлмайди, лекин шиша мембрананинг икки тарафида жойлашган икки эритманинг потенциаллари фарқини ўлчаш мумкин.

Қуйидаги гальваник занжирни кўриб чиқамиз:



Бу занжирда φ_1 — $0,1 M \text{HCl}$ эритмасидаги кумуш хлорид электродининг потенциали; φ_2 — $0,1 M \text{HCl}$ эритмаси — шиша сирти яқинидаги потенциал; φ_3 — шиша — эритма (эритма водород ионларининг хоҳлаган активлигига эга бўлиши мумкин) сирти яқинидаги потенциал; φ_4 —мазкур эритма билан KCl эритмаси чегарасидаги диффузион потенциал; φ_5 — каломель электродининг потенциали. φ_1 , φ_2 , φ_5 потенциаллар ўзгармас; φ_4 потенциали жуда кичик қийматга эга бўлгани учун уни ҳисобга олмаси ҳам бўлади, φ_3 потенциали эса эритмадаги водород ионларининг активлигига боғлиқ.

φ_1 , φ_2 , φ_3^0 потенциалларни бирлаштириб, (XIII.6) кўринишдаги тенглама ёзса бўлади. Бу ҳолда занжирнинг ЭЮК

$$E = (E_{\text{н.к.э.}}) - [E_{\text{шиша}}^0 + \theta \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+})]$$

га тенг бўлади, бу ерда E^0 (шиша) қайд этилган потенциаллар йиғиндисидан иборатдир (φ_1 , φ_2 , φ_3^0). У шиша таркибига ва ички электродга боғлиқ, лекин уни аниқ қийматларга эга бўлган турли электродларнинг стандарт потенциаллари E_i^0 билан айнан ўхшаш деб тушуниш керак эмас.

K коэффиценти жуда кичик катталиқдир: $\sim 10^{-10}$ — 10^{-14} . Қислотали ва кучсиз ишкорий муҳитда $a_{\text{H}^+} > Ka_{\text{Na}^+}$; шунинг

учун:

$$E = E_{(н.к.э.)} - E_{\text{шиша}}^0 - 0 \lg a_{H^+}. \quad (\text{XIII.7})$$

Бундай шароитларда шиша электрод водород катионларига нисбатан қайтар бўлади. Бу куйидаги тенглама ёрдамида рН ни аниқлашга имкон беради:

$$E = E_{(н.к.э.)} - E_{\text{шиша}}^0 + 0 \text{pH}. \quad (\text{XIII.7a})$$

Бу тенглама (XIII.7) дан келиб чиқади.

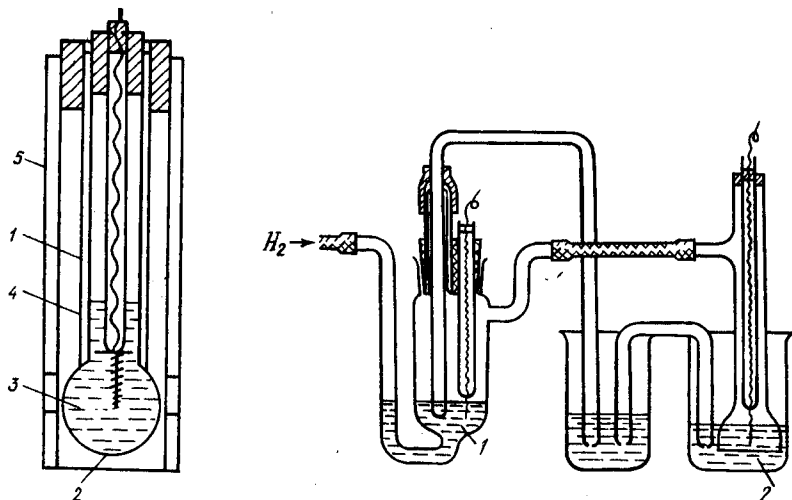
Кучли ишкорий муҳитда $Ka_{Na^+} > a_{H^+}$. Унда электрод натрий катионларига нисбатан қайтар бўлиб қолади.

Шиша электроднинг қўлланиш соҳаси шиша таркибига боғлиқ*. Айрим шишалар рН нинг 1 дан 14 гача бўлган қийматларини камраб олиши мумкин.

Шиша электроднинг водород ва хингидрон электродларига нисбатан афзаллиги куйидагилардан иборат:

ўлчашдаги эритмага бегона моддалар аралаштирилмайди (водород, хингидрон);

электроднинг потенциали оксидловчи ва қайтариловчиларнинг мавжудлигига боғлиқ эмас;



XIII. 3- расм. Шиша электрод:

1 — ички электрод; 2 — мембрана; 3 — ички эритма; 4 — йўгон деворли най; 5 — шарсимон электродни химоя қилувчи най.

XIII. 4- расм. Сувнинг ион қўпайтмасини аниқловчи асбоб:

1 — ишқор эритмаси; 2 — кислота эритмаси.

* Электродлар турли таркибли махсус шишалардан тайёрланади.

электрод рН нинг кенг соҳасида қўлланилиши мумкин;
 электрод захарланмайди;
 электроднинг потенциали бир ондаёқ ўз қийматига эга бўлади.

Шиша электроднинг камчиликларига ички қаршилиқнинг катталиги ва мўртлиги киради.

Шиша электродда (XIII.3- расм) ички электрод сифатида куйидаги электродлар қўлланилади: HCl эритмасидаги кумуш хлорид (юқорирокка қаранг); буфер эритмасидаги хингидрон ёки KCl эритмасидаги каломель электродлари.

Шиша ва каломель электродларидан иборат гальваник элементнинг ички қаршилиги жуда катта бўлиб, ўнлаб МОм ларни ташкил қилиши мумкин. Шу сабабли ЭЮК ни ўлчаш учун катта ички қаршилиқка эга бўлган махсус асбоблар ишлатилади; бу эса шиша мембранадаги кучланишнинг пасайиши ўлчанаётган ЭЮК дан чиқариб ташлашга имкон яратади. Бу мақсадларда рН — метр деб аталувчи электрон потенциометрлар (масалан, рН- метр — милливольтметр рН- 121) кенг қўлланилмоқда.

Ўлчашлар бошланмасдан аввал потенциометр шкаласи калибровка қилинади. Бу эталон буфер эритмалар ёрдамида ўтказилади (IX илова). (XIII.7a) тенгламага биноан ЭЮК ва эритманинг рН и чизикли боғланган. Бир неча буфер эритмаларнинг рН ини ўлчаб, калибровка графиги чизилади. Агар ЭЮК нинг рН га боғлиқлиги, тажриба хатосини ҳисобга олган ҳолда, чизикли боғланишга эга бўлса, потенциометрнинг калибровкasi ту- галланган ҳисобланади.

Текшириляётган эритманинг рН қиймати калибровка қилинган чизикдан топилади.

Потенциометрнинг шкаласи бевосита рН ўлчов бирлигида ифодаланиши мумкин. Бу ҳолда калибровка чизигини тузаётганда абсцисса ўқига буфер эритма рНининг ҳақиқий қиймати, ордината ўқига эса рН нинг аниқланган қиймати қўйилади.

Шиша электродни сувда ёки HCl нинг 0,1 M эритмасида саклаш керак. Куриб қолган электрод шу эритмада 24 соат давомида ҳўлланади.

Ҳисобот намунаси

Шиша электрод ёрдамида рН ни аниқлаш

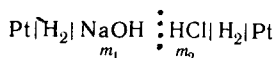
Буфер эритма таркиби:

Ўлчаш тартиби	$V_{\text{кисл}}/V_{\text{туз}}$	Стуз	$u_{\pm}$ (туз)	Буфер эритма рН и	
				ҳисобланган	ўлчанган

Текшириш (контроль) эритмаси: $pH_{\text{ўлчанган}} = \dots$; $pH_{\text{ҳисоб}} = \dots$
 График: $pH_{\text{ҳисоб}} - pH_{\text{ўлчанган}}$

Сувнинг ион кўпайтмасини аниқлаш

Сувнинг ион кўпайтмаси қуйидаги концентрацион элементнинг ўлчанаётган ЭЮК бўйича топилади:



Ион кўпайтмасини ўлчаш учун XIII.4-расмда тасвирланган асбобдан фойдаланилади. Ишқорли эритма учун қўлланиладиган водород электроди углерод оксид газини эритмага ўтишига қаршилиқ қиладиган ҳолатда тузилади. Уни капилляр воронка ёрдамида юқоридаги ёнлама най орқали сув ва ишқор эритмаси билан ювилади. Кейин ишқор эритмаси қуйиб олинади ва электролитик кўприк киритилади. Тажриба пайтида электрод орқали ишқор эритмаси (1) га ва кислота эритмаси (2) га туширилган қуйи қисми кенгайтирилган электрод орқали узлуксиз равишда водород газини ўтказилади. Эритма газга тўйингач ЭЮК (ўзгармас бўлганида) ўлчанади. Элементнинг ЭЮК (XII боб):

$$E = 0,0591 \lg (a_{\text{H}^+ (\text{кислотада})} / a_{\text{H}^+ (\text{ишқорда})})$$

га тенг бўлади.

Сувнинг ион кўпайтмаси тенгламасига (XIII.1) асосан:

$$a_{\text{H}^+ (\text{ишқорда})} = K_{\text{суб}} / a_{\text{OH}^- (\text{ишқорда})}$$

бўлади.

Охириги икки тенгламани умумлаштириб,

$$E = 0,0591 \lg (a_{\text{H}^+ (\text{кислотада})} a_{\text{OH}^- (\text{ишқорда})} / K_{\text{суб}});$$

$$E = 0,0591 \lg (\gamma_2 m_2 \gamma_1 m_1 / K_{\text{суб}})$$

ни келтириб чиқарамиз, бу ерда $a_{\text{H}^+} = \gamma_2 m_2$ ва $a_{\text{OH}^-} = \gamma_1 m_1$ (m_2 ва m_1 — электрод эритмаларидаги кислота ва ишқор эритмаларининг моляллиги; γ_2 ва γ_1 — уларнинг ўртача ион активлик коэффициентлари; $\gamma \equiv \gamma_{\pm}$. VII илова). Сувнинг ион кўпайтмаси $K_{\text{суб}}$ сўнгги тенглама асосида ҳисобланади.

Кумуш хлориднинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш

Ушбу ҳолда қуйидаги концентрацион элементнинг ЭЮК ўлчанади:



Элементнинг ЭЮК $E = 0,0591 \lg (a'_{\text{Ag}^+} : a''_{\text{Ag}^+})$ га тенг, бу ерда a'_{Ag^+} — AgNO_3 эритмасидаги кумуш ионларининг активлиги;

a''_{Ag^+} — AgCl нинг KCl бўлган эритмасидаги кумуш ионларининг активлиги.

AgCl нинг эрувчанлик кўпайтмасини L орқали белгилаб ва юкоридаги фикрларни қайтариб,

$$E = 0,0591 \lg(\gamma_1 m_1 \gamma_2 m_2 / L)$$

ни келтириб чиқарамиз, бу ерда γ_1 — m_1 молялли AgNO_3 эритмасининг активлик коэффициенти ва γ_2 — m_2 молялли KCl эритмасининг активлик коэффициенти (VII илова).

Кумуш хлорид электродининг тайёрланишини Γ иловадан қаранг.

Тузнинг гидролизланиш константасини аниқлаш

Сувнинг ионланган тузлар билан таъсирланиши гидролиз деб аталади. Қуйидаги

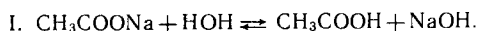
I. Кучсиз кислота ва кучли асосдан;

II. Кучсиз асос ва кучли кислотадан;

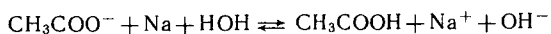
III. Кучсиз кислота ва асосдан ҳосил бўлган тузлар гидролизда қатнашиши мумкин.

Гидролиз натижасида тузнинг таркибига боғлиқ равишда кучсиз кислота ва асосларнинг қандайдир микдори ҳосил бўлиши мумкин.

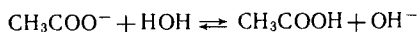
Бу ҳолатларни мисоллар орқали кўриб чиқамиз:



Туз ва ишқор суюлтирилган эритмада тўлиқ диссоцилангани учун, сув билан кислота эса диссоциланмаганлиги сабабли қуйидагича ёзиш мумкин:



ёки



Гидролиз натижасида эритма реакцияси ишқорий бўлади. Массалар таъсири қонуни бўйича ёзилган реакциянинг мувозанат константаси (II боб): $K = a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-} / a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{HON}}$ га тенг бўлади.

Суюлтирилган эритмаларда сувнинг активлиги a_{HON} бирга яқин, шунинг учун гидролиз константаси:

$$K_r = a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{OH}^-} / a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

бўлади.

Гидролиз даражаси β гидролизга учраган тузнинг мольлар сони эритилган тузнинг мольлар сони нисбатига тенг бўлсин. Тузнинг концентрацияси $c(M)$ бўлганда гидролизланмаган тузнинг (CH_3COO^- — ионларнинг) активлиги $c(1 - \beta) u_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ га ҳосил бўлган OH^- ионларининг активлиги эса, $c\beta u_{\text{OH}^-}$ га тенг.

Диссоциланмаган кучсиз кислотанинг активлиги амалда унинг концентрациясига тенг. Бир хил ион кучларига (179- бет) бир хил активлик коэффициентлари жавоб бергани учун $y_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx y_{\text{OH}^-}$ бўлади, унда:

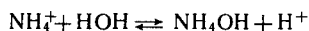
$$(1 - \beta)^2 y_{\text{H}^+} = \frac{K_r}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} y_{\text{CH}_3\text{COO}^-} y_{\text{OH}^-} = \frac{K_r}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} y_{\text{H}^+}^2$$

$\beta \ll 1$ бўлгани сабабли, $K_r = \beta^2 c$ ни оламир.

Тажрибада бевосита гидроксил ионларининг активлиги a_{OH^-} эмас, балки водород ионларининг активлиги a_{H^+} аниқланади. Бу ҳолда $a_{\text{OH}^-} = c\beta y_{\text{OH}^-} = K_{\text{суб}}/a_{\text{H}^+}$, бундан

$$\beta = a_{\text{OH}^-}/cy_{\text{OH}^-} = K_{\text{суб}}/a_{\text{H}^+} cy_{\text{OH}^-}.$$

II. $\text{NH}_4^+\text{Cl}^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ёки



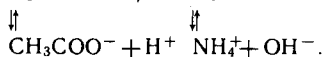
Бу ерда эритма гидролиз натижасида кислотали реакцияга эга бўлади. Биринчи мисолдаги каби $K = a_{\text{NH}_4\text{OH}} a_{\text{H}^+} / a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{HON}}$ ни топамиз ва

$$K_r = a_{\text{NH}_4\text{OH}} a_{\text{H}^+} / a_{\text{NH}_4^+} = c\beta cy_{\text{H}^+} / c(1 - \beta) y_{\text{NH}_4^+} = c\beta^2 / (1 - \beta)$$

Гидролиз даражаси $\beta = a_{\text{H}^+} / c$.

$\beta \ll 1$ бўлганда $K_r = \beta^2 c$.

III. $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{HON} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$



Бундан тузлар эритмасида рН гидролиз натижасида ҳосил бўлаётган кучсиз кислота ва асоснинг диссоциланиш константала-ри орасидаги нисбатга боғлиқ бўлади. Агар $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ даги каби $K_{\text{кис (дис)}} = K_{\text{ишкор (дис)}}$ бўлса, эритма нейтрал реакцияга эга бўлади ($\text{pH} = 7$):

$$K_r = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{NH}_4\text{OH}} y_{\text{CH}_3\text{COOH}} y_{\text{NH}_4\text{OH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{NH}_4^+} y_{\text{CH}_3\text{COO}^-} y_{\text{NH}_4^+}} = \frac{(\beta c)^2}{(1 - \beta)^2 c^2} \frac{1}{y_{\pm}^2} = \frac{\beta^2}{(1 - \beta)^2 y_{\pm}^2}.$$

Бу тенгламадан жуда суюлтирилган эритмаларда, яъни $y_{\pm} \approx 1$ бўлганда, гидролиз даражаси туз концентрациясига боғлиқ эмаслиги келиб чиқади. Камроқ суюлтирилган эритмаларда эритманинг ион кучи ортиши билан гидролиз даражаси камаяди, чунки бунда $y_{\pm}$ камаяди. Гидролиз даражаси:

$$\beta = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} / c_{\text{CH}_3\text{COONH}_4} = c_{\text{NH}_4\text{OH}} / c_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}.$$

Агар β ни аниқлаш учун a_{H^+} ўлчанса, унда гидролизланаётган

тузнинг анионлари CH_3COO^- иштирокида CH_3COOH нинг диссоциланиши натижасида H^+ ионлари пайдо бўлишини ҳисобга олиш керак; бундан ташқари, бу ҳолда

$c_{\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{туз})} \gg c_{\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{кисл})}$ бўлади.

Унда:

$$K_{\text{кис (дис)}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{туз})} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{c(1-\beta) c_{\text{H}^+}}{c\beta}$$

бундан $\beta = c_{\text{H}^+} / (K_{\text{кис (дис)}} + c_{\text{H}^+})$. Бу ерда $c_{\text{H}^+} \approx a_{\text{H}^+}$.

Юқоридаги изоҳдан эритманинг водород кўрсаткичи маълум бўлса, гидролиз константасини ҳисоблаш мумкин эканлиги келиб чиқади. Водород кўрсаткичи хингидрон, водород ёки шиша электродлардан ва каломель электродидан иборат гальваник элементнинг ЭЮК ни ўлчаб топилади. Бунда текшириляётган эритма электролит сифатида хизмат қилади. Платина электроди синчиклаб тозаланган ёки, водород электроди қўлланиляётганда, платиаланган бўлиши керак. Сув нейтрал бўлиши керак.

I, II ва III ҳоллар учун гидролиз константаси сувнинг ион кўпайтмаси билан қуйидагича боғланган:

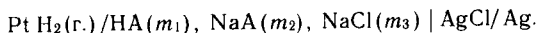
$$\text{I. } K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{кис (дис)}}}; \text{ II. } K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{ишкор (дис)}}}; \text{ III. } K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{кис (дис)}} K_{\text{ишкор (дис)}}}.$$

Кучсиз электролитнинг диссоциланиш константасини аниқлаш*

НА кучсиз кислота $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ тенгламага бўйича диссоциланади ва

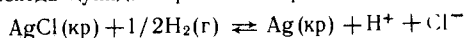
$$K_{\text{а (дис)}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}} = m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{A}^-} \gamma_{\text{A}^-} / m_{\text{HA}} \gamma_{\text{HA}}. \quad (\text{XIII.8})$$

Кучсиз кислоталарнинг $K_{\text{а (дис)}}$ сини аниқлаш учун буфер аралашмалар ва қуйидаги типдаги гальваник элементлардан фойдаланиш қулайдир:



m_1 , m_2 ва m_3 концентрациялар тахминан тенг қилиб олинади. Факат кучсиз кислотанинг диссоциланиши натижасидагина эритмада водород ионлари ҳосил бўлади. Кучсиз кислота ва унинг тузи микдорларининг ўзгариши a_{H^+} нинг ўзгаришини келтириб чиқаради, чунки улар (XIII.8) тенглама билан боғлангандир. Қумуш хлорид электродининг потенциалини белгиловчи хлор ионларининг активлиги ўзгармас бўлганда, элементнинг ЭЮК факат a_{H^+} га боғлиқ бўлади.

Гальваник элементда қуйидаги реакция боради



ва $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ ($1,0132 \cdot 10^5 \text{ Па}$) бўлганда:

$$E = E^0 - 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E^0 - 0,0591 \lg m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}.$$

* Тавсия этиладиган адабиётлар: Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М., ИЛ, 1952; Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Л., Химия, 1973.

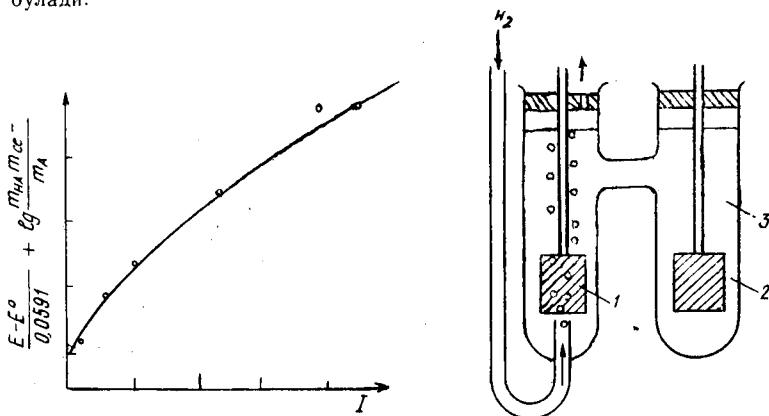
Бу тенгламага (XIII.8) тенгламадан $m_{H^+} \gamma_{H^+}$ ни қўйиб

$$E = E^0 - 0,0591 \lg \frac{K_a(\text{дис}) m_{HA} \gamma_{HA} m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-}}{m_{A^-} \gamma_{A^-}}$$

ни келтириб чиқарамиз, бундан:

$$\frac{E - E^0}{0,0591} + \lg \frac{m_{HA} m_{Cl^-}}{m_{A^-}} = -\lg K_a(\text{дис}) - \lg \frac{\gamma_{HA} \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} \quad (\text{XIII.9})$$

ҳосил бўлади.



XIII. 5- расм. XIII.9 — тенглама бўйича кучсиз кислотанинг диссоциланиш константасини аниқлаш.

XIII. 6- расм. Кучсиз кислотанинг диссоциланиш константасини аниқлаш учун мўлжалланган Харнед ячeyкаси:

1 — платина қораси билан қопланган платина пластинкаси; 2 — кумуш хлорид электроди; 3 — натрий хлориднинг, ўрганилаётган кислотанинг ва ушбу кислота натрийли тузининг эритмаси.

(XIII.9) тенгламанинг чап қисмини аниқласа бўлади: E тажрибада аниқланади ва $m_{HA} = m_1 - m_{H^+}$, $m_{Cl^-} = m_3$; $m_{A^-} = m_2 + m_{H^+}$. Агар m_{H^+} етарли даражада m_1 ва m_2 дан кичик бўлса, $m_{HA} = m_1$ ва $m_{A^-} = m_2$ бўлади. Агар m_{H^+} ни ҳисобга олмаслик мумкин бўлмаса, (XIII.9) тенгламадан $K_{\text{дис}}$ нинг тахминий қиймати ҳисобланади ва у баҳоланади. Бунда активлик коэффициентлари учун Дебай — Хюккелнинг чегаравий қонуни татбиқ қилинади ва $m_{HA}/m_{A^-} = m_1/m_2$ деб олинади. Агар шу усул билан топилган $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{H^+} = K_{\text{дис}} m_1/m_2$ эканлигига ишонч билан қараса бўлади.

Эритманинг ион қучи нолгача камайганда (XIII.9) тенгламанинг ўнг тарафидаги $\lg(\gamma_{HA} \gamma_{Cl^-} / \gamma_{A^-})$ аъзо нолга яқинлашади. Шунинг учун $-\lg K_a(\text{дис})$ нинг қийматини (XIII.9) тенгламанинг чап қисмида турган йиғиндини $I = 0$ га экстраполяция қилиб топса бўлади (XIII.5- расм).

ЭЮК ни ўлчаш учун Харнед идишини ишлатса бўлади (XIII.6- расм), унда суюқлик орқали тутатиш мавжуд бўлмагани учун диффузион потенциал бўлмайди, демак натижалар тўғри чиқади.

Кучсиз ишқорларнинг диссоциланиш константасини шунга ўхшаб топиш мумкин. Фақат кумуш хлорид электроди ўрнига бошқасини танлаш керак, чунки

AgCl аммиаки ёки бошқа ишқорий эритмаларда эриши мумкин. Хусусан, кумуш йодид электродини, шунингдек, натрий амальгамасидан иборат электродларни ишлатиш мумкин. Диссоциланиш константаси диссоциланиш даражаси α ни топишга имкон беради (IV.3 ва XIV.6- қисмларга қаранг).

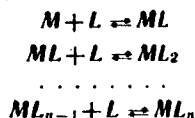
Ҳисобот натижаси

Тақриб тартиби	m_1	m_2	m_3	I	$\frac{m_{\text{HA}}^m \text{Cl}^-}{m_{\text{A}^-}}$	$\frac{m_{\text{HA}}^m \text{Cl}^-}{m_{\text{A}^-}}$	E	$\frac{E-E^0}{0,0591}$	$\frac{E-E^0}{0,0591} + \frac{m_{\text{HA}}^m \text{Cl}^-}{m_{\text{A}^-}}$

$$\text{Чизма: } \frac{E-E^0}{0,0591} + \lg \frac{m_{\text{HA}}^m \text{Cl}^-}{m_{\text{A}^-}} = f(I).$$

Эритмадаги комплекс бирикмалар таркибини ва барқарорлик константаларини аниқлаш*

Комплекс ҳосил бўлиш жараёни. Металларнинг сольватланган катионлари суви ва сувсиз эритмаларда анионлар ёки молекулалар билан босқичли реакция бўйича комплекс бирикмалар ҳосил қилишга қодир:



Бу ерда M ва L — металл катионлари ва лигандлар (содалик учун зарядлари ёзилмаган). Комплексларнинг мувозанат таркиби ионларнинг табиати ва концентрацияларига боғлиқ. Хар бир босқичларнинг мувозанат константалари босқичли барқарорлик константаси χ_i дейилади. Босқичли константаларнинг кўпайтмаси, масалан, $\chi_1 \chi_2 = \beta_2$ ва $\chi_1 \chi_2 \chi_3 = \beta_3$, умумий барқарорлик константаси дейилади. Агар лигандларнинг энг катта (координацион) сон n га тенг бўлса, тўлиқ барқарорлик константаси $\chi_1 \chi_2 \dots \chi_n = \beta_n$ бўлади.

Умумий барқарорлик константаси:

$$\beta_i = [ML_i]_{\text{мув}} / [M][L]^i_{\text{мув}} \quad (\text{XIII.10})$$

кўринишда ёзилади:

Бу ерда β_i бундан сўнг $[M]$, $[ML_i]$ ва бошқалар реагентларнинг мувозанат концентрацияларидир.

Кўп ҳолларда активлик коэффициентлари номатълум. Шунинг учун барқарорлик константаларини ион кучи катта ва ўзгармас бўлган муҳитда аниқланади. Бу муҳит фон деб аталувчи комплекс ҳосил қилмайдиган анионларга эга бўлган (ClO_4^- , NO_3^-) бегона электролит ёрдамида яратилади. Фоннинг ион кучи реагентларнинг ион кучидан 2—3 тартибга юқори бўлади. Бунда комплексларнинг ҳосил бўлиши эритманинг ион кучига таъсир қилмайди ва активлик коэффициентлари ўзгармас бўлиб қолади. Бу шароитларда мувозанат константалари реагентлар концентрацияларининг нисбатига боғлиқ бўлади:

* Тавсия қилинадиган адабиёт: Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М., Мир, 1973; Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных ионов. М., изд. АН СССР, 1959.

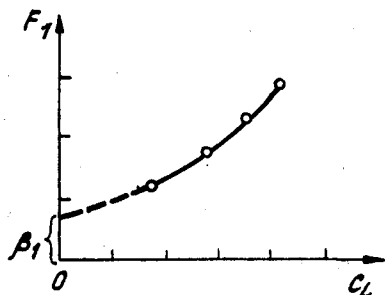
ХIII. 7- расм. Комплексининг баркарорлик константасини аниклаш эгриси.

$$\beta_i = [ML_i] / [M][L]^i. \quad (\text{XIII.10a})$$

Комплексларнинг ҳамма турларини тутган эритмадаги катyon ва анионларнинг умумий концентрациялари

$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] \quad (\text{XIII.11})$$

$$c_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] \quad (\text{XIII.12})$$



га тенгдир.

(XIII.11) тенгламани $[M]$ га бўлиб ва (XIII.10a) ни ҳисобга олиб, комплекс-

ланганлик функцияси Φ олинади. У комплексининг ҳосил бўлиш жараёни чуқурлигини характерлайди ва баркарорлик константаси ҳамда лиганд концентрацияси асосида аникланади (бирдан жуда катта қийматларгача ўзгариши мумкин):

$$\Phi = c_M / M = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n. \quad (\text{XIII.13})$$

Ўртача координацион сон ёки ҳар бир комплексдаги ҳосил бўлиш функцияси n деб аталувчи лигандларнинг ўртача сони

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (\text{XIII.14})$$

га тенг бўлади.

Баркарорлик константалари Леден усули билан аникланади. Бунинг учун Φ ни аниклаб, (XIII.13) тенглама асосида Леден функцияси $F_1 = (\Phi - 1) / L$ нинг $[L]$ га боғлиқлик графиги тузилади, бунда тахминан $[L] \approx c_L$ деб олинади (XIII.7- расм):

$$F_1 + \beta_1 + \beta_2[L] + \beta_3[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^{n-1} \quad (\text{XIII.15})$$

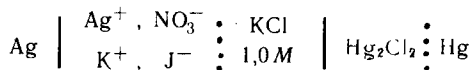
$[L] \rightarrow 0$ чегара қийматида $F_1 \rightarrow \beta_1$ га интилади, демак ординатада ҳосил бўлган кесма β_1 га тенг бўлади.

Энди қуйидагича ёзиш мумкин:

$$F_2 = (F_1 - \beta_1) / [L] = \beta_2 + \beta_3[L] + \dots + \beta_n[L]^{n-2} \quad (\text{XIII.16})$$

ва янги эгрини тузиб, β_2 ни топиш мумкин. Бундай графикларни тузиш $F_i = F_n$ нинг $[L]$ га боғлиқлиги тугагунча давом эттирилади.

Кумуш йодид эритмаларида комплекс таркибини ва тўлиқ баркарорлик константасини аниклаш. Ўлчашлар учун қуйидаги

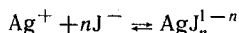


гальваник элементдан фойдаланилади. (Каломель электродининг потенциали кумуш йодид электроди потенциалига нисбатан мусбатроқдир).

Фон сифатида KNO_3 эритмаси ишлатилади. Электrolитик кўприк ҳам худди ана шу эритма билан тўлдирилади. ЭЮК КJ ҳолатидаги $[\text{J}^-]$ лиганднинг турли концентрацияларида аникланади.

Ўлчашлар лиганднинг шундай микдорларида олиб бориладикки, бунда AgJ кўринишида ҳосил бўладиган чўкма аввалига эрийди ва максимал координацион сонга эга бўлган комплекс ҳосил килади.

Комплекс ҳосил қилиш мувозанати қуйидаги



кўринишга эга бўлади.

Тўлиқ баркарорлик константаси

$$\beta_n = [\text{AgJ}_n^{1-n}] / [\text{Ag}^+][\text{J}^-]^n \quad (\text{XIII.17})$$

га тенгдир.

Лиганднинг концентрацияси кумушникидан тахминан икки тартибга ортик бўлади, шунинг учун $c_{\text{Ag}^+} \approx [\text{AgJ}_n^{1-n}]$ ва $c_{\text{J}} \approx [\text{J}^-]$ деб қабул қилиш мумкин.

(XIII.17) тенгламадан

$$\lg \beta_n = \lg c_{\text{Ag}^+} - \lg [\text{Ag}^+] - n \lg [\text{J}^-] = \lg(c_{\text{Ag}^+} / [\text{Ag}^+]) - n \lg c_{\text{J}^-}$$

эканлиги келиб чиқади.

Лекин

$$c_{\text{Ag}^+} / [\text{Ag}^+] = \Phi,$$

шунинг учун

$$\lg \Phi = \lg \beta_n + n \lg c_{\text{J}^-}$$

ва

$$\Delta \lg \Phi / \Delta \lg c_{\text{J}^-} = n \quad (\text{XIII.18})$$

Кумуш c_{Ag^+} ва йод c_{J^-} ларнинг умумий концентрациялари кумуш яримэлементдаги электролитнинг таркиби билан белгиланади — кумушнинг мувозанат концентрациялари $[\text{Ag}^+]$ ЭЮК ни ўлчаш орқали кумуш электроднинг потенциаллари бўйича топилади (XIII боб). Φ шу қийматлардан ҳисоблаб топилади.

Комплексланганлик функцияси Φ ни бошқача ҳисоблаш ҳам мумкин. Ўлчашлар бўйича $\Delta E = E_0 - E$ топилади, бу ерда E_0 — лиганд йўқ бўлгандаги (фон иштирокида) гальваник элементнинг ЭЮК. Эритмада кумуш йодид ҳосил бўлиши натижасида кумуш электроди ишорасининг ўзгаришини ҳисобга олиб $\Delta E = E_0 + E$ ёзилади:

$$\Delta E = 0,0591 \lg ([\text{Ag}^+]_0 / [\text{Ag}^+]) = 0,0591 \lg (c_{\text{Ag}^+,0} / [\text{Ag}^+]) = 0,0591 \lg \Phi$$

ва

$$\lg \Phi = \Delta E / 0,0591. \quad (\text{XIII.19})$$

(XIII.18) тенглама бўйича комплексдаги лигандларнинг максимал сони топилади.

Ўлчаш тартиби:

1. Эритмаларни тайёрлаш: $\text{KJ} - 2,0 \text{ M} (a)$; $\text{KNO}_3 - 2,0 \text{ M} (б)$ ва $\text{AgNO}_3 - 0,5 \text{ M} (в)$.

2. 50 см^3 ҳажмли тўққизта ўлчов қолбасига AgNO_3 эритмасидан 1 см^3 дан ва қуйида кўрсатилган ҳажмларда $\text{KJ} (a)$ эритмасидан қуйилади, сўнгра қолбага белгисига (б) эритмадан солинади.

Қолба

1 2 3 4 5 6 7 8 9

KJ эритмасининг ҳажми см^3 25 28 30 32 34 36 38 40 0

Барча эритмаларнинг ион кучи $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ ўзаро тенг ва 1,96 қийматни

қабул қилади.

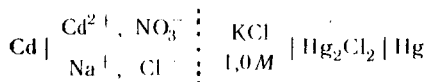
Аралашмалар ЭЮК ни ўлчашдан 2—2,5 соат олдин тайёрланади.

3. Кумуш электроди пластинкаси кум қоғоз билан яхшилаб тозаланади ва дистилланган сув билан ювилади. Бу электрод ўрнига кумуш юритилган платина электроди қўлланилса янада яхши бўлади. Иш олдидан бу электродлар концентранган HNO_3 эритмасига қиска муддатга тушириб олинади ва дистилланган сув билан яхшилаб ювилади.

4. Тайёрланган эритмалар навбати билан кумуш ишчи электроди туширил-

ган идишга қўйилади, ЭЮК ўлчанади ва комплекснинг таркиби ва барқарорлик константаси аниқланади. Ўлчаш аниқлигини баҳолаш мақсадида бешта қолбада бир хил концентрацияли (3-5 соғли) эритмалар тайёрланади ва шу эритмалар билан ЭЮК нинг қиймати топилади. Ҳисобот намунасини 182 бетдан қараиш.

Cd(II) нинг хлоридли комплекслари таркибини ва барқарорлик константасини аниқлаш. Бунинг учун қуйидаги



гальваник элемент тузилади.

Ишчи электрод сифатида янги тозаланган кадмий метали ёки кадмий амальгамаси қўлланилади.

Кадмий амальгамаси унинг ортиқча микдорнинг симобда қиздириш орқали эритиш билан тайёрланади. Амальгамали электрод қўлланилганда олинадиган натижалар яхши такрорланади ва аниқланаётган константалар жадвалдагига яқин бўлади.

Амальгамани тайёрлашда симоб билан ишлан қондаларига катъий амал қилиш керак.

Ўлчаш тартиби:

1. Эритмаларни тайёрлаш: 0,005 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 3,0 \text{ M NaNO}_3$ (а); 3,0 M $\text{NaCl} +$, 0,005 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (б) ва 3,0 M NaNO_3 (фон эритма) (в).

2. Тахминан 100 см³ ҳажмли идишга (а) эритмадан 25 см³ қўйилади ва унга янги тозаланган, дистилланган сув билан қовилган ва филтр қоғоз орасида қуртилган кадмий электроди туширилади. Электролитик кўприк (в) эритма билан тўлдирилади. Электролитик кўприкнинг бир томонини кадмий электроди солинган идишга туширилади, иккинчисини эса (в) эритма билан тўлдирилган стаканга туширилади. Шу стаканга каломель электроди (1,0 M KCl) ҳам туширилади.

3. 5 см² ҳажмдаги (б) эритмадан 0,1-0,2 см³ микдорда (аралантириб турган ҳолда) микробюретка ёрдамида (а) эритмага қўйилади. Ҳар бир улуш қўйилганда юқори қаршиликда Р-307 потенциометри ёки Ш-1413 соғли вольтметр ёрдамида гальваник элементнинг ЭЮК ўлчанади. Таъриба вақтида $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ нинг концентрацияси ва эритманинг учга тенг бўлган нон қучи ўзгармайди.

4. Текширилаётган эритма солинган идишдаги NaCl нинг концентрацияси

$c_{\text{NaCl}} = 3v_{\text{NaCl}} / (v_{\text{NaCl}} + 25)$ нисбатдан топилади, бу ерда, v_{NaCl} қўйилган

(б) эритма ҳажми.

Ўлчашлар асосида $\Delta E = E - E_0$ нинг бир неча қиймати ҳисобланади, бу ерда E_0 — эритмада лиганд бўлмаган ҳол учун гальваник элементнинг ЭЮК:

$$\Delta E = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[\text{Cd}^{2+}]_0}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{c_{\text{Cd}^{2+},0}}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{0,0591}{2} \lg \Phi$$

Бундан $\lg \Phi = 2\Delta E / 0,0591$ бўлади.

Комплексларнинг таркибини ва барқарорлик константалари қийматларини олиш учун юқорида қайд этилган Леденнинг график усулидан фойдаланилади.

Ҳисобот намунаси

1. Қумуш йодид эритмаларидаги комплекс таркиби ва тўлиқ барқарорлик константасини аниқлаш:

Таъриба ҳарорати, ... °C
Каломель электродининг потенциал, E (н.к.э.), ... В
Қумуш электродининг стандарт потенциал, E^0 (Ag^+ , Ag) В

Бошланғич эритмаларнинг концентрацияси М:
 $c_{\text{KJ}} = \dots$, $c_{\text{KNO}_3} = \dots$ ва $c_{\text{AgNO}_3} = \dots$
Аралашмаларнинг нон қучи J ...

Ф ва β_n ларни аниқлаш учун жадвал:

Аралашма тартиби	$V_{KJ(2M)},$ см ³	c_{KJ}, M	$lg c_{J-}$	E, B	$[Ag^+]$	$\frac{c_{Ag^+}}{[Ag^+]} = \Phi$	$lg \Phi$	β_n
1	25							
2	28							
...	...	...	...	...	...	...	...	...
9	0							

β_n ва n ларни графикдан топиш

$lg \Phi = f(lg c_{J-})$ боғланиш тузилади. n нинг қиймати қиялик бурчаги тангенси бўйича, β_n эса ординатанинг кесилган қисми бўйича аниқланади:

$$\beta_n = \dots \quad n = \dots$$

Ўлчашлар хатоси 0,95 ишончлилиқ эҳтимоллиги билан ҳисобланади (1 боб).

Олинган натижалар маълумотномадаги қийматлар билан солиштирилади.

Қўшимча тадқиқот: β_n нинг ион кучига боғлиқлигини аниқланг ва натижаларни ион кучи $I=0$ қийматига экстраполяция қилинг.

2. Қадмийнинг хлорид комплекслари таркиби ва барқарорлик константаларини аниқлаш:

Тажриба ҳарорати °C

Бошланғич эритмалар:

a^- ; b^- ; v^-

Аралашманинг ион кучи $I = \dots$

Ўлчаш ва ҳисоблаш натижалари:

Аралашма тартиби	$V_{NaCl},$ см ³	$c_{NaCl},$ M	E, B	$\Delta E, B$	Φ	F_1	F_2	F_3
1	0	0	$E_0^- \dots$		—	—	—	—
2	0,1							
3	0,2							
...	...	...	...	...	...	...	...	...
	5,0							

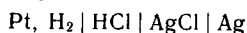
График: $F_1 = f(c_{Cl^-})$, $F_2 = f(c_{Cl^-})$ ва бошқалар.

Хлорид кислотанинг турли концентрациядаги сувли эритмаларининг активлик коэффицентини аниқлаш*

Ўртача ион активликлари ва активлик коэффицентлари ташиш содир бўлмаган кимёвий элементларнинг ЭЮК ни ўлчаш оркали аниқланади, масалан,

* Тавсия этиладиган адабиёт: Герасимов Я. И. Древинг В. П. и др. Курс физической химии. Т. 1. М., «Химия», 1970. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 1978.

HCl нинг турли концентрацияларидаги



элементи.

Бу элементнинг ЭЮК

$$E = E(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}) - E(\text{H}^+, \text{H}_2) = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}) - 0,1182 \lg m_{\gamma_{\pm}} \quad (\text{XIII.20})$$

га тенг.

(XIII.20) тенгламани куйидаги

$$E + 0,1182 \lg m = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}) - 0,1182 \lg \gamma_{\pm} \quad (\text{XIII.20a})$$

кўринишда ёзиб оламиз.

$m \rightarrow 0$ да $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, $\lg \gamma_{\pm} \rightarrow 0$ бўлади, $E + 0,1182 \lg m$ йиғинди эса чегара қиймат $E_{\text{чегара}} = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag})$ га интилади.

$\lg \gamma_{\pm} = f(m)$ боғланиш

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}) - (E_m + 0,1182 \lg m)}{0,1182} \quad (\text{XIII.21})$$

тенглама билан ифодаланади, бу ерда E_m — берилган m даги ЭЮК

$E_{\text{чегара}} = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag})$ нинг қийматини аниқлаш учун $E_m + 0,1182 \lg m$ нинг $\sqrt{m}$ га боғлиқлик графиги тузилади ва олинган тўғри чизик $m=0$ га электрополяция қилинади (XIII.8-расм). $E_{\text{чегара}} = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag})$ ни олиб (XIII.21) тенгламадан HCl нинг турли концентрациядаги эритмаларининг активлик коэффициентлари топилади.

Концентрациялар $m \leq 0,1$ бўлганида моляр концентрациянинг моляр концентрацияга нисбати $c/m \approx 1$ бўлади, активлик коэффициентларининг нисбати $\gamma_{\pm}/\gamma_{\pm}$ ҳам худди шундай. Юқорироқ концентрацияларда эса куйидаги

$$\frac{c}{m} = \frac{1000 \rho}{1000 + Mm} = \frac{\rho}{1 + Mm \cdot 10^{-3}} \quad \text{ва} \quad \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}} = \frac{m}{c} \rho_0 \quad (\text{XIII.22})$$

тенгламалар бўйича қайта ҳисоблаш лозим. Бу тенгламаларда M — эриган модданинг моляр массаси; ρ ва ρ_0 — эритма ва эритувчиларнинг зичликлари.

Агар текширилаётган эритмалар c концентрацияли бошланғич эритмани суюлтириш билан тайёрланса, тузатишлар киритилиши керак (m ҳароратга боғлиқ бўлмаганлиги сабабли тарозида тортиш билан тайёрланган эритмалар концентрацияси аниқроқ бўлади). Эритмаларнинг зичлигини X иловадан қаранг.

Ўлчаш тартиби:

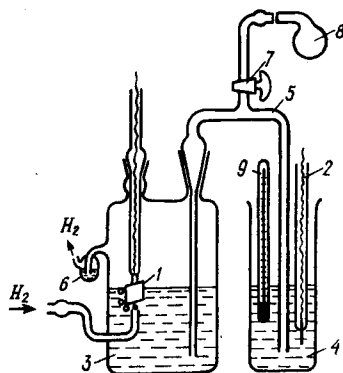
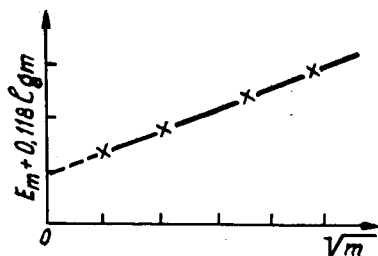
1. Платина электрод платиналанади ва кумуш электрод хлорланади (Гилова).
2. 0,1 M HCl эритмаси (фиксанал) ни 0,0001 M гача кетма-кет суюлтириб 4—5 та HCl эритмалари тайёрланади.
3. Электродлар ва кўприк эритмадан чиқарилади (XIII.9-расм). Ячейкалар ва кўприк текширилиши керак бўлган эритма билан ювилади; кейин ячейкалар тўлдирилади. Электродлар ва кўприк қайтадан жойига қўйилади. Кран (7) очилади ва унинг ҳўлланмаслигига эътибор берган ҳолда кўприк резина нок ёрдамида эритма билан тўлдирилади; кейин кран бекитилади. Гидравлик бекитувчи (6) тўлдирилади. Кран едрилмаслиги учун графит кукуни билан артилиши керак (юмшоқ қалам билан чизса ҳам бўлади).
4. Гальваник элемент термостатга жойлаштирилади ва ҳароратни $25 \pm 0,1$ °C қилиб ўрнатилади.
5. Электродлар ўлчов асбобига (нормал элемент ва сезгирлиги $\sim 10^{-8}$ A ли ноль-асбобга эга бўлган юқори қаршиликли потенциометрга) уланади.
6. Платиналанган платина электрод тўйингунча (10—15 мин) водород

ўтказилади. Адсорбцион мувозанат ўрнатилганини гальваник элемент ЭЮК нинг ўзгармаслигига қараб текширилади. ЭЮК нинг қиймати ёзилади, 3—6 бандларда бажарилган тадбирлар қолган эритмалар билан қайтарилади.

7. Ўртача ион активлик коэффициентлари ва HCl нинг активликлари текширилган барча эритмалар учун ҳисобланади.

Топилган активлик коэффициентларини Дебай Хюккель назарияси бўйича чиқарилган иккинчи яқинлашиш тенгламаси ёрдамида ҳисобланган қийматлар билан солиштирилади:

$$\lg f_{\pm} = -0,5115 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}). \quad (\text{XIII.23})$$



XIII. 8- расм. HCl нинг сувдаги активлик коэффициентини аниқлаш графиги.

XIII. 9- расм. HCl эритмаларидаги активлик коэффициентларини ўлчаш учун мўлжалланган гальваник элемент:

1 — водород электроди; 2 — кумуш хлорид электроди; 3, 4 — электрод яйчекалари; 5 — электролитик кўприк; 6 — гидравлик беркитувчи; 7 — кран; 8 — резина нок; 9 — термометр.

Маълумотномаларда одатда рационал активлик коэффициентлари $f_{\pm}$ эмас, балки моляль активлик коэффициентлари $\gamma_{\pm}$ келтирилади. Улар орасидаги муносабатни XI иловадан қаранг.

Натижалар жадвалга йиғилади.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати °С Гальваник элемент

Эритма тартиби	m	$\sqrt{m}$	$\lg m$	$E_m, \text{В}$	$E_m + 0,1182 \lg m$	$\gamma_{\pm}$ (ўлчанган)	$\gamma_{\pm}$ (ҳисоб)

График: $E_m + 0,1182 \lg m = f(\sqrt{m})$.

Ўлчаш хатоси ҳисобланади (I боб).

Олинган натижалар маълумотномадагилари билан солиштирилади:

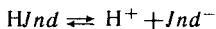
m	$\gamma_{\pm}$ (ўлчанган)	$\gamma_{\pm}$ (маълумотнома)	$\gamma_{\pm}$ (ўлчанган) / $\gamma_{\pm}$ (маълумотнома)

ХIII.5. ФОТОКОЛОРИМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

Рангли индикаторларнинг кислота-асос хоссалари

Айрим кучсиз кислоталар (ёки асослар) диссоциланмаган ва диссоциланган ҳолатларда турли рангга эга бўлади. Бундай бирикмаларни индикаторлар сифатида қўллаш мумкин. Рангнинг ўзгариши диссоциланиш билан боғланган. Водород (ёки гидроксид) ионлари органик аниондаги (ёки катиондаги) молекуладан ажралганда электрон тузилишнинг деформацияси содир бўлади, бунинг натижасида ютиш спектри ва шу ионнинг ранги ўзгаради.

Айтайлик, индикатор кучсиз кислота $HInd$ бўлсин, унинг эритмадаги диссоциланиш мувозанати қуйидаги



тенглама билан ифодаланади.

Етарли даражадаги кислотали муҳитда мувозанат чапга силжиган бўлади ва эритманинг бўялиши молекуланинг ранги билан белгиланади (индикаторнинг *кислотали* кўриниши билан); етарли даражадаги ишқорий муҳитда эритманинг ранглиниши анионларнинг ранги билан белгиланади (индикаторнинг *ишқорий* кўриниши билан).

Индикаторнинг кислотали (ёки ишқорий) кўриниши дейилганида рН нинг 7 дан кичик (ёки катта) лиги тўғрисида эмас, балки индикаторларнинг ранг ўзгаришига жавоб берувчи рН дан кичик (ёки катта) бўлган муҳитдаги ҳолати тўғрисида гап боради.

Эритманинг бўялиши индикаторнинг рН ига боғлиқ бўлган диссоциланиш даражаси билан белгиланади. Диссоциланиш даражаси ва рН орасидаги боғланиш диссоциланиш константаси ифодасидан келиб чиқади. Индикаторнинг одатда қўлланиладиган концентрацияларининг кичик бўлганлиги ($10^{-4} - 10^{-5} M$) учун бу константанинг концентрация ифодасидан фойдаланса бўлади:

$$K_{HInd} = [H^+][Ind^-]/[HInd] \quad (XIII.24)$$

Агар индикаторнинг диссоциланиш даражаси α бўлса, унда $[Ind^-] = \alpha c$ ва $[HInd] = (1 - \alpha)c$ бўлади

$$K_{HInd} = [H^+]\alpha c / (1 - \alpha)c = [H^+]\alpha / (1 - \alpha)$$

бўлади.

Бу тенгламада c — индикаторнинг аналитик моляр концентрацияси.

Константа ифодасини логарифмлаб

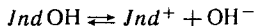
$$\lg [H^+] = \lg K_{HInd} - \lg [\alpha / (1 - \alpha)] \quad (XIII.25)$$

ёки

$$pH = pK_{HInd} + \lg [\alpha / (1 - \alpha)] \quad (XIII.26)$$

ни келтириб чиқарамиз.

Агар индикатор қуйидаги



тенглама бўйича диссоциланувчи асос бўлса, унда:

$$K_{IndOH} = [OH^-]\alpha c / (1 - \alpha)c = [OH^-]\alpha / (1 - \alpha) \text{ бўлади.}$$

Бундан:

$$\lg [OH^-] = \lg K_{IndOH} - \lg [\alpha / (1 - \alpha)] \quad (XIII.27)$$

бўлади.

$pH = pK_{суб} - pOH$ ($pK_{суб}$ — сувнинг ион кўпайтмаси) бўлганлиги учун:

$$pH = pK_{суб} - pK_{IndOH} + \lg [(1 - \alpha) / \alpha] \quad (XIII.28)$$

(XIII.26) ва (XIII.28) тенгламалар эритмада бегона тузлар бўлмаганида тўғри

деб ҳисобланади. Уларда ўлчанаётган кийматлар $pH = -\lg a_{H^+}$ (165-бет). Ушбу тенгламаларнинг биринчисиди α эритмадаги кислотали индикаторнинг диссоциланиш даражасини, иккинчисиди эса асосли индикаторнинг диссоциланиш даражасини кўрсатади.

Индикаторнинг ўтиш зонаси деб аталувчи pH ўзгаришининг маълум оралиғида эритма рангининг секин-аста, $(1 - \alpha) / \alpha$ нисбатнинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган ўзгариши содир бўлади. Лекин кўзнинг сезгирлиги рангланишнинг икки кўриниши орасидаги нисбат тахминан 10 бўлгандаги ўзгаришни ёки $(1 - \alpha) / \alpha \approx 10$ да 1/10 нисбасида, яъни $pH \approx pK - 1$ да кузатувчи A рангини кўради; $(1 - \alpha) / \alpha \approx 1/10$, яъни $pH \approx pK + 1$ да B рангини кўради.

Шундай қилиб, индикаторни қўллаш соҳаси унинг диссоциланиш константаси $K_{H,ind}$ га боғлиқ бўлади ва pH нинг икки бирлиги орасида тахминан топилади:

$$pH = pK \pm 1 \quad (XIII.29)$$

Индикаторнинг ўтиш нуктаси деб икки кўринишнинг тенг миқдорларида $pH = pK$ кийматга айтилади. Масалан, метил кизил учун ($K_{H,ind} = 7,9 \cdot 10^{-6}$) ўтиш зонаси $pH \approx 4,2 - 6,3$ ва ўтиш нуктаси $pH = 5,1$ га тўғри келади.

Индикаторнинг қўлланиш соҳаси ҳароратга, эритувчининг табиатига ва бегона моддалар (оксиллар, тузлар)нинг мавжудлигига боғлиқ бўлади. Масалан, электролитлар иштирокида ранг ўзгариши улар бўлмагандагига нисбатан бошқа pH соҳасида (туз туфайли индикаторнинг хатоси) содир бўлади.

Индикаторлар кислота ва ишқор ҳолатларида **икки рангли** ва **бир рангли** бўлади.

XII иловада энг аҳамиятли индикаторлар қайд этилган.

Бир рангли индикатор ёки бўёвчининг диссоциланиш константасини аниқлаш

Кислотали (ёки асосли) индикатор ёки бўёвчининг диссоциланиш константасини ҳисоблашни (XIII. 26) ва (XIII. 28) тенгламалар ёрдамида бажарилади. pH аниқ бўлган эритмада $K_{H,ind}$ ва K_{indOH} ларни аниқлаш учун (масалан, қандайдир буфер эритмада) индикаторнинг диссоциланиш даражасини топиш зарур. Индикаторнинг диссоциланиш даражаси абсорбцион спектроскопия усули билан топилиши мумкин.

Абсорбцион анализ усули моддаларнинг маълум тўлқин узунлиқдаги нурланишни ютиш хоссасига асосланган. I_0 жадалликдаги нур оқими эритма ёки қаттиқ моддадан ўтаётганда қисман ютилади ва кичикроқ I жадаллик билан чиқади. I нинг киймати қаватнинг қалинлиги l га ва ундаги бўялган заррачаларнинг моляр концентратсияси c га боғлиқ.

Бугер — Ламберт — Беер қонуни бўйича тушаётган ва ўтаётган нурнинг жадаллиги қуйидаги нисбат орқали боғланган:

$$I = I_0 \cdot e^{-k'cl} \quad (XIII.30)$$

Логарифмлаб ва ундан сўнг ўнли логарифмларга ўтиб,

$$\lg(I_0/I) = kcl \quad (XIII.31)$$

ни олампиз, бу ерда $k = k'/2,3$ — нур ютишнинг моляр коэффициентини (айрим ҳолларда k ўрнига ϵ белгиси ишлатилади).

(XIII.30) ва (XIII.31) тенгламалар монохроматик нур ишлатилганда аниқ деб ҳисобланади. Дифракцион панжара ёки призмаларида оқ нурни парчалаш билан монохроматик нур олинади. Ўлчаш аниқлиги паст асбобларда λ дан $\lambda + \Delta\lambda$ гача бўлган кичик соҳадаги нурни ўтказувчи рангли филтрлар қўлланилади.

Эритмалар билан ишлаётганда тоза эритувчидан ўтган нур жадаллигини I_0 билан, эритмадан ўтган нур жадаллигини эса I билан белгилаймиз.

$D = \lg(I_0/I)$ катталиқка эритманинг **оптик зичлиги** дейилади. Уни (XIII.31) тенгламага қўйиб,

$$D = kcl \quad (XIII.32)$$

муносабатни оламир. Бундан қават бир хил қалинликда бўлганида оптик зичликнинг концентрацияга пропорционаллиги келиб чиқади. Ютишнинг моляр коэффициент $k_c = 1M$ ва $l = 1$ см бўлган эритманинг оптик зичлигига тенг бўлади.

Нур ютувчи бир неча концентрацияси паст моддалар бўлган эритмаларда оптик зичлик аддитив катталик бўлади, яъни:

$$D_{\text{эритма}} = \sum D_i \quad (\text{XIII.33})$$

(D_i — ҳар бир модданинг эритма оптик зичлигига қўшган хиссаси).

Ўзгармас ҳароратда ютиш коэффициент эриган модданинг табиатига ва тушаётган нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ бўлади (XIII.10- расм). Максимал ютилиш кузатилаётган тўлқин узунлиги λ_{max} ва бунга мос келувчи моляр коэффициент $k_{\lambda_{\text{max}}}$ билан белгиланади.

Бу ҳолда (XIII.32) тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади;

$$D = k_{\lambda_{\text{max}}} c l \quad (\text{XIII.34})$$

Фотоэлектрик колориметр ёрдамидаги ўлчашларда нурнинг λ_{max} тўлқин узунлиги ва D нинг қийматлари 0,2 дан 0,8 гача бўлганда жуда аниқ натижалар олинади. Керакли оптик зичликка берилган тўлқин узунлигига (берилган нур филтрида) қаватнинг қалинлигини ва концентрацияни ўзгартириш билан эришилади. Оптик зичлик бўялган заррачалар концентрациясига тўғри пропорционал бўлганлиги учун, оптик зичликнинг ўзгариши орқали диссоциланиш даражаси ҳақида фикр юритса бўлади.

Буфер эритмаларда (яъни тузлар иштирокида) индикаторнинг диссоциланиш даражаси эритманинг ион кучига боғлиқ бўлади. Бу ҳолда диссоциланишнинг термодинамик константасидан $K_{\text{HInd},a} = a_{\text{H}} a_{\text{Ind}^-} / a_{\text{HInd}}$ фойдаланиш зарур. Бунинг учун диссоциланиш константаси ифодасида, масалан (XIII.24), концентрацияларни активлик коэффициентларига кўпайтириш лозим. Аммо бунда ўлчанаётган pH қийматлари водород ионлари активлигига тегишли бўлади. Диссоциланмаган электролит HInd нинг активлик коэффициенти бирга тенг. $[\text{Ind}^-]$ ни a_{Ind^-} га қайта ҳисоблаш учун $[\text{Ind}^-]$ ни текшириладиган эритмадаги ионнинг ўртача активлик коэффициенти $y_{\pm}$ га кўпайтириш керак (40-бетга қаранг). Бу (XIII.26) тенгламадаги α ўрнига $\alpha y_{\pm}$ кўпайтмани киритиш билан бирдир, натижада тенглама қуйидаги кўринишни олади:

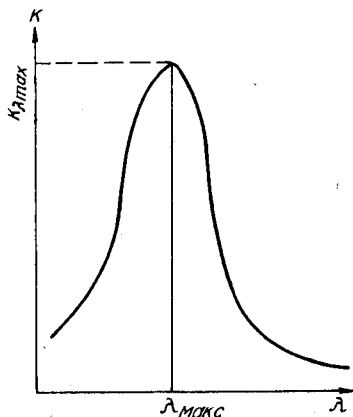
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg[\alpha/(1 - \alpha)] + \lg y_{\pm} \quad (\text{XIII.35})$$

(XIII.28) тенгламани ҳам худди шундай ўзгартириш керак:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{сыв}} - \text{p}K_{\text{HIndOH}} - \lg\alpha/(1 - \alpha) - \lg y_{\pm} \quad (\text{XIII.36})$$

ифодага эритманинг ион кучи ҳам киритилади.

Эритманинг ион кучи фақат буфер эритма ионларининг валентлиги ва концентрациясига боғлиқ бўлади, чунки индикаторнинг ва бўёвчининг концентрацияси (10^{-4} — 10^{-5}) ни назарга олмасе бўлади. Масалан, 0,1 M NaOH + 0,1 M KH_2PO_4 таркибли 1:1 нисбатдаги 0,05 m концентрацияли ва валентлиги



XIII. 10- расм. Ютиш коэффициенти k нинг тўлқин узунлиги λ га боғлиқлиги.

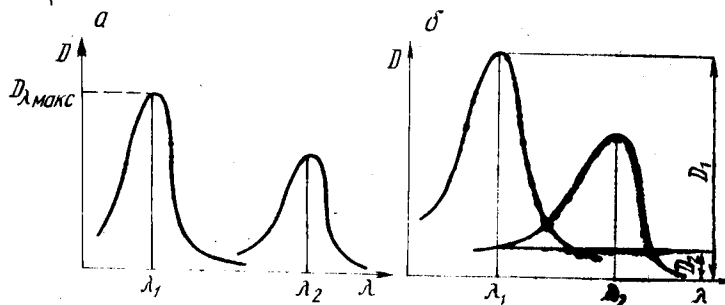
$z_1 = z_2 = 1$ ($\text{KH}_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$) бўлган буфер эритманинг ион кучи:

$$I = \frac{1}{2} \sum cz^2 = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,1$$

га тенг.

Дебай — Хюккелнинг иккинчи яқинлашишида термодинамик константани қуйидаги тенглама асосида ҳисобланади:

$$\lg K_{\text{Ind},a} = \lg K_{\text{Ind}} \cdot \gamma_{\pm} = \lg [H^+] \| \text{Ind}^- \| / [H\text{Ind}] - 0,511 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad (\text{XIII.37})$$



XIII. 11-расм. Икки рангли индикатор учун оптик zichlik D нинг тўлқин узунлиги λ га боғлиқлиги: максимумлар бир-биридан узоқда ётган (а) ва эгилар устма-уст тушган ҳолат (б).

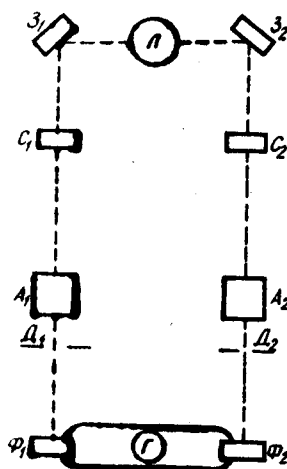
Келтирилган ҳисобда раёионал активлик коэффициентидан ўртача ион активлиги коэффициентига ўтиш билан боғлиқ бўлган тузатмалар эътиборга олинмаган.

Бир рангли индикаторнинг (кучсиз кислота-нинг) бир хил концентрацияли эритмалари pH нинг қиймати ўзгарувчи катор буфер эритмаларида ғайёрланган, деб фараз қилайлик.

pH нинг қайсидир қийматига етганда оптик zichlik чегара қийматга $D_{\text{чегара}}$ эришади. Бу қиймат катор буфер эритмалар pH н ўзгартирилганда ҳам ўзгармайди.

Каторда pH нинг ортими $\text{HInd} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Ind}^-$ реакция бўйича индикаторнинг диссоцилланиш даражасини ортимиға олиб келади. Буфер эритманинг ион кучи эритмадаги индикаторнинг ион кучидан икки тартибга катта бўлгани сабабли pH ўзгармай қолади.

Ind^- ионлари $\lambda_{\text{тах}}$ соҳада нур ютмайди, шунинг учун D_{λ} диссоцилланиш натижасида камайди ва $D'_{\text{чегара}}$ тўла диссоцилланиш содир бўлганда энг кичик қийматни қабул қилади. Аксинча, pH нинг камайиши ионлар-



XIII. 12-расм. Фотоэлект-рик калориметр схемаси:

L — лампа; Z_1 ва Z_2 — кўзгулар; C_1 ва C_2 — нур филтрлари; A_1 ва A_2 — кюветалар; D_1 ва D_2 — диаф-ратмалар; Φ_1 ва Φ_2 — фотоэле-ментлар; Γ — гальванометр.

нинг $H^+ + Ind^- \rightleftharpoons HInd$ реакция бўйича ассоциланишига ва шунга мос равишда буфер эритмалар каторида D_i'' нинг ортишига олиб келади.

Тўлик ассоциланиш $D_{\text{чегара}}''$ нинг энг катта қийматига жавоб беради. Шунинг учун диссоциланиш даражаси $\alpha = 1 - D_i/D_{\text{чегара}}''$ ва ассоциланиш даражаси $\beta = D_i''/D_{\text{чегара}}''$ муносабатлар билан ифодаланади. Мос келувчи буфер эритмаларни танлаш (кислота-туз ёки ишқор-туз) α ва β ларни аниқлашга имкон беради.

Шунга ўхшаш натижалар кучсиз асос индикаторлари билан ҳам олинади. Таърифланган ҳисоблаш усулини рангсиздан бўйлашга рангини ўзгартирувчи бир рангли индикаторлар ҳолида ишлатиш қулай. Икки рангли индикаторларда (ион ҳам, молекула ҳам бўлган) нур ютишнинг икки соҳаси мавжуд — кислотали ва асосли томонларда. Агар ютиш максимумлари бир-биридан узоқда жойлашган бўлса (XIII.11 а-расм), диссоциланиш даражаси, уларнинг биридан топилади. Эгрилар устма-уст тушиб қолганда (XIII.11, б-расм), кузатилаётган оптик зичлик иккала модда оптик зичликларининг йиғиндиси $D = D_1 + D_2$ га тенг. D нинг суммар катталиги модданинг бирор кўринишида рангланган заррачалар концентрациясига пропорционал эмас. Бу ҳолда α ни ҳисоблаш кийинлашади.

Оптик зичликни аниқлашда икки турдаги фотокolorиметрлар қўлланилади: визуал ва фотоэлектрик. Фотоэлектрик colorиметрларда кўзга кўрунувчи нур соҳасида, асосан, икки фотоэффектли (295- бетга қаранг) селен фотоэлементлари ($\lambda = 580$ нм да энг катта сезгирликка эга бўлган) қўлланилади, баъзан эса, сурма-цезийли ташки фотоэффектли ($\lambda = 480$ нм) фотоэлементлар ишлатилади. Икки ёруғлик дастасининг жадаллигини тешикли диафрагма ёрдамида тенглаштиришга асосланган дифференциал фотоэлектрик асбоблар ўзининг аниқлиги билан ажралиб туради.

XIII.12- расмда асбобнинг принципаал схемаси тасвирланган. Ёруғлик нурлари лампадан (L) кўзгуларга (3_1 ва 3_2) тушади. Кўзгулардан қайтиб, ёруғлик филтрлари (C_1 ва C_2), кюветалар (A_1 ва A_2), диафрагмалар (D_1 ва D_2) дан ўтади ва фотоэлементлар (Φ_1 ва Φ_2) га тушади. Фотоэлементлар гальванометр (G) билан кўприк схемаси бўйича уланади. Фотоэлементларга тушаётган ёруғлик нурларнинг жадаллиги тенг бўлганда гальванометр нулни кўрсатади. Диафрагмадаги тешик кенглиги барабани (схемада кўрсатилмаган) айлантириш билан ўзгартирилади ва шу орқали фотоэлементга тушаётган ёруғлик окимининг катталиги ўзгартирилади.

Текширилаётган эритмали кювета A_2 ни ўнг тарафдаги ёруғлик окимига (D_2 диафрагма тешиги тўлик очилади), эритувчи солинган кювета (A_1) эса чап тарафга жойлаштирилади. Эритма ёруғлик ютиши туфайли фотоэлемент (Φ_2) га тушаётган ёруғлик дастасининг жадаллиги Φ_1 никидан камроқ бўлади ва гальванометрнинг кўрсатиши ўзгаради. Диафрагма (D_1) даги тешикнинг кичиклаштирилиши Φ_1 фотоэлементга тушаётган ёруғлик дастасини кучсизлантиради. Эритманинг оптик зичлиги (D) барабандан топилади.

Ёруғлик филтрини танлашда фақатгина текширилаётган модданинг ютиш қобилиятини эмас, балки ёруғлик филтри ва фотоэлементнинг спектрал характеристикаларини ҳам назарда тутиш керак. Тажрибада буни ҳисобга олиш ёруғлик филтрини танлашдан иборатдир. Бунда бир хил шароитларда текширилаётган эритманинг оптик зичлиги энг катта қийматга эга бўлиши керак. Тажриба учун ушбу филтр олинади, концентрация ва қаватнинг қалинлигини ўзгартириш орқали оптик зичлиkning 0,3—0,8 оралиғида бўлишига эришилади.

Ишнинг бажарилиши

pH қиймати 0,2—0,4 оралиғида ўзгарадиган бир қатор буфер эритмалар тайёрланади. 6—7 та қолбачага буфер эритмалардан 20 см³ ҳажмда ва бир хил микдорда (0,2—0,5 см³) индикатор қуйилади. Сўнгра аралаштирилади ва мувозанат қарор топгунга қадар 10—15 минут тинч қолдирилади. Ўртача таркибли аралашмалардан бирини кюветага қуйилади ва оптик зичлик максимал қийматга эга бўлган ёруғлик филтри танланади. Кейин танланган филтр ёрдамида қолган

эритмаларнинг оптик зичликлари аниқланади. Хар бир тажрибани 5—6 марта қайтариб, ўртачаси топилади. Олинган катталиклардан $D_{\max}$ топилади. (ХІІІ.36) ва (ХІІІ.25) ёки (ХІІІ.26) тенгмалардан α , K_{HInd} (K_{IndOH}) ва $K_{HInd,a}$ ($K_{IndOH,a}$) лар ҳисобланади.

Ҳисобот намунаси

Индикатор. Буфер эритма таркиби.
Индикатор ҳажми. см³

Эритма таркиби	Буфер эритма рН и	Оптик зичлик						Дур	$\alpha = \frac{D}{D_{\max}}$	K_{HInd}
		1	2	3	4	5	6			

Эритма ион кучи $I = \dots$; $y_{\pm} = \dots$; $lg y_{\pm} = \dots$; $K_{HInd,a} = \dots$.

ХІІІ.6. МАШҚЛАР ($t = 25^{\circ}\text{C}$)

1. Хингидрон электроди потенциали 0,400 В бўлган эритманинг рН ини аниқланг.

Ж а в о б и: 5,06.

2. Водород ва каломель (1,0 М КСІ) электродларидан тузилган элементнинг Э Ю К 0,500 В. Эритманинг рН ини топинг.

Ж а в о б и: 3,70.

3. CH_3COONa нинг 0,1 m ($\gamma_{\pm} = 0,791$) эритмаси рН=8,82.

Тузнинг гидролиз константаси ва даражасини ҳисобланг.

Ж а в о б и: $\beta = 8,5 \cdot 10^{-5}$.

4. NH_4Cl 0,2 m ($\gamma_{\pm} = 0,718$) эритмаси рН=5,05.

Тузнинг гидролиз константаси ва даражасини ҳисобланг.

Ж а в о б: $\beta = 4,5 \cdot 10^{-5}$.

5. Ацетатли буфер эритмага ($c_{\text{кисл}}/c_{\text{туз}} = 1/4$) туширилган хингидрон ва каломель электродлардан (0,1 М КСІ) иборат элементнинг Э Ю К ни топинг. Сирка кислотанинг диссоциланиш константаси $K = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Ж а в о б и: 0,049 В.

6. 0,001 н. CH_3COOH эритмасини NaOH эритмаси билан титрлаётгандаги эритмаларнинг рН ини топинг: а) титрлаш олдидан; б) кислота 0,9 гача нейтраллаганидан кейин ва в) эквивалент нуктада. Сирка кислотанинг диссоциланиш константаси: $K = 1,76 \cdot 10^{-5}$; 0,001 н. CH_3COONa учун $\gamma_{\pm} = 0,98$.

Ж а в о б и: а) 3,88; б) 5,71; в) 7,88.

7. 0,1 $m\text{NH}_4\text{OH}$ эритмасини HCl эритмаси билан титрлаётгандаги эритмалар рН ини топинг: а) титрлаш олдидан; б) 0,4— ишкорни нейтраллагандан кейин;

а) 0,9— ишқорни нейтраллагандан кейин ва з) эквивалент нуктада. Аммоний гидроксиднинг диссоциланиш константаси $K = 1,79 \cdot 10^{-5}$; NH_4Cl нинг 0,1 *м* эритмаси учун $\gamma_{\pm} = 0,74$.

Ж а в о б и: а) 11,13; б) 9,6; з) 5,19.

8. AgCl нинг эрувчанлик кўпайтмаси $L_{\text{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}$. AgCl ва AgCl^- ларнинг барқарорлик константалари эса $1 \cdot 10^4$ ва $1 \cdot 10^6$. KCl нинг 0,1 *М* суви эритмасида AgCl нинг эрувчанлиги қандай бўлади?

Ж а в о б и: $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

9. Эритмага Cl^- ионлари киритилиши билан AgCl нинг эрувчанлиги аввалига қаяди, минимумдан ўтади, кейин эса кўпаяди. AgCl_2^- нинг умумий барқарорлик константаси $1 \cdot 10^6$ га тенг бўлганда хлор ионларининг қандай концентрациясида AgCl энг кам эрувчанликка эга бўлади?

Ж а в о б и: $[\text{Cl}^-]_{\min} = 1 \cdot 10^{-3}$ *М*.

10. *M* — *L* (металл-галлоид) боғ асосан ион (ёки асосан ковалент) бўлганда; MF , MCl , MB , MI каторидаги комплексларнинг барқарорлиги қандай ўзгаради?

11. NaCl нинг 0,1 *М* сув эритмасидаги Pb^{2+} нинг комплексланганлиги ($\Phi = c_{\text{Pb}^{2+}} / [\text{Pb}^{2+}]$) 100 га тенг. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ нинг $1 \cdot 10^{-4}$ *М* эритмасига NaCl 0,1 *М* концентрациягача киритилганида Pb^{2+}/Pb электродининг потенциали қанчага ўзгаради?

Ж а в о б и: $\Delta E = 59,2$ *мВ*.

12. *M* — *L* системада ML_n^{z-n} таркибли 4 та комплекс ҳосил бўлади. Леден усули ёрдамида тўртинчи комплекснинг барқарорлик константасини қандай қилиб аниқлаш мумкин?

13. Эритмаларнинг (180-бет) ион қучлари бир хил эканлигини кўрсатинг.

14. (XIII.13) ва (XIII.14) тенгламаларни келтириб чиқаринг.

15. Фон эритмасининг вазифасини тушунтиринг.

16. Турли концентрацияларда $y_{\pm}/\gamma_{\pm}$ ва $f_{\pm}/\gamma_{\pm}$ муносабатларни аниқланг.

17. Стандарт ҳолат ва ундаги активлик тушунчаларини таърифланг. Эритувчининг ва эриган модданинг стандарт ва чексиз суолтирилган ҳолатдаги активликларини нимага тенг?

18. Дебай-Ҳюккель тенгламаси ёрдамида турли валентлик типларига (1—1, 1—2, 1—3, 2—3) эга бўлган электролитларнинг 0,2 дан 0,002 *М* гача бўлган концентрациялари оралиғидаги фаоллик коэффициентларини ҳисобланг.

19. 0,05 моль сут кислотаси ва унинг 0,122 моль натрийли тузини тутган эритманинг *pH* нини ҳисобланг. Сут кислотасининг диссоциланиш константаси $K_{\text{кис(дис)}} = 1,37 \cdot 10^{-4}$.

Ж а в о б и: 4,25.

20. 0,1 моль NH_4OH ва 0,024 моль NH_4Cl тутган эритманинг c_{H^+} ва *pH* нини топинг. Аммоний гидроксиднинг диссоциланиш константаси $K_{\text{ишқор(дис)}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ (тузнинг $y_{\pm}$ ни ҳисобга олманг).

Ж а в о б и: 9,87.

21. Малахит кўки асосли бўёвчисининг ион қучи $I = 0,1$ ва *pH* = 5,3 бўлган буфер эритмасидаги оптик зичлиги $D_{\text{max}} = 0,426$. Диссоциланишнинг концентрацион ва термодинамик константаларини ҳисобланг.

Ж а в о б и: $K_{\text{ind}} = 6,9 \cdot 10^{-9}$.

НОМУВОЗАНАТ ҲОЛАТДАГИ СИСТЕМАЛАР

ТАШИШ ҲОДИСАСИ

Қимёвий жараён ўзаро таъсирлашаётган моддаларни реакция зонасига келтириш босқичларидан, хусусан реакцияни ва реакция маҳсулотларини атроф муҳитга ўтказишдан иборатдир. Таъсирлашувчи моддаларни яқинлаштириш ва узоклаштириш ташиш ходисаларидан бири бўлиб ҳисобланади; бу жараёнларнинг умумий қонуниятлари қайтмас жараёнлар назариясида кўриб чиқилади.

Фазанинг бирлик юзаси ёки фазалар чегара сирти орқали бирлик вақтда ташиб ўтилаётган субстанция миқдорига оқим ёки оқим зичлиги деб аталади. Заррачаларни (масалан, молекулаларни) ёки энергияни (масалан, электр энергиясини) ташиб ўтилишини умумлаштириш мақсадида субстанция атамаси қўлланилган. Оқимлар системада градиентлар (системанинг ҳамма қисми бир хил бўлмаслиги) борлиги сабабли келиб чиқади, уларнинг куч ўлчов бирлигига эга бўлиши шарт эмас.

Бу градиентларни умумлашган (ҳаракатлантирувчи) кучлар дейилади. Қайтмас жараёнлар назариясида оқимлар ва кучлар орасида чизиқли боғланиш мавжудлиги ҳақида постулат бор. Ташиш квазимувозанатларга (худди мувозанатга ўхшаш) яқин шроитларда содир бўлаётган тақдирда бу постулат тўғри бўлади. Бундай алоҳида шроитларнинг бўлиши ташиш ҳодисасини ўрганишда термодинамик усуллардан фойдаланишга имкон яратади.

Масалан, электр майдонида ионларнинг ташиб ўтилиши кучсизроқ майдонларда олиб борилганида, яъни ионлар кичик тезликларда ҳаракатланганида (миграция) алоҳида шроитлар амалга ошади. Оқим ва кучларни боғлаб турувчи коэффициентлар тажриба асосида топилади ва муҳандислик ҳисобларида қўлланилади.

Бу билан ташиш ходисаларини ўрганиш тугалланмайди. Боғловчи коэффициентлар — бу макроскопик феноменологик (феномен — ходиса) коэффициентлардир. Феноменологик коэффициентларни маълум ёки осон ва аниқ топиловчи физик катталиклар ёрдамида ҳисоблаб топиш мақсадга мувофиқдир. Бунинг учун ташиш содир бўлаётган системаларнинг микрокопик хоссаларини билиш керак. Улар молекуланинг тузилиши ва системадаги ҳамма ўзаро таъсирлар билан боғлиқ.

Бу масала ҳали ечимдан узокдадир.

Турли ташиш ходисалари қонунларининг ифодалари (жадвалга қаранг) ўхшаш кўринишга эга, лекин умумлашган кучлари фарқланади: ҳамма ташиш тенгламаларидаги феноменологик коэффициентлар ташиш ходисасининг табиатига боғлиқ бўлган фарқларни кўрсатади.

Жадвал. Кимёвий жараёнлар учун ташиш ходисаларининг аҳамияти

c — матер. концентрация; μ — кимёвий потенциал; U — электр. потенциал; T — ҳарорат; K — импульс; x, z — оқимга // ва $\perp$ координаталар; $\rightarrow$ — сирт.

Ҳодиса	Субстанция	Умумлашган куч	Ташиш тенгламаси (бир ўлчовли)	Феноменологик коэффициент	Қонун
Диффузия	Масса	dc/dx	$j = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)$	D — диффузия коэф. фициенти	Фик (биринчи)
	Гибс энергияси	$d\mu/dx$	$j = -\alpha \left(\frac{d\mu}{dx} \right)$	α — масса ўтказувчанлик	—
Ўтказувчанлик	Электр заряди	dU/dx	$j = -\chi \left(\frac{dU}{dx} \right)$	χ — солиштирма электр ўтказувчанлик	Ом
Иссиқлик ўтказувчанлиги	Иссиқлик (иссиқлик миқдори)	dT/dx	$Q = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)$	λ — иссиқлик ўтказувчанлиги	Фурье
Қовушқоқлик	Импульс	dp/dt	$j = \frac{1}{s} \frac{dp}{dt} = \eta \frac{dv}{dz}$	η — динамик қовушқоқлик коэффициенти	Ньютон

Энди ташишнинг айрим ўзига хос хусусиятлари устида тўхталиб ўтайлик.

1. Фик тенгламаси диффузия оқими кичикроқ концентрация томон йўналганлигини кўрсатаёпти. Агар диффузия икки компонентли, масалан, сувдаги туз ёки бензолдаги йоддан иборат системада бораётган бўлса, бу тўғридир. Лекин сув-бензол-йоддан иборат уч компонентли системада йоднинг диффузияси юкори концентрация томон йўналади. Қайтмас жараёнларнинг термодинамик назариясига кўра, бундай имконият диффузиянинг умумлашган ҳаракатлантирувчи кучининг кимёвий потенциалнинг градиенти орқали аниқланадиган ифодасидан келиб чиқади. Онзагер постулотлари бўйича (уларни бу ерда кўриб чикмаймиз) ушбу ва шунга ўхшаш ҳолларда ташиш бир неча диффузия коэффициентлари орқали аниқланади, улар мусбат ва манфий бўлиши мумкин.

Диффузия адашган заррачаларнинг (температурага боғлиқ

ҳолда киладиган) тасодифий ҳаракатлари натижасидир. Заррачаларнинг тасодифий ҳаракати (броун ҳаракати) концентрацияларнинг макроскопик градиентлари бўлмаган бир компонентли системаларда ҳам содир бўлади. Бир компонентли системалардаги броун ҳаракати макроскопик оқимни келтириб чиқармайди. Бу ҳолда заррачаларнинг ўз-ўзини диффузиялаши ҳақида гапирилади.

Икки ёки кўп компонентли системалардаги заррачаларнинг тасодифий ҳаракатлари уларнинг кимёвий потенциали катта бўлган соҳадан кичигига ташилишига сабаб бўлади. Кимёвий потенциалнинг ўзгаришини фақат мувозанатдан мувозанатга ўтаётгандagina ўлчаш мумкин. Шунинг учун кимёвий потенциал градиентига псевдокуч сифатида, микрокопик тасодифий ҳодисаларнинг макроскопик эквиваленти сифатида қараш лозим. α коэффицентининг маъноси 231-бетда тушунтирилган.

Диффузия туфайли ташиш содир бўлаётганида ҳаракатланётган заррачаларга ташки кучлар таъсир этмайди (электр майдони таъсирида зарядланган заррачаларнинг ташилишидан фаркли ўларок).

Шундай қилиб, ўтказувчанлик оқимида катион ва анионлар турли йўналишларда, диффузия оқимида эса фақат биргина йўналишда ҳаракат килади деган тушунча икки компонентли системалардаги диффузия жараёнига қўлланилганидagina тўғри экан.

II. Иссиқликнинг ташилиши ташки муҳитдан ажратилган (изоляцияланган) системанинг ҳамма фазаларида ҳарорат тенглашгунча давом этади. Модданинг ўз-ўзидан ташилишида кимёвий потенциалларнинг тенглигига эришилади, аммо ҳар қандай компонентнинг ҳамма фазаларидаги концентрацияларнинг тенглигига эришилмайди.

Иссиқликнинг ташилиши тугагандан сўнг ҳамма фазаларда бир хил ҳароратда бўлганида энтальпиянинг ўзгаришлари турлича бўлишини кўрсатиш мумкин.

XIV боб. ЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАРИНИНГ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИГИ

Электролитлар эритмада ионларга диссоциланувчи моддалардир. Ионлар электр майдон таъсирида йўналган ҳаракатда бўлиб, зарядларни ташиб ўтади. Электролит эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги тоза эритувчининг электр ўтказувчанлигидан анча катта бўлади.

Биринчи тур ўтказгичларда, яъни металлларда, электр токи электронларнинг манфий қутбдан мусбат қутбга ўтказгич бўйлаб йўналган ҳаракати натижасида ташиб ўтилади. Иккинчи тур ўтказгичлар — электролит эритмаларида эса, электр токи ионларнинг ҳаракати туфайли ташиб ўтилади. Анионлар электр майдони таъсирида мусбат зарядланган электродга — анодга, катионлар

эса манфий зарядланган электродга — катодга томон ҳаракат киладилар.

Электролитларни кучли ва кучсиз электролитларга бўлиш мумкин. Заррачалари орасидаги боғлар электростатик табиатга эга бўлган туз кристалларини кучли электролитлар ва ковалент боғлар билан боғланган моддалар (органик ва бир хил минерал кислоталар, ишкорлар)ни кучсиз электролитлар дейилади. Электролитнинг эритмадаги диссоциланиш даражаси унинг табиатига, концентрациясига ва эритувчининг табиатига боғлиқ.

Катта диэлектрик ўтказувчанликка эга бўлган эритувчиларда (масалан, сув) тўлиқ диссоциланган моддалар, диэлектрик ўтказувчанлиги кичик бўлган эритувчиларда диссоциланишга учрамаслиги мумкин. Электролитнинг диссоциланиш даражаси катта ёки кичик бўлишидан катъи назар, эритманинг электронейтраллиги сақланади, яъни эритмадаги мусбат ва манфий зарядларнинг сони бир-бирига тенг бўлади. Агар A_{v+} , B_{v-} электролит z_+ валентликка эга бўлган v_+ катионларига ва z_- валентликка эга бўлган v_- анионларига диссоциланса ($A_{v+} B_{v-} = v_+ A^{z+} + v_- B^{z-}$), эритма электронейтрал бўлгани сабабли $v_+ z_+ = v_- z_-$ бўлади. Айтилган гаплар ионлар сонини уларнинг концентрациясига алмаштирилганда ҳам тўғри бўлади.

XIV.1. СОЛИШТИРМА ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИК

Электр токини ўтказиш қобилияти қаршилик ёки электр ўтказувчанликлар билан тавсифланади. Ҳар қандай ўтказгичнинг қаршилиги унинг узунлиги l га тўғри пропорционал ва юзаси s га тескари пропорционалдир:

$$R = \rho \frac{l}{s},$$

бу ерда ρ — солиштирма қаршилик бўлиб, ўтказгичнинг узунлиги ва юзаси бир бирликка тенг бўлганида R га тенг бўлади.

Электр ўтказувчанлик қаршиликка тескари бўлган катталиқдир:

$$\omega = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l} = \kappa \frac{s}{l} \quad (\text{XIV.1})$$

Электр ўтказувчанлик ω сименсларда ўлчанади ($1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$).

Солиштирма қаршиликка ρ тескари бўлган катталиқка *солиштирма электр ўтказувчанлик* κ дейилади, у юзаси 1 см^2 бўлган ва 1 см масофада жойлаштирилган иккита параллел электрод орасидаги 1 см^3 ҳажмдаги эритманинг электр ўтказувчанлигига тенг бўлади:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \text{ ёки } \text{См} \cdot \text{см}^{-1})$$

Ом конунига биноан ўтказгичдан ўтаётган токни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$I = \frac{U}{R} = U\omega = U\kappa \frac{s}{l}$$

ва бу ҳолда

$$\frac{I}{s} = j = \kappa \frac{U}{l}, \quad (\text{XIV.2})$$

бу ерда $j = I/s$ ток зичлиги (А/см^2), U/l — майдон кучланганлиги (В/см).

Электр майдон кучи таъсир қилгунича эритмадаги ионлар хаотик (тартибсиз) иссиқлик ҳаракати ҳолатида бўладилар. Майдон таъсирида ионлар ҳаракати йўналган ҳолатга келади. Бу ҳаракатнинг тезлиги майдон кучланганлигига пропорционал бўлади: $v_{\text{йўналган}} = u \cdot U/l$, бу ерда u — ионнинг электр ҳаракатчанлиги дейилади ва u майдон кучланганлиги бир бирликка тенг бўлганидаги ионнинг ҳаракат тезлигига тенгдир.

Катион ва анионлар ташиб ўтаётган ток зичлиги уларнинг зарядига z , концентрациясига c (моль/см^3) ва йўналган ҳаракат тезлигига $u \cdot U/l$ пропорционалдир.

$$j_+ = z_+ c_+ u_+ \frac{U}{l} F \quad (\text{XIV.3})$$

$$j_- = z_- c_- v_- \frac{U}{l} F \quad (\text{XIV.4})$$

бу ерда F — Фарадей сони, u_+ ва v_- — катион ва анионларнинг ҳаракатчанлиги.

Икки хил ишорадаги ионларнинг умумий зичлиги ($z_+ c_+ = z_- c_- = z_i c_i$ бўлгани учун)

$$j = j_+ + j_- = z_i c_i \frac{U}{l} F (u_+ + v_-) \quad (\text{XIV.5})$$

га тенг бўлади.

(XIV.2) ва (XIV.5) тенгламаларни солиштириб, эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлигини келтириб чиқарамиз:

$$\kappa = z_i c_i F (u_+ + v_-) \quad (\text{XIV.6})$$

Кучли электролитлар эритмаларда тўлиқ диссоциланади (агар концентрация жуда юқори бўлмаса), шунинг учун ҳар қайси ишорали ионларнинг концентрациясини электролитнинг эритмадаги концентрацияси c (моляр) оркали ифодалашимиз мумкин:

$$c_i = v_i c / 1000$$

бу ерда v_i — электролит молекуласидаги айни ишорали ионлар сони. Демак,

$$\kappa = z_i v_i c F (u_+ + v_-) / 1000 = z c F (u_+ + v_-) / 1000, \quad (\text{XIV.7})$$

бу ерда $z_i v_i = z - 1$ мольдаги г-экв лар сони. (XIV.7) тенгламадан шундай хулоса чиқариш мумкин: кучли электролитнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги электролитнинг концентрациясига ва ионларнинг ҳаракатчанлигига боғлиқ.

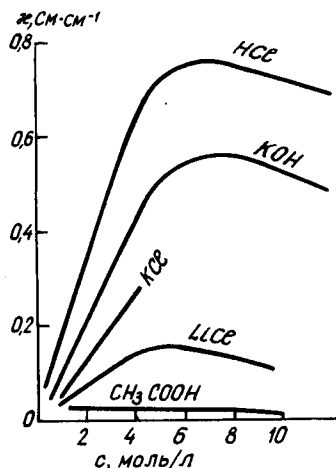
Концентрация ортиши билан ионлар ўртасидаги электростатик таъсирлар натижасида уларнинг ҳаракатчанлиги пасаяди. Бу таъсирлар солиштирма электр ўтказувчанликнинг концентрациясига боғлиқлик графикада максимумларнинг пайдо бўлишига олиб келади (XIV.1-расм). Кичик концентрацияда ионлар орасидаги масофа катта бўлади, электростатик таъсирлар кучсизлашиши ва концентрация ортиши билан солиштирма электр ўтказувчанликнинг қиймати ортади. Концентрацияси янада кўпайтирилганда ионларaro таъсир кучаяди ва унинг ҳаракатчанлиги концентрация ортиши билан камайиб боради.

Кучсиз электролитларни кутбли (диэлектрик ўтказувчанлиги катта бўлган) эритувчиларда эритилганида ҳам молекулаларнинг бир қисми диссоциланишга учрамайди. Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражаси (ионларга ажралган молекулалар сонининг эритилган молекулаларнинг умумий сонига нисбати) концентрацияга боғлиқдир. Концентрациядан эритмаларда $\alpha \ll 1$ бўлади ва концентрация $c \rightarrow 0$ интилганда $\alpha \rightarrow 1$.

(XIV.6) тенгламадаги c_i ўрнига унинг $c_i = \alpha v_i c / 1000$ қиймати кўйсак, кучсиз электролитлар учун солиштирма электр ўтказувчанлик тенгласини келтириб чиқарамиз:

$$\kappa = z_i v_i \frac{\alpha c F (u_+ + v_-)}{1000} = z \frac{\alpha c F (u_+ + v_-)}{1000} \quad (\text{XIV.8})$$

Кучсиз электролит эритмаларида ионларнинг концентрацияси кам, орасидаги масофа эса катта бўлганлиги сабабли ионларaro электростатик таъсир бўлмайди. Шунинг учун ионларнинг ҳаракатчанлиги эритманинг концентрациясига боғлиқ эмас. (XIV.8) тенгламадан кўриниб турибдики, кучсиз электролитларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги $\alpha \cdot c$ кўпайтмасига боғлиқ. Эритманинг концентрацияси унчалик катта бўлмаганда концентрация ортиб бориши билан αc нинг қийматлари кўпаяди ва солиштирма электр ўтказувчанлиги ортади. Лекин юкори концентрацияларда бу кўпайтма камаяди ва шу сабабли кучсиз электролитларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги, худди



XIV. 1- расм. Кучли ва кучсиз электролитлар солиштирма электр ўтказувчанлигининг электролит концентрациясига боғлиқлиги.

кучли электролитлардаги каби, максимал қийматга етгандан сўнг камайдн (XIV.1-расм).

XIV.2. МОЛЯР ВА ЭКВИВАЛЕНТ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИКЛАР

Солиштирма электр ўтказувчанликнинг 1 см^3 ҳажмли электролит концентрациясига нисбати *моляр электр ўтказувчанлик* μ дейилади. Моляр электр ўтказувчанлик бир-биридан 1 см масофада параллел ҳолатда жойлашган ва $1000/c \text{ см}^2$ юзага эга бўлган электродлар орасидаги 1 моль электролит тутган эритманинг ўтказувчанлигига тенг бўлади:

$$\mu = 1000 \kappa / c \quad (\text{XIV.9})$$

(c — эритманинг молярлиги).

Моляр электр ўтказувчанлик $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ларда ифодаланади.

Кўпинча эквивалент электр ўтказувчанликдан фойдаланилади.

$$\lambda = 1000 \kappa / c' \quad (\text{XIV.10})$$

(c' — г-экв/л лардаги концентрация).

Эквивалент электр ўтказувчанлик $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ ларда ўлчанади. c ва c' концентрациялар $c' = zc$ тенглама билан боғланганлиги туфайли (бу ерда z — 1 мольдаги г-экв лар сони):

$$\mu = z\lambda \quad (\text{XIV.11})$$

(XIV.9), (XIV.10) ва (XIV.7) тенгламалардан кучли электролитларнинг моляр ва эквивалент электр ўтказувчанликларининг ифодаларини оламиз:

$$\mu = zF(u_+ + v_-) \quad (\text{XIV.12})$$

$$\lambda = F(u_+ + v_-) = Fu_+ + Fv_- = \lambda_+ + \lambda_- \quad (\text{XIV.13})$$

$Fu_+ = \lambda_+$ ва $Fv_- = \lambda_-$ кўпайтмаларини катион ва анионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликлари дейилади (айрим муаллифлар ионларнинг ҳаракатчанлиги дейишади).

Ионнинг валентлигига кўпайтирилган эквивалент электр ўтказувчанлик ион электр ўтказувчанлигига тенгдир:

$$\mu_+ = z_+ \lambda_+, \mu_- = z_- \lambda_-$$

Моляр электр ўтказувчанликни ионлар электр ўтказувчанлигининг йиғиндиси сифатида ифодалаш мумкин:

$$\mu = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (\text{XIV.14})$$

Кучли электролитлар сувли эритмаларининг эквивалент электр ўтказувчанлигини концентрацияга боғлиқлиги ионлар орасидаги масофага боғлиқ бўлган ионлараро таъсир кучлари билан аникланади. Сольватланган ионлар электролит эритмасида иссиқлик ҳаракатида бўлади ва уларнинг жойлашиши кристаллдагига нисбатан тартибсиз бўлади. Ионлар орасида электростатик кучлар бўлгани сабабли, ҳаттоки суюлтирилган эритмаларда ҳам уларнинг тақсимланиши тасодифий бўлиши мумкин эмас. Турлича

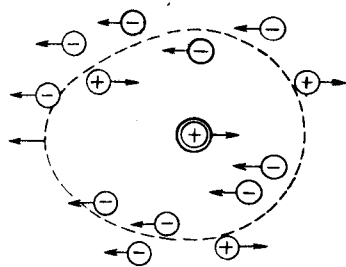
зарядланган ионларнинг тортилиши ва бир хил зарядланган ионларнинг итарилиши ҳар бир мусбат ионнинг яқинида ортикча микдорда манфий ионларнинг (ва аксинча) жойлашишига олиб келади. Ҳар бир ион *ион атмосфераси* билан ўралган бўлиб, унинг заряди марказий ионнинг зарядига тенг ва қарама-қарши бўлади (XIV.2-расм). Ион атмосферасининг бўлиши электростатик майдонда ҳаракат қилаётган ионларнинг ўзаро тормозланишига олиб келади.

Ион атмосферасининг ионга қарама-қарши томонга ҳаракати *электрофоретик* (ёки *катофоретик*) *тормозланиши*ни келтириб чиқаради. Агар фақат марказий ион ҳаракатланганида (ҳар қандай ион марказий ион сифатида олиниши мумкин) эди, бу ҳаракатга нисбатан бўладиган қаршилиқ ҳаракатланаётган ионнинг сольват қавати ва атрофидаги суюқлик (эритувчи) орасидаги ишқаланиш билан белгиланар эди. Лекин атрофдаги суюқлик ҳаракатсиз бўлмайди, унга ион атмосферасининг ҳаракати таъсир қилади. Шундай қилиб, суюқликнинг қарши оқими яратилади, у эса ионнинг ҳаракатини тормозловчи ишқаланиш кучини кўпайтиради.

Ҳар қандай ион ҳаракатланаётганда унинг ион атмосферасининг сферик симметрияси бузилади. Ҳаракатланаётган ион атрофидаги мавжуд ион атмосферасининг тарқалиши ва янги атмосферанинг ҳосил бўлиши бир онда содир бўлмайди, унинг тикланиши учун релаксация вақти деб аталувчи қандайдир вақт талаб қилинади. Натижада ион ҳаракат қилаётганда унинг олдида ион атмосфераси ташкил топишга, орқасида эса тўла бузилишга улгурмайди, шу сабабли ҳаракатланаётган ионнинг олдидаги қарама-қарши заряднинг зичлиги бир оз камроқ, орқасида эса юқорирок бўлади. Ион орасидаги қарама-қарши зарядларнинг маълум даражаси ортикча бўлиши *релаксацион тормозланишга* олиб келади.

Эритманинг концентрацияси қанчалик юқори бўлса, ионлар ҳаракатчанлигини камайтирувчи ва бунинг оқибатида, электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлигини ҳам камайтирувчи, бундай эффект шунчалик аҳамиятли бўлади.

Дебай ва Хюккелнинг электролит эритмалари тузилишининг электростатик модели асосида қилган назарий ҳисоблари суюлтирилган эритмаларда ($c^1 < 1 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л), ионларнинг ўзаро тормозланиши сабабли, электр ўтказувчанликнинг камайиши концентрациянинг квадрат илдизига пропорционаллигини кўрсатади. Бундай эритмаларда λ (ва μ) нинг $\sqrt{c^1}$ га боғлиқлиги



XIV. 2-расм. Марказий ион ва ион атмосферасининг электр майдонидаги ҳаракати.

тўғри чизик билан ифодаланади. Бу боғланишни ифодаловчи тенглама $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{c}$ кўринишга эга, бу ерда a — эритувчи табиатига, диэлектрик синдирувчанлигига, ковушқоқлигига, электролит табиатига ва хароратга боғлиқ бўлган ўзгармас сон.

Чексиз суюлтирилган электролит эритмаларида ($c \rightarrow 0$) ионлараро таъсир йўқолади ва эквивалент электр ўтказувчанлик чегара қийматига интилади: $\lambda \rightarrow \lambda_0$.

(XIV.13) ва (XIV.14) тенгламаларни

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}; \mu_0 = v_+ \mu_{0,+} + v_- \mu_{0,-} \quad (\text{XIV.15})$$

кўринишда ёзиш мумкин.

Бу тенглама ионлар ҳаракатининг боғланмаганлиги ҳақидаги Кольрауш конунини ифодалайди.

$\lambda_0 c' \rightarrow 0$ бўлгандаги чегара электр ўтказувчанлик бўлса ҳам, у эритувчининг электр ўтказувчанлиги билан айнан бир эмаслигини таъкидлаймиз.

Электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлигининг c' ва $\sqrt{c'}$ ларга боғлиқлик графиклари XIV.3- расмда келтирилган. Кучли электролитлар концентрланган эритмаларда ҳам юқори эквивалент электр ўтказувчанликка эга.

Концентрация ортиши билан λ нинг қийматлари ионлар ҳаракатчанлигининг камайишига боғлиқ равишда камаяди.

Кучли электролитлар эквивалент электр ўтказувчанлиги λ нинг унинг чегара қиймати λ_0 га нисбатини электр ўтказувчанлик коэффициенти деб аталади:

$$f_\lambda = \lambda/\lambda_0 \quad (\text{XIV.16})$$

Кучсиз электролитлар эритмаларида ионлараро таъсирлар кучсиз бўлади ва ҳар қандай концентрацияда ионлар бири-биридан эркин ҳаракатланади, яъни (XIV.8) тенгламадаги $F(u_+ + v_-) = F(u_{0,+} + v_{0,-})$ ни λ га [ва $zF(u_+ + v_-)$ ни μ_0 га] алмаштириш мумкин. Унда кучсиз электролитлар электр ўтказувчанлигининг ифодаси

$$\kappa = z\alpha c\lambda_0/1000 = \lambda c\mu_0/1000$$

кўринишни олади.

Бу тенгламани (XIV.9) ва (XIV.10) тенгламалар билан солиштирсак,

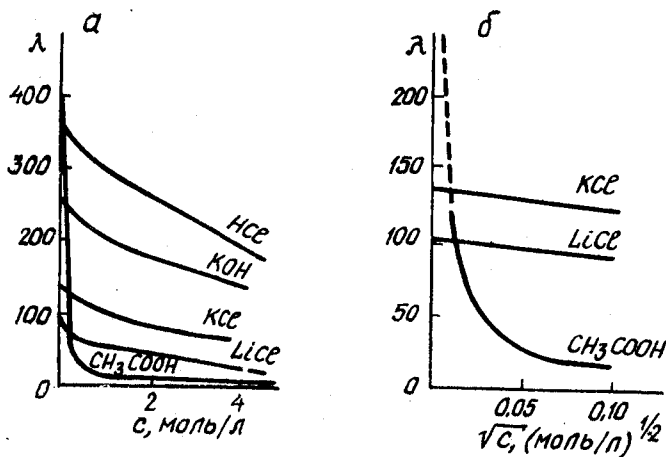
$$\mu = \alpha\mu_0 \text{ ва } \lambda = \alpha\lambda_0$$

ни беради.

Демак, кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражасини

$$\alpha = \lambda/\lambda_0 \text{ ва } \alpha = \mu/\mu_0 \quad (\text{XIV.17})$$

нисбатлардан топиш мумкин.



XIV. 3- расм. Электр ўтказувчанлик λ нинг c (а) ва $\sqrt{c}$ (б) га боғлиқлиги.

Кучсиз электролитларнинг эквивалент (ва моляр) электр ўтказувчанликлари, худди кучли электролитлар каби, концентрация ортиши билан камаяди, лекин бунинг сабаби диссоциланиш даражасининг камайишидир. XIV.3, а-расмда кўрсатилишича, кучсиз электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги суюлтирилган эритмаларда ҳам жуда кичик ва чексиз суюлтиришга яқинлашган сари кескин ортади ва $c \rightarrow 0$ да чегара қийматга эришади. λ нинг $\sqrt{c}$ га боғланиши чизикли эмас, лекин кичик концентрацияларда λ нинг $\sqrt{ac}$ га боғланиши чизикли.

XIV.3. ЭКВИВАЛЕНТ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИКНИНГ ЧЕГАРА ҚИЙМАТИНИ АНИҚЛАШ

Кучли электролитлар эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қийматини $\lambda = f(\sqrt{c})$ бўйича олинган тажриба натижаларини $c \rightarrow 0$ га экстраполяция қилиб топса бўлади (XIV.3, б-расм). Кучсиз электролитларга бу усулни қўллаб бўлмайди. Кучсиз электролитларнинг λ_0 ни аниқлаш асосида ионлар ҳаракатчанлигининг боғланмаганлиги қонуни ётади. Бу қонун электролит таркибидаги ионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликларининг йиғиндисини топишга имкон яратади. λ_0 ни топишнинг бу усулини кучли электролитларга ҳам қўлласа бўлади.

Ионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликлари t_+ ва t_- ташиш сонлари ёрдамида топилади (XV боб):

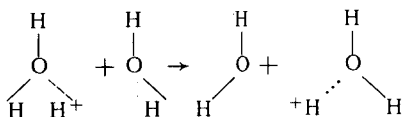
$$\lambda_+ = t_+ \lambda; \lambda_- = t_- \lambda$$

Жадвалда электролитни ташкил қилувчи ионлар учун қийматлар берилмаган бўлса, кучсиз электролитнинг λ_0 ни электроляция орқали аниқланган кучли электролитлар λ_0 нинг комбинацияси бўйича топиш мумкин. Масалан, сирка кислотанинг λ_0 ни аниқлаш учун жадвалларда CH_3COONa , HCl ва NaCl ларнинг λ_0 ни топилади ва кейин

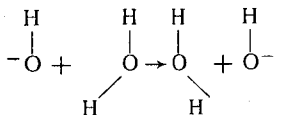
$$\lambda_0, \text{CH}_3\text{COOH} = \lambda_0, \text{CH}_3\text{COONa} + \lambda_0, \text{HCl} - \lambda_0, \text{NaCl}$$

хисобланади.

Ионларнинг 25°C даги эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қиймати $35\text{—}80 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ оралиғида бўлади, лекин H^+ ва OH^- ионларининг электр ўтказувчанликлари анча катта ва $349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ ва $198,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ га тенг. Бу ионларнинг катта ҳаракатчанлиги зарядларни эстафета бўйича ташилиш механизми билан тушунтирилади. Гидроксоний иони H_3O^+ протонни сувнинг энг яқин молекуласига қуйидаги схема бўйича узатишга кодир.



Ташки электр майдоннинг таъсири бўлмаганида протонларнинг сакрашлари ҳар қандай йўналишда бир хил эҳтимолликка эга бўлади. Майдон таъсирида унинг йўналишидаги сакрашларнинг эҳтимоллиги ортади. Булар гидроксил ионларига ҳам тегишли, лекин бу жараённинг бориши учун кўпроқ энергия талаб қилинади.

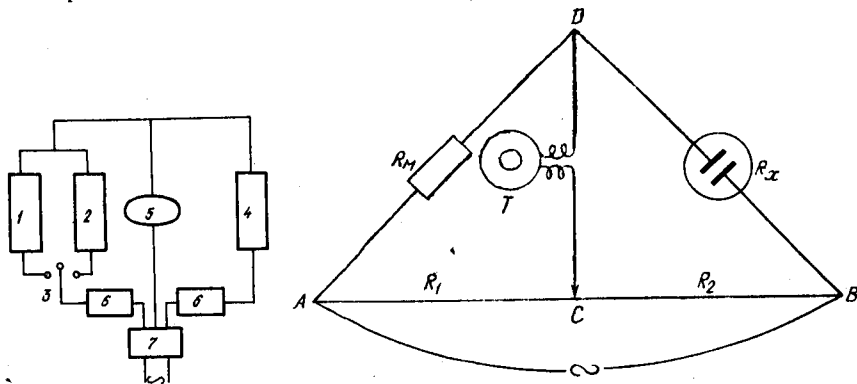


XIV.4. ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИККА ҲАРОРАТНИНГ ТАЪСИРИ

Ҳарорат кўтарилиши билан эритувчининг қовушқоклиги ва диэлектрик сингдирувчанлиги камаяди. Қовушқоклик камайиши билан катафоретик тормозланиш камаяди, электр ўтказувчанлик эса ортади. Диэлектрик сингдирувчанликнинг камайиши кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражасининг камайишига ва кучли электролитларнинг релаксацион тормозланишининг ортишига, демак, электр ўтказувчанликнинг камайишига олиб келади. Лекин тахминан 25°C да иккинчи ҳолат деярли сезилмайди. Бундай шароитларда ҳароратнинг бир даражага ортиши билан λ $1,5\text{—}2\%$ га кўпаяди.

XIV.5. ЭЛЕКТР ЎТҚАЗУВЧАНЛИКНИ ЎЛЧАШ УСУЛЛАРИ

Электр ўтказувчанликни Кольрауш кўприги (XIV.4- расм) ёки XIV.5- расмдаги схема ёрдамида ўлчанади. Ток манбаини ўзгармас қаршиликка, масалан, 50—100 см ли AB симга уланади. Симни манганиндан (Cu, Mn ва Ni дан иборат қотишма), константандан (40—45% Ni, 1—2% Mn ва 53—59% Cu дан иборат қотишма) ёки ҳавога чидамли, етарли қаршиликка эга бўлган ва қаршиликнинг ҳарорат коэффиценти кичик бўлган бошқа бир қотишмадан тайёрланади.



XIV. 4- расм. Электр ўтказувчанликни аниқлайдиган асбоб схемаси (Кольрауш кўприги):

AB — ўлчов сими (реохорд); R_1 ва R_2 — кўприк елкалари; C — ҳаракатланувчи контакт; T — нол-асбоб; R_M — қаршиликлар магазини; R_X — электролит эритмаси солинган идиш.

XIV. 5- расм. Электролит эритмаларнинг қаршиликларини ўлчаш учун мўлжалланган ўзгарувчан ток кўприги:

1 — ҳажмлар магазини; 2 — қаршиликлар магазини; 3 — қайта улагич; 4 — топилаётган қаршилик; 5 — нольнинг индикатори (масалан, Н — 3013 осциллографи); 6 — кўприк елкаларининг ўзгармас ва тенг қаршиликлари; 7 — ток манбаи (товуш частотасидаги генератор, масалан, ГЗ — 105).

Кирхгоф қонунига биноан A нуктада ток тармоқланади ва $АСВ$ ва $АДВ$ йўналишларда боради. C контактнинг шундай бир ҳолатини топиш мумкинки, бунда кўприкнинг $СД$ диагоналидан ток ўтмайди. Бу ҳолда C ва D нукталардаги потенциаллар тенг бўлади ва ўз навбатида бунинг учун $АС$ ва $АД$, $СВ$ ва $ДВ$ қисмлардаги кучланишларнинг камайиши тенг бўлиши шартдир.

$АДВ$ қисмдаги ток кучини I_1 билан, $АСВ$ қисмдаги ток кучини I_2 билан ва занжирнинг бу қисмларидаги кучланишнинг камайишини ток кучи билан қаршиликнинг кўпайтмалари орқали белгилаб, $I_1 R_M = I_2 R_2$ ва $I_1 R_X = I_2 R_2$ ларни ҳосил қиламиз. Булардан $R_M/R_X = R_1/R_2$ келиб чиқади. Ўлчаш симининг кўндаланг юзаси бутун узунлиги бўйича бир хил бўлгани сабабли, симнинг ҳар бир жойидаги қаршилиги унинг узунлигига пропорционалдир.

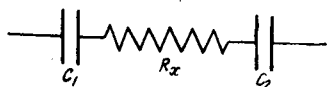
Бундан

$$R_1/R_2 = AC/CB = l_1/l_2 \text{ ва } R_x = R_M \cdot l_2/l_1 \quad (\text{XIV.18})$$

келиб чиқади.

Электролиз жараёнларининг содир бўлмаслиги ва электродларнинг кутбланмаслиги мақсадида ўлчашлар учун юқори частотали ток ишлатилади. Бундай ток товуш частотаси генератори (масалан, ГЗ — 105) ёрдамида олинади. Ноль-асбоб (индикатор) сифатида кўприкнинг диагонаliga осциллографни (масалан, Н-3013) ёки ўзгарувчан ток гальванометрини улаш мумкин.

Ўзгарувчан ток кўпригидаги С да Д нукталарида потенциалларнинг тўла тенглигига эришиб бўлмайди, чунки ўзгарувчан ток занжирида актив Ом қаршилиги R дан ташқари, реактив қаршилик R_{CL} ҳам мавжуд. Реактив қаршилик сифим $1/i\omega C$ ва индуктив $i\omega L$ қаршиликлардан иборат, бу ерда ω — ўзгарувчан ток частотаси; C — сифим; L — индуктивлик; $i = \sqrt{-1}$ — ток ва кучланиш орасида фазалар 90° га силжишига мос келувчи оператор. Тармоқнинг тўла қаршилиги (импеданс) $Z = R + R_{CL}$. Бу ҳолда мувозанат қаршиликлар нисбати билан эмас, балки импеданслар нисбати $Z_m/Z_x = Z_1/Z_2$ билан аниқланади. С ва Д нукталарда потенциалларнинг тўла тенглигига эришиш учун ўлчов контурининг алоҳида тармоқларидаги реактив қаршиликларни йўқотиш лозим. Бунинг учун улаш симларини қалта олиб, контактларни яхшилаб тозалаб пайвандлаш керак, кўприк тармоқларини экранлаш ва экранини ерга улаш керак. Аммо бу чораларнинг ҳаммаси электр ячеёкасининг сифим қаршилигини йўқотмайди.



XIV. 6- расм. Электр ўтказувчанликни ўлчаш учун мўлжалланган идишга эквивалент бўлган электр схемаси:

R_x — Ом қаршилиги; C_1 ва C_2 — сифимлар

Эритмада жойлашган икки электроддан иборат система куйидаги эквивалент электр схемаси орқали ифодаланиши мумкин (XIV. 6- расм), бу ерда R_x — Ом қаршилиги (унинг қиймати аниқланади), C_1 ва C_2 — электрод — электролит чегара сиртидаги сифимлар, демак, импеданс

$$Z_x = R_x + 1/i\omega C_1 + 1/i\omega C_2$$

га тенг бўлади.

R_M , R_1 , R_2 Ом қаршиликларидир, шунинг учун импеданслар муносабатига куйидаги кўринишни бериш мумкин:

$$\frac{R_M}{R_x + 1/i\omega C_1 + 1/i\omega C_2} = \frac{R_1}{R_2}$$

Одатда $R_x > 1/i\omega C_1 + 1/i\omega C_2$, шунинг учун $Z_x = R_x$ ва ҳисоблашлар учун

$$R_x = R_M \cdot R_2 / R_1 = R_M \cdot l_2 / l_1$$

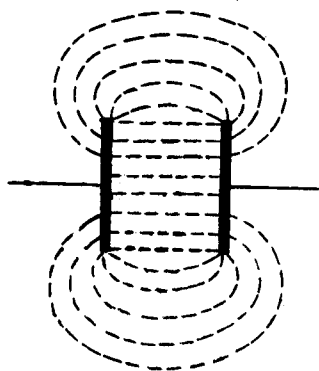
тенгламадан фойдаланса бўлади.

Сигимга боғлиқ қаршиликнинг мавжудлиги СД диагоналидаги ток кучини нолга тенглаштириш имкониятини бермайди. Шунинг учун С контактнинг ток кучи энг кичик қийматга эга бўлган ҳолатини топиш керак. Бу эса осциллограф экрандаги синусоида-нинг амплитудаси энг кичик бўлган ҳолатга жавоб беради.

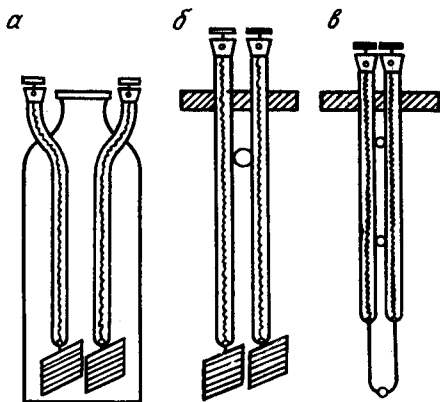
Аниқ ўлчашларда сигимга боғлиқ бўлган қаршилик қўшимча конденсатор, 6-ўзгармас қаршилик тармоғига уланган ўзгарувчан сигим ёрдамида компенсацияланади (XIV.5- расм).

XIV.6. ИШЛАРНИНГ БАЖАРИЛИШИ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИКНИ ЎЛЧАШ

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш учун мустаҳкам қилиб ўрнатилган платина электродли идишлар (XIV.7- расм), ёки фақат идишга иш вақтида тушириладиган электродлар ишлатилади.



XIV. 8-расм. Электродлар орасидан ток ўтаётганда майдон кучларининг йўналиши.



XIV. 7-расм. Электр ўтказувчанликни ўлчайдиган электродлар:

а — маҳкамланган платина электродлари бўлган идиш; б ва в — идишга тушириладиган электродлар.

Аниқ ва қайта ўлчаганда бир хил натижалар олиш мақсадида электродлар платиналанади (электролитик усулда уларнинг сиртига платина юритилади, *Гилова*). Электродларнинг сиртини ва улар орасидаги масофани ўлчанаётган қаршиликнинг қиймати-га қараб танланади. Қаршилик қанчалик катта бўлса (солиштирама электр ўтказувчанлик кичик), электродларнинг сирт юзаси шунчалик катта ва улар орасидаги масофа шунчалик кичик бўлиши керак.

Электр токини факат 1 см^2 юзага эга бўлган ва 1 см масофадаги икки электродлар орасидаги ионлар ўтказида деб фараз қилганимизда ўлчанган электр ўтказувчанлик солиштирма электр ўтказувчанлик бўлади. Лекин аслида электрод орасидаги ионларгина эмас, балки атрофдаги ионлар ҳам электр токини ўтказишда қатнашади (XIV.8- расм). Шунинг учун $l = 1 \text{ см}$ ва $s = 1 \text{ см}^2$ бўлган тақдирда ҳам электр ўтказувчанлик ω солиштирма электр ўтказувчанликка тенг бўлмайди, факат унга пропорционал бўлади, ҳолос:

$$\kappa = k\omega = k/R \quad (\text{XIV.19})$$

Пропорционаллик коэффициент k ни *идиш доимийси* дейилади, унинг қиймати l/s нисбатга боғлиқ бўлади [(XIV.1) тенгламага қаранг].

Идиш доимийсини топиш учун солиштирма электр ўтказувчанлиги аниқ бўлган стандарт электролит эритмаларнинг бир неча концентрациядаги қаршиликлари ўлчанади (кўпинча KCl ёки NaCl *XIII илова*).

Идиш доимийси эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчашдан олдин аниқланади.

Идиш доимийсини топиш ва электр ўтказувчанликни ўлчаш учун *эритмаларни кетма-кет суюлтириш усули билан* тайёрлаш керак. Масалан, 0,1; 0,05; 0,01; 0,001 М концентрацияли эритмаларни ўлчаш учун энг концентрланган, яъни 0,1 М эритма тайёрлаб олиш керак ва уни суюлтириб, кейинги концентрацияларни келтириб чиқариш керак. Бу усул билан тайёрланган эритмалар концентрацияларидаги хатолик камроқ бўлади.

Ўлчашлар учун мўлжалланган идишни дистилланган сувда, кейин эса 2—3 марта ўрганилаётган эритма билан чайиб юборилади. Идишга эритмани шундай микдорда солиш керакки, бунда унинг сатҳи 3—5 мм га электроддан юқорида бўлсин. Ҳамма ўлчашларда идишга бир хил ҳажмдаги эритма (пипетка ёрдамида) солиш керак. Эритма солинган идишни термостатга жойлаштириб, 10—15 минут қутилади.

Эритма солинган идиш ўлчаш схемасига уланади ва ҳаракатчан контактни реохорднинг ўртасига қўйиб, магазин қаршилиги R_m ёрдамида СД диагональ бўйлаб ток кучининг энг кам қийматига эришилади. Бу шароитда (XIV.8) тенгламадан R_m қаршилик эритманинг қаршилигига тенг бўлади. $R_m = R_x$, чунки $l_2/l_1 = 1$ бўлади (кучли электролитларнинг 0,1 н эритмалари учун R_x бир неча ўн Ом га эга бўлади). Кейин R_m нинг қийматини 10—15% га камайтириб, ҳаракатчан контакт ёрдамида СД диагональдаги ток кучи жуда кичик бўлган ҳолат топилади. Худди шундай ўлчаш R_m қаршиликни 10—15% кўпайтириб ҳам қайтарилади. Электр ўтказувчанликни ҳисоблаш учун R_x нинг ҳисобланган қийматларининг ўртачаси олинади.

Бундай ўлчашларда елкаларнинг нисбати l_2/l_1 бирдан тахминан 20% гача фарқ қилади ва тажриба хатосининг кам бўлиши

таъминланади. Агар эритма концентрацияси жуда кичик бўлса, ҳаракатчан контактни силжитганимизда энг кичик ток кучи линейка кўрсатишининг бирор-бир оралиғида кузатилади. Бу ҳолда шу оралиқнинг чегаралари топилади ва ҳисоб учун унинг ўртача қиймати олинади. Идиш доимийсини билган ҳолда (XIV.19) тенгламадан хоҳлаган эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлигини ҳисоблашимиз мумкин. Эритманинг концентрацияси жуда кичик бўлганда сувнинг электр ўтказувчанлиги электролитники билан солиштирарли бўлиб қолади.

Кварц ёки кумуш идишларида CO_2 дан холи сакланаётган тозаланган сувнинг 25°C даги солиштирма электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 6,33 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. CO_2 нинг эриши ва шишанинг ишқорланиши туфайли лабораториядаги сувнинг солиштирма, электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ га тенг. Электролитнинг солиштирма электр ўтказувчанлигини топиш учун эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлигидан сувнинг электр ўтказувчанлигини айириб ташлаш керак: $\kappa = \kappa_{\text{эритма}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$. Сувнинг солиштирма электр ўтказувчанлигини аниқлаш учун қаршиликлар магазинига $R_M = 100000 \text{ Ом}$ ни киритилади ва С контактнинг ўртача қийматини, юқорида айтгандек, топамиз. Сувнинг электр ўтказувчанлиги $10^{-3} - 10^{-4} \text{ г-экв/л}$ концентрацияли кучли электролит электр ўтказувчанлигининг $\sim 10\%$ ини ташкил қилиши мумкин. $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ ни топишдаги ноаниқлик 25% гача етиши мумкин.

Кучли электролитнинг λ ва f_λ ларини аниқлаш

Концентрациялар $0,1$ дан $0,0001 \text{ г-экв/л}$ гача камайгандаги электролит эритмаларининг электр ўтказувчанликлари ўлчанади. (XIV.19) ва (XIV.10) тенгламалардан электролитнинг солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанликлари топилади (сувнинг электр ўтказувчанлиги концентрация $c = 0,001 \text{ г-экв/л}$ дан кам бўлганда ҳисобга олинади).

$\lambda = f(\sqrt{c})$ графигидан λ_0 топилади (ординатадаги кесма). Шундан сўнг (XIV.16) тенглама бўйича f_λ нинг ҳамма концентрацияларидаги қийматлари ҳисобланади.

Кучсиз электролитнинг диссоциланиш константасини аниқлаш

Массалар таъсири қонуни ва бир асосли кислотанинг диссоциланиш реакциясининг тенгламаси



асосида диссоциланиш константаси $K_{\text{дис}} = [\text{H}^+][\text{RCOO}^-]/[\text{RCOON}]$ кўринишга эга бўлади. Агар диссоциланиш даражаси α га тенг бўлса, кислотанинг моль/л концентрацияли эритмасидаги катион ва анионларнинг концентра-

циялари αc бўлади ва диссоциланмаган кислота $(1-\alpha) c$ ни ташкил қилади. Шунинг учун

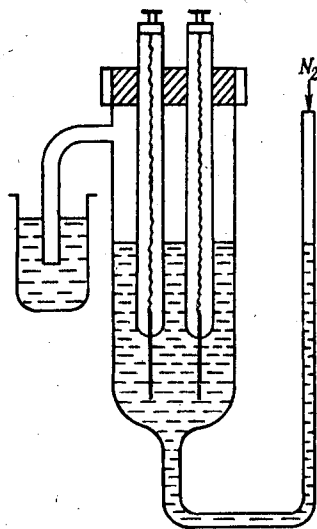
$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = \alpha^2(1-\alpha). \quad (\text{XIV.20})$$

Агар $\alpha \ll 1$ бўлса (масалан, $\alpha < 0,01$), $K_{\text{дис}} \approx c \alpha^2$ деб ёзишимиз мумкин.

Диссоциланишнинг ҳисоблаб топилган амалий константаси $K_{\text{дис}}$ концентрацияга боғлиқ. Ион ва молекулаларнинг активликлари орқали ифодаланган (42-бет) диссоциланиш термодинамик константаси концентрацияга боғлиқ бўлмайди:

$$K_{a(\text{дис})} = a_{\text{H}^+} a_{\text{RCOO}^-} / a_{\text{RCOON}} = \alpha^2 c y_{\pm}^2 / (1-\alpha).$$

Диссоциланиш константасини топиш учун концентрациялари 0,5 дан 0,001 г-экв/л гача камайиб бориши тартибда бир неча кучсиз электролит эритмаларининг электр ўтказувчанлигини ўлчаймиз. Солиштирма электр ўтказувчанлик (XIV.19) ва эквивалент электр ўтказувчанлик (XIV.10), диссоциланиш даражаси (XIV.17) ва диссоциланиш константаси (XIV.20) тенгламалар орқали ҳисобланади. Эритмалар чексиз суюлтирилганида электр ўтказувчанлик λ_0 ни (XIV.15) тенглама ёрдамида топамиз. Ионларнинг электр ўтказувчанлиги XIV иловадан олинади.



XIV. 9- расм. Қийин эрувчан тузларнинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш учун мўлжалланган идиш.

Қийин эрувчан тузнинг эрувчанлиги ва эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш

Қийин эрувчан туз ионлари активликларининг кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмаси деб аталади. Эритмада бегона тузлар йўқ бўлган тақдирда, активликлар кўпайтмасини концентрациялар кўпайтмасига алмаштира бўлади. Шунинг учун $M_{\text{v}+} A_{\text{v}-}$ туз учун эрувчанлик кўпайтмасини

$$L = a_{M^+}^v \cdot a_{A^-}^v = c_{M^+}^v \cdot c_{A^-}^v$$

деб ёзиш мумкин.

Қийин эрувчан тузнинг эрувчанлик кўпайтмасини электр ўтказувчанлик орқали топиш учун бидистиллат ишлатилади ($x_{\text{H}_2\text{O}} < 2 \cdot 10^{-6}$

см $\cdot$ см $^{-1}$). Бу сувни кварц ёки пирекс шишаларида сақланади. CO $_2$ газини чиқариб ташлаш мақсадида ўлчаш олдида сувни қайнатиш тавсия қилинади. Бундай сувда тайёрланган қийин эрувчан туз эритмасининг қаршилиги ўлчанади (XIV.9- расм) ва солиштирма электр ўтказувчанлик (XIV.19) тенгламадан ҳисобланади.

Кийин эрувчан тузнинг тўйинган эритмасида концентрация жуда кам бўлганлиги сабабли, эквивалент электр ўтказувчанлик чексиз суюлтирилган эритманинг электр ўтказувчанлиги билан бир хилдир. Шунинг учун эквивалент электр ўтказувчанликнинг (XIV.9) тенгламасидан фойдаланиб,

$$c = \frac{\kappa \cdot 1000}{\mu_0}$$

деб ёзишимиз мумкин.

Кийин эрувчан туз эритмасининг солиштирама электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{эритма}}$ кичик бўлганлиги учун сувнинг электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ ни ҳисобга олиш керак:

$$c = \frac{1000(\kappa_{\text{эритма}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{\mu_0}$$

Бу тенгламадаги μ_0 нинг қийматлари (XIV.15) тенгламадан топилади (XIV илова).

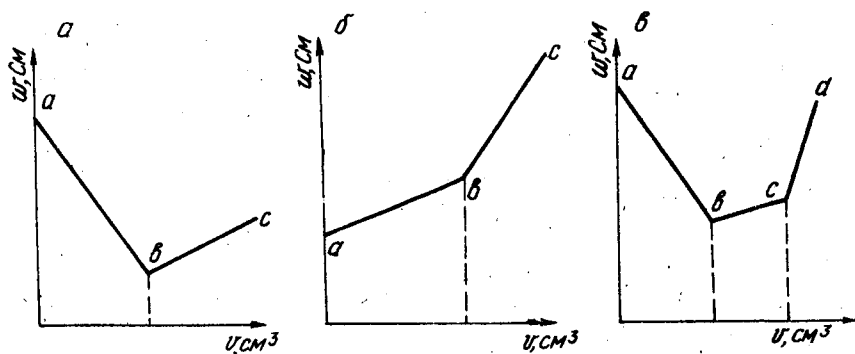
Иккита бир валентли ионлардан ташкил топган электролит учун эрувчанлик кўпайтмаси

$$L = c^2$$

га тенг бўлади.

Кондуктометрик титрлаш

Бу усул билан рангли ёки лойқа эритмалардаги электролит концентрациясини аниқлаш ва индикатор танлаш кийин бўлган ҳолларда кислоталар аралашмасини титрлаш мумкин. Титрлаш натижасида бир турли ионларнинг иккинчи тур ионларга алмашилиши электр ўтказувчанликнинг ўзгаришига олиб келади ва бу ўзгариш эквивалент нуктани аниқлашга имконият яратади (XIV.10- расм). Масалан, HCl кислотасини NaOH ишқори билан



XIV. 10- расм. Кислоталарни кучли асос билан кондуктометрик титрлашда электр ўтказувчанликнинг ўзгариши:

а) кучли кислота эритмаси; б) кучсиз кислота эритмаси; в) кучли ва кучсиз кислоталар аралашмаси; v — қуйилган ишқорнинг ҳажми.

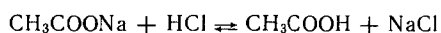
титрлаганимизда водород ионларининг ўрнини ҳаракатчанлиги камроқ бўлган натрий ионлари эгаллайди, чунки водород ионлари гидроксил ионлари билан деярли диссоциланмайдиган сувни ҳосил қилади. Эритмадаги барча H^+ ионларининг OH^- ионлари билан тўла нейтралланиши кузатилмагунча эритманинг электр ўтказувчанлиги камайиб боради (XIV.10, *a*-расм). Эритмага ишқор қўшишни яна давом эттирганимизда H^+ ионларининг ўрнини эгаллаган Na^+ ионлари ва айниқса OH^- ионлари ҳисобига электр ўтказувчанлик яна ортиб боради. Лекин OH^- ионларининг электр ўтказувчанлиги H^+ ионларининг электр ўтказувчанлигидан кичик ($\lambda_{OH^-} < \lambda_{H^+}$) бўлганлиги сабабли, эквивалент нуктадан кейинги

(*bc*) электр ўтказувчанликнинг ортиб бориши, унинг (*ab*) қисмидаги электр ўтказувчанликнинг камайиб боришидан секинроқ бўлади (*bc* чизик *ab* чизикдан ётиқроқ кўринишга эгадир).

Кучсиз кислотани кучли асос билан титрлаганда (XIV.10, *b*-расм), кам диссоциланган кучсиз кислотанинг ўрнига унинг кучли диссоциланувчи тузи ҳосил бўлиши ҳисобига электр ўтказувчанлик ортиб боради (*ab* қисм). Эквивалент нуктадан сўнг электр ўтказувчанлик гидроксил ионларнинг пайдо бўлиши ҳисобига тезроқ ортиб кетади ва *bc* чизик тикроқ кўринишга эга бўлади.

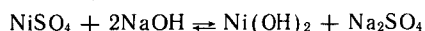
Кучли ва кучсиз кислоталарнинг аралашмасини титрлаганда (XIV.10, *c*-расм) биринчи навбатда кучли кислота ишқор билан реакцияга киришади ва кучли кислота тўла нейтралланиб бўлгандан сўнг кучсиз кислота ишқор билан таъсирлаша бошлайди. Кучли кислотанинг нейтралланиши натижасида электр ўтказувчанлик аввалига камайиб боради (*ab*), кучсиз кислотанинг титрланиши натижасида ҳосил бўлган кучсиз кислотанинг яхши диссоциланувчи тузи ҳисобига электр ўтказувчанлик ортади (*bc*). Иккинчи эквивалент нуктадан (*c*) кейинги электр ўтказувчанликнинг ортиши (*cd*) эритмадаги ортикча гидроксил ионларининг пайдо бўлиши ҳисобига боради. Шундай қилиб, *b* ва *c* нукталар кучли ва кучсиз кислоталар аралашмасини титрлаганда ҳосил бўлган эквивалент нукталардир.

Кучли кислота билан, масалан, HCl кучсиз кислота тузини CH_3COONa титрлаганда, яъни



реакцияси борганда, CH_3COO^- аниони Cl^- аниони билан ўрин алмашгани сабабли ω нинг қиймати бир оз ортади. Лекин реакция тамом бўлганда ортикча кучли кислота ҳисобига ω кескин ортиб кетади.

Чўқтириш реакциясида ҳам, масалан



эквивалент нуктага кадар ω деярли ўзгармайди; сўнгра ω ортиб кетади.

Кислотани титрлашни электродлар туширилган идишда (XIV. 7a- расм) олиб борилади. Идишдаги электродларни кўприкка улагандан кейин ҳаракатчан контактни реохорднинг ўртасига қўйилади ва R_m нинг ток кучи кичик бўлгандаги қиймати танлаб олинади. Кейин бир хил улушлар билан (эритмани аралаштириб турган ҳолда) бюретка орқали 0,5 мл дан титри аниқ бўлган ишқор эритмаси томизиб борилади. Ҳар қандай улуш томизилгандан сўнг қаршилиқ аниқланади ва электр ўтказувчанликнинг қийматларини ординатага, ишқорнинг томизилган ҳажмини абсцисса ўқларига қўйиб, кондуктометриқ титрлаш— графиги чизилади. Бунда XIV. 10- расмда кўрсатилган синиқ чизиклар ҳосил бўлади ва чизикларнинг синган нукталари эквивалент нукталарга мос келади.

Эритмадаги электролитнинг г-экв лар сони $n = v_{\text{экв}} \cdot c^1 \cdot 10^{-3}$ муносабатдан топилади, бу ерда c' — титрлаш учун олинган эритманинг г-экв/л лардаги концентрацияси; $v_{\text{экв}}$ — эквивалент нуктага мос келувчи эритма ҳажми, см³.

Электр ўтказувчанликни ўлчашдаги қийинчиликлар

I. Контактнинг ҳар қандай ҳолатида нол-асбоб ток кучининг камайишини кўрсатмаяпти. Бу ҳолда занжирнинг қайсидир тармоғида узилиш содир бўлган. Бунини текшириш учун ω ни ўлчайдиган идиши бўлган тармоқни, кейинчалик қаршилиқлар магазини бўлган тармоқни навбатма-навбат узиб қўйилади. Агар шунда ноль-асбоб ток йўқлигидан далолат берса, унда ишлайдиган тармоқ узилган бўлади, ишлайдиган тармоқ узилганда ток кучига ҳеч қандай таъсир кўрсатилмайди.

II. Контактни реохорднинг катта қисмида силжитганимизда ҳам ўзгармас ва кичик кучга эга бўлган ток кузатилади. Бу электродларнинг сирти ёғ қавати билан қопланиб қолганлигини кўрсатади. Бу ҳолда электродларни хром аралашмаси билан синчиклаб тозалаш, янгидан платиналанади.

III. Ҳаракатланувчи контактнинг айрим ҳолатларида занжирда ток йўқлиги кузатилади. Бу ҳолда ҳаракатланувчи контакт билан реохорд сими орасидаги контактни текшириш лозим, айрим пайтларда симни спирт билан ювиш керак (қўтир қоғоз билан ҳеч қачон тозалаш тавсия қилинмайди).

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Электр ўтказувчанликни ўлчашнинг нисбий хатолиги

$$\Delta R/R = \Delta l_1/l_1 + \Delta l_2/l_2$$

га тенг, бу ерда Δl — кўприк елкаларини ўлчашдаги мутлак хатолик.

Елка қанчалик кичик бўлса, $\Delta l/l$ нисбат шунча катта бўлади. $l_1 \approx l_2$ бўлганда хатолик жуда кичик бўлади.

Электр ўтказувчанликни ўлчаётгандаги хатоликни ҳисоблаш учун идиш доимийси k ва эритма қаршилиқ R ларини ўлчашдаги хатоликни ҳисобга олиш керак. (XIV.19) тенгламага биноан:

$$\kappa = \kappa_0 R_0 / R; \Delta \kappa / \kappa = \Delta R_0 / R_0 + \Delta R / R$$

«О» индекси стандарт эритмалар билан олиб борилган ўлчашларга тааллуқлидир. $\Delta l = 1$ мм ва $l_1 = l_2 = 250$ мм деб олсак:

$$\Delta \kappa / \kappa = 2\Delta l / l + 2\Delta l / l = 4 \cdot 1/250 = 0,016,$$

яъни 2% хатолик келиб чиқади.

Шунга мос равишда солиштира электр ўтказувчанликни учинчи аҳамиятли сонгача аниқликда ҳисоблаш керак.

Топшириқлар

- Идиш доимийсини топинг.
- Турли концентрациядаги кучли электролитнинг чегара қиймати λ_0 ва f_λ коэффицентини аниқланг, куйидаги диаграммаларни тузинг:
 - хнинг концентрацияга боғлиқлиги;
 - λнинг $\sqrt{c}$ дан боғлиқлиги;
- Кучсиз электролитнинг турли концентрациялардаги диссоциланиш даражаси α ва диссоциланиш константаси $K_{\text{дис}}$ ни аниқланг.
- Қийин эрувчан тузнинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқланг.
- Кондуктометрик титрлаш орқали берилган эритмадаги электролитнинг г- экв лар сонини аниқланг.

Ҳисобот намунаси

- Тажриба ҳарорати.....°С.
- Идиш доимийсини аниқлаш:

$c^1, \text{М}$	$R_M, \text{Ом}$	$l_1, \text{мм}$	$l_2, \text{мм}$	$R_X, \text{Ом}$	$\bar{R}_X, \text{Ом}$	$\chi, \text{См/см}$	$k, \text{см}^{-1}$
							курта =

3. Электр ўтказувчанлик коэффицентини аниқлаш:

$c^1, \text{М}$	$R_M, \text{Ом}$	$l_1, \text{мм}$	$l_2, \text{мм}$	$R_X, \text{Ом}$	$\bar{R}_X, \text{Ом}$	$\chi, \text{См/см}$	$\lambda, \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г} \cdot \text{экв}}$	f_λ
							$\lambda_0 =$	

Графиклар: $\chi = f(c)$ ва $\lambda = f(\sqrt{c})$.

4. Кучсиз электролитнинг диссоциланиш даражаси α ва диссоциланиш константаси $K_{\text{дис}}$ ни аниқланг:

c, M	$R_M, \text{Ом}$	$l_1, \text{мм}$	$l_2, \text{мм}$	$R_X, \text{Ом}$	$\bar{R}_X, \text{Ом}$	χ эритма- $\chi \text{ H}_2\text{O}$ см/см	$\lambda, \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г-экв}}$	α	$K_{\text{дис}}$	$\Delta K_{\text{дис}}$
							$\lambda_0 =$			

Графиклар: $\kappa = f(c)$ ва $\lambda = f(c)$.

5. Ўлчаш хатоликларини баҳолаш.

XIV.7. МАШҚЛАР

1. 25°C да KCl нинг 0,1 н эритмаси (κ ни XIII иловадан қаранг) учун энг кичик ток кучи $R_M = 20$ Ом да кузатилади: $l_1 = 25,9$ ва $l_2 = 24,1$ см. Идиш доимийсини топинг.

Ж а в о б: $0,24 \text{ см}^{-1}$.

2. 25°C да ва елкаларнинг нисбати 1:1 бўлганда BaCl_2 нинг 0,05 н эритмасининг қаршилиги $R_1 = 98,51$ Ом, 0,01 н KCl нинг худди шу шароитлардаги қаршилиги $R_2 = 394,3$ Ом. KCl нинг 0,01 н эритмаси учун 18°C да $\kappa = 0,001224 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

BaCl_2 нинг 25°C даги эквивалент электр ўтказувчанлигини топинг, бунда ҳарорат 1° га ошганда солиштирма электр ўтказувчанлик 2% га ортади деб ҳисобланг.

Ж а в о б: $111,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$.

3. Аммоний ацетатнинг 25°C даги эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қиймати $\lambda_0, \text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$ = 114,4 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г-экв}$. Чексиз суюлтирилган эритмадаги сирка кислотасининг эквивалент электр ўтказувчанлигини топинг. Аммоний ва водород ионлари эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қийматлари XIII иловада келтирилган.

Ж а в о б: $390,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

4. KNO_3 эритмасининг 18°C даги қаршилиги куйидаги кетма-кет суюлтиришлар учун ўлчанган (елкалар нисбати 1:1):

c, M	0,1	0,05	0,01	0,005
$R, \text{Ом}$	28,6	54,6	254	500

Идиш доимийси $k = 0,30 \text{ см}^{-1}$. λ_0 ни экстраполяция усули ёрдамида аниқланг ва ҳамма суюлтиришлар учун f_λ ни топинг.

Ж а в о б: $\lambda_0 = 124 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

5. Пропион кислотаси $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 0,0078 н эритмасининг 25°C даги электр ўтказувчанлигини, идиш доимийси $k = 0,60 \text{ см}^{-1}$ бўлганидаги идишда ўлчанаётганда, $l_1 = 48$ ва $l_2 = 52$ см ва $R_M = 4520$ Ом бўлганда минимал ток кучи

кузатилади. Сув учун шу идишнинг ўзида $R_{H_2O}=10^5$ Ом. Пропион кислотасининг диссоциланиш даражаси ва диссоциланиш константасини топинг.

Ионлар эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қийматларини XIII *иловадан* қаранг.

Ж а в о б: $K_{\text{дис}}=1,3 \cdot 10^{-5}$.

6. 25°C да ва елкалар нисбати $l_1:l_2=1:1$ бўлганда AgCl нинг тўйинган эритмасининг қаршилиги $R_M=52500$ Ом, сув учун худди шу шароитларда $R_M=112000$ Ом. Идиш доимийси $k=0,18 \text{ см}^{-1}$. AgCl нинг 25°C даги эрувчанлиги ва эрувчанлик кўпайтмасини ҳисобланг. Ионларнинг электр ўтказувчанлигини XIV *иловадан* қаранг.

Ж а в о б: $L_{\text{AgCl}}=1,7 \cdot 10^{-10}$.

7. Бир-биридан 8 см масофада жойлашган ва 2 см^2 юзаларга эга бўлган электродлар орасидаги 20 % ли NaOH эритмасининг электр ўтказувчанлиги нимага тенг, агар шу эритманинг 20°C даги моляр электр ўтказувчанлиги $55,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ бўлса. Эритманинг 20°C даги зичлиги $1,210 \text{ г/см}^3$ га тенг.

Ж а в о б: $w=0,0841 \text{ См}$.

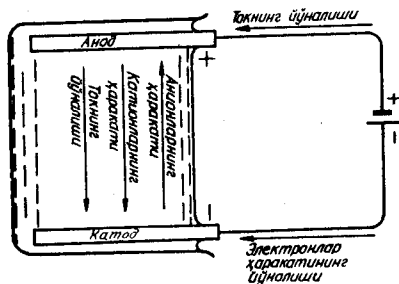
XV боб. ТАШИШ СОНЛАРИ

XV.1. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВА ТАШИШ СОНЛАРИ

Электролит эритмасидан ўзгармас электр токини ўтказганда катодда мусбат зарядланган ионлар ўз зарядини йўкотади — катионларнинг кайтарилиши кузатилади; анодда эса манфий зарядланган ионларнинг ўз зарядини йўқотиши, яъни анионларнинг оксидланиши ёки аноднинг эриши кузатилади. Бу жараён *электролиз жараёни* дейилади. Электролиз жараёни Фарадей қонуни билан тушунтирилади. Бу қонунга биноан, ҳар бир электродда ажралиб чиққан ёки эриган модданинг миқдори эритмадан ўтган электр токининг миқдорига ва унинг кимёвий эквивалентига тўғри пропорционалдир:

$$n = g/a = I\tau/96500, \quad (\text{XV.1})$$

бу ерда I — ток кучи (ампер), g — ажралиб чиққан модданинг миқдори (грамм), a — модданинг эквивалент массаси (г-экв); τ — электролиз вақти (с), n — г-экв лар сони. 1 г-экв модданинг ажралиб чиқиши учун 96500 Кл (Фарадей сони) талаб қилинади.



XV. 1-расм. Электролиз жараёнида ионлар ва электронлар ҳаракатининг схемаси.

Электролизда эритмадаги электр зарядларини ионлар ташиб ўтади (XV.1-расм). Ҳар қайси электроддан бир хил миқдордаги электр токи ўтади, лекин ионларнинг тезликлари ва зарядлари турлича бўлганлиги сабабли ҳар қайси тур ионлар

электр токининг турли миқдорини ташиб ўтади. Электролиз идишининг бир бирлик юзасидан бир бирлик вақтида катион ва анионлар ташиб ўтаётган электр миқдорини (XIV.3) — (XIV.5) тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

$$i_+ = z_+ c_+ u_+ \frac{U}{l} F; i_- = z_- c_- v_- \frac{U}{l} F.$$

Электр миқдорининг катион ва анионлар ташиб ўтаётган қисмини катионнинг ёки анионнинг *ташиш сони* дейилади:

$$t_+ = i_+ / (i_+ + i_-) = u_+ / (u_+ + v_-); t_- = i_- / (i_+ + i_-) = v_- / (u_+ + v_-). \quad (\text{XV.2})$$

(эритма электронейтрал бўлгани сабабли $z_+ c_+ = z_- c_-$).

Шундай қилиб, ионнинг ташиш сонини ион ҳаракатчанлигининг иккала ион ҳаракатчанликлари йиғиндисига нисбати тариқасида ифодалаш мумкин.

Ҳаракатчанликнинг Фарадей сонига кўпайтмаси ионнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги дейилади (XIV.2-расмга қаранг); $\lambda_+ = F u_+$ ва $\lambda_- = F v_-$. Ион эквивалент электр ўтказувчанлигининг электролит эквивалент электр ўтказувчанлигига нисбати ҳам ташиш сонига тенг:

$$t_+ = \lambda_+ / (\lambda_+ + \lambda_-); t_- = \lambda_- / (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (\text{XV.3})$$

Катион ва анионлар ташиш сонларининг йиғиндиси $t_+ + t_- = 1$ га тенг. Электролиз жараёнида майдон таъсирида ионларнинг ҳаракати ва электродлардаги ўзгаришлар туфайли иккала электрод яқинида электролитнинг концентрациялари ўзгаради. Бу ўзгаришни аниқлаб, ташиш сонларини топиш мумкин.

Эримайдиган, масалан, платина электродлар билан борадиган электролиз жараёнини кўриб чиқамиз. Эритмада битта электролит бўлган ва электр токини шу ионлар ташиб ўтадиган, катодда қайтариладиган (катионлар) ва анодда оксидланадиган (анионлар) хусусий ҳолни кўриб чиқамиз.

Электролиз идишидаги электролит эритмасининг ҳажминини ҳаёлан учта қисмга бўламиз: катод, анод ва ўрта қисмлар. Электролиздан аввал бу қисмларда электролит эритмасининг концентрацияси бир хил. Электродлардан q (Кл ларда) миқдордаги электр ўтгандан сўнг (бу Фарадей бўйича n грамм-эквивалент электролитнинг парчаланишига мос келади) эритма таркибида қуйидаги ўзгаришлар рўй беради:

Катод қисми (К)	Ўрта қисми	Анод қисми (А)
n катионлар зарядсизланади. Ток билан К га nt_+ катионлар ташилади.	Ўрта қисмга келади ва К га nt_+ катионлар ва А га nt_- анионлар ташиб ўтилади.	n анионлар зарядсизланади. Ток билан А га nt_- анионлар ташилади.
Ток билан К дан nt_- анионлар олиб кетилади		Ток билан А дан nt_+ катионлар олиб кетилади

Таркибнинг умумий ўзгариши

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{l} -n+nt_+-nt_- \\ -n(1-t_+)-nt_- \\ -nt_- -nt_- = -\Delta n_k \end{array} & \left| \begin{array}{c} \Delta n = 0 \end{array} \right| & \begin{array}{l} -n+nt_- -nt_+ \\ -n(1-t_-) -nt_+ \\ -nt_+ -nt_+ = -\Delta n_A \end{array}
 \end{array}$$

Катионларнинг g -эқв сони ва анионларнинг g -эқв сони электролитнинг g -эқв сонига тенг бўлгани учун, катод қисмидаги электролитнинг камайишини $\Delta n_k = nt_-$, анод қисмидаги электролитнинг камайишини эса, $\Delta n_A = nt_+$ деб ёзишимиз мумкин.

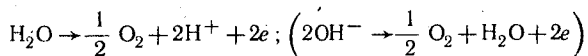
Демак:

$$t_- = \Delta n_k / n \quad (XV.4)$$

$$t_+ = \Delta n_A / n \quad (XV.5)$$

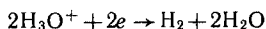
Шундай қилиб, ҳар қандай ишорали ионнинг ташиш сони ионга қарама-қарши ишорали электрод ёнидаги электролитнинг камайиши билан парчаланган электролит миқдорининг нисбатига тенг.

Электрод ёнидаги соҳаларда электролит миқдори қандай ўзгараётганини билиш учун, электролит табиатига ва электрод материалига боғлиқ бўлган электродларда бораётган жараёнлар ҳақида маълумотлар керак. Масалан, сульфат кислотани платина электродлари ёрдамида электролизга учратганда электр токи H_3O^+ ва SO_4^{2-} ионларини ташиб ўтади. SO_4^{2-} ионлари катод соҳасидан анодга ҳаракатланади, аммо электродда O_2 ажралиб чиқиши билан сув молекулалари (ёки гидроксил ионлари) оксидланади:



Шунинг учун анод ёнида H_2SO_4 нинг миқдори анодга ўтган SO_4^{2-} ионлари ҳисобига ортади. Катод ёнида худди шу сабабга кўра кислотанинг миқдори камаяди. Катод соҳасида кислота миқдорининг камайиши унинг анод соҳасида кўпайишига тенг: $\Delta n_k = \Delta n_A$.

H_3O^+ ионлари катодга ҳаракатланади ва H_2 ажралиб чиқиши билан қайтарилади:



Шундай қилиб, сульфат кислотасининг платина электродлари билан электролизиди сувнинг парчаланиши содир бўлади.

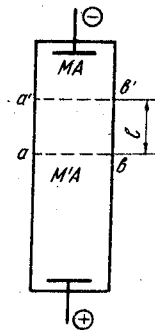
Анионнинг ташиш сонини анод ёнида (ёки катод ёнида) кислота миқдорининг ўзгариши билан парчаланган электролитнинг умумий миқдорининг (n) нисбати орқали топилади:

$$t_{SO_4^{2-}} = \Delta n_A / n = \Delta n_k / n$$

NaOH эритмасининг электролизид электр токини Na^+ ва OH^- ионлари ташиб ўтади. Агар электролиз платина электродлари билан олиб борилаётган бўлса, катодда сув молекулаларининг (ёки гидроксоний H_3O^+ ионларининг) қайтарилиши содир бўлади. Na^+ ионларининг катодга ўтиши сабабли катод қаватида ишқор концентрацияси ортади.

Анодда OH^- ионлари оксидланади ва Na^+ ионларининг катодга ўтиши туфайли ишқор концентрацияси камаяди. Анодда камайган ишқорнинг микдори унинг катодда ортган микдорига тенг: $\Delta n_A = \Delta n_K$. Бу ҳолда катионнинг ташиш сони бевосита топилади: $t_{\text{Na}^+} = \Delta n_K / n = \Delta n_A / n$.

XV. 2- расм. Ҳаракатланувчи чегара усули билан ташиш сонларини аниқлаш схемаси.



Ташиш сонларини Гитторф бўйича аниқлаш усули электролит концентрацияларини электрод ёнидаги соҳаларда электролиздан олдин ва кейин ўлчашга, модда микдорининг ўзгаришини ҳисоблаб чиқаришга асосланган (Δn_K ва Δn_A). Занжирга кулометрни улаб, электролизга учраган электролитнинг умумий микдори (n) аниқланади.

Таърифланган усулдан ташқари ҳаракатланувчи чегара усули ҳам кенг тарқалган (XV.2- расм). Электролиз идишининг s см² кўндаланг юзга эга бўлган пастки қисмини $M'A$ электролит эритмаси билан, юқори қисмини эса бошқа MA электролит эритмаси билан тўлдирилади (ионлардан бири, масалан, A аниони, иккала электролит учун умумий бўлиши керак). Тўлдираётганда эритмаларни аралаштириб юбориш керак эмас ва ab чегара аниқ кўриниб туриши керак. Пастки эритманинг зичлиги юқоридаги эритманинг зичлигидан катта бўлиши керак. Электролиз бораётганда аниқ чегаранинг сақланиб қолиши учун M ионининг ҳаракатчанлиги M' ионининг ҳаракатчанлигидан катта бўлиши керак. Эритмадан ток ўтаётганда M' ва M катионлари катодга, A анионлари эса анодга қараб ҳаракатланади. Икки эритма орасидаги чегара бу ҳолда юқoriga силжийди; чегарани кузата бориб, маълум бир вақтда у қанча масофага силжиганини аниқлаш мумкин.

t вақт оралиғида чегара l см га силжиган дейлик. Чегаранинг силжиши M (ва M') катионларнинг катодга ҳаракати билан боғлиқ. ls (см³) ҳажмда $cls/1000$ г- ион бор (c — MA ва M нинг концентрациялари); z_+ валентликка эга бўлган ҳар бир ион z_+F Кл электр токини ташийди. M ионнинг ташиш сони

$$t_+ = clsz_+ F \cdot 10^{-3} / q = clsz_+ F \cdot 10^{-3} / It$$

га тенг, бу ерда q — эритмадан ўтган электрнинг умумий микдори, Кл; I — ток кучи, А.

Ташиш сонлари электролитнинг ва эритувчининг табиатига, эритманинг концентрацияси ва ҳароратга боғлиқ. Турли электро-

лит эритмаларида битта ионнинг ташиш сонлари турлича бўлади. Ташиш сонларини билиш электролит эритмаларининг назарияси учун катта аҳамиятга эга. У алоҳида ионларнинг эквивалент электр ўтказувчанлигини ҳисоблашга, комплекс ҳосил бўлганлигидан далолат беришга, ионларнинг сольватланганини аниқлашга ва ҳоказоларга имконият яратади.

XV.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ташиш сонларини тажрибада аниқлаш учун қуйидагилар топилади: ташиш сонлари аниқланадиган асбоб электродлари атрофидаги электролит миқдорининг ўзгариши;

ташиб ўтилган электрнинг умумий миқдори ёки шунга мос равишда парчаланган электролит миқдори (г-экв); ташиш сонларини аниқлайдиган асбобга кетма-кет уланган кулометр ёрдамида парчаланган электролит миқдори аниқланади.

Кетма-кет улаганда иккала асбобдан ҳам бир хил миқдордаги электр миқдори ўтади ва шунинг учун уларда бир хил миқдордаги (г-экв) электролит парчаланади.

Кулометрлар

Тортма, титрацион, газли ва бошқа кулометрлар мавжуд.

Мисли тортма кулометр. Бу кулометрда мис электродлари ёрдамида мис сульфат эритмасининг электролизи боради. Мис катодда чўқади, анодда эса эрийди. Бу ҳолда $n = g/31,77$, g — ажралиб чиққан мис массаси ва 31,77 — унинг г-экв массаси.

Кулометрдаги 100 см³ сув эритмаси таркибида 15 г CuSO₄ 5 см³ H₂SO₄ (конц.) ва 5 см³ этил спирти бўлади. Ток зичлиги (ток кучининг катоднинг бир бирлик юзасига нисбати) 20 мА/см² дан ошмаслиги керак. Акс ҳолда қора рангли электродда ёмон ушланадиган мис чўкмаси ҳосил бўлади.

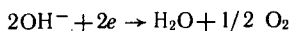
Тажриба олдидан катодни қўтир қоғоз билан тозалаб, дистилланган сув ва ацетон билан ювилади, ҳавода қуритилади ва аналитик тарозида тортилади.

Электролиз охирида катод яна синчиклаб сув ва ацетонлар билан ювилади, қуритилади ва тортилади. Массанинг ортиши $g = g_2 - g_1$ га тенг, бу ерда g_1 ва g_2 — электроднинг электролиздан олдинги ва кейинги массалари. Кулометрни улаётганда тортилган электрод катод вазифасини бажаришини таъминлаш керак.

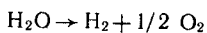
Газли кулометр. Бу асбобда сувнинг электролизи ишқор эритмасида, масалан, 0,1 н NaOH, никель электродлари иштирокида боради. Ишқорнинг сувдаги эритмасини электролизга учратганда катодда H₂O молекулалари (ёки гидроксоний ионлари) зарядсизланади



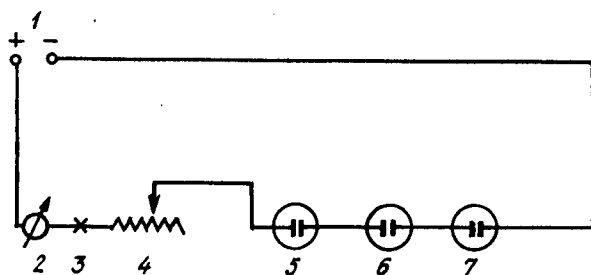
анодда эса гидроксил ионлари:



Иккала электроддаги суммар реакция:

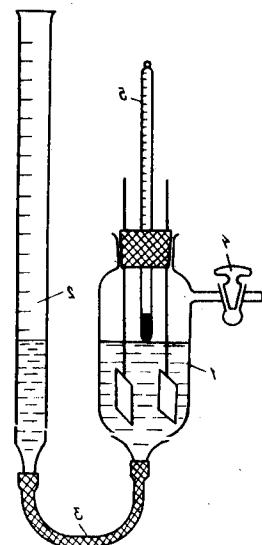


Парчаланган электролитнинг умумий микдори ҳосил бўлаётган портловчи газнинг ҳажмини ўлчаш оркали аниқланади.



XV. 4-расм. Ташиш сонларини ўлчаш учун мўлжалланган асбоб схемаси:

1 — ток манбаи; 2 — миллиамперметр; 3 — ўзгармас каршилик; 4 — тўғриловчи реостат; 5, 6 — кулометрлар; 7 — электролиз идиши.



XV. 3-расм. Газли кулометр:

1 — электролиз идиши;
2 — ўлчаш бюреткаси;
3 — ўлаш найчаси; 4 — жўмрак; 5 — термометр.

Кулометр (XV.3- расм) 1 — электролиз идишидан иборат, у 3- найча оркали 2-ўлчаш бюреткаси билан уланган. Электролиздан олдин электролиз идиши атмосфера билан туташ бўлиши учун 4- жўмрак очиб қўйилади. Бу билан асбобнинг ҳамма қисмларидаги босим тенглаштирилади. Кейин жўмрак бекитилади ва системанинг герметиклиги текширилади. Бунинг учун бюретка кўтарилади, натижада электролиз идишидаги суюқликнинг сатҳи кўтарилади. Агар 5—10 минут давомида бюреткадаги суюқликнинг сатҳи камаймаса, система ишлатиш учун яроқли бўлади. Акс ҳолда 4- жўмракка сурткич (мой) суртилади. Электролиз идишининг герметиклиги текширилгандан сўнг, 4- жўмракни очмасдан туриб, 2- бюреткани электролиз идишидаги ва бюреткадаги суюқликлар сатҳи тенглашгунча туширилади. Бюреткадаги суюқликнинг бошланғич сатҳи v_1 ёзилади. Энди электролиз идишини занжирга уласа бўлади. Бу ерда қутбларнинг ҳолати фарқсиздир.

Электролиз охирида 4- жўмрак ёпиқ турган ҳолда электролиз идишидаги ва бюреткадаги суюқликлар сатҳи тенглаштирилади ва суюқликнинг v_2 сатҳи топилади. Ажралиб чиққан портловчи газнинг ҳажми $v = v_2 - v_1$ см³; унинг таркибида $n = pv/RT$ моль бор ($1/3 n$ моль O_2 ва $2/3 n$ моль H_2).

Иккала газдан исталганининг г-экв сони

$$n = \frac{4}{3} \frac{(p_B + p_{\text{H}_2\text{O}})v}{RT}$$

бу ерда p_B — барометрик босим (мм симоб устуни); p_{H_2O} — сувнинг ишқор эритмаси устидаги тўйинган буғ босими (мм симоб устуни), уни тажриба температурасидаги T сув устидаги тўйинган буғ босимига тахминан тенг деса бўлади (XV иловага қаранг). Сон қийматларини қўйсақ ($1 \text{ мм симоб устуни} = 133,3 \text{ Па}$): $n=4$ ($p_B - p_{H_2O}$) $133,3V \cdot 10^{-6} / (3 \cdot 8,314 T) = 2,13 \cdot 10^{-5}$ ($p_B - p_{H_2O}$) v/T , бу ерда v (см^3) $= v \cdot 10^{-6}$ (м^3).

Бутун занжирнинг схемаси XV.4- расмда кўрсатилган. Занжирга бир ёки бир неча кулометрлар уланиши мумкин. Миллиамперметр факат керакли ток кучини ўрнатишгагина хизмат қилади. Кулометр сифатида уни қўллаш тавсия этилмайди, чунки электролиз жараёнида ток кучли тебраниб туриши мумкин.

Ток манбаини улашдан аввал кутбларни текшириш лозим. Бунинг учун фильтр қоғозини KCl эритмаси ва фенолфталеин билан ҳўлланади. 7- электролиз идишини ва 5,6- кулометрларни уламасдан туриб, занжирни ҳўлланган фильтр қоғози билан уланади. Қоғозда электролиз жараёни боради ва катод атрофида OH^- ионларининг ортикча миқдори ҳосил бўлиб, қоғоз кизаради.

Кутбларни аниқлаётганда ўтказгичларнинг тасодифий уланиб, қолиши туфайли уланиш содир бўлмаслиги учун занжирда албатта 3 ва 4- қаршиликлар бўлиши керак.

Электролиз одатда ток кучи $I=20-30 \text{ мА}$ бўлганда, тахминан 1,5 соат давомида олиб борилади. Бу шартларни шундай танланадикки, бунда электрод атрофидаги концентрациянинг ўзгариши аниқ анализи учун етарли даражада бўлиши ва концентрацияси каттароқ эритмадан кичикроқ концентрацияли эритмага диффузия кетиб қолмаслиги керак. Бунда текширилатган эритманинг концентрацияси 0,02—0,05 М оралигида олиниши лозим.

Ташиш сонларини аниқлайдиган асбоб (электролиз идиши) XV.5- расмда кўрсатилган. 1—3- жўмраклар анод, ўрта ва катод эритмаларини окизишга, 4- ҳаво билан уланган найчалар асбобнинг тўлишини осонлаштиришга хизмат қилади. Платина электродлари газларнинг чиқишига мўлжалланган тешикчалари бўлган пўкаклар билан маҳкамланади.

Ионларнинг ташиш сонларини аниқлаш

H_2SO_4 эритмаси. H_2SO_4 эритмаси тайёрланади; титри аниқ NaOH эритмаси билан унинг аниқ концентрацияси топилади (индикатор сифатида метил кизили ёки метилоранж олинади)*. Ташиш сонларини аниқлайдиган асбобни H_2SO_4 эритмаси билан тўлдирилади. Газли ва мис кулометрлари тайёрланади.

Электролиз вақтини ва миллиамперметрларнинг кўрсатишини белгилаб электролиз ўтказилади. Электролиз тамом бўлиши

* Бу хил аниқлаш вақтни тежаш мақсадида электролиз жараёни бораётганда ўтказилади.

биланок ўрта қисмдаги суюқликни мис цилиндрига окизиб олинади. Суюқликнинг ҳажмини $0,5 \text{ см}^3$ гача аниқликда ёзиб, колбага қуйилади. Сўнгра катод ва анод қисмларидаги суюқликлар билан ҳам худди шундай қилинади.

Яхшилаб аралаштиргандан сўнг, ҳар бир колбадан NaOH нинг $0,02 \text{ н}$ эритмаси билан титрлаш учун 2—3 проба (10 см^3 дан) олинади (индикатор сифатида метил кизил ёки метилоранж ишлатилади).

Агар ўрта каватдаги кислотанинг микдори сезиларли ўзгарса, тажриба нотўғри деб ҳисобланиши керак.

Юқорида кўрсатилганидек, сульфат кислотани электролизга учратганда, анионнинг ташиш сони анод ёки катод атрофидаги кислота микдорининг ўзгаришини (Δn_A ёки Δn_K) парчаланган электролитнинг умумий микдорига n нисбатига тенг:

$t_{\text{SO}_4^{2-}} = \Delta n_A / n = \Delta n_K / n$, бунда

$$\Delta n_A = \frac{(v_{\text{NaOH}, 2} - v_{\text{NaOH}, 1}) v_A c_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}}{v} \text{ г-экв} \quad (\text{XV.6})$$

бўлиб, бу ерда $v_{\text{NaOH}, 1}$ ва $v_{\text{NaOH}, 2}$ — анод эритмани тажрибагача ва ундан кейин титрлаш учун кетган ишқорнинг ўртача ҳажми, см^3 ; v_A — анод қисмидан олинган суюқлик ҳажми см^3 , c_{NaOH} — титри аниқ ишқорнинг концентрацияси, г-экв/л.

Катионнинг ташиш сони

$t_{\text{H}^+} = 1 - t_{\text{SO}_4^{2-}}$. Худди шундай Δn_K ва

$t_{\text{SO}_4^{2-}}$ ларни кислотанинг катод қисмида камайиши бўйича ҳисобланади.

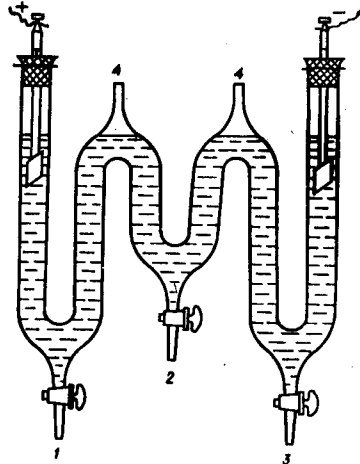
NaOH эритмаси. Берилган концентрацияли ишқор эритмаси электролизга учратилади. Асбобнинг алоҳида қисмларидаги (XV.5-расм) электролитларнинг микдорларини эритмани электролизгача ва ундан кейин $0,02 \text{ н}$ HCl эритмаси билан титрлаб топилади. Асбобда сувнинг парчаланиш реакцияси кетади.

Анодда электролитнинг микдори камаёди, катодда эса кўпаяди ва

$\Delta n_K = \Delta n_A$ бўлади; $t_{\text{Na}^+} = \Delta n_K / n =$

$= \Delta n_A / n$ ва $t_{\text{OH}^-} = 1 - t_{\text{Na}^+}$. Δn_K нинг

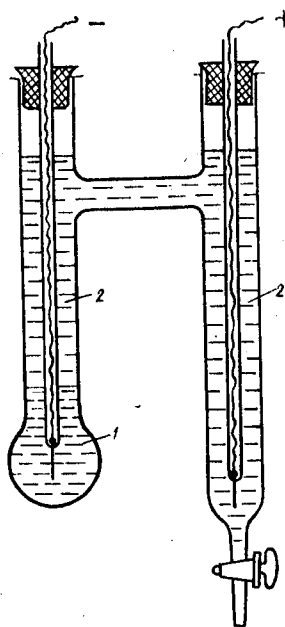
қиймати (Δn_A нинг ҳам) (XV.6) тенгламага ўхшаш тенгламадан ҳисобланади.



XV. 5-расм. Ташиш сонларини аниқлаш учун мўлжалланган электролиз идиши:

1, 2, 3 — анод, ўрта ва катод каватларни окизиш учун жўмраклар; 4 — ҳаво билан уланган найчзлар.

LiCl эритмаси. LiCl тузи эритмасини платинали катод ва эрувчан кадмийли анод ёрдамида электролизга учратилади. Электролизда Cl^- ионлари анодга боради, лекин анодда Cl^- ионларининг эмас, балки кадмийнинг оксидланиши кузатилади. Бунда Cd^{2+} ионлари эритмага ўтади. Анод кисмидаги Cl^- ионларининг микдори ортади, катод кисмда камаёди.



XV.6- расм. Ag^+ ва NO_3^- ионларини аниқлашга мўлжалланган электролиз идиши:

1 — CuSO_4 эритмаси; 2 — AgNO_3 эритмаси.

Катод ва анод кисмлардаги Cl^- ионларининг микдорини алоҳида 25 см^3 дан олинган пробаларни $\sim 0,02 \text{ н}$ AgNO_3 эритмаси билан титрлаш орқали аниқланади. Индикатор сифатида бир неча томчи K_2CrO_4 эритмасидан қўшилади: $t_{\text{Cl}^-} = \Delta n_A / n = \Delta n_K / n$.

$$\Delta n_A = \frac{(v_{\text{AgNO}_3} \cdot 2 - v_{\text{AgNO}_3,1}) v_A c_{\text{AgNO}_3} \cdot 10^{-3}}{v} \text{ г-экв.}$$

AgNO_3 эритмаси. XV.6- расмда ташиш сонларини аниқлайдиган асбоб кўрсатилган. Катод кисмга 5—6 см баландликда миснинг нитрат ёки сульфат тузларининг тўйинган эритмаси қуйилади, мис электродини тушириб, маҳкамланади. Кейин кумуш нитрат эритмасини эҳтиётлик билан кўрсатилган сатҳгача қўшилади. Анод кисмга кумуш электрод киритилади ва маҳкамланади. Асбоб тасвир этилган усул билан йиғилган тақдирда мис электродининг кумуш нитрат эритмаси билан контактига йўл қўйилмайди, акс ҳолда кумуш мис электродида чўкади.

Агар катод кумушдан бўлганда эди, кумуш нитрат эритмасини электролизга учратганда, кумуш чўкмаси анодгача ўсиб боровчи узун иплар ҳосил қилиши мумкин эди, бу эса кисқа уланишни вужудга келтирар эди. Мис катодида миснинг зич чўкмаси ҳосил бўлади.

Электролиз бораётганда анод кисмда кумуш анод эрийди ва эритмадаги кумуш нитратнинг микдори ортади. Δn_A нинг бу кўпайиши анодга келаётган NO_3^- ионларининг микдорига эквивалентдир. Шунинг учун анионнинг ташиш сонини кумуш нитратнинг анод кисмига келган микдоридан аниқлаш мумкин.

Электролиз тамом бўлгандан сўнг, жўмрак орқали анод суюқлигининг $2/3$ кисми мис цилиндрига қуйилади, унинг хажми

аниқланади ва қолбага тўкилади. Сўнгра мис цилиндрига қолган эритма қуйилади (ўрта қисмдан).

Электролизгача ва электролиздан кейинги электролитнинг миқдорини 20—25 см³ дан олинган 2—3 пробаларда 0,02 н титри аниқ NH₄CNS эритмаси ёрдамида аниқланади (индикатор сифатида темир аммонийли қвасцлар ишлатилади):

$$t_{\text{NO}_3^-} = \Delta n_A / n, \text{ бу ерда}$$

$$\Delta n_A = \frac{(v_{\text{NH}_4\text{CNS},2} - v_{\text{NH}_4\text{CNS},1}) v_A c_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot 10^{-3}}{v} \quad \text{г. - экв.}$$

Тажриба тўғри олиб борилганда ўрта қисмдаги электролитнинг миқдори деярли ўзгармайди.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

$t_- = \Delta n_A / n$ деб ҳисоблаб, қуйидагини оламиз:

$$\Delta t_{\text{SO}_4^{2-}} / t_{\text{SO}_4^{2-}} = \Delta(\Delta n_A) / \Delta n_A + \frac{\Delta n}{n}$$

$$\Delta(\Delta n_A) / \Delta n_A = 4\Delta v / v_2 - v_1 + \Delta v_A / v_A + \Delta v / v + \Delta c / c$$

$$\Delta(\Delta n_A) / \Delta n_A = 4 \cdot 0,03 / 2,0 + 0,5 / 60 + 0,0001 / 0,02 = 0,08.$$

Мис кулометрини қўллаганда: $\Delta n / n = 2\Delta g / g$; $\Delta g \approx 0,0003$ ва $g \approx 0,0300$ г.

Бундан: $\Delta n / n = 2 \cdot 0,003 / 0,0300 = 0,02$, яъни 2 %.

Мис ва газли кулометрларни қўллаб, олинган натижалардан ўртача ҳисоблаганда бу хато 4—5 % га етиши мумкин. Умумий нисбий хато 10 % гача етиши мумкин. Бу хатоликни кўпайтирмаслик учун титрлаш учун олинган эритмаларнинг концентрациясини титрланувчи эритмалар концентрациясига тенг ёки ундан кичик қилиб олиш керак, шунда титрлаш катта аниқликда боради. t_- ва t_+ ларнинг қийматларини нисбий хатоликка мос равишда иккита аҳамиятли сонларга қадар ҳисобланади.

Топшириқлар

H₂SO₄, NaOH, LiCl ёки AgNO₃ эритмаларида ташиш сонларини топинг.

Ҳисобот намунаси

Электролиз вақти:

бошланиши ... соат ... мин

охири ... соат ... мин

давомийлиги ... мин

Ток қучи ... мА

Титрлаш учун эритманинг

концентрацияси, с ... г-экв/л

Қават ҳажми, см³

катод қавати v_K

анод қавати v_A

ўрта қавати $v_{\text{ўрта}}$

Намуна тартиби	Титри аниқ эритманинг 10 (25) см ³ намунага кетган ҳажми, см ³			
	электролизгача	электролиздан кейин		
		анод қавати	катод қавати	ўрта қават
1				
2				
3				
Ўртача				
Δп				

Парчаланган электролитнинг умумий миқдорини топиш —

1. Мис кулометрлари бўйича

Мис катоднинг массаси, г:

электролиздан кейин

электролизгача

Чўккан миснинг массаси, г

г- экв

$n =$

2. Газли кулометр бўйича

Бюреткадаги суюқликнинг сатхи, см³:

электролиздан кейин

электролизгача

Портловчи газнинг ҳажми, см³

Ҳарорат

°C

Сувнинг тўйинган буғ босими

Па (мм симоб уст.)

Атмосфера босими

Па (мм симоб уст.)

$n =$

г- экв;

$n_{\text{гр}} =$

г- экв

Ташиш сонларини ҳисоблаш —

Анионнинг ташиш сони (катионнинг):

анод қават бўйича

катод қават бўйича

Анион (катион) ташиш сонининг ўртача қиймати

Катион (анион) нинг ташиш сони

Ўлчаш ҳатоликларини баҳолаш

XV. 3. МАШҚЛАР

1.5 А кучга эга бўлган ток 3 соат давомида CuSO_4 нинг сувли эритмасидан ўтди. Электродда қанча г- экв мис ўтирди?

Ж а в о б: 0,56 г- экв.

2. 0,182 % КОН тутган эритма платина электродлари ёрдамида электролизга учратилди. Электролиздан сўнг 64,5 г катод эритмаси 0,126 г КОН тутган, ўрта қисмдаги эритманинг концентрацияси ўзгармаган. Электролиз давомида қумуш кулометрларининг католида 0,060 г қумуш ўтирди. K^+ ва OH^- ионларининг ташиш сонларини топинг.

Ж а в о б: $t_{\text{K}^+} = 0,288$.

3. LiCl эритмасидаги Li^+ ионларнинг ташиш сонларини кумуш хлорид электродлари ёрдамида аникланаётганда электролиздан кейин кумуш кулометрида ажралиб чиққан кумушнинг массаси 0,517 г га тенг бўлган. LiCl нинг ўрта қисмидаги концентрацияси ўзгармаган ва 1 г H_2O да 7,618 мг га тенг бўлган. Анод қисмининг концентрацияси камайиб, 1 г H_2O да 7,114 мг LiCl га тенг бўлиб қолди. Анод каватининг массаси 128 г. Cl^- ионининг ташиш сонини топинг.

$$\text{Ж а в о б: } t_{\text{Cl}} = 0,68.$$

4. NaCl эритмасида 25°C да Cl^- ионининг ташиш сони 0,605 га, шу тузнинг чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлиги эса $126,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг. K_2SO_4 эритмасидаги SO_4^{2-} анионнинг ташиш сони 0,515 га, чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлиги эса $307,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг. Na_2SO_4 нинг чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлигини топинг.

$$\text{Ж а в о б: } \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 258,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

XVI боб. ЭРИТМАЛАРДАГИ ДИФФУЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИ

XVI.1. НОСТАЦИОНАР ДИФФУЗИЯ КОНУНИЯТЛАРИ

Заррачаларнинг тартибсиз иссиқлик ҳаракати (броун ҳаракати) натижасида моддаларнинг вақт ва фазода қандайдир системада қайта тақсимланишига диффузия дейилади. Заррачанинг броун ҳаракати унинг маълум вақт оралиғида силжиши орқали тавсифланиши мумкин. Смолуховский — Эйнштейн тенгламасига биноан силжиш катталиги

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (\text{XVI.1})$$

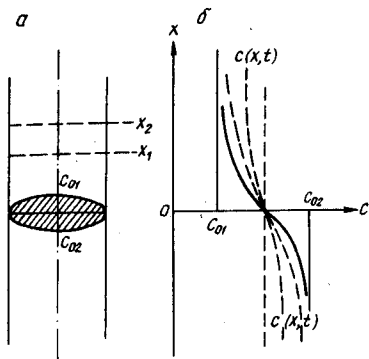
га тенг, бу ерда x — заррачанинг $\sqrt{t}$ вақт оралиғида x ўқи йўналишида силжиши; $\langle x^2 \rangle$ — тенг вақт оралиғида x ўқи йўналишида заррачанинг ўрта квадратик силжиши; D — диффузия коэффиценти.

Бир компонентли системада D коэффиценти ўз-ўзига диффузия коэффиценти D_{11} физик маъносига эга. Эритувчи — эриган модда икки компонентли системада иккала компонентнинг заррачалари биргаликда броун ҳаракатида бўлиб, турлича хусусий ўз-ўзига диффузия коэффицентларига эга. Бу ҳолда уларнинг ўрта квадратик силжиши D_{12} диффузия коэффиценти билан белгиланади. D_{12} иккала ўз-ўзига диффузия коэффицентларининг қандайдир функцияси-дир.

Бирлик юзага эга бўлган, $x=0$ нуктада сургич кран билан 1 ва 2 соҳаларга ажратилган вертикал найни ҳаёлимизга келтирамиз. Иккала соҳа ҳам битта эритувчида эритилган бир турли заррачалардан иборат икки компонентли эритмалар билан тўлдирилган, лекин эритилган модданинг концентрациялари c_0 ва c_02 ($c_02 > c_0$) га тенг. Сургичга концентрацияларни узган юза сифатида қараш мумкин (XVI.1, а-расм). Узилган юза деб шундай сиртни тушунмоқ керакки, унинг икки тарафидаги c_0 ва c_02 бошланғич концентрациялар бирор аниқ катталиқка фарқ қилади.

Сургич чикарилганда броун ҳаракати натижасида концентрациялар градиенти тенглашади ва йўналган оқимлар пайдо бўлади: эриган модданинг пастдан юқорига ва эритувчининг юқоридан пастга, яъни иккала компонентнинг ўзаро диффузияси (XVI.1, б-расм). Бир ўлчовли ҳол учун Фикнинг биринчи тенгламасига биноан диффузия оқими қуйдагича олинади:

$$j = -D \partial c / \partial x. \quad (\text{XVI.2})$$



XVI. 1- расм. Модданинг эритма-
даги эркин диффузияси:

а — диффузион каналнинг ифодаси (кон-
центрациялар узилган юза штрихланган);
б — концентрацияларнинг каналда таксим-
ланиши.

бўлса (масалан, $c_2 = c_{02}$; $c_1 = c_{01} = 0$), унда D диффузиянинг интеграл коэффици-
енти, агар $\Delta c \rightarrow 0$ бўлса, унда D диффузиянинг дифференциал коэффици-
ент дейилади. Уларнинг орасида боғланиш бўлиб, унинг асосида $D_{\text{инт}}$ кийматлардан

$D_{\text{дифф}}$ кийматларни ҳисоблаб топиш мумкин.

Бундан кейин $\Delta c \rightarrow 0$ шартини қабул қиламиз.

II. $\Delta c \rightarrow 0$ бўлганда эриган модда ва эритувчиларнинг ўзаро диффузияси
эритмаларнинг I ва 2- сохалардаги ҳажмини ўзгартирмайди ($v_1 - v_2 = \Delta v \approx 0$) ва
эритувчини муаллак деб ҳисобласа бўлади. Шунга мос равишда координаталар
системаси ҳам ҳаракатсиздир. Бундай системани лаборатория системаси деб
аталади. $D_{\text{инт}}$ ни ўлчаётганда v_1 ва v_2 лар орасида ҳосил бўлган тенгсизлиқни
ҳисобга олиш ва ҳаракатланувчи координата системасини $\Delta v = 0$ шарт бажарилган
ҳолда қўллаш керак.

III. Қайтмас жараёнлар назариясига биноан икки компонентли системаларда
ўзаро диффузия коэффицентлари тенг ва тажриба шароитларида (XVI.3) тенгла-
мага ҳар бир концентрацияда фақат биргина дифференциал диффузия коэффици-
енти D киради, деб ҳисобласа бўлади. Унда (XVI.3) тенглама куйидаги кўринишни
олади:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{XVI.4})$$

IV. Найнинг узунлиги шундай танланадики, бунда тажрибанинг тўла вақти
давомида унинг учларидаги концентрациялар ўзгармас бўлсин. Бундай системани
 $T = \text{const}$ да ёпик деб ҳисоблаш мумкин: системанинг ичида концентрациялар
ўзгарса ҳам, ташки муҳит билан модда алмашилиши кузатилмайди, изотермиклик
эса иссиқлик алмашилиши ҳисобига эришилади. Най учларидаги концентрация
ўзгармас бўлган шароитлардаги диффузияни озоод диффузия дейилади.

(XVI.4) тенглама хусусий ҳосилаларда берилган чизикли дифференциал
тенгламалар. Бу кўринишдаги тенгламаларни одатда куйидаги икки усулнинг бири
билан ечилади:

ўзгарувчиларни ажратиш усули Фурьенинг интеграл ўзгартиришларини
қўллаш билан биргаликда олиб борилади;

Лапласнинг (операцион) ўзгартиришлар усули.

Ечим масаланинг чегара шартларини каноатлантириши керак.

Ҳар дифференциаллашда (бу ерда учта дифференциал бор) ўзгармаслар йўко-
лиши сабабли, жараённинг физикавий шароитларига биноан учта чегара шарти

Иккала соҳадаги компонентларнинг
концентрациялари (умумий ҳолда кимё-
вий потенциаллари) тенглашганда оким
тўхтади. Диффузия жараёнида кон-
центрациянинг вақтга ва координатага
боғлиқлиги иккинчи тартибдаги хусусий
ҳосилалардаги дифференциал тенглама
(Фикнинг иккинчи тенгламаси) билан
аниқланади. Бу тенглама (XVI.2) ни
оқимнинг узлуксизлиги тенгламасига
(узлуксизлик муносабати) $\frac{\partial c}{\partial t} +$
 $+ \frac{\partial j}{\partial x} = 0$ қўйганда куйидаги келиб
чиқади:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right]. \quad (\text{XVI.3})$$

Жараённинг айрим шартларини
кўриб чиқамиз.

I. Агар $t = 0$ бўлган онда ($c_{02} -$
 $c_{01} = \Delta c$ фарк етарли даражада катта

киритиш талаб қилинади — бошланғич ва иккита чегара. Бу шартлар куйидагича:

$$c(x, 0) = c_{01}(x, 0); \quad \partial c_{01}(0, t) / \partial x = -\partial c_{02}(0, t) / \partial x \\ \partial c_{01}(-\infty, t) / \partial x = \partial c_{02}(+\infty, t) / \partial x = 0$$

(XVI.4) тенгламанинг ечими концентрацияларнинг тақсимланишини беради:

$$c = c(x, t) = \frac{c_{01} + c_{02}}{2} (1 - \operatorname{erf} u) = c_0 (1 - \operatorname{erf} u) = c_0 \operatorname{erf} c(u) \quad (\text{XVI.5})$$

Бу ерда $u = x/2(Dt)^{1/2}$; $[\operatorname{erf} c = \text{error function complement}]$ — Гаусс хатолари эҳтимолиликлари интеграллини биргача қўшимчаси

$$\operatorname{erf} c(u) = 1 - 2/\sqrt{\pi} \int_0^u \exp(-u^2) du.$$

Ҳисоблаш натижалари XVI *иловада* келтирилган.

Бир хил концентрацияли $c^*(x, t)$ текшириладиган эритманинг кавати диффузия жараёнида суюқлик устунининг ўқи бўйича силжийди (XV.1, *a*-расм) ва t_1 ва t_2 вақт онларида x_1 ва x_2 қўндаланг юзалардан ўтади. Хар қандай берилган концентрацияда ($c = c^*$) $x/2\sqrt{Dt} = \text{const}$ тенгламаси сақланади ва x_1 ва x_2 нинг иккита оралигида $x_1^2 : x_2^2 = t_1 : t_2$ нисбат тўғри бўлади. Шундай қилиб, танланган концентрация c^* нинг қийматига айрим қийматлар тўғри келади:

$$(u^*)^2 = x_1^2/4Dt_1 = x_2^2/4Dt_2.$$

Охириги тенгликни $(u^*)^2 = (x_2^2 - x_1^2)/4D(t_2 - t_1)$ кўринишда ёзиб, куйидаги:

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4(u^*)^2(t_2 - t_1)} \quad (\text{XVI.6})$$

ҳисоблаш тенгламасини келтириб чиқарамиз.

$x_2 - x_1$ оралиқ маълум бўлмагани сабабли, текшириладиган ва $D_{\text{эп}}$ диффузия коэффициентига эга бўлган эталон модданинг бу ораликни ўтиш вақтларини солиштириш орқали диффузия коэффициенти аниқланади:

$$D = D_{\text{эп}} \frac{t_2 - t_1}{(t_2 - t_1)_{\text{эп}}} \quad (\text{XVI.7})$$

D ни аниқлашдаги ноаникликни камайтириш учун, x_1 ячейканинг x_1 ва x_2 белгиланган қўндаланг юзаларидаги берилган концентрация c^* ларнинг қиймати-ни $(\partial^2 c / \partial t^2)_x = 0$ шартига биноан $[c(t)]_x$ функциянинг максимал эгрилигига мос келувчи вақт они учун танлаб олиш мумкин. (XVI.5) ифодани t бўйича $x = \text{const}$ да икки марта дифференциаллаш куйидагини беради:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = \frac{c_{01} + c_{02}}{\sqrt{\pi}} \left[(-2u) \left(\frac{du}{dt} \right)^2 \exp(-u^2) + \frac{d^2 u}{dt^2} \exp(-u^2) \right] = 0$$

бундан:

$$\frac{d^2 u}{dt^2} - 2u \left(\frac{du}{dt} \right)^2 = 0$$

Охириги тенгламага $(u^*)^2 = x^2/4Dt = A/t$ ($x = \text{const}$ ва $D = \text{const}$ бўлганда) ифодани қўйиб, $u^* = \pm \sqrt{1.5} = 1.225$ ва шунга мос $\operatorname{erf} c(u^*) = 0.0832$ ни оламыз. u^*

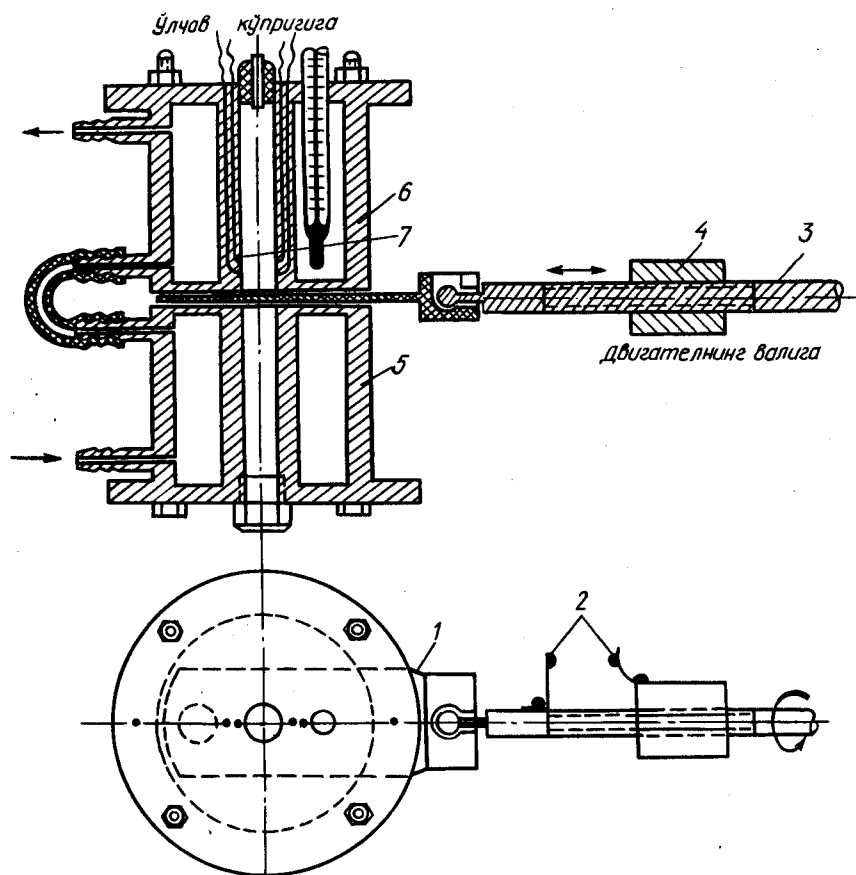
нинг олинган кийматига эгилиш нуқтасидаги c^* концентрация жавоб беради:

$$c^* = 0,0832 \frac{c_{01} + c_{02}}{2} \quad (\text{XVI.8})$$

XVI.2. ЎЗАРО ДИФФУЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИНИ ЎЛЧАШ

Ўзаро диффузия коэффициентларини аниқлашнинг асосий усуллари куйидагилар киради: ғовак тўсиқ усули; айланувчан диск; оптик-интерференцион; ажратилган тўлкин fronti, голография; Харнеднинг кондуктометрик усули.

Куйида озод диффузия режимидаги кондуктометрик усул ифодаланган, у Харнед усулидан ўлчашларнинг муддати узок эмаслиги билан фарқ қилади (бир неча кун ўрнига 3—4 соат).



XVI. 2- расм. Диффузион ячейканинг схемаси:

1 — ҳаракатланувчи тўсиқ (шибер); 2 — чекловчи контактлар; 3 — шибери ҳаракатлантирувчи винт;
4 — ҳаракатсиз гайка; 5, 6 — ячейканинг пастки ва устки камералари; 7 — икки жуфт платина электродлари.

Мосламанинг тузилиши

Фойдаланилаётган мослама диффузия коэффициентларини концентрацияларнинг 10^{-5} дан $0,2-0,3$ М соҳасида ўлчашга имкон беради. Бу эса Дебай-Хюккелнинг кучли электролит эритмалар назариясига биноан суялтирилган ва мўтадил концентрацияли эритмаларга мос келади.

Хисоблар (XVI.7) тенгламага асосланган. Бу тенгламага c^* концентрацияли каватнинг ўрганилаётган электролит эритмасида ва диффузия коэффициенти маълум бўлган эталон эритмада $a = x_2 - x_1$ маълум масофани босиб ўтиш вақти кўйилади.

Диффузион ячейка (XVI.2-расм) найчадан иборат бўлиб, унинг ўрта қисмида 1-шибер ҳаракатланиши мумкин. Шибер найчанинг кўндаланг юзасини беркитиш ёки очишга хизмат қилади, чунки шиберда диффузион канал диаметрига тенг бўлган тешикча бор. Шибернинг текис ҳаракатланишига ҳаракатсиз 4-гайкадаги 3-винтнинг айлантириш орқали эришилади. 4-гайканинг ўзи Уоррен моторининг вали билан уланган. Двигателини ўчириш электр схемасига уланган 2-контактлар шибер тешиги билан ячейканинг диффузион каналлини аник устма-уст тушишини амалга оширади. Шибер устида иккита параллел электродлар жойлаштирилган. Эритманинг x_1 ва x_2 кўндаланг юзаларида берилган вақт онларида электродлар электр ўтказувчанлик сигналларининг датчиги бўлиб хизмат қилади.

Ўзгарувчан ток кўприги қаршилиқни ўлчаш учун хизмат қилади (XVI.5-расмга қаранг), электрон-нурли найча индикатор-детектор вазифасини бажаради. Диффузион ячейкада текширилаётган эритмаларнинг ҳароратини термостатдан чиқариб, ячейкани ўраб турган иссиқлик алмашинувчи ташки каватдан ўтаётган суяқлик ёрдамида бир хил қилиб ушлаб турилади.

Термостатдаги суяқликнинг таркиби тажриба ҳароратлари талабларига жавоб беради (фреон, сув, сув билан глицерин ва бошқалар). Термостатнинг тузилиши ўлчашларни кенг ҳароратлар оралтигида олиб боришни таъминлайди. Ҳароратнинг турғунлиги контакт термометри — реле системаси билан таъминланади.

Ўлчашлар хатоликларини баҳолаш

Ишда олинаётган D қийматининг ишончлилиги систематик ва тасодифий хатоликлар билан аниқланади. Систематик (асбобий) хатоликларга қуйидагилар қиради:

I. Текшириш кўндаланг юзаларида эритма қаршилигини аниқлаётгандаги вақтнинг ўлчаш хатосидан келиб чиқадиган хатолик.

$c = f(t)$ ёки $1/R = f(t)$ боғланишининг максимал эгрисига мос келувчи вақт 1—3 соатни ташкил қилади. Вақт ± 1 с аниқликда секундомер орқали кузатилади. Шундай қилиб, $(1-5) \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ оралтигидаги диффузия коэффициентлари учун бу хатолик 0,02 % дан ошмайди.

II. Ҳароратни аник ўлчамаганлик туфайли ҳосил бўлган нисбий хато:

$$\delta_{\text{нисбий}} = (\partial D / \partial T) \cdot \Delta T / D.$$

Электролитларнинг сув эритмаларидаги D нинг ҳароратга боғлиқлигидан, $(\partial D / \partial T) / D$ 1°C га 2,5 % ни ташкил қилиши келиб чиқади. D ни ўлчашларда ячейканинг ҳароратини $\pm 0,01^\circ\text{C}$ аниқликда ушлаб турилади. Шундай қилиб, ҳароратнинг ўзгаришидан келиб чиқадиган хатолик $\sim 0,05$ % дан ошмайди.

III. Текшириш юзаларидаги эритманинг қаршилигини аник ўлчамаганлик туфайли ҳосил бўлган хато.

Ўлчанаётган қаршилиқнинг одатдаги қиймати $(1-10) \cdot 10^3$ Ом ни ташкил қилади. Суялтирилган эритма қаршилигини кўп марта ўлчашлардаги ўртача хато ± 5 Ом атрофида бўлади. Шундай қилиб, қаршилиқни ўлчаш хатоси 0,01 % дан ошмайди.

IV. Берилган концентрацияли эритмаларни тайёрлаш давомида келиб чиқадиган нисбий хато $\delta = (\partial D / \partial c) / \Delta c D$. $10^{-3}-10^{-1}$ М концентрациялар соҳасида ишлаётганда бу хато, одатда, 0,03 % ни ташкил қилади.

Шундай қилиб, фойдаланган усул билан диффузия коэффициентини аниқлашнинг асбобий хатолиги $\sim \pm 0,1$ % ни ташкил қилади. $1/R = f(t)$ функцияларни графика тушириш ва графикада эгилиш нуктасини аниқлашдаги хатоликлар,

шунингдек, эритманинг қаршилигини ўлчаётганда вақтни аниқ белгиланмаганлиги туфайли келиб чиқадиган тасодифий хатоликларни ҳисобга олганда диффузия коэффициентини D аниқлашдаги умумий хатолик $\pm 1\%$ дан ошмайди.

Ўлчашлар тартиби

1. 500 см^3 ни ўлчов қолбасида керакли микдорда тортилган (учинчи белгигача аниқликда) электролитни эритиб c_{02} концентрацияли эталон эритма (одага KCl ёки NaCl нинг сувли эритмаси) тайёрланади. Бу эритманинг ярмини 250 см^3 ли ўлчов қолбасига солинади ва унга $2,0\text{—}2,5\text{ см}^3$ сув қўйилади, концентрацияси $c_{01} < c_{02}$ бўлган эритма олинади.

2. Шибер чиқарилади ва диффузион ячейкани c_{02} концентрацияли эталон эритма билан белгигача тўлдирилади (белги текшириш электродлари устидаги ячейканинг юқори қисмида жойлашган).

3. Ячейкани $10\text{—}15$ мин давомида термостатда сақлаб, шибер беркитилади ва текшириш электродлари орасидаги қаршилиқларни $x_1\text{—}x_1$ кўндаланг юзада — пастки R_{02}^n ва $x_2\text{—}x_2$ кўндаланг юзада юқори R_{02}^o ўлчанади. Бу юзалардаги электродларнинг геометрик тузилиши турлича бўлганлиги сабабли, R_{02}^n ва R_{02}^o

қаршилиқларнинг фарқланишини ҳисобга олувчи тузатма коэффициентлар киритилади:

$$R_{02}^n/R_{02}^o = K.$$

4. Ячейканинг юқори қисмидан шибер ёпиқ турган ҳолда пипетка билан c_{02} концентрацияли эталон эритма йўқотилади. Ячейканинг юқори қисмини бидистиллат билан ва икки марта c_{01} концентрацияли эталон эритма билан ювилади. Бу эритма билан ячейканинг юқори қисмини белгигача тўлдирилади.

5. Термостатлангандан сўнг $x_1\text{—}x_1(R_{01}^n)$ ва $x_2\text{—}x_2(R_{01}^o)$ кўндаланг юзалардаги қаршилиқлар ўлчанади.

6. 10 мин давомида яна қўшимча термостатланади ва шибер очилади, бунда бир вақтнинг ўзида секундомер ёкилади.

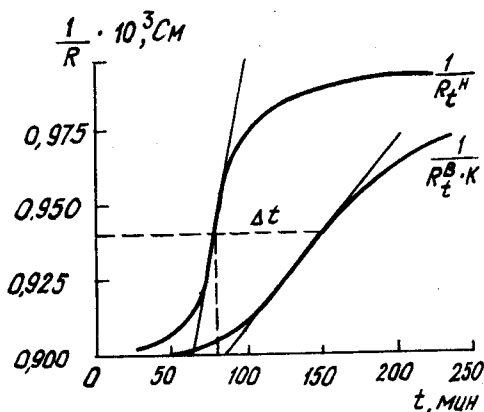
Сўнггра $1,5\text{—}2$ соат давомида ячейканинг пастки ва устки текшириш юзаларидаги эталон эритманинг қаршилиги вақт ўтиши давомида (R_t^n ва R_t^o) ўлчанади.

7. Тажрибада олинган натижалар асосида $1/R^n = f(t)$ ва $1/R^o = f(t)$ боғлиқликларнинг графиклари чизилади. Олинган эгриларда эгилиш нукталари аниқланади ва улардан $\Delta t = t^o - t^n$ фарқ топилади.

Тажриба эгриларининг кўриниши XVI. 3- расмда кўрсатилган. Концентрацияларнинг катта бўлмаган, лекин аниқ $\Delta c = c_{02} - c_{01}$ фаркида, $c = f(1/R)$ боғланиши етарли даражада аниқлик билан чизикли дейиш мумкин:

$$1/R_{02}^n = 1/KR_{02}^o \sim c_{02}; \quad 1/R_{01}^n = 1/KR_{01}^o \sim c_{01}; \quad 1/R_t^n = 1/KR_t^o \sim c_t$$

8. Ҳамма ўлчашларни худди шу тартибда берилган концентрациядаги текшириладиган эритма билан қайтарилади; натижада ушбу электролит эритмаси учун $\Delta t = t^o - t^n$ фарқ топилади.



XVI. 3- расм. Диффузион ячейканинг аниқ кўндаланг юзалари учун электролит эритмаси электр ўтказувчанлиги ўзгаришининг диффузия жараёнини кузатиш вақтига боғлиқлиги.

9. Текширилаётган электролит эритмасининг диффузия коэффициентини $D = D_{\text{эрт}} \Delta t / \Delta t_{\text{эрт}}$ тенглама бўйича ҳисобланади ва ўлчашлар ноаниқлиги баҳоланади. Эталон эритмаларнинг диффузия коэффициентлари *XVII иловада* берилган.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати °C

Концентрация c , M :

эталон эритманинг

текширилаётган эритманинг

Эталон эритманинг диффузия коэффициенти

$D_{\text{эрт}}$ $10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

1. Эталон эритма

$R_{01}^n =$; $R_{01}^{ю} =$;

$R_{02}^n =$; $R_{02}^{ю} =$;

$$R_{01}^n / R_{01}^{ю} = R_{02}^n / R_{02}^{ю} = K_{\text{эрт}}$$

$t, \text{с}$	$R_t^n, \text{Ом}$	$R_t^{ю}, \text{Ом}$	$1/R_t^n, \text{См}$	$1/K_{\text{эрт}} \cdot R_t^{ю}, \text{См}$

Эталон эритма учун $1/R_t^n$ га $1/K_{\text{эрт}} R_t^{ю}$ ларнинг t га боғлиқлик графиклари ва $\Delta t_{\text{эрт}}$ нинг қиймати.

2. Текширилаётган эритма

$R_{01}^n =$; $R_{01}^{ю} =$;

$R_{02}^n =$; $R_{02}^{ю} =$;

$$R_{01}^n / R_{01}^{ю} = R_{02}^n / R_{02}^{ю} = K$$

$t, \text{с}$	$R_t^n, \text{Ом}$	$R_t^{ю}, \text{Ом}$	$1/R_t^n, \text{См}$	$1/K_{\text{эрт}} \cdot R_t^{ю}, \text{См}$

Берилган концентрацияли эритма учун $1/R_t^n$ ва $1/K_{\text{эрт}} R_t^{ю}$ ларнинг t га боғлиқлик графиги ҳамда Δt нинг қиймати.

$$D = D_{\text{эрт}} \frac{\Delta t_{\text{эрт}}}{\Delta t} = \dots \pm \Delta \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

XVI. 3. ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ДИФФУЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Ташиш ҳодисалари назариясидан маълум бўлишича, j оқим уни келтириб чиқарган ҳаракатлантирувчи кучга тўғри пропорционал. Масса ташиб ўтилатганда $j = cv$ (c — моляр концентрация, v — ташишнинг чизикли тезлиги). Тезликни тезлик билан ҳаракатлантирувчи кучнинг нисбати $u = v/f$ га тенг бўлган мутлак ҳаракатчанлик u билан алмаштириб, $j = cuf$ ни оламиз. Диффузияни турли концентрацияли эритмаларни аралаштириш билан ўхшатиш мумкин. Бу жараён секин боради ва система тузилишининг ўзгариши кузатилади, унга Гиббс энергияси ўзгаришининг ҳаммаси сарф бўлади.

Бу ҳолда қайтмас жараёнларнинг термодинамик назариясида кўрсатилганидек, $f = -d\mu/dx$ бўлади. Кимевий потенциалнинг μ градиентини аниклаб бўлмайди, аммо уни концентрация градиенти билан боғлаш мумкин: $j = -cu(d\mu/dc)/(dc/dx)$. Фик қонунига биноан диффузия оқими $j = -D(dc/dx)$. Охириг икки тенгламани солиштириб $D = cu(d\mu/dc)$ эканлигини кўрамиз. Ҳосила $d\mu/dc = (RT/c)(1 + d\ln y/d\ln c)$ га тенг, бу ерда y — диффузияланаётган модданинг активлик коэффиценти. Демак:

$$D = uRT(1 + d\ln y/d\ln c)$$

Умумий кўринишдаги $j = -\alpha(d\mu/dx)$ масса оқимини $j = cuf = -cu(d\mu/dx)$ билан солиштириб, $\alpha = cu$ эканлигини кўрамиз (193-бетга қаранг).

Электрוליитнинг диффузияси бўлганда $D = uRT(1 + d\ln y_{\pm}/d\ln c)$ (40-бетга қаранг). $c \rightarrow 0$ бўлган тақдирда $d\ln y_{\pm}/d\ln c \rightarrow 0$. Унда $D_{c \rightarrow 0} = D^0 = u^0 RT$. 1 моль ионнинг электр майдонидаги ҳаракатчанлиги $u^0 = \lambda_i^0/zF$, мутлак ҳаракатчанлиги эса $u^0 = u^0_+/F = \lambda_i^0/zF^2$, бу ерда λ_i^0 — чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлик.

Нернст назариясига биноан, электрוליитнинг абсолют ҳаракатчанлиги

$$u^0 = \frac{1}{F^2} \frac{(z_+ + z_-)}{z_+ z_-} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}$$

ва унда:

$$D^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{(z_+ + z_-)}{z_+ z_-} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (\text{XVI.9})$$

1—1 валентли электрוליит учун

$$D^0 = 2 \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (\text{XVI.10})$$

ёки $D^0 = 2 \frac{RT}{F^2} \Lambda^0 t_+^0 t_-^0$, бу ерда t_i^0 — чексиз суюлтирилгандаги ташиш сони ва

$$\Lambda = \lambda_+^0 + \lambda_-^0.$$

Чегара концентрацияларда

$$D_c = D^0 \left(1 + \frac{d\ln y_{\pm}}{d\ln c} \right) \quad (\text{XVI.11})$$

Диффузия коэффицентилари активликлар орқали ифодаланади, лекин оқим концентрациялар градиенти билан белгиланади.

Активлик коэффициентини тўғри ифодалашнинг уч ва кўп компонентли системалар учун аҳамияти бор, чунки уларда ўзаро диффузия коэффициентини икки компонентли системалардаги каби, биргина эмас, балки бир нечадир.

Айрим электролитлар ташиш сонларининг қийматлари кичик концентрациялар соҳасида концентрацияга кучсиз боғланган (XVIII *илова*га қаранг). Концентрацияларнинг $c \approx 0,1$ М гача бўлган соҳасида (XVI.11) тенглама қўлланилганида $y_{\pm}$ ва $\gamma_{\pm}$ активлик коэффициентлари $f_{\pm}$ коэффициентларидан 0,5 % дан ҳамда $c = 0,2$ М бўлганда 2 % дан кўп фарк қилмайди, бу эса $\gamma_{\pm}(m)$ қийматларининг жадвалидан фойдаланиш имкониятини яратади (VII *илова*).

Дебай-Хюккель назариясига биноан концентрацияларнинг $c = 10^{-3}$ М гача бўлган соҳасида $\lg f_{\pm} = -A\sqrt{c}$, концентрация 0,3 М гача бўлганда $\lg f_{\pm} = A\sqrt{c}/(1 + aB\sqrt{c})$, яъни $d\lg y_{\pm}/d\lg c = -A\sqrt{c}/2$ ва $d\lg \gamma_{\pm}/d\lg c = -A\sqrt{c}/$

$2(1 + aB\sqrt{c})^2$. А ва В ларнинг қийматлари XIX *илова*да келтирилган. Биргаликда диффузияланганда кинетик бирликни ҳосил қилувчи ионларнинг яқинлашиш параметрини а катталиги кўрсатади. Ўртача концентрацияга эга бўлган эритмаларнинг диффузия коэффициентини ифодасига $d\ln y_{\pm}/d\ln c$ ифодани қўйиб, а нинг қийматини аниқлаш мумкин. Кўп ҳолларда $aB = 1$ деб ҳисобланади. Келтирилган ҳисоб феноменологик D коэффициентини боғланмаган катталикларни ўлчаш орқали ҳисоблаш намунасини.

XVI. 4. МАШҚЛАР

- (XVI.1) ва (XVI.4) тенгламаларни келтириб чиқаринг.
- Ўзгарувчиларни ажратиш усуллари ва Лапласнинг ўзгартириш усулидан (XVI.4) тенглама ечимини олинг. $D = \text{const}$ бўлганда ва қуйидаги бошланғич ва чегара шартларида $c(x, t)$ ифодани олинг: $t = 0$ да $c = 0$, $x > 0$; $x = 0$ да $c = c_0$.
- Олдинги топшириқда олинган ечимдан фойдаланиб, D нинг турли доимий қийматларида $c(x, t)/c_0$ нинг x бўйича функция графигини тузинг.
- Озод диффузия шароитида $x/(2\sqrt{Dt}) = \text{const}$ ифода тўғри эканлигини кўрсатинг.
- Қуйидаги кўринишдаги чегара шартларида (чегараланган диффузия) (XVI.4) тенгламани ечинг: $x = 0$ ва $x = a$ да $\partial c/\partial x = 0$ (a—ячейкадаги диффузион каналнинг узунлиги).
- Диффузия ячейкадаги a каналнинг шартларига жавоб берувчи узунлигини ҳисобланг.
- Смолуховский-Эйнштейннинг тенгламаси (XVI.1) бўйича сув молекулаларининг ўртача квадратик силжишини ҳисобланг, сувнинг ўз-ўзига диффузия коэффициентини $D^* = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.
- Смолуховский — Эйнштейн тенгламасини текшириш мақсадида броун ҳаракатини кузатиш вақти исталганча кам бўлиши мумкин эмаслигини кўрсатинг.
- Ўзаро диффузия ва ўз-ўзига диффузия коэффициентлари орасидаги физик фарқни тушунтиринг. t вақтда броун заррачасининг ўрта квадратик силжиши $6Dt$ га тенглигини кўрсатинг.
- Қуйида электролитларнинг сувдаги эритмаларини 25°C да чексиз сулутирилгандаги диффузия коэффициентларини аниқланг: LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂. Эквивалент электр ўтказувчанликларнинг чегара қийматларини маълумотномадан олинг [4].
- Бир неча 1—1 валентли электролитларнинг $c = 0,3$ М гача бўлган бир неча концентрациялари учун Дебай — Хюккель назарияси бўйича D_c қийматларини ҳисобланг.
- $\lambda_i^0(T)$ нинг қийматлари [4] бўйича $D^0(T)$ нинг ҳароратга боғлиқлигини топинг.
- Турли c концентрацияларда диффузиянинг активланиш энергиясини E_D аниқланг. $E_D(c)$ боғланишининг графигини чизинг. Уни полиномли эмпирик тенглама орқали ифодаланг.
- Турли концентрацияли 1—1 валентли электролит эритмаларида ионлараро ўртача масофани a параметри билан солиштиринг.

15. Бир хил концентрацияда D ни 10 марта ўлчаш асосида ўлчашларнинг тасодифий хатосини 95 % ишончлиликл билан ҳисобланг.

16. Тажрибада аниқланган интеграл коэффицентлар $D_{\text{инт}}$ [1] бўйича дифференциал диффузия коэффицентларини ҳисоблаш усулини кўрсатиб беринг.

ТАВСИЯ ҚИЛИНАДИГАН АДАБИЁТЛАР

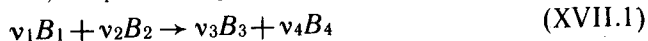
1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., ИЛ. 1963.
2. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М., Мир, 1976.
3. Порай-Кошиц А. Б., Сазонов А. М., Шмуйлович Г. А. Исследование диффузии в жидкости оптическим методом. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
4. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Л., Химия, 1974.

КИНЕТИКА

XVII боб. КИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР КИНЕТИКАСИ

XVII.1. КИМЁВИЙ КИНЕТИКАНИНГ МАЗМУНИ ВА МАҚСАДИ

Кимёвий кинетика — кимёвий жараёнларнинг тезлиги ва уларнинг йўналишидаги қонуниятларни ўргатадиган таълимотдир. Кимёвий жараён — реакцияга киришаётган моддаларнинг реакция соҳасига ўтиши, хусусан реакция ва ташки муҳитга реакция маҳсулотларини чиқариб юбориш босқичларидан иборат. Ёпиқ системада (25- бет) борадиган реакцияни кўрайлик:



Бу ерда B_i — реагентлар; v_i — стехиометрик сонлар. M_i — реагентларнинг моляр массалари; m_i — реакцияда қатнашаётган массалар; t — вақт онлари. Айтайлик, t онда бошланғич моддалардан бирортасининг массаси $m_i - m_\alpha$ га ўзгаради (t ондаги охириги массада $t=0$ даги бошланғич массасини айириб ташлаймиз). Ёпиқ системада массанинг сакланиш талабига мувофиқ, бу ўзгаришни реагентнинг стехиометрик микдори t ни бу микдорнинг қандайдир қисмига ξ_i кўпайтирилганига тенглаб олса бўлади. ξ_i катталиклари Жуге ва де Донде деган олимлар (1917—1920 йилларда) *реакцион ўзгарувчи* деб аташди. Кейинчалик ξ ни *реакциянинг бориши чуқурлиги* ёки *ўзгариш чуқурлиги* деб атала бошланди. Шундай қилиб, ҳар бир реагент учун

$$m_i - m_\alpha = v_i M_i \xi_i \quad (\text{XVII.2})$$

ёки

$$(m_i - m_\alpha) / M_i = n_i - n_\alpha = v_i \xi_i$$

ёки

$$n_i = n_\alpha + v_i \xi_i \quad (\text{XVII.3})$$

бу ерда n_i ва n_α — реакция системда t онда ва реакциянинг

бошланишида ($t=0$) реакцияга кираётган моддаларнинг *моль* лар сони.

(XVII.3) ифодани дифференциаллагандан кейин

$$dn_i/v_i = d\xi_i \quad (\text{XVII.4})$$

ни оламир. Бу ерда $d\xi_i$ t онга тегишлидир.

Хар қандай онда ҳамма реагентларнинг ўзгариш чуқурлиги бир хил бўлгани учун $dn_1/v_1 = dn_2/v_2 = dn_3/v_3 = dn_4/v_4 = d\xi$. Бундан кўринадики, ўзгаришнинг боришини хар қандай бошланғич ва охириги модда оркали кузатиш мумкин. Энг кўп ўзгариш чуқурлиги $\xi_{\text{макс}}=1$ бўлиб, хар қандай бошланғич модданинг тўла сарфланишига тўғри келади. (XVII.3) тенгламага асосан: $v_i \xi_{\text{макс}} = -n_i$ ёки $v_i = -n_{\alpha}$.

(XVII.1) тенгламани исталган β кўпайтувчига кўпайтирсак: $\beta(v_1 B_1 + v_2 B_2 \rightarrow v_3 B_3 + v_4 B_4)$ ни оламир. Кўпайтувчи β ни киритиши стехиометрик нисбатни ўзгартирмайди, аммо хар қандай ўзгариш чуқурлигида реагентлар *массаларининг* ўзгаришини аниқлайди. Масалан, аммиакнинг синтез реакциясида $\xi_{\text{макс}}=1$ бўлганда $\beta=1$ бўлса икки, $\beta=-\frac{1}{2}$ да 1 моль аммиакнинг

хосил бўлишига тўғри келади. Аниқсизликка йўл қўймаслик учун (айниқса, гетероген реакциялар бўлган ҳолда, 301-бетга

қаранг) *ўзгариш даражаси* $\alpha = \xi/\xi_{\text{макс}}$ дан фойдаланилади. $\xi_{\text{макс}}=1$ бўлганда $\alpha = (n_i - n_{\alpha})/(-n_0)$. Унг томондаги сурат ва махражни β га кўпайтирилса ҳам α нинг миқдорига таъсир этмайди.

Бошланғич моддалар системада ҳамма вақт ҳам стехиометрик миқдорда бўлмайдилар. Улардан энг кам миқдорда олингани ўзгариш чуқурлигини чегаралайди. Бу моддани, лимитловчи (массага нисбатан) дейилади. Худди (XVII.3) тенгламага ўхшаш бўлган ифодани ёзамиз:

$$n_{\text{лим}} = n_{0, \text{лим}} + v_{\text{лим}} \xi_{\text{лим}} \quad (\text{XVII.5})$$

($v_{\text{лим}}$ ни лимитловчи реагентнинг стехиометрик коэффициентидеб қаралади).

Реакция тамом бўлгандан кейин $n_{\text{лим}}=0$, яъни чегаравий ўзгариш чуқурлиги $n_{0, \text{лим}} = v_{\text{лим}} \xi_{\text{лим}}$ га тенг ва ўзгариш даражаси

$$\alpha = (n_{\text{лим}} - n_{0, \text{лим}})/(-n_{\text{лим}}) \quad (\text{XVII.6})$$

га тўғри келади.

Одатда мувозанат бошланғич моддалар тўлиқ сарфланмасидан бошланади. Мувозанат ҳолатигача бўлган ўзгариш чуқурлигини $\xi_{\text{мув}}$ деб белгилаймиз. $\xi_{\text{мув}} = \xi_{\text{макс}}$ (ёки $= \xi_{\text{лим}}$) бўлгандаги қайтмас ва $\xi_{\text{мув}} < \xi_{\text{макс}}$ (ёки $\xi_{\text{лим}}$) бўлгандаги қайтар реакциялар фарқланади. Термодинамик ва кимёвий қайтарликни алмаштириб юбормаслик учун, биринчи ва иккинчи ҳолатлар учун *бир томонлама* ва *икки томонлама* реакция деган атамалар қўлланилади. Икки томон-

ли реакцияларда ўзгариш чуқурлиги $\xi = \xi_{\text{мув}}$ бўлганда мувозанатга эришилади. У ҳолда ўзгариш даражаси α ўрнига *реакциянинг тамом бўлиш даражаси* $\eta = \xi_i / \xi_{\text{мув}}$ деган тушунчани киргизиш қулайдир. Бу тенглама ξ_i вақтга боғлиқ ўзгарувчи бўлиб қолади.

(XVII.5) ва (XVII.6) лар умумлашган тенгламалардир: уларни системанинг бир неча фазаларида бир вақтда борадиган реакциялар учун қўллаш мумкин. Агар бир вақтда r реакция борса, у ҳолда *ҳар бир* r реакция учун $n_i = n_{oi} + \sum_r v_{ir} \xi_r$ ($i = 1, 2, \dots$) бўлади. Агар реагентлар бир канча фазада бўлса ёки янги фазалар ҳосил бўлса, у ҳолда *ҳар қайси* фазадаги реакция учун r стехиометрик тенглама ёзилади. Маълумки, янги фазаларнинг ҳосил бўлишида (ромбик олтингургуртнинг моноклинга ўтиши ёки суюқликни газга айланиши) моддаларнинг массаси ўзгармайди, у ҳолда фазалардаги реакцияларнинг йиғиндисидagi аъзолар сони фазалар ўзгариш сонига камайдир. Ҳар бир j фаза учун, $n_j^i = n_{oi}^i + \sum_r v_{ir}^j \xi_r^i$ ни оламир.

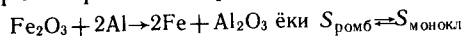
Куйида ўрганиладиган реакциялар доимий ҳажмда ёки доимий сиртда олиб борилади; шунинг учун реакциянинг *солиштирма тезликларидан* фойдаланамиз:

$v = dn_i / V dt = v_i d\xi / V dt$ ёки $v = d\alpha / V dt$ ва $v = d\xi / S dt$ ёки $v = d\alpha / S dt$, бу ерда V — ҳажм ва S — реакциянинг сирти [(XVII.4) тенгламага қаранг].

Энди реакциянинг солиштирма тезлиги тушунчасини таърифлаш бўлади: *реакциянинг солиштирма тезлиги ўзгариш чуқурлигининг ўзгаришини амалга ошириш учун керак бўлган вақтга нисбатидан иборат бўлиб, реакция системасидаги бундай ўзгариш ўзгармас ҳажмда ёки сиртда содир бўлиши керак.*

Бундай таъриф босим, ҳарорат ва таркиб бир хил бўлган реакция соҳасига тегишлидир. Иссиқлик эффектлари натижасида реакция соҳасида ҳароратнинг локал (айрим жойларда) ўзгаришлари пайдо бўлади. Тез аралаштириб турганлик натижасида реакция соҳасидаги ҳарорат реакция системасида жойлашган термостат ҳароратига ҳама вақт тенг, деб олинади. Гомоген реакцияларда реакция соҳаси уч ўлчамли, гетероген реакцияларда эса икки ўлчамлидир. Ҳар бир реакция системасида $\xi(t)$ ёки $\alpha(t)$ кўринишидаги *биргина* боғланиш борлиги исботланган. Бу боғланишни аниқлаш ёки ўйлаган боғланишни текшириш учун реакция давомида у ёки бу реагентни аналитик аниқлашнинг мумкинлиги имкониятидан ёки қулайлигидан келиб чиқилади.

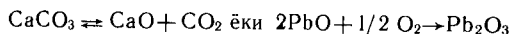
Гомоген реакцияларда $v = v_i d\xi / V dt = dn_i / V dt = dc_i / dt$ тенгламага биноан газдаги ёки эритмадаги солиштирма тезликни ҳар қандай реагент концентрациясининг вақт бўйича ҳосиласи кўринишида ифодалаш мақсадга мувофиқдир. Каттик моддалар орасидаги гетероген реакцияларда, масалан



реагентларнинг концентрациялари уларнинг массасига боғлиқ

бўлмайди ва уни реакция тезлигини ўзгариш даражаси бўйича аниқлаш лозим.

Гетероген реакцияларда бошланғич ва охириги моддалар ҳар хил агрегат ҳолатларда бўлиши мумкин, масалан:



Бундай ҳолатларда реакция ёпик ёки очик системада боришига боғлиқ равишда реакциянинг тезлиги газ босимининг ўзгариши ёки каттик моддаларнинг ўзгариш даражаси бўйича аниқланади. Жумладан, эриш тезлигини эритма концентрациясининг ўзгариши бўйича ёки эриётган модда массасининг камайиши бўйича ўлчаш мумкин.

Талаб қилинган боғлиқликнинг очик кўринишини излашга қандайдир расмий (формал) ёки феноменологик (феномен — ҳодиса) масала деб қараш лозим. Бундай масалаларни ечиш технологияда жуда катта аҳамиятга эга бўлиб, вақт ўтиши билан реакция системдаги талаб қилинган ўзгариш даражасини аввалдан айтиб бериш мумкин.

XVII.2. ЭЛЕМЕНТАР РЕАКЦИЯЛАР

Газларнинг кинетик назариясидан маълумки, иссиқлик ҳаракатида бўлган учдан ортик заррачанинг бир вақтда тўқнашиш эҳтимоллиги йўқ. Иккита заррачани тўқнашиш эҳтимоллиги кўп. Агар бунинг натижасида бошланғич заррача охириги заррачага айланса, у ҳолда бундай айланишни элементар реакция ёки элементар акт дейилади. Элементар актлар одатда атомлар ўртасида, атомлар билан ёки молекулалар билан радикаллар, газсимон ионлар, каттик юзадаги газсимон ёки суюқ заррачаларнинг адсорбция реакцияларида бўлади, аммо бошқа ҳолатларда ҳам бўлиши мумкин.

Элементар реакцияда катнашаётган заррачаларнинг сони фақат бутун бўлиши мумкин ва учтадан ошмаслиги керак. Бу сон реакциянинг молекулярлигини тавсифлайди. Элементар актдан олдин заррачалар ўзаро таъсир соҳасига кўчади. Бу соҳада заррачаларнинг марказлари орасидаги σ масофани ўзаро тўқнашиш (тутиш) масофаси дейилади. Заррачаларнинг кўчиши иссиқлик ҳаракати таъсирида ёки мажбурий силжитиш орқали боради. Тутиш масофаси заррача диаметрининг ярим йиғиндисидан $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ кўпроқдир. У заррачалар ўртасидаги ўзаро таъсир потенциал энергияси E_p билан заррача кинетик энергияси E_k ўртасидаги муносабат билан аниқланади. Тутиш $E_p \geq E_k$ бўлганда бўлиши мумкин. Масалан, бир хил зарядли турли ионлар жуфти учун $e^2/4\pi\epsilon_0\sigma \geq 2kT$ бўлиши керак, бундан 298°K ва муҳитнинг (нисбий) диэлектрик сингдирувчанлиги $\epsilon = 1$ бўлганда

$$\sigma = (1,6 \cdot 10^{-19})^2 / 4 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 1 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 2 = 28 \text{ нм}$$

σ_{12} эса $\approx 0,3 - 0,4$ нм га тенгдир.

Юқори ҳароратда тутиш соҳаси кичик ва унга заррачаларнинг тутиши эҳтимоллиги жуда кам бўлади. Аксинча жуда паст ҳароратларда реакция системанинг деярли ҳаммаси тутиш соҳасига айланади. Тутиш масофасида заррачаларнинг учрашиши зарур, аммо етарли даражада эмас. Реакциянинг бориш ёки бормаслик шароитини квант назарияси кўрсатиб беради.

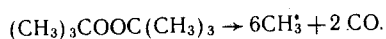
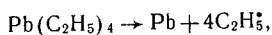
XVII.3. КИМӨВИЙ КИНЕТИКА ПРИНЦИПЛАРИ

Кимёвий реакциянинг асосий принциплари (постулатлари) қуйидагилардир:

— микроскопик қайтарлик принципи ёки, бошқача айтганда, муфассал (деталь) мувозанат принципи;

— квазистационар концентрациялар принципи.

Биринчи принцип: мувозанатда тўғри ($\rightarrow$) ва тескари ($\leftarrow$) ўзгаришларнинг тезликлари тенгдир. Бу принцип тўғри ва тескари йўналишда молекулярлиги учдан ортик бўлган элементар актларнинг бўлиш эҳтимоллиги йўқ эканлигини кўрсатади, масалан, тетраэтил кўрғошиннинг ёки дибутилпероксиднинг парчаланиш реакцияларида:



Кўрсатилган реакция системаларда микроскопик қайтарлик принципи бўлиши мумкин эмас, чунки бунда қайтар реакциянинг молекулярлиги беш ва саккизга тенг. Аммо бунда реакциялар ҳақиқатдан ҳам кетганлиги сабабли улар қатор кетма-кет элементар актлардан ўтади деб тахмин қилса бўлади.

Иккинчи принцип: реакция системанинг исталган ҳар қандай кичик ҳажмидаги стационар жараён барча термодинамика параметрларининг вақтга боғлиқ бўлмаслиги билан тавсифланади. Стационар жараёнлар *очиқ* системаларда бўлиши мумкин, масалан, реагентларни катализатор сиртига келтириш тезлиги, реакция тезлиги ва реакция маҳсулотларини узоқлаштириш тезлиги ўзаро тенг бўлгандаги катализатор сирти бўйлаб реагентлар оқими ўтаётган система

Епик системаларда стационар жараёнларнинг бориши мумкин эмас; аммо квазистационар жараёнларни амалга ошириш мумкин. Реакция ҳар бири ўз тезлигига эга бўлган қатор элементар актлардан кетма-кет ўтаяпти, деб ҳисоблайлик. Шунга қарамаздан, бошланғич моддаларнинг охириги моддаларга ўтишидаги реакциянинг умумий тезлиги биттадир. Бундай бўлишига сабаб, реакция бошлангандан кейин қисқа вақт ўтганда энг секин бораётган элементар реакциянинг тезлиги билан белгиланувчи оралик реагентларнинг (*интермедиатларнинг*) пайдо бўлиш ва сарфланиш тезликлари тенглашиб қолади. Бу тезлик хоҳлаган интермедиатларнинг ҳосил бўлиш тезликларидан жуда кичик ва уларнинг концентрациялари ҳар бир элементар актда шунчалик

секин ўзгарадики, бунда у мувозанатга якин бўлади. Бунда реакциянинг тезлиги ҳар бир берилган онда системанинг *ҳолати билан* тўлиқ белгиланади ва *унинг аввалги ҳолатларига боғлиқ бўлмайди* деб, айтса бўлади.

Бундай шароитларда бутун жараён унинг тезлигини энг секин боровчи элементар акт билан лимитланадиган *квазистационар* жараён бўлиб қолади. Энг секин боровчи элементар акт шу актнинг табиатига мос ҳолда амалга ошади, бошқа ҳамма элементар актлар эса мажбурий квазистационар тезликлар билан боради. Стационарликнинг ўрнатилиши учун талаб қилинадиган вақтни *индукция даври* дейилади. У шунчалик қисқа бўладики, реакция системанинг ўзгаришларини сезиб бўлмайди. Стационар ҳолатлар (ёки стационар концентрациялар) принципи кинетик дифференциал тенгламаларни алгебраик тенгламалар билан ўзгартиришга имкон беради.

Кўп ҳолларда кимёвий жараёндаги ҳамма элементар актларнинг кетма-кетлиги ҳақида ишонарли маълумотлар бўлмайди, шунинг учун *жараён босқичлари* ҳақида гапирилади, бунда биргаликда олинган бир неча элементар актларни босқич деб тушунилади. Кимёвий жараённинг натижаси реагентларнинг ташилишидан ташқари бевосита реакциянинг ўзи билан ҳам аниқлангани сабабли, ташиш босқичи ва реакция босқичи тушунчалари ишлатилади. Босқич атамаси қўлланилаётганда нимани тушуниш кераклигига эътибор билан қараш лозим.

Кўп босқичли реакцияларда молекулярлик тушунчаси маънога эга эмас.

Гетероген жараёнларда квазистационарлик ёки ташиш тезлиги билан, ёки реакция тезлиги билан ёки иккаласи билан аниқланади. Гомоген жараёнларда, яхши аралаштириб турилганда, квазистационарлик фақатгина реакция тезлиги билан аниқланади.

XVII.4. МУВОЗАНАТ КОНСТАНТАСИ ВА РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИ КОНСТАНТАЛАРИ ОРАСИДАГИ МУНОСАБАТ

Айтилганларга биноан, гомоген элементар реакциянинг солиштирма тезлигини $v = dc/dt$ кўринишида ифодалаш лозим (тўғри реакцияда $dc < 0$ эканлигини таъкидлаб ўтамиз). Гомоген ва кўп гетероген системаларда бир томонлама элементар реакцияларнинг тезлигини

$$v = k[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} \quad (\text{XVII.7})$$

кўринишидаги тенгламалар билан ифодаланади (k — реакция тезлиги константаси).

$2B_1 + B_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B_3$ элементар реакцияни кўриб чиқамиз. Микроскопик қайтарлик принципига биноан мувозанат ҳолатида $\vec{v} = -\vec{v}$ бўлади. Бунга тўғри ва тесқари реакцияларнинг (XVII.7) тенг-

ламасидаги ифодаларини қўйиб, $k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_2[B_3]^{n_3}$ ни ола-
миз; бундан $k_1/k_2 = [B_3]^{n_3}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2}$.

Шу реакциянинг термодинамик мувозанат константаси $K_{\text{мув}} = [B_3]^{n_3}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2}$ ёки $K_{\text{мув}} = [B_3]/[B_1]^2[B_2]$. Соддалаштириш учун активликларни концентрацияларга тенг деб оламиз.

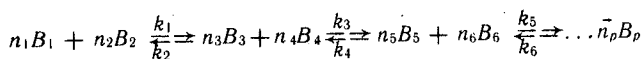
Кинетик ва термодинамик усуллар билан ифодаланган мувозанат константалари бир хил бўлиши учун $n_1=2$, $n_2=n_3=1$ деб қабул қилиш керак. Бундан, элементар кимёвий реакциянинг мувозанат константаси, реагентларнинг даражасида стехиометрик коэффициентлар бўлган концентрациялар орқали ифодаланиши келиб чиқади. Элементар реакциянинг мувозанат константаси тўғри ва тескари реакциялар тезлик константаларининг нисбатига тенг:

$$K_{\text{мув}} = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} \quad (\text{XVII.8})$$

(XVII.8) муносабат мураккаб реакциялар ҳолида ҳам тўғрили-
гини кўрамиз. Мувозанат константаси

$$K_{\text{мув}} = [B_p]^{v_p}/[B_1]^{v_1}[B_2]^{v_2} \quad (\text{XVII.9})$$

га тенг бўлган $v_1B_1 + v_2B_2 \rightleftharpoons v_pB_p$ реакция қуйидаги кетма-кет элементар актлардан ўтади дейлик:



Мувозанат ҳолатида $k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_2[B_3]^{n_3}[B_4]^{n_4}$;

$$k_3[B_3]^{n_3}[B_4]^{n_4} = k_4[B_5]^{n_5}[B_6]^{n_6}; k_5[B_5]^{n_5}[B_6]^{n_6} = k_6[B_p]^{n_p}.$$

Бу системада бир хил реагентлар орасида тўғри ва тескари реакцияларнинг тезликлари ҳам жуфт-жуфт ҳолда ўзаро тенгдир. Уларни, ёзилган тенгликлардан йиғинди олинаётганда йўқотиб, қуйидагини топамиз:

$$k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_6[B_p]^{n_p}$$

ва

$$K_{\text{мув}} = [B_p]^{n_p}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_1/k_6 = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} \quad (\text{XVII.10})$$

Мувозанат константаларининг (XVII.10) ва (XVII.9) кўри-
нишдаги ёзилишлари битта суммар реакциянинг ўзига тегишли бўлиб, улар стехиометрик коэффициентлар v_i ва реагентларнинг мольлар сони n_i орқали ифодалангандир. Юқорида айтилгандек,

ўзгариш даражаси иккала ҳолда ҳам бир хилдир. Демак, k_1/k_6 нисбат (XVII.10) мувозанат учун ҳам, (XVII.9) мувозанат учун ҳам тўғридир. (XVII.10) тенгламани интермедиатларнинг концентрациялари реагентларнинг концентрацияларига нисбатан кичик бўлган ва стационар ҳолат тез ўрнатиладиган шароитларда қўллаш мумкинлиги кўрсатилган. Занжир реакциялар бу таълабларга бўйсунмайди.

(XVII.10) тенглама бўйича тескари реакциянинг тезлигини аниқлаш мувозанат константасини билишни талаб қилади. Масалан, А модданинг В га айланиш элементар реакцияси икки йўл билан бориши мумкин:



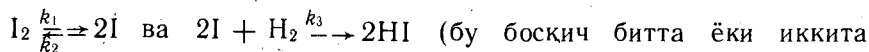
(a) ва (b) тўғри реакцияларнинг тезликлари ва тезлик константалари бир хилдир: $\bar{v}/k[A]^2$. Лекин тескари реакцияларнинг тегишли тезликлари турличадир:

$\bar{v}_a = \bar{k}_a[B]^2$ ва $\bar{v}_b = \bar{k}_b[AB][B]$. Мувоzanат константасини термодинамик ҳисоблаш натижаси реакциянинг у ёки бу йўл билан боради деб қилган фаразимишга боғлиқ эмас. $K_{\text{муv}}$ нинг ҳақиқий қийматини фақат *бевосита* ўлчашлар орқали аниқлаш мумкин.

(XVII.8) тенгламага биноан $\bar{k}/\bar{k}_{\text{муv}}$ нисбат 1 га тенг. Бу нисбатнинг бажарилмаслиги реакциянинг бориши ҳақидаги фикримизнинг нотўғри эканлигини кўрсатади.

Қўп вақт давомида газсимон йод билан водороднинг ўзаро таъсирида борувчи реакцияни элементар реакция деб ҳисоблаб,

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ тенглама билан ифодаланган. Бу реакциянинг тезлиги $v = k[H_2][I_2]$ тенглама билан ифодаланган. Аммо 556—781 K оралигида кўрсатилган нисбатнинг 1,2 дан 0,9 гача камайиши 1967 йили қайд қилинган. Бундан реакциянинг босқич билан бориши ҳақида хулоса қилинган. Бевосита фотохимёвий ўлчашлар асосида реакциянинг қуйидаги босқичлари ўрнатишган:



Бундан биринчиси мувозанат константаси $K'_{\text{муv}} = [I]^2/[I_2]$ га тенг бўлган йоднинг диссоциланиш тенгламасидир. Иккинчи элементар босқичнинг тезлиги $v = k_3[I]^2 [H_2]$. Аммо мувозанат тенгламасидан

$$[I]^2 = K'_{\text{муv}} [I_2] \quad \text{эканлиги келиб чиқади, демак:} \quad v = k_3 K'_{\text{муv}} [H_2] [I_2] = k [H_2] [I_2].$$

Шундай қилиб, икки босқичдан иборат бўлишига қарамасдан, HI нинг ҳосил бўлиш реакцияси аввал ўйлагандек бир босқичли деб ифодаланса бўлади, бунда умумий тезлик константаси йоднинг

диссоциланиш мувозанат константаси билан реакциянинг иккинчи босқичи тезлик константасининг кўпайтмасига тенг. Аммо реал жараёнда реакция бир босқичда бормайди.

Айтилганлардан шу келиб чиқадики, $c(t)$ функциясини топиш элементар реакцияларнинг кетма-кетлигини ўрганишни талаб қилади. Бу кетма-кетликни реакциянинг механизми деб аталади. Агар у номаълум бўлса, гомоген ва айрим гетероген реакцияларнинг тезликларини

$$v = kc_A^m \cdot c_B^n \dots \quad (\text{XVII.7a})$$

кўринишда ифодалаш мумкин, бу ерда реакцияда ўлчанаётган концентрацияларнинг даража кўрсаткичлари эмпирик бўлади ва реакция механизмини ифода этмайди.

Бу кўрсаткичларни *реакцияларнинг тартиблари* дейилади. Улар бутун ва каср сон ҳамда нолга тенг бўлиши мумкин. Мураккаб реакцияларда улар одатда стехиометрик коэффициентларга тенг эмас, лекин ифодаланган реакцияда H нинг ҳосил бўлиши, ушбу хусусий ҳолда тасодифан тенг. k пропорционаллик коэффициентини *тезлик константаси* дейилади (ушбу ҳолда бу $V = \text{const}$ бўлгандаги солиштира константадир). *Тезлик константаси концентрациялар бирга тенг бўлгандаги реакциянинг тезлигига тенг.* Тўғри реакцияда $v = -dc/dt$. Шундай қилиб

$$-dc/dt = kc_A^m c_B^n \dots \quad (\text{XVII.11})$$

дифференциал тенгламани оламир, уни қўллаш XVII.1 қисмда қўйилган масалаларни ечишга имкон беради.

K , m , n ... константаларни *кинетик параметрлар* деб аталади. (XVII.11) тенглама гомоген реакцияларда таъсирлашаётган концентрацияларни ҳажмий тавсифлайди. Ушбу тенгламанинг ўзи гетероген реакцияларда таъсирлашаётган сиртларни аниқлайди, чунки таъсирлашаётган заррачаларнинг сони сиртдаги шу заррачалар бориб тушадиган бўш жойларнинг сонига боғлиқ бўлади. Таъсирлашаётган бўш жойларнинг сонини адсорбцион мувозанатнинг ифодалари ёрдамида реагентларнинг ҳажмий концентрацияларидан топиш керак (бунда адсорбция тезлиги лимитловчи эмас деб олинади). (XVII.5) бўлимда мураккаб реакция тезлиги ифодасининг олинishi кўрсатилади, унинг механизми етарли даражада аниқ ўрганилгандир.

XVII.5. СТАЦИОНАР ҲОЛАТЛАР УСУЛИНИНГ ҚўЛЛАНИШИ

Азот беш оксидининг



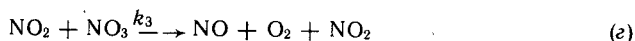
реакция бўйича парчаланишини кўриб чиқамиз.

Бу реакция элементар бўлиши, яъни бир боскичда бориши мумкин эмас, чунки микроскопик қайтарлик принципа биноан тескари реакциянинг молекулярлиги бешга тенг бўлиши керак. Худди шу сабабга кўра бир вақтнинг ўзида тўртта молекула ўзаро таъсирлашадиган $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 + 2\text{NO}_3$ элементар актнинг бўлиши мумкин ҳам эмас. Хатто газлардаги уч молекуляр реакциялар ҳам жуда кам бўлади (улардан бири: $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$).

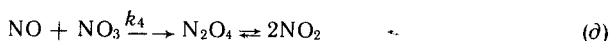
Элементар актларнинг кетма-кетлиги яхши асосланган ҳоллардагина учламчи тўқнашишларнинг бўлишига йўл қўйиш керак. Бу ҳолда қуйидаги кетма-кетлик асосланилади:



Мономолекуляр биринчи тартибли бўлган (б) ва (в) реакциялар икки тарафлама бўлиб, мувозанатга тезда эришилади. Кейин эса



реакция боради, у бир тарафлама боскич бўлиб, секин ўтади. Нихоят:



реакция боради.

(б) ва (в) реакцияларда NO_2 пайдо бўлади, (г) реакция эса NO ни ҳосил қилади, унинг ўзгариши тезлик билан 2NO_2 молекулаларининг ҳосил бўлишига олиб келади. Тўртта (б) — (д) реакцияларнинг йиғиндиси (а) реакциясини беради.

Шундай қилиб, (б) ва (в) актлардан кейинги актларда NO_2 ва NO_3 ларнинг камайиши (б) ва (в) мувозанатларнинг силжиши ҳисобига тўлдирилади. Кейинчалик (г) ва (д) бир тарафлама реакцияларда (г) реакциянинг секин бориши туфайли NO концентрациясининг камлиги, (б) ва (в) тез реакциялар ҳисобига узлуксиз тикланиб туради, бу реакциялар (г) бўйича NO ҳосил бўлишини таъминлайди. Шунинг учун система NO_3 ва NO лар бўйича квазистационар ҳолатда бўлади. Унда:

$$\begin{aligned} v_{\text{NO}_3} &= 2k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - 2k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] = \\ &= 2k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - (2k_2 + k_3)[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] = 0 \end{aligned}$$

Бундан квазистационар концентрация учун:

$$[\text{NO}_3] = \frac{2k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(2k_2 + k_3)[\text{NO}_2] + k_4[\text{NO}]}$$

Шунга ўхшаш

$$v_{\text{NO}} = k_3[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] = 0$$

ва квазистационар концентрация:

$$[\text{NO}] = k_3[\text{NO}_2]/k_4$$

Бир тарафлама бўлган (з) ва (д) актларда NO_2 ва NO лар

$$v_{\Sigma} = v_{\text{NO}_2} + v_{\text{NO}} = k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] = (k_3[\text{NO}_2] + k_4[\text{NO}])[\text{NO}_3]$$

умумий тезлик билан йўқолади. Бунга $[\text{NO}_3]$ ва $[\text{NO}]$ ларнинг квазистационар концентрацияларини қўйиб, қуйидагини оламиз:

$$v_{\Sigma} = \left(k_3[\text{NO}_2] + k_4 \frac{k_3[\text{NO}_2]}{k_4} \right) \frac{2k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(2k_2 + k_3)[\text{NO}_2] + \frac{k_4 k_3[\text{NO}_2]}{k_4}} =$$

$$\frac{2k_3 k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_2 + k_3} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Келтириб чиқарилган тенглама азот беш оксидининг парчала- ниши биринчи тартибда боришини кўрсатади. Хамма реакциянинг тезлиги секин боровчи (з) босқич билан белгиланади, умумий тезлик константаси эса (б), (в) ва (з) элементар актларнинг тезлик константалари орқали ифодаланган.

Қўп ҳолларда реакцияларнинг суммар тезлигининг ифодалари янада мураккаброқ кўринишга эга бўлади (XVII. 1-жадвалга қаранг).

Реакция турларининг кўпи, масалан газлардаги занжир, газ ва суюқликлардаги полимерланиш ҳамда поликонденсатланиш ре- акциялари (XVII. 7а) кўринишдаги кинетик тенгламалар билан ифодаланмайди.

XVII.6. ЭРИТМАЛАРДАГИ РЕАКЦИЯЛАР

Эритмалардаги реакцияларнинг ўзига хос хусусияти реа- гентларнинг эритувчи билан таъсирлашишидадир (XVII.2- бўлим- да тутиш соҳаси ҳақида қаранг). Газлардаги реакциялардан фаркли ўлароқ эритмаларда кўпинча ион реакциялари боради, уларга эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлиги ва эритманинг ион кучи таъсир қилади. Эритманинг ион кучи *туз эффектларини* келтириб чиқаради. Бирламчи эффект ион кучининг тезлик константасига таъсирининг кўпайишида бўлади: тезлик константа- си бир турли ионлар орасидаги реакцияда ортади, ҳар турли ионлар орасидаги реакцияда камаяди ва ионлар билан молекула-

лар орасидаги реакцияда ўзгармайди. Иккиламчи туз эффекти деганда, эритманинг ион кучи ортиши билан кучсиз электролитнинг диссоциланиш даражасининг ортиши натижасида, реакция тезлигининг кўпайиши тушунилади.

Диэлектрик синдирувчанлик бир турли ва ҳар турли ионлар орасидаги реакциянинг тезлигига таъсир қилади (XX бобга қаранг). Сувда ҳар турли ионлар орасидаги тутиш соҳаси σ_{12} га яқин. Газларда ҳам, турли эритувчиларда ҳам ўтказишнинг иложиси топилган реакцияларнинг кинетик параметрлари яқин бўлиб чиқади. Бундай реакциялар нормал реакциялар номини олган. Аммо галогеналкиллар ва триалкиламинлар орасида боровчи реакциялар алоҳида синфга ажратилган (Меншуткин реакциялари), масалан: $C_2H_5I + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_2H_5)_4NI$. Ушбу реакциянинг тезлиги эритувчи табиатига кучли боғланган, масалан, гександан нитробензолга ўтишда тезлик $1,3 \cdot 10^3$ марта ортади.

Эритувчининг кутбилиги ортиши натижасида сольватланиш даражасининг ўзгариши билан бу ҳодисани тушунтириш мумкин. Тетраэтиламмонийнинг тузлари эритувчи сув бўлганда кучли электролитлардир, гександа улар кучсиз диссоциланган, нитробензолда эса анча кўпроқ диссоциланган бўлади. Диссоциланмаган бошланғич моддаларнинг ўзаро электростатик таъсирлар натижасида сольватланишнинг ортиши билан диссоциланмаган бошланғич моддаларнинг диссоциланган ҳолатга ўтиши, реакциянинг боришини осонлаштиради.

Эритмаларда боровчи реакцияларда қафас эффектнинг катта аҳамияти бор. Агар эритмада ўзаро таъсирлашишга кодир бўлган икки заррача яқинлашиб жуфт ҳосил қилса, улар эритувчининг заррачалари билан ўралиб қолади, яъни қафасга тушиб қолади. Заррачаларнинг қафасдаги ҳаёт вақти $\sim 3 \cdot 10^{-11}$ сек ни ташкил қилади (газлардаги тутиш соҳасида эса бу вақт икки тартибга кичикдир). Қафасдаги заррачалар орасида реакциянинг бориш эҳтимоллиги газ реакциялари шароитига нисбатан анча ортади.

Молекулаларнинг термик ва фотохимёвий парчаланиши натижасида бундай жараёнлар озод радикаллар ҳосил бўлиши билан содир бўлади. Қуйидаги реакция бўйича ацетил пероксидининг парчаланишида иккита метил радикали ҳосил бўлади:



Улар рекомбинацияга учраб, этан молекуласини ҳосил қилиши, ёки метан ва янги радикал ҳосил қилиб, водород атомини узиб олиши мумкин. Агар эритмага хинон қўшилса, ҳосил бўлаётган этаннинг миқдори ўзгармайди, метаннинг миқдори эса камаяди. Бу, метил радикаллариининг кўп қисми қафасда рекомбинацияланишга улгуришини, хинон билан эса уларнинг фақат эритма ҳажмида диффузия ҳисобига қафасдан чиқаётганларининг таъсирлашишини билдиради.

(Тез аралаштирган тақдирда ҳам, рангли индикатор билан эритмани титрлаётганда, рангнинг тарқалиши бўйича эритмада диффузия секин боришини кўриш мумкин).

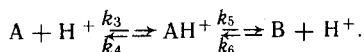
XVII.7. КИСЛОТА-АСОС КАТАЛИЗИ

Кислота-асос катализи муҳитнинг кислоталилигига боғлиқ бўлган гомоген реакцияларни тезлаштиради. Кислоталар фақат гидроксоний ионлари эмас, балки протоннинг донорлари бўла оладиган заррачалар эканлиги, ишқорлар эса, протоннинг акцепторлари эканлиги кўрсатилган (XIII бобдаги Бренстед схемасига қаранг).

Шунга ўхшаш, Льюис схемаси бўйича ишқорлар электронларнинг донори бўлиб, тақсимланмаган электрон жуфтларига эга бўлган нуклеофил зарралардир (X^- , OH^- , RO^- , O, N, S), кислоталар эса, электронларнинг акцептори бўлиб, электрофил заррачалардир. Бу схема бўйича углерод ва протон кучли кислоталардир.

Гидроксоний ва гидроксил ионлари билан борган катализни *ўзига хос* (специфик), бошқа кислоталар ва ишқорлар билан бўлган катализни эса *умумий* дейилади.

$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ элементар реакциянинг ўзига хос катализининг қонуниятларини кўриб чиқамиз. Катализатор иштирокисиз (XVII.10) тенгламага биноан $K_{\text{мув}} = k_1/k_2 = [B]/[A]$. Катализатор иштирокида реакция элементар актлар орқали боради:



Квазистационарлик шароитида AH^+ интермедиатининг ҳосил бўлиш тезлиги

$$v_{AH^+} = k_3[A][H^+] - k_4[AH^+] - k_5[AH^+] + k_6[B][H^+] = 0$$

га тенг бўлади.

$$\text{Бундан: } [AH^+] = \frac{k_3[A][H^+] + k_6[B][H^+]}{k_4 + k_5} \text{ келиб чиқади.}$$

AH^+ интермедиатининг реакция маҳсулотларига айланиш квазистационар жараёнининг тезлиги қуйидагига тенг:

$$v_B = k_5[AH^+] - k_6[B][H^+] = 0.$$

Бу ерга $[AH^+]$ нинг қийматини қўйиб, қуйидагини оламиз:

$$v_B = \frac{k_5 k_3 [A][H^+] + k_5 k_6 [B][H^+]}{k_4 + k_5} - k_6 [B][H^+] = 0$$

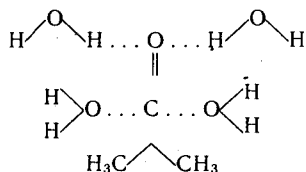
Умумий махражга келтириб, $[H^+]$ ва k_4 ва k_5 ларнинг йиғиндисига қисқартиргандан сўнг мувозанат (нисбат)ни топамиз:

$$[B]/[A] = k_3 \cdot k_5/k_4 \cdot k_6 = K_{\text{муб}}.$$

Мувозанатнинг ифодасига катализаторнинг концентрацияси кирмайди. Катализатор фақат реакциянинг тезлигига таъсир қилиб, мувозанатнинг силжишига таъсир қилмаганлиги сабабли, $k_1/k_2 = k_3k_5/k_4k_6$ бўлиши керак.

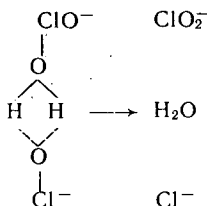
Шундай қилиб, бимолекуляр (катализаторни ҳисобга олганда) элементар реакция мономолекуляр каби, учмолекуляр реакция эса (бунда ҳам катализаторни ҳисобга олганда) бимолекуляр каби боради. Ўзига хос (специфик) кислота-асос катализи шароитларида ўрин алмашилиш, рацемизация (шакарқамишнинг инверсияси 270- бет), мураккаб эфирнинг гидролизи реакциялари (276- бет) боради.

Ўзига хос катализ заррачаларнинг алмашилиш тезлигига сезиларли таъсир қилади. Агар ацетоннинг сувдаги эритмасига D_2O ёки H_2O^{18} аралаштирилса, заррачаларнинг алмашилиши натижасида сув ва ацетон ўртасида D ва H , ёки O^{18} ва O^{16} ларнинг мувозанат нисбати қарор топади. Ацетон ва сув жуда кутбли суюкликлар ва мустаҳкам сольват комплексларини ҳосил қилади:



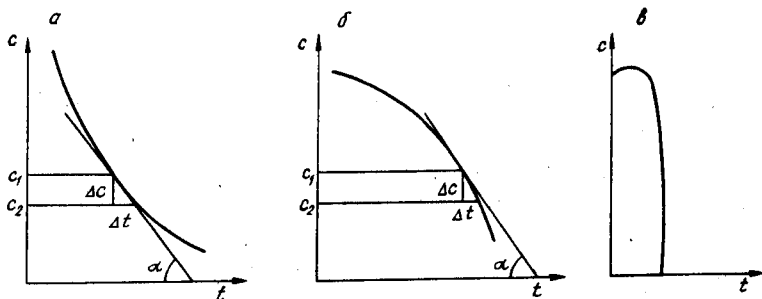
Комплексларнинг мустаҳкамлиги алмашилишга тўсқинлик қилади: ярималмашилиш даври 1—10 ҳафтани ташкил қилади. $10^{-2} M$ $NaOH$ ёки HCl нинг қўшилиши O^{18} нинг O^{16} га ярим алмашилиш даврини ўлчаб бўлмайдиган кичик вақтгача, D нинг H га алмашилишини эса 1 соатгача қисқартиради. Алмашилиш тезлиги кислота концентрациясига пропорционал бўлиб, бошқа катион ёки анионларнинг табиатига боғлиқ бўлмайди.

Умумий катализга мисол тариқасида диспропорцияланиш реакциясини келтириш мумкин: $ClO^- + ClO^- \rightarrow Cl^- + ClO_2^-$. Сувсиз эритмаларда бу реакция бормайди (ёки жуда секин боради), сувда эса боғларнинг ҳосил бўлиши ва узилиши туфайли реакция тез боради:



XVII.8. КИНЕТИК ЭГРИ ЧИЗИҚЛАР ВА УЛАРНИ МАТЕМАТИК ИФОДАЛАШ

Кинетик эгри чизиклар танлаб олинган реагент концентрациясини реакциянинг давомийлигидан тажрибада топилган боғлиқликларини ифодалайди [(XVII.1) тенгламага қаранг]. Улар кўриниши бўйича сезиларли фарқланади (XVII.1- расм), лекин



XVII. 1- расм. Реакция жараёнида бошланғич моддалардан бири концентрациясининг ўзгариши:

a — нокаталитик ва каталитик реакциялар; *b* — автокаталитик реакция; *v* — портлаш билан борувчи реакция.

уларнинг кўпчилиги (XVII.7, а) кўринишдаги тенгламалар билан ифодаланиши мумкин. Кинетик эгриларга ҳар бир нуктада ўтказилган уринмалар реакция тезлигини $v = \Delta c / \Delta t$ ифодалайди (тўғри реакцияларда $\Delta c < 0$). Реакция тезлигининг вақт ўтиши билан ўзгариши кўриниб турибди. Газларда ёки эритмаларда борувчи каталитик реакцияларнинг кинетик эгри чизиклари экспоненциал функциялар билан ифодаланиши мумкин, лекин улар мураккаб кўринишга эга бўлади.

Мураккаб реакциялар бир вақтнинг ўзида борувчи (параллел), кетма-кет ва ўзаро таъсирлашувчи (сопряженные) каталитик реакцияларга бўлинади. Каталитик реакцияларни, худди занжир реакциялари каби, индукция даври ва актив заррачаларнинг навбатлашиб алмашилиши билан борувчи кетма-кет реакциялар деб қараса бўлади. Гомоген реакцияларнинг хилма-хиллиги туфайли, уларнинг тезликларининг ифодалари ҳам турличадир (XVII.1- жадвал).

XVII. 1- жадвал. Кинетик тенгламаларга мисоллар

Реакция	Реакция тартиби	Кинетик тенглама
1	2	3
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	Биринчи ёки иккинчи	$v = \frac{k_1 [B]^2}{1 + k_2 / k_3 [B]}$

1	2	3
(газ ҳолатида) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2$ (газ ҳолатида)		(XVII. 13- бўлим)
$\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CO}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{CO}_2$ (эритмада) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ (газ ҳолатида) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (эфир ва ишқорнинг бир-бирига солиштирарли миқдоридagi эритмада боради)	Биринчи ёки иккинчи Иккинчи	$v = \frac{k_1 [B]^2}{1 + k_2 / k_3 [B]}$ (XVII. 13- бўлим) $v = -\frac{dc}{dt} = k c_A c_B$ (XVII. 4- бўлим). $v = -\frac{dc}{dt} = k c_A c_B$ (XIX. 2- бўлим).
$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ (газ ҳолатида) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ шакарқамиш глюкоза фруктоза (эритмада)	Биринчи	$v = -\frac{dc}{dt} = k c$ XVII. 5- бўлим $v = -\frac{dc}{dt} = k c$ XIX. 1- бўлим
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ (газ ҳолатида)	Бир яриминчи	$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{k_1 c_{\text{H}_2}^{1/2} c_{\text{Br}_2}}{1 + k_2 \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}$

XVII.9. РЕАКЦИЯ ТАРТИБИНИ АНИҚЛАШ

Элементар реакцияларнинг нисбатан содда ҳолатларида ёки реакция тезлигини белгиловчи босқичлар маълум бўлган ҳолларда реакция тартиби унинг молекулярлигига тенг бўлади. Умуман олганда эса, реакция тартибини аниқлашнинг қатор усуллари мавжуд.

I. Ўрнига қўйиш усулида концентрацияларнинг вақтга

боғлиқлиги бўйича олинган натижалар фараз қилган тартибли реакциялар константалари ифодаларига қўйилади. Хисоблаб чиқилган константанинг қиймати ўзгармасга яқин бўлган тенгламаси танлаб олинади.

II. График усулида ҳамма реагентларнинг бир хил c_0 бошланғич концентрацияларида $1/c$ ёки $1/c^2$ нинг вақтга боғлиқлиги ифодаланади. Агар боғланишлар тўғри чизикли бўлса, реакциялар XVII.10- бўлимдаги тенгламалар билан ифодаланади.

III. $c_x = c_0 x$ (бу ерда реакцияга киришмаган қисм $x < 1$) бўлган ҳолдаги t_x вақт бўйича реакция тартиби аникланади. Ҳамма реагентларнинг бир хил бошланғич c_0 концентрацияларида:

$$t_x = c_0^{1-n} (x^{1-n} - 1) / k(n-1) = A c_0^{1-n}.$$

Бу ифодани логарифмлагандан сўнг қуйидаги олинади:

$$\lg t_x = \lg A + (1-n) \lg c_0.$$

c_0 нинг икки қийматида t_x ни ўлчаб, реакция тартиби топилади:

$$n = 1 - \frac{\lg(t'_x/t''_x)}{\lg(c'_0/c''_0)}. \quad (\text{XVII.12})$$

(XVII.12) тенгламани биринчи тартибли реакцияларга қўллаш мумкин эмас. Бундай реакцияларда $t_x = \frac{2.303}{k} \lg(1/x)$.

IV. Реакциянинг бошланғич тезлиги бўйича. Концентрацияларнинг вақт бўйича боғлиқлик графиклари тузилади ва 2—3 та эгриларга уринмалар ўтказиб, ҳамма реагентларнинг бир хил бошланғич концентрацияларида вақтнинг бир ондаги реакциянинг тезлиги аникланади. $v_1 = k c_1^n$ ва $v_2 = k c_2^n$ деб фараз қилайлик. Тезликнинг бир ифодасини иккинчисига бўлиб, тезлик константаси йўқотилади ва олинган муносабатни логарифмлаб n ва k лар топилади.

Бу усул ҳамма компонентлар бўйича *суммар тартибни* беради. Битта реагентдан ташқари, қолган ҳамма реагентларнинг ортиқча концентрацияларида тажрибани қайтариб, реакция вақтида ортиқча микдорда олинган реагентлар концентрациялари ўзгармайди, деган фараз билан юқоридаги ҳисоблар бажарилади. Шу йўл билан кичик концентрациядаги реагентлар бўйича навбатма-навбат реакцияларнинг тартиби топилади.

V. Реагентларнинг нисбий концентрациялари бўйича. Бу усул маъноси бўйича худди бундан аввалги усулга ўхшайди, фақат ҳисоблар бевосита нисбий концентрациялар $r_i = c_i/c_\alpha$ билан бажарилади.

Агар концентрациялар тажриба бошида анча секин ўзгарса

(бунинг учун эса улар кичик бўлиши керак), унда охирги усул энг яхши натижаларни беради, чунки реакция бошида махсулотларнинг ҳосил бўлиши туфайли тормозланиш жуда кичик бўлади. Аммо кичик концентрациялар ва вақтларда яхши аналитик аниқлик талаб қилинади. Бундай аниқликка электрохимевий ёки спектрохимевий ва спектрофизикавий ўлчашлар орқали эришса бўлади.

XVII.10. БИРИНЧИ ВА ИККИНЧИ ТАРТИБЛИ РЕАКЦИЯЛАР ТЕЗЛИКЛАРИНИНГ КОНСТАНТАЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Реакциянинг тезлик константаси таъсирлашаётган моддаларнинг табиатига, ҳароратга, катализаторнинг иштирокига ва унинг концентрациясига, шунингдек эритмаларда эритувчининг табиатига ҳам боғлиқ бўлиб, турли реакцияларни тавсифлайдиган катталиқдир.

Реакцияларнинг тезлик константалари тажрибада олинган натижалар орқали кинетик тенгламалар ёрдамида ҳисобланади. Биринчи тартибли реакциялар учун кинетик тенглама — $dc/dt = kc$ кўринишга эга.

Бундан:

$$-\int_{c_1}^{c_2} dc/c = \int_{t_1}^{t_2} k dt, \quad \text{ва}$$

$$k = [2,303/(t_2 - t_1)] \lg(c_1/c_2), \quad (\text{вакт}^{-1}).$$

$$t_1 = 0, c_1 = c_0, t_2 = t, c_2 = c \quad \text{бўлган}$$

хусусий ҳол учун қуйидагини оламиз:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{c_0}{c} \quad (\text{вакт}^{-1}) \quad (\text{XVII.13})$$

Биринчи тартибли реакциянинг тезлик константаси концентрацияларни ифодалаш усулига боғлиқ эмаслиги кўриниб турибди.

Иккинчи тартибли реакциялар учун $-dc/dt = kc_Ac_B$.

Бошланғич мольлар сонини a ва b лар орқали, t вақтдан кейин уларнинг мольлар сонининг камайишини x орқали белгилаб,

$$c_A = (a - x)/V; c_B = (b - x)/V; dc = -dx/V$$

ларни чиқарамиз, бу ерда V — реакция аралашма ҳажми.

Унда $-dc/dt = \frac{1}{V} \cdot dx/dt$ бўлади ва кинетик тенглама

$$dx/dt = k(a - x)(b - x)V$$

кўринишга эга бўлади.

Ўзгарувчиларни алоҳида ажратиб ва энг содда касрларга ёйгандан кейин қуйидагини оламиз:

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{k}{V} \int_{t=0}^t dt$$

$$k = \frac{2,303 V}{(a-b)t} \lg \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \text{ (вақт}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}) \quad (\text{XVII.14})$$

$c_A = c_B = c$ бўлган хусусий ҳолда иккинчи тартибли реакцияларнинг кинетик тенгламалари $-dc/dt = kc^2$ кўринишни қабул қилади; бундан $t = 0$ дан t гача ва c_0 дан c гача бўлган чегараларда интеграллагандан кейин:

$$k = \frac{1}{t} (c_0 - c)/c_0 c \text{ (вақт}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}) \quad (\text{XVII.15})$$

(XVII.14) ва (XVII.15) тенгламалардан кўринишича, иккинчи тартибли реакция тезлик константасининг киймати концентрацияни ифодалаш усулига боғлиқ экан.

Бошланғич модда концентрациясининг икки марта камайиши вақти реакция тезлигини тавсифлаш учун катта аҳамиятга эга (бу $t_{1/2}$ вақтни ярим ажралиш вақти ёки реакциянинг ярим даври дейилади). (XVII.13) ва (XVII.15) тенгламалардаги c ўрнига $c_0/2$ ни қўйиб, қуйидагиларни оламиз:

$$\text{биринчи тартибли реакция учун } t_{1/2} = \frac{2,303}{k} \lg 2 = \frac{0,69}{k} \quad (\text{XVII.16})$$

$$\text{иккинчи тартибли реакция учун } t_{1/2} = \frac{1}{k c_0} \quad (\text{XVII.17})$$

Биринчи тартибли реакциянинг ярим ажралиш вақти таъсирлашаётган модданинг бошланғич концентрацияси c_0 га боғлиқ эмаслиги, иккинчи тартибли реакция учун эса, $c_A = c_B = c_0$ бўлганда, c_0 га тескари пропорционал эканлиги (XVII.16) ва (XVII.17) тенгламалардан келиб чиқади. Шунга биноан айрим реакцияларнинг тартиблари фаркланади.

XVII.11. СИНТЕЗ НАТИЖАСИДА ОЛИНГАН АСОСИЙ МОДДА МИҚДОРИ

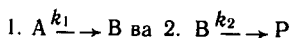
Синтез натижасида олинishi керак бўлган моддага асосий модда деб айтилади. Асосий модда мураккаб реакция маҳсулотларининг бирон бир қисмини ташкил қилади.

Асосий моддани ҳайдаш (VII боб), экстракциялаш (XI боб), комплексларга ўтказиш (XIII боб) усуллари билан ёки электрокимёвий жараёнларда ажратиб олиш кийин масаладир. Ёнлама маҳсулотларни қайта ишлаш ҳам анча кийиндир. Шунинг учун

реакцион аралашмада асосий модданинг миқдори ортиб бораётган бўлса жараёни давом эттириш керак.

Асосий моддани барқарор деб фараз қилиб, биринчи тартибли бир тарафлама реакциялардан ташкил топган энг содда икки босқичли жараёни кўриб чиқамиз. XVII.2- расмдан кўринишича, асосий В модданинг реагентлар аралашмасидаги миқдори $t_{B, \max}$ вақтда энг юқори бўлади. Шу онда реакцияни тўхтатиш мақсадга мувофиқдир. Бунга эришиш учун реакторга бошланғич моддани боғловчи модда киритиш ёки ҳароратни кескин пасайтириш керак.

Талаб қилинган онни қуйидагича аниқланади. Реакцияни кетма-кет содир бўладиган элементар актлар кўринишида келтирамиз:



А модданинг камайиш тезлиги $-d[A]/dt = k_1[A]$ га, бу модданинг реакция давомидаги концентрацияси эса $[A] = [A_0] \exp(-k_1 t)$ га тенг. В модданинг пайдо бўлиш тезлиги унинг биринчи босқичда қўшилиши ва иккинчи босқичда камайиши билан белгиланади: $d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B]$. Қуйидаги дифференциал тенгламанинг ечими

$$d[B]/dt = k_1[A_0] \exp(-k_1 t) - k_2[B]$$

В модданинг жараён давомидаги концентрациясини беради:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A_0] [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)].$$

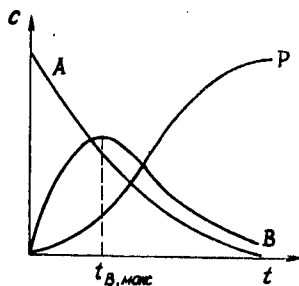
Энди $[B]$ нинг энг юқори қийматга эга бўлган онини аниқлаймиз. $d[B]/dt$ ҳосилани нолга тенглаб олиб, қуйидагини топамиз:

$$t_{B, \max} = \frac{\ln k_1/k_2}{k_1 - k_2}. \quad (\text{XVII.18})$$

Бу муносабатни $[B]$ нинг жараён давомидаги ифодасига киритиб,

$$[B]_{\max} = [A_0] \frac{k_1}{k_2} \exp(-k_1 t_{B, \max}) \quad (\text{XVII.19})$$

ни оламиз.



XVII.2- расм. Қайтмас элементар босқичларга эга бўлган кетма-кет реакцияларнинг боришида реагентлар концентрациясининг ўзгаришлари:

A — бошланғич; B — оралик ва P — охирги модда ($t_{B, \max}$ да буқилиш нуқтаси).

k_1 константани $[A]$ нинг реакция бошидаги концентрациясини ўлчаш оркали топилади. Сўнгра материал баланс (тенглик) тенгламаси ишлатилади: $[P] = [A_0] - [B] - [A] = [A_0]$

$\left\{1 + \frac{1}{k_1 - k_2} [k_2 \exp(-kt) - k_1 \exp(-k_2 t)]\right\}$. Бу тенглама $[P](t)$

концентрацияларни ўлчаш ва k_1 нинг киймати оркали k_2 ни ҳисоблаб чиқариш имкониятини беради.

Энди (XVII.19) тенгламадан қуйидагини топамиз:

$$t_{B, \max} \approx \frac{2,303}{k_1} \lg \frac{[A_0]}{[B]_{\max}} \cdot \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{XVII.20})$$

Тезлик константаларининг иккита k_1/k_2 нисбатида ва $k_1 = 10^2 \text{ c}^{-1}$ бўлганда ўзгариш даражасини $\alpha_i = [B]_{\max}/[A_0]$ белгилаб, $t_{B, \max}$ ни аниқлаймиз:

k_1/k_2	α	$t_{B, \max}$	α	$t_{B, \max}$
100	0,67	500	0,91	470
10	0,67	270	0,91	240

Жадвалдан кўринишича, элементар актлар тезлик константаларининг нисбатини ўзгартирувчи вазифасини ўйнайди; унинг кўпайиши билан талаб қилинган модданинг максимал концентрацияга эришиш вақти ортади. Шу вақтнинг ўзида, k_1/k_2 нисбат ўзгармас бўлганда, $t_{B, \max}$ вақт берилаётган ўзгариш даражасига кам боғлангандир.

Юқорида айтилгандек (XVII.4 ва XVII.10 бўлимларга қаранг), реакциянинг тезлик константаси ҳароратга боғлиқ. Ҳарорат ортиши билан реакция механизмининг ўзгармаслик шarti бажарилганда, Аррениус тенгламаси (XVII.22) бўйича бу боғланишни (XVII.20) тенгламага қўйсақ,

$$t_{B, \max} = \frac{2,303}{A_1 \exp(-E_1/RT)} \lg \frac{[A_0]}{[B]} \frac{A_1 \exp(-E_1/RT)}{A_2 \exp(-E_2/RT)}$$

ифодани оламиз, бу ерда A_1 ва A_2 лар Аррениус константалари.

XVII.12. ЭЛЕМЕНТАР РЕАКЦИЯЛАР НАЗАРИЯСИ АКТИВЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИ

Бажарилган тажрибаларга кўра, реакция тезлиги ва тезлик константаси ҳароратга боғлиқ. (XVII.8) муносабатни изобара тенгламасига $d \ln K_{\text{мув}}/dT = \Delta H/RT^2$ қўямиз:

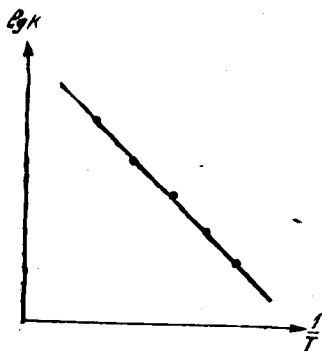
$$\begin{aligned} d \ln(\bar{k}/k)/dT &= \Delta H/RT^2 \text{ ёки } d \ln \bar{k}/dT - \\ &- d \ln k/dT = \Delta \bar{H}/RT^2 - \Delta H/RT^2 \end{aligned}$$

Ушбу термодинамик тенглама кейинчалик иккита кинетик тенгламага ажратилган

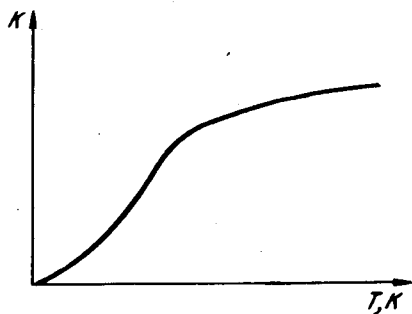
$$d \ln \bar{k} / dT = \bar{E} / RT^2 \text{ ва } d \ln \overleftarrow{k} / dT = \overleftarrow{E} / RT^2$$

ва улардаги $\bar{E}$ ва $\overleftarrow{E}$ лар, $\Delta \bar{H}$ ва $\Delta \overleftarrow{H}$ лардан хоҳлаганча фарк қилиши мумкин, лекин тўғри ва тескари элементар реакциялар активланиш энергияларининг айирмаси реакциянинг иссиқлигига тенг бўлиши шарт: $\bar{E} - \overleftarrow{E} = \Delta H$.

Тўғри ва тескари реакция энтальпиясининг ўзгаришини активланиш энергияси деб аталган. Бу мулоҳазалар Аррениусга мансуб бўлиб, активланиш энергиясига кимёвий реакцияга киришиш учун заррачалар қабул қилиши керак бўлган энг кам энергия демакдир. Шундай қилиб, активланиш энергияси реакциянинг потенциал тўсиғидир. Элементар реакция тушунчаси учун 237-бетда келтирилган таърифга, реакция биргина потенциал тўсиқни ошиб ўтиш билан боради, деб қўшиб қўйиш керак.



XVII. 3- расм. Реакция тезлик константаси логарифмининг тескари ҳароратга боғлиқлиги (Аррениус бўйича).



XVII. 4- расм. Ҳароратларнинг кенг соҳасида реакция тезлик константасининг ҳароратга боғлиқлиги (Аррениус бўйича).

Активланиш энергиясини ҳароратга боғлиқ эмас деб олиб, кинетик тенгламалардан хоҳлаганини интеграллаш қуйидагини беради (XVII.3- расм):

$$\ln k = -E/RT + \text{const} \quad (\text{XVII.21})$$

бундан:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (\text{XVII.22})$$

(XVII.22) муносабат Аррениус тенгламаси деб аталган (1889 йил). Унда A кўпайтирувчи ҳароратга боғлиқ эмас, аммо

худди активланиш энергиясига ўхшаб, реакциянинг табиати билан белгиланади. T_2 ва T_1 ($T_2 > T_1$) ҳароратларда ўлчанган k_2 ва k_1 ларнинг қийматларидан активланиш энергиясини ҳисоблаш мумкин. Бу қийматларни иккита (XVII.21) кўринишдаги тенгламаларга қўйиб, иккинчисини биринчисидан айиргандан кейин қуйидагини топамиз:

$$E = \frac{2,303 RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg(k_2/k_1) \quad (\text{XVII.23})$$

Ўз навбатида, активланиш энергиясини ва тезлик константасини бир ҳароратда аниқлаш, худди шу реакциянинг бошқа ҳароратдаги тезлик константасини ҳисоблашга имкон беради. Ҳароратлар оралиги унчалик катта бўлиши керак эмас, чунки аслида E ҳароратга боғлиқдир. Кўп реакцияларнинг активланиш энергияси одатда 100 кЖ/моль га якин бўлади. Масалан, $T_1 = 320$ ва $T_2 = 330 \text{ К}$ бўлганда: $k_1/k_2 =$

$\exp\left(\frac{100000}{8,314} \cdot \frac{10}{320 \cdot 330}\right) \approx 3$. Бу ҳисоб қуйидаги эмпирик қондани

асослайди: ҳароратнинг 10 градусга кўтарилиши реакция тезлигини $2-4$ марта оширади.

Бу қоида $E/RT > 1$ бўлган соҳада, яъни нисбатан паст ҳароратларда тўғри бўлади. Бу соҳада (XVII.21) тенгламага асосан $\ln k = f(1/T)$ боғланиш чизикли бўлади. Бундай боғланишнинг қарор топишини Аррениус тенгламаси тасдиқлайди.

Ҳароратларнинг кенг соҳасидаги $k = f(T)$ боғланишни логарифмик эгри кўрсатади (XVII.4- расм): жуда юқори ҳароратларда k ҳароратга боғлиқ бўлмай қолади ($k \approx A$). Жуда паст ҳароратларда ҳам Аррениус тенгламасини қўллаб бўлмайди.

Аррениус тенгламасидан келиб чиқадиган фойдали натижа — мос келиш ёки компенсациялаш қоидаси: ўхшаш реакцияларда тезлик константалари якин бўлади. Агар бир реакциядан иккинчисига ўтишда экспонента олдидаги A ўзгарса, масалан, ошса, активланиш энергиясининг ортиши ҳисобига экспонента остидаги кўпайтма камайди.

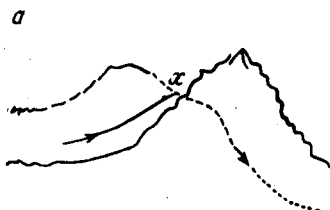
Мураккаб реакциянинг активланиш энергияси унинг ҳамма босқичларининг активланиш энергиялари билан аниқланади ва лимитловчи босқичнинг активланиш энергиясига тенг эмас. У аник бир реакцияга тегишли бўлмагани учун, уни эффектив ёки туюлувчи активланиш энергияси деб аталади. Шундай бўлса ҳам, унинг ёрдамида (XVII.22) тенглама бўйича номаълум тезлик константаси баҳоланади. Тўғри ва тесқари мураккаб реакциянинг эффектив энергияларининг фарқи шу реакциянинг иссиқлигига тенг. Компенсацияланиш қоидаси мураккаб реакцияларда ҳам кўпинча тўғри бўлади.

Активлаштирилган комплекс назарияси реакциянинг потенциал сирти ва энергетик тўсиғи

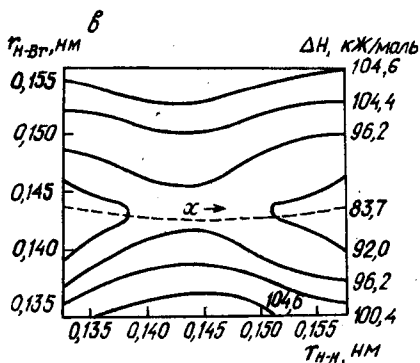
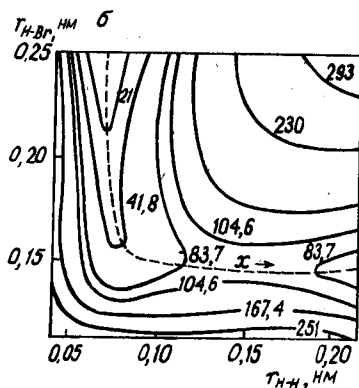
Активлаштирилган комплекс ёки Эйринг ва Поляньиларнинг ўтиш ҳолати назарияси (1931—1935 йиллар) Аррениус параметрларининг физикавий маъносини тушунтиради ва квант механикаси асосида уларни ҳисоблаш йўлини тавсия қилади.

Тутиш масофасида потенциал тўсикни ўтиш учун етарли энергияга эга бўлган заррачани (яъни активланиш энергиясига тенг ёки ундан кўп энергияга эга бўлган) реакцияни қобилиятли деб атаймиз. Ушбу заррачанинг энергияси унинг эркинлик даражаси орасида тенг тақсимланмайди, бу эса кўп заррачалар орасида энергиянинг тенг тақсимланиши қондасига зид эмасдир. Худди шу тенг тақсимланиш кўп заррачалар ичидан реакцияни қобилиятли заррачани ажратишга имкон беради. Больцман тенгламасига биноан уларнинг ташкил қилган қисми нисбатан кичик: $n_E/n = \exp(-E/RT)$, бу ерда n_E — E энергияли ва E дан катта энергияли заррачалар сони, n — заррачаларнинг умумий сони.

Ҳар қандай таъсирлашувчи заррача илгариланма эркинлик даражалари ва ички эркинлик даражалари — электрон ва тебранма — айланма эркинлик даражаларига эга. Заррачанинг фазодаги ҳар бир ҳолатига, энергиянинг ички эркинлик даражалари бўйлаб мумкин бўлган тақсимланишларининг бир қанчаси жавоб беради. Аммо реакцияларнинг амалга ошишида валент боғлар қизиклари



XVII. 5-расм. а. Фигуратив нуктанинг потенциал сирт бўйлаб ҳаракати; б Вч — H_2 реакциясининг Лондон, Эйринг ва Поляньилар бўйича потенциал сирти (r — масофа; эгрлар — энергия сатҳлари). в. Вг — $H-H$ соҳасидаги энергиялари.



бўйлаб тебраниши учун ташиб ўтилган энергия ҳал қилувчи ролни ўйнайди, бу энергия эски боғларнинг узилишига ва янги боғларнинг ҳосил бўлишига кўмаклашади.

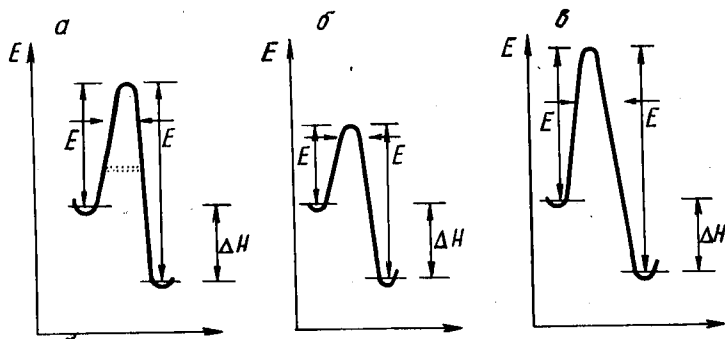
Назариянинг вазифаси, реакция бориши билан ички эркинлик даражалари энергиясининг ўзгаришларини ҳисобга олувчи, активланиш энергиясини ҳисоблашдир. Бу ҳодисаларни ифодалаш учун, заррачанинг ҳолатини ва унинг энергиясини тавсифлайдиган фигуратив нукта тушунчасини киритамиз.

Фигуратив нуктанинг ҳаракатини танланган энергетик текисликка проекцияласа бўлади, унинг энергиясини эса текисликка ўтказилган нормал бўйича санаб олса бўлади; унда заррачанинг ҳаракатлари энергетик ёки потенциал сиртни ҳосил қилади. Потенциал сирт XVII.5, а- расмда кўрсатилган.

х нуктада баландликдан ўтишнинг энергетик сатҳи жойлашган. У ўтиш йўлининг энг юқориси бўлиб, бошқа бир хил энергетик баландликлар қиялиги сатҳларига нисбатан пастдир (х нуктани минимакс нуктаси деб атаймиз).

Фигуратив нукта ҳолатларининг текисликка проекциялари изоэнергетик чизикларга эга бўлган топографик карта кўринишига эга. Атомлар ва молекулалар орасидаги реакциялар учун бундай карталарни тузиш мумкин: $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ ёки $X + H_2 \rightarrow HX + H$ (Х-галоген), бунда аввало активланиш энергияси турли қийматларни қабул қилиши мумкинлиги талаб қилинган. Шундай қилиб, ҳозирги пайтда активланиш энергияларини назарий ҳисоблашнинг иложи йўқ.

XVII.5, б ва в- расмларда фигуратив нукта ҳаракатининг икки энергетик нормалдан ўтказилган текисликдаги проекциялари ифодаланган (бошланғич ва охири фигуратив нукталар ёнида).



XVII. 6- расм. Биргина реакциянинг активланиш энергияси:

а — катализатор иштирокисиз; б — катализатор иштирокида; в — ингибитир иштирокида.

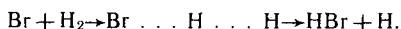
Пунктир чизиклар билан туннель эффекти натижасида активланиш энергиясининг мумкин бўлган пасайиши кўрсатилган. $\bar{E}$ ва E — тўғри ва тесқари реакциялар учун Аррениуснинг активланиш энергиялари; ΔH — реакциянинг иссиқлик эффекти. Абсциссалар ўқида реакциялар координатлари.

Эгри чизикнинг баланд жойи реакциянинг потенциал тўсигини кўрсатади. Аслида фигуратив нуктанинг йўли битта вертикал текисликда ётмайди, шунинг учун фигуратив нуктанинг проекцияси ўтган йўлга (реакциянинг йўлини) реал узунлик деб қараш мумкин эмас.

Катализатор иштирокида активланиш энергияси ва шунга мос равишда тўсикнинг баландлиги пасаяди, реакциянинг тезлиги эса ортади. Ингибитор (реакцияни секинлаштирувчи) иштирокида активланиш энергияси ва тўсикнинг баландлиги ортади. Квант механикасининг кўрсатишича, айрим жараёнлар тўсикнинг чўққисидан пастроқдан ўтади. Бу ҳодиса туннель (гор) эффекти деган ном олган (XVII.6- расм).

Активлаштирилган комплекс ва элементар реакциянинг тезлик константаси

Потенциал тўсик чўққисида реакцияга киришаётган заррачаларнинг қандайдир конфигурацияси (активлаштирилган комплекс) ҳосил бўлади. Бу комплексга охириги моддаларга ўтиш ҳолатидаги молекула каби қаралади. Масалан, бромнинг водород билан реакциясида $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ аввало активлаштирилган комплекс $\text{Br} \dots \text{H} \dots \text{H}$ ҳосил бўлади ва у реакция маҳсулотларига айланади. Шундай қилиб:



Комплексадаги атомлар турли йўналишлардаги тебранишларни бажаради, лекин юқорида айтилгандек, валент боғлар чизиги бўйича содир бўлган тебранишлар аҳамиятлидир (тебранишларнинг бу йўналишини реакциянинг координатаси дейилади). Биринчи ва учинчи атомлар ҳаракатсиз, иккинчи атом эса ё биринчи, ё учинчи атомга яқинлашади деб қараш орқали атомларнинг нисбий силжишини кўриб чиқиш мумкин. Бир тебранишнинг охирида Вч ва Н атомлари яқинлашган пайтда комплекс парчаланadi. Комплексининг «яшаш вақти» тебраниш частотасига ν тесқари пропорционалдир. Бу вақт давомида комплекс бошланғич заррачалар билан квазистационар мувозанатда бўлади. Бундай мувозанатни умумий ҳолда қараб чиқамиз:

$\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{X}^\ddagger$, бу ерда А ва В — бошланғич заррачалар; $\text{X}^\ddagger$ — активлаштирилган комплекс.

Бу мувозанатга концентрацияларнинг кўпайтмаси

$\Pi_c^\ddagger = [\text{X}^\ddagger]/[\text{A}][\text{B}]$ мос келади, у ўлчов бирлиги бўлмаган термодинамик мувозанат константаси эмасдир. Термодинамик мувозанат константасига ўтиш учун ҳамма концентрацияларнинг стандарт катталикларга нисбатини олиш керак; бунинг учун концентрацияларнинг кўпайтмасини

$$\Pi_c^\# = \left\{ \frac{[X^\#]/[X^\#]^{CT}}{[A]/[A]^{CT}[B]/[B]^{CT}} \right\} \frac{[X^\#]^{CT}}{[A]^{CT}[B]^{CT}}$$

кўринишда ифодаalayмиз.

Танлаб олинган стандарт концентрацияларни (ст) индекслари билан белгиланган, катта қавс ичидаги кўпайтма эса активлаштирилган комплекс ва бошланғич моддалар орасидаги термодинамик мувозанат константасидир. Демак:

$$\Pi_c^\# = K_{\tau\theta}^\# \Pi_c^{\#CT}. \quad (\text{XVII.24})$$

Комплекснинг ажралиш тезлиги (реакциянинг тезлиги) v унинг концентрациясига ва ажралишнинг такрорлигига ν пропорционалдир:

$$v = \chi [X^\#] \nu. \quad (\text{XVII.25})$$

Пропорционаллик коэффициенти χ ни трансмиссион деб аташади, одатда у бирга тенг. Активлаштирилган комплекснинг ажралиш тезлигига тенг бўлган реакциянинг тезлиги

$$v = k [A] [B] = [X^\#] \nu$$

эканлиги реакция тенгламасидан келиб чиқади, бу ерда

$$[X^\#] = \Pi_c^\# [A] [B] - K_{\tau\theta}^\# \Pi_c^{\#CT} [A] [B].$$

Демак, реакциянинг тезлик константаси: $k = K_{\tau\theta}^\# \Pi_c^{\#CT} \nu$. Реакция тезлик константасининг ўлчов бирлиги худди $\Pi_c^{\#CT} \nu$ нинг ўлчов бирлигидек ифодаланади, яъни биринчи тартибли реакцияларда вақт^{-1} , иккинчи тартибли реакцияларда эса, $\text{концентрация}^{-1} \cdot \text{вақт}^{-1}$.

Одатда стандарт концентрациялар деб бирга тенг концентрациялар қабул қилинади. Бу шарт кўйилганда, концентрациялар кўпайтмаси $\Pi_c^{\#CT}$ тезлик константасининг ифодасига реакциянинг молекулярлигига боғлиқ бўлган ўлчов бирлигининг «кўринмас» кўпайтирувчиси сифатида киради. Шундай қилиб ($\tau\theta$ индексини тушириб қолдирамиз):

$$k = K^\# \nu. \quad (\text{XVII.26})$$

Такрорлик ν ва мувозанат константаси $K^\#$ статистик термодинамика усуллари билан ҳисобланади, шундан сўнг (XVII.26) ифода

$$k = \frac{kT}{h} K^\# \quad (\text{XVII.27})$$

кўринишни олади (h ва k Планк ва Больцман константалари).

Бу ифодадаги $K^\#$ (XVII.26) тенгламадаги $K^\#$ дан фарк қилади, лекин k (XVII.26) ва (XVII.27) тенгламаларда бир хил маънога эга.

Термодинамикадан $K^\# = \exp(-\Delta G^\# / RT)$ эканлиги келиб чиқади. Унда:

$$k = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^\# / RT) \quad (\text{XVII.28})$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ бўлгани учун

$$K^\# = \exp(\Delta S^\# / R) \exp(-\Delta H^\# / RT), \quad (\text{XVII.29})$$

бу ерда $\Delta H^\#$, $\Delta S^\#$ ва $\Delta G^\#$ лар реагентларнинг асосий ҳолатдан активлаштирилган комплексга ўтишида термодинамик катталикларнинг стандарт ўзгаришларини кўрсатади. Ион реакцияларнинг мувозанат константаларини активликлар орқали ифодалаш қулай:

$$K_a^\# = K^\# \frac{y_{\pm, X^\#}}{y_{\pm, A} y_{\pm, B}} = K^\# K_{y_{\pm}}^\# \quad (\text{XVII.30})$$

$\Delta H^\#$ катталикни Аррениуснинг активланиш энергияси билан алмаштириш мумкин. Унда (TK бўлганда):

$$k = \frac{kTe}{hK_{y_{\pm}}^\#} \exp(\Delta S^\# / R) \exp(-E / RT). \quad (\text{XVII.31})$$

(XVII.31) тенгламадаги янги e кўпайтирувчи $H^\#$ ни Аррениуснинг активланиш энергиясига қуйидаги муносабат бўйича алмаштирганимизда пайдо бўлади: $E = \Delta H^\# + RT$ (чунки $\Delta H^\#$

ноль мутлақ ҳароратга мос келувчи, асосий ҳолатдаги бошланғич моддалардан активлаштирилган комплекс ҳосил бўлиши энтальпияларининг ўзгаришидир). Шундай қилиб:

$$\exp(-\Delta H^\# / RT) = \exp[-(E - RT) / RT] = e \cdot \exp(-E / RT).$$

(XVII.22) ва (XVII.31) тенгламаларни солиштиришдан Аррениус тенграмаси олдидаги экспонента қуйидагига тенг эканлиги кўриниб турибди:

$$A = \frac{kTe}{hK_{y_{\pm}}^\#} \exp(\Delta S^\# / R).$$

Статистик термодинамика активлаштирилган комплекснинг тахминий тузилиши бўйича (атомлар сони, чизиклилик, чизикли эмаслиги) A ўзгармасдаги энтропия кўпайтирувчисининг қийматини ҳисоблашга имкон беради. Аммо уни ва $\Delta S^\ddagger$ нинг қийматини ўлчаб топилган тезлик константалари ва активланиш энергиясининг қиймати бўйича ҳисоблаб топиш мумкин. Иккита усулда топилган $\Delta S^\ddagger$ нинг қийматларини таққослаш, активлаштирилган комплекснинг тузилиши, хусусан, унинг сольватланиши ҳақида тахмин қилишга имкон беради.

Эритмаларда ионлараро реакциялар бораётганда эритувчининг ион кучи ва диэлектрик сингдирувчанлигининг таъсирини $\Delta G^\ddagger$ катталики тавсифлайди (XX боб). (XVII.23) тенглама бўйича (XVII.31) тенгламадаги активланиш энергияси аниқланади; уни назарий ҳисоблаб чиқишнинг имкони йўқ (257-бетга қаранг).

Элементар реакциялар одатда $10^{-4} - 10^{-5}$ с да ўтади, активлаштирилган комплекснинг қайта уюшиши эса, битта тебраниш вақти $\sim 10^{-13} - 10^{-14}$ с ичида боради. Бу вақт ичида комплекс тузилишидаги ўзгаришни кузатишга мўлжалланган ҳеч қандай асбоб йўқ. Шунинг учун реакцияларнинг механизмини бевосита кузатиб бўлмайди. Механизм тўғрисидаги фикрлар асосан барқарор заррачалар катнашаётган реакцияларга ўхшатишга таянади.

Статистик-термодинамик ҳисобларнинг кўрсатишича, реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги реакциянинг турига боғлиқ:

$$k = A' T^n \exp(-E/RT). \quad (\text{XVII.32})$$

Бу ерда, A' — ҳароратга боғлиқ бўлмаган катталикларни ўз ичига олган кўпайтирувчи, n эса кичик мусбат ва манфий, бутун ва ярим қийматларни қабул қилади: атом+атом бимолекуляр реакцияларда $n=1/2$; атом ва икки атомли молекула реакциясида $n=-1/2$; иккита икки атомли молекулалар учун $n=-3/2$; мономолекуляр реакцияларда $n=1$ бўлади.

A' кўпайтирувчи ҳам реакциянинг турига боғлиқ. Сўнгги пайтларда газсимон заррачалар орасидаги реакциянинг тезлик константасини ҳисоблаш учун актив тўқнашишлар назариясидан фойдаланилар эди. Бу назария бўйича қилинган ҳисоблар активлаштирилган комплекс назария бўйича қилинган ҳисоблар билан фақат атомлар орасида боровчи реакциялар ҳолида мос келади. Актив тўқнашишлар назарияси квант механика тушунчаларига зиддир.

XVII.13. МОНОМОЛЕКУЛЯР ВА БИМОЛЕКУЛЯР РЕАКЦИЯЛАР

Газсимон ҳолатда изомерланиш ва диссоциланиш мономолекуляр реакцияларга теъдир. Бу реакцияларнинг биринчи ва иккинчи тартибларда бораши мумкинлиги аниқланди.

Газда «тўқнашувлар» натижасида энергиялар алмашилиши туфайли реакция қобилятли заррачалар ҳосил бўлади. Шунинг

учун элементар реакцияларни $B + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B^* + B$ (ғалаёнланган молекула юлдузча билан белгиланган) схема оркали кўрсатиш

мумкин. Кейин: $B^* \xrightarrow{k_3} P$. Бу системада фаол молекулалар ква-зистационар ҳолатда бўладилар. Шунинг учун $v_B = k_1[B]^2 - k_2[B^*][B] - k_3[B^*] = 0$, бундан

$$[B^*] = k_1[B]^2 / (k_2[B] + k_3)$$

ва

$$v_p = k_1 k_3 [B]^2 / (k_3 + k_2 [B]) = k_1 [B]^2 / (1 + k_2 / k_3 [B])$$

$(k_2/k_3) [B] \ll 1$ реагентларнинг концентрацияси анча кичик бўлганида амалга ошади, унда махраждаги иккинчи аъзони бирга нисбатан ҳисобга олмаса бўлади. У ҳолда охириги модданинг ҳосил бўлиши иккинчи тартиб бўйича боради: $v_p = k_1 [B]^2$. $(k_2/k_3) [B] \gg 1$ бўлганда $v_p = (k_1 k_3 / k_2) [B] = k [B]$ га тенг ва маҳсулотнинг ҳосил бўлиши биринчи тартибда боради.

Ушбу системада реакция тартиби реагентларнинг табиатиға эмас, балки уларнинг концентрациясига боғлиқдир. Тезлик константаси ҳамма элементар актларнинг тезлик константалари тенгламаси оркали ифодаланган.

Атомлар орасидаги бимолекуляр реакциялар бекарор фаол маҳсулотнинг ҳосил бўлиши билан боради: $H + H \rightleftharpoons H^*_2$. Ғалаёнланиш энергияси инерт заррачага узатилган тақдирдагина ҳосил қилинган актив молекула куйидаги схема бўйича сустлашади: $H + H + M \rightarrow H_2 + M^*$. Тасвирланган ходисани *иккинчи тур тўқнашиш* деб атайдилар. Агар бимолекуляр реакция молекулалар орасида борса, унда ортикча энергия айланма ҳаракат энергиясини ошириши ёки боғлар орасида қайта тақсимланиши мумкин. Маълум вақтдан сўнг ҳосил бўлган молекула ортикча энергияни нурланиш оркали чиқаради ва актив бўлмаган ҳолатга қайтади.

Реакцияларнинг кинетикаси бўйича берилган умумий маълумотларнинг ҳаммаси бажарилаётган амалий ишларда қўлланиши билан тўлдириб борилади.

ГАЗ ВА ЭРИТМАЛАРДАГИ ГОМОГЕН РЕАКЦИЯЛАР

XVIII боб. АЙРИМ ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ БУҒЛАРИНИ ПАРЧАЛАШ

XVIII.1. ПАРЧАЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ ТУРЛАРИ

Реакция тезлиги реакция идишнинг сиртига боғлиқ бўлмаган газлар орасидаги кимёвий реакцияларни *гомоген реакциялар* дейилади. Бу реакциялар барча ҳажм бўйича боради. Айрим органик моддалар (ацетон, этил ва метил эфири, ацетальдегид ва бошқалар) буғларининг парчаланиши типик гомоген реакциялардир. Қўпгина ажралиш реакциялари каби, ацетоннинг, метил ва этил эфирларининг парчаланиши биринчи тартибли кинетик тенгламага бўйсунди.

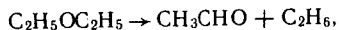
Ажралиш реакциялари куйидаги суммар реакциялар оркали ифодаланади:

ацетон учун — $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$;

этил эфири учун — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$

Аммо юқори ҳароратларда бу асосий реакциялар, оз миқдорда бўлса ҳам, ёнлама ва иккиламчи реакциялар билан биргаликда кузатилади ёки қатор оралик боскичлар орқали боради. Масалан, ацетоннинг ажралиши натижасида ҳосил бўлган этан водород ва этиленга парчаланиши мумкин, этилен эса, ўз навбатида, янада кейинги ўзгаришларга учратилиши мумкин.

Этил эфири ажралишининг биринчи боскичида ацетальдегид ҳосил бўлади:



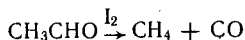
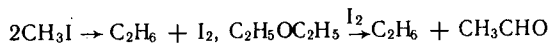
ундан кейин $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ реакцияси боради.

Ўз навбатида, ацетальдегиднинг оз қисми зичланиб, суюқ маҳсулотлар — смолаларга айланиши, этан эса худди ацетоннинг ажралиши каби, водород ва этиленга парчаланиши мумкин.

Бошланғич модданинг ажралиш даражаси ортиши билан иккиламчи жараёнлар доимо кучаяди. Шунинг учун реакция тезлигини ўрганаётганда реакцияни охиригача эмас, балки тахминан 50% ўзгаришгача олиб бориш керак.

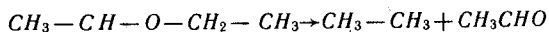
Гомоген газ реакциялари газсимон катализаторлар ёрдамида тезлаштирилиши мумкин. Ҳар қандай йод алкилнинг (масалан, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$) парчаланишида олинанидан йод буғлари иштирокида этил эфирининг ажралиши бунга мисол бўлади.

Эфир олинган ҳолда куйидаги реакциялар содир бўлади:



Натижавий реакция худди катализатор иштирок этмаган ҳолдаги реакциядек бўлади.

Катализаторнинг таъсири ажралишнинг биринчи боскичида водород атомининг узилишини оsonлаштиришдан иборат бўлади:



Катализатор активланиш энергиясини камайтиради, шу туфайли тоза эфирнинг ажралиши кузатилмайдиган ҳароратда реакция етарли даражадаги тезлик билан боради. Паст ҳароратларда катта бўлмаган индукция даври кузатилади, яъни шу вақт ичида реакция сезиларли даражада бормайди, шундан сўнг реакция тезлиги ошиб боради (ўз-ўзидан тезлашиши кузатилади).

Этил эфири ажралишнинг иккала боскичи ҳам биринчи тартибли тенгламага бўйсунади ва йоднинг ўзгармас концентрациясида суммар реакция ҳам биринчи тартибли реакция бўлади.

Айтиб ўтилган газларда борувчи гомоген реакцияларнинг ҳаммаси битта умумий белги билан бирлашган — реакция жараёнида босим ўзгаради. Босимнинг ўзгариши таъсирлашган модда миқдорига пропорционал бўлгани учун, охириги босим ва вақт онларидаги босимларни билган ҳолда, ўзгаришга учраган модданинг қисмини ва реакциянинг тезлик константасини, реакцион аралашмани анализ қилмай туриб, ҳисоблаб чиқариш мумкин.

XVIII.2. ИШЛАРНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Газ фазадаги реакция тезлигини ўрганиш бўйича ўтказиладиган тажриба куйидагича бўлади: модданинг (ёки моддалар аралашмасининг) аниқ бир босимдаги буғларини олдиндан ҳавоси сўриб олинган реакция идишга юборилади; реакция идиш берилган ҳароратдаги печкага жойлаштирилган бўлади. Модда буғларини реакция идишга юборилиш они белгиланади ва шундан сўнг вақтнинг бир хил ораликларида босимнинг кийматлари белгилаб борилади. Олинган натижалар бўйича $p = f(t)$ боғланиш ўрнатилади ва унинг асосида кинетик ҳисоблашлар қилинади. Кислород қолдиқларининг реакцияга таъсирини йўқотиш мақсадида асбобнинг ҳамма қисмларидан текшириляётган модданинг буғлари ўтказиб юборилади.

Буғларни парчалаш реакцияларининг тезлигини ўрганиш учун мўлжалланган асбоб (XVIII.1- расм) куйидаги қисмлардан иборат: 1 — реакция идиш 2 — шлиф оркали 5 — ўлчов манометрига уланган; 8, 9 — текшириляётган суюқликнинг кўшимча қисми; 7 — колба, 10 — бошланғич буғ босимини аниқлаш учун мўлжалланган манометр. Реакция идиш печкага жойлаштирилган бўлади. 3 — реостат билан печканинг киздирилиши бошқарилади, ҳароратни эса, идишнинг чўнтагига жойлаштирилган ва гальванометр билан уланган 4 — термомпара оркали аниқланади. 6, 11—14- жўмрақлар ва 10 — манометр орасидаги фазони қайта ўтказувчи йўл (ёки қисқалик учун — йўл) деб атаймиз.

Ацетон ёки эфир буғлари парчаланишининг тезлик константасини аниқлаш

Тажрибани тайёрлаш. 1. Реакция идишининг (1) ҳарорати ўрнатилади. Тажриба давомида ҳарорат 5° дан кўпроқ ўзгариб кетмаслигини кузатиб турилади.

2. Асбобдан ҳаво сўриб олинади. 12—15- жўмрақлар ёпиқ ва 11* ва 6- жўмрақлар очик бўлган ҳолда юқори бўшлиқ берувчи (форвакуум) насосни ёкилади ва 14- жўмракни эҳтиётлик билан очилади.

Иккала манометрдаги симоб устунлари тенглашгандан кейин яна 5 мин давомида ҳавонинг сўрилиши давом эттирилади. 14- жўмрак беркитилади, насос ўчирилади ва 15- жўмрак очилади (насосдаги босимни атмосфера босими билан тенглаштириш учун).

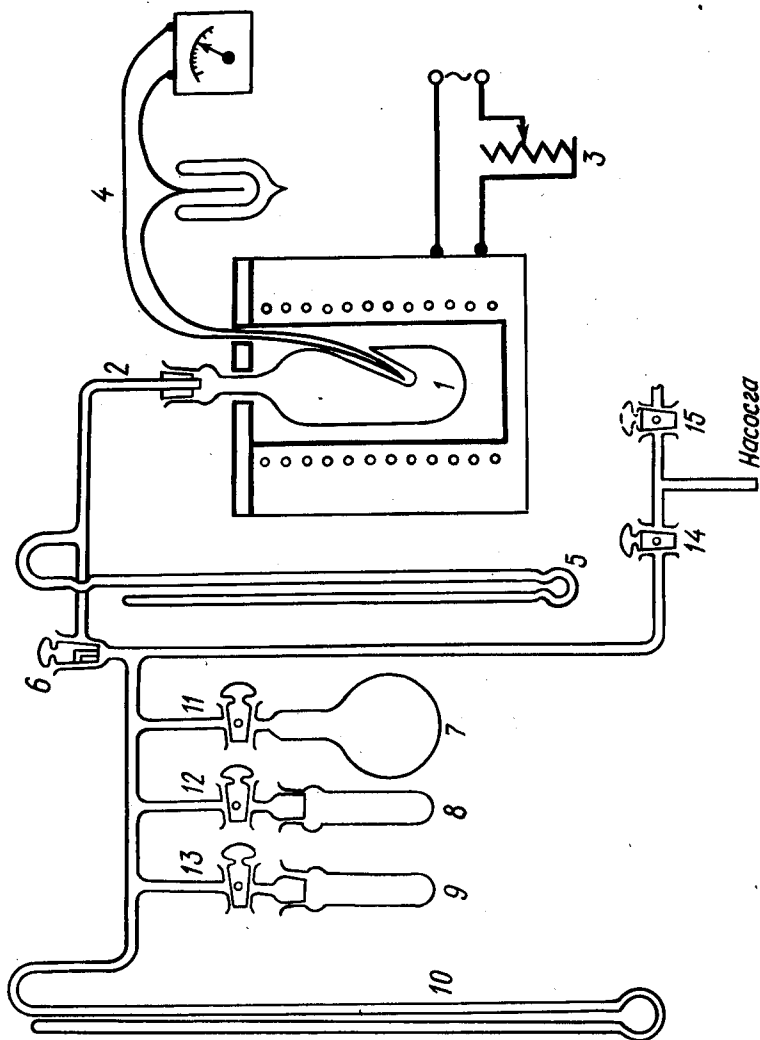
Манометрларни 5 мин давомида кузатиб, асбоб ҳаво ўтказиб юбормаётганига ишонч ҳосил қилинади. Симоб сатҳлари ўзгармаслиги керак, фақатгина ҳавони сира ўтказмайдиган асбобдагина тўғри натижаларнинг олиниши мумкинлигини эсда тутиш лозим. Агар асбоб ҳаво ўтказса, шлиф ва жўмрақларни бошқатдан сургич (мой) билан суриш лозим (жўмрақларни сургич билан суриш баён этилган бетга ва Б иловага қаранг).

3. Асбобдан текшириляётган модданинг буғлари ўтказиб юборилади. Бунинг учун эҳтиётлик билан 8 ёки 9- пробиркаларнинг (ацетон ёки эфир солинган) жўмрақлари озгина очилади ва асбобга 80—150 мм сим. уст. босимигача буғ юборилади. Пробирка ва 15- жўмрак ёпилади, насос ёкилади, 14- жўмракни очиб, 2—3 мин давомида асбобдаги ҳаво сўрилади. Бу амаллар 3 марта такрорланади. Буғларни охириги марта сўриб олиб, 6 ва 14- жўмрақлар ёпилади, насос ёкилади ва шу заҳоти 15- жўмрак очилади.

Илова. Асбобнинг жўмрақларини ҳар доим эҳтиётлик билан озгина очиб, манометрни кузатиб туриш керак. Манометрдаги симоб секин ҳаракатланиши керак. Агар 14- жўмракни бирдан очиб юборилса (асбобни атмосфера билан туташтирувчи), қираётган ҳавонинг таъсирида симоб манометрни синдириши мумкин. Жўмрақларни бураётганда иккала қўл билан ҳаракат қилиш керак: биттаси билан жўмракни бураб, иккинчиси билан уни ушлаб турилади. Қуч ишлатиш керак эмас, чунки жўмракни ёки йўлни синдириб қўйиш мумкин.

4. Қайта ўтказувчи йўлда керакли босимга эришилади. Эҳтиётлик билан

*Бу жўмрак 7- кодбада буғларни саклаш керак бўлган ҳолда очилади.



XVIII. 1-расм. Газсимон ҳолатдаги органик моддаларнинг парчаланиш тезлигини аниқлаш учун мўлжалланган қурилма:

1 — печкага жойлаштирилган реакция идиши; 2 — шлиф; 3 — печканинг исишини бошқариб турувчи реостат; 4 — гальванометрли термопара; 5, 10 — манометрлар; 6, 11, 15 — жўмраклар; 7 — реагентларни сақлаш учун колба; 8, 9 — пробиркалар.

12 ёки 13- жўмракларни озгина очиб, қайта ўтказувчи йўлга (агар керак бўлса, 7- қолбага ҳам) текширилаётган модданинг буғларини 10- манометрда берилган босимгача юборилади. Жўмракни ёпиб, босим ёзиб қўйилади.

Тажрибани ўтказиш. Реакцион идишнинг ҳароратини текшириб, эҳтиётлик билан 6- жўмрак очилади ва секундомер ёкилади. 8—10 с дан кейин (манометрлардаги симоб устунларининг чайқалиши тўхтагандан сўнг) 6- жўмрак беркитилади. Шундан сўнг бир хил вақт оралиқларида 5- манометрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади. Реакция бошида ҳар минутда, кейин 2, 3 ёки 5 мин ўтгандан сўнг, тажрибанинг охирида эса, ҳар 10 ва 15 минутда белгилаб борилади. Белгилаш учун олинган вақт оралиқларини танлаш реакция тезлигига боғлиқ бўлади. Босим тахминан 5 мм сим. уст. га ўзгараётган вақт оралиқларини танлаш қулайдир. Бир вақтнинг ўзида гальванометрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади ва берилган қийматдан четлашган ҳолда ҳарорат тўғрилаб қўйилади. Тажрибани 50% ажралиш содир бўлгунча олиб борилади.

Реакцияни тўхтатиш учун 15- жўмрак беркитилади, насос ёкилади, эҳтиётлик билан аввал 14, кейин 6- жўмраklar очилади ва асбобдан 10 мин давомида ҳаво сўриб олинади. 14 ва 6- жўмраklar ёпилади, насос ўчирилади ва 15- жўмрак очилади. Шунда асбоб кейинги тажрибани ўтказишга тайёрлаб қўйилган бўлади.

Реакцион идишдаги бошланғич босимни ҳисоблаш

Буғлар қиздирилган идишга киритилганида реакция, одатда бирданига бошланади ва шунинг учун идишдаги бошланғич босимни тажрибада аниқлаб бўлмайди. Уни қайта ўтказувчи йўл коэффиценти оркали, яъни реакция идишдаги ва қайта ўтказувчи йўлдаги босимлар нисбати оркали ҳисобланади. Босим реакция идишнинг ҳажми ва қайта ўтказувчи йўлнинг реакция идиш билан биргаликдаги ҳажми орасидаги муносабатга боғлиқ. Қайта ўтказувчи йўлдан ҳавоси сўрилган реакция идишга тажриба ҳароратида ва белгиланган босимда ҳаво ўтказиб, қайта ўтказувчи йўл коэффиценти b аниқланади:

$$b = p_{\text{қайта ўт. йўлдан кейин}} / p_{\text{қайта ўт. йўлдан олдин.}}$$

Бу ҳолда реакция идишдаги бошланғич босим:

$$p_{\text{бошл.}} = b p_{\text{қайта ўт. йўлдан олдин.}}$$

Қайта ўтказиш йўли коэффицентлари аввалдан аниқланиб, асбобларда кўрсатиб қўйилиши керак.

Тажрибанинг тамом бўлиш оини ва охирги босимни $p_{\text{ох}}$ аниқлаш

Тажрибанинг тамом бўлиш оини аниқлаш учун реакциянинг тўлиқ ўтишига мос келувчи босимни билиш керак. Тажриба босим ўзгармас бўлиб қолгунча олиб борилади; бу босим охирги босим $p_{\text{ох}}$ деб ҳисобланади. Одатда бошланғич босимнинг $p_{\text{бошл.}}$ қисми сифатида ифодаланувчи $p_{\text{ох}}$ нинг қиймати реакциянинг табиатига боғлиқ. Масалан, ацетоннинг парчаланишида $p_{\text{ох}}^{\text{ац}} = p_{\text{бошл.}}^{\text{ац}}$ бўлиши реакция тенгласидан келиб чиқади.

Этил эфирининг парчаланишида тажрибада $p_{\text{ох}}^{\text{эф}} = 2,5 p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}}$ эканлиги топилган, реакция тенгламаси бўйича эса, $3 p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}}$ бўлиши керак эди. Эфирнинг парчаланишида иккиламчи жараёнларнинг таъсири кучлироқ эканлиги кўриниб турибди.

Эфир учун ҳисоблаш намунасини келтирамыз.

Ажралиш тўлиқ кетганида босимнинг кўпайиши қуйидагича бўлади:

$$\Delta p = p_{\text{ох}} - p_{\text{бошл.}} = 2,5 p_{\text{бошл.}} - p_{\text{бошл.}} = 1,5 p_{\text{бошл.}}$$

50% ажралишда: $\Delta p = 1,5 \cdot 0,5 p_{\text{бошл.}} = 0,75 p_{\text{бошл.}}$

50% ажралишда ҳосил бўладиган натижавий босим:

$$p = p_{\text{бошл.}} + 0,75 p_{\text{бошл.}} = 1,75 p_{\text{бошл.}}$$

Ажралишнинг x даражасига мос келувчи босимни ҳисоблашга мўлжалланган умумий тенгламалар:

эфир учун $p = p_{\text{бошл.}} + 1,5 x p_{\text{бошл.}}$

ацетон учун $p = p_{\text{бошл.}} + p_{\text{бошл.}} x$.

Босим ҳисобий қийматга эришган пайтда реакция тўхтатилади.

Реакциянинг тезлик константасини ва фаолланиш энергиясини аниқлашни 251 ва 254-бетлардан қаранг.

Этил эфири бугларини катализатор (йод буглари) иштирокида парчаланишнинг тезлик константасини аниқлаш

8-пробиркага (XVIII.1-расм) этил эфири, 9-пробиркага эса метил йодид қўйилади.

Асбобдан ҳаво сўриб олинганидан сўнг, 11-жўмакни очик тутган ҳолда 13-жўмак ҳам озгина очилади, йўлга ва 7-колбага керакли босимгача метил йодид буглари юборилади. 13-жўмак ёпилади. Эҳтиётлик билан 12-жўмакни очиб, берилган умумий босимга $p_{\text{ум}} = p_{\text{CH}_3\text{I}} + p_{\text{эф}}$ эришгунга қадар этил эфири буглари юборилади.

11, 12 ва 13-жўмаклар ёпилади, йўлидан ҳаво сўриб олинади ва 7-колбадаги буглар аралашмаси билан керакли босимгача тўлдирилади.

Реакцион идишдаги эфирнинг ва метил йодиднинг бошланғич босимини ҳисоблаш. Қайта ўтказувчи йўл коэффициенти ёрдамида бугларнинг ва реакцион идишдаги метил йодиднинг бошланғич босимлари ҳисобланади:

$$p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}} = b p_{\text{йўлдаги}}^{\text{эф}}; \quad p_{\text{бошл.}}^{\text{CH}_3\text{I}} = b p_{\text{йўлдаги}}^{\text{CH}_3\text{I}}$$

Тажрибанинг тугаш оини аниқлаш

50% ажралишда эфир бугларининг босими

$$p^{\text{эф}} = 1,75 p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}}. \text{ Бунда умумий босим: } p_{\text{ум}} = p^{\text{эф}} + p_{\text{бошл.}}^{\text{CH}_3\text{I}} = 1,75 p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}} + p_{\text{бошл.}}^{\text{CH}_3\text{I}}$$

CH_3I бугларининг босими реакция давомида ўзгармайди, чунки унинг ажралиши *моль* лар сонининг ўзгаришига боғлиқ ҳолда бормайди (263-бетга қаранг).

Реакциянинг тезлик константасини ва активланиш энергиясини ҳисоблаш.

1. Гальванометрнинг ҳамма кўрсатишларидан ўртача қиймат ва бу қийматдан ўртача четланиш ҳисобланади. Термопаранинг даражаларига мос келувчи эгриси бўйича ўртача ҳарорат ва бу ҳароратдан градуслардаги ўртача четланиш топилади.

2. Ҳар бир бошланғич босим учун тажриба натижаларини биринчи тартибли реакциянинг кинетик тенгламасига (XVII.13) қўйилади ва қуйидаги тенглама бўйича 8—10 вақт онлари учун константа ҳисобланади:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{p_{\text{ох}} - p_{\text{бошл.}}}{p_{\text{ох}} - p_t}$$

бу ерда, $p_{\text{бошл.}}$, $p_{\text{ох}}$ ва p_t — мм. сим. уст. ларидаги бошланғич, охирги ва берилган вақт онидagi босимлар;

t — реакция бошланишидан сўнг ўтган вақт, мин.

Агар тажрибада индукция даври кузатилса, уни t вақтдан айириб ташланади.

Константаларнинг келтириб чиқарилган қийматлари ўзаро тенг бўлиши керак (тажриба хатоликлари туфайли улар 10—15% га фарқланиши мумкин).

3. Вақтни $\pm 0,2$ — $0,5$ мин, босимни ± 1 — 2 мм. сим. уст. аниқликда топиш мумкин бўлган масштабда $p = f(t)$ боғланиш чизилади ва $t_{1/4}$ топилади.

4. $t_{1/2}$ ни ҳисоблаш каби (252-бет), ҳар бир бошланғич босим учун $t_{1/4} = 0,288/k$ ҳисобланади. Ҳамма $t_{1/4}$ ўзаро тенг бўлиши керак. Олинган қиймат графикда топилган қиймат (3-пунктдаги) билан солиштирилади.

5. Бир неча ҳароратдаги (икки-уч) реакциянинг тезлик константаси топилади. (XVII.23) тенглама бўйича ёки $k = \varphi(1/T)$ график (XVII.3-расмга қаранг) ёрдамида активланиш энергияси E ҳисобланади.

Тажриба ноаниқликлари туфайли активланиш энергиясининг ҳисоблаб топилган қийматлари бир-биридан фарқ қилади. Ўртача қийматни топиш учун тажрибанинг ҳамма мумкин бўлган ҳоллари учун E нинг қийматини ҳисоблаш керак бўлар эди. График усули бевосита ўртача қийматни беради.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш ҳақида 275-бетга қаранг.

Топшириқлар

1. 4 хил бошланғич босимдаги реакциянинг тезлик константасини топинг.

2. Худди шу шароитларда аналитик ва график усуллар ёрдамида $t_{1/4}$ ни топинг.

3. Активланиш энергиясини аниқланг:

20°C га фарқ қилган турли ҳароратларда ўтказилган тўртта тажриба оркали график ёрдамида;

40°C га фарқ қилган турли ҳароратларда ўтказилган иккита тажрибада олинган натижаларни ҳисоблаш оркали.

Ҳисобот намунаси

1. Тажриба натижалари. Қайта ўтказувчи йўлгача бўлган буғларнинг босими $p = \dots$ мм. сим. уст. бошланғич босим $p_{\text{бошл.}}$... мм. сим. уст. қайта ўтказувчи йўл коэффициенти $b = \dots$;

Тажриба тартиби	Тажриба бошланғич ўтган вақт t , мин	Гальванометрнинг кўрсатишлари, мВ	Манометр бўйича босим, мм. сим. уст.		
			h_1	h_2	$p = h_1 - h_2$
1.					
2.					

2. Тезлик константасини № ... тажриба натижаларидан ҳисоблаш.

Тажриба ҳарорати °C

Тартиб номери	t	p_t	k

3. Активланиш энергиясини ҳисоблаш учун олинган натижалар

Таъриба	t, °C	T, K	1/T	κ	lg κ

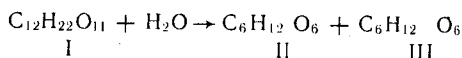
Графиклар: $(p_{ox} - p_i) = f_1(t)$; $lg(p_{ox} - p_i) = f_2(t)$; $lg κ = φ(1/T)$.

XIX боб. ЎЗИГА ХОС КИСЛОТА-АСОСЛИ КАТАЛИЗ

XIX.1. ШАКАРҚАМИШ (САХАРОЗА)НИНГ ИНВЕРСИЯ ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСИНИ АНИҚЛАШ

Назариянинг асослари

Шакарқамишнинг (I) гидролиз реакциясида глюкоза (II) ва фруктоза (III) ҳосил бўлади:



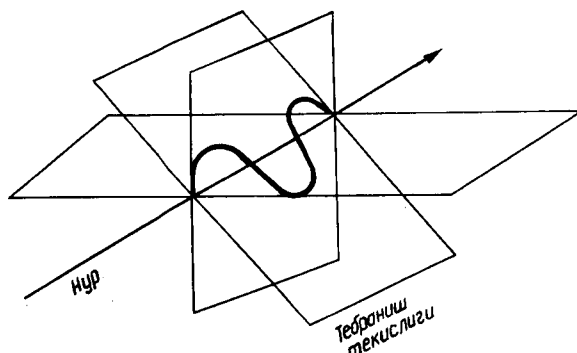
Учта модданинг ҳаммаси асимметрик углерод атомига эга ва оптик активдир. Шакарқамишнинг сувли эритмаси ўтаётган нурнинг қутбланиш текислигини ўнгга, реакция маҳсулотларининг эритмаси эса чапга буради. Реакция давомида ўнгга бурилиш чапга бурилиш билан алмашади. Шунинг учун келтирилган реакцияни инверсия (ўзгариш, айланиш) деб аталади.

Инверсия тезлигини ўрганиш учун одатда шакарқамишнинг 10—20% ли сувли эритмаси олинади. 20% ли 100 г эритма таркибида $20/342=0,06$ моль сахароза ва $80/18=4,44$ моль сув бўлади. Реакция тўлиқ ўтганда, 4,44 моль сув ўрнига 4,38 моль қолди. Сувнинг концентрацияси шунчалик кам ўзгарадики, уни доимий деб ҳисобласа ҳам бўлади. Шунинг учун реакцияда и к к и тур молекулаларнинг қатнашишига қарамасдан, у биринчи тартибда боради (XVII.10- бўлимга қаранг).

Агар реагентлардан бирининг ортикча микдори туфайли реакция тартиби камайган бўлса, унда реакциянинг псевдотартиби ёки ёлғон тартиби ҳақида гапирилади.

Нейтрал сувли шакарқамишнинг гидролиз реакцияси деярли бормайди: катализатор сифатида кучли (яъни яхши ионланган) кислотани қўшиб, уни тезлаштирилади. Реакциянинг тезлик константасини (XVII.13) тенглама орқали ҳисобланади, концентрацияларнинг нисбатини ифодалаш учун эса, унда эритмаларнинг оптик активлиги ҳоссасидан фойдаланилади.

Маълумки, табиий ёруғликнинг электр тебранишлари ёруғлик нуридан ўтказилган текисликларнинг ҳаммасида кузатилади (XIX.1- расм). Қутбланган ёруғликнинг тебранишлари шу текисликларнинг фақат биттасидагина содир бўлади. Қутбланган нурнинг электр тебранишлари текислигига перпендикуляр бўлган



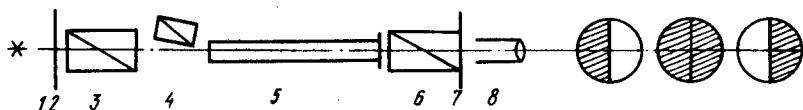
ХИХ. 1- расм. Электромагнит тебраниш-ларнинг таркалиши.

(ва нурдан ўтказилган) текислик кутбланиш текислиги дейилади.

Кутбланган ёруғликни оптик актив модда эритмаси орқали ўтказилаётганда кутбланиш текислиги бурилади. Кутбланиш текислигининг бурилиш бурчаги (киска қилиб *бурилиш бурчаги* деймиз) α концентрация c ва эритма қаватининг қалинлиги l билан $\alpha = \pm[\alpha]cl$ муносабат орқали боғланган.

$c = 1$ г/мл ва $l = 1$ дм бўлганда $[\alpha]$ катталиқ солиштирма бурилиш дейилади. + ва — белгилар ўнг ва чап бурилишларни билдиради. Шакаркамишда $[\alpha] = +66,55^\circ$, глюкозада $[\alpha] = +52,56^\circ$, фруктозада $[\alpha] = -91,9^\circ$ га тенгдир.

Оптик актив моддалар аралашмасининг бурилиш бурчаги алоҳида моддалар бурилиш бурчакларининг алгебраик йиғиндисига тенгдир (бурилиш бурчагининг аддитивлик хоссаси).



ХИХ. 2- расм. Поляриметрнинг схемаси:

1 — ёруғлик манбаи; 2 — светофильтр; 3, 4 — кутблагичлар; 5 — эритма солинган най; 6 — анализатор; 7 — шкала; 8 — окуляр.

Ушбу эритманинг бурилиш бурчаги поляриметр асбоби ёрдамида аниқланади. Унинг асосий қисмлари поляризатор (3,4) ва анализатор (6) лардир (ХИХ.2-расм). Поляризатор ва анализатор вазифаларини Николь призмалари бажаради, улар призманинг бош кесими текислигига перпендикуляр бўлган текисликда кутбланган ёруғликни яхши ўтказади (бош кесимнинг текислигини кристаллнинг оптик ўқи ва тушаётган нур орқали ўтказилади; оптик ўқ — кристаллографик ўққа параллел бўлган ҳар қандай ўқ) ва бош кесим текислигида кутбланган ёруғликни ўтказмайди.

Агар кутблагич ва анализаторнинг призмаларида бош ке-

симлар параллел ҳолатда ўрнатилган бўлса (николлар параллел), унда кутблагич билан кутблантирилган ёруғлик анализатордан ўтади. Агар бош кесимлар перпендикуляр бўлса (николлар чатишган шаклда), анализатор ёруғликни сўндиради. Бош кесимларнинг ўзаро бошқа жойлашишларида ёруғликнинг жадаллиги нолдан максимумгача ўзгаради.

Одатда кутблагич иккита Николь призмасидан тузилади. 3-призма 8-окулярдан кузатиш майдонининг ҳаммасини, 4-призма эса, унинг ярмини қоплайди. Бу призманинг бош кесими катта призманинг бош кесимига нисбатан кичик бурчак ($< 3^\circ$) остида жойлаштирилган. Анализаторнинг призмаси асбобнинг оптик ўқи атрофида айлана олади. У айланаётганда кузатиш майдонининг ёруғлиги ўзгаради.

Агар анализатор призмасининг бош кесимини кутблагичнинг катта призмаси бош кесимига перпендикуляр жойлаштирилса, майдоннинг ярми (чатишган шаклдаги призмага жавоб берувчи) қоронғилашади. Бошқа ярми эса ёруғроқ бўлади, чунки кичик призма чатишишга тўсқинлик қилади. Агар анализаторни майдоннинг қарама-қарши томони қоронғулашгунча айлантирилса, унда унинг биринчи ярми ёруғлашади. Иккала майдоннинг ёруғланганлиги бир хил бўлган оралиқ ҳолатга ҳам эришиш мумкин. Унда бу ҳолатни ноль деб ҳисобланади: анализаторнинг у ёки бу томонга озгина бурилиши кузатиш майдонида яримсояни ҳосил қилади (шундан яримсояли поляриметр деган ном ҳам келиб чиққан). Кўз ёритишдаги фарқга сезгир бўлганлиги учун, ноль ҳолатни яхши аниқлик билан ўрнатиш мумкин.

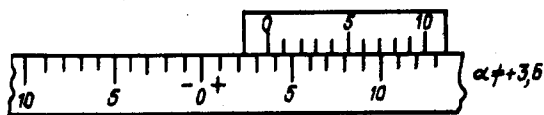
Агар ноль ҳолат ўрнатилгандан сўнг кутблагич ва анализатор орасига α бурчакка бурувчи оптик актив модданинг эритмаси солинган 5-най жойлаштирилса, яримсоя пайдо бўлади. Ноль ҳолатга қайтиш учун анализаторни худди шундай α бурчакка буриш керак. Бу бурчак анализатор айлантирилганда ҳаракат қилувчи 7-шкаладан $0,1^\circ$ аниқликда нониус ёрдамида топилади. 1-ёруғлик манбаи монохроматик бўлиши керак. Оқ ёруғликдан фойдаланилганда, одатда поляриметрнинг бир қисмини ташкил қилувчи 2-ёруғлик фильтри қўлланилади.

Поляриметрларнинг бошқа турлари ҳам мавжуд: уларда кузатиш майдони уч қисмдан ёки икки концентрик қисмлардан иборат. Уларнинг тузилишида юқорида тавсифланган поляриметрдан принципаал фарқ йўқ. Айрим поляриметрларда (сахари-метрлар) шакарқамишнинг концентрацияси бевосита шкалада кўрсатилган.

Ишнинг бажарилиши

Сахарозанинг керакли концентрацияси тайёрланади. Эритманинг ҳажми поляриметрик найнинг ҳажмидан 2—3 марта кўп бўлиши керак. Агар эритма лойка бўлса, уни фильтрлаш керак. Анализаторнинг ноль ҳолати топилади. Бунинг учун анализатор

ёрдамида иккала майдоннинг ёруғланганлигидаги фарк аниқ кўриниб турган ҳолат ўрнатилади. Сўнгра анализаторни айлантириб, ёруғланганлик бир хил бўлишига эришилади. Окулярни чиқариш ва ёруғлик манбаини кутблагичдан керакли баландликда ва масофада ўрнатиш орқали майдоннинг тиниклигига эришилади. Шкала кўрсатишларини нониус ёрдамида аниқлаб борилади. Анализаторни айлантиришни давом эттира бориб, майдоннинг қисмларидаги ёруғланганликнинг аниқ кўриниб турган ўзгаришига олиб келинади. Шундан сўнг тескари томонга айлантириб, яна майдоннинг қисмлари бир хил ёруғланганликнинг аниқ кўриниб турган ўзгаришига олиб келинади. Шундан сўнг тескари томонга айлантириб, яна майдоннинг қисмлари бир хил ёруғланган ҳолатга келтирилади ва ҳисоб ёзиб қўйилади. Шу амалларни қайтариб (3—5 марта), ҳисобларнинг аниқлигига ($\pm 0,1^\circ$ аниқликда) эришилади, кейин топилган қийматларнинг ўртачаси нолинчи ҳолат тариқасида олинади. Бунда шкаланинг ноль ҳолати нониуснинг ноли билан мос келмаслиги мумкин. Бу фарк, яъни шкала кўрсатган ҳисоб, асбобнинг α_τ тузатмасидир. Агар нониуснинг ноли шкаланинг нолидан мусбат йўналишда жойлашган бўлса, тузатманинг ишораси мусбат ҳисобланади. Олинган ҳисоботлардан асбобнинг тузатмасини айланиб (унинг ишорасини ҳисобга олган ҳолда) ҳақиқий бурилиш бурчаклари келтириб чиқарилади. Нониус ёрдамида ҳисоблашни XIX.3-расмдан тушуна бўлади.



XIX. 3- расм. Нониус бўйича ҳисоб олиш.

Тоза поляриметрик найни текширилаётган эритма билан чайиб, тўлдирилади; бунинг учун уни вертикал ҳолда ушлаб, бўртган мениск ҳосил бўлгунча тўлдирилади. Сўнгра қуритилган махсус шишани ён томондан суриб беркитилади ва қопқокни бураб маҳкамланади. Бунда найнинг ичида ҳавонинг катта пуфакчаси қолмаслигига эътибор берилади. Пуфакчанинг бўлиши кузатишларга ҳалакит беради. Эритманинг α_0 бурилиш бурчаги аниқланади: юқорида кўрсатилгани бўйича, у мусбат (ўнг).

Шундан сўнг иккита қолбачага сахарозанинг v_c ва қучли кислотанинг v_k керакли концентрациядаги маълум ҳажмлари қуйилади. Иккала қолбачани тажриба ҳароратида 10—15 мин ушлаб турилади (сувли термостатда), шундан кейин улар бир-бирига қўшилади ва бир қолбачадан иккинчисига қуйиб, аралаштирилади. Аралаштирилган онни соатдан белгилаб қўйилади (мин гача аниқликда); бу — реакциянинг бошланиш они. Унга бошланғич бурчак $\alpha_0 = (\alpha_0' - \alpha_\tau) V$ га жавоб беради, бу ерда

V-сахароза эритмасининг ҳажмий қисми: $V = v_c / (v_c + v_k)$.

Сахарозадан бўшатиб олинган поляриметрик найга тайёрланган аралашмадан 3—5 мл солиб, уни 2—3 марта чайилади, кейин у шу аралашма билан тўлдирилади ва асбобга жойлаштириб термостатланади.

Ўлчовлар белгиланган вақт ораликларида олиб борилади: реакциянинг бошида ҳар 5—10 мин да, охирида эса, ҳар 15—30 мин ўтганда. Ўлчашлар вақтида найда реакция давом этаётган бўлади, шунинг учун бир неча ўлчашларнинг натижаси бир хил бўлиши мумкин эмас. Бундай ҳатоликни иложи борица камайтириш мақсадида керакли ўлчашларни (2—3 марта) 40—50 с давомида бажариш керак. Поляриметр билан ишлаш яхши ўрганиб олинган тақдирдагина бунга эришиш мумкин. Ҳамма ўлчашлардан ўртачасини олиб, биринчи ва охириги ўлчаш вақтларининг ўртачасини белгилаш керак (1 мин гача аниқликда).

Хона ҳароратида сахарозанинг инверсияси (катализаторнинг концентрациясига боғлиқ равишда) 1—5 сутка давомида тугайди. Аммо 60—70°C да уни тезда охиригача олиб бориш мумкин. Шунинг учун реакцияни аралашманинг алоҳида улушини ҳарорати 60—70°C (бундан юқори бўлса, сахароза парчаланиши мумкин) бўлган термостатга 30—40 мин га олдиндан жойлаштирилади. Аралашмани бўйни узун ва ингичка бўлган қолбачага солиб, суюқликнинг сатҳи белгилаб қўйилади. Тажриба ҳароратигача совутилгандан сўнг, қолбачага белгиланган сатҳга қадар шу ҳароратли дистилланган сувдан солинади (чунки сувнинг қандайдир миқдори буғланиб, эритманинг концентрацияси ўзгарган бўлади).

Шундай қилиб, олинган чегаравий (охирги) бурилиш бурчаги манфий бўлади, чунки эритмада глюкоза билан фруктоза бўлиб, чап бурилишни келтириб чиқаради. Бурилиш бурчагининг ҳар қандай оралиқ қиймати эритмада учала модданинг борлигидан дарак беради.

Айтайлик, t_1 онда сахарозанинг y_1 қисми инверсияга учрамаган. Бурилиш бурчаги шу қисм билан аниқланади ва $\alpha_0 y_1$ га тенг бўлади. Инверсияга учраган маҳсулотларнинг қисми $1 - y_1$. Реакция охирида бу маҳсулотларнинг бурилиш бурчаги α_∞ га тенг бўлар эди, t_1 онда эса у $\alpha_\infty (1 - y_1)$ га тенг.

Аддитивлик хоссасига биноан бурилиш бурчаги t_1 онда $\alpha_1 = \alpha_0 y_1 + \alpha_\infty (1 - y_1)$ га тенг. Бундан:

$$y_1 = (\alpha_1 - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty).$$

Худди шунга ўхшаш t_2 онда: $y_2 = (\alpha_2 - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty)$.

Қўриниб турибдики, инверсияга учрамаган сахарозанинг t_1 ва t_2 онлардаги концентрациялари $c_0 y_1$ ва $c_0 y_2$. Шунинг учун (XVII.13) тенглама асосида:

$$k = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{\alpha_1 - \alpha_\infty}{\alpha_2 - \alpha_\infty}.$$

Агар $t_1=0$ да $\alpha_1 = \alpha_0$ ва $t_2 = t$ да $\alpha_2 = \alpha_t$ деб олинса:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}. \quad (\text{XIX.1})$$

k нинг қийматини ҳисоблаш учун мана шу охириги тенгламадан фойдаланиш лозим.

Хамма бурилиш бурчакларига асбоб тузатмаси киритилади. Асбоб тузатмасининг қиймати $0,2^\circ$ дан ошган тақдирда, бу тузатмани ҳисобга олиш тавсия қилинади.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

(XIX.1) тенгламани логарифмлагандан ва дифференциаллагандан кейин қуйидагини оламиз:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_0 - \alpha_\infty)2,3 \lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_t - \alpha_\infty)2,3 \lg(\alpha_t - \alpha_\infty)}.$$

Реакция бошида вақтни белгилашдаги хатолик катта аҳамиятга эга (масалан, 10 мин дан сўнг у $\pm 10\%$ ни ташкил қилади) бўлса, бурилиш бурчакларини белгилашдаги хатолик бурчак кичиклашган сари ортиб боради ва реакция охирида алоҳида аҳамият касб этади.

Тажриба олиб бориш шароитларидан келиб чиқадиган хатоликларни ҳам ҳисобга олиш керак. Шунинг учун турли вақт онларига ҳисобланган константаларнинг бир-бирига мослиги 10% оралигида бўлади (кўпгина кинетик ўлчашларнинг аниқлиги шунга ўхшашдир). Шу туфайли реакциянинг тезлик константасини турли вақт онлари учун ҳисобланган константаларнинг ўртачаси сифатида олинади.

Топшириқлар

1. Берилган ҳарорат учун сахароза инверсиясининг тезлик константасини аниқланг. Берилган эритмадаги сахарозанинг 2 соат ўтгандан кейинги концентрациясини ҳисобланг. Қанча вақт ичида 50% инверсия боришини ҳисобланг.

2. Тезлик константасининг водород ионларининг концентрациясига боғлиқлигини аниқланг (реакцияни кучли ва кучсиз кислота билан битта концентрацияда ёки кучли кислота билан иккита концентрацияда катализга учратинг).

3. Инверсия реакциясининг активланиш энергиясини топинг (реакция тезлигини икки хил ҳароратда ўлчаш асосида).

Ҳисобот намунаси

Ҳарорат ... $^\circ\text{C}$

Асбоб тузатмаси $\alpha_m = \dots$

Сахароза эритмасининг бурилиш бурчаги $\alpha_0 = \dots$
 Аралашманинг бошланғич бурилиш бурчаги $\alpha_0 = \dots$
 Аралаштириш они $\dots$ соат $\dots$ мин.

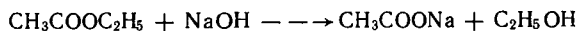
Тажриба тартиби	Астрономик вақт	Реакциянинг бошланишидан кейин ўтган вақт, мин	Топилган бурчак α_t	Тузатма кiritилган бурчак α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$	к	Δk
1								
2								
...		∞	$\alpha'_\infty = \dots$	$\alpha_\infty = \dots$	$\alpha_0 - \alpha_\infty = \dots$	$\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$	$k_{yp} \pm \Delta k = \dots$	

$$\infty \quad \alpha'_\infty = \dots \quad \alpha_\infty = \dots \quad \alpha_0 - \alpha_\infty = \dots \quad \lg(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad k_{yp} \pm \Delta k = \dots$$

Графиклар: $(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$; $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$.

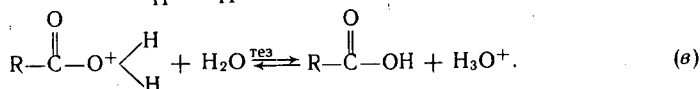
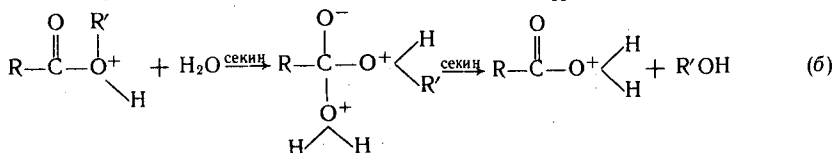
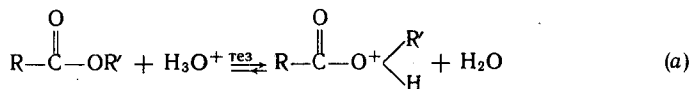
ХІХ.2. МУРАҚҚАБ ЭФИРНИНГ СОВУНЛАНИШ РЕАКЦИЯСИНИНГ ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСINI АНИҚЛАШ

Мураккаб эфирнинг совунланиш реакциясига мисол тариқасида қуйидаги реакцияни кўриб чиқамиз:



Уни сувли эритмада ишқорнинг бир оз ортиқча миқдори билан олиб борилади, у иккинчи тартибда боради.

Реакциянинг бўлиши мумкин бўлган босқичлари қуйидагича:



(XVII. 14) тенглама бўйича реакциянинг тезлик константасини ҳисоблаш учун, реагентларнинг бир хил (50 см³ аралашма) миқдорларини концентрацияси аниқ топилган c_k моль/л кислота-нинг эритмаси билан титрлаб топилади. Текшириш учун намуналар вақтнинг турли онларида олинади.

Реакция бошланмасдан олдин, t онда ва реакция тамом бўлганда олинган намуналардаги ишқорни нейтраллаш учун кетадиган кислота ҳажмларини (см^3) v_0 , v_t ва v_∞ орқали белгилаймиз. Бу ҳолда намунадаги ишқорнинг бошланғич мольлар сони $a = v_0 \cdot c_k \cdot 10^{-3}$.

Совунланишда 1 моль эфирга 1 моль ишқор сарфлангани учун, намунадаги эфирнинг бошланғич мольлар сони ишқорнинг бошланғич ва охири микдорларининг фарқи сифатида аниқланади:

$$b = (v_0 - v_\infty) c_k \cdot 10^{-3}. \text{ Унда } a - b = v_\infty c_k \cdot 10^{-3}.$$

Намунадаги ишқорнинг t ондаги мольлар сони $a - x = v_t c_k \cdot 10^{-3}$ га тенг бўлади.

$$\text{Бундан: } x = (v_0 - v_t) c_k \cdot 10^{-3}.$$

Унда намунадаги эфирнинг t ондаги мольлар сони:

$$b - x = (v_t - v_\infty) c_k \cdot 10^{-3}.$$

Олинган ифодани (XVII.14) тенглама қўйиб, қуйидагини оламиз:

$$k = \frac{2,303 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{v_\infty c_k \cdot 10^{-3} t} \lg \frac{(v_0 - v_\infty) v_t}{(v_t - v_\infty) v_0} = \frac{2,303 \cdot 50}{v_\infty c_k t} \lg \frac{(v_0 - v_\infty) v_t}{v_0 (v_t - v_\infty)}. \quad (\text{XIX.2})$$

v_0 , v_t ва v_∞ катталикларни аниқлаш учун титрлашда қўлланилаётган кислота билан бошланғич ишқор эритмаси концентрацияларининг муносабатини топиш керак.

Айтайлик, v_k кислотани нейтраллаш учун v_u ишқор кетади, уларнинг нисбати эса: $v_k/v_u = c_u/c_k$.

50 см^3 реакцияон аралашма таркибида 25 см^3 ишқор тутгани учун, $v_0 = 25$ (c_u/c_k).

Реакцион аралашмани титрлаб v_t нинг қийматини топаётганда, унда реакция давом этаётганини ҳисобга олиш керак. Бу эса, ўлчаш қайси онга тааллуқли эканлигини аниқлашни қийинлаштиради. Бу тўсқинликни йўқотиш мақсадида реакцияни секинлаштириш йўллари топилади. Улардан бири — анализ қилинаётган улушнинг ҳароратини кескин пасайтириш (масалан, муз билан туз солинган — 10°C ва ҳарорати ундан пастроқ аралашмага тушириб), бошқаси — реакцияга киришмаган ишқорни кислота билан нейтраллаш. Охири ҳолда ҳар бир t онда реакцияон аралашманинг аниқ улушини (50 см^3), ишқорни эфир билан реакцияга киришмаган қисмини нейтраллаш учун етарли бўлган кислота микдорига қуйилади. Кислотанинг ортиқча микдори реакцияга олинган ишқор эритмаси билан титрланади (тескари титрлаш). Айтайлик, реакцияон аралашмани $v_{t,k}$ ҳажмли кислотага қуйдик, тескари титрлаш учун эса, $v_{t,u}$ ишқор сарф бўлди. Унда:

$$v_t = v_{t,k} - v_{t,u} \frac{c_u}{c_k}.$$

v_{∞} ҳажми тескари титрлаш орқали, худди v_1 каби топилади.

Ишнинг бажарилиши

HCl ва NaOH нинг тахминан 0,03 н эритмалари тайёрланади. Улардан бири (кислота)нинг концентрацияси аниқ топилган бўлиши керак. Иккала эритманинг муносабати ва иккинчи эритманинг концентрацияси аниқланади.

Сўнгра эфирнинг 0,03 н дан кичикроқ (масалан, 0,027 н) эритмаси тайёрланади. Бунинг учун шу концентрацияли 500 см³ эритма тайёрлаш учун керак бўлган эфирнинг миқдори ҳисобланади. Миллилитрнинг ўндан бир бўлагига бўлинган пипетка ёрдамида эфирнинг ҳажми ўлчаб олинади (сирка-этил эфирининг зичлиги $\rho^{20}=0,901$ г/см³), 500 см³ ли ўлчов қолбасига қуйилади, белгисига қадар дистилланган сув билан тўлдирилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Ҳажми 1 дм³ дан каттарок қуруқ идишга 500 см³ тайёрланган ишқордан қуйилади. Эфир ва ишқор эритмалари сувли термостатда 15—20 мин давомида тажриба ҳароратида ушланади. Шундан сўнг ишқорли идишга эфир эритмаси солинади ва яхшилаб аралаштирилади. Эритмалар бир-бирига қуйилган онни (1 мин гача аниқликда) реакциянинг бошланиш они деб ҳисобланади. Шундан сўнг идишни яна сувли термостатга жойлаштирилади.

Суיותирилган ишқор эритмаси углерод икки оксидини яхши ютгани сабабли, реакция аралашма доимо пўкак тикин билан беркитилган бўлиши керак, уни факат намуна олаётганда очилади.

4—5 дона 100—200 см³ ли конуссимон қолбачалар олинади ва уларнинг ҳар бирига бюретка ёрдамида кислотанинг аниқ миқдори (ишқорни нейтраллаш учун керак бўлган миқдордан бир оз кўпроқ) қуйилади. Вактнинг берилган ораликларида (3—5 мин) тайёрланган ҳар бир кислотали қолбага реакция аралашмадан 50 см³ дан солинади. Аралашмани ишқорли найча билан жиҳозланган (аралашмани пипеткага тортаётганда углерод икки оксидидан сакланиш учун) пипетка ёрдамида олинади.

Реакция ўтган сари унинг тезлиги камаяди, шунинг учун кейинги намуналар ҳар 10—15 минутда олинади. Бу биринчи намуналарни титрлаш учун киришишга имконият яратади. Титрлаш учун қолбадаги аралашма қайнагунча қиздирилади ва фенолфталеин иштирокида оловранггача ишқор билан тезда титрланади. Одатда эритма совутилганда ранг йўқолади. Бу ҳодиса ишқорнинг ортиқча миқдори ҳаводаги углерод икки оксид билан нейтралланиши оқибатида (аралашма тўла титрланмагани учун эмас) содир бўлади.

Реакциянинг боришини 1,5—2 соат давомида кузатилади, бунда намуналар таҳлил (анализ) учун кетма-кет олиб турилади.

Совунланиш реакцияси хона ҳароратида тахминан 1 сутка

давом этади. Қисқа вақт ичида реакцияни охирига етказиш учун, реакция аралашманинг алоҳида улушини ($100-200 \text{ см}^3$) қум ҳаммомида $50-60^\circ\text{C}$ да камида 1 соат давомида тескари совутгич ўрнатиб (эфирни учиб кетмаслиги учун), кислота қўшмасдан қиздирилади. Шундан сўнг аралашма совутилади ва юкорида ёзилгандек, бир неча намуна титрланади.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Ўлчов бирлиги бўлмаган нисбий хатони ҳисоблаш учун концентрациялар ўрнига реагентларнинг ҳажмларини қўйса бўлади. (XIX.2) тенгламани логарифмлагандан ва дифференциаллагандан сўнг қуйидагини оламиз:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta v}{v_0} + \frac{\Delta v}{v_\infty} + \frac{\Delta v}{v_t \cdot 2,3 \lg v_t} + \frac{\Delta v}{v_0 \cdot 2,3 \lg v_0} +$$

$$+ \frac{2\Delta v}{(v_0 - v_\infty) 2,3 \lg(v_0 - v_\infty)} + \frac{2\Delta v}{(v_t - v_\infty) 2,3 \lg(v_t - v_\infty)}.$$

Тенгламанинг ўнг тарафидаги иккинчи, учинчи, бешинчи ва олтинчи ҳадлар реакциянинг хоҳлаган они учун ўзгармас бўлиб қолади. Хатоликнинг қийматига қолган ҳадларнинг таъсири ва ўлчашларнинг умумий хатолиги ҳақида 274-бетга қаранг.

Топшириқлар

1. Реакциянинг тезлик константасини аниқланг. Берилган миқдордаги эфирнинг 50, 90 ва 99% га совунланиш вақтини ҳисобланг.

2. Совунланиш реакциясининг тезлик константасини икки хил ҳароратда аниқланг. Шу реакциянинг активланиш энергиясини ҳисобланг.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати... $^\circ\text{C}$
Эфир эритмасининг (500 см^3) таркиби-
да... см^3 эфир бор.

Кислота концентрацияси... моль/л

Кислота ва ишқор эритмаларининг
ўзаро нисбати:

Тартиб, №/№	$v_k, \text{см}^3$	$v_u, \text{см}^3$	$c_u/c_k = v_k/v_u$
1			
2			
3			

Ўртача...

$$v_0 = 25 \frac{c_u}{c_k} = \dots$$

Намуна тартиби	Астро- номик вақт	Тажри- ба бош- лан- гач ўтган вақт t, мин.	Тескари титрлаш			1онида- ги кис- лота ҳажми $v_t = v_t \cdot k$ $v_{t,i} \cdot \frac{c_i}{c_k}$ см ³	$v_t - v_{\infty}$, см ³	к	Δk
			Кисло- та ҳажми v_t , к, см ³	ишқор ҳажми					
				$v_{t,i}$ и, см ³	$v_{t,i} \cdot \frac{c_i}{c_k}$				
1									
2									
...									
		∞	1 2 3						
			V_{∞} , и. ўр. = ...			V_{∞} , ўр. = ...		$k_{\text{ўр}} \pm \Delta k_{\text{ўр}}$	

Графиклар: $v_t = f(t)$ ва $\lg \frac{v_t}{v_t - v_{\infty}} = f(t)$.

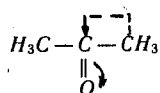
ХИХ.3. АЦЕТОННИ ЙОДЛАШ РЕАКЦИЯСИНING ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСINI АНИҚЛАШ

Ацетонни йодлаш реакцияси

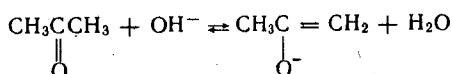


ишқорий ёки кислотали муҳитларда сезиларли тезлик билан боради. Реакциянинг механизми бу муҳитларда турличадир. Эҳтимол у қуйидагича борса керак.

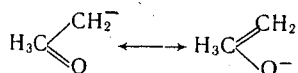
Ишқорий муҳит. Протофил хоссали (протонларни бириктирувчи) гидроксил ионлари таъсирида ацетонда электронлар зичлигининг кислородга томон силжиши кучаяди:



Бунинг натижасида метил группаларининг биридаги водород жуда ҳаракатчан бўлиб, узилишга қодир бўлади. Қуйидаги реакция кетади:



Анионнинг манфий заряди кислород атомида бутунлай му-
жассамлашмаган. Ингольд бўйича зарядларнинг таксимла-
нишини $\text{H}_3\text{C} \begin{array}{c} \delta^- \\ \text{C} \\ \delta^- \end{array}$ кўринишида ифодалаш керак. Қисман зарядли
бундай системани Ингольд мезомер система деб атади. Полингнинг
резонанс назариясига биноан молекула қуйидаги динамик мувоза-
натда бўлади:

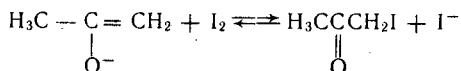


Бундай мувозанат бўлганда, молекуланинг энергияси резонанс
энергияси деб аталувчи энергияга камайгани учун молекула энг
барқарор ҳолатда бўлади. Резонанс энергиясини кўп ҳолларда
ўлчаш мумкин.

Кетонда хона ҳароратида $0,5 \cdot 10^{-4}\%$ енол $\text{H}_3\text{CC}=\text{CH}_2$ бўлади,

лекин ишқорий муҳитда кето-енол мувозанат енол томонга
силжийди. Кето-енол аниони ҳосил бўлиш реакциясининг тезлиги
(шунга мос равишда k_1 тезлик константаси ҳам) кичик.

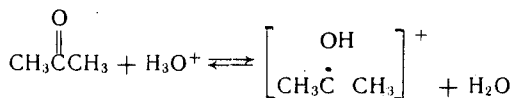
Кейинчалик анион йод билан реакцияга киришади:



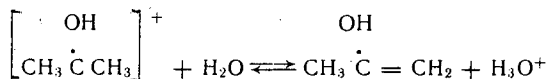
Эритманинг нейтраллиги ўз-ўзидан маълум, чунки ишқорий
муҳитдаги гидроксоний ионларининг сони кето-енол анионининг
ҳосил бўлишига кетган гидроксил ионларининг сонига тенг.

Реакциянинг иккинчи босқичи тез ўтади (тезлик константаси
 $k_2 > k_1$):

Қислотали муҳит. Водород (гидроксоний H_3O^+) ионлари-
нинг иштирокида ацетон протофил бўлиб қолади. Гидроксоний
иони протонининг ацетонга узатилиши содир бўлади:



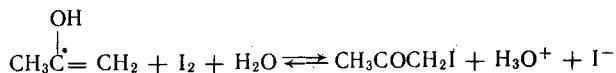
Кето-енол катионидаги метил группасининг водороди, ҳара-
катчан бўлиб қолади ва сув молекуласи билан бирикади:



Бу реакция (k_1 тезлик константали) секин боради.

Шундай қилиб, реакциянинг биринчи босқичида кетоннинг
енолга таутомер айланиши кузатилади.

Иккинчи боскичда енол йодни бириктиради:



Реакциянинг бу боскичи тез ўтади ($k_2 > k_1$).

Кўрганимиздек ишқорий ва кислотали мухитларда реакциянинг боришидаги асосий фарқ шундаки, биринчи ҳолда ацетондан кето-енол иони ҳосил бўлади, иккинчисида эса, кетоннинг енолга таутомер айланиши содир бўлади. Иккала реакцияда ҳам суммар тезлик секин бораётган (биринчи) боскичнинг тезлиги билан аниқланади, шунинг учун реакция суммар тезлигининг константаси k_1 га тенг бўлади. Кислотали мухитда реакциянинг бориши давомида гидроксоний H_3O^+ ионининг микдори ортиб боради, бу эса реакциянинг тезлашишига олиб келади. Бунга ўхшаш ўз-ўзидан тезлашувчи реакциялар автокаталитик реакциялар дейилади.

Юқорида кўрсатилгандек, кислотали мухитда ацетонни йодлаш реакциясининг тезлиги биринчи боскичнинг тезлигига, яъни енолнинг ҳосил бўлишига боғлиқ, демак, ацетоннинг ва водород ионларининг концентрацияларига боғлиқ бўлиб, йодга боғлиқ эмас. Натижада реакция иккинчи тартибда ўтади.

Ацетоннинг ва гидроксоний ионларининг бошланғич моль лар сонини a ва b орқали, уларнинг концентрацияларини эса, c_A ва c_B орқали белгилаймиз. t онга етганда x моль ацетон реакцияга киришади ва x моль (эквивалент) H_3O^+ ва худди шунча эквивалент I^- ҳосил бўлади.

Бу онда: $c_A = (a - x)/v$ ва $c_B = (b + x)/v$.

XVII.10-бўлимда келтирилган тенгламаларга биноан қуйидагини оламиз:

$$dx/dt = (k/v)(a - x)(b + x).$$

Ўзгарувчиларни ажратиб ва $t = 0$ даги $x = 0$ дан t даги x гача интеграллаб (энг содда касрларга ажратиш усули билан),

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)(b+x)} = \frac{k}{v} \int_{t=0}^t dt$$

ва

$$k = \frac{2,3v}{(a+b)t} \lg \frac{(b+x)a}{(a-x)b}$$

ларни оламиз.

Ацетоннинг бошланғич микдори тўғридан аниқланади, водород ионлариники эса — олинган маълум концентрацияли кислота

эритма микдоридан, сарфланган ацетоннинг микдорини — йодлаш учун кетган йоднинг камайиши бўйича. Шундай қилиб ҳисобларга фақат биргина ўзгарувчан катталиқ киради, у реакция ара-лашмани гипосульфит эритмаси билан титрлаб аниқланади.

Ишнинг бажарилиши

250 см³ ли ўлчов колбасига 25 см³ 4% ли KI эритмасидаги I₂ нинг 1,0 н эритмасидан қуйилади, унга 25 см³ HCl нинг 1,0 н эритмасидан қўшилади, белгигача ~20см³ колгунча дистилланган сув солинади ва термостатга жойлаштирилади. Аналитик тарозида 10—15 см³ H₂O солинган қопқокли конуссимон колбача тортилади. Колбачага созланган пипетка ёрдамида ~1,5 г ацетон қуйилади (ацетоннинг зичлиги $\rho^{20} = 0,792$ г/см³). Колбачани яна аналитик тарозида тортилади ва фарқ бўйича қўшилган ацетоннинг массаси аниқланади.

Ацетоннинг сувли эритмаси солинган колбачани ҳам 10—15 мин. га худди шу термостатга жойлаштирилади, эритма ўлчов колбасига қуйилади, бир-икки кичик улушда олинган сув билан чайиб ўлчов колбасига солинади ва белгигача сув билан тўлдирилади. Бу он реакциянинг бошланиш они ҳисобланади (бир неча минутнинг йўқотилиши катта аҳамиятга эга эмас, чунки реакция бошида жуда секин боради).

Анализ учун намуналар реакция бошланиши биланоқ олинади, 1 соат ўтгандан кейин эса, ҳар ярим соатда 3—4 марта олинади. Олинган намуналарни (25 см³ дан) NaHCO₃ нинг 0,1 н эритмасига (25 см³) қуйилади ва Na₂S₂O₃ нинг 0,01 н эритмаси билан крахмал иштирокида титрланади. Бундан $x = (v_0 - v_1)c \cdot 10^{-3}$ ҳисобланади, бу ерда v_0 ва v_1 — бошланғич ва t ондаги титрлаш учун кетган гипосульфит эритмасининг ҳажмлари, см³; c — гипольсульфит эритмасининг концентрацияси, г-экв/л. Реакцияни $t \geq 25^\circ\text{C}$ да олиб борилади, чунки бундан пастроқ ҳароратда у жуда секин боради.

Ўлчаш хатоларини баҳолашни аввалги ишдан қаранг.

Топшириқлар

1. Реакциянинг тезлик константасини аниқланг. Маълум микдорда олинган ацетонни 50, 90 ва 99% га йодлаш вақтини ҳисоблаб топинг.

2. Реакциянинг тезлик константасини икки хил ҳароратда аниқланг. Бу реакциянинг активланиш энергиясини ҳисоблаб топинг.

Ҳисобот намунаси

Ҳарорат ... °C
Концентрация, г-экв/л
HCl эритмасининг
I₂ эритмасининг
Колбанинг массаси, г....
Сув ва ацетон билан ...
Сув билан

Ацетоннинг тортилган микдори, г...
Ацетоннинг моллар сони (25 см³ да)
 $a = \dots\dots\dots$
H⁺ нинг эквивалентлар сони
(25 см³ да)
 $b = \dots\dots\dots$
Ара.лаштириш они ... соат ... мин.

Намуна тартиби	Астрономик вақт	Тажриба бошлангач ўтган вақт, t , мин.	v_t , см ³	$x=(v_0-v_t)$ ср 10^{-3} моль	κ	$\Delta\kappa$
						$\kappa_{\text{ўр}} \pm \Delta\kappa = \dots$

Ҳисобларни беш рақамли логарифмлар жадвали ёки БЗ — 36 калькулятори ёрдамида олиб бориш керак. График: $c_{\text{эл}} = f(t)$.

ХИХ.4. МАШҚЛАР

1. Шакаркамиш эритмаси 40°C да HCl нинг $0,002$ н эритмаси иштирокида қутбланиш текислигини $+22,3^\circ$ га буради. 90 мин ўтгандан сўнг бурилиш бурчаги $+19,8^\circ$ га тенг бўлган. Реакция тамом бўлгандан кейин бурилиш бурчаги $-5,37^\circ$ бўлиб қолди. Реакциянинг тезлик константасини ҳисобланг. 60 мин ўтгандан кейинги бурилиш бурчагини топинг.

Ж а в о б: $\alpha = 20,63^\circ$.

2. Шакаркамиш инверсиясининг тезлик константаси ($k \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$) H_2SO_4 нинг $0,1$ н эритмасида қуйидаги қийматларга эга:

Эритма таркиби		Ҳарорат, $^\circ\text{C}$	
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, г	H_2O , моль	20	30
100	51,95	4,43	18,30
500	38,09	5,95	24,50

Инверсия реакциясининг фаолланиш энергиясини топинг:

Ж а в о б: 25°C да ~ 105 кЖ/моль.

3. Сирка-этил эфирининг 25°C да ишқорий совунланишининг тезлик константаси $6,56 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ га тенг.

а) эфир ва ишқорнинг бошлангич концентрациялари бир хил ва $0,015$ моль/л га тенг бўлса, 20 мин дан кейин таъсирлашган эфирнинг қисмини ва б) ярим ўзгариш вақтини топинг.

Ж а в о б: а) $0,67$; б) ~ 10 мин.

4. Сирка-этил эфири совунланишининг тезлик константасини аниқлаш учун 29°C да 300 см^3 $0,03$ н NaOH ва 200 см^3 $0,03$ н эфир аралаштирилган. Аниқлаш учун ҳар бир эритмадан алоҳида пипеткада 50 см^3 дан олинган. 30 мин дан кейин реакцияга киришмаган ишқорни нейтраллаш учун $13,6 \text{ см}^3$ HCl нинг $0,03$ н эритмаси ва реакция охирида шу эритмадан 10 см^3 сарф бўлди.

а) Реакциянинг тезлик константасини ва б) олинган микдордаги эфирнинг $0,3$ ва $0,9$ қисмининг совунланиши давомийлигини топинг.

Ж а в о б: а) $k = 5,1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; б) $t_{0,9} = 45,3$ мин.

5. 3 ва 4-топшириқларда берилган катталиқлар бўйича сирка этил эфирининг совунланиши реакциясининг активланиш энергиясини топинг.

Ж а в о б: $t = 22,3^\circ\text{C}$ да $36,5$ кЖ/моль.

XX боб. ЭРИТМАЛАРДАГИ ИОН РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ КИНЕТИКАСИГА МУҲИТНИНГ ТАЪСИРИ

XX.1. АКТИВЛАШТИРИЛГАН КОМПЛЕКС НАЗАРИЯСИНИНГ ЭРИТМАЛАРДАГИ ИОНЛАРАРО РЕАКЦИЯЛАРГА ҚўЛЛАНИЛИШИ

Зарядланган заррачалар иштирокидаги реакцияларнинг кинетикасида муҳитнинг диэлектрик хоссаларига боғлиқ бўлган электростатик ўзаро таъсирлар катта аҳамият касб этади.

Айтайлик, ион реакцияси қутбли эритувчида ($\epsilon > 30$) ионлар орасида ассоциланиш кетмайдиган концентрацияларда олиб борилаяпти. Активлаштирилган комплекснинг ҳосил бўлишини Гиббс энергиясининг $\Delta G^\#$ (Аррениус тенгламасидаги активланиш энергияси билан чалкаштириш керак эмас) алоҳида улушлари йиғиндиси сифатида келтириш мумкин:

$$\Delta G^\# = \Delta G_n^\# + \Delta G_I^\# + \Delta G_e^\# . \quad (XX.1)$$

Бу ерда: $\Delta G_n^\#$ — ҳамма ион бўлмаган ўзаро таъсирлар;

$$\Delta G_I^\# = -2,303 RT \frac{2Az_A \cdot z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} . \quad (XX.2)$$

$\Delta G_e^\#$ — таъсирлашаётган z_A ва z_B зарядли ионларнинг атрофида ион атмосфераси мавжудлиги туфайли вужудга келган улуш, I — ион кучи, A — Дебай-Хюккель тенгламасининг параметри: $A = 1,82 \cdot 10^6 / (\epsilon/T)^{3/2}$;

$$\Delta G_e^\# = z_A z_B N_A e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon r^\# . \quad (XX.3)$$

$\Delta G_e^\#$ — таъсирлашаётган ионларнинг чексизликдан активлаштирилган комплекснинг радиуси бўлган $r^\# = r_A + r_B$ масофагача яқинлашиш иши.

Шундай қилиб, (XX.1) ифода

$$\Delta G^\# = \Delta G_n^\# - 2,303 RT \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^\#} \quad (XX.4)$$

кўринишни олади.

Бу ифода ўтар ҳолат назариясининг (XVII.28) асосий тенгламасига қўйилса, Бренстед-Христиансен-Скэтчард тенгламаси келиб чиқади, у бимолекуляр ион реакциясининг тезлик константасига ион кучи ва муҳитнинг биргаликдаги таъсирини кўрсатади:

$$\lg k = \lg k_n = \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \frac{z_A z_B N_A e^2}{2,303 RT r^\# 4\pi\epsilon_0} . \quad (XX.5)$$

Бу тенгламага биноан, ион кучи ва муҳит диэлектрик сингдирувчанлигининг кўпайиши, бир хил зарядли ионлар ($z_A \cdot z_B > 0$) орасидаги реакциянинг тезлашишига ва қарама-қарши зарядли ($z_A \cdot z_B < 0$) ионлар орасидаги таъсирларнинг секинлашишига олиб келиши керак.

(XX.5) тенглама тасирлашувчи заррачаларнинг зарядини аниқлашга, шунингдек, активлаштирилган комплекснинг радиусини топишга имкон беради.

Агар текшириш, эритмага қандайдир нейтрал электролит киритиш йўли билан яратилаётган турли ион кучларида бажарилаётган бўлса, у ҳолда I нинг кичик қийматларида ($< 0,05$) тезлик константасининг логарифми $2A\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$

параметрига чизикли боғланган бўлади. Бу тўғри чизикнинг бурчак коэффициенти таъсирлашаётган заррачаларнинг кўпайтмасига, озод ҳад эса чексиз суълтирилган эритмадаги тезлик константасининг логарифмига тенг.

Агар тезлик константаларининг кийматлари турли диэлектрик сингдирувчанликка эга бўлган индивидуал эритувчиларга ёки эритувчиларнинг аралашмасида ион кучи нолга тенг бўлган шароитда олинган бўлса, унда тезлик константаси логарифмининг диэлектрик сингдирувчанликка тескари бўлган кийматга боғлиқлиги ҳам тўғри чизик тенгламаси билан ифодаланади, унинг бурчак коэффициентидаан активлаштирилган комплекснинг радиусини (каранг) топиш мумкин:

$$r^{\#} = -\frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 2.303RT\lg\alpha} = -z_A z_B \frac{7.25 \cdot 10^{-4}}{T\lg\alpha}. \quad (\text{XX.6})$$

Талаб қилинган диэлектрик сингдирувчанликка эга бўлган эритмаларни олиш учун сувга кутбланганлиги кичик бўлган қандайдир эритувчини (ацетон, диоксан, куйи спиртлар ва бошқалар, XX илова) қўшиш усулидан фойдаланиш мумкин.

Эритувчилар аралашмаси ионлар билан таъсирлашишида ўзига ҳос хусусиятларга эга бўлгани учун, эритувчи компонентларининг ўзаро нисбати ўзгарганда $\lg k_n$ ўзгармас катталиқ бўлмай қолиши мумкин. Бу $\lg k = f(1/\epsilon)$ графикнинг бузилишига олиб келади.

Термодинамик муносабатлар $\Delta S^{\#} = -d(\Delta G^{\#})/dT$ ва $\Delta H^{\#} = \Delta G^{\#} + T\Delta S^{\#}$ асосида (XX.4) тенгламадан қуйидагини оламиз:

$$\Delta S^{\#} = \Delta S_n^{\#} + 2.303R \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r^{\#}} \left(\frac{d\ln\epsilon}{dT} \right), \quad (\text{XX.7})$$

$$\Delta H^{\#} = \Delta H_n^{\#} + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r^{\#}} \left(1 + T \frac{d\ln\epsilon}{dT} \right). \quad (\text{XX.8})$$

Агар $r^{\#}$ нинг ҳароратга боғлиқ эмаслиги ҳақидаги тахмин бажарилса, юқоридаги икки тенглама ўринли бўлади.

Агар эритувчилар аралашмасидаги компонентларнинг ўзаро нисбати шундай танланган бўлсаки, бунда турли ҳароратларда ϵ катталиқ берилган кийматни сақласа (изодиэлектрик эритмалар), тенгламалар қуйидаги кўринишни олади:

$$\Delta S^{\#} = \Delta S_n^{\#} + 2.303R \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (\text{XX.9})$$

$$\Delta H^{\#} = \Delta H_n^{\#} + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r^{\#}}. \quad (\text{XX.10})$$

Охирги ифода электростатик таъсирлар ион реакциясининг активланиш энергиясига қўшган ҳиссасини миқдоран боҳолашга имкон беради. Кулон таъсирларнинг ишораси ва киймати таъсирлашаётган ионларнинг ишораси ва катталиги билан аниқланади.

(XX.5) тенгламадан шу келиб чиқадики, агар таъсирлашувчи моддалардан бири ион кўринишида бўлмаса ($z_i=0$), ион кучи ҳам, диэлектрик сингдирувчанлик ҳам бундай реакцияларнинг кинетикасига сезиларли таъсир кўрсатиши керак эмас.

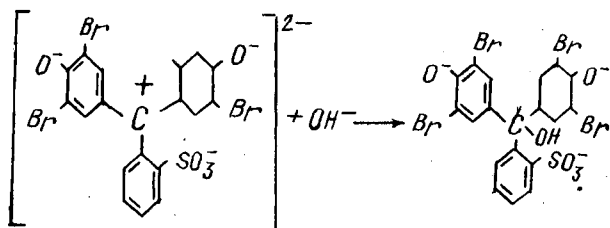
Бу ҳолда кучсизроқ электростатик ўзаро таъсирларнинг сақланиб қолиши ўз-ўзидан тушунарли (ион-диполь, диполь-диполь ва бошқалар), уларнинг реакциялар кинетикасига қўшган миқдорий ҳиссаси ҳисобга олиниши мумкин.

XX.2. ИОН РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ КИНЕТИКАСИГА ИОН КУЧИ ВА ДИЭЛЕКТРИК СИНГДИРУВЧАНЛИКЛАРНИНГ ТАЪСИРИНИ УРГАНИШ

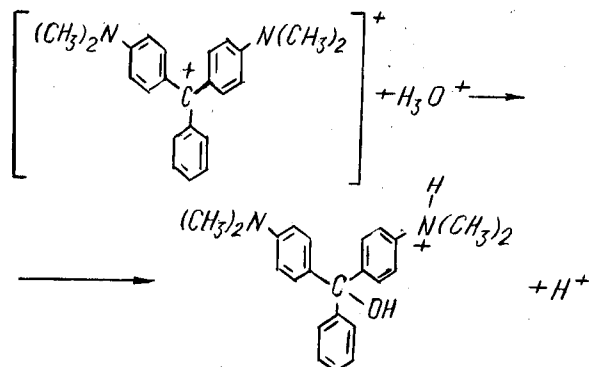
Ушбу ишда текшириш учун трифенилметан рангловчилари олинади: кислота-асос индикаторлари сифатида кенг ишлатувчи бромфенол кўки ва малахит яшили.

Текширилатган реакциялар:

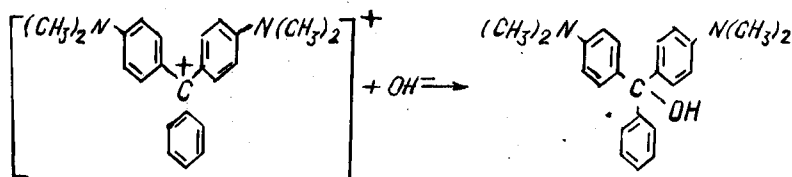
I. Бромфенол кўкининг ишқор билан реакцияси:



II. Малахит яшилининг кислота (HCl) билан реакцияси:



III. Малахит яшилининг ишқор билан реакцияси:



Кўрсатилган реакциялар зарядларининг тури билан фарқланади, муҳитнинг диэлектрик сингдирувчанлиги ва ион кучига турлича боғланган бўлади.

Тезлик константаларига ион кучининг таъсирини ўрганиш I—III реакциялар мисолида, диэлектрик сингдирувчанликнинг таъсирини ўрганиш эса, I ва II реакциялар мисолида ўтказилади.

Ишнинг бажарилиши

Реакция давомида жадал рангланган бирикмаларнинг рангсиз протонланган ёки карбинолланган (ишқорий муҳитда) кўринишга ўтиши содир бўлади.

Протонланган ҳолатга ўтиш спектрофотометр, масалан, СФ — 26 ёрдамида кузатилиб турилади. Бу асбоб сонли вольтметр ёки ёзиб боровчи асбобга (самописец) уланган бўлади. Асбоб кинетик эгрини автоматик ёзишга имкон беради.

Ёзиб олувчи асбоб (ёки сонли вольтметр) фототокнинг кучига пропорционал бўлган ўтказиб юборилаётган ёруғликнинг $T = 1/I_0$ қисмини ҳисобга олади. Оптик зичлики $D = -\lg T$ ифодадан ҳисобланади.

I_0 орқали тоза эритувчининг ютилиш жадаллигига мос келган фототокнинг кучи белгиланган.

Тезлик константаси ХХ1.2 бўлимда кўрсатилган усул бўйича ҳисобланади. Турли диэлектрик сингдирувчанликка ($\epsilon = 78$ дан 55 гача) ёки ион кучига ($I = 0,007$ дан 0,050 гача) эга бўлган рангловчи эритмалар (3—5) тайёрланади. Рангловчининг $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л бошланғич концентрацияли сувли эритмасининг микдори ишчи эритмаларни тайёрлаш учун етарли қилиб тайёрланади. Бошқа таъсирлашувчиларнинг концентрацияларини спектрал асбоб ва ёзиб олувчи системаларнинг тавсифларини ҳисобга олган ҳолда тайёрланади. Бошланғич аралашманинг оптик зичлиги 0,7—0,9 оралигида ётиши керак.

Хамма ўлчашлар ўзгармас ҳароратда ўтказилади. Бошланғич эритма ($20\text{—}25\text{ см}^3$) 50 см^3 ҳажмли қолбага қуйилади. Уни термостатда 20—25 мин ушланади. Сўнгра пипетка ёрдамида иккинчи реагентнинг аниқ ўлчанган ҳажми ($0,5\text{—}1,0\text{ см}^3$) киритилади, у аралаштирилади ва қўшилган они секундомер ёрдамида ёки ёзиб олувчи асбобнинг диаграмма қоғозига белгиланади. Аралашманинг бир қисмини шприц ёрдамида олиб термостатланган қюветага қуйилади ва асбобнинг вақт ўтиши билан кўрсатган қийматлари ёзиб борилади (реагентлар қўшилган ондан асбобнинг кўрсатиши ёзилаётган онгача ўтган вақт ҳам ёзиб борилади). Олинган натижалар асосида $\lg k = f(1/\epsilon)$ ёки

$\lg k = f[\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})]$ графиги тузилади ва $r \neq$ (ёки z_{AzB}) топилади.

Ўлчаш хатосини (ХІХ.2) бўлимда ёзилгандек баҳоланади. Спектрофотометрда оптик зичлики (ΔD) ўлчаш хатолиги $\pm 0,001$ дан ошмайди ва тезлик константасини аниқлашнинг умумий ноаниқлиги $\sim 5\%$ ни таъкил қилади.

Ҳисобот намунаси

Тажриба тартиби ...
Ҳарорат ... °C

Диэлектрик сингдирувчанлик ...
Ион кучи ...

Тартиб №	t , сек	I	D	k	Δk
1					
2					
...					
...					
Ўртача:					

1. Амиш Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М., Мир, 1968.
2. Лейдлер К. Кинетика органических реакции. М., Мир, 1966.

XXI боб. ЭРИТМАЛАРДА ТЕЗ БОРУВЧИ РЕАКЦИЯЛАР

XXI.1. ЭРИТМАЛАРДА ТЕЗ БОРУВЧИ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИНИ УРГАНИШ

Кўп реакциялар эритмада, хусусан, муҳим реакциялар сувсиз эритувчиларда, жуда катта тезликларда ўтади (яримдаври $\sim 10^{-8}$ с). Оқим ва релаксацион усуллари яратилгандан кейин бундай реакциялар ўрганила бошланди. Бу усулларнинг асосида ташқи кучнинг қисқа муддатли таъсири натижасида бузилган қайтар системанинг мувозанатга қайтиш вақтини (релаксация) кузатиш ётади: механик, ҳарорат, электр ёки магнит майдонининг таъсирида.

Системанинг мувозанатга қайтиши таъсирининг эффекти e марта камайиши давомидаги релаксация вақти ($t_{\text{рел}}$) билан тавсифланади. Тез ёзиб олувчи асбоблар орқали кинетик эгрининг хоҳлаган жойида релаксация вақти аниқланади.

Ҳароратнинг сакраши усули билан релаксация вақтини аниқлашда, текшириладиган эритмага бевосита туширилган электродлар орқали юқори вольтли конденсаторни зарядсизлаганда, кучланганлиги $\sim 10^5$ В/см бўлган майдон таъсирида, мувозанатнинг қисқа силжишига эришилади. Зарядсизланиш вақтида ($\sim 10^{-9}$ с) ҳароратнинг $\sim 10^0$ га ортиши кузатилади.

Релаксацион усуллар таъсирлашаётган заррачаларнинг тўқнашиш тақриблигига яқин тезлик билан эритмада борувчи реакцияларни ўрганишга имконият беради. Бундай реакцияларга мисол қилиб сувдаги гидроксоний ва гидроксил ионларининг рекомбинациясини келтириш мумкин: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, реакциянинг 25°C даги тезлик константаси $1,4 \cdot 10^{11}$ л/моль·с. H_3O^+ ва OH^- ионлари иштирокида борувчи бошқа реакциялар ҳам худди шундай тезликлар билан тавсифланади.

Оқим усуллари (узлуксиз оқим, тезланган оқим, тўхтатилган оқим) реагентларни оқимда жуда тез аралаштириш ва текшириладиган реакциянинг ўтиши давомида ўзгаришга учраётган туркумининг қандайдир физик-кимёвий хоссасини тезда регистрация қилишга асосланган.

Ультрабинафша (УБ) ёки кўринувчи нур спектори соҳасида эритма оптик зичлигининг ўзгариши билан борувчи реакцияларнинг тезлигини аниқлиги юқори ва сезгир спектрофотометрик усул ёрдамида регистрация қилиш қулайдир.

Оқимнинг тезлигини (тезланган оқим усули) ёки аралаштириш нуктасидан кузатиш нуктасигада бўлган масофани (узлуксиз оқим усули) ўзгартира бориб, текшириладиган реакциянинг тезлиги ва, шунингдек, уни босқичларининг оралик маҳсулотлари ҳақида маълумотлар олиш мумкин.

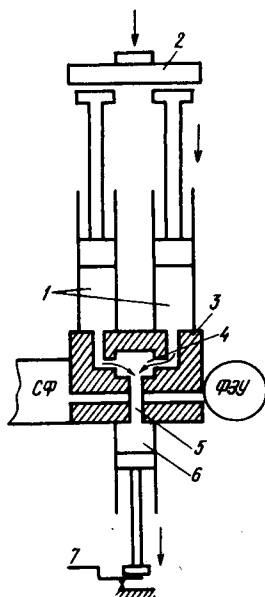
Тўхтатилган оқим усулида оқимнинг максимал тезлигига (~ 20 м/с) эришилгандан сўнг, у кескин тўхтатилади ва эритманинг тўхтатилган элементининг таркибини ўзгаришини вақт ўтиши билан регистрация қилиб борилади.

Аралаштириш онидан кузатиш онигача ўтган вақт («ўлик вақт»), бу усулда бир неча миллисекундани ташкил қилади ва усул тезлигининг юқори чегарасини чеклаб қўяди.

Тўхтатилган оқим усули кўпинча ферментлар билан катализланувчи биокимёвий жараёнларни, комплекс бирикмаларнинг ташқи сферасида лигандларнинг алмашилиш реакцияларини, сувда ва сувсиз муҳитларда, шунингдек, эритмалар аралашмасида борувчи ионлараро реакцияларни ўрганишда қўлланилади.

Релаксация ва оқим усулларининг қўлланилиши, суяк фазада борувчи жараёнларнинг механизмини ўрнатишда универсал бўлмиш кинетик усулнинг имкониятларини анча кенгайтиради.

XXI. 1- расм. Тез борувчи реакцияларнинг кинетикасини тўхтатилган оким усули билан ўрганиш учун мўлжалланган спектрофотометр ёрдамчи қурилмасининг схемаси:



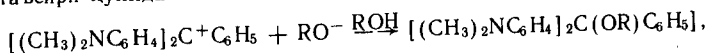
1 — бошланғич эритмалар солинган шприцлар; 2 — келтирувчи механизм (пружинали итарувчи); 3 — аралаштиргичнинг термостатланувчи қисми; 4 — тангенциал типдаги аралаштиргич; 5 — кварц найча; 6 — окимни тез тўхтатиш учун мўлжалланган ёрдамчи шприц; 7 — осциллографни ишга туширувчи контакт.

Тўхтатилган оким принципи бўйича ишлайдиган мосламада (XXI.1- расм), 1-ишчи шприцларда жойлашган реагентларнинг эритмалари 2-пружинали итарувчининг таъсири остида 3-аралаштиргич қисмига етиб боради ва унинг каналлари орқали 4-тангенциал типдаги аралаштиргичга боради, унда ~ 1 мс давомида эритмалар жадал аралаштирилади. Сўнгра эритма ички диаметри 2 мм бўлган 5-кварц найчага келади (у оптик кювета вазифасини бажаради), шундан кейин 6-ёрдамчи шприцга боради, унинг поршени эса, деворга такалиб, окимни кескин тўхтатади ва бир вақтнинг ўзида осциллографни ишга туширади (7-контакт). Монохроматордан келган нур эритма солинган 5-кюветадан ўтиб, фотоэлектрон кўпайтиргич ФЭУ га тушади, унинг ёруғлик окимига пропорционал бўлган токи осциллограф нурунинг вертикал четланувчи (Y) пластиналарини бошқаради.

Электрон нурунинг X ўқи бўйича тезлиги осциллографнинг генератори билан белгилангани учун, унинг экранда кинетик эгрининг фототок кучи — вақт координаталаридаги ифодаси пайдо бўлади. Қурилма СФ-4А спектрофотометрига мослама сифатида бажарилган.

XXI.2. МАЛАХИТ ЯШИЛИ БЎЎҒИ ҚАРБИНОЛЛИ АСОСИ ЭФИРЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШ ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСINI АНИҚЛАШ

Малахит яшили рангловчиси катионининг ишқорий металллар алкоғолятлари билан таъсири куйидаги тенглама бўйича боради:



бу ерда $R:CH_3; C_2H_5$ ва шунга ўхшаш.

Рангловчининг ($R=H$) карбинолли асоси 80% ли сувли диметилсульфоксидда ҳосил бўлиш реакцияси ҳам тўхтатилган оким усули орқали ўрганилиши қулай бўлган реакцияга киради.

Малахит яшилининг катиони спектрнинг кизил соҳасида жадал ютиш билан характерлангани учун ($\lambda_{\text{мал.}}=622 \text{ нм}$), спектрофотометрик текширишни рангловчининг максимал ютилишига мос келган тўлқин узунлигида олиб борилади.

Реакция умумий иккинчи тартибга, ҳар бир реагент бўйича эса биринчи тартибга эга.

Бимолекуляр реакциянинг кинетик тенгламаси

$$dx/dt = k(a - x)(b - x),$$

(XXI.1)

бу ерда a ва b — натрий алкоғолят ва рангловчининг реакцияни аралашма ҳажмидаги бошланғич концентрациялари; x — реагентларнинг t вақт ондаги концентрациясининг камайиши.

Кинетик тадқиқотларни алкоголятнинг ортиқча миқдориди ($a \gg b$) олиб борилади, унинг концентрацияси реакция жараёнида деярли ўзгармайди. Шу туфайли реакция псевдо биринчи (биринчига ўхшаш) тартибда боради ($[RO^-] = \text{const}$):

$$dx/dt = ka(b - x) = k'(b - x), \quad (XXI.2)$$

бунда $k' = ka$

k' константаси кинетик тенгламани интеграллагандан кейин топилади:

$$k' = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{b - x_1}{b - x_2} \quad (XXI.3)$$

Эритманинг оптик зичлиги рангланган модда концентрациясига пропорционал бўлгани учун, (XXI.3) тенгламадаги концентрацияни D катталиқ билан ўзгартириш мумкин:

$$k' = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{D_1}{D_2} \quad (XXI.4)$$

бу ерда $D = \lg I_{\text{max}}/I_t$; I_{max} ва I_t — тоза эритувчи ва рангланган эритмага мос келувчи осциллограф нурунинг нол сатҳдан четлашишлари (фототок бўлмаганда).

Кинетик эгри устида ишлашда вақтнинг тенг ораликлари (Δt) танланади, бу эса (XXI.4) тенгламани

$$k' = \frac{2,303}{\Delta t} (\Delta \lg D) \quad (XXI.5)$$

кўринишга келтиради, ундан k' ни бевосита ҳисоблаш мумкин.

Бу тенгламани график усулида ҳам ишлаш мумкин: $\Delta \lg D$ нинг Δt га боғлиқлиги чизикли бўлиб, унинг бурчак коэффиценти $k'/2,303$ га тенг. k' константани натрий алкоголятнинг концентрациясига $a = [RO^-]$ бўлиб, ўрганилаётган реакциянинг хақиқий тезлик константаси аниқланади.

XXI.3. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Курилманинг ҳамма қисмлари токка уланади: монохроматор, осциллограф, фотоэлектрон кўпайтиргич (ФЭУ) ва электрон кучлантиргични таъминловчи тўғрилагич. 20—25 мин давомида курилма киздириб олинади. Осциллографни қўлчалари ёрдамида электрон нур фокусланади, фототок кучи нол ва максимум (тоза эритувчи бўйича ўрнатилади) бўлган ҳоллар учун нур четланишларининг кийматлари аниқланади.

Олдиндан ўтказилган тажрибалар асосида ёйилиш (развёртка) вақти ва белгиланган вақтлар оралигининг давомийлиги баҳоланади. Спектрофотометрда рангловчининг максимум ютишига мос келувчи тўлқин узунлиги (622 нм) ўрнатилган бўлиши керак.

Кинетик ўлчаларини олиб бориш учун ишчи шприцлар рангловчининг эритмалари ($5 \cdot 10^{-5} M$)* ва натрий алкоголятнинг мос келувчи спиртдаги эритмалари ($1,5 \cdot 10^{-2} M$)** билан тўлдирилади.

*Малахит яшили рангловчисининг хлориди ёки оксалати.

**Оксидлардан тозаланган натрий металининг тортилган миқдорини мутлак спиртнинг ҳисобланган ҳажмида эритиш йўли билан тайёрланади.

Реагентларнинг эритмалари солинган ишчи шприцлар аралаштиргичга маҳкамланади ва итарувчини олдинга суриб туриб, спектрофотометрик кювета тўлдирилади ва ювиб юборилади. Сўнгра, ишчи шприцларнинг поршенларини ушлаб туриб, итарувчи механизмнинг муруввати буралади ва ишчи поршенларнинг штоклари билан бирлаштирилади.

Шундан сўнг механизмни винт ёрдамида тўхтатиб қўйилади. Осциллограф даврий развёрткисининг вақт бўйича тавсифлари танлаб олинади. Осциллограф кутиб турувчи развёрткада ишлаш тартибига ўтказилади. Шундан сўнг пружинали итарувчининг ишга туширувчи пишангига босилади. Қатор текшириш тажрибалари асосида визуал контрол орқали осциллографнинг ишлаш тартиби аниқланади. Сўнгра шприцлар ечилади, улар эритмалар билан тўлдирилади ва аралаштиргичнинг блокига ўрнатилади. Сув термостатига уланган блоklar уланади. Ҳарорат ўрнатилганидан кейин юқорида кўрсатилгандек қатор кинетик тажрибалар ўтказилади. Натижалар диапроектор ёрдамида қайта ишланади.

Худди шундай яна 5—6 тажрибанинг натижалари қайта ишланади. k' ва k константалар ҳисобланади ва ишончлилик эҳтимолиги 0,95 бўлгандаги ўлчашларнинг хатоси топилади. Хатоликнинг асосий қисми (20% гача) оптик зичликни аниқлашда келиб чиқади.

Ҳисобот намунаси

Ҳарорат , °C $\lambda = 622 \text{ нм}$
 Реагентларнинг концентрацияси, $I_{\text{max}} = \dots$ осциллограф бўлиммала-
 $M: a = \dots; \varphi = \dots$ рининг шкаласи
 Развёртка давомийлиги . . . мс Тажриба № . . . $\Delta t = \dots \text{ мс}$
 Белгилашлар орасидаги масо-
 фа . . . мс

$t, \text{ мс}$	$I, \text{ бўлимма}$	$D = \lg(I_{\text{max}}/I)$	ΔD	κ^1	$\Delta \kappa^1$

Ўртача...

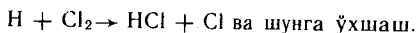
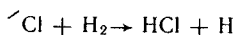
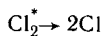
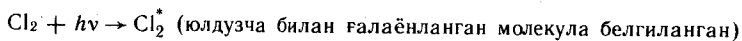
ФОТОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР

XXII боб. ФОТОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯНИНГ КВАНТ ЧИҚИШИ

XXII.1. ФОТОКИМЁВИЙ ЎТИШ ҚОНУНЛАРИ

Айрим молекулалар ёруғлик квантларини ютиб, юқори энергияли ҳолатга ўтиш қобилиятига эга. Бундай ўтишни молекулани ғалаёнлантирилган ҳолда активлаш жараёни дейилади. Молекула маълум вақт давомида ғалаёнланган ҳолда сақланади (газларда одатда $\sim 10^{-8} \text{ с}$). Бу вақт ичида у кимёвий реакцияга кириши мумкин. Акс ҳолда қабул қилинган энергия ёруғлик (флуоресценция, фосфоресценция) ёки иссиқлик тарикасида нурланади. Ёруғлик таъсирида боровчи реакцияларни *фотокимёвий* реакциялар дейилади. Бу реакциялар *тўғри* ва *сенсibilланган* реакцияларга бўлинади. Биринчи ҳолда ёруғликни ютган молекулалар бевосита (таъсирлашади, иккинчи ҳолда эса ёруғликни ютган молекулалар ортқча энергияни таъсирлашаётган молекулаларга туртки орқали узатади.

Фотохимёвий реакциялар учун Эйнштейн қонуни ўринлидир: фотохимёвий ўтишга учратилган молекула ёки атомлар сони ютилган ёруғлик квантлари сонига тенг. Жуда кўп ҳолларда *бирламчи* фотохимёвий реакциянинг орқасидан, активланиш учун ёруғлик энергиясини талаб қилмайдиган *иккиламчи* реакциялар боради, масалан:



Бунга ўхшаш реакцияларни *занжирли* реакциялар дейилади. Фотохимёвий реакциядан кейин келаётган занжирлар бир ва бир неча минг (HCl нинг ҳосил бўлиши) звенодан иборат бўлиши мумкин. Занжирларнинг узилиши атомларнинг молекулага рекомбинациясида ҳам (камрок), актив заррачаларнинг идиш деворлари билан ёки бегона моддаларнинг молекулалари билан тўқнашишида ҳам содир бўлади.

Фотохимёвий ўтишларни микдоран тавсифлаш учун квант чиқиш тушунчаси киритилган.

$$\Phi = n/n_0,$$

(XXII.1)

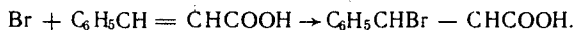
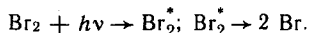
бу ерда n — фотохимёвий реакциянинг босқичлари натижасида пайдо бўлган ёки таъсирлашган молекулалар сони; n_0 — ютилган квантлар сони.

$\Phi=1$ бўлганда тоза фотохимёвий реакция ўтади. Бундай реакциялардан ютилган квантлар сонини аниқлаш учун фойдаланса бўлади. $\Phi<1$ бўлганда сенсibilланган ёки ёнлама жараёнлар билан боғлиқ бўлган реакциялар боради; $\Phi>1$ да эса занжир реакция кетади. Бирламчи фотохимёвий реакциянинг тезлиги ёруғлик оқимига боғлиқ бўлади.

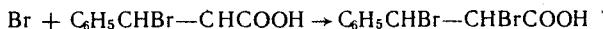
Фотохимёвий реакцияларга ҳарорат деярли таъсир қилмайди, чунки ҳарорат кўтарилиши билан молекула энергиясининг ўзгариши ютилаётган квант энергиясига нисбатан кам бўлади. Тўлқин узунлиги $\lambda = 500$ нм бўлган квант энергияси $h\nu = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 5,0 \cdot 10^{-7} \approx 3,97 \cdot 10^{-19}$ Ж га тенг, молекулалар иссиқлик ҳаракатининг ўртача энергияси эса $3/2 kT$. Ҳар бир молекула битта квант энергиясига тенг энергияни қабул қилиши учун, газни $T = 2 \cdot 3,97 \cdot 10^{-19} / 3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = 1,92 \cdot 10^4 \text{ K}$ ҳароратгача қиздириш керак.

XXII.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Квант чиқиш $\phi > 1$ ва нисбатан кичик занжирларга эга бўлган реакция сифатида $C_6H_5CH=CHCOOH$ кислотанинг CCl_4 да фотобромлаш реакциясини кўриб чиқамиз. У қуйидагича ўтади:

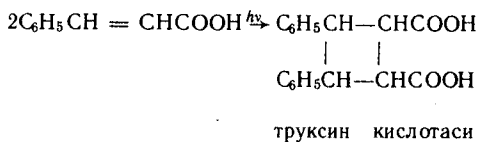


Ҳосил бўлган озод радикал $C_6H_5CHBr-CHCOOH$ юкори реакцион қобилиятга эга. Занжир қуйидаги реакциялар борганида

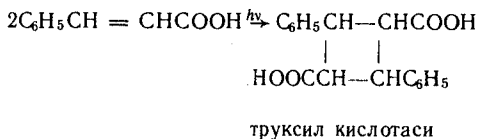


ёки учламчи тўқнашишлар, ёки шиша идиш билан тўқнашишлар натижасида узилади: $Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M^*$.

Бу реакциялардан ташқари ультрабинафша нурланиш квантлари таъсирида қорич кислотасининг димерланиши содир бўлади:



ёки



Шунинг учун қорич кислотасининг эритмаларини қоронғи жойда сақлаш лозим ва фотобромлаш реакциясини олиб бораётганда куёш нурунининг таъсири йўқотилиши керак.

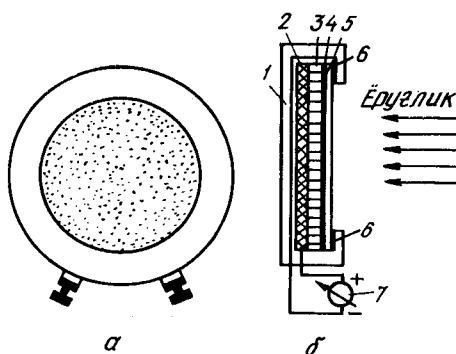
Бундай шароитларда реакцион аралашмага тушаётган ёруғлик квантлари сонини таъсирлашган молекулалар сони (аналитик усулда аниқланиши мумкин) билан таққослаш фотобромлаш реакциясининг квант чиқишини ҳисоблашга имкон беради.

Ютилган квантлар сонини ўлчаш учун селен фотоэлементи қўлланилади (XXII.1- расм). У пўлат пластинка сиртига вакуумда ҳайдаш йўли билан кетма-кет юритилган селен ($\sim 0,1$ мм) ва олтин (ёки платина) қаватларидан иборат бўлади. Пластинка эбонитдан қилинган иккита клеммалар билан жойлаштирилган бўлиб, уларга пўлат пластинка ва олтин қаватдан чиқарилган симлар уланган бўлади. Олтин парда ва селен қаватлари орасидаги чегарада жуда юпка қават ҳосил бўлади (бекитувчи қават), бу қават бир томонлама ўтказувчанликка эга бўлади, яъни яримўтказгичдан олтин пардадаги электронларни яхши ўтказди ва тескари йўналишда ўтишга интилган электронларга катта қаршилик кўрсатади.

Ёруғлик олтин қаватдан ўтиб, ёруғликка сезгир селен қаватига боради ва ундан электронларни узади, улар олтин парда томон ҳаракатланади. Фотоэлемент аниқ спектрал таркиб ва жадалликка эга бўлган ёруғлик билан нурлатилганида, олтин парда ва селен қават орасида қандайдир потенциаллар фарқи пайдо бўлади. Агар фотоэлементдаги бу қаватлар орасига жуда кичик қаршиликли гальванометр уланса, гальванометр орқали ўтаётган ток фотоэлементни гальванометрсиз қисқа улашда ҳосил бўладиган токдан деярли фарқ қилмайди.

Қисқа улашдаги фототокнинг кучи нурланувчи энергиянинг қувватига тўғри пропорционал эканлиги аниқланган. Тўғри пропорционалликдан четлашишлар ташқи занжир қаршилиги (гальванометр) орасидаги муносабатнинг ўзгариши билан ва ёруғлик таъсирида бекитувчи қават қаршилигининг камайиши билан боғлиқ. Бекитувчи қаватнинг қаршилиги қанчалик катта ва гальванометрнинг қаршилиги қанчалик кичик бўлса, бу четлашишлар шунчалик кичик бўлади. Бундан ташқари, фотоэлемент ёритилганда фототокнинг кучи шу захотиёқ ҳақиқий қийматига эришмайди. Буни ҳисоблашларда эътиборга олиш керак.

Фотоэлементга тушаётган нур энергиясининг қуввати билан фототок кучи орасидаги микдорий муносабатни ўрнатамиз. Нурланиш қуввати унинг спектрал таркибига боғлиқ. Турли тўлқин узунлигидаги нур энергиясининг қувватини солиштириш



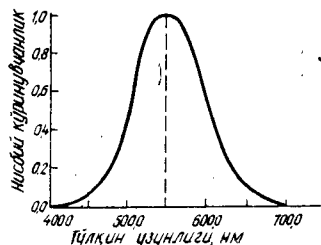
XXII. 1- расм. Бекитувчи қаватли селен фотоэлементининг тузилиши:

а — ташқи кўриниши; б — кўндаланг қесими;

1 — изоляцияловчи жилт; 2 — пўлат насос; 3 — селен (ярим ўтказгич); 4 — бекитувчи қават; 5 — олтин ёки платина пластинка; 6 — контактни айлана; 7 — гальванометр.

учун, бир жинсли нурланишларнинг нисбий кўринувчанлиги V_λ дан фойдаланилади. Одамнинг кўзи тўлқин узунлиги 555 нм бўлган ёруғликка жуда сезгир. Агар бу сезгирликни бирга тенг деб олсак, бошқа тўлқин узунликларидаги ёруғликка сезгирлик V_λ катталиклар билан ифодаланади (XXII.2- расм):

λ , нм	V_λ	λ , нм	V_λ
400,0	0,0004	555,0	1,000
450,0	0,038	600,0	0,631
500,0	0,323	650,0	0,107
550,0	0,995	700,0	0,0041



XXII. 2- расм. Нисбий кўринувчанликнинг V_λ тўлқин узунлигига λ боғлиқлиги.

Икки λ_1 ва λ_2 тўлқин узунлигидаги нисбий кўринувчанликнинг V_λ қийматлари, бир хил равшанликни келтириб чиқараётган W_{λ_1} ва W_{λ_2} нурланиш кувватларига тескари пропорционал ёки шу тўлқин узунликлари учун спектрал ёруғлик самаралилигига Φ_λ пропорционал бўлади:

$$V_{\lambda_1}/V_{\lambda_2} = W_{\lambda_2}/W_{\lambda_1} = \Phi_{\lambda_1}/\Phi_{\lambda_2} \quad (\text{XXII.2})$$

Масалан, тўлқин узунлиги $\lambda_1=650$ нм бўлган қизил ва $\lambda_2=555,0$ нм бўлган яшил нурлар учун:

$$\Phi_{\lambda_1}/\Phi_{\lambda_2} = V_{\lambda_1}/V_{\lambda_2} = 0,107/1 \text{ ва } W_{\lambda_1}/W_{\lambda_2} = 1/0,107.$$

Шундай қилиб, бир хил равшанликни келтириб чиқариш учун, қизил нурларнинг куввати яшил нурларнинг кувватидан 10 марта катта бўлиши керак.

Селен фотоэлементи сезгирлигининг эгриси кўзнинг сезгирлигига яқин. Шунинг учун юқорида келтирилган рақамларни бу элементга қўллашимиз мумкин.

Нурланишнинг куввати W ўз навбатида люменлардаги (лм) ёруғлик оқими Φ ни белгилайди. 1 люмен сифатида кўмирдаги нуқтавий манба нурланаётган ёруғлик кучи 1 кандела (кд) бўлган ва бир *стерадианга* (ср) тенг ёруғлик оқими қабул қилинган. Тўлқин узунлиги 555,0 нм бўлган нурланишнинг бир Ватти 650 лм ли ёруғлик оқимиға мос келади, яъни спектрал ёруғлик эффективлиги $\Phi_\lambda=650$ лм/Вт. 1/650 Вт/лм катталиги ёруғликнинг механик эквиваленти дейилади.

Фототок кучи А/лм ларда ифодаланувчи фотоэлементнинг сезгирлигига q боғлиқ. Селен фотоэлементларда у $4,00 \cdot 10^{-4}$ дан $4,50 \cdot 10^{-4}$ А/лм атрофида тебранади. Фототок кучидан нурла-

нишининг қувватини аниқлаб ва ушбу тўлқин узунлиги учун квант энергиясини билган ҳолда, биз вақт бирлигида фотоэлементга тушаётган квантлар сонини топишимиз мумкин.

Тўлқин узунлиги $\lambda=500,0 \text{ нм}=5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ бўлган ёруғлик таъсирида микроамперметр $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ А}$ ток кучини кўрсатаётган ҳол учун $4,50 \cdot 10^{-4} \text{ А/лм}$ сезгирликдаги фотоэлементга 1 с давомида тушаётган квантлар сонини топамиз.

(XXII. 2) тенглама асосида:

$$V_{555,0}/V_{500,0}=650/\Phi_{500,0} \text{ ва } 1/0,323=650/\Phi_{500,0}.$$

Бундан спектрал ёруғлик эффективлиги:

$$\Phi_{500,0}=650 \cdot 0,323=210,0 \text{ лм/Вт}=210,0 \text{ лм} \cdot \text{с/Ж}.$$

Ушбу ток кучида фотоэлементга $\Phi=1,0 \cdot 10^{-4}/4,50 \cdot 10^{-4}=0,222 \text{ лм}$ ёруғлик оқими тушади; демак, фотоэлементга тушаётган нурланишнинг қуввати:

$$W_{500,0}=0,222/\Phi_{500,0}=1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Ж/с}.$$

Бир квант $\epsilon_{\lambda}=h\nu=h\frac{c}{\lambda}$ энергия тутади ёки:

$$\epsilon_{500,0}=\frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{5 \cdot 10^{-7}} \approx 3,97 \cdot 10^{-19} \text{ Ж/квант}.$$

Демак, бир секундда фотоэлементга тушаётган квантлар сони (бу ерда Φ -люменлардаги ёруғлик оқими) қуйидагига тенг:

$$n_0^1=\frac{1}{\Phi_{500,0}\epsilon_{500,0}} \cdot \Phi=\frac{W_{500,0}}{\epsilon_{500,0}}=\frac{1,06 \cdot 10^{-3}}{3,97 \cdot 10^{-19}}=2,66 \cdot 10^{15}$$

квант/с.

Эритмадан ўтаётган ёруғлик оқими энергиясининг фақат бир қисми ютилади, бир қисми эса қайтади. Икки муҳит чегарасида қайтишга сарфланган қийматни қуйидаги тенгламадан ҳисобласа бўлади:

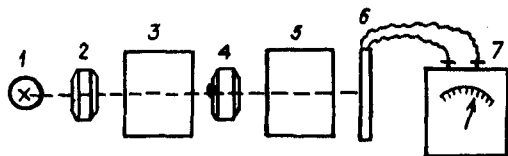
$$I_m=I_a \left[1 - \left(\frac{n_m/n_a - 1}{n_m/n_a + 1} \right)^2 \right]$$

бу ерда I_m ва I_a — муҳитга сингаётган n_m синдириш кўрсаткичли ва муҳитдан чиқаётган n_a синдириш кўрсаткичли ёруғликнинг жадалликлари. Масалан, ҳаво-шиша ўтишда $n_a=1$, $n_m \approx 1,5$ ва $I_m=0,961 I_a$, яъни энергиянинг $\sim 4\%$ и қайтади.

CCl_4 — шиша чегарасидаги қайтишда тетрахлометаннинг синдириш кўрсаткичи шишаникига яқин, яъни $n_a \approx n_m$ ва $I_m \approx I_a$ бўлгани учун, қайтиш учун йўқотишлар бўлмайди. Шундай қилиб, ёруғлик оқими жадаллигининг умумий йўқотилиши, реакцион

идишнинг биринчи деворидан қайтиш ва эритма билан ютилишлардаги йўқотишларга тенг.

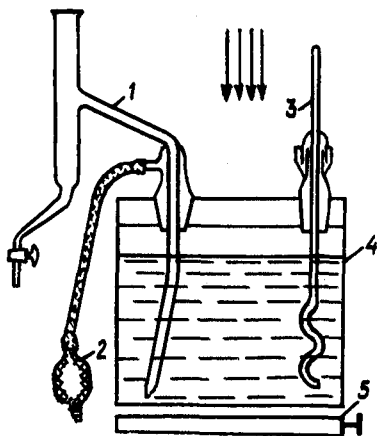
XXII. 3-расмда ўлчашлар учун мўлжалланган асбобнинг схемаси кўрсатилган. Ёруғлик манбаи сифатида қуввати 200 Вт гача бўлган қиздирилувчи лампа хизмат қилади. Ёруғлик филтри



XXII.3-расм. Фотохимиявий реакцияларнинг квант чиқишини аниқлайдиган қурилма схемаси:

1 — ёруғлик манбаи; 2, 4 — ирис диафрагмалар; 3 — филтр;
5 — реакция идиш; 6 — фотоэлемент; 7 — гальванометр.

сифатида CuSO_4 нинг деярли тўйинган эритмаси (100 г сувда ~ 20 г туз) қўлланилади, бу эритма ўртача тўлқин узунлиги 500,0 нм бўлган нурланишни ўтказиши. Реакцияни юлқа, текис деворли ва копқокли кюветада олиб борилади. Кюветага қорич кислотасининг CCl_4 даги 0,02 т эритмасининг ўлчаб олинган ҳажми ($100 \div 200 \text{ см}^3$) қуйилади (эритма ёруғлик таъсиридан сакланади!) ва ёруғлик эритмадан ўтаётганда гальванометр ёрдамида фототок кучи I_0 (мкА ларда) ўлчанади. I_0 нинг қийматини одатда диафрагма ёрдамида ёки ёруғлик манбаининг қиздириш токини ўзгартириш орқали, ёки қандайдир бошқа усул билан ўрнатилади.



XXII. 4-расм. Транс — 3 — фенилпропен кислотани фотобромлаш учун мўлжалланган реакция идиш:

1 — сатхи ўз-ўзидан ўрнатиловчи пипетка;
2 — намуна олиш учун резина нок; 3 — аралаштирич; 4 — эритманинг сатхи; 5 — фотоэлемент.

Идишга $\sim 2\text{—}5 \text{ см}^3$ Vc_2 нинг CCl_4 даги 0,4 т эритмаси қўшилади (тортиш шкафи ичида). Бромнинг қорич кислотаси эритмасидаги концентрацияси $\sim 0,01$ т бўлиши керак. Бунда 80—90% ёруғлик ютилади. Аниқ вақт ораликларида ($\sim 5\text{—}30$ мин) гальванометрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади, бунда ҳар гал анализ учун (XXII. 4) — расмда кўрсатилган пипетка ёрдамида эритма намунаси олинади. ($\sim 4\text{—}10 \text{ см}^3$). Суяқликни оғиз билан сўриб тортиш ман этилади!

Пипеткадаги суяқликнинг ҳажми алоҳида тажрибада ундан тўкилган сувнинг массаси орқали аниқланади. Намуналар олинишидан аввал эритма яхшилаб аралаштирилади.

Эритманинг ажратиб олинган намуналарини 20 см^3 КJ нинг 5 % ли эритмаси солинган конуссимон колбага қуйилади, бунда J_2 ажралиб чиқади. 0,01 н $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси ортикча микдорда қўшилади ва J_2 нинг КJ даги 0,01 н эритмаси билан крахмал иштирокида титрланади.

Реакция бошидан $t_i - t_{i-1}$ вақт оралигида реакцияга киришган Вч_2 молекулаларининг сонини қуйидаги тенглама бўйича аниқлаш мумкин:

$$n_{Br_2} = \frac{1}{2} [(v'_{i-1}c' - v_{i-1}''c'') - (v'_ic' - v_i''c'')] \frac{v_{oi}}{v} N_A \cdot 10^{-3},$$

бу ерда v'_{i-1} ва $v'_i - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасининг иккита кетма-кет вақт онларидаги ҳажмлари, см^3 ; v''_{i-1} ва $v''_i - J_2$ нинг КJ даги эритмасининг ҳажмлари, см^3 ; c' ва $c'' - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ва J_2 эритмаларининг концентрациялари, г-экв/л; N_A — Авогадро сони; v — анализ учун ажратиб олинган намунанинг ҳажми, см^3 ; v_{oi} — қюветадаги ҳамма эритманинг $t_i - t_{i-1}$ вақт оралигидаги ҳажми, см^3 .

v_{oi} катталики $v_{oi} = v_o - (i-1)v$ тенгламадан ҳисоблаш мумкин, бу ерда v_o — қорич кислотаси ва бромнинг CCl_4 даги бошланғич эритмасининг ҳажми, см^3 ; i — тажрибанинг тартиби.

Агар ҳар бир намунада гипосульфитдан бир хил ҳажмда қуйилса, яъни $v'_{i-1} = v'_i$, унда:

$$n_{Br_2} = \frac{1}{2} (v''_i - v_{i-1}'') \frac{c''v_{oi}}{v} N_A \cdot 10^{-3}$$

Бром молекулалари билан берилган t_i онда 1 с давомида ютилатган квантлар сонини

$$n_0^1 = \frac{I}{\Phi_{500,0} \epsilon_{500,0}} \Phi = \frac{I}{\Phi_{500,0} \epsilon_{500,0}} \frac{I_o - I_i}{q} = \frac{I}{210,0 \cdot 3,97 \cdot 10^{-19}} \cdot \frac{I_o - I_i}{q}$$

тенгламадан аниқласа бўлади, бу ерда I_o ва I_i — ёруғлиқнинг қорич кислотасининг CCl_4 даги эритмасидан ҳамда қорич кислотаси ва Вч_2 нинг CCl_4 эритмасидан ўтаётгандаги фототок кучи, А; q — фотоэлементнинг сезгирлиги, А/лм.

I_i катталик тажриба давомида ўзгаради, чунки концентрация ўзгариши билан ютилиш ўзгаради. Шунинг учун берилган $t_i - t_{i-1}$ вақт оралигидаги ўртача қиймат $I_{yp} = (I_{i-1} + I_i) / 2$ олинади.

Нурлатишнинг $t_i - t_{i-1}$ (секундларда) вақтдаги ютилган квантларининг умумий сони қуйидаги

$$n_o = \frac{I}{210,0 \cdot 3,97 \cdot 10^{-19}} \frac{I_o - I_{yp}}{q} (t_i - t_{i-1})$$

тенглама бўйича топилади.)

Квант чиқиши (XXII. 1) тенгламадан ҳисобланади.

Тажриба давомида ёруғлик нури фотоэлементга тўлиқ туша-

ётганини кузатиб бориш керак, лампочканинг занжиридаги кучланиш эса, ўзгармаслиги лозим.

Квант чиқишни ҳисоблашда қуйидагилар хатолик манбалари бўлади:

титрлашдаги хатоликлар — $\sim 5\%$;

вақтни ўлчашдаги хатоликлар — $\sim 1-2\%$;

фототок кучидан ютилган квантларнинг сонини ўлчашдаги хатоликлар — $\sim 20-25\%$.

Шунинг учун ушбу ишда квант чиқишнинг қиймати энг яхши ҳолда $\pm 25-30\%$ аниқлик билан топилади. Ишни олиб бориш учун қўйилган талабдор бажарилмаса, хатолик 100% ва ундан ҳам кўпроқ бўлиши мумкин. Бу ҳолда ф катталикнинг тартибини топиш мумкин ҳолос.

Ҳисобот намунаси

Фотоэлементнинг сезгирлиги

$q = \dots A/\text{лм}$

Концентрация, $g\text{-экв/л: } Na_2S_2O_3$

$I_2 = \dots$

Корич кислота эритмаси учун гальванометрнинг кўрсатишлари $I_0 = \dots$

Астрономик вақт	Тажриба бошидан ўтган вақт, с	Гальванометрнинг четланишлари А	Титрлаш, см ³			Таъсирлашган Br ₂ молекулари-нинг сони	Ютилган квантлар сони	Квант чиқиш, φ
			Na ₂ S ₂ O ₃	Аралаш-ма	I ₂			

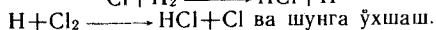
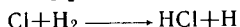
График: Таъсирлашган бром молекулалари миқдорининг вақт функцияси сифатидаги боғланиши.

XXII. 3. МАШҚЛАР

1. Тўлқин узунлиги $\lambda = 600,0 \text{ нм}$ бўлган квантларнинг 1 с давомида фотоэлементга тушаётган сонини ва квантнинг энергиясини топинг. Микроамперметрнинг кўрсатиши $5 \cdot 10^{-5} \text{ А}$. Фотоэлементнинг сезгирлиги $q = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ А/лм}$. Фотоэлементнинг турли тўлқин узунликларига сезгирлиги кўзнинг сезгирлигига тенг деб олинган.

Ж а в о б : $9,22 \cdot 10^{14} \text{ квант/с}$.

2. Хлор ва водороддан водород хлориднинг ҳосил бўлиши фотохимёвий реакциясида, 1 моль HCl олиш учун $E = 6,1 \cdot 10^{-1} \text{ Ж}$ энергия ютилган. $Cl - Cl$ боғнинг энергияси $E = 241,84 \text{ кЖ/моль}$. Cl_2 ни парчалаш учун талаб қилинган минимал квант энергиясини, унга жавоб берувчи тўлқин узунлигини ва реакциянинг квант чиқишини топинг:



Ж а в о б : $3,96 \cdot 10^5 \text{ молекула/квант}$.

ГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ

XXIII ббб. ГЕТЕРОГЕН ЖАРАЁНЛАР

XXIII. 1. ГЕТЕРОГЕН ЖАРАЁНЛАРНИНГ ТУРЛАРИ ВА УЛАРНИНГ ШАРОИТЛАРИ

Таъсирлашувчи моддалар турли фазаларда бўлса ёки янги фазалар ҳосил қилса, бундай жараёнлар *гетероген* дейилади. Гетероген жараёнларга мисоллар: кристалл модификацияларнинг ўзаро ўтиши; каттик моддаларнинг парчаланиши; конденсатланиш; буғланиш; ҳайдаш; эритмадан кристалланиш; десорбция, газларнинг суюқликларда эриши (абсорбция); каттик жисмларнинг суюқликларда эриши; электрохимёвий жараёнлар ва бошқалар.

Гетероген жараёнларнинг турли-туманлиги туфайли уларни умумлаштириш қийин. Биз суюқ ва каттик фазалар иштирокидаги жараёнларни, шунингдек электрохимёвий жараёнларни кўриб чиқамиз. Каттик фазани бутун (бўлакларга бўлинмаган) деб оламиз. Гетероген реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришган модданинг миқдори ёки вақт бирлиги ичида фазаларни ажратиб турган бир бирлик сиртда ҳосил бўлган модда миқдори билан белгиланади. Тезликни бундай талкин қилганда, у жараённинг стационар боришида реагентнинг оқими j (моль/м²·с) маъносига эга бўлади.

Гетероген жараёнларнинг босқичлари, асосан, қуйидагилар: реагентларни фазаларни ажратувчи сиртга келтириш; сиртда адсорбцияланиш; сиртдаги икки ўлчамли диффузия; одатда, элементар актлардан иборат бўлган катор босқичлардан ўтувчи реакциянинг ўзи; десорбция ва реакция маҳсулотларини чегаравий сиртдан суюқ фазанинг ҳажмига олиб кетилиши. Эритма ҳажмида кейинги гомоген реакциялар содир бўлиши мумкин. Сиртдаги реакцияни кўпинча *фазалараро реакция* дейилади. Айтиб ўтилган босқичларнинг йиғиндиси гетероген жараённинг ўзидир. Бутун жараённинг тезлиги лимитловчи босқичнинг тезлигига тенг. Унинг тезлиги оширилса, жараённинг тезлиги ҳам ортади. Тез боровчи босқичларни янада тезлаштириш, одатда, бутун жараён тезлигининг ортишига олиб келмайди.

У ёки бу реагентнинг масса ташиши ҳаракатлантирувчи кучи фазаларга ажратилган сиртга нормал бўлган кимёвий потенциалнинг градиентидир:

$$j_i = -\alpha_i \mu_i / dx = -\alpha_i \Delta \mu_i / \Delta x \quad (\text{XXIII. 1})$$

Агар ҳамма реагентлар учун фазаларни ажратиб турувчи сирт билан фазаларнинг ичидаги кимёвий потенциалларнинг фарқи нолга интилса, яъни фазаларни ажратиб турган сиртга реа-

гентларни келтириш катта тезликда содир бўлса, у ҳолда фазалараро реакция энг секин боровчи боскич бўлади. Бунда реакция *кинетик соҳада* бораёпти дейилади. Агар бу фарқ биргина компонент учун максимал қийматга эришса, стационар жараён *диффузион соҳада* боради ва энг секин боскич масса узатиш боскичи бўлади. Шунинг учун кимёвий жихатдан ўхшамаган кўпгина жараёнлар бир хил диффузион конунлар бўйича боради. Қолган ҳолларда *аралаш соҳада* боровчи гетероген жараён ҳақида гапирилади, бунда икки ёки ундан кўпроқ боскичлар жараённинг умумий тезлигини чегаралайди.

(XXIII. 1) ифодага қуйидаги кўринишни берамиз:

$$j_i = -\alpha_i \frac{d\mu_i}{dc_i} \frac{dc_i}{dx} = -D_i \frac{dc_i}{dx}, \quad (\text{XXIII. 2})$$

бу ерда D_i — компонентнинг фазаларнинг биридаги диффузия коэффициентини. Ўнгдаги манфий белги концентрация ва окимнинг йўналиши карама-қарши ишораларга эга эканлиги билан тушунтирилади.

Стационар жараён содир бўлаётган ҳол учун шу тенгламанинг ўзига қуйидаги кўринишни бериш мумкин:

$$j_i = -D_i \frac{\Delta c_i}{\Delta x} = -\frac{D_i}{\Delta x} (c_1 - c_0) = \beta_i (c_0 - c_1), \quad (\text{XXIII. 3})$$

бу ерда β_i — i модданинг масса узатиш коэффициентини, Δx — фазалараро сирт олдидаги c_1 дан суюқ фаза ичидаги c_0 қийматгача концентрациянинг ўзгариши содир бўлаётган масофа.

XXIII. 2. ЧЕГАРАВИЙ ҚАВАТ НАЗАРИЯСИНING АСОСЛАРИ

Газсимон муҳитда ҳам молекуляр диффузия жуда секин боради. Шунинг учун кичик тезликларда аралаштирган ҳолда ҳам, табиий ёки мажбурий конвекция (муҳитнинг макроскопик ҳаракати) масса узатишни кўп марта оширади. Бир вақтнинг ўзида молекуляр диффузия ва муҳитнинг макроскопик ҳаракатига боғлиқ равишда модданинг ташилиши конвектив диффузия дейилади.

Элементар ҳажмдаги ностационар конвектив диффузия қуйидаги дифференциал тенглама билан ифодаланади:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (\text{XXIII. 4})$$

Хар бир ҳажм элементида концентрация вақтга боғлиқ бўлмаган ҳолда ўзгармас бўлиб қолувчи стационар жараёнда $\partial c / \partial t$ қўшилувчи нолга тенг. Тенгламанинг чап тарафидаги қолган қўшилувчилар у ёки бу координата бўйлаб муҳитнинг v тезлик

билан ҳаракатсиз қаттиқ фазага нисбатан шу йўналишда ҳаракатланиши ҳисобига модданинг ташилишини ифодалайди. Ўнг тарафдаги ҳар бир қўшилувчи модданинг элементар ҳажмдан ёки элементар ҳажмга молекуляр ташилишини ифодалайди. Ҳар бир аниқ масалада (XXIII. 4) тенглама чегара ва бошланғич шартлар билан тўлдирилган бўлиши керак.

Бизни кизиктираётган фазаларни ажратиб турувчи сирт яқинидаги муҳитнинг ҳаракат тезлиги координаталарнинг функциясидир. Сикилмайдиган муҳитларда (суюқликларда), босимларнинг градиенти кичик бўлган сиқиладиган муҳитларда (газларда) ҳам, муҳитнинг ҳаракат тезлиги Навье-Стокснинг бошланғич ва чегара шартларига эга бўлган дифференциал тенгламалар системаси билан

$$\begin{aligned}\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \quad (\text{XXIII. 5})\end{aligned}$$

ва узилмаслик тенгламаси билан ҳам аниқланади:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{XXIII. 6})$$

Бу ерда ρ — муҳитнинг зичлиги; ν — унинг кинематик ковшуққоқлиги; p — босим.

(XXIII. 4) — (XXIII. 6) тенгламалар системаси қатор хусусий ҳолатлар учун ечилган: сферик жинсларни, текис пластинкани айланиб ўтиш ва бошқалар. Стационар соҳа учун бу тенгламалар системаси ечилганда, модданинг муҳитда фазовий тақсимланишининг ифодаси олинади:

$$c = f(x, y, z).$$

Гетероген кинетика масалаларида фазаларни ажратувчи сирт томон ёки тескари йўналишда қандайдир x_1, y_1, z_1 координаталарга эга бўлган нукта атрофидаги моддаларнинг оқими аниқланади. Унда Фик қонуни бўйича

$$j = -D \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=x_1} + \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=y_1} + \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=z_1} \right] \quad (\text{XXIII.7})$$

бу ерда координата қийматларидаги хусусий ҳосилалар берилган нуктага мос келади.

Навье-Стокс тенгламасини ечиш учун зарур бўлган чегара шароитлари турлича бўлиши мумкин. Хусусан, улар иккала

муҳитнинг фазовий ҳолатига боғлиқ бўлади. Суюқлик-суюқлик ва суюқлик-газларни ажратувчи сиртларга нормал бўлган иккала фазадаги тезликларни ҳосил қилувчилар нолга айланиши керак, фазаларни ажратувчи чегарадаги тангенциал ҳосил қилувчилар эса ламинар оқимда узилишга учрамайди. Бу иккала муҳитнинг чегара сиртдаги тезликларининг тезлигини ва бир фазанинг иккинчисига нисбатан сирпаниши йўқлигини билдиради.

Тажрибага кўра, қаттиқ жисм — газ ёки суюқлик чегарасида ҳам бир фазанинг иккинчисига нисбатан сирпаниши кузатилмайди, қаттиқ жисмдан кичик масофалардаги муҳитнинг тезлиги жисмдан узоқдаги тезликка яқин бўлади. Шунинг учун қаттиқ жисм сиртига нормал бўйича тезлик градиенти катта бўлган кават мавжуд бўлиши керак.

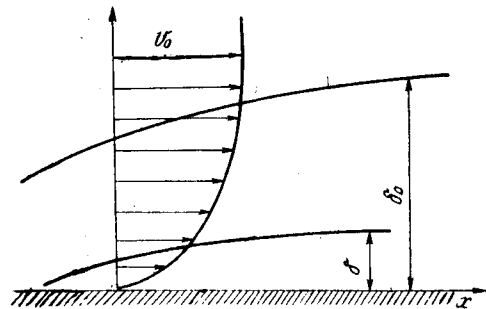
Бу кават гидродинамик чегаравий кават дейилади. Бу каватнинг қалинлиги айланиб ўтиладиган жисм сиртларининг турли қисмларида бир хил эмас ва бир тарафдан унинг тузилиши билан, бошқа тарафдан Рейнольдс сони $Re = vL/\nu$ билан белгиланади. Кичик Рейнольдс сонларида суюқлик каватлари бири-бирига нисбатан силлиқ сирпанади ва суюқликнинг ҳаракати оқимининг кесишмайдиган чизиклари билан тавсифланади.

Суюқликнинг ёки газнинг бундай ҳаракати ламинар дейилади. Суюқлик оқими ламинар бўлганда гидродинамик чегаравий каватнинг δ_0 ўртача қалинлиги айланиб ўтиладиган жисмнинг ўлчамларига L боғлиқ ва Рейнольдс сонидан олинган квадрат илдизга тескари пропорционалдир:

$$\delta_0 \approx L / Re^{1/2}$$

(XXIII. 8)

Конфекция ҳисобига масса узатиш суюқлик ёки газнинг кичик тезликдаги ҳаракатидаёқ молекуляр ташишдан анча катта бўлгани учун, диффузион соҳада боровчи гетероген жараёнда гидродинамик чегара каватига δ_0 , унинг бир қисми бўлган,



XXIII. 1-расм. Текис пластинани айланиб ўтишдаги диффузион ва гидродинамик чегара каватлари (масштабда берилмаган).

диффузион чегара кават δ мос келади: $\delta = 0,05 \delta_0$ (XXIII. 1-расм).

Модда концентрациясининг асосий ўзгариши диффузион чегара каватида содир бўлади. Агар унда концентрацияларнинг градиентини ўзгармас деб ҳисобланса, (XXIII. 2) ва (XXIII. 3) тенгламалардан

$$j = (D/\delta) \Delta c$$

(XXIII. 9)

$$\beta = D/\delta$$

(XXIII. 10)

келиб чиқади.

Гидродинамиканинг дифференциал тенгламаларини анализ қилиш ламинар соҳада δ ва δ_0 лар $\delta = \delta_0 (D/\nu)^{1/3}$ муносабат орқали боғланган эканлигини кўрсатди.

Диффузион чегара каватининг қалинлиги муҳит ҳаракатининг нисбий тезлиги ва қовушқоқлиги, модданинг диффузия коэффициенти ва фазалараро сиртда кўрилатган нуктанинг координаталари билан аниқланади:

$$\delta \approx D^{1/3} \nu^{-1/6} \sqrt{f(x, y, z)/\nu}$$

(тартиб жиҳатидан $\delta = 10^{-5}$ м атрофида бўлади).

Фазалараро сиртга нормал бўйича ҳисобланаётган диффузион чегара каватининг қалинлиги сиртнинг турли нукталарида турличадир. Шунинг учун турли қисмларга массанинг ташилиши бир хил эмас, бу ҳулосага (XXIII. 7) тенгламага кўра ҳам келса бўлади. Кўпинча масса ташилиши коэффицентининг интеграл қиймати ишлатилади:

$$\beta = (1/S) \int \beta(S) dS,$$

бу ерда S — айланиб ўтилатган жисмнинг сирти. Технологик аппаратларнинг тавсифларини аниқлаётганда масса ташилиши коэффицентининг интеграл қиймати топилади.

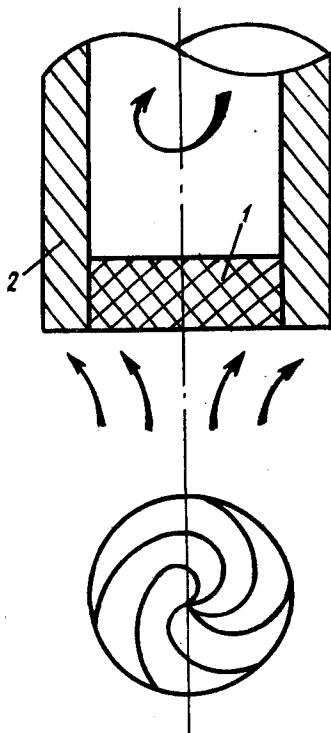
XXIII. 2-расм. Айланувчи дискдаги конвекцион оқимларнинг схемаси:

1 — таблетка; 2 — таблетка маҳкамланган мослама.

XXIII. 3 АЙЛАНУВЧИ ДИСК РЕАКЦИЯНИНГ СИРТИ СИФАТИДА

Бир хил етишиши мумкин бўлган бирдан-бир сирт, яъни гидродинамик ва диффузион чегара каватларининг қалинликлари координаталарга боғлиқ бўлмаган сирт, бу — айланувчи дискнинг сиртидир (XXIII. 2-расм). Ундан одатда қаттиқ жисм — суюқлик сиртларининг чегарасида суюқликнинг ламинар соҳасида содир бўлаётган жараёнларнинг кинетикасини ўрганишда фойдаланилади, бу эса $Re = \omega r^2/\nu < 10^4$ бўлган Рейнольдс сонига мос келади, бу ерда ω — бурчак, ωr — чизикли тезлик; r — дискнинг радиуси.

Айланувчи дискка бораётган ва ундан қайтаётган диффузион оқимларнинг зичлиги бутун сирт бўйича бир хилдир; ҳажмий реакциялар бўлмаган

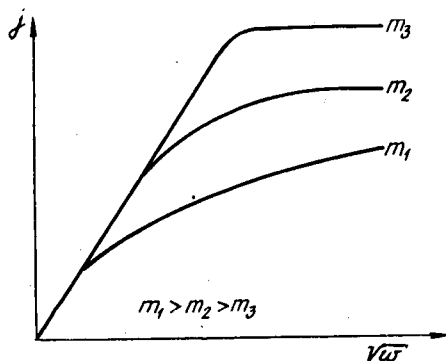


такдирда уларни гетероген реакциянинг ҳар бир компоненти бўйича (XXIII. 4) — (XXIII. 6) дифференциал тенгламаларнинг ечими бўлиши қуйидаги тенгламадан аниқлаш мумкин:

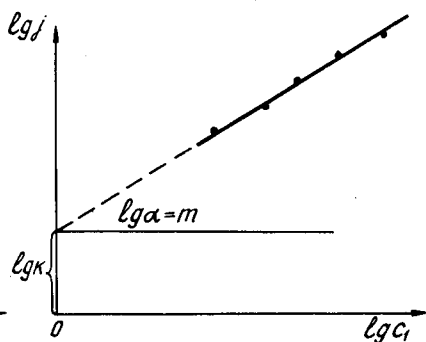
$$j = 0,62 D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} (c_0 - c_1). \quad (\text{XXIII. 11})$$

Агар гетероген жараённинг тезлиги, масалан, металлнинг кислотада эриши кислотани етказиб бериш тезлиги билан чекланган бўлса, у ҳолда $c_1 \rightarrow 0$. Агар бу жараённинг тезлиги эритмада ҳосил бўлаётган тузни диффузион узоклаштириш тезлиги билан чекланган бўлса, унда c_1 — сиртга бевосита тегиб турган қаватдаги тузнинг тўйинган эритмаси концентрацияси. Диффузион оким зичлигининг манфий қиймати унинг қаттиқ жисм сиртидан эритма томон йўналганлигини билдиради. Ушбу икки ҳол учун (XXIII. 11) тенгламадаги диффузия коэффициентларнинг турлича бўлиши табиийдир.

Дискнинг айланиш частотаси ω оширилса диффузион окимнинг зичлиги $\omega^{1/2}$ га пропорционал равишда ортиб боради. Агар фазалараро реакциянинг тезлиги унча катта бўлмаса, $j = f(\omega^{1/2})$ тўғри чизикда аралаш ёки кинетик соҳага ўтишни билдирувчи эгрилар пайдо бўлади (XXIII. 3-расм). Аралаш соҳада ўтаётган стационар жараён учун ҳамма босқичларнинг тезликлари тенг ва чегаравий шароит қуйидаги тенглама билан белгиланади:



XXIII. 3-расм. Гетероген жараённинг кинетик соҳага ўтиши (m — реакциянинг тартиби).



XXIII. 4-расм. Аралаш соҳада тезлик константасини ва гетероген реакциянинг тартибини аниқлаш.

$$j = \kappa_m = \beta (c_0 - c_1) = 0,62 D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} (c_0 - c_1) \quad (\text{XXIII. 12})$$

Бу тенглама реагентларни сиртга яқинлаштириш ва бевосита реакция тезликларининг тенглигини ифодалайди.

Айланувчи диск усулининг афзаллиги шундаки, умумий гетероген жараёнда диффузион ва кинетик босқичларни, бошқачасига — жараённинг соҳаларини, бир-биридан ажрата билишга ва

чегаралашга имконият беради. Агар тажриба йўли билан дискнинг турли айланиш тезликларида аралаш соҳадаги диффузион окимнинг зичлиги аниқланса, унда (XXIII. 12) тенглама бўйича c_1 ни ҳисоблаб топиб, $lgj=f(lgc_1)$ координаталарда график тузиб, ушбу компонент бўйича реакциянинг тартибини ва тезлик константаси κ ни топиш мумкин (XXIII. 4- расм).

Биринчи тартибли реакция учун (XXIII. 12) тенгламани c_1 га нисбатан ечиш мумкин:

$$c_1 = \beta c_0 / (\kappa + \beta). \quad (XXIII. 13)$$

$\beta \gg \kappa$ да $c_1 = c_0$ бўлади. Бу жараён кинетик соҳада бораётганлигига мос келади; $\kappa \gg \beta \cdot c_0$ да $c_1 \longrightarrow 0$ ва бу ҳолда жараённинг тезлигини конвектив диффузия лимитлайди. Диффузион окимнинг зичлиги биринчи тартибли реакция учун қуйидагига тенг:

$$j = \frac{\kappa \beta}{\kappa + \beta} c_0 = \frac{c_0}{1/\beta + 1/\kappa} = \frac{c_0}{R_d + R_k}. \quad (XXIII. 14)$$

$1/\beta = R_d$ ва $1/\kappa = R_k$ қўшилувчилар, ҳаракатлантирувчи куч c_0 бўлганда, окимга нисбатан диффузион ва кинетик қаршилиқлар маъносини билдиради.

Айланувчи дискдаги гетероген жараён тезлиги ҳароратга боғлиқ. Агар икки хил ҳароратдаги жараённинг тезлиги биргина фазалараро реакциянинг тезлиги билан тўлиқ белгиланса, ҳарорат ортиши билан оким зичлигининг кўпайиши реакция тезлик константасининг ўзгаришини ва, демак, реакциянинг активланиш энергиясини тавсифлайди:

$$j_T = \kappa_T c_0^m; \quad \kappa_T = A \exp(-E_a/RT).$$

Бундан $T_1 > T_2$ бўлганда

$$lg \frac{j_{T_1}}{j_{T_2}} = \frac{E_a}{2.3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (XXIII. 15)$$

Агар гетероген жараён диффузион соҳадан ўтаётган ва унинг тезлиги эритма ҳажмида иккала ҳароратда ҳам бир хил концентрацияли модданинг диффузияси билан чекланган бўлса, у ҳолда ҳарорат кўтарилиши билан жараён тезлигининг ортиши, диффузия коэффицентининг кўпайиши ва кинематик ковушқоқликнинг камайиши ҳисобига содир бўлади. Бунда иккала параметрни ҳароратга экспоненциал равишда боғланган деб фараз қилса бўлади:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT); \quad v = v_0 \exp(E_v/RT), \quad (XXIII. 16)$$

бу ерда D_0 ва v_0 — ҳароратга боғлиқ бўлмаган катталиқлар; E_D ва

E_v — диффузия ва суюқликнинг ковшоқок оқимларининг активланиш энергиялари.

Диффузион соҳа учун тажриба натижаларидан (XXIII. 15) тенглама орқали топилган туюлувчи активланиш энергияси куйидагига тенг:

$$E_a = (4E_D + E_v) / 6, \quad (\text{XXIII. 17})$$

буни эса (XXIII. 11), (XXIII. 15), (XXIII. 16) тенгламалардан келтириб чиқариш мумкин. Агар ҳарорат ўзгартирилганда жараённинг лимитловчи босқичи ўзгарса ёки жараённинг бориш шароитлари солиштириб бўлмайдиган бўлиб қолса, у ҳолда (XXIII. 15) тенгламадан аниқланган туюлувчи активланиш энергияси физикавий маънога эга бўлмайди ва фақат формал тавсифни олади.

Айрим ҳолларда, агар ҳарорат ўзгариши билан жараённинг бориш шароитлари ўзгаришининг тавсифи олдиндан маълум бўлса, ҳақиқий активланиш энергиясини топиш мумкин бўлади. Масалан, тузларнинг сувда эришида жараённинг тезлиги кўпинча реакция маҳсулотларини узоклаштириш тезлиги билан чекланган ва тузнинг эриши ҳароратга боғлиқлиги (c_T) маълум. Унда (XXIII. 11) тенглама бўйича

$$j_T = 0,62 D_T^{2/3} v_T^{-1/6} \omega^{1/2} (c_T - c_0).$$

c_0 тенг бўлган ҳолда оқимларни икки хил ҳароратда ўлчаб, активланиш энергиясини топиш мумкин:

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{j_{T_1}(c_{T_2} - c_0)}{j_{T_2}(c_{T_1} - c_0)}. \quad (\text{XXIII. 18})$$

Бу ерда E_a худди (XXIII. 17) тенгламадаги маънога эга.

Реакциянинг активланиш энергияси одатда массани узатиш активланиш энергиясидан катта бўлади. Шунинг учун ҳарорат ортиши билан реакциянинг тезлиги масса узатиш тезлигидан анча тезроқ кўпайиб боради. Шундай қилиб, паст ҳароратдаги кинетик жараён юқорироқ ҳароратда реакция тезлиги билан масса узатиш тезлиги яқинлашганида аралаш жараёнга ва кейинчалик, диффузион жараёнга айланиши мумкин экан. Бир хил ҳароратнинг ўзида аралаштиришни кучайтириш жараённинг кинетик соҳага ўтишига олиб келиши мумкин.

XXIII. 4. ЭРИШ ТЕЗЛИГИНИ ЎЛЧАШ ВА ТАЖРИБА НАТИЖАЛАРИНИ ҚАЙТА ИШЛАШ

XXIII. 5-расмда айланувчи диски курилманинг схемаси тасвирланган. Реакцион идиш термостатга жойлаштирилади ва термостатнинг девори билан сувли стакан орасидаги бўшлиқ сув

XXIII. 5- расм. Айланувчи диски қурил-
ма схемаси:

1 — электр майдони; 2 — диск айланиш тезлигини
ўзгартирувчи узатгич; 3 — вал; 4 — таблеткани уш-
лагич; 5 — термометр; 6 — реакцион идиш.

билан тўлдирилади. Бўшликка қўйилаётган сув сатҳи реакцион суюқлик сатҳидан юқорирак бўлиши керак. Ташқи термостат ёрдамида реакцион идишда та- лаб қилинган ҳарорат ўрнати- лади.

Берилган моддадан тайёр- ланган маълум диаметрли таб- леткани мосламага маҳкамла- нади. Сўнгра электр мотори ёкилади ва айланишларнинг керакли сони ўрнатилади.

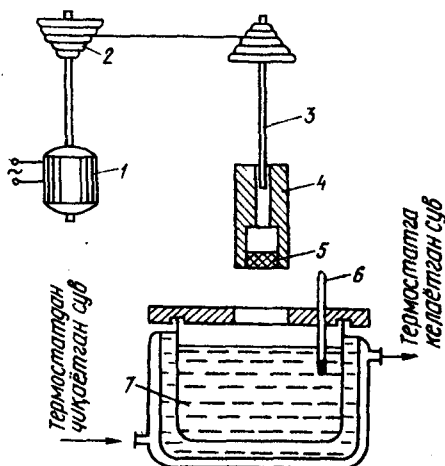
Реакцион суюқлик солинган термостатланган стакан қўтарила- ди ва айланувчи дискнинг тагига келтирилади ва бир вақтнинг ўзида секундомерни ишга солиб, тажрибанинг бошланиш вақти белгиланади. Таблетка маҳкамлаб қўйилган мосламанинг суюқ- ликка тушириш чуқурлиги 3—4 см дан кам бўлмаслиги керак.

Жараённинг боришини эритмадаги компонентлардан бирининг концентрацияси ўзгариши бўйича икки усул билан кузатиш мумкин. Биринчи усулда тажрибанинг давомийлиги реакциянинг хоҳлаган катнашчиси учун чегаравий диффузион каватдаги кон- центрациянинг градиенти $\Delta c_i / \delta$ 3—4 % дан кўпга ўзгармаслиги керак. Шунда бу ўзгаришни ҳисобга олмаса бўлади ва концен- трация бўйича квазистационар жараёнга чегаравий каватда кон- центрациянинг градиенти ўзгармас бўлгандаги стационар жараён каби қараш мумкин. Шу вақт давомида эритма концентрацияси узлуксиз анализ қилинади ёки берилган (тенг) вақтлар оралигида намуналар ажратиб олинади ва уларнинг таркиби жараённинг боришини кузатаётган модда бўйича анализ қилинади.

Тажриба тамом бўлиши онда электромоторни ўчирмасдан туриб, термостатланган стаканни пастга туширилади, фильтр қоғозни тегизиб вал ва таблеткадаги ташқи нам сўриб олинади. Сўнгра мотор ўчирилади, жилд ечилади, таблетка чиқарилади, қўтир қоғоз ёрдамида эритилган томоннинг юқори кавати ~0,5 мм қалинликда олинади, нозикрок 0 — қоғоз ёрдамида шлифланади ва бошқа айланиш частотаси ва бошқа ҳароратда тажриба такрорланади.

Агар реакция натижасида анализ қилинаётган компонент эритмага ўтса, унда унинг t вақт ичида пайдо бўлган умумий микдори G қуйидагига тенг бўлади:

$$G = g_i \frac{V_0 - (i-1)V_n}{V_n} + \sum_0^{i-1} g_i \quad (\text{XXIII. 19})$$



Бу ерда i — ажратиб олинаётган намунанинг тартиби; V_0 ва V_n — эритманинг бошланғич ҳажми ва намуна ҳажми (см^3); g_i — намунани титрлаш учун сарфланган эритма ҳажми билан аниқланаётган компонент бўйича эритма титрининг кўпайтмасига тенг бўлган i — намунадаги модда миқдори (моль).

Сўнгра $G=f(t)$ графиги тузилади ва бу боғланишнинг тўғри чизикли қисмидан қиялик бурчагининг тангенс сифатида жараённинг стационар тезлиги топилади.

Агар эритмадаги модда катта концентрацияларининг кичик ўзгаришларини ўрнатиш зарур бўлса, ифодаланган усулда эриш тезлигини топиш аниқлиги камаяди.

Иккинчи усул билан модда концентрациясининг ўзгаришини, бу ўзгаришни ҳисобга олмаслик мумкин бўлмаган вақт оралигида аниқланади. Жараёни квазистационар деб ҳисоблаб, оқим тушунчасининг маъносидан келиб чиққан ҳолда уни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$i = \frac{dG}{Sdt} = \frac{V_0 dc_0}{Sdt}, \quad (\text{XXIII. 20})$$

бу ерда S — эриётган таблетка сирти. (XXIII. 11) ва (XXIII. 20) тенгламалардан

$$\frac{dc_0}{dt} = \frac{S}{V_0} 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (c_1 - c_0) \quad (\text{XXIII. 21})$$

оламин.

Тузнинг диффузион эришида, масалан, сувда берилган ҳароратда тузнинг тўйинган эритмаси концентрацияси $c_1 = \text{const}$; бошланғич шароит: $t=0$ да $c=0$. c_0 ва t бўйича интеграллагандан сўнг қуйидагини оламин:

$$c_0 = c_1 [1 - \exp(-At)], \quad (\text{XXIII. 22})$$

бу ерда

$$A = \frac{S}{V_0} 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}.$$

Тажрибада c_0 ни турли вақт онларида аниқлаб ва $\lg[(c_1 - c_0)/c_1] = f(t)$ боғланишдаги графикни тузиб, тўғри чизикнинг бурчак тангенс бўйича A ни аниқлаш ёки нуқталар системасининг тўғри чизикқа ётмаслигини, демак, эриш тезлиги конвектив диффузия билан лимитланмаслигини кўрсатиш мумкин. Агар эриётган таблетканинг бўкишга мойиллиги бўлмаса, у ҳолда эриш тезлиги ҳақида эриётган модда миқдори бўйича, таблеткани тажрибадан олдин ва кейин тортиб, фикр юритиш мумкин.

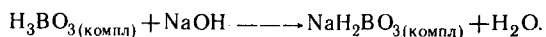
Биринчи ёки иккинчи усул билан дискнинг турли айланиш частоталаридаги тажриба натижаларини олиб, жараёнинг бориш соҳаси ўрнатилади. Агар жараён диффузион соҳада бораётган

бўлса (бу $j=f(\omega^{1/2})$ боғланишдан топилади), (XXIII. 11) тенгламадан модданинг диффузия коэффициентини ҳисоблаш мумкин, унинг масса ташиш тезлиги жараённинг умумий тезлигини аниқлайди. Дискнинг битта айланиш тезлигида диффузион оқимининг ҳароратга боғлиқлигидан (XXIII. 15) ва (XXIII. 18) тенгламаларга асосан туюлувчи активланиш энергиясини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Агар жараён кинетик соҳада бораётган бўлса, реагентларнинг бир неча концентрацияларида оқимларни тажрибада аниқлаб, реакция тартибини ва тезлик константасини (XXIII. 12) тенгламанинг логарифмик кўринишидан фойдаланиб, аналитик ёки график усулда топилади (XXIII. 4-расмга қаранг).

XXIII. 5. ҚАТТИҚ ҚИСЛОТАЛАРНИНГ СУВДА ЭРИШИ

Реакцион идишга 150 см³ дистилланган сув қуйилади, термостатланади ва эритишни худди аввалги бўлимда ёзилганидек, талаб қилинган вақт ораликларида намуналар (5 см³) ажратиб олиб, аввалдан тайёрланган колбаларга солинади. Тажриба охирида реакцион идишдаги сув алмаштирилади ва у термостатлангунча ажратиб олинган намуналар титрланади. Бунинг учун колбаларга 10—15 см³ дистилланган сув қуйилади, 3—4 томчи фенолфталеин томизилади ва йўқолмайдиган барқарор ранг ҳосил бўлгунча ишқор билан титрланади. Жуда кучсиз бор кислотасини титрлашда, уни кучлироқ комплекс кислотага ўтказиш учун ҳар бир колбага 0,3 г дан маннит қўшилади. Титрлаш кислотали тузнинг ҳосил бўлиши билан боради:



Икки асосли органик кислоталар фенолфталеин иштирокида ишқор билан титрланади, бунда нормал тузлар ҳосил бўлади. Намунадаги кислота миқдори g_i (моль) титрлаш натижаларидан топилади:

$$g_i = V_{\text{ишқор}} M / (z \cdot 1000), \quad (\text{XXIII. 23})$$

бу ерда $V_{\text{ишқор}}$ — намунани титрлаш учун сарфланган ишқор ҳажми, см³; M — ишқорнинг молярлиги; z — титрлаётган кислотанинг асослилиги.

Кейин (XXIII. 19) тенгламадан эриган кислотанинг миқдори ҳисобланади. $G=f(t)$ графиклар тузилади ва $j=(1/S) \cdot (\Delta G/\Delta t)$ тенглама бўйича кислота диффузион оқимининг зичлиги аниқланади, моль/см²·с $(\Delta G/\Delta t)$ — тўғри чизиқнинг қиялик бурчаги тангенс). Сўнгра $j=f(\omega^{1/2})$ графикни тузиб, эриш соҳаси топилади. Агар бу соҳа диффузион бўлса, (XXIII. 11) тенглама бўйича кислотанинг сувдаги диффузия коэффициенти аниқланади.

Бунда $c_0=0$, c_1 эса тажриба ҳароратида тўйинган эритмадаги кислота концентрацияси. Ҳисоблашда эриш сирти сифатида таблетканинг кўринувчи текис сирти қабул қилинади. (XXIII. 15) — (XXIII. 17) тенгламалардан диффузиянинг фаолланиш энергияси ҳисобланади. Сувнинг қовушқоқ оқшининг фаолланиш энергияси $E_v=16,7$ кЖ/моль.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати....°C

Таблетканинг диаметри.

1. Тажриба натижалари (тажрибалар иккита ҳароратда олиб борилади).

Тажриба тартиби	Айланиш частотаси, айл/мин	ω , с ⁻¹	$\omega^{1/2}$, с ^{-1/2}	Намуна ажратиб олинаётгандаги астрономик вақт	Тажриба бошидан ўтган вақт t , с	Намуна ҳажми V_n , см ³	Титрлаётган эритма ҳажми $V_{ишқор}$, см ³	Намунадаги кислота миқдори g , моль

2. Эритилган умумий кислота миқдорининг G тажриба давомийлигига $\omega = \text{const}$ бўлгандаги боғлиқлиги (график).

3. $j=f(\omega^{1/2})$ боғлиқлиги (график).

4. Тажрибада олинган концентрациялар учун эритмаларнинг қовушқоқлиги (жадвалий ёки ўлчанган).

5. Тўйинган кислота эритмаси концентрациясини аниқлаш.

6. Жараённинг активланиш энергиясини аниқлаш.

7. Хатони баҳолаш.

XXIII. 6. МАШҚЛАР

1. Аралаш соҳадаги жараён тезлигининг ҳароратга боғлиқлик эгрисини $\lg j=f(1/T)$ тузиш (схематик).

2. Қандай шароитларда аралаштириш жадаллигини ошириш жараёни кинетик соҳага ўтказишни кўрсатинг.

3. Фазалараро реакция қаттиқ ва газсимон, қаттиқ ва суюқ, иккита қаттиқ фазалар чегара сиртида ўтаётган гетероген жараёнларга мисоллар келтиринг.

4. Чегара қаватда компонентлар концентрацияларининг ёнидан кўринишини тасвирланг:

а) металл оксидининг кинетик ва диффузион соҳаларда кислота эритмасида эритилаётганда;

б) қаттиқ органик кислотанинг ишқор эритмасида эритилаётганда.

5. Дискнинг радиуси 20,5 ва 1 см бўлгандаги суви муҳитлардаги мумкин бўлган максимал айланиш тезлигини аниқланг.

6. Айланаётган диск усулида тузнинг тўйинган эритмаси концентрациясини қандай аниқлаш мумкинлигини кўрсатинг.

7. Ўтказилган тажрибаларда фазалараро реакцияларнинг қандай механизмларини фараз қилиш мумкин?

Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М., Наука, 1972.

Франк — Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.

XXIV боб. ПЛАТИНА ҚОРАСИДА ВОДОРОД ПЕРОКСИДИНИНГ КАТАЛИТИК ПАРЧАЛАНИШИ

XXIV. 1. ВОДОРОД ПЕРОКСИДИНИНГ СУВЛИ ЭРИТМАЛАРДАГИ ОКСИДЛАШ ВА ҚАЙТАРИЛИШ ХОССАЛАРИ

Водород пероксидининг кўпгина технологик жараёнларда, медицинада ва бошқа соҳаларда қўлланилиши унинг оксидлаш хоссаларига асосланган. Кислотали муҳитда водород пероксид учун хос бўлган экзотермик парчаланиш куйидаги



тенглама орқали кўрсатилиши мумкин.

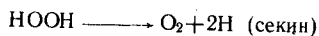
Куйидаги реакцияга мувофик H_2O_2 қайтарувчи хоссаларини камрок (факат айрим кучли оксидловчилар таъсирида) намоеён қилади:



Водород пероксиднинг кислотали муҳитдаги оксидловчи функцияси, ишқорий муҳитдаги қайтарувчи функциясига қараганда кескинроқ ифодаланади.

(XXIV. 1) схема бўйича парчаланиш, ажралиб чиқаётган кислород билан оксидланишга кодир бўлган моддалар иштирокида катта тезликда боради. Водород пероксиднинг тезроқ парчаланишига каттик катализаторлар ҳам таъсир кўрсатади (шиша, металллар, хусусан, платина, металлларнинг тузлари ва оксидлари, кўмир ва бошқалар). Водород пероксиднинг каталитик парчаланиши реакциясининг боришига катализатор сиртининг ҳолати, муҳитнинг рН и ва каталитик заҳарлар таъсир кўрсатадилар. Водород пероксиднинг платинада парчаланишида CS_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, J_2 , P , CO , PH_3 , AsH_3 , $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$ кучли заҳарлардир.

Платина қораси, яъни электролитик чўктирилган платина, водород пероксидининг парчаланишини актив катализлайди, унинг гетероген механизми охиригача тушунарли эмас. Парчаланиш айрим ҳолларда оралик пероксид бирикмаларининг ҳосил бўлиши билан бориши тасдиқланган. Виланд бўйича реакция икки босқичда боради:



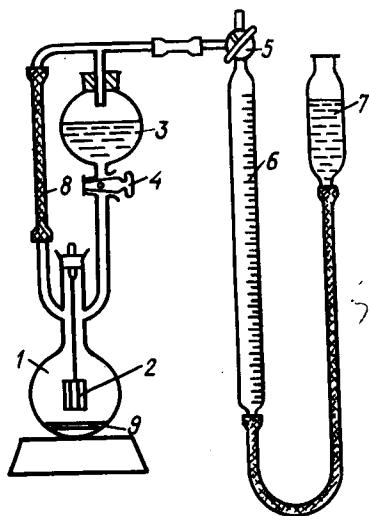
Реакция суммар тезлиги биринчи босқич билан аниқланади, шунинг учун реакция биринчи тартибда боради. Адсорбция-десорбция босқичи жуда тез боради деб ҳисобланади ва жараёни лимитламайди.

Водород пероксидининг парчаланиш тезлиги кўпроқ эритманинг концентрациясига боғлиқ. Бу сувнинг каталитик таъсири натижасидир (гомоген катализ).

XXIV. 2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ушбу ишда берилган концентрацияли водород пероксиднинг платина қораси иштирокида хона ҳароратидаги парчаланиш тезлиги ўлчанади. Бу мақсадда газометрик усул қўлланади, у қисқа вақт оралиқларидаги ўртача тезликни етарли аниқлик билан топишга имкон беради ва шунинг учун реакция тезлигининг вақт ичида ўзгариш эгриларини тузиш мумкин бўлади.

Ушбу онгача, парчаланган водород пероксиди микдори ажралиб чиққан кислороднинг ҳажми бўйича аниқланади. Водород пероксиднинг парчаланиш тезлигини ўлчашга мўлжалланган асбоб схемаси XXIV.1- расмда кўрсатилган.



XXIV. 1-расм. Водород пероксиднинг каталитик парчаланишини ўрганишга мўлжалланган қурилма:

1 — реакцион идиш; 2 — қораланган платина пластинкаси; 3 — водород пероксид эритмаси учун идиш; 4 — ўтказувчи жўмрак; 5 — уч йўлик жўмрак; 6 — газли бюретка; 7 — тенглаштирувчи идиш; 8 — улайдиган резина най; 9 — магнитли аралаштиргич.

Таҷрибани бошлашдан аввал платина пластинка (2) жойлаштирилган қурилган реакцион идишни (1) ва воронкани (3) схемада кўрсатилгандек уланади ва системанинг герметиклиги (яхши уланганлиги) текширилади. Бунинг учун система ичидаги босим атмосфера босимига келтирилади: 6-бюреткадаги суюқлик билан 7-тенглаштирувчи идишдаги суюқликнинг сатҳла-

рини тенглаштириб, суюқлик устидаги фазони 1-реактор билан ва атмосфера билан галма-гал бирлаштириш мақсадида 5-жўмрак бир неча марта буралади. Бюреткани 5-жўмрак орқали атмосфера билан улаб, бюреткани юқорисига суюқлик билан тўлдириш учун 7-идиш кўтарилади, сўнгра бюретка реактор билан туташтирилади ва тахминан бюретканинг чорак ба-ландлигига қадар 7-идиш пастга туширилади. Агар герметиклик етарли даражада таъминланган бўлса, бюреткадаги суюқликнинг (сувнинг) ўрнатилган сатҳи бир неча минут давомида силжimasлиги керак.

Текширилиши керак бўлган эритмани тайёрлаш учун пипетка ёки микробюретка билан берилган ҳажми ($5-15 \text{ см}^3$) бошланғич H_2O_2 эритмаси $[3-10 \text{ масса } \%]$ ўлчаб олинади ва қора рангга бўялган қолбада 50 см^3 ҳажмгача сув билан суюлтирилади. Синчиклаб аралаштиргандан сўнг, пипетка ёрдамида тайёрланган эритмадан 10 см^3 микдорда намуна олинади.

Тайёрланган эритмадаги водород пероксиднинг ҳақиқий микдори n_1 (моль/ см^3 ларда) аниқлаш учун, ундан учта намуна (2 см^3 дан) олинади. Намуналарни олдиндан тайёрлаб қўйилган сульфат кислотали (20 см^3 , $0,15 \text{ M}$ эритма) конуссимон қолбаларга қўйилади ва ҳар бир намунани $0,02 \text{ M}$ KMnO_4 эритмаси (1000 см^3 эритмада $3,1607 \text{ г}$) билан $1-2$ минут давомида барқарор олов пайдо бўлгунча титрланади. Шундан сўнг, титрлашга сарф бўлган перманганат ҳажмининг учта қийматидан ўртачаси топилади v (см^3).

Водород пероксиднинг қолган 40 см^3 эритмасини эҳтиётлик билан 3-воронкага қўйилади. Кейин воронкани пўкак билан беркитиб, асбоб ичидаги босимни барометрик босимга $p_{\text{бор}}$ келтирилади, бюретка суюқлик билан тўлдирилади ва 5-жўмракни бураб, уни асбобга уланади. Сўнг 4-жўмрак очилади ва H_2O_2 эритмаси 1-реакторга қўйилади. Воронка тахминан ярмигача тўлган онни реакциянинг бошланиши деб ҳисобланади. Шу онда секундомер ишга туширилади. Воронканинг дум қисмида қолган пероксид томчилари ҳаво билан сиқиб чиқарилади. Бунинг учун 5-жўмрак ёрдамида реактор газли бюреткадан вақтинча ажратилади, бир қўл билан 8-резина найини сиқиб туриб, иккинчиси билан воронка киздирилади. Сўнг яна реактор бюретка билан уланади. Бу амалларни кислороднинг ажралиб чиқиш тезлиги сезиларли даражада камайганда (тажриба бошланиши билан $5-10$ мин ўтгач) бажарган қулайдир.

Бюреткадаги суюқликнинг сатҳи пасайган сари тенглаштирувчи идиш шундай пастга тушириладики, бунда тажрибанинг бориши давомида бюреткадаги ва тенглаштирувчи идишдаги сатҳларнинг фарқи минимал бўлсин. Ажралиб чиқаётган газнинг ҳажми V_1' ҳар $5-10$ минутда белгилаб турилади. Ўлчаш онда (6 ва 7 -лардаги) суюқлик аниқ бир сатҳда бўлиши керак. Ажралиб чиққан кислороднинг ҳажми пероксиднинг тўлиқ парчаланишида ажралиб чиқиши мумкин бўлган ҳажмининг ярмидан кўпроқ бўлганида тажрибани тўхтатиш лозим.

Водород пероксиднинг каталитик парчаланишида унинг ҳар икки молекуласидан фақат бир молекула кислород ажралади. Шунинг учун $v_{\text{текшириш}}$ ҳажмидаги пероксиднинг тўлиқ парчаланишида ажралаётган кислороднинг ҳажми $V_{\text{O}_2} = nPT/2P_{\text{O}_2}$ га тенг бўлиши керак.

Қуйидаги реакция тенгламасига кўра



КМnO₄ нинг 1 моль ига 2,5 моль Н₂O₂ тўғри келади.

Титрловчи эритма таркибида $2 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ Н₂O₂ бўлгани учун, унинг ҳар 1 см³ Н₂O₂ нинг $5 \cdot 10^{-5}$ моль ига мос келади. Агар 2 см³ намунани титрлаш учун $\bar{v}$ см³ титрловчи эритма сарфланса, намуна таркибида $n_1 = (\bar{v}/2) \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ Н₂O₂ бўлади, текшириладиган эритманинг ҳаммаси эса, $n = n_1 \bar{v}_{\text{текшириш}}$ га тенг бўлади. Сон кийматларини қўяётганда, газнинг ҳажми V_{O_2} см³

да ўлчанишини, тенгламага эса у м³ ларда киритилишини ҳисобга олиш керак. Демак, у $V_{O_2} \cdot 10^{-6}$ см³ кўринишда ҳисобга олинади.

n_1 сони моль/см³ ларда, $n_1 \bar{v}_{\text{текш.}}$ — молларда ифодаланган ва 1 мм сим.уст.-133 Па. $\bar{v}_{\text{текш.}}$ = 40 см³ бўлгани учун,

$$V_{O_2} = \bar{v} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 40 \cdot 10^6 \cdot 8,314 T / 2 \cdot 2 \cdot 133 \cdot 760 = 0,041 \bar{v} T \text{ бўлади.}$$

Тажрибаларда ўлчанаётган газ ҳажми V_t' кислороддан ташқари сувнинг тўйинган буғини ҳам тутати (унинг турли ҳароратлардаги босимини XV иловадан қаранг). Демак бу ҳажмда

$$p_{O_2} = p_{\text{бар}} - p_{H_2O} \text{ бўлади. Унда: } V_{O_2,t} = V_t' (p_{\text{бар}} - p_{H_2O}) / 760.$$

Агар 100 см³ газ тўлдирилган бюретканинг ҳажми етарли бўлмаса, 5- жўмрак билан реакторни бюреткадан ажратиб, тезда кислородни атмосферага сиқиб чиқариш зарур ва яна бюреткани реактор билан улаб, ўлчашларни давом эттириш керак.

$V_{O_2,t} = f(t)$ график бўйича ярим ажралиш даври $t_{1/2}$ ва (XVII. 16) тенгламадан Н₂O₂ нинг парчаланиш реакцияси тезлик константаси топилади. Ҳисобланган киймат билан (уни ҳақиқий деб ҳисобланади) қуйидаги тенглама бўйича топилган константанинг ўртача киймати солиштирилади:

$$\bar{k} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} - V_{O_2,t}}$$

Ўлчаш хатоликларини баҳолашни XIX. 1- қисмдан қаранг.

Топшириққа водород пероксиднинг хона ҳароратида каталитик парчаланиши реакциясининг тезлигини ва яримажралиш даврини аниқлаш киради.

Ҳисобот намунаси

Эритма ҳажми ... см³

Тўйинган сув буғи босими ... мм сим.уст.

Тажриба ҳарорати ... °C

Атмосфера босими ... мм сим.уст.

Титрлаш натижалари

... см³ Н₂O₂ га 0,02 М КМnO₄ дан кетди 1) ...

2) ...

3) ...

Н₂O₂ нинг тўлиқ парчаланишида ажралиб чиққан кислород ҳажми (ҳисобланган) V_{O_2} ... см³

Ўлчаш тартиби	Таъриба бошидан ўтган вақт t , мин	V_t' , см ³	$V_{O_2 t}$, см ³	$V_{O_2} - V_{O_2 t}$, см ³	κ	$\Delta \kappa$
					$\kappa_{\text{ўр}}$	$\Delta \kappa = \dots$

Яримжаралиш даври $t_{1/2} = \dots$ мин

График: $V_{O_2, t} = f(t)$

XXV боб. ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ

Электрохимёвий кинетика — бу гетероген кинетиканинг бир соҳаси бўлиб, унда зарядланган заррачалар орасидаги фазалар-аро реакцияларнинг тезликлари ўрганилади.

Электрохимёвий реакциялар электродларнинг бирига (катодга) электронларни етказиб берувчи ва иккинчисидан (аноддан) электронларни узоқлаштирувчи қутблантирувчи ток манбаи таъсирида боради. Бунда содир бўлаётган қайтарилиш ёки оксидланиш реакциялари эритилган электролитни ёки эритувчини (сувни) парчаланишга олиб келади. Электролиз деб аталувчи бу ходиса Фарадей қонунларига бўйсунди. Электрохимёвий реакциянинг тезлигини қучланишни тақсимловчи асбоб ёрдамида бошқариш мумкин (XII. 5 ва XXV. 2-расмларга қаранг).

Хар қандай гетероген жараён каби, электрохимёвий жараён ҳам электроднинг сиртига реагентларни келтириш, унинг сиртида адсорбцияланиши, зарядларнинг ташилиши (кўпинча бир неча босқичларда боровчи) ва реакция маҳсулотларининг эритма ҳажмидан узоқлаштириш босқичларидан иборат бўлади. Электрохимёвий реакциядан бевосита олдин ва ундан сўнг кимёвий реакциялар содир бўлиши мумкин.

Стационар жараёнда ҳамма босқичларнинг тезликлари тенг ва макрокинетиканинг қонунларига биноан улардан энг секин тезликка эга бўлган лимитловчи босқичнинг тезлиги билан белгиланади.

Электрохимёвий реакциялар тезлигининг ўлчови ток зичлигидир, яъни вақт бирлигида бир бирлик сиртдан ўтаётган электрнинг микдори ёки, бошқача айтганда, сирт бирлигидаги ток қучи.

Қуйидаги сабабларга кўра, лимитланувчи электрохимёвий жараёнларни кўриб чиқамиз:

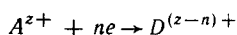
зарядланган заррачаларнинг катодга диффузияси сабабли;
зарядсизланиш — ионланиш реакцияси туфайли.

Уларнинг биринчисида электролиз жараёни бориши билан электрод яқинида электролит концентрациялари ўзгариши туфайли потенциалнинг мувозанат ҳолатдан силжиши содир бўлади. Бу

силжишни одатда концентрацион кутбланиш деб аталади. Иккинчи ҳолда силжиш заррачаларнинг зарядсизланиши — ионланиши билан боғлиқ. Бу силжиш *ўта кучланиш* деб аталади.

XXV. 1 КОНЦЕНТРАЦИОН КУТБЛАНИШ

Катоддаги зарядсизланиш жараёнини куйидаги реакция бўйича кўриб чиқамиз:



Электролиз бошланмасдан олдин электроднинг мувозанат потенциали

$$E(A^{z+}, D) = E_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_0$$

га тенг, бу ерда c_0 — эритманинг умумий ҳажмидаги концентрация (соддалаштириш учун уни ўртача ион активлигига тенг деб ҳисоблаймиз).

Электролиз бораётганда электрод яқинидаги электролит концентрацияси c_1 зарядсизланиш туфайли камаяди, шунинг учун электрод потенциали манфий томонга силжийди ва

$$E'_{\text{эл}} = E_{\text{эл}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_1$$

га тенг бўлиб қолади.

Потенциалнинг силжиши

$$\eta_{\text{конц.}} = E'_{\text{эл}} - E_{\text{эл}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_0} \quad (\text{XXV.1})$$

га тенг ва бу концентрацион кутбланишни ифодалайди.

Концентрацияларнинг фарқи эритма ичидаги электроднинг сиртига электролитнинг диффузия окими $j_{\text{д. эл.}}$ келтириб чиқаради ва демак, зарядларнинг ташилиши кузатилади. Гетероген кинетика тенгламасига (XXIII.9) ўхшаш бўлган куйидаги тенгламани ёзамиз:

$$j_{\text{д. эл.}} = nF \frac{D}{\delta} (c_0 - c_1) = nF \frac{D}{\delta} c_0 (1 - c_1/c_0) = \beta_{\text{эл}} c_0 (1 - c_1/c_0) \quad (\text{XXV.2})$$

Стационар ҳолатда зарядсизланиш токининг зичлиги зарядсизланаётган ионларнинг диффузион окимига тенг.

Агар зарядсизланиш тезлиги катта бўлса, у ҳолда бутун жараёни диффузия лимитлайди. $c_1 = 0$ бўлганда, яъни диффузия туфайли ташиб ўтиლაётган ҳамма катионларнинг зарядсизланиш шартида $j_{\text{д. эл.}}$ чегаравий қиймат қабул қилади $j_{\text{д. эл. чег.}} = \beta_{\text{эл.}} c_0$. Бу

муносабатни (XXV.2) тенгламага қўйиб, $j_{д. эл.} / j_{д. эл. чег.} = (1 - c_1 / c_0)$ ни ва бундан

$$c_1 / c_0 = (1 - j_{д. эл.} / j_{д. эл. чег.}) \quad (XXV.3)$$

ни оламин.

(XXV.1) ва (XXV.3) тенгламалардан

$$\eta_{конц.} = \frac{RT}{nF} \ln(1 - j_{г. эл.} / j_{г. эл. чег.}).$$

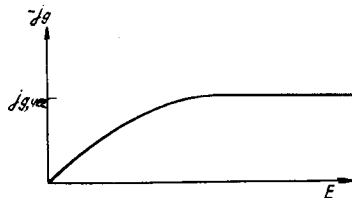
эканлиги келиб чиқади.

Кутблантирувчи ток зичлигини белгилашимиз мумкин. $j_{д. эл.} < j_{д. эл. чег.}$ бўлгани сабабли, концентрацион кутбланиш манфий бўлади:

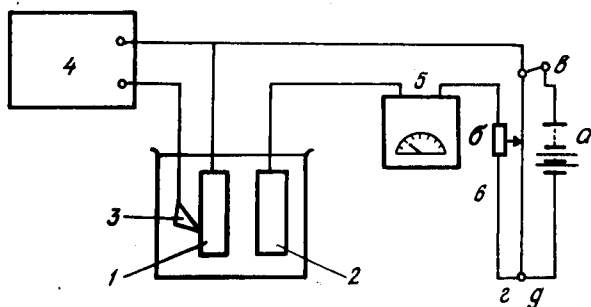
$$j_{д. эл.} / j_{д. эл. чег.} \rightarrow 1 \text{ да } \eta_{конц.} \rightarrow -\infty.$$

$\eta_{конц.} = f(j_{д. эл.})$ боғланиш $j_{д. эл. чег.}$ учун хос соҳага эга бўлган кутбланиш эгриси билан ифодаланади (XXV.1- расм).

XXV. 1- расм. Концентрацион кутбланишдаги кутбланиш эгриси.



Бу боғланишни аниқлаш учун уч электродли ячейкадан фойдаланилади (XXV.2- расм). Ячейкадаги битта эритманинг ўзига текшириляётган (катод) ва ёрдамчи (анод) электродлар туширилган. Учинчи электрод сифатида кутбланишдан нормал каломель электроди (н. к. э.) хизмат қилади (154- бет). Уни бево-сита эритмага тушириш ёки ячейканинг ёнига жойлаштириш мумкин, лекин иккала ҳолда ҳам Луггин капилляри билан тамом бўляётган



XXV. 2- расм. Потенциометр ёрдамида уч электродли ячейкадаги ўлчашларнинг схемаси:

a — аккумулятор; $г$ — $д$ — б сирпанувчи контактли кучланишларни бўлувчи; $в$ — калит.

1 — текшириляётган электрод; 2 — 1-2-б занжирдаги ёрдамчи электрод; 3 — солиштирувчи электрод (н.к.э.); 4 — 1-3-4-занжирдаги потенциометр; 5 — амперметр; 6 — кутблантирувчи мослама.

электролитик кўприк текшириладиган электродга зич қилиб сиқиб қўйилган бўлиши керак. XXV.2- расмда н. к. э. фақат белгиланган, XXV.7- расмда эса тасвирланган.

Текшириладиган ва ёрдамчи электродлар кучланишни тақсимловчига уланган; улардан ўтаётган ток етарли даражада сезгирликка эга бўлган амперметр билан ўлчанади. Н. к. э. билан текшириладиган электрод орасидаги потенциаллар фарқини электролиз вақтида юқори омлик потенциометр ёки вакуумли (сонли) вольтметр ёрдамида ўлчанади.

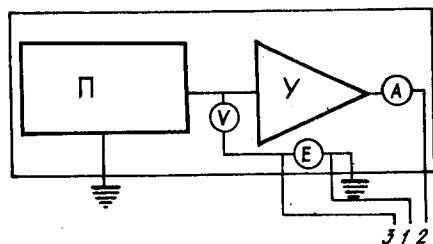
Ток кучининг эритмага туширилган катод сиртига нисбати орқали ток зичлиги топилади. Ҳар бир ток зичлигидаги концентрацион қутбланиш қуйидагига тенг:

$$\eta_{\text{конц.}} = E_{\text{ўлчанган}} - E_{\text{мув.}} = E_{\text{ўлч.}} - E_{(\text{н. к. э.})} - [E_{\text{мув.}} - E_{(\text{н. к. э.})}]$$

(XXV.4) тенгламага $j_{\text{д. эл.}} = j_{\text{д. эл. чег.}} [1 - \exp(nF\eta_{\text{конц.}}/RT)]$ қўришни бериш мумкин.

$\eta_{\text{конц.}}$ маъноси жиҳатидан манфий бўлгани учун, у канчалик катта бўлса, экспонента шунчалик нолга яқин бўлади, кавс ичидаги ифода эса, бирга яқинлашади. Чегаравий қийматда

$j_{\text{д. эл.}} \longrightarrow j_{\text{д. эл. чег.}}$, яъни $\eta_{\text{конц.}} \longrightarrow -\infty$. $j_{\text{д. эл.}}$ қийматни айланувчи диск усулида аниқлаш мақсадга мувофиқдир (XXIII.3- бўлимга қarang). Бунда Луггин капиллярини иложи борица дискнинг ўртасига келтирилади. Концентрацион қутбланиш анодда ҳам содир бўлади, аммо биз уни ўрганмаймиз.



XXV. 3- расм. Потенциостат ёрдамида уч электродли ячейкадаги ўлчашларнинг схемаси:

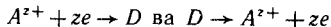
П — ток билан таъминловчи блок; У — кучайтиргич; белгилловчилар: V — берилган кучланишни; 1—3 орасидаги потенциаллар фарқини E; A — ток кучини.

Электродли ячейкага қўланишлар кўрсатилган. Берилган V кучланишда ўз-ўзидан I ток ҳосил бўлади, 1 ва 3 электродларнинг потенциаллари орасидаги E фарқ V га тенг бўлиб қолади. Стационар ҳолатда V кучланиш орқали берилган зарядланиш — зарядсизланиш тезлигини потенциостат ушлаб қолади.

Потенциаллар фарқини E вакуумли вольтметр ёрдамида ҳам ўлчанади.

Концентрацион қутбланишни потенциостат ёрдамида ҳам ўрганилади (XXV.3- расм), унда ҳамма ўлчов асбоблари ўзида ўрнатилган бўлади.

Зарядсизланиш тўғри элементар акт (XVII.2- бўлимига қаранг) ва ионланиш тескари бўлган бир электроднинг ўзида боровучи (XXV.4-расм) $z = n$ шартидаги реакция босқичини кўриб чиқамиз:



Биринчи реакцияни тўғри (катодли), иккинчисини эса тескари (анодли) реакция деб атаймиз.

Мувозанат ҳолатидаги тўғри ($\rightarrow$) ва тескари ($\leftarrow$) реакцияларнинг ток зичлиги билан ифодаланган тезликлари бир-бирига ва алмашилиш токига тенг: $\vec{j} = j = j_0$; мувозанат ҳолатида электрод потенциали $\varphi_{эл. мув.}$ га тенг (Нернстнинг электрод потенциали билан алмаштирманинг, 147- бетга қаранг). Агар ташқи манба кучланишни тақсимловчи (XXV.2- расм) ёрдамида электродга электронларни келтириб ёки ундан узоклаштириб электродни кутблантирсак, унда мувозанат бузилади. Электрод потенциалининг силжиши содир бўлади ва реакциянинг ўлчаниши мумкин бўлган токи пайдо бўлади $j = \vec{j} - j$ ($j = j - \vec{j}$ ифода ҳам тенг ҳуқуқлидир). Ташқаридан зарядланаётган электрод ионларнинг Гельмгольц ташқи каватининг чегарасидаги бошланғич ҳолатдан охириги ҳолат — металлга қараб ҳаракат қилишига қаршилик кўрсатиши ёки ёрдам бериши мумкин бўлган майдонни ҳосил қилади.

Реакциянинг боришини потенциал эгри ифодалайди, унинг ҳар бир нуктаси системанинг ушбу конфигурациясидаги энергиясини ифодалайди. Ҳамма зарядланган заррачалар (электронлар ва ионлар) энергияси кимёвий кучлар ва электр майдони таъсирида ўзгаради ва бу электрокимёвий реакция потенциалли тўсиғининг кимёвий реакциянинг потенциал тўсиғидан фаркланишини аниқлайди.

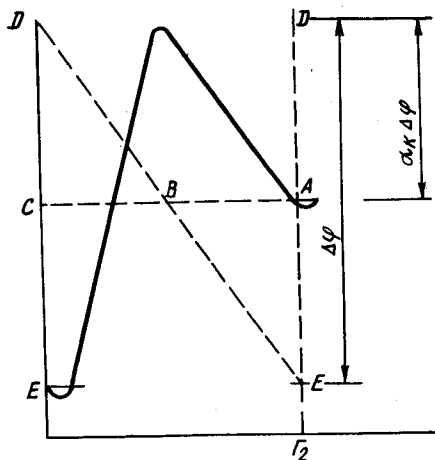
Тўғри реакцияда (зарядсизланиш) катион майдон йўналишига қарши потенциал тўсиқ чўққисидан ўтиш ишини бажаради (XXV.4 ва XXV.5- расмлар).

АС масофадаги ҳамма иш $E - D$ нукталар орасидаги $\Delta\varphi = s\varphi^T = \varphi_{эл}$ га тенг бўлган потенциалнинг ўзгариши билан аниқланади; бу иш $zF\varphi_{эл}$ га тенг. Аммо АВ масофадаги бу ишнинг потенциал тўсиқ чўққисига кўтарилишга жавоб берувчи бир қисмига аҳамиятга эга. Бу йўлда потенциалнинг ўзгариши, айтилик, $\alpha\varphi_{эл}$ ($0 < \alpha < 1$) га, иш эса $zF\alpha\varphi_{эл}$ га тенг. Шундай қилиб $\alpha = DA/DE = AB/BC$ (учбурчакка ўхшаш). α катталик ташиш коэффиценти, шунингдек симметрия фактори деб ҳам аталади (бу ном заряднинг ташилишини квант-механик нуктан назаридан кўриб чиқиш оқибатида келиб чиқади). α_k (катодли) ва α_a (анодли) ташиш коэффицентлари фаркланади. Элементар актда $\alpha_k + \alpha_a = 1$ ва $\alpha_k = \alpha_a$.

Энди активлаштирилган комплекс (261-бет) назариясидан фойдаланамиз. Бу назарияга биноан элементар кимёвий реакциянинг тезлик константаси қуйидагига тенг [(XVII.28) тенглама]:

$$k_{\text{ким}} = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^0\# / RT), \quad (\text{XXV.5})$$

бу ерда $\Delta G^0\#$ — реагентларнинг активлашган ҳолатга ўтишидаги Гиббс энергиясининг стандарт ўзгариши. Бу энергия кимёвий реакцияни активланиш энергиясини кўрсатади.



XXV. 5- расм. Қўш каватда заряд-сизланишнинг схемаси.

$\Delta\varphi$ — Гельмгольц каватида ички потенциалнинг ўзгариши; $\alpha_k\Delta\varphi$ — майдон таъсирида ички потенциалнинг ўзгариши; DE — зарядсизланаётган катион потенциал энергиясининг ўзгариши.

Электр майдон ҳиссасини ҳисобга олганда электрокимёвий активланиш энергияси $\Delta G_{\text{элк}}^{\#} = \Delta G_{\text{ким}}^{\#} + zF\alpha_k\varphi_{\text{эл}}$ га тенг бўлади. Энди (XXV.5) нинг ўрнига тўғри электрокимёвий реакциянинг тезлик константасини қуйидаги:

$$\bar{k}_{\text{элк}} = \frac{kT}{h} \exp \left[-(\Delta G_{\text{ким}}^{\#} + zF\alpha_k\varphi_{\text{эл}}) / RT \right] \quad (\text{XXV.6})$$

кўринишда ёзамиз.

Ток зичлиги оркали ифодаланади: ган реакция тезлиги $\bar{j} = \bar{k}_{\text{элк}} zFc_{A^{z+}}$ га тенг, бу ерда $\bar{k}_{\text{элк}}$ — потенциал тўсик оркали ўтиш частотаси, s^{-1} ; $c_{A^{z+}}$ — акцептор концентрацияси, $\text{моль}/\text{см}^2$.

Бу ерга (XXV.6) дан $\bar{k}_{\text{элк}}$ нинг қийматини қўйиб,

$$\bar{j} = zFc_{A^{z+}} \frac{kT}{h} \exp \left[-(\Delta G_{\text{ким}}^{\#} - zF\alpha_k\varphi_{\text{эл}}) / RT \right]$$

ёки

$$\bar{j} = zFc_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{ким}} \exp(-zF\alpha_k\varphi_{\text{эл}}/RT) \quad (\text{XXV.7})$$

ни оламиз.

Потенциалнинг силжиши ёки ўта кучланишни η билан белгилаймиз. $\varphi_{\text{эл}} = \varphi_{\text{эл. мув.}} + \eta$ эканлиги тушунарли. (XXV.7) тенгламага $\eta_{\text{эл}}$ нинг қийматини киритиб, қуйидагини топамиз:

$$\bar{j} = zFc_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{ким}} \exp(-zF\alpha_k\varphi_{\text{мув}}/RT) \exp(-zF\alpha_k\eta/RT) \quad (\text{XXV.8})$$

Алмашиниш токи зичлиги ($\eta=0$ бўлганда)

$$j_0 = zFc_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{ким}} \exp(-zF\alpha_k\varphi_{\text{мув}}/RT).$$

шунинг учун:

$$\bar{j} = j_0 \exp(-zF\alpha_k\eta/RT). \quad (\text{XXV.9})$$

Шунга мос равишда

$$\bar{j} = j_0 \exp(zF\alpha_a\eta/RT). \quad (\text{XXV.10})$$

Ионланиш реакциясида алмашиниш токига c_D кўпайтирувчи киради, лекин бу каттик ҳолатдаги донорнинг концентрацияси, шунинг учун уни ўзгармас катталик

сифатида тезлик константасига $k_{\text{ким}}$ киритиш мумкин (агар тенгламага активликлар киритилса, унда $a_D = 1$).

Шундай қилиб, зарядсизланиш — ионланиш тезлиги

$$j = j_0 \{ [\exp(-zF\alpha_k \eta / RT)] - [\exp(zF\alpha_a \eta / RT)] \} \quad (\text{XXV.11})$$

тенглама билан ифодаланади. Бу тенглама кўпроқ Фольмер тенгламаси деб аталишига қарамадан, уни Фрумкин-Фольмер тенгламаси дейиш тўғрироқ бўлади.

Бу тенглама зарядсизланиш-ионланиш кинетикасининг асосий тенгламаси хисобланади.

Ўта кучланишнинг кўпайиши тўғри ва тескари реакциянинг токини кескин кўпайтиради. Айтайлик, тўғри реакциянинг ўта кучланиши $\eta = -0,120$ мВ, $z = 1$ ва $\alpha_k = 1/2$; унда $j \sim \exp(96500 \cdot 1/2 \cdot 120) / (8,314 \cdot 298) = \exp 2,34 \approx 10$.

Худди шу шароитларда $j \approx 0,1$.

Агар ўта кучланиш ± 60 мВ дан кўп бўлса, унда Фрумкин-Фольмер тенгламасида кавс ичидаги у ёки бу аъзо эътиборга олинмайди. У ҳолда зарядсизланиш токининг ифодаси

$$j = j_0 \exp(-zF\alpha_k \eta / RT).$$

кўринишни олади, бундан $z = 1$ учун:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j, \quad (\text{XXV.12})$$

$$\eta = a + b \lg j. \quad (\text{XXV.13})$$

(XXV.13) тенглама Тафель томонидан эмпирик усулда топилган ва унинг номи билан аталган.

Юқорида айтилгандек, $\Phi_{\text{эл}}$ — ўлчаб бўлмайдиган катталик, аммо у Нернстнинг ўлчаш мумкин бўлган E потенциали билан боғлиқ (XII.5-бўлимига қаранг). Шунинг учун ўта кучланишни $\eta = E_{\text{эл}} - E_{\text{эл. мув.}}$ айирмаси кўринишида ифодалаш мумкин. $\eta = f(j)$ боғланиш XXV.6, а-расмда, Тафель бўйича боғланиш эса, XXV.6, б-расмда кўрсатилган.

Келтирилган эгрилар *қутбланиш эгрлари* дейилади. Улар потенциометр, вакуумли вольтметр ёки потенциостат ёрдамида уч электродли ячейкада ўлчашлар орқали олинади. Зарядсизланиш-ионланиш босқичининг лимитловчи эканлигини исботлашнинг кераклиги ўз-ўзидан маълум. Қутбланиш ўлчашларидан зарядсизланишнинг ҳамма электрохимий кинетик параметрлари, a , b , α_k ва электрохимий тезлик константаси $k_{\text{элк}}$ топилади.

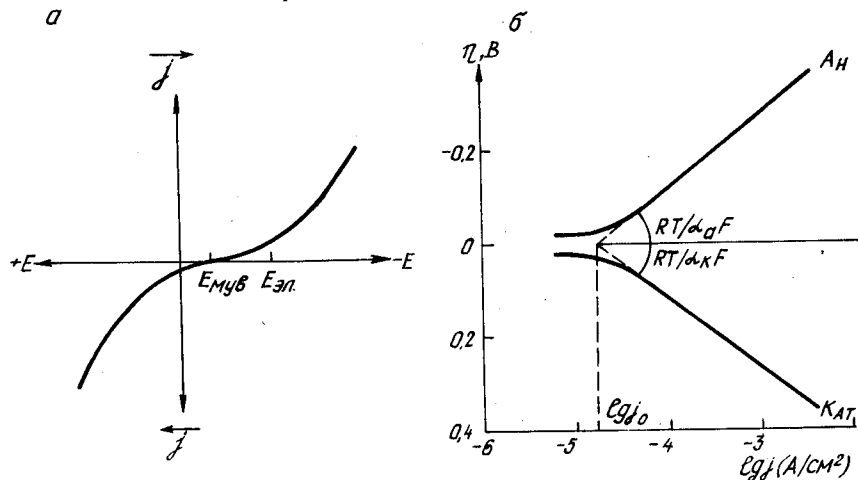
Жуда тез боровчи электрохимий реакцияларнинг тезлик константаларини аниқлаш учун релаксацион ўлчашлардан фойдаланилади. Улар электроднинг потенциали ёки токини кескин ўзгартириш билан системанинг мувозанат ҳолатидан четланишидан кейин ток зичлиги ёки потенциалнинг қисқа вақт оралигида (10^{-5} — 10^{-4} с) пасайишини кузатишга асосланган. Бундай ҳолларда реакцияни диффузия лимитлайди, шунинг учун релаксацион усуллар зарядсизланиш-ионланишнинг кинетикаси ҳақида маълумотлар бермайди. Ўлчаниши мумкин бўлган тезлик константалари масса ташиш константаларининг ўлчов бирлигига эга ва 10^{-2} — 10^{-4} см/с чегарасида бўлади.

XXV.3. ВОДОРОДНИНГ АЖРАЛИБ ЧИҚИШИДАГИ ЎТА КУЧЛАНИШНИ ТЕКШИРИШ

ГИДРОКСОНИЙ ИОНЛАРИНИНГ ЗАРЯДСИЗЛАНИШИ

Кўпгина туз, кислота ва ишқорларнинг сувдаги эритмаларини инерт электродлар (масалан, платина) ёрдамида электролизга учратсак, сувнинг парчаланиш реакцияси катодда водород ва анодда кислороднинг ажралиб чиқиши билан содир бўлади. Лекин

сувнинг парчаланишини қайтар водород — кислородли элементнинг ЭЮК дан анча катта бўлган потенциаллар фаркида бошланади. Шунинг учун катодда водороднинг ажралиши катод потенциали водород электродининг мувозанат потенциалидан каттарок манфий қийматга етгандагина бошланади. Фақат шу потенциалдагина сезиларли ток пайдо бўлиб, у кучланиш оширилганда кўпайиб боради (XXV.6, а-расмга қаранг). Шунга ўхшаш ҳодисалар айрим металлларнинг катодда ажралиб чиқишида, кислород, хлор ва бошқа газларнинг анодда ажралиб чиқишида кузатилади. Бунда аноднинг потенциали мувозанат потенциалидан каттарок мусбат қийматни қабул қилади.



XXV. 6- расм. Қутбланиш эгрлари:

а — $j - E$ координатларида; б — $\lg j - \eta$ координатларида.

Ионларнинг узлуксиз зарядсизланиши бошланаётгандаги потенциаллар фарқи парчаланиш кучланиши ва электродларнинг потенциаллари эса *зарядсизланиш потенциаллари* дейилади. Электрод реакциясининг маълум тезлик билан бориши учун зарур бўлган потенциалнинг мувозанат қийматидан силжишига ўта кучланиш η дейилади.

Электрохимёвий корхоналар технологиясида ўта кучланиш фойдали бўлиши ҳам, зарар етказиши ҳам мумкин. Масалан, сувни электролизга учратиб (ишқор эритмаларини) водород олишда катоддаги ўта кучланиш электр токининг бефойда сарфланишига олиб келади. Агар технологик жараённинг мақсади металлни ажратиб чиқариш бўлса, аммо бир вақтнинг ўзида водороднинг ажралиши ҳам кузатилса, у ҳолда водороднинг ўта кучланиши фойдалидир, чунки у водороднинг ажралиб чиқишини қийинлаштириб, ушбу жараённинг боришига бефойда сарф бўлаётган энергия миқдори камайтиради. Масалан, қалай комплекс тузларининг ишқорий эритмаларини электролизга учратганда катодда қалай ионлари эмас, балки водород ионлари

зарядсизланиши керак, чунки водород электродининг мувозанат потенциалли қалайниқидан кичикроқ манфий қийматга эга бўлади. Аммо гидроксоний ионлари қалайда каттарок ўта кучланиш билан, яъни қалайнинг потенциалидан анча манфийроқ потенциалда зарядсизланади. Шунинг учун электролиз бораётганда эритмадан қалай ажралади.

Кислотали мухитга эга бўлган сувли эритмаларда водород ионларининг зарядсизланиши қуйидаги реакциялар бўйича боради:



(б) реакцияда водород диссоциланмаган кислотада олинади (масалан, кўмир кислотасининг симоб катодидаги электролизида).

Ишқорий мухит бўлган сувли эритмаларда



реакцияси боради.

Мувозанат потенциалидан анча катта четланишлар ($> 60 \text{ мВ}$) бўладиган соҳада ўта кучланиш Тафель тенгламаси (XXV.13) билан аниқ ифодаланади, a ва $в$ коэффициентларни (Вольтларда) тажрибалардан аниқланади ($j=1$ бўлганда $a=\eta$; $в=\Delta\eta/\Delta\lg i$). $\alpha_k=0,5$ (323- бет) ва 298 К да $в$ нинг қиймати $2,303 RT/0,5F \approx 0,12$ га тенг.

Водород ажралиб чиқишида a нинг қиймати кенг чегарада ўзгаради — Pt да 0,1 В дан Hg да 1,6 В гача; $в$ коэффициентни кислотали эритмаларда платинадан ва ишқорий эритмаларда симобдан ташқари, деярли ҳамма металлларда 0,12 га яқин. $б \approx 0,12$ бўлган ҳамма металллар юқори ўта кучланишга эга бўлади.

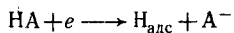
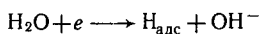
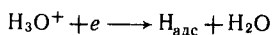
Симобда a ва $в$ коэффициентлари ток зичлигининг кенг соҳасида ўзгармайди, қўрғошинда j нинг маълум бир қийматида a нинг ўзгариши содир бўлади, текис платинада эса a ҳам, $в$ ҳам ўзгаради, бунда $в$ нинг қиймати 0,03 дан 0,12 гача ўзгариши мумкин.

Монокристалларда a коэффициентни кристалл қирранинг индексига боғлиқ. Одатда металлнинг сирти микроскопик монокристалларнинг турли қирраларидан ташкил топган. Унда a — турли монокристалл қирралари сиртдаги микдорига боғлиқ бўлган ўртача катталиқ. Сиртни оксидлардан тозалаётганда ёки унинг зичлигини камайтираётганда a камаяди. Эритмада сиртга адсорбиланувчи моддаларнинг бўлиши a нинг қийматига таъсир қилади. a нинг қийматини назарий ҳисоблаш амалга оширилмаган.

Водород ионлари зарядсизланишининг келтирилган реакциялари бир неча босқичда содир бўлади:

I. Катодга гидроксоний ионларининг (электр ёрдамида ташиш, яъни миграция ва диффузия) ёки сув молекулаларининг (диффузия) келтирилиши.

II. Катод сиртига адсорбиланган водород атомларининг ҳосил бўлиши билан борадиган водород ионларининг зарядсизланиши:

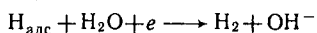
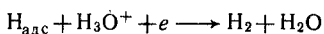


III. Адсорбиланган водородни катод сиртидан узоклаштириш. У турли йўллар билан бориши мумкин:

а) адсорбиланган атомларнинг металл сиртида молекулаларга рекомбинацияланиши ва уларнинг десорбцияси $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \longrightarrow \text{H}_{2, \text{адс}} \longrightarrow \text{H}_2$; металл катоди бу жараённинг катализатори бўлиб хизмат қилади;

б) катоднинг сиртидан озод водород атомларининг буғланиши (эмиссияси) $\text{H}_{\text{адс}} \longrightarrow \text{H}$, шундан сўнг водород яқинидаги суяқлик ҳажмида атомларнинг рекомбинацияси содир бўлади $\text{H} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2$;

в) гидроксоний ионларининг ёки сув молекулаларининг бевосита адсорбиланган водород атомларида зарядсизланишидан иборат бўлган электрохимий десорбция



IV. Катоднинг сиртида ёки унинг яқинида газсимон водород пуфакчаларининг ҳосил бўлиши ва уларнинг юқорига кўтарилиши, яъни водороднинг газ фазасига олиб кетилиши.

Биринчи босқич нисбатан тез содир бўлади: кислотали эритмаларда катод сиртининг яқинида гидроксоний ионлари, ишқорий эритмаларда эса — сув молекулалари доимо етарли бўлади.

Тўртинчи босқич фақат кучли адсорбиловчи металлларда, масалан, платиналанган платида, секин ўтади. Шундай қилиб, бутун жараённинг тезлиги зарядсизланиш тезлиги (иккинчи босқич) ва водородни узоклаштириш (учинчи босқич) орасидаги муносабат билан белгиланади.

Агар атомар водород катоднинг сиртига кўп микдорда адсорбиланса, у ҳолда унинг ажралиб чиқиши узоклаштириш тезлиги билан, акс ҳолда эса зарядсизланиш тезлиги билан аниқланади.

Юқори ўта кучланишга эга бўлган металлларда ($b = 0,12$) жараённинг тезлиги зарядсизланиш тезлиги билан чегараланади ва металл сиртидаги рекомбинациядан сўнг водороднинг узоклаштирилиши содир бўлади (III а механизми бўйича). Кичик ўта кучланишли металлларда, яъни кичик b ларда, жараённинг тезлигини узоклаштириш босқичи белгилайди.

Тенгламани келтириб чиқарилишининг маъноси бўйича, Тафель тенгламаси фақат зарядсизланиш актига тегишли эканлигини таъкидлаб ўтади. Платида b коэффициентининг ўзгариши (юқорига қаранг), ток зичлигининг қандайдир қийматида водород ажралиб чиқиши механизмининг ўзгарганлигини кўрсатади.

Ишнинг бажарилиши

Водороднинг ўта кучланишини қўрғошин, мис, никель, кобальт ва бошқа электродларда H_2SO_4 нинг 0,5 *m* эритмасида ўлчанади. Ишнинг мақсади — Тафель тенгламасидаги *a* ва *b* коэффициентларни аниқлаш, ташиш коэффициентини ва алмашилиш токини ҳисоблаб чиқариш.

Ўлчашларни потенциометр (XXV.2-расм) ёки потенциостат П — 5827 М ва сон қўрсаткичли вакуумли вольтметр Ш — 1413 (XXV.3-расм) ёрдамида уч электродли ячейкада олиб борилади.

Иш тартиби. 1. Цилиндрсимон катоднинг сирти аниқланади: $S = \pi d^2/4 + \pi dl$ (*d* — диаметри, *l* — эритмага тушириляётган қисмининг узунлиги; узунликни ўлчаш аниқлиги ± 1 мм).

2. Берилган зичликлар бўйича ток кучлари ҳисобланади.

3. Катод қўтир қоғоз билан ялтирагунча тозаланади.

4. Ячейка кислота билан тўлдирилади. Эритмага текшириляётган (1) ва кутблантирувчи (2) электродлар туширилади. Катодга электролитик қўприкнинг учи келтирилади (н. к. э. мусбат).

5. Курилма йиғилади (XXV.7-расм).

6. Топширикда қайд этилган бошланғич ток зичлигида 15 мин давомида электролиз олиб борилади ва бу билан катод сиртида керакли ҳолат яратилади.

7. Текшириляётган водород электроди ва н. к. э. орасидаги ЭЮК ўлчанади.

8. Кутбланишни ўчирмасдан туриб, топширикка биноан ток зичликлари ўрнатилади.

9. Ток зичликларининг 7—9 та қийматларида *E* нинг қийматлари ўлчанади. Навбатдаги ўлчашларга ушланмасдан ўтилади, кейинги кузатишга 10—15 с сарфланади (шошмасдан ишлаш керак).

10. Ҳар бир металл билан ўлчашлар ўтказиш учун, шу металлга мўлжалланган махсус стакандаги кислота эритмалари ишлатилади. (Аралаштириб юборманг!)

Ҳисобот намунаси

Тажиба ҳарорати °C H_2SO_4 эритмаси: $m = 0,5$ моль/кг; $m_{\pm} = \dots$ (VII илова), $a_{\pm} = \dots$ (ўртача ион активлигини ҳисоблашни қаранг).	Водород электродининг муво- занат потенциалли: $E_{эл. мув.} =$ $\dots B$; E (н. к. э.) = $\dots B \dots$ катоддаги ўлчашлар. Катод ўлчамлари: $d = \dots$ см; $l = \dots$ см; $S = \dots$ см ² .

Тажиба тартиби	Ток кучи, А	Ток зичлиги А/см ²	Еўлчанган, В
1	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$	0,412
2	0,005	$5 \cdot 10^{-4}$	0,425

... катоддаги ўта кучланишларни ҳисоблаш.

Тажриба тартиби	j , А/см ²	$\lg j$	$E_{\text{ўлч}}$, В	$E_{\text{к}}-E$ (н. к. э.) — $E_{\text{ўлч}}$, В	$\eta-E_{\text{эл. мув.}}-E_{\text{к}}$, В
1	$3 \cdot 10^{-4}$	-3,523	0,412		

Абсциссалар ўқи бўйича $\lg j$, ординаталар бўйича эса η ларни қўйиб, катод соҳасидаги ўта кучланишлар графиги тузилади. Графикнинг тўғри чизикли қисми бўйича Тафель тенгламасининг a ва b коэффициентлари топилади. Ташиш коэффициенти α_k ва алмашнинг токининг зичлиги j_0 ҳисобланади. $E=f(j)$ боғланишининг эгрилари тузилади.

Тасодикий хатоликларни аниқлаш.

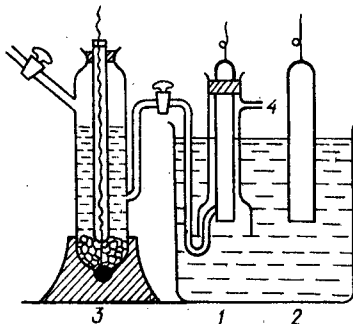
I. Тўғри чизиклар ўтказилиши керак бўлган нукталар, одатда тўғри чизикда аниқ ётмайди. Шунинг учун тажрибадаги тасодикий хатоларни 0,95 ишончлилиқ эҳтимоллиги билан статистик ишловга учратиш мумкин.

II. Сонли вольтметр билан ишлаётганда E нинг биргина қиймати узлуксиз равишда ўзгариб туришини сезиш мумкин. 7—9 та қийматларни белгилагандан сўнг, ҳар 15—20 с ўтганда катодли вольтметр кўрсатишлари устида статистик ишлов ўтказиш лозим. У температурага боғлиқ бўлади.

XXV. 7-расм. Водороднинг ўта-кучланишини ўлчаш учун мўлжалланган уч электродли ячейканинг тузилиши.

Электродлар:

1 — текширилатган; 2 — ёрдамчи; 3 — катод; 4 — водородни киритиш ёки чиқариш учун мўлжалланган найли йўл.



Водороднинг анодли оксидланишининг кутбланиш эгрилари

Ўлчашлар водород оқимида олиб борилади (XXV.7-расм). Кислотали мухитда нодир металллар электрод бўлиб хизмат қилади (Pt, Au, Ir), ишқорий мухитларда — никель. Айланувчи дискли электродга эга бўлган, контакт учун қурилма билан таъминланган, уч электродли ячейкада концентрацион кутбланишининг таъсири кўринади. Никель электроди кислотали мухитда қўлланилганида никель (анод) нинг эриши сезилиб қолади. XXV.6 (б)-расмдаги каби графикни тузиб катодли ва анодли Тафель тўғри чизикларининг кесишган нуктаси бўйича j_0 ва α топилади.

Машқлар

1. Фрумкин-Фольмернинг тенгламаси зарядсизланиш-ионланиш жараёнини бир босқичли деб ҳисоблаб чиқарилган. Жараёнининг бир босқичли эмаслигини тажрибада қандай қилиб ҳисобга олиш керак?

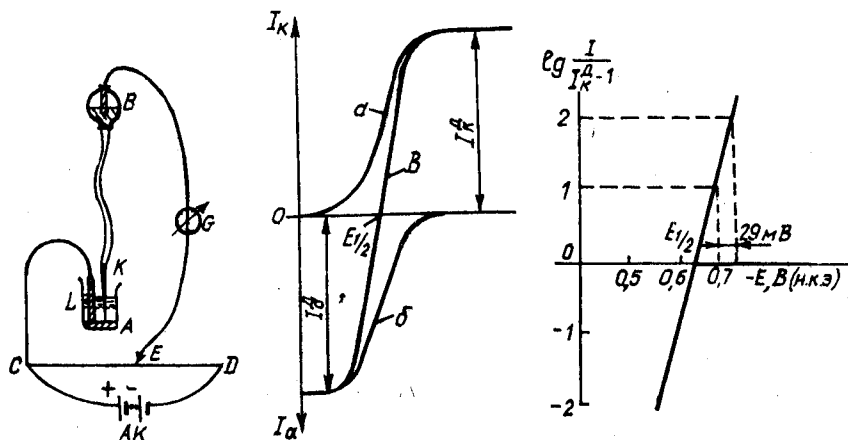
2. Кислота эритмаси pH нинг ўта кучланишга таъсирини Тафель тенгламасига қандай қилиб киритиш мумкин?

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 1978, с. 177—179, 184—190.

Феттер К. Электрохимическая кинетика, Пер. с немецкого. Под ред. чл.-корр. АН СССР Я. М. Колотыркина, с. 579—588.

XXV. 4. ЭЛЕКТРОД РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ КИНЕТИКАСИНИ ЎРГАНИШ

Электрод реакцияларининг кинетикасини классик усулларда ўрганаётганда ишчи электродлар сифатида томувчи симоб электроди (т. с. э.) (полярографик усули) ва айланувчан диски электрод (айланувчан диск усули) энг кўп ишдатилади.



XXV. 8-расм. Томувчи симоб электродининг кутбланиш схемаси:

A — электрод яйчаси; K — томчи электроди; L — кутблантирувчи электрод; B — симобли резервуар; CD — силжувчи E контакти кучланишни бўлувчи; G — гальванометр; AK — аккумулятор.

XXV. 9-расм. Қуйидаги холлар учун қайтар полярографик тўлқинлар:

a — электр таъсиридаги катодли қайтарилиш; б — электр таъсиридаги анодли қайтарилиш; в — кутбсизлантиргичнинг (деполяризатор) оксидланган ва қайтарилган кўринишлари текшириладиган туркумда электролиз олдидан ҳам бор.

XXV. 10-расм. Cd^{2+} нинг электр таъсиридаги қайтарилиш реакцияси полярографик тўлқинининг кўриниши.

Полярографик усул

Осон кутбланувчан, тоза ва янгиланувчан сиртга эга бўлган т. с. э. да яхши қайта такрорланувчи $I=f(E)$ боғланишли эгрлар олинади. Шу туфайли т. с. э. электрохимий жароёнларни ўрганишга жуда яроқлидир. Т. с. э. (XXV. 8-расм) ички диаметри 0,05—0,1 мм бўлган шиша капиллярдан иборат бўлиб, ундан симоб 1—3 с. оралиғида томчилар ҳолатида оқиб тушади. Капиллярнинг бошқа учига шланг ёрдамида симобли резервуар уланади. Ҳар бир янгидан ҳосил бўлаётган томчида ток кучи нол қийматдан берилган потенциалга жавоб берувчи максимал қийматга қадар ошиб боради. Ток кучи демпфирланган (ўртача қийматни кўрсатувчи) гальванометрда ўлчанади, у кучланишга боғлиқ равишда ток кучининг ўртача қийматини кўрсатиб боради. Алоҳида томчиларда ток

кучининг вақт ўтиши билан ўзгариши ўртача киймат яқинида фақат кичик ораликдаги тебранишлар орқалигина кўриниб туради.

Қутбланмайдиган ёрдамчи электрод сифатида иккинчи тур электрод (каломель, симоб сульфат) қўлланилади. Бу электродлар учун электрод жараёнининг тезлик константаси k_0 катта кийматларга эга. Полярографияда қўлланиладиган ток кучи кичик ($10^{-5} - 10^{-4}$ А), ёрдамчи электроднинг сирти эса симоб томчиси сиртидан анча катта бўлади (яъни симоб томчисидagi ток зичлиги ёрдамчи электроднинг ток зичлигидан кўп марта катта). Шунинг учун ёрдамчи электроднинг қутбланишини ҳисобга олмасдан, берилган ҳамма кучланиш ишчи электроднинг потенциалини ўзгартиришга сарфланади, ёрдамчи электроднинг потенциали эса ўзгармасдан қолади, деб ҳисобланса бўлади. Бу ҳолда ёрдамчи электроддан солиштириш электроди сифатида фойдаланиш ҳам мумкин.

Агар т. с. э. ни шу электродда оксидланиш ёки қайтралишга кодир модда тутган эритмага жойлаштирилса, бирон бир потенциалда (ажралиш потенциали) занжирда электр токи пайдо бўлади. Полярографик усул билан олинган қутбланиш эгриси кўпинча полярографик тўлқин деб аталади. Полярографик тўлқинлар XXV.9-расмдаги кўринишга эга бўлади. Қайтар, қайтмас ва квазикайтар полярографик тўлқинлар бўлади. Агар тезлик константалари катта бўлса ($k_0 > 10^{-2}$ см/с), унда жараён диффузия билан тўлиқ белгиланади ва бу ҳолда полярографик тўлқин қайтар дейилади. Агар электрод жараёнининг тезлик константаси $k_0 < 5 \cdot 10^{-3}$ см/с бўлса, олинган полярографик тўлқин қайтмас бўлади. Агар тезлик константаси $2 \cdot 10^{-2} > k_0 > 5 \cdot 10^{-5}$ см/с оралигида бўлса, унда жараёни кўпинча квазикайтар деб аталади.

Диффузион ток кучининг чегаравий ўртачаси қуйидаги кўринишда ифодланади:

$$I^D = 0,627 n F c D^{1/2} m^{2/3} t^{1/2} \quad (\text{XXV. 14})$$

Бу ифодада I^D — ток кучи, мкА; n — электрод жараёнида катнашаётганда электронлар сони; c — концентрация, ммоль/л; m — симобнинг оқиб тезлиги, мг/с; t — оқиб даври.

Оқиб тезлигини 20—30 мин ичида оқиб тушган симоб массаси бўйича аниқланади.

Томчининг ўсиши бошланишидан унинг узилгунига қадар ўтган вақтни, яъни томиш даврини секундомер бўйича аниқланади. Одатда 5—10 томчи ҳосил бўлишга улгурган вақтни ўлчаб, уни томчилар сонига бўлинади. Электрод жараёнида катнашаётган электронлар сони n ни қайтар тўлқиннинг анализидан аниқласа бўлади (бу ҳақда қуйида сўз юритилади).

Шундай қилиб, чегаравий диффузион ток кучини ўлчаб, зарядсизланаётган заррачанинг диффузия коэффициентини ҳисоблаш мумкин. Нернстнинг (XII.15) тенгламаси асосида ва (XXV. 3) тенглама бўйича қайтар полярографик тўлқин тенгламасини олиш мумкин:

$$E_k = E_k^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_k^D - I} \quad (\text{XXV.15})$$

анод реакциялари учун

$$E_a = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_a^D - I}{I} \quad (\text{XXV.16})$$

қутбсизлантиргич (деполяризатор)нинг оксидланган ва қайтарилган кўринишлари тадқиқот қилинаётган

$$E_{эл} = E_{эл}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I - I_a^D}{I_k^D - I} \quad (\text{XXV.17})$$

системада электролиз олдиан ҳам мавжуд бўлиш шартда (XXV.9- расмга қаранг).

Бу тенгламаларда I_k^D ва I_a^D — катод ва анодларнинг чегаравий ток кучлари.

Полярографик тўлкини (XXV.15) тенглама билан ифодаланувчи катод жараёнини, масалан, $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$ реакциясини кўриб чиқамиз. Полярографик тўлкинларни анализ қилишда $\lg[I/(I_k^D - I)] - E$ (XXV.10- расм) координаталаридан фойдаланиш қулайдир.

Агар $I = I_k^D/2$ бўлса, $\lg[I/(I_k^D - I)] = 0$ ва $E_{1/2} = E^0$ бўлади. $E_{1/2}$ потенциали

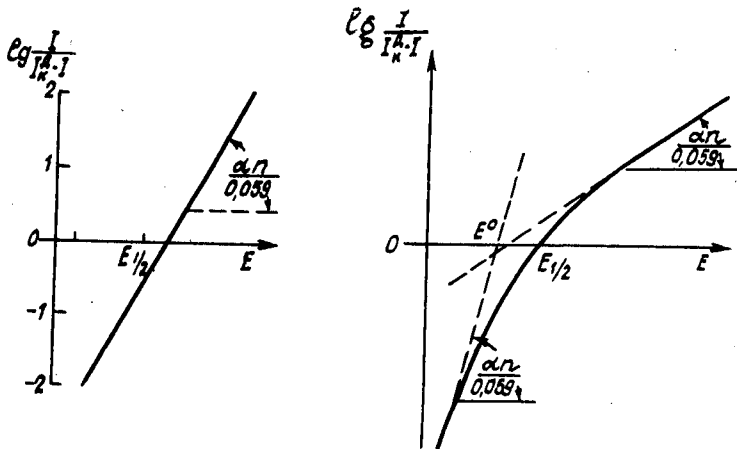
яримтўлқин потенциали дейилади. Тахминий тенгламалардан (XXV.15) — (XXV.17) кўринишича, қайтар жараёндаги яримтўлқин потенциални стандарт потенциалга тахминан тенг деб ҳисоблаш мумкин. Демак, $E_{1/2}$ кутбсизлантиргич учун константа бўлади. Агар (XXV.15) тенгламага константаларнинг 25°C даги $\lg[I/I_k^D - I]$ нинг E га боғлиқлиги кўринишида ёзсак,

$$\lg \frac{I}{I_k^D - I} = \frac{n}{0,059} (E_{1/2} - E) = \frac{n}{0,059} \Delta E \quad (\text{XXV.18})$$

унда ушбу боғланиш тўғри чиқикни беради ва унинг бурчак коэффициенти $n/0,059$ га тенг бўлади.

Шундай қилиб, қайтар реакциялар учун

$$\frac{\Delta E}{\lg[I/(I_k^D - I)]} = \frac{0,059}{n}$$



XXV. 11- расм. Қайтмас полярографик тўлкиннинг кўриниши (E нинг қиймати н.к.э. га нисбатан топилган).

XXV. 12- расм. Квазикайтар полярографик тўлкиннинг кўриниши.

нисбат бир валентли ионларнинг зарядсизланишида $58-60$ мВ ни, икки валентли ионларда $29-30$ мВ ни, уч валентли ионларда $19-20$ мВ ни ташкил қилади.

Қайтар полярографик тўлкиндан зарядсизланиш-ионланиш босқичи хақида ҳеч қандай маълумотларни олиш мумкин эмас.

Агар ҳосил бўлган полярографик эгрининг ётиқлиги диффузия кинетикаси кўрсатганидан фарқ қилса, бу ҳол электрохимий реакция тезлиги моддани

электроднинг сиртига етказиб бериш тезлигидан кичик эканлигини билдиради.

Кайтарилиш жараёнидаги кайтмас полярографик тўлқин учун

$$\lg \frac{I}{I_k^D - I} = \lg 0,886 k_0 \sqrt{\frac{t}{D}} - \frac{\alpha n F}{2,3RT} (E - E^0) \quad (\text{XXV.19})$$

тенглама тўғри бўлади.

Шундай қилиб, кайтмас полярографик тўлқин учун ҳам $\lg[I/(I_k^D - I)]$ нинг E га боғлиқлиги, худди қайтарга ўхшаш, чизикли табиатини саклаб қолади ва $\alpha n/0,059$ га тенг бўлган ушбу тўғри чизикнинг ётиқлиги бўйича ташиш коэффициенти α ни (XXV.11-расм) аниқлаш мумкин.

Ташиш коэффициентини билган ҳолда (XXV.19) тенглама бўйича электрод реакциясининг k_0 тезлик константасини ҳисоблаш мумкин. Кайтмас жараёнларда яримтўлқин потенциали $E_{1/2}$ нинг стандарт потенциалга E^0 тенг эмаслигини ва томиш даврига боғлиқ эканлигини таъкидлаб ўтаемиз.

Квазикайтар электрод жараёни учун $\lg[I/(I_k^D - I)] - E$ координаталардаги график тўғри чизикни беради (XXV.12-расм).

Ташиш коэффициенти α полярографик тўлқиннинг юкори қисми ётиқлигидан аниқланишининг мумкинлиги XXV.12-расмдан кўриниб турибди, агар (XXV.19) тенгламага қайтар яримтўлқин потенциалидан 200 мВ ва ундан кўпроқ маъний потенциалга мос келган ток кучи қўйилса, бу тенгламадан тезлик коэффициенти ҳисобласа бўлади.

Шундай қилиб, зарядсизланаётган заррачаларнинг диффузия коэффициенти-ни, электрод жараёнида қатнашаётган электронларнинг сонини, шунингдек ташиш коэффициенти ва тезлик константаларини (агар уларнинг қиймати $2 \cdot 10^{-2}$ см/с дан кичик бўлса) полярографик эгилардан аниқлаш мумкин. Тезлик константаси $2 \cdot 10^{-2}$ дан катта бўлган электрохимёвий жараёнларга қайтар тўлқинлар мос келади. Демак, бундай реакциялар учун полярографик тўлқинлардан кинетик характеристика олиб бўлмайди, k_0 ва α ларни топиш учун релаксацион усуллардан фойдаланилади.

Айланувчи диск усули

Электрохимёвий жараёнларни ўрганаётганда айланувчи диски электрод усулидан фойдаланилади (XXIII бобга қараңг), бунда айланиш частотаси 100 дан 10000 айланиш/мин гача бўлади. Тадқиқотларни одатда уч электродли схема бўйича олиб борилади. Ташқи манбадан айланувчи диски электрод ва ёрдамчи электрод (одатда платина) орасига маълум қучланиш берилади. Ишчи электроднинг потенциалини солиштириш электродига нисбатан ўлчанади. Худди полярографик усулдаги каби қутбланиш эгилари тузилади. Улар ҳам тўлқин кўринишига эга, концентрацион қутбланишда (XXV.3) ва электрохимёвий қутбланишда (XXV.11) тенглама билан ифодаланиши мумкин.

Айланувчи диски электроддаги чегаравий диффузион ток дискнинг айланиш частотасида олинган квадрат илдизга $\omega^{1/2}$ чизикли боғланган (XIII.3-бўлимга қараңг):

$$j_{\text{чегар.}} = 0,62 nFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_0. \quad (\text{XXV.20})$$

Тўғри чизик координаталар бошидан ўтади.

(XXV.20) тенглама чегара қаватда зарядсизланаётган заррачаларнинг диффузия коэффициенти аниқ $\pm (1-2\%)$ ҳисоблашга имконият беради. Агар диффузия коэффициенти бошқа усул билан аниқланган бўлса, бу тенгламадан электрохимёвий реакцияда ташилаётган электронлар сонини топиш мумкин, бу эса реакция механизмини ўрнатишда жуда аҳамиятлидир.

Айланувчи диски электрод ёрдамида электрохимёвий жараённинг секин боровчи босқичининг табиатини аниқлаш мумкин. Агар диффузия лимитловчи бўлса, айтганимиздек, $j_{\text{чегар.}} = (f\omega^{1/2})$ боғланиш чизикли бўлади.

Агар жараённинг тезлиги массани ташиш билан боғлиқ бўлмаган босқичларда белгиланса, ток айланиш тезлигига боғлиқ бўлмайди. Ниҳоят, $i_{\text{чегар}} = f(\omega^{1/2})$ боғланиш чизикли бўлмаганда, аралаш режим шартлари бўлиши мумкин.

Шундай қилиб, худди полярографик усулдаги каби, айланувчи диск усулида қайтар кутбланиш эгриси бўйича диффузия коэффициентини ва электрокимёвий жараённинг элементар актида қатнашаётган электронлар сонини ҳисоблаш мумкин. Агар кутбланишнинг табиати электрокимёвий бўлса, кутбланиш эгрилари электрокимёвий реакциянинг тезлик константасини ва ташиш коэффициентини аниқлашга имкон беради.

Ишнинг бажарилиши

1-топириқ. $\text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$ ва $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ электрокимёвий реакцияларида қатнашаётган электронлар сонини, Cd^{2+} ва Cr^{3+} катионларининг диффузия коэффициентларини полярографик усулда топинг.

1. Cd^{2+} ва Cr^{3+} ларнинг электр таъсирида қайтарилиш реакцияси учун индифферент электролитнинг (Na_2SO_4) бир неча концентрацияларида (0,2—0,5 М) т. с. э. да кутбланиш эгриларини $I-E$ олинг.

2. Кутбланиш эгриларининг ётиклиги бўйича электрокимёвий жараёнда қатнашаётган электронлар сонини ҳисобланг.

3. Чегаравий диффузион токнинг қийматларидан Cd^{2+} ва Cr^{3+} ионларининг фоннинг (жараённинг боришини таъминлаб, реакцияда иштирок этмайдиган электролит эритмаси) ҳамма концентрацияларидаги диффузия коэффициентларини ҳисобланг.

4. Экстраполяция ёрдамида фоннинг концентрацияси нол бўлгандаги диффузия коэффициентини аниқланг.

5. Электр ўтказувчанлики ўлчаш орқали чексиз суюлтирилган CdSO_4 ва $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ эритмаларининг электр ўтказувчанлигини топинг.

6. Нернст тенгламаси (XXV.21) ёрдамида чексиз суюлтирилган эритмалар учун 298 К даги катионлар диффузия коэффициентларининг D_+^0 қийматларини ҳисоблаб топинг:

$$D_+^0 = \frac{RT}{zF^2} \lambda_+^0 = \frac{2,67 \cdot 10^{-7}}{z} \lambda_+^0 \quad (\text{XXV.21})$$

Бу ерда λ_+^0 — чексиз суюлтирилган эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль катион учун}$).

7. Нернст тенгламаси бўйича ҳисобланган D_+^0 нинг қийматларини полярографик усулда топишган D_+^0 нинг қийматлари билан солиштиринг.

2-топириқ. Cd^{2+} ионларининг электр таъсирида қайтарилиши электрокимёвий жараённинг тезлигини лимитловчи босқичини айланувчи диски электрод усули ёрдамида аниқлаш.

1. $5 \cdot 10^{-3} \text{ м CdSO}_4 + 1,0 \text{ м MgSO}_4$ эритмаларини тайёрланг.

2. Cd электродининг бир неча потенциалларида диски электроднинг ўзгармас айланувчи тезлигидаги катод токининг қучини ўлчанг.

3. Олинган натижалар асосида кутбланиш эгрисини тузинг.

4. Диски электроднинг турли айланиш тезликларидаги ва Cd электродининг турли потенциалларидаги ток қучини ўлчанг. Лимитловчи босқичнинг табиати ҳақида ҳулоса қилинг.

5. Кадмий (II)-ионнинг диффузия коэффициентини аниқланг.

Тавсия қилинадиган адабиётлар

Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия, М., Мир, 1977.

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 1973.

XXV. 5. ЭЛЕКТРОД ЯҚИНИДАГИ ҚАВАТНИНГ рН ИНИ ЎЛЧАШ

Электрод яқинидаги қаватнинг кислоталилиги ва электрохимёвий жараёнларнинг боскичлари

Электролит эритмаларининг кислоталилиги кўп электрохимёвий жараёнларга таъсир қилади. Хусусан, унга металлларни катодли қайтариш орқали олинадиган чўкмаларнинг хоссалари боғлиқдир. Электрохимёвий реакцияларнинг боскичлари ва тезликлари кислоталиликга боғлиқдир.

Масалан, кислотали эритмалардан $\text{H}_3\text{O}^+ + e \longrightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ реакцияси бўйича водороднинг ажралиб чиқиш тезлиги водород ионлари концентрациясига пропорционалдир: $v_{\text{H}_2} = k_{\text{H}} [\text{H}^+] \exp(-\alpha_{\text{H}} FE/RT)$; ишқорий эритмалардан эса, $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + e \longrightarrow 1/2 \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ реакцияси бўйича гидроксил ионларининг концентрациясига пропорционал:

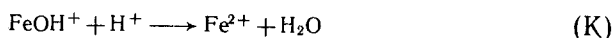
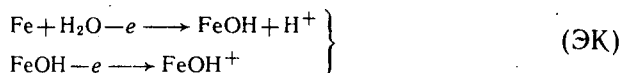
$$v_{\text{H}_2} = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \exp(-\alpha_{\text{OH}^-} - FE/RT)$$

ёки водород ионларининг концентрациясига тескари пропорционал:

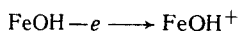
$$([\text{OH}^-] = K_{\text{суб}} / [\text{H}^+]).$$

Металлларнинг эриши одатда электрохимёвий (ЭК) боскичлардан ташқари химёвий (К) боскичларни ҳам ўз ичига олади. Темирнинг анодли эриши учун қуйидаги механизмлар таклиф қилинган:

нейтрал муҳит —



ишқорий муҳит —



Ушбу реакцияларнинг механизми ҳақида мураккаброқ тасаввурлар ҳам мавжуд.

Зарядсизланиш-ионланиш боскичлари бевосита электрод сиртининг яқинида содир бўлади. Бу соҳадаги кислоталилик pH_s диффузион қаватдан ташқарида эритма ҳажмидаги кислоталилик pH_0 дан таъсирлашаётган заррачаларнинг (протонларнинг ҳам) зарядланиш-ионланиш тезликларининг тенг эмаслиги ва уларнинг реакция зонасига ташиш тезлиги билан фаркланади. Шунинг учун pH_s ни ўлчаш ва электрохимёвий реакцияларнинг тезликлари ва механизмлари билан такқослаш зарурлиги вужудга келади.

Ўлчаш усуллари

pH_s ни ўлчаш учун оптик усуллар, намуналарни ажратиб олиш усули, шунингдек, металл-водород, узлукли диск ва зондли электродлар қўлланиладиган усуллардан фойдаланилади. Охириги икки усул кўпроқ қўлланилади.

Дискли электрод усулида диск ва сурмали халқа бир-биридан юпка

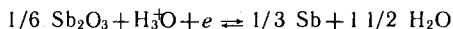
фторопласт* билан ажратилган. Кутблантирувчи токни ўчириш зарурияти бўлганда (337-бет) pH,нинг кийматини халка потенциалнинг камайиши эгриси бўйича $t=43,1 (v/D)^{1/3} \cdot [lg r_{2,0}/r_{1,0}]^{2/3} \frac{1}{N_0}$ с га тенг вақт оралигида ҳисобланади,

бу ерда v — эритманинг кинематик ковушқоклиги, m^2/c ; D — бу эритмадаги водород ионларининг диффузия коэффиценти, m^2/c ; $r_{1,0}$ — дискнинг радиуси; $r_{2,0}$ — узукнинг ички радиуси; N_0 — дискнинг айланиш частотаси.

Бу усул pH,нинг энг тўғри кийматларини бериши керак.

Охирги вақтда pH,ни аниқлаш учун икки турдаги зондли микроэлектродлар қўлланилмоқда: иккинчи тур металл электродлари (металл, металл оксиди) ва шиша электродлар.

Иккинчи тур электродлар фторопластга прессланган сурма ёки вольфрам ипларидан тайёрланади. Сурма электродининг вазифасини тушунтириб берамиз. Унда қуйидаги мувозанат мавжуд:

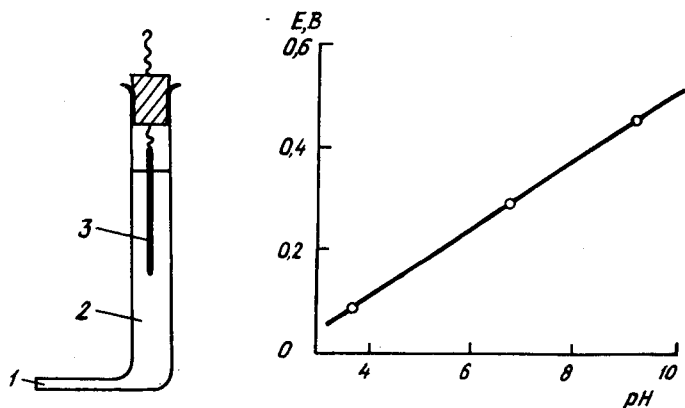


Электрод потенциали водород ионларининг концентрациясига боғлиқ ва $E(H^+, Sb_2O_3, Sb) = E^0 + 0.1ga_{H^+}$ га тенг. Θ нинг киймати $2,303 (RT/F) = 1,98 \cdot T/10^4 B$ га тенг бўлган назарий катталиқдан бир оз фарқ қилади. Тажрибада сурма электроди потенциалининг pH га боғлиқлиги (298 K да) топилган:

$$pH=1-5 \quad E(H^+, Sb_2O_3, Sb) = -0,0415-0,485 pH$$

$$pH=9-12 \quad E(H^+, Sb_2O_3, Sb) = -0,009-0,0536 pH$$

pH н 5 дан 9 гача бўлган электроднинг потенциали бекарордир.



XXV. 13-расм. Микрошиша электрод:

1 — электрод шишасидан қилинган мембрана; 2—0,1 M HCl эритмаси; 3 — кумуш хлорид электроди.

XXV. 14-расм. Микрошиша электродининг калибровкаси.

Механик равишда тозаланган электрод текшириляётган эритмага туширилади ва озгина Sb_2O_3 нинг майда қуқуни солинади. 5—10 мин ўтгандан сўнг потенциал ўрнатилади, лекин вақт ўтиши билан секин ўзгариб боради (4—5 мВ/соат). Ўлчашлар олдиан электрод буфер эритмаларида каломель-солиштириш электроди билан жуфт ҳолда калибровкаланади ва $E(H^+, Sb_2O_3, Sb) = f(pH)$ боғланишдаги

* Халка бошка металлдан ҳам тайёрланиш мумкин, бунда у водород ионларига нисбатан қайтар электродни вужудга келтириши керак.

график тузилади, ундан $E(H^+, Sb_2O_3, Sb)$ нинг ўлчанган киймати бўйича эритманинг pH и топилади. Сурма электродини H_2S , H_2O_2 ва Bi, Pb, Sn металлларининг тузлари, ишқорий металлларнинг сульфатларини тутган эритмаларда қўллаш мумкин эмас.

Ишқорий эритмалардаги ўлчашлар учун вольфрам электродларини қўллаш тавсия қилинади.

Иккинчи тур электродларининг афзаллиги уларнинг қаршилиги кичиклиги ва хоҳлаган конфигурацияли зондларни тайёрлаш имкониятининг борлигидадир. Бу электродларни қутбланувчи электроддан шундай масофада жойлаштириш лозимки, бунда металлларнинг тасодифий контактига имконият бўлмаслиги керак ($10-20$ мкм).

Микрошиша электрод (м. ш. э.) нинг кўриниши Луггин капиллярига ўхшаш бўлиб, унинг учига махсус электрод шишасидан ясалган парда пайвандланган (XXV.13-расм). Капилляр диаметрининг иложи борица кичик бўлиши мақсадга мувофиқдир ($0,1$ мм гача).

Капилляр диаметрини кичиклаштириш pH — ўлчагичнинг кириш қаршилиги билан чегараланади. Ишчи сиртнинг диаметри $0,5$ мм гача бўлган м. ш. э. ўлчашларда оддий pH-ўлчагичлардан фойдаланишга имконият беради, масалан, ЛПУ — $0,1$ ЛПМ — 60 М ва pH — 340 . М. ш. э. ни HCl эритмаси ($0,1$ н) билан тўлдирилади, унга кумуш хлорид билан қопланган кумуш сим туширилган бўлади (Г илова).

Электрод яқинидаги каватнинг кислоталилигини текшириб туриш учун м. ш. э. ишлатилаётганда, капилляр деворлари ўлчанаётган ЭЮК ни яратишда қатнашмаслиги лозим. Бу шартларга 29-тартибли ва БД — I шишалари жавоб беради, улар одатда шиша электродларининг бўйин қисми сифатида ишлатилади.

Электрод яқинидаги каватнинг pH ини ўлчашдан аввал м. ш. э. стандарт буфер эритмаси бўйича калибровка қилинган бўлиши керак. $E=f(pH)$ нинг $T=298$ К даги қиялик бурчаги $0,059$ В бўлиши керак (XXV.14-расм).

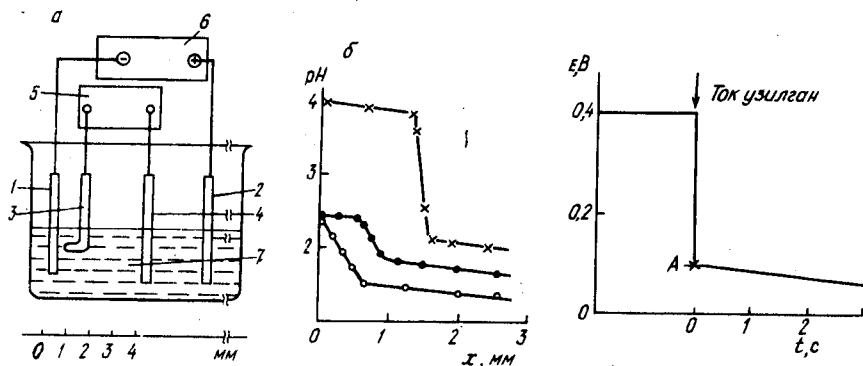
Ўзгармас потенциалнинг ўрнатилиш вақти электрод шишасининг хилига ва текширилаётган эритмаларнинг таркибига боғлиқ. Таркибда литий бўлган КСТ шишадан ва Корнинг — 015 маркали шишадан қилинган электродларнинг потенциаллари буфер эритмаларда ва суюлтирилган эритмаларда бир онда ўрнатилади.

Тузларнинг концентрланган эритмаларида м. ш. э. нинг потенциали вақт ўтиши билан ўзгариши мумкин. Агар шиша электродни сошлаш учун таркибда ишчи эритмалар тутган электролитли буфер эритмаларидан, электродларни ювиш учун эса электролитнинг ишчи эритмасидан фойдаланилган бўлса, потенциалнинг ўзгаришлари йўқотилади.

Электрод яқинидаги каватнинг кислоталилигини турли усулларда ўлчаб ўзаро солиштирганда, тажрибада аниқланган кийматнинг кинетик тенгламага қўйиладиган ҳақиқий кийматга мос келиши ҳақидаги савол туғилади. Электрод яқинидаги ҳақиқий кислоталилик сифатида қўш ва диффузион каватлар чегарасидаги водород ионларининг концентрацияси қабул қилиниши керак. Оптик усуллар ва намуналар ажратиб олиш усуллари электрод яқинидаги каватда етарли даражада қалин бўлган ўртача кислоталилик кийматини беради, бу киймат ҳақиқий кийматдан фарқ қилади. Металл — водород электроди ва ҳалқали диск электроди усуллари ёрдамида ўтказилган ўлчашлар ҳақиқий кийматларни бериши керак.

Зондли электродлар ёрдамида кислоталиликнинг ҳақиқий кийматини ўлчаш учун электроднинг ён тарафини қўш электр кават чегарасидан ўтаётган текисликда жойлаштириш зарур. Бу талабни амалга ошириш мумкин эмас. Демак, зондли электродлар билан доимо ҳақиқий кийматлардан фарқ қилувчи катталиклар ўлчанади. Аммо зондли микроэлектродларнинг афзаллиги шундаки, улар ишлатётган электродларнинг сиртидан турли масофалардаги кислоталикни ўлчашга имконият беради. Агар бундай ўлчашларни амалга ошириш мумкин бўлса, нол масофага экстраполяция қилиш йўли билан кислоталиликнинг ҳақиқий кийматини олиш мумкин.

Ўлчашлар шуни кўрсатдики, pH нинг кийматлари текширилаётган электрод ва индикатор электродлари орасидаги масофага, ток зичлигига, ҳароратга ва pH_0 га боғлиқ экан. Масофалар микроскоп ёки микрометр ёрдамида ўлчанади



XXV. 15- расм. Микроишша электроди ёрдамида ўлчашлар.

а. Қурилманинг схемаси:

1 — текширилаётган электрод; 2 — кутблантирувчи электрод; 3 — ҳаракатланувчи микроишша электрод; 4 — солиштириш шнша электроди; 5 — pH — ўлчагич; 6 — кутблантирувчи мослама; 7 — эритма.

б. 2,5 M NiCl_2 эритмасининг электролизиди pH нинг катодгача бўлган масофага боғликлиги; pH_0 : 1—1,5; 2—1,8; 3—2,2.

XXV. 16- расм. Кутблантирувчи ток ўчирилганда микроишша электроди кўрсатишларининг вақт ўтиши билан ўзгариши.

(қурилманинг схемаси ва 2,5 M NiCl_2 эритмасининг электролизи натижасида олинган эгрилар XXV.15- расмда келтирилган). Микросурма электроди қўлланилганда ҳам шунга ўхшаш боғланишлар олинади.

Эгриларнинг бундай тузилиши назарий тасаввурларга зиддек туюлади ва бу ҳодиса икки хил тушунтирилиши мумкин: pH нинг масофага боғлиқ равишда ўзгариши ишлаётган электроддан жуда кичик масофаларда ҳам кузатилиб, бу ўзгаришларни зондли электрод ўлчай олмайди, ёки ишлаётган электроднинг яқинида водород ионлари концентрациясининг градиенти кичик ва pH нинг кийматига таъсир кўрсатмайди.

pH₀ ни ўлчаш электролиз занжири узилган ҳолатда бажарилиши лозим. Кутблантирувчи ток ўчирилган захоти м. ш. э. нинг потенциали кескин камаяди, кейинги бир неча секундларда эса м. ш. э. нинг кўрсатишлари деярли ўзгармайди (XXV.16- расм). ЭЮК — вақт эгри чизигидаги эгилиш нуқтаси А электрод яқинидаги каватнинг pH ига аниқ жавоб берувчи ЭЮК ни кўрсатади.

Ишнинг бажарилиши

Алюминий коррозиясида ва анодли кутбланишда электрод яқинидаги каватнинг pH ини аниқлаш:

1. Уч-тўрт хил буфер эритмалар бўйича м. ш. э. нинг калибровкасини ўтказинг. М. ш. э. — ЭВЛ — 1M кумуш хлорид электроди жуфти учун ЭЮК нинг эритма pH идан боғлиқлик графигини тузинг.

2. Алюминийнинг 3% ли NaCl эритмасидаги коррозияси ва анодли кутбланиши учун электрод яқинидаги каватнинг pH ини аниқланг.

3. Қуйидаги боғланишларнинг графикларини тузинг:

а) алюминий анодидан турли масофадаги pH ни турли ток зичликлариди кийматларни $x=0$ га экстраполяция қилиб, pH₀ нинг кийматини олинг;

б) pH₀ нинг ток зичлигига боғлиқлигини;

в) pH₀ нинг электролизнинг давомийлигига боғлиқлигини.

Ротинян А. Л., Овчинникова Т. М., Измерения кислотности в приэлектродном слое при электролизе водных растворов. Л., ЛДНТП, серия «Защитные покрытия», 1962.

Головчанская Р. Г., Селиванова Г. А. Итоги науки. Электрохимия, М., ВИНТИ, 1970.

Овчинникова Т. М., Равдель Б. А., Тихонов К. И., Ротинян А. Л. Методы и результаты исследования кислотности в зоне реакций. Горький, ГГУ, 1977.

XXVI боб. ЭЛЕКТРОД СИРТИДА ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ АДСОРБЦИЯСИ

Органик сиртга актив моддалар электрохимий жараёнларда кўп қўлланилади. Сиртга актив моддалар иштирокида металлнинг катодли чўкмалари бир текисда ва майда кристалл шаклида бўлади, айрим ҳолларда эса, кўзгу каби ялтирок тусга кириди. Электролитга сиртга актив моддаларнинг қўшилиши пўлатнинг эгилувчанлигини оширади ва коррозияга қаршилиқ килади. Сиртга актив моддаларнинг киритилиши металлнинг қайтмас ажралиш потенциалларини яқинлаштиради. Бундан электрохимий усулда қотишмаларни тайёрлашда фойдаланилади. Оралик моддаларнинг ва электрохимий реакциялар маҳсулотларининг адсорбциясини электр ёрдамида синтез олиб бораётганда ҳам ҳисобга олиш керак. Адсорбцияни ўрганиш учун электрокапилляр ўлчашлар ва қўш қаватнинг дифференциал сифимини аниқлаш усуллари қўлланилади. Охири усул сиртга актив моддаларнинг каттик электродлардаги адсорбциясини ўрганиш учун ҳам яроқлидир.

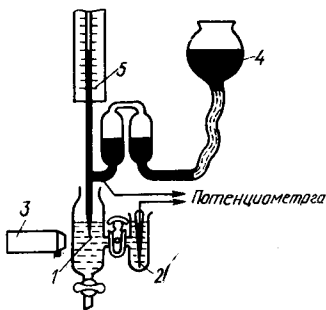
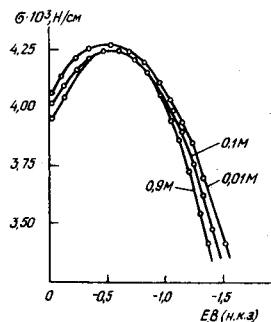
XXVI.1. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯР ЎЛЧАШЛАР

Электрокапилляр ўлчашларнинг асосида сирт таранглиги σ , сиртнинг Γ қаватидаги сиртга актив модданинг ортикча микдори (адсорбцияси) ва электрод сиртининг заряди q орасидаги боғлиқликни ифодаловчи тенглама ётади:

$$d\sigma = -qdE - \sum \Gamma_i d\mu_i = -qdE - RT \sum \Gamma_i d \ln a_i \quad (XXVI.1)$$

Агар тажриба шароитларида эритмадаги ҳамма моддаларнинг активликлари ўзгармас бўлса ($\sum d \ln a_i = 0$), у ҳолда (XXVI.1) муносабатдан Липпман тенгласи олинади:

$$(\partial \sigma / \partial E)_{a_i} = -q \quad (XXVI.2)$$



XXVI. 1- расм. Симво электродининг турли концентрацияли натрий фторид эритма-ларидаги электрокапилляр эгрилари.

XXVI. 2- расм. Гуининг капилляр электрометри схемаси:

1 — конусимон капилляр; 2 — каломель электроди; 3 — горизонтал микроскоп; 4 — символ учун резервуар; 5 — ўлчаш найчаси.

Ўлчашларни томувчи симоб электроида (т.с.э.) олиб борилади, унда симобнинг сирт таранглиги унинг зарядига ва эритманинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Электрокапилляр эгрининг ётиқлиги электрод сиртининг зарядини аниқлашга имкон беради. $\sigma = f(E)$ эгрининг максимум нуктасида $(\partial\sigma/\partial E)_{a_i} = 0$ ва, демак, $q = 0$ бўлади (XXVI.1-расм). Электроднинг сиртида озод зарядлар йўқ бўлган ҳолдаги электрод потенциал *нолинчи зарядли потенциал* деб аталган (А. Н. Фрумкин, 1927). Агар электрокапилляр эгрисининг максимум ҳолати эритмадаги моддаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлмаса, нолинчи зарядли потенциал факат электроднинг ва эритувчининг табиати билангина белгиланади. Уни *нолинчи заряд нуктаси* деб аталади.

Кўш каватнинг дифференциал ҳажми $dq/\partial E$ ни электрокапилляр эгрига уринмалар ўтказиш йўли билан σ ни E бўйича икки марта дифференциаллагандан сўнг аниқлаш мумкин эканлиги (XXVI.2) тенгламадан келиб чиқади:

$$C = dq/\partial E = -(\partial^2\sigma/\partial E^2)_{a_i} \quad (\text{XXVI.3})$$

$E = \text{const}$ ва эритма ҳажмидаги сиртга актив модданинг концентрацияси ўзгараётган шароитни кўриб чиқамиз. (XXVI.1) тенгламадан

$$d\sigma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i \quad (\text{XXVI.4})$$

ни оламиз.

Сиртга актив моддаларнинг учламчи системалардаги (сиртга актив модда, сув, электролит) активлик коэффициенти кўп ҳолларда маълум эмас ва одатда қуйидаги тахминий муносабатдан фойдаланилади

$$\Gamma_i = -\frac{1}{2,3RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lg c_i} \right)_E \quad (\text{XXVI.5})$$

Бунда адсорбцияланган модданинг активлик коэффициенти унинг c_i концентрацияси ортиши билан деярли ўзгармайди деб фараз қилинади. Кўпинча сиртдаги ортиқча микдор Γ_i ни сиртнинг концентрация билан бир деб ҳисобланади, бу эса унчалик тўғри бўлмаган тахминдир.

Таърифа биноан электрод сиртининг адсорбцияланган молекулалар билан тўлиш даражаси

$$\theta = \Gamma/\Gamma_{\max} \quad (\text{XXVI.6})$$

га тенг, бу ерда $\Gamma_{\max}$ — электроднинг 1 см^2 сиртига адсорбцияланган органик модданинг максимал микдори. Тажрибада олинган қийматларни Γ_i нинг $1/c_i$ га боғлиқлиги графигини тузиш орқали сиртга актив модданинг чексиз катта концентрациясига экстраполяция қилиш йўли билан $\Gamma_{\max}$ нинг қиймати топилади.

Демак, Γ_i ва θ ларни аниқлаш учун электроднинг турли потенциалларида ва органик қўшимчаларнинг турли концентрацияларида сирт таранглигини ўлчаш зарур. Ўлчаш учун Гуининг капилляр электрометри қўлланилади (XXVI.2-расм). 4-резервуарни кўтариб ёки тушириб симоб устунининг капиллярнинг учидан 5-найчанинг юқори менискига бўлган h баландлиги ўзгартирилади. h баландлики катетометр ёрдамида (масалан, КМ-6) аниқланади. Капиллярдаги симоб мениски горизонтал микроскоп (МИР-10 ва бошқа) ёрдамида ҳисобланади.

h баландлики симоб устунининг босими менискнинг сирт таранглиги билан компенсацияланади ва симоб капиллярдан оқиб тушмайди. Лаплас тенгламасига биноан:

$$p = 2\sigma/r \approx gh\rho_{Hg} \quad (\text{XXVI.7})$$

бу ерда p — симобнинг пастки менискнинг сирти яқинидаги гидростатик босим; r — капиллярнинг радиуси; g — оғирлик кучининг тезланиши; ρ_{Hg} — симобнинг зичлиги. Агар берилган кучланишни ёки сиртга актив модданинг концентрациясини ўзгартирилса, сирт таранглиги ўзгаради ва конуссимон капиллярдаги мениск силжийди. h ни ўзгартириб, мениск аввалги жойига қайтарилади.

XXVI.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛ СИҒИМНИ ЎЛЧАШ

Фрумкин бўйича, электрод сиртида адсорбцияланган сиртга актив модда ҳосил қиладиган қўш каватни иккита параллел конденсаторлар кўринишида тасвирлаб, улардан бири адсорбат билан, иккинчиси эритувчи билан тўлдирилган дейиш мумкин. Бу ҳолда электроднинг зарядини

$$q = q_0(1 - \theta) + q'\theta \quad \text{XXVI.8)}$$

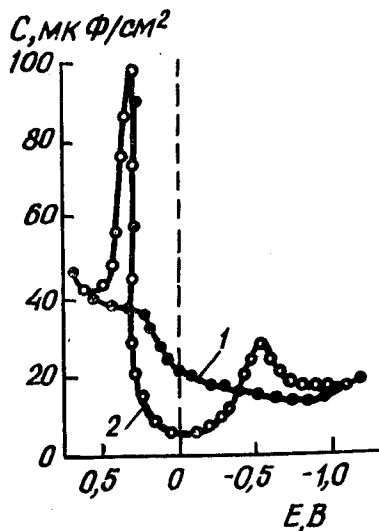
ёки

$$q = q_0(1 - \theta) + C'(E - E_N)\theta \quad \text{(XXVI. 9)}$$

муносабат билан ифодалаш мумкин, бу ерда q_0 ва $q' - \theta = 0$ ва $\theta = 1$ бўлганда электроднинг 1 см^2 сирти учун заряд зичлигининг қийматлари, $C' -$ қўш каватнинг $\theta = 1$ бўлгандаги дифференциал сиғими ва $E_N - \theta = 0$ дан $\theta = 1$ га ўтишда нолинчи заряд потенциалнинг силжиши. Сиртга актив модда адсорбцияланиши натижасида нолинчи потенциал зарядининг силжишини, одатда, кислород атомлари билан симобга қараб ориентациялашган сув диполларининг органик модда диполларига алмашилиши билан боғлайдилар.

Электроднинг заряди электрод потенциалининг ва электрод сиртини адсорбат молекулалари билан тўлиш даражасининг функциясидир. Бу ҳолда қуйидаги муносабат тўғри бўлади:

$$C = \frac{\partial q}{\partial E} = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_\theta + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right)_E \frac{d\theta}{dE} = \\ = C_0(1 - \theta) + C'\theta + (q' - q_0) \frac{d\theta}{dE}, \quad \text{(XXVI.10)}$$



XXVI.3- расм. Дифференциал сиғимнинг симоб электроднинг потенциалига боғлиқлиги: 1—1,0 M NaF; 2—0,1 M NaF+0,1 M бутил спирти.

бу ерда $C_0 - \theta = 0$ бўлгандаги дифференциал сиғимнинг қиймати.

(XXVI.10) тенгламанинг охириги ҳади доимо мусбатдир. Шунинг учун $C - E$ эгриларда одатда адсорбция-десорбция чўккилари кузатилади, уларнинг катталиги $d\theta/dE$ ҳосилага боғлиқ бўлади (XXVI.3- расм). Максимал адсорбция потенциалда $d\theta/dE \approx 0$ ва бу ҳолда

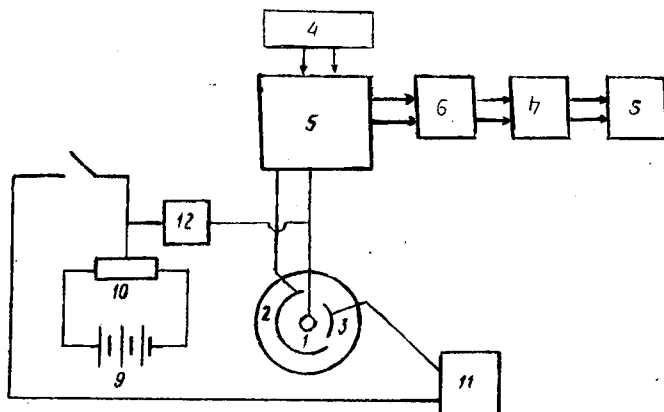
$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C'} \quad \text{(XXVI.11)}$$

(XXVI.11) тенгламани адсорбция изотермасини тузиш учун қўлланилади. Агар адсорбция-десорбция чўккиларига мос келувчи потенциаллар ва уларнинг

баландликлари маълум бўлса, адсорбция параметрларининг ва θ нинг қийматлари Фрумкин-Дамаскин назарияси бўйича аниқланиши мумкин.

Қўш каватнинг сиғимини ўлчаш учун ўзгарувчан токни қурилма қўлланилади. Электродга оз микдордаги электр Δq бериб, потенциалнинг кичик ўзгариши ΔE келтириб чиқарилади. Агар электрод ўзини идеал кутбланувчи (электрохимёвий реакциялар бўлмади) каби турса, унда $\Delta q/\Delta E$ нисбат қўш каватнинг сиғимини

белгилайди. Қўш каватнинг дифференциал сифими E нинг қийматига боғлиқ бўлса (XXVI.3- расм), унда ΔE нинг кичик бўлиши мақсадга мувофиқдир. Қўш каватнинг зарядланиш жараёни чегаравий тезлик билан боради, шунинг учун ўзгарувчан ток частотасини ошириш билан мувозанат бўлмаган ҳолат қарор топади. Қўш каватнинг сифимини ўлчаш учун мўлжалланган қурилманинг схемаси XXVI.4- расмда кўрсатилган.



XXVI. 4- расм. Қўш кават сифимини ўлчаш учун мўлжалланган қурилма схемаси:

1 — симоб томчиси; 2 — кутблантирувчи платина электроди; 3 — солиштириш электроди; 4 — генератор (ГЗ — 33 хилдаги); 5 — ўзгарувчан ток кўприги (масалан, Р — 568); 6 — кучайтиргич; 7 — электро реле; 8 — электр секундомери; 9 — аккумулятор; 10 — кучланишни бўлувчи; 11 — юкори омлик вольтметр; 12 — дросель.

Одатда ўзгарувчан токнинг частотаси 400—420 Гц, амплитудаси эса 5 мВ дан кам бўлади. Ердамчи электрод — ўртасида т.с.э. жойлаштирилган платинали электрод. Кўприкнинг мувозанати ўрнатиладиган вақт 5 ёки 10 с бўлиб, у электр секундомер ёрдамида $\pm 0,02$ с аниқликда ўлчанади. Мувозанат қарор топган t вақтнинг (с) ҳар ондаги томчининг S (см²) сирти куйидаги тенгламадан топилади:

$$S = 0,85 m_{\text{Hg}}^{3/2} t^{2/3}, \quad (\text{XXVI.12})$$

бу ерда m_{Hg} (мг/с) — симобнинг капиллярдан оқиб чиқиш тезлиги. m_{Hg} ни аниқлаш учун 5—10 мин давомида капиллярдан оқиб тушган симобни йиғиб тортилади.

XXVI.3. ТОМУВЧИ СИМОБ ЭЛЕКТРОДИДА СИРТГА АКТИВ

МОДДАЛАР ИШТИРОКИДАГИ ЭЛЕКТРОКИМОВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИНИ ЎРГАНИШ

Адсорбат молекулалари электрод сиртида тенг тақсимланган ҳоллардаги электрохимовий реакцияларнинг кинетикасини ифодалаш учун

$$\ln(k_0/k_0) = r_1 \ln(1 - \theta) - s\theta \quad (\text{XXVI.13})$$

тенгламаси келтириб чиқарилган, бу ерда k_0 ва $k_0 - \theta$ нинг берилган қийматидаги ва $\theta = 0$ даги электрохимовий реакцияларнинг тезлик константалари; r_1 — электроднинг сиртида адсорбат молекуласи эгаллайдиган адсорбцион жойларнинг сони (зарядсизланаётган заррача эгаллаган майдоннинг сувнинг битта ассоциати эгаллаган майдонга нисбати); s параметри сиртки каватнинг тузилишига ва зарядсизланаётган заррачанинг тузилишига боғлиқ.

Агар сиртга актив модданинг иштирокисиз ионлар қайтарилса, ингибиторлик даражасини (k_0/k_0) қуйидаги тенгламадан ҳисоблаш қулай:

$$\ln(k_0/k_0) = \ln\left(\frac{I}{I^D - I}\right)_{E, \theta} - \ln\left(\frac{I}{I^D - I}\right)_{E, \theta=0} \quad (\text{XXVI.14})$$

бу ерда I^D — диффузион ток кучи.

$$\ln[I/(I^D - I)]_{E, \theta} \text{ ва } \ln[I/(I^D - I)]_{E, \theta=0}$$

қийматларни $\ln[I/(I^D - I)]$ нинг $\theta=0$ ва θ нинг берилган қийматидаги E га боғлиқлик графикларидан аниқланади. r_1 ва s параметрларни $\ln(k_0/k_0)$ нинг θ га боғлиқлигини θ нинг кенг оралиқдаги қийматлари бўйича ўлчашлар ёрдамида аниқланади.

Тажрибавий натижалар қуйидаги ахборотларни олишга имкон беради:

ташиш коэффициентини ҳақида;

зарядсизланаётган заррачанинг катталиклари (тузилиши) ҳақида;

сиртки кават тузилишининг ўзгариши ҳақида;

зарядсизланаётган заррачага электронни ташиб ўтиш механизми ҳақида.

XXVI.4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

I топшириқ. Электрокапилляр эгрлари усулида бутил спиртининг 0,5 М Na_2SO_4 эритмасидаги адсорбциясини ўрганиш.

1. Бутил спиртининг қуйидаги концентрацияларида σ — E эгрларини олиш: 0,0; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3 ва 0,4 М потенциалларнинг 0 дан — 1,2 В (н.к.э.) гача бўлган соҳасида ҳар 0,1 В оралиғида.

2. —0,35; 0,55; —0,65; —0,75 ва —0,85 В (н.к.э.) потенциалларда μ нинг $\lg c$ га боғлиқлик графикини тузинг.

3. Адсорбатнинг турли концентрацияларида график дифференциаллаш усули ёрдамида (XXVI.5) тенглама бўйича сиртдаги оптикча микдор Γ_i ларни ҳисобланг.

4. Γ_i нинг $1/c_i$ га боғлиқлик графикини тузиб, максимал адсорбция потенциалида $\Gamma_{\max}$ ни топинг.

5. 2-пунктда кўрсатилган потенциалларда адсорбция изотермаларини тузинг.

6. Тажрибавий изотермаларнинг Фрумкин тенгламасига мос келишини текширинг. Бунинг учун θ —($y=c/c_{\theta=0,5}$) координатлардаги изотермаларни тузинг, бу ерда $c_{\theta=0,5}$ — электрод сиртининг ярми тўлгандаги адсорбатнинг концентрацияси. $a = [2,3/(1-\theta)\lg[y(1-\theta)/\theta]]$ тенглама бўйича аттракцион доимий a нинг $\theta=0,3$ ва $\theta=0,6$ даги қийматларини ҳисобланг. Сўнгра $B = \exp(-a)/c_{\theta=0,5}$ тенглама бўйича адсорбцион доимийнинг ўртача қиймати B ни аниқланг.

Фрумкиннинг изотермаси

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \quad (\text{XXVI.15})$$

ҳамда B ва a нинг қийматлари бўйича кўрсатилган потенциаллардаги адсорбция изотермаларини $\Gamma(c)$ тузинг.

II топшириқ. Дифференциал сифим эгрлари усулида бутил спиртининг 0,5 М Na_2SO_4 эритмасидаги адсорбциясини ўрганиш.

1. —0,05 В дан —0,25 В гача ва —0,75 В дан —1,3 В гача бўлган оралиқларда ҳар 0,05 В да, шунингдек, $E = -0,5$ ва $-0,6$ В потенциалларда бутил спиртининг 0,0; 0,4; 0,08; 0,15; 0,2; 0,3 ва 0,4 М концентрацияларида дифференциал сифим эгрларини олинг.

2. Максимал адсорбция потенциалида (XXVI.11) тенглама бўйича спиртининг юқоридаги ҳамма концентрациялари учун θ нинг қийматларини ҳисобланг. Адсорбция изотермасини тузинг. Фрумкиннинг изотермасида (XXVI.15) адсорбцион B ва аттракцион a доимийларнинг қийматларини топинг.

3. $E_N = -E_{\max}(C_0 - C')/C'$ тенглама бўйича E_N ни ҳисобланг, бу ерда $E_{\max}$ — максимал адсорбция потенциали.

4. Адсорбция — десорбция чўккиларига мос келувчи потенциаллардаги дифференциал сўғимлар максимал қийматларининг $C_{\max}$ адсорбат концентрациясининг логарифмига боғлиқлик графикларини тузинг.

5. $dC_{\max}/d\ln C \approx (C_0 - C')/(2 - a)$ тенглама бўйича график дифференциаллаш йўли билан аттракцион доимийларнинг a қийматларини аниқланг. a нинг потенциалга боғлиқлик графикини тузинг.

6.

$$B = B_0 \exp \left[- \frac{\int_0^E q_0 dE - C'E(E_V - E/2)}{RT\Gamma_{\max}} \right] \exp(a_0 - a)$$

тенглама бўйича I топширикда кўрсатилган потенциаллардаги B нинг қийматларини ҳисобланг («0» индекслари нолинчи зарядли нукталарга тегишли). Ҳисоблашда $RT\Gamma_{\max} = 1,25$ мкЖ/см² эканлигини назарда тутинг.

7. Фрумкин тенгласи бўйича I топширикда кўрсатилган потенциаллардаги адсорбция изотермаларини тузинг.

III топширик. 0,5 M Na₂SO₄ эритмасидаги бутил спирти иштирокида pH=2—3 (H₂SO₄ қўшилган) бўлган шароитда боровчи $Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{2+}$ электр таъсирида қайтарилиш реакциясининг кинетикасини ўрганинг.

1. Қуйидаги концентрациялардаги бутил спирти учун қутбланиш эгриларини олинг: 0,0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15; 0,2 ва 0,25 M.

2. Тажрибада олинган (n 1) натижалар бўйича $\lg[J/(J^D - J)]$ нинг E дан боғлиқлик графикини тузинг. Олинган эгриларга θ нинг 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 га тенг бўлган қийматларини қўйинг. θ нинг қийматлари I ёки II топширикларни бажаришда олинган бўлади. Изо — θ чизикларини тузинг ва θ нинг кўрсатилган қийматлари учун ташиш коэффициентини аниқланг.

3. (XXVI.14) тенглама бўйича $E = -1,05$; $-1,1$ ва $-1,15$ В (н. к. э.) бўлгандаги ингибиторлаш даражасини k_0/k_0 ҳисобланг.

4. Юқорида кўрсатилган потенциаллар учун $\ln(k_0/k_0)$ нинг θ дан боғлиқлик графикларини тузинг.

5.

$$r_1 = \frac{\sum y_i \theta_i \sum \theta_i \ln(1 - \theta_i) - \sum \theta_i^2 \sum y_i \ln(1 - \theta_i)}{[\sum \theta_i \ln(1 - \theta_i)]^2 - \sum \theta_i^2 \sum [\ln(1 - \theta_i)]^2}$$

$$s = [r_1 \sum \theta_i \ln(1 - \theta_i) - \sum y_i \theta_i] / \sum \theta_i^2$$

тенгламалар бўйича $\theta = 0,1; 0,2; \dots 0,8$ даги электрохимёвий реакцияни ингибиторлаш даражасини белгилловчи r_1 ва s параметрларнинг қийматларини ҳисобланг.

Тавсия қилинадиган адабиётлар

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М., Наука, 1968.

Ньюмен Дж. Электрохимические системы, М., Мир, 1977.

МОДДА ТУЗИЛИШИ

XXVII боб. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ҚУТБЛАНИШИ

XXVII. 1. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ҚУТБЛАНИШ ҚОНУНЛАРИ

Молекула (атом, ион) нейтрал, мусбат ва манфий зарядланган заррачалардан (нейтронлар + протонлар $\equiv$ нуклонлар ва электронлар) ташкил топган. Икки хил молекулалар фаркланади — зарядлар симметрик (H_2 , CH_4 , C_6H_6 ва бошқалар) ва носимметрик (HX , CH_3X , C_6H_5X ; X — галоген ва бошқалар) тақсимланган. Булар — қутбсиз ва қутбли молекулалар. Қутбли молекулани *диполли* ёки *диполь* деб ҳам аталади.

Икки атомли диполь атомларининг бирида ортикча манфий, иккинчисида худди шундай мусбат зарядлар бўлади. Натижавий заряд албатта нолга тенгдир. Қўп атомли молекулаларда ортикча мусбат ва манфий зарядли сохалар мавжуд бўлади. Аммо бу ерда ҳам зарядларнинг иккита марказини кўз олдимишга келтиришимиз мумкин.

Заряднинг q зарядлар орасидаги масофага l кўпайтмасини *диполь моменти* $\vec{\mu}$ дейилади:

$$\vec{\mu} = q\vec{l} \quad (XXVII.1)$$

Диполь моментига манфий заряддан мусбат зарядга йўналган вектор сифатида қараш керак (кимёда одатда тескари йўналиш қабул қилинади). Агар молекула кўп атомлардан ташкил топган бўлса, унинг диполь моменти вектор сумма сифатида аникланади:

$$\vec{\mu}_0 = \sum q_i \vec{l}_i$$

Қутбсиз молекулани электр майдонига жойлаштирилганда зарядларнинг бир-бирига нисбатан силжиши содир бўлади, бу эса *индуктив диполь моменти*ни μ_i яратади. Ҳўзининг хўсўсий диполь моментининг мавжудлиги сабабли, қутбли молекула майдон йўналишини ориентациялашининга ингиблади, бўнинг ўстига ўнда, худди қутбсиз молекуладаги каби, индуктив момент ҳам пайдо бўлади. Молекула қутбланишининг маъноси мана шундадир. Молекуланинг қутбланиш хўссасини қутбланишнинг микдорий тавсифини *қутбланувчанлик* дейилади.

Электр майдонининг таъсири шу майдон кўчланганлигига $\vec{E}_m$ пропорционал бўлган қутбланишни келтириб чиқаради.

Кутбланувчанлик α молекуланинг табиатига боғлиқ бўлган пропорционаллик коэффициентидир. Аммо модданинг ичидаги кучланганлик $\vec{E}$ майдон кучланганлигидан $\vec{E}_m$ фарк қилади, чунки модданинг ичида $\vec{E}_{ички}$ кучлаганликка тенг бўлган қарама-карши йўналишли майдон пайдо бўлади, шунинг учун $\vec{E} = \vec{E}_m - \vec{E}_{ички}$. $\vec{\mu}\vec{E}$ кўпайтма энергиянинг ўлчов бирлигига эга ($\vec{\mu}\vec{E}$ — скаляр катталик). Бу катталик молекуланинг кутбланишига сарфланган энергияни тавсифлайди.

Умумий ҳолда бир моль молекуланинг 1 см^3 моддадаги тўлиқ кутбланиши электронларнинг $\alpha_{эл}E$, атом ядроларининг $\alpha_{ат}E$ кутбланишидан ва ориентацияланиш кутбланишидан $\mu_0^2 E/3kT$ иборат бўлади.

$$\vec{P} = [N_A(\alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \mu_0^2/3kT) E]/V, \quad (\text{XXVII.2})$$

бу ерда $\mu_0^2/3kT$ — ориентацион кутбланувчанлик коэффициенти, колган кутбланувчанлик коэффициентлари очик кўринишда ёзилмаган: $\alpha_{эл}$ ва $\alpha_{ат}$; N_A — Авогадро сони; V — моль ҳажм; k — Больцман доимийси (N_A/R). Кутбланувчанлик см^3 да ифодаланади, шунинг учун (XXVII.2) тенгламанинг ўнг тарафига 1 см даги ҳамма диполь моментларининг суммаси сифатида қараш мумкин ($P \equiv \vec{P}$, бундан кейин вектор белгисини тушириб қолдирамыз). P ни ҳисоблаш мураккаб бўлиб, қуйидаги топилган:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} M/\rho = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \mu_0^2/3kT), \quad (\text{XXVII.3})$$

бу ерда ϵ — нисбий диэлектрик сингдирувчанлик; M — молекуляр масса, г; ρ — модданинг зичлиги, г/см^3 ; $V = M/\rho$ — моль ҳажм.

Нисбий диэлектрик сингдирувчанлиги ϵ бўлган муҳитда q_1 ва q_2 зарядлар орасидаги ўзаро кулон таъсирининг энергияси $A = -q_1 q_2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 l$ га тенг (ϵ_0 — бўшликнинг диэлектрик сингдирувчанлиги; бўшликда $\epsilon = 1$). Зарядларнинг диэлектрикдаги тортилиш энергияси бўшлиққа нисбатан неча марта камайишини ϵ нинг киймати кўрсатади. Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг кутбланувчанлик даражасини оширади. (Диэлектриклар металллар ва яримўтказгичлар каби эркин ҳаракатланувчи зарядларни тутмайди, уларда майдон таъсирида факатгина зарядларнинг силжиши содир бўлиши мумкин ҳолос).

(XXVII.3) тенглама зарядсизланган газларга аниқ ва кам кутбли ёки кутбсиз суюқликларга тахминий қўлланилади. Диэлектрик сингдирувчанлиги юқори бўлган суюқликларга бу тенгламани қўллаб бўлмайди, чунки у яқин турган молекулаларнинг ўзаро таъсир энергияларини ҳисобга олмайди.

(XXVII.3) тенгламага биноан ҳарорат ортиши билан ориентацион кутбланиш камаёди: молекулаларнинг иссиқлик ҳаракати кучайиши сабабли, уларнинг майдондаги ориентацияси

бузилади. Электрон кутбланиш ҳароратга боғлиқ бўлмайди, чўнки электронларнинг силжиши шунчалик тез содир бўладики, бунда молекуланинг майдон йўналишига нисбатан қандай жойлашишидан қатъи назар, қайта кутбланиш содир бўлиб улгуради. Молекуланинг тузилишини бузиш катта энергия талаб қилгани сабабли, атом кутбланувчанлик ҳароратга деярли боғлиқ бўлмайди. Юкоридаги фикрлардан $\alpha_{эл} + \alpha_{ат} = \alpha = \text{const}$ дейиш мумкин.

Кутбланиш ташқи майдоннинг частотасига ҳам боғлиқ. Агар $\nu \sim 10$ Гц (тўлқин узунлиги $\lambda \sim 1$ см) бўлса, кутбли молекулалар ориентацияланишга улгурмайди ва $P_{ор}$ йўқолади, частота 10^{13} Гц га ($\lambda \sim 10^{-4}$ см) етганда ва ундан юкори бўлганда $P_{ат}$ йўқолади ва фақат $P_{эл}$ қолади.

Кутбланиш учун қуйидаги тенгламаларни оламиз:

Ўзгармас электр майдони учун Дебай тенгламаси —

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha + \mu_0^2 / 3kT), \quad (\text{XXVII.4})$$

Клаузиус — Мосотти тенгламаси (кутбсиз молекулалар учун тўғри) —

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha, \quad (\text{XXVII.5})$$

юкори частотага эга бўлган ўзгарувчан майдон учун Лоренц — Лорентц тенгламаси —

$$R = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] \cdot M / \rho, \quad (\text{XXVII.6})$$

бу тенгламани Максвеллнинг $\epsilon = n_\infty^2$ муносабатини ҳисобга олган ҳолда чиқарилган (n_∞ — чексиз узунликдаги тўлқинларнинг синдириш кўрсаткичи).

R катталикни *моляр рефракция* деб аталади.

$f(\epsilon) = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$ функцияси $\epsilon > 50$ бўлганда бирга яқинлашади. Бу $\epsilon > 50$ бўлган суюқликлар учун моляр ҳажм V тўлиқ кутбланишга яқинлигини билдиради. $f(n^2) = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$ функция одатда 0,25—0,50 оралиқда бўлади; демак моляр рефракция (0,25—0,50) V ни ташкил қилади.

XXVII. 2. МОЛЯР РЕФРАКЦИЯ

Кўзга кўринувчан ёруғлик частоталарида 10^{15} Гц ($\lambda = 450\text{—}750$ нм) фақат электрон кутбланиш $P_{эл}$ кузатилади. Бу кутбланиш ҳам кутбсиз, ҳам кутбли молекулалар учун α ни ҳисоблашга имконият беради.

Молекуланинг рефракцияси алоҳида ионлар, атомлар ёки молекулага кирувчи боғлар рефракцияларининг йиғиндисига тахминан тенг бўлиши тажрибада кўрсатилган. Рефракциянинг бу

хоссасини (аддитивлиги) электронларнинг молекуладаги силжиш (рефракция асосан шундай силжиш билан белгиланади) атом группаларининг қандай молекулалар таркибига киришидан деярли боғланмаганлиги билан тушунтирса бўлади. Бундан ташқари, электронларнинг силжиши ҳароратнинг ўзгаришига ва агрегат ҳолатига ҳам деярли боғлиқ эмас. Шунинг учун рефракциянинг аддитивлиги алоҳида атомлар, ионлар ёки боғларнинг рефракциялари ёрдамида (XXI илова) молекуланинг рефракциясини тахминий ҳисоблашга ва уларнинг тузилиши ҳақидаги масалани ҳал қилишга имкон беради.

Бир хил эмпирик формулага эга бўлган, лекин турли тузилишли моддада рефракция фарқ қилишини қуйидаги жадвал кўрсатади:

Модда	Эмпирик формула	Структура формуласи	Атом ва группалар рефракцияларининг суммаси	Ҳисоблаб топилган рефракция
Ацетон	C_3H_6O	CH_3COCH_3	$(3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100) + 2,211$	16,065
Аллил спирти	C_3H_6O	$CH_2=CH-CH_2OH$	$(3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,1) + 1,525 + 1,733$	17,112
Пропиламин	C_3H_9N	$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$	$(3 \cdot 2,418 + 9 \cdot 1,1) + 2,322$	19,476
Триметиламин	C_3H_9N	$(CH_3)_3N$	$(3 \cdot 2,418 + 9 \cdot 1,1) + 2,840$	19,994

Демак, олинган модданинг рефракциясини тажрибада аниқлаб ва уни ҳисобланган рефракция билан таққослаб, бу модда қандай тузилишга эга эканлигини топиш мумкин.

Қутбсиз моддаларнинг синдириш кўрсаткичи частотага кам боғланган ва шунинг учун (XXVII.6) тенглама ҳамма частоталарда тўғридир. Масалан, бензол синдириш кўрсаткичининг квадрати $n^2 = 2,29$ (тўлқин узунлиги 589,3 нм) бўлган ҳолда, $n = 2,27$ га тенг. Шунинг учун рефракцияни тахминий аниқлаш учун кўзга кўринувчан нурлар спектридаги синдириш кўрсаткичидан фойдаланса бўлади. Аниқ ўлчашларда Коши тенгламаси бўйича экстраполяция қилиш лозим.

$$n_\lambda = n_\infty + a/\lambda^2,$$

бу ерда n_λ — тўлқин узунлиги λ бўлгандаги синдириш кўрсаткичи; a — эмпирик коэффициент.

Қутбли моддаларда $n > n^2$. Сув учун $n^2 = 1,78$ (589,3 нм тўлқин узунлигида), n эса 78 га тенг. Бундан ташқари бу ҳолда Коши тенгламаси бўйича n_λ ни бевосита экстраполяция қилиб бўлмайди, чунки қутбли моддаларнинг синдириш кўрсаткичи частотадан кўпинча аномал равишда ўзгаради.

Аммо одатда бундай экстраполяция қилиш учун зарурат

йўқдир, чунки кутбли ва кутбсиз моддаларнинг синдириш кўрсаткичини битта тўлқин узунлигидаги кўзга кўринувчи ёруғликда ўлчаганда рефракциянинг асосий хоссаси — унинг аддитивлиги — сакланиб қолади. Натрийнинг сариқ чизиғи стандарт деб қабул қилинган (D билан белгиланади, тўлқин узунлиги $\lambda_D = 589,3$ нм). Маълумотномаларда ҳамма рақамлар худди шу тўлқин узунлиги учун келтирилган.

Шундай қилиб, моляр рефракцияни ($\text{см}^3/\text{моль}$) ҳисоблаш учун (XXVII.7) тенгламадан фойдаланилади, бунда n_∞ ўрнига n_D қўйилган:

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}. \quad (\text{XXVII.7})$$

Одатда D индексини тушириб, (XXVII.7) тенглама (XXVII.6) кўринишида ёзилади.

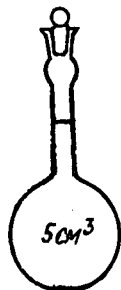
Амалда кўпроқ солиштирма рефракция r ($\text{см}^3/\text{г}$), яъни 1 г модданинг рефракцияси қўлланилади:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (\text{XXVII.8})$$

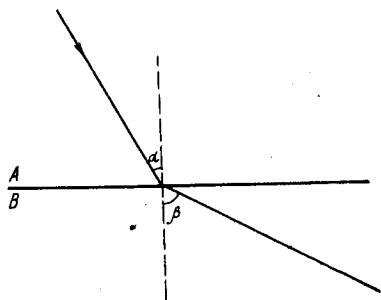
Моляр рефракция каби, аралашмаларнинг солиштирма рефракцияси ҳам аддитивдир: аралашманинг рефракцияси шу аралашмани ташкил қилган моддаларнинг солиштирма рефракциялари суммасининг модданинг масса қисмига кўпайтмасига тенг. Бундан кўпинча эритмаларнинг концентрацияларини аниқлашда фойдаланилади.

XXVII. 3. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ СУЮҚЛИКНИНГ СОЛИШТИРМА (МОЛЯР) РЕФРАКЦИЯСИНИ ЎЛЧАШ

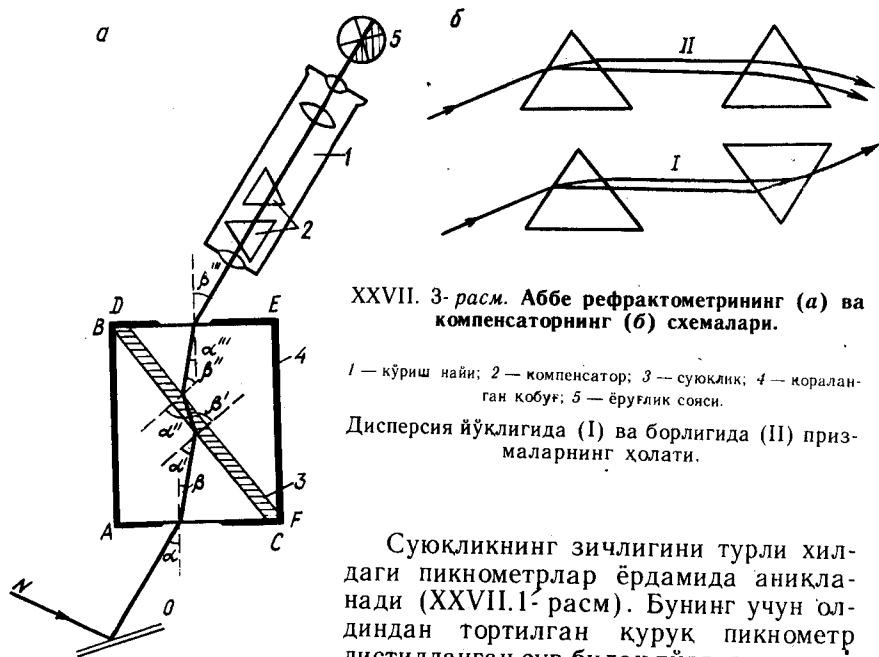
Солиштирма (моляр) рефракцияни аниқлаш учун текширилаётган моддаларнинг зичлигини ва синдириш кўрсаткичини топиш керак.



XXVII. 1- расм. Пикнометр.



XXVII. 2- расм. Нурнинг шиша (A) — суюқлик (B) чегара сиртида синиши.



XXVII. 3-расм. Аббе рефрактометрининг (а) ва компенсаторининг (б) схемалари.

1 — кўриш найи; 2 — компенсатор; 3 — суюклик; 4 — кораланган кобуг; 5 — ёруғлик сояси.

Дисперсия йўқлигида (I) ва борлигида (II) призмаларнинг ҳолати.

Суюкликнинг зичлигини турли хилдаги пикнометрлар ёрдамида аниқланади (XXVII.1-расм). Бунинг учун олдиндан тортилган куруқ пикнометр дистилланган сув билан тўлдирилади ва термостатга жойлаштирилади. Термостатда ушлаб тургандан кейин (5 мин) пикнометрдаги сув сатҳи белгисигача келтирилади, бунда пикнометрни термостатдан чиқарилмайди. Агар сувнинг сатҳи белгисидан юқорирок бўлиб қолса, унинг ортқича микдорини филтър қоғоз билан сўриб олинади. Шундан сўнг пикнометр термостатдан чиқарилади, филтър қоғоз билан артилади ва 5—10 мин ўтгандан сўнг аналитик тарозидида тортилади. Худди шу амалларни текшириляётган суюклик билан ҳам бажарилади.

Суюкликнинг зичлигини (г/см^3) қуйидаги тенгламадан топилади:

$$\rho = \frac{g_2 - g_0}{g_1 - g_0} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{XXVII.9})$$

бу ерда g_0 , g_1 ва g_2 — бўш пикнометрнинг, пикнометр билан сувнинг ва текшириляётган суюкликнинг массалари, г; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — термостат ҳароратидаги сувнинг зичлиги (XXII илова), г/см^3 .

Зичлик 3 марта аниқланади ёки бир вақтнинг ўзида бир неча пикнометрларда ўлчашлар олиб борилади ва вергулдан кейинги учинчи белгигача аниқликда ўрта арифметик қиймат олинади.

Турли рефрактометрлар ёрдамида суюклик билан шиша орасидаги чегаравий бурчакни ўлчаш орқали синдириш кўрсаткичи аниқланади.

Маълумки, ёруғлик тезлиги муҳитнинг зичлигига боғлиқ.

Муҳит қанчалик зич бўлса, унда ёруғликнинг тарқалиш тезлиги шунчалик кичик бўлади. Турли зичликдаги муҳитларнинг чегара сиртига нур тушганда ёруғликнинг тезлиги ўзгаради. Иккита A ва B муҳитларнинг чегара сиртига нур тушаётган бўлсин (XXVII.2-расм), бунда A муҳит (масалан, шиша) B муҳитдан (суюқлик) оптик жиҳатидан зичроқ. Унда:

$$\sin \alpha / \sin \beta = v_A / v_B = n_A / n_B.$$

Бу ерда α — тушиш бурчаги; β — синиш бурчаги; v_A, v_B — A ва B муҳитлардаги ёруғлик тезлиги; n_A, n_B — A ва B муҳитларнинг ҳавога нисбатан синдириш кўрсаткичлари:

$v_A < v_B$ бўлгани учун, $\alpha < \beta$, α бурчак етарли даражада катталаштирилганида, β бурчак 90° га тенг бўлиб қолиши мумкин ва у ҳолда ёруғлик нури муҳитларнинг чегара сирти бўйича сирпана бошлайди. α бурчакни янада катталаштирилганда нур B муҳитдан қайтади. Бу ҳодиса *тўлиқ ички қайтиш* дейилади, у содир бўладиган тушиш бурчаги эса, чегаравий тушиш бурчаги деб аталади. Агар бурчак $\beta = 90^\circ$ ва $\sin \beta = 1$ бўлса, суюқликнинг синдириш кўрсаткичи:

$$n_B = n_A \sin \beta / \sin \alpha_{\text{чегр.}} = n_A \sin 90^\circ / \sin \alpha_{\text{чегр.}} = n_A / \sin \alpha_{\text{чегр.}}$$

Синдириш кўрсаткичларни аниқлаш учун кўпинча Аббе ёки Пульфрих рефрактометрлари ишлатилади. Аббе рефрактометрининг тузилиши XXVII.3, а-расмда схематик равишда кўрсатилган. Рефрактометрнинг асосий қисмлари ABC ва DEF тўғри бурчакли иккита призмалардан ва чегаравий тушиш бурчагини аниқлайдиган 1-кўриш найдан иборатдир. Кўриш найига 2-компенсатор жойлаштирилган бўлиб, у спектр ҳосил бўлишининг олдини олади. Призмалар шундай тузилганки, уларнинг орасида очиқ жой бўлиб, унга 3-текширилаётган суюқлик солинади.

Рефрактометрдаги нурларнинг йўлини N нур мисолида кузатиш мумкин. N нур O кўзгудан қайтиб, ABC призмадан, текширилаётган суюқликнинг юпка қаватидан — DEF призмадан ўтади ва кўриш найига боради. Призмалар орасидаги суюқлик қавати юпка параллел, иккала призманинг синдириш кўрсаткичи эса бир хил бўлгани учун, N нурнинг ABC призманинг сиртига тушиш бурчаги (α) нурнинг DEF призмадан чиқиш бурчагига (β''') тенгдир. Бошқача айтганда, N нур призмалардан ва текширилаётган моддадан ўтиб, ўзининг йўналишини ўзгартирмайди.

α тушиш бурчаги кичрайиши билан текширилаётган модданинг сиртига тушаётган α' бурчаги ортади. Агар α' бурчак чегаравий тушиш бурчагига тенг бўлиб қолса, унда нур кўриш найига бориб тушмайди.

N нурнинг суюқликнинг юпка параллел қаватида тушиш бурчаги чегаравий қийматга жуда яқин дейлик. У ҳолда ABC призманинг киррасига N нурнинг тушиш бурчагига нисбатан кичик бурчак остида тушаётган нурлар тўлиқ ички қайтади ва кўриш найига тушмайди. Бундан ташқари «яхши бурчакларда»

тушувчи нурлар ҳам, агар улар N нурда чапда бўлса, кўриш найи-га тушмайди, чунки призма кораланган металл 4-қобикга эга бўлиб, унинг сиртини чегаралайди. Шу сабабларга кўра юқоридаги призма сиртининг чап қисми ёритилмайди ва кўриш найида биз 5 — ёруғлик соясининг чегарасини кўрамиз. Призма кўриш найи-га нисбатан айланганда ёруғлик соясининг чегараси силжийди. Агар у кўриш найи окулярининг крест шаклидаги чизиклари билан бирлашса, призмалар билан боғланган кўрсаткич шиша — суюқлик чегарасидаги чегаравий бурчакни ёки бевосита текшириладиган суюқликнинг синдириш кўрсаткичини кўрсатади.

Синдириш кўрсаткичини ўлчаш учун электр лампочасидан ёки кундузги ёруғликдан фойдаланилади. Бу ҳолда ёруғлик дисперсияси содир бўлади ва ёруғлик соясининг чегарасида рангли спектрал йўғон чизиклар кузатилади, булар эса аниқ ўлчашга ҳалакит беради. Бу ҳодисани йўқотиш учун найининг пастки қисмида иккита призмадан иборат компенсатор ўрнатилади (XXVII.3, б-расм). Призмаларнинг бири (чапдагиси) силжимамайди, иккинчиси силжидиган призмадан чиқаётган нур йўналишининг атрофида айлана олади. Айланаётганда дисперсия нолдан (XXVII.3, б, I расм) ҳар бир призмаларнинг иккиламчи дисперсиясигача (XXVII.3, б, II расм) ўзгаради. Демак, призмаларнинг қандайдир ҳолатида кўриш найида ёруғлик соясининг кескин чегараси пайдо бўлади, бунда Аббе рефрактометри шундай созланганки, текшириладиган суюқликнинг натрий сарик чизиги учун синдириш кўрсаткичини беради.

Ўлчашларда шакарнинг сувли эритмаларининг концентрацияларини аниқлашга мўлжалланган рефрактометр (сахариметр) дан фойдаланиш мумкин. Бу рефрактометр ўлчаш призмаларининг силжимаслиги билан, ёруғлик соясининг чегараси эса, кўзга ёрдамида синдириш кўрсаткичининг шкаласига ўтказилиб юборилиши ва унда ҳаракатланиши билан фарқланади. Ўлчашда кўрсаткич (крест ёки бут) билан ёруғлик соясининг чегарасини бирлаштирилади ва синдириш кўрсаткичи ҳисоблаб олинади. Рефрактометр шкаласидаги синдириш кўрсаткичларининг ёнида шакарнинг масса фойзалари кўрсатилган бўлади.

Пульфрих рефрактометрида текшириладиган суюқлик рефрактометр призмасига ёпиштирилган қоветага жойлаштирилади. Аббе рефрактометрида суюқликнинг бир неча томчиси иккита призма ораллигига киритилади. Бунинг учун юқоридаги призмани кўтариб, бир неча марта иккала призманинг сиртини текшириладиган суюқликка шимдирилган пахта ва ниҳоят қуруқ пахта ёрдамида эҳтиётлик билан артилади. Сўнгра юқоридаги призма туширилади ва призмалар орасидаги ёнлама тешик орқали пипетка ёрдамида текшириладиган суюқликдан бир неча томчи киритилади. Кейин призмани айлантириб ёруғлик соясининг чегарасини окулярнинг крест шаклидаги ипларига келтирилади ва компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги тўртинчи хонагача аниқликда олинади. Уч марта

ўлчашлар ўтказиб, уларнинг ўртачасини олиш зарур. Топилган синдириш кўрсаткичлари ва зичлик бўйича суюқ модданинг солиштирма (моляр) рефракцияси ҳисобланади $[(n^2-1)/(n^2+2)]$ кийматларни XXIII иловадан қаранг].

Эритма ва ундаги компонентларнинг солиштирма рефракциялари бўйича эритманинг таркибини аниқлаш

Тоза моддаларнинг ва эритманинг солиштирма рефракцияларини r_1 , r_2 ва $r_{1,2}$ лар орқали белгилаб,

$$r_{1,2} = \omega r_1 + (1 - \omega) r_2 \quad (\text{XXVII.10})$$

тенгламани ёзиш мумкин, бу ерда ω — биринчи модданинг масса қисми.

Эритманинг солиштирма рефракцияси (XXVII.8) тенгламадан аниқланади. Аралашма компонентларининг солиштирма рефракцияларини атомлар ва боғлар рефракцияларининг инкрементлари ёрдамида ҳисоблаш мумкин (XXI илова).

Эритманинг таркиби (XXVII.10) тенглама бўйича ҳисобланади.

Органик модданинг тахминий структура формуласини аниқлаш

Органик суюқликнинг солиштирма рефракциясини юқорида ёзилганидек аниқлагандан кейин, модданинг моляр массаси ва унинг масса процентларида ифодаланган элементар таркиби бўйича модданинг эмпирик формуласини топиш лозим ва тахмин қилинган структураларни тасвирлаш керак. Сўнгра моляр рефракциянинг ҳисобланган қийматларини тажрибада топилган катталиқ билан солиштириш асосида, текширилаётган суюқликнинг энг кўп эҳтимолликка эга бўлган структура формуласи танлаб олинади.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Рефракцияни топишдаги хатоликни I бобдан қаранг. Эритмаларнинг концентрациясини аниқлаш хатоси қуйидагига тенг бўлади:

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = \frac{\Delta r_{1,2} + \Delta r_2}{r_{1,2} - r_2} + \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{r_1 - r_2};$$

бу ерда $\Delta r_{1,2}$, Δr_1 , Δr_2 — эритманинг ва тоза моддаларнинг солиштирма рефракцияларини ўлчашдаги абсолют хатолар.

$r_{1,2}$ ва r_2 қийматлар бир-бирига яқин бўлганда, бу хатонинг кескин ортиши формуладан келиб чиқади: эритманинг концентрацияси камайиши билан ўлчашнинг хатоси жуда ортиб кетади.

Топшириклар

1. Аралашма компонентларининг солиштирма рефракциялари бўйича аралашманинг солиштирма рефракциясини ва унинг таркибини аниқланг.

2. Эритмадаги электролитнинг солиштирма рефракциясини аниқланг.

3. Органик суюкликнинг моляр рефракциясини аниқланг ва топилган катталикини ҳисобланган катталик билан солиштиринг.

4. Органик суюкликнинг тузилишини аниқланг.

Ҳисобот намунаси

Таъриба ҳарорати °C

Сувнинг °C даги зичлиги г/см³

Зичликни аниқлаш:

курук пикнометрнинг массаси g_0 , г

пикнометрнинг сув билан биргаликда оғирлиги g_1 , г: 1

2

3

Ўртачаси

пикнометрнинг эритма билан биргаликдаги оғирлиги g_2 , г: 1

2

3

Ўртачаси

Зичлик ρ , г/м³

Синдириш кўрсаткичи n ни аниқлаш: 1

2

3

Ўртачаси

Солиштира рефракция r , см³/г

Аралашма компонентларининг солиштира рефракцияларини ҳисоблаш

Аралашманинг таркиби

Хатони баҳолаш

XXVII. 4. МАШҚЛАР

1. 30 % бензол ва 70 % нитробензолдан иборат аралашманинг солиштира рефракциясини ҳисобланг ($t=20^\circ\text{C}$);

$\rho_{\text{C}_6\text{H}_6}=0,8790$ ва $\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2}=1,2033$ г/см³; $n_{\text{C}_6\text{H}_6}=1,5011$ ва $n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2}=1,5524$).

Ж а в о б: 0,287 см³/г.

2. Агар $n=1,3528$; $\rho=0,7135$ г/см³; $t=20^\circ\text{C}$ бўлса, C_4H_{10} Оэмпирик формулага эга бўлган модданинг мумкин бўлган тузилишини аниқланг.

3. Агар қуйдагилар маълум бўлса, хлороформнинг тетрахлорметан билан аралашмасидаги процент миқдорини топинг: $r_{1,2}=0,175$ см³/г; $\rho_{\text{CHCl}_3}=1,489$ ва $\rho_{\text{CCl}_4}=1,5939$ г/см³; $n_{\text{CHCl}_3}=1,4456$ ва $n_{\text{CCl}_4}=1,4603$; $t=20^\circ\text{C}$

Ж а в о б: 44%

4. Рефракциянинг аддитивлигига асосланиб, n — нитроанилин, дифениламин, нафталин, антрацен, тринитротолуолларнинг солиштира рефракциясини ҳисобланг.

XXVIII боб. ДИПОЛЬ МОМЕНТЛАРИ

XXVIII. 1. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ХУСУСИЙ ДИПОЛЬ МОМЕНТИ

Доимий диполь моменти — кутбли молекуланинг асосий тавсифларидан биридир. Таърифга кўра (XXVII.1- бўлимга қаранг), диполь моменти (ДМ) q заряд билан қарама-қарши зарядлар орасидаги l масофанинг вектор кўпайтмасига $\mu = ql$ тенг. Вектор манфий заряддан мусбатга томон йўналган. Агар молекула k ўп атомлардан таркиб топган бўлса, унда ДМ вектор суммаси $\mu_0 = \sum q_i l_i$ га тенг бўлади. Молекуладаги зарядлар суммаси нолга тенг бўлгани учун, ДМ векторнинг суммасини ҳисоблаётгандаги координаталар бошини танлашдан боғлиқ эмас.

Физикада ДМ ни Дебай ($1\text{Д} = 10^{-18}$ СГСЭ·см бирлиги) бирликларида ифодалаш қабул қилинган. Кўпгина мавжуд маълумотномаларда шу бирликлардан фойдаланилади. СИ бирликларида ДМ Кл·м орқали ифодаланади; шунга мос равишда: $1\text{Д} = (10^{-18} \text{ СГСЭ бирлиги}) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}) \cdot (10^{-2} \text{ м/см}) / (4,8 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЭ бирлиги}) = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл·м}$.

Кутбли молекулаларни ўрганиш ҳар бир боғни ўзининг моменти билан тавсифлаш мумкинлигини кўрсатади. Бунга мос равишда мураккаб молекуланинг диполь моменти боғ моментларининг суммаси сифатида топилиши мумкин. Текширилаётган модданинг турли мумкин бўлган тузилишлари учун ҳисоблаб топилган диполь моментларини тажрибада топилган ДМ лари билан солиштириб, мураккаб молекулаларнинг тузилиши ҳақида хулоса қилиш мумкин. Масалан, CO_2 молекуласининг чизикли эканлиги, шу модданинг ДМ нолга тенглиги билан тасдиқланади. Аксинча, сув ДМ нинг нолдан фарқланиши ($\mu_0 = 1,84 \text{ Д}$), H_2O молекуласининг тузилиши чизикли эмаслигидан далолат беради: ушбу молекуланинг тажрибада топилган ДМ ни ОН боғининг моменти билан солиштириш асосида топилган О—Н боғлари орасидаги бурчак $104,5^\circ$ ни ташкил қилади ва у бошқа усуллар ёрдамида олинган қиймат билан мос келади.

Мураккаб органик молекулаларнинг диполь моментларини вектор схемаси бўйича ҳисоблаганда алоҳида боғларнинг моментларидан эмас, балки гуруҳий моментлардан фойдаланиш афзалдир, улар фенил (C_6H_5) ёки метил (CH_3) радикали билан боғланган у ёки бу атомлар группасини (ўрин олувчи) X тутган молекула ДМ нинг қийматини ва векторининг йўналишини тавсифлайди. Агар $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (ёки CH_3X) молекуласи диполининг мусбат кутби X гурппада (электрон — донор ўрин олувчилар — CH_3 , CH_3O , NH_2 ва бошқалар) бўлса, группавий диполь моментига «мусбат» белги берилади. Аксинча, манфий заряднинг марказлари бўлмиш группалар группа моментларининг манфий қийматлари билан тавсифланади (электронакцептор ўрин олувчилар — Cl , Br , NO_2 ва бошқалар).

Иккита X_1 ва X_2 группалар тутган молекулаларнинг ДМ лари қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$\mu_0 = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\varphi)^{1/2} \quad (\text{XXVIII.1})$$

Бу ерда μ_1 ва μ_2 — ўрин олувчиларнинг группавий моментлари; θ — ўрин олувчи группавий моментининг вектори ва ўрин олувчининг қўшни углерод атоми билан ҳосил қилган боғининг йўналиши орасидаги бурчак; φ — $C-X_1$ ва $C-X_2$ ўрин олувчилар боғларининг йўналишлари орасидаги бурчак.

Молекуланинг асосий кисмига нисбатан ўзининг боғи симметрик бўлган группалар учун $\theta=0$. Бензол ҳосилалари каторида φ бурчакнинг қиймати ўрин олувчиларнинг ўзаро жойлашиши билан белгиланади (60° , 120° ва 180° орто-, мета-, ва пара-ҳолатлар учун), алифатик каторда эса, бу бурчакнинг қиймати углерод атомининг гибридланиш турига боғлиқ бўлади (масалан, метаннинг ҳосилалари учун бу бурчак $109,5^\circ$ га, яъни тетраэдрик молекулалардаги боғлар орасидаги бурчакнинг қийматига якин).

Айрим ўрин олувчилар группавий моментларининг қийматлари ва уларга мос келувчи θ бурчаклар XXIV иловада келтирилган.

Вектор схемаси бўйича диполь моментларини ҳисоблашга мисоллар:

1. m — Анизидин:

$$\mu_1=1,53 \text{ Д}; \quad \theta_1=48,5^\circ;$$

$$\mu_2=1,28 \text{ Д}; \quad \theta_2=72^\circ.$$

$$\varphi=120^\circ;$$

$$\mu_0=(1,53^2+1,28^2+2\cdot 1,53\cdot 1,28\cos 48,5^\circ\cos 72^\circ\cos 120^\circ)^{1/2}=1,89 \text{ Д}=6,61\cdot 10^{-21} \text{ Кл}\cdot\text{нм}.$$

2. n — Анизидин:

$$\mu_{\text{NH}_2}=1,53 \text{ Д}; \quad \theta=48,5^\circ;$$

$$\mu_{\text{OCH}_3}=1,28 \text{ Д}; \quad \theta=72^\circ$$

$$\varphi=180^\circ;$$

$$\begin{aligned} \mu_0 &= (1,53^2 + 1,28^2 + 2\cdot 1,53\cdot 1,28\cos 48,5^\circ\cos 72^\circ\cos 180^\circ)^{1/2} = (2,34 + \\ &+ 1,64 - 2\cdot 1,53\cdot 1,28\cdot 0,663\cdot 0,309)^{1/2} = (3,98 - 0,80)^{1/2} = 1,78 \text{ Д} = \\ &= 5,94\cdot 10^{-21} \text{ Кл}\cdot\text{нм}. \end{aligned}$$

Тажрибада аниқланган қиймати — 1,80 Д ($6,00\cdot 10^{-21}$ Кл·нм).

Иккита бир хил симметрик ўрин олувчиларни тутган бензол ҳолида жуда содда ҳисоблаш тенгламалари келиб чиқади:

$$\mu_{\text{орто}} = \sqrt{3} \mu_x; \mu_{\text{мета}} = \mu_x; \mu_{\text{пара}} = 0.$$

Юқорида таъкидланганидек, ДМ ларни вектор схемаси бўйича ҳисоблашни тажрибавий аниқлаш билан биргаликда олиб бориш мураккаб молекулаларнинг тузилишини аниқлаш учун жуда аҳамиятли усулдир.

ДМ бир неча усулларда ўлчаниши мумкин. Ҳозирги вақтда ишлатиладиган усуллардан кўпи модданинг юқори частотага эга бўл-

ган электромагнит майдони билан ўзаро таъсирини ўрганишга асосланган: Штарк, молекуляр дасталар; электрик резонанс; микротўлқин соҳасидаги диэлектрик йўқотишлар, шунингдек, инфрақизил спектроскопия усуллари.

XXVIII. 2. ГАЗСИМОН МОДДАЛАРНИНГ ҲАРОРАТГА БОҒЛИК РАВИШДА ҚУТБЛАНИШИ БЎЙИЧА ДИПОЛЬ МОМЕНТИНИ АНИҚЛАШ (ДЕБАЙНИНГ БИРИНЧИ УСУЛИ)

Дебай тенгламасини (XXVII.4) қуйидаги

$$P = A + B/T \quad (\text{XXVIII.2})$$

кўринишда келтириш мумкин, бу ерда

$$A = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha; \quad B = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_0^2}{3k}.$$

Ординаталар ўқига газсимон модданинг турли ҳароратлардаги тўлиқ қутбланишининг қийматларини, абсциссалар ўқига $1/T$ ни қўйиб, тўғри чизикни оламиз (XXVIII.1-расм), унинг бурчак коэффиценти B га тенг бўлади. T_1 ва T_2 ҳароратлардаги иккита P_1 ва P_2 қийматлар бўйича B ни аналитик равишда ҳисоблаш мумкин:

$$B = \frac{\Delta P}{\Delta(1/T)} = \frac{(P_1 - P_2) T_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (\text{XXVIII.3})$$

Шундай қилиб, модданинг диэлектрик сингдирувчанлигини ва зичлигини бир неча ҳароратларда ўлчаб, B ни аниқлаш ва қуйидаги тенглама бўйича диполь моментини ҳисоблаш мумкин:

$$\mu_0 = \sqrt{9Bk/4\pi N_A} \quad (\text{XXVIII.4})$$

Бу тенгламага доимийларнинг қийматларини қўйиб, $\mu_0 = 0,0128 \sqrt{B} \cdot 10^{-18}$ эл. ст. бирлик $\cdot$ см $= 0,0128 \sqrt{B}$, $D = 4,27 \cdot 10^{-23} \sqrt{B}$, Кл $\cdot$ нм оламиз.

Диполь моментларини аниқлашнинг изоҳланган усулини фақат газларга қўллаш мумкин, чунки Дебай тенгламасини келтириб чиқараётганда электр майдони бўлмаган ҳолда молекулалар хаотик равишда ориентациялашган деб тахминланган.

XXVIII. 3. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМАЛАРДА ДИПОЛЬ МОМЕНТЛАРИНИ АНИКЛАШ (ДЕБАЙНИНГ ИККИНЧИ УСУЛИ)

Эритмаларда мавжуд бўлган молекулалараро ўзаро таъсирлар эритилган модда заррачаларининг жойлашишида қандайдир тартиб пайдо бўлишига олиб келади. Шунинг учун Дебай назариясидаги заррачаларнинг хаотик тақсимланиши ҳақидаги тахминни эритмаларга қўллаб бўлмайди. Аммо бу ҳолда диполь моментларини ўлчаётганда қониқарли натижалар олиш мумкин. Бунинг учун эритилган модда қутбланишининг тажрибавий қийматларини чексиз суюлтирилган эритмага экстраполяция қилинади, чунки бунда текшириляётган модда молекулаларининг бир-бири билан ўзаро таъсири йўқотилади. Бундай аниқлашда эритувчилар сифатида қутбсиз суюқликлар — бензол, гексан, CCl_4 ва бошқалар ишлатилади.

Эритма қутбланишининг аддитивлиги туфайли

$$P = X_1 P_1 + X_2 P_2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_1 X_1 + M_2 X_2}{\rho}, \quad (\text{XXVIII.5})$$

бу ерда P_1 , P_2 — қутбланишлар; X_1 , X_2 — моляр қисмлар; M_1 , M_2 — эритувчининг ва эриган модданинг моляр массалари.

$X_1 = 1 - X_2$ муносабатни қўйиб, эриган модданинг қутбланишини оламиз:

$$P_2 = \frac{P - P_1}{X_2} + P_1 \quad (\text{XXVIII.6})$$

Эритма ва эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлигини ва уларнинг зичликларини ўлчаб, P ва P_1 лар ҳисобланади. Эритилган модданинг киритилиши билан эритувчининг қутбланиши ўзгармайди деб ҳисоблаб (бу ерда қандайдир ноаникликка йўл қўйилади), X_2 га тенг моляр қисмдаги қидириляётган қутбланиш P_2 топилади. Эритилган модда турли моляр қисмларда бўлган эритмалар учун бундай ўлчашлар ва ҳисобларни амалга оширилади. Одатда текшириш учун концентрацияларнинг $0,001 \leq X_2 \leq 0,1$ соҳасидаги 4—6 эритмалари олинади. Олинган тажрибавий натижаларни чексиз суюлтиришга экстраполяция қилинади ва эритилган модданинг қутбли молекулаларининг ўзаро таъсири туфайли келиб чиқадиган хатоликлардан холи бўлган $P_{2\infty}$ қутбланиш топилади.

$P_{2\infty}$ нинг топилган қиймати ёрдамида диполь моменти қуйидагича аниқланади. (XXVIII.2) тенгламадаги биринчи қўшилувчи (A коэффиценти) деформацион қутбланишни ифодалайди, унга электрон $P_{эл}$ ва атом $P_{ат}$ қутбланишлар киради. Атом қутбланиш электрон қутбланишга нисбатан жуда кичик, шунинг учун атом қутбланишни ҳисобга олмасдан қуйидагича ёзиш мумкин:

$$P_{2\infty} = P_{эл} + \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_0^2}{3kT}. \quad (\text{XXVIII.7})$$

Электрон кутбланишни рефракция билан алмаштириб, доимий катталикларнинг қийматларини кўриб, ДМ ни ҳисоблаш учун мўлжалланган тенгламани оламиз (Д ларда):

$$\mu_0 = 0,0128 \cdot \sqrt{(P_{2\infty} - R_D)T} \quad (XXVIII.8)$$

Рефракцияни (R_D) XXVII бобда изоҳлангандек топилади ёки атом рефракцияларининг жадваллари бўйича ҳисобланади. Диполь моментларини бу усулда топиш аниқлиги нисбатан кичик, чунки бунда эритувчининг кутбланиш эффекти ва атом кутбланиш ҳисобга олинмайди.

Эритувчининг кутбланиши билан боғланган $P_{2\infty}$ ни топишдаги хато 10 % гача етиши мумкин ва кўпинча у $P_{2\infty}$ нинг қийматини камайтиришга олиб келади. Шу туфайли $P_{ат}$ катталигини ҳисобга олмаслик аниқланаётган катталикка сезиларли хатолик киритмайди, чунки $P_{ат}$ эритувчининг кутбланиш эффекти киритаётган хатодан кичик ва қарама-қарши ишорага эга.

P_2 ни чексиз суюлтиришга экстраполяция қилиш сезиларли хатолик киритади, чунки бу катталикнинг эритилган модданинг моляр қисмига боғлиқлиги чизикли эмасдир. Шу туфайли ҳозирги вақтда диэлектрик сингдирувчанлик айрим функцияларини ва зичликни чексиз суюлтиришга чизикли экстраполяция қилишга асосланган усуллар кенг тарқалди.

Бу турдаги энг яхши усул Гедестранд усули бўлиб, унинг асосида жуда суюлтирилган эритмаларнинг диэлектрик сингдирувчанлик катталиги ва зичлигининг эритилган модданинг моляр қисмига чизикли боғлиқлиги ҳақидаги тахмин ётади:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + aX_2; \quad \rho = \rho_1 + bX_2, \quad (XXVIII.9)$$

бу ерда a ва b — тегишли тўғриларнинг бурчак коэффициентлари.

(XXVIII.9) муносабатларни, шунингдек, тоза эритувчининг ва эритманинг кутбланиши учун ифодани (XXVIII.5) тенгламага қўйгандан ва олинган ифодани чексиз суюлтиришга аналитик равишда экстраполяция қилгандан кейин Гедестранд тенгламаси келиб чиқади:

$$P_{2\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{M_1}{\rho_1} \frac{3a\varepsilon_1 - \beta(\varepsilon_1 - 1)(\varepsilon_1 + 2)}{(\varepsilon_1 + 2)^2}, \quad (XXVIII.10)$$

бу ерда $\alpha = a/\varepsilon_1$; $\beta = b/\rho_1$.

Гедестранд тенгламаси иккита эритма учун олинган ε ва ρ қийматлар асосида ДМ ни ҳисоблаш учун зарур бўлган $P_{2\infty}$ кутбланишни аниқлашга имкон беради. Бунда ДМ ларни топиш аниқлиги ортади ва қатор эритмаларни тайёрлаш ҳамда текшириш каби кўп меҳнат талаб қилувчи ишлар қилинмайди.

**График равишда чексиз суюлтиришга экстраполяциялашдан
фойдаланиб, Дебайнинг иккинчи усули бўйича диполь
моментини аниқлаш**

Текширилаётган модданинг бензолдаги ёки бошқа кутбсиз эритувчидаги (гексан, CCl_4 ва бошқалар) эритмалари тайёрланади. Бунинг учун пипетка ёрдамида олдиндан тортилган копкакли колбага эритувчининг керакли ҳажми қуйилади, колба тортилади, эриган модданинг керакли миқдори қўшилади ва яна тортилади.

Текширилаётган модданинг катор эритмаларини X_2 нинг концентрациялари 0,001—0,100 чегараларида ётадиган мўлжал билан тайёрланади.

Эритилган модданинг тахминий миқдори

$$g_2 = g_1 M_2 X_2 / M_1 X_1 \quad (\text{XXVIII.11})$$

тенгламадан ҳисобланади, бу ерда g_1 , g_2 — массалар; X_1 , X_2 — моляр қисмлар; M_1 , M_2 — эритувчи ва эриган модданинг моляр массалари.

Одатда $g_1 = 20\text{—}30$ г олинади. Моляр қисмларнинг аниқ қийматлари g_1 ва g_2 тортилган миқдорлар бўйича ҳисобланади.

Эритилган модда қисмларининг келтириб чиқарилган қийматлари унинг берилган қийматларидан 5 % дан кўпга фарк қилиши мумкин эмас.

Сўнгра тайёрланган эритмаларнинг диэлектрик сингдирувчанлиги (361- бет) ва зичлиги (349- бет) аниқланади.

**Нитробензолнинг 20°C даги диполь моментини ҳисоблаш
намунаси**

Бензолнинг моляр қис- ми, X_1	Нитробен- золнинг мо- ляр қисми, X_2	Эритмалар- нинг зичли- ги, ρ , г/см ³	Диэлектрик синг- дирувчан- лик, ϵ	Синдириш кўрсаткичи, n_D	Рефракция, R_D
1,0000	0,0000	0,8740	2,27	—	—
0,9680	0,0320	0,8852	2,98	—	—
0,9290	0,0710	0,9013	3,86	—	—
0,8968	0,1032	0,9141	4,64	—	—
0,0000	1,0000	1,1990	36,9	1,550	32,5

$$\text{I. } P_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} = \frac{2,27 - 1}{2,27 + 2} \cdot \frac{78,11}{0,8740} = 26,6 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\begin{aligned} \text{II. } P' &= \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} = \frac{2,98 - 1}{2,98 + 2} \times \\ &\times \frac{0,968 \cdot 78,11 + 0,032 \cdot 123,1}{0,8852} = 35,7 \text{ см}^3/\text{моль} \end{aligned}$$

$$P'' = \frac{3,86 - 1}{3,86 + 2} \cdot \frac{0,929 \cdot 78,11 + 0,071 \cdot 123,1}{0,9013} = 44,0 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

$$P''' = \frac{4,64 - 1}{4,64 + 2} \cdot \frac{0,897 \cdot 78,11 + 0,103 \cdot 123,1}{0,9141} = 49,6 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

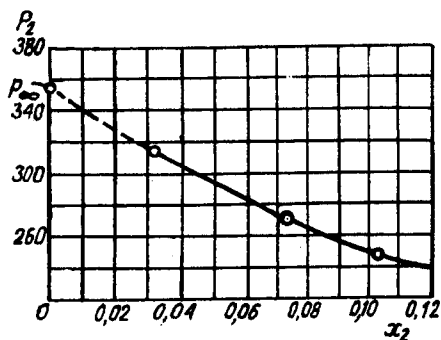
$$\text{III. } P'_2 = \frac{P - P_1}{X_2} + P_1 = \frac{35,7 - 26,6}{0,032} + 26,6 = 311 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P''_2 = \frac{44,0 - 26,6}{0,071} + 26,6 = 272 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P'''_2 = \frac{49,6 - 26,6}{0,103} + 26,6 = 250 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

IV. P_2 ни нитробензолнинг моляр кисмига боғлиқлиги чексиз суюлтиришга экстраполяция қилинади ва $P_{2\infty} = 352 \text{ см}^3/\text{моль}$ топилади (XXVIII. 2- расм).

$$\mu_0 = 0,0128 \sqrt{(352 - 32,5) \cdot 298} = 3,9D = 1,30 \cdot 10^{-20} \text{ Кл} \cdot \text{нм}.$$



XXVIII. 2- расм. 25°C да нитробензол кутбланишининг унинг бензол эритмасидаги моляр кисмига боғлиқлиги.

Модданинг диполь моментини Дебайнинг иккинчи усули бўйича Гедестранд яқинлашишида аниқлаш

Бу ерда ўрганилаётган модданинг кутбсиз эритувчидаги иккита эритмасини текшириш билан каноатланса бўлади.

$X_2 \approx 0,05$ ва $0,01$ бўлган эритмаларни ~ 20 г микдордаги текширилаётган модданинг тортилган микдорини бензолнинг ёки бошқа кутбсиз эритувчининг маълум микдорида эритиш оркали тайёрланади. Ҳисоблар (XXVIII. 11) тенглама бўйича бажарилади.

Шундан сўнг бошланғич (ρ ва ϵ) ва суюлтирилган (ρ' ва ϵ') эритмаларнинг зичлиги ва диэлектрик сингдирувчанлиги ўлчанади.

Сўнггра Гедестранд тенгламасидаги α ва β коэффициентлар ҳисобланади:

$$\alpha = (\epsilon - \epsilon') / \epsilon_1 (X_2 - X'_2); \beta (\rho - \rho') / \rho_1 (X_2 - X'_2) \quad (\text{XXVIII. 12})$$

(XXVIII. 10) тенглама бўйича чегаравий кутбланиш топилади. (XXVIII. 8) тенглама бўйича аддитив схемадан ҳисобланган ёки тажрибада топилган рефракциядан фойдаланиб, диполь моментининг катталиги ҳисобланади.

Диполь моментини ҳисоблаш намунаси. Олдинги мисолда берилган нитробензолнинг μ_0 ни аниқлагандаги қийматлардан фойдаланиб, жуда суюлтирилган эритмалар соҳаси билан чегараланиб:

X_2	ρ_{25°	ϵ_{25°	X_2	ρ_{25°	ϵ_{25°
0,0000	0,8740	2,27	0,0710	0,9013	3,86
0,0320	0,8852	2,98			

$$\alpha = \frac{3,86 - 2,98}{2,27(0,071 - 0,32)} = 9,94; \quad \beta = \frac{0,9013 - 0,8852}{0,874(0,071 - 0,032)} = 0,4723.$$

Гедестранд тенгламасидан:

$$P_{2\infty} = \frac{2,27 - 1}{2,27 + 2} \cdot \frac{123,1}{0,874} + \frac{78,11}{0,874} \cdot \frac{3 \cdot 9,94 \cdot 2,27 - 0,4723 - (2,27 - 1) \cdot (2,27 + 2)}{(2,27 + 2)^2} =$$

$$= 41,89 + \frac{78,11}{0,874} \cdot \frac{65,13}{18,233} = 41,89 + 319,24 = 361,13 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Кейинги ҳисоблар аввалги бўлимдагига ўхшаш бўлади:

$$\mu_0 = 0,0128 \sqrt{(361,13 - 32,5) \cdot 298} = 4,0D = 1,33 \cdot 10^{-20} \text{ Кл} \cdot \text{нм}.$$

Иккала усул ҳам бир-бирига мос келадиган натижаларга олиб келади.

Диэлектрик сингдирувчанликни ўлчаш

Эритмаларнинг диэлектрик сингдирувчанлигини ўлчаш учун ҳаво ёки диэлектрик сингдирувчанлиги маълум бўлган бошқа модда билан ва текширилаётган модда билан тўлдирилган конденсаторнинг сифимини аниқлаш керак. Физика курсидан маълум бўлишича, юпка ёки цилиндрсимон конденсаторнинг сифими

$$C = \epsilon S / 4\pi d \quad (\text{XXVIII. 13})$$

муносабат билан ифодаланади, бу ерда S — конденсатор деворларининг юзаси; d — улар орасидаги масофа; ϵ — конденсатор деворлари орасидаги фазани тўлдирган модданинг диэлектрик сингдирувчанлиги.

Шундай қилиб, конденсаторнинг сифими диэлектрик сингдирувчанликка пропорционалдир:

$$C_A / C_B = \epsilon_A / \epsilon_B, \quad (\text{XXVIII. 14})$$

бу ерда A ва B индекслар иккита солиштирилаётган моддаларни белгилаш учун қўлланган.

Агар солиштирилаётган диэлектрикларнинг бири сифатида

хаво қўлланилса ($\epsilon = 1$), унда (XXVIII. 14) муносабат

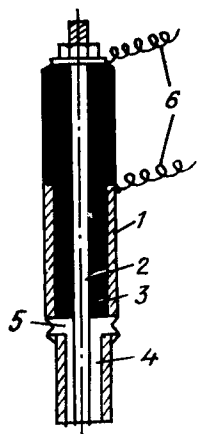
$$\epsilon = C/C_{\text{хаво}} \quad (\text{XXVIII. 15})$$

кўринишини олади.

Ўлчанган сифимга ўтказгич симларнинг қўшимча сифими (C_K) ҳам кирганлиги сабабли, уни диэлектрик сингдирувчанликни ҳисоблашда эътиборга олиш керак:

$$\epsilon = (C - C_K) / (C_{\text{хаво}} - C_K). \quad (\text{XXVIII. 16})$$

Конденсаторнинг сифимини хаво билан ($C_{\text{хаво}}$) ва диэлектрик сингдирувчанлигининг киймати аниқ бўлган стандарт суюқлик билан ўлчаб, (XXVIII. 16) тенглама ёрдамида C_K катталикини топиш мумкин.



XXVIII. 3-расм. Суюқликнинг ичига тушириладиган ўлчов конденсатори:

1 — конденсаторнинг корпуси (ташки электрод); 2 — ички электрод; 3 — изолятор; 4 — текшириладиган суюқлик билан тўлдириладиган фазо; 5 — электродлар орасидаги суюқлик билан сиқиб чиқариладиган хавонинг чиқиши учун мўлжалланган тиркич; 6 — конденсаторни ўлчов асбобиغا улайдиган ўтказгич симлар.

Шундай қилиб, диэлектрик сингдирувчанликни топиш учун, конденсаторнинг сифимини хаво билан ($C_{\text{хаво}}$), стандарт суюқлик билан (C_1) (масалан, 25°C даги диэлектрик сингдирувчанлиги 2,27 бўлган бензол билан) ва, нихоят, текшириладиган суюқлик (эритма) билан (C) ўлчаш керак экан.

(XXVIII. 16) тенгламага биноан:

$$C_D = (C_{\text{хаво}}\epsilon_1 - C_1) / (\epsilon_1 - 1) \quad (\text{XXVIII. 17})$$

$C_{\text{хаво}}$ ва C_1 кийматлар конденсаторнинг тузилишига боғлиқ бўлгани учун, C_K эса уланган ўтказгич симларнинг сифими билан белгилангани сабабли, юқоридаги катталикларнинг ҳаммаси берилган қурилма учун доимийдир.

Суюқликларнинг диэлектрик сингдирувчанлигини ўлчашни суюқликнинг ичига тушириладиган конденсатор (XXVIII. 3-расм) ёрдамида олиб бориш қулай. Конденсатор текшириладиган суюқликнинг ичига туширилганда, суюқлик электродлар орасидаги фазони тўлдириб, юқори қисмдаги тешикчалар орқали хавони сиқиб чиқаради. Конденсаторнинг бундай тузилганлиги электродлар орасидаги суюқлик ҳажмининг доимийлигини таъминлайди. Тўғри натижалар олишнинг зарур шarti конденсаторни текшириладиган суюқликка етарли даражадаги чуқурликда чўктиришдир: суюқликнинг сатҳи хаво чиқиб кетадиган тешикларнинг сатҳидан камида 3—5 мм га юқори бўлиши керак. Бу шарт бажарилганда, ўлчаш учун идишга солинган суюқликнинг сатҳи ўлчанаётган катталика таъсир қилмайди. Ўлчов конденсатори бурилувчан столчали штативда маҳкамланиб, столча текшириладиган суюқлик солинган идишни жойлаштиришга хизмат қилади.

Конденсаторни тоза эритувчи солинган идишга тушириб, олдиндан ювиб юборилади. Сўнгра идишни пастга тушириб, электродлар орасидаги фазони тўлдирган эритувчининг оқиб кетишига имкон берилади. Шундан кейин конденсаторни яна эритувчига туширилади. Бу амаллар 2—3 марта қайтарилади. Ювиб юборилгандан сўнг, конденсаторни филтёр коғоз билан артилади ва электродлар орасидаги фазода бўлган суюқлик тўлик йўқотилади.

Кейин конденсаторни етарли даражадаги чуқурликда текширилайётган суюқликнинг ичига туширилади, конденсаторнинг сифими ўлчанади.

Навбатдаги текширилайётган эритмага ўтаётган конденсаторни тоза эритувчи билан яхшилаб ювиб юборилади. Бирор модданинг иккита ёки ундан кўпроқ эритмалари текширилайётганда ўлчашларни энг суюлтирилган эритмадан бошлаш мақсадга мувофиқдир, чунки бунда конденсаторни ювиб юборишнинг сифати олинаётган натижаларга камроқ таъсир қилади.

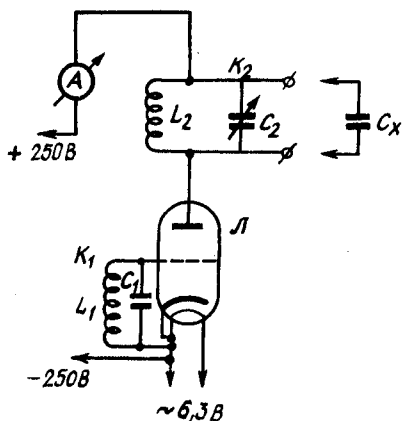
Сифимни ўлчаш

Диэлектрик сингдирувчанликни ўлчаш учун $0,01—100$ пФ оралиғида сифимни ўлчашга мўлжалланган, 1 кГц — 5 МГц частоталар соҳасида ишлайдиган ва $0,5\%$ дан кам бўлмаган ўлчаш аниқлигини таъминлайдиган ҳар қандай асбоб ярайд.

Диэлектрик сингдирувчанликни ўлчаш учун мўлжалланган махсус асбоб — диэлькометр эталон ва ўлчаш контурларининг резонансига асосланган (резонанс усули) (XXVIII. 4- расм).

XXVIII. 4- расм. Тебранувчан контурларнинг резонанси принципи бўйича ишлайдиган диэлькометрнинг схемаси:

K_1 — сеткали занжир; K_2 — анодли занжир; L_1 ва L_2 — индуктивликлар; C_1 — конденсатор; C_2 — ўзгарувчан конденсатор; C — аниқланаётган сифим; A — миллиамперметр.



Иккита тебранувчи контурлар уч электродли лампанинг сеткали K_1 ва анодли K_2 занжирларига киритилган. Бунда сеткали контурнинг параметрлари (индуктивлик L_1 ва сифим C_1) доимий бўлиб, анод контурининг C_2 сифими сифатида ўзгарувчан сифимли конденсатор киритилган. Агар ўзгарувчан конденсаторнинг созлаш қўлчасини айлантирилса, схемада сўнмайдиган электр тебранишлари ҳосил бўладиган ҳолатга эришиш мумкин ва триоднинг анод занжирига киритилган миллиамперметр A макси-

мал ўзгарувчан токни кўрсатади. Бу ҳолда тебранувчи контурлар резонансда бўлади.

Контурларни созлагандан сўнг, анод контурига параллел равишда, сиғимини ўлчаш керак бўлган (C_x) конденсатор уланади. Резонанс шароити бузилади ва миллиамперметр ўзгарувчан ток йўқлигини кўрсатади. Ўзгарувчан конденсаторнинг созлаш қўлчасини айлантириб, яна резонанс ҳолати тикланади. Унда, ўзгарувчан конденсаторнинг C_x уланмасдан аввалги ва ундан кейинги сиғимини билган ҳолда, уларнинг фарқи бўйича текшириладиган конденсаторнинг сиғими топилади. Одатда бу мақсадда ўзгарувчи конденсатор махсус созланади ва конденсатор сиғимининг созлаш қўлчасининг бурилишига боғлиқлиги эгриси тузилади. Ушбу график бўйича ўлчанаётган сиғим топилади. Бундай асбобда резонанснинг индикатори сифатида оптик созлаш индикатори ишлатилиши мумкин (масалан, 6Е5С лампаси). Индикаторнинг ёришаётган экрандаги соя қисмининг энг кичик кенглиги тебранувчи контурдаги максимал токка жавоб беради (резонанс).

Ўлчаш хатосини баҳолаш

Ўлчашнинг нисбий хатоси

$$\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0} = \frac{\Delta P_{2\infty}}{2(P_{2\infty} - R_D)} + \frac{\Delta R_D}{2(P_{2\infty} - R_D)} + \frac{\Delta T}{2T}$$

тенгламадан аниқланади, бу ерда $\Delta P_{2\infty}$, ΔR_D , ΔT — эритилган модданинг қутбланишини, рефракцияни ва ҳароратни аниқлашдаги мутлақ хатодир.

Нисбатан катта диполь моментиغا эга бўлган моддалар учун $R_D < P_{2\infty}$. Бундан ташқари R_D ни аниқлашдаги нисбий хато тўлиқ хатонинг кичик қисмини ҳосил қилади, $\sim 0,2\%$. Шунинг учун келтирилган тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0} = \frac{\Delta P_{2\infty}}{2P_{2\infty}} + \frac{\Delta T}{2T}$$

$P_{2\infty}$ катталиқ P_2 ни чексиз суюлтирилган эритмаларга экстраполяция қилиш йўли билан аниқланади. Одатда ρ , ϵ , X_2 ларни аниқлашдаги хато $0,5\%$ дан ошмайди, бу эса P_2 катталиқни 2% атрофидаги аниқлик билан топишга имкон беради. Аммо $P_{2\infty}$ ни худди шундай аниқлик билан топиш учун жуда суюлтирилган эритма билан ($X_2 \approx 0,001$) ишлаш керак. Бу ҳолда P_2 ни топишдаги хато иккита жуда суюлтирилган эритмалар учун олинган ушбу катталиқларнинг фарқидан катта бўлиши мумкин. Шундай қилиб, нисбий хато $\Delta P_{2\infty}/P_{2\infty}$, шунингдек $\Delta\mu_0/\mu_0$ ҳам (агар $\Delta T/2T \approx 0,005$ деб қабул қилинса), тахминан $3-10\%$ атрофида тебраниб туради.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати, °C

Ўтказилаётган ўлчашлар		Эритмалар			
		1	2	3	4
I.	Эритмаларни тайёрлаш: бўш колбанинг массаси, г колбанинг эритувчи билан массаси, г эритувчининг тортилган миқдори g_1, г колбанинг эритма билан массаси, г эритилган модданинг тортилган миқдори g_2, г эритилган модданинг моляр қисми X_2				
II.	Зичликни аниқлаш: қуруқ пикнометрнинг массаси g_0, г пикнометрнинг сув билан массаси g_1, 1. 2. 3. Ўртачаси: . . . °C даги сув зичлиги, г/см³ Пикнометрнинг эритма билан массаси g_2, г: 1. 2. 3. Ўртачаси: Зичлик ρ, г/см³				
III.	Диэлектрик сингдирувчанликни аниқлаш: асбобнинг кўрсатиши: пФ: ҳаво билан: 1. 2. 3. Ўртачаси: бензол билан: 1. 2. 3. Ўртачаси: эритма билан: 1. 2. 3. Ўртачаси: Диэлектрик сингдирувчанлик ϵ				
IV.	Қутбланишни ҳисоблаш, см³/моль:				

Ўтказилаётган ўлчашлар		Эритмалар			
		1	2	3	4
	эритувчининг P_1				
	эритманинг P				
	эритилган модданинг P_2				
V.	Чегаравий қутбланишни $P_{2\infty}$ аниқлаш:				

$P_{2\infty} - x_2 \approx 0$ бўлганда $P_2 = f(x_2)$ графигидан (360-бет);

$P_{2\infty} - \alpha$ ва β коэффициентларини аввалдан аниқлаб, Гедестранд тенгламасидан (360-бет).

VI. Моляр рефракцияни ҳисоблаш (аддитив схема бўйича ёки суюқ моддалар учун зичлик ва синдириш кўрсаткичининг адабиётларда берилган қийматлари бўйича).

VII. Диполь моментини D ҳисоблаш.

VIII. Хатоликни баҳолаш.

XXVIII. 5. МАШҚЛАР

1. Агар 20°C да $P = 81,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, 40°C да эса $P = 77,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ бўлса, хлорбензолнинг буғ ҳолатидаги диполь моментини ҳисобланг:

Ж а в о б: $1,67D$ ($5,57 \cdot 10^{-21} \text{ Кл} \cdot \text{нм}$)

2. Қуйидаги тажрибавий натижалар асосида o — динитробензолнинг диполь моментини ҳисобланг ($t = 25^\circ\text{C}$):

Бензолнинг моляр қисми, X_1	o — динитробензолнинг моляр қисми, X_2	Зичлик, ρ , г/см ³	Диэлектрик синдирувчанлик, ϵ
1,00	0,00	0,8740	2,27
0,9963	0,0037	0,8761	2,48
0,9888	0,0112	0,8821	2,86
0,9829	0,0171	0,8866	3,18
0,9782	0,0128	0,8902	3,39

Ж а в о б: $\mu_0 = 6,00D$ ($2,00 \cdot 10^{-20} \text{ Кл} \cdot \text{нм}$)

3. m — дихлорбензолнинг бензолдаги эритмаларини текшириш натижасида қуйидагилар олинган ($t = 25^\circ\text{C}$):

X_2	ρ , г/см ³	ϵ	X_2	ρ , г/см ³	ϵ
0,0000	0,8470	2,27	0,0400	0,9004	2,42
0,0100	0,8848	2,32			

m — дихлорбензолнинг диполь моментини ҳисобланг ва μ_0 нинг топилган қийматини вектор схемаси бўйича олинган қиймати билан солиштиринг.

Ж а в о б: $\mu_0 = 1,51 D$ ($5,04 \cdot 10^{-21} \text{ Кл} \cdot \text{нм}$).

4. Группавий моментлардан фойдаланиб (XXIV даги хулосага қаранг), хлорнитробензол изомерларининг диполь моментларини вектор схемаси бўйича ҳисобланг.

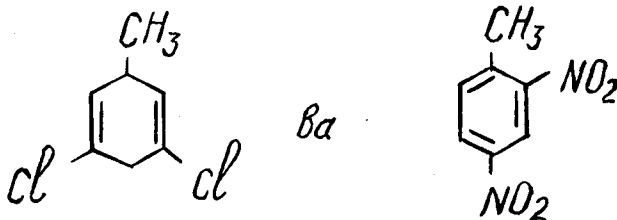
Ж а в о б: *орто* — $4,94 D$ ($1,65 \cdot 10^{-20} \text{ Кл} \cdot \text{нм}$);

мета — $3,47 \text{ Д} (1,16 \cdot 10^{-20} \text{ Кл.нм})$; пара — $2,43 \text{ Д} (8,11 \cdot 10^{-21} \text{ Кл.нм})$.

5. C—Cl ва C—C боғлар орасидаги бурчакни $109,5^\circ$ деб қабул қилиб, вектор схемаси бўйича хлорсирка кислотасининг ClCH_2COOH диполь моментини ҳисобланг.

Ж а в о б: $2,55 \text{ Д} (8,51 \cdot 10^{-21} \text{ Кл.нм})$.

6. Группавий моментлардан фойдаланиб (XXIV иловага қаранг), қуйидаги молекулаларнинг диполь моментларини ҳисобланг:



Ж а в о б: $1,95$ ва $4,16 \text{ Д} (6,50 \cdot 10^{-21} \text{ ва } 1,39 \cdot 10^{-20} \text{ Кл.нм})$.

XXIX боб. АТОМЛАР ВА ИККИ АТОМЛИ МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ СПЕКТРЛАРИ ВА ДИССОЦИЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИНИ АНИҚЛАШ

XXIX. 1. АТОМЛАР ВА МОЛЕКУЛАЛАР ТОМОНИДАН ЭНЕРГИЯНИНГ ЮТИЛИШИ ҲАМДА ЧИҚАРИЛИШИ

Боғнинг узилиши энергияси молекула тузилишининг асосий микдорий тавсифларидан биридир. Икки атомли молекулаларда боғларнинг энергиялари диссоциланиш энергияларига (аникроғи, ΔU ёки ΔH иссиқликларга) айнийдир. Боғлар энергияларининг қийматлари бўйича молекулаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини ва реакцияларнинг иссиқликларини етарли аниқликда ҳисоблаш мумкин. Диссоциланиш энергияларини термохимёвий ўлчашлар бўйича Гесс қонунидан ёки бевосита спектроскопик ўлчашлардан топилади.

Эмиссион (нурланиш) ва абсорбцион (ютилиш) спектрлар фарқланади. Атомларни вольт ёйида термик равишда ёки юқори вольтли учқунда ғалаёнлаштириш натижасида эмиссион спектрлар пайдо бўлади. Кўзга кўринувчи соҳада бу спектрлар қора фондаги рангли чизиқлардан иборат бўлади. Оқ нури (қиздирилган қаттиқ жисмдан чиқаётган) текширилаётган моддадан ўтказиш орқали абсорбцион спектрлар олинади. Кўзга кўринувчи соҳада спектр қорамтир чизиқлардан ёки ёруғ фондаги кенг чизиқлардан иборат бўлади.

Спектрларнинг иккала кўринишлари орасидаги мослик Кирхгоф қонуни билан белгиланади: эмиссион спектрдаги ёруғ

чизиклар абсорбцион спектрдаги қорамтир чизиклар билан устма-уст жойлашади. Атомларнинг электрон тузилишини ўрганиш учун одатда эмиссион спектрлардан, молекулаларнинг хоссаларини ўрганишда эса, абсорбцион спектрлардан фойдаланилади. Молекулаларни ўрганишда эмиссион усул ярамайди, чунки юкори хароратларда улар парчаланиши мумкин.

Спектроскопик усуллар энергиянинг нурланиши ёки ютилишининг умумий қонунига асосланган:

$$h\nu = \epsilon'' - \epsilon' = +\Delta\epsilon \text{ ёки } N_A h\nu = E'' - E' = \pm \Delta E, \quad (\text{XXIX. 1})$$

бу ерда битта штрих билан энергиянинг пастроқ, иккита билан эса — юкориок поғонаси белгиланади.

Мусбат белги битта фотоннинг ($\Delta\epsilon$) ёки 1 моль фотонларнинг (ΔE) нурланишига тегишли. Спектроскопияда (XXIX. 1) ифода қуйидагича ёзилади:

$$\Delta\epsilon = hc/\lambda; \Delta E = N_A hc/\lambda; \Delta E = N_A h c \tilde{\nu},$$

бу ерда $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ — тўлқин сони, у узунлик бирлигида қанча тўлқин узунликлари жойлашишини кўрсатади.

1 моль фотонларнинг нурланиш энергияси:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot \tilde{\nu} = 0,11967 \text{ вЖ/моль} = \\ &= 1,1967 \cdot 10^{-4} \cdot \tilde{\nu} \text{ кЖ/моль} \end{aligned} \quad (\text{XXIX. 2})$$

Қискалик учун энергия $\tilde{\nu} \text{ м}^{-1}$ га тенг деб айтилади ва ёзилади (мавжуд спектрал жадвалларда ёруғликнинг тезлиги см/с ларда ва тўлқин сони см^{-1} ларда ифодаланади).

Турли кўринишдаги нурланишларнинг таъсири фотонларнинг энергиясига (уларнинг тўлқин сонига) боғлиқ (XXIX, 1- жадвал).

XXIX. 1- жадвал. Турли соҳаларда ютилайётган электромагнит нурланишларнинг молекуладаги ўтишларни ғалаёнлаштириши

Ютилиш соҳаси	Ютилиш энергияси, м^{-1}	Ўтишлар
Микротўлқинли	$3,33-1,66 \cdot 10^3$	Айланувчи
Инфракизил (ИК)		
узоқ	$1,66 \cdot 10^3-3,33 \cdot 10^4$	Тебранувчи-айланувчи
яқин	$3,33 \cdot 10^4-1,25 \cdot 10^6$	
Кўзга кўринувчи	$1,25 \cdot 10^6-2,5 \cdot 10^6$	Тебранувчи-айланувчи ўтишлар билан биргаликда кузатиладиган оптик электронларнинг ўтишлари
Ультрабинафша (УБ)	$2,5 \cdot 10^6-6,66 \cdot 10^6$	
УБ-буғлиқда		Молекуланинг диссоциланиши билан кузатиладиган ички электронларнинг ўтиши
Рентген	$6,66 \cdot 10^6-2 \cdot 10^8$	

Молекуланинг спектрлари XXIX. 1-жадвалда айтиб ўтилган энергия кўринишларининг ютилишини тавсифлайди. Уларнинг сумма (йигинди)си $\Delta E = \Delta E_{\text{айл}} + \Delta E_{\text{теб}} + \Delta E_{\text{эл}}$ ифода билан кўрсатилади. Тенгламанинг ўнг тарафидаги ҳар бир аъзо алоҳида ҳисоблаб топилиши мумкин.

Электромагнит нурланиш квантларининг ютилиши танлаб олиш қоида сига биноан содир бўлади (бу ҳақда кейинроқ сўз юритилади). Бу энергияларга тегишли спектрал чизиклар (кенг чизиклар ҳам) спектрнинг турли соҳаларида пайдо бўлади.

XXIX. 2. АТОМ СПЕКТРЛАР

Водород атомининг ва водородсимон атомларнинг спектрлари энг содда спектрлар ҳисобланади. $+ze$ зарядли ядродан (z — даврий системадаги элементнинг тартиб номери) ва битта электрондан таркиб топган заррачани *водородсимон атом* дейилади. $z=1$ бўлганда бундай заррача водород атомининг ўзидир, $z=2$ да у бир марта ионланган гелий атоми He^+ ва $z=3$ да икки марта ионланган литий атоми Li^{2+} кўрсатади.

Водород атомлари спектрининг тўлқин сонлари Бор қонуни бўйича $\nu R_H [1/(n')^2 - 1/(n'')^2]$ тенгламага бўйсунди, бу ерда $R_H = 1,09678 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ — Ридберг доимийси.

Водородсимон атом ядросининг массаси ортиши билан R бир оз ўзгаради; унинг гипотетик қиймати $R_\infty = 1,09737 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$. Электроннинг энергиялари n' ва n'' бош квант сонларига боғлиқ бўлиб, бу квант сонлар турли (бутун) қийматларни қабул қилиши мумкин, бунда $n'' = n' + 1, n' + 2, \dots, \infty$ шарт бажарилиши керак.

Нурланишнинг тўлқин сонларини иккита термларнинг фарқи кўринишида ёзиш мумкин:

$$\tilde{\nu} = R_H / (n')^2 - R_H / (n'')^2 = T_{n'} - T_{n''} \quad (\text{XXIX. 3})$$

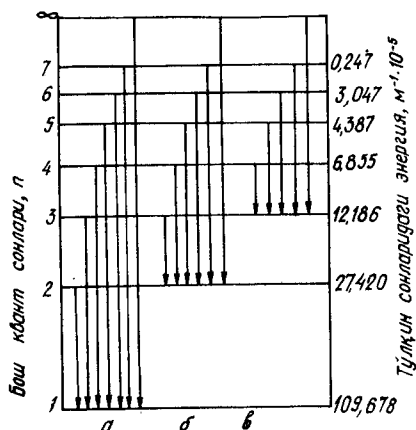
Унда:

$$\Delta E_{\text{эл}} = N_A h c (T_{n'} - T_{n''})$$

Галаёнланмаган (нормал, асосий) ҳолатда $n' = 1$. Ҳар қандай ҳолатдан асосий ҳолатга ўтишда нурланиш билан боровчи ΔE_{2-1} , ΔE_{3-1} , ..., $\Delta E_{\infty-1}$ ўтишларнинг мажмуаси ҳосил бўлади. ΔE_{3-2} , ΔE_{4-2} ва бошқа ўтишлар бўлиши мумкин. Ҳар бир мажмуа спектрал чизикларнинг қаторини акс эттиради (XXIX. 1-расм).

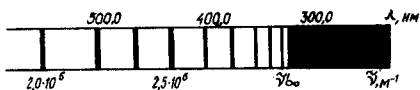
Атомдаги электроннинг энергияси мусбат кинетик ва манфий потенциал энергияларнинг йигиндисидан иборат. Потенциал энергия абсолют микдор бўйича кинетик энергиядан катта ва шунинг учун электроннинг атомдаги энергияси манфийдир. (XXIX. 3) тенглама n'' ортиши билан $\tilde{\nu}$ нинг кўпайишини ва нурланиш энергияси ΔE нинг янада мусбатроқ бўлишини кўрсатади. $n'' \rightarrow \infty$ интилганда тўлқин сони чегаравий қийматни $\tilde{\nu}_\infty$ қабул қилади. Бу электроннинг кинетик энергияси потенциал энергияга тенг бўлиб қолганлигини ва электрон ядро билан алокани йўқотганлигини билдиради. Ядролар (протонлар) ва электронлар хаотик илгариланма ҳаракатда бўлган плазмани ҳосил қилади.

Плазманинг заррачалари ҳар қандай частотага эга бўлган энергияларни ютиши мумкин, спектр узлукли (дискрет) бўлмай қолади, чизиклар йўқолади ва сурункали ютилиш — *континуум* пайдо бўлади (XXIX. 2-расм). Электроннинг асосий ҳолатдан



XXIX. 1-расм. Водород атомининг Бор бўйича энергия сатҳлари:

α — Лайман серияси; β — Бальмер серияси; γ — Пашен серияси. Водород атомининг ионланиш потенциалы $I = 13,6 \text{ эВ} = 1312 \text{ кЖ/моль} = 109,678 \text{ м.э.в.}$



XXIX. 2-расм. Абсорбцион спектрдаги водород атоми Бальмер сериясининг чизиклари.

континуумга ўтиш энергиясини (иссиқлигини) *ионланиш потенциалы* I дейилади ($n' = 1, n'' = \infty$). (XXIX. 3) тенгламага биноан $v_{\infty} = R_H$. Унда (XXIX. 2) тенгламани ҳисобга олган $I_H = 1,1966 \cdot 10^{-4} \cdot 1,09678 \cdot 10^7 = 1312 \text{ кЖ/моль}$.

Бор назарияси кўп электронли атомларнинг ва молекулаларнинг спектрларини тушунтирмайди. Бундан буён биз квант механиканинг тушунчаларидан келиб чиқамиз. Бу тушунчалардан Бор бўйича водород атоми назариясининг ҳамма натижалари ҳам келиб чиқади, лекин водород атомининг хоссалари Бор назариясига нисбатан тўлароқ ёритилади.

Кўп электронли атомларнинг спектрлари бир-бирига яқин жойлашган чизикларнинг гуруҳидан иборат бўлади. Бу гуруҳларни *мультиплетлар* (дублетлар, триплетлар...) дейилади. Алоҳида чизикларнинг (синглетлар) ўрнига мультиплетлар кузатилади ва улар бош квант соннинг n қийматларига мос келади. Шунинг учун энергетик поғонанинг поғоначаларга ажралиши ҳақида ёки сатҳнинг мультиплетлиги ҳақида гапирилади. Электронларнинг орбитал ва хусусий (спинлар) магнит моментларининг ўзаро таъсирлашиши оқибатида мультиплетлар ҳосил бўлади. Асосий поғона ортиши билан магнит моментларининг таъсири ортади.

Атомнинг магнит майдони ҳамма электронларнинг орбитал ва хусусий моментларининг натижавий майдони эканлиги ўз-ўзидан кўриниб турибди. Аммо тўлган поғоналардаги электронларнинг майдонлари ўзаро компенсациялашгандир. Шунинг учун фақатгина электронлар билан тўлмаган поғоналарнинг майдонларини ҳисобга олиш талаб қилинади.

Атомнинг электрон ҳолатини, (XXIX. 3) тенгламадаги фақат

бош квант сонига боғлиқ бўлган термдан фаркли равишда, тўртта n, l, m_l ва s квант сонларига боғлиқ бўлган терм билан ифодаланади.

Терм $^M L_J$ кўринишга эга. M индекси погонанинг мультиплетлигини кўрсатади. $M = 2S + 1$, бу ерда $S = \sum s_i$. J индекси атомнинг натижавий магнит майдонини тавсифлайди. Уни кўпинча *ички квант сони* деб аталади. L ҳолат ҳамма компенсацияланмаган (жуфтлашмаган) электронлар орбитал моментларини атомнинг магнит ўқига проекцияларининг m_l суммаси билан аниқланади: $L = \sum m_l$. Бу сумманинг кийматиغا боғлиқ равишда латинча бош ҳарфлар билан белгиланади:

$\sum m_l$	0	1	2	3
L	S	P	D	F

Енгил элементларда J индексини Рассел-Саундерс (Р.-С.) коидасидан топилади: ярми ва ундан камроқ кисми электронлар билан тўлдирилган кобикларда $J = |L - S|$, ярмидан кўпроғи тўлдирилганларда эса $J = |L + S|$. Оғир элементларда аввал ҳар бир электроннинг спин-орбитал momenti J_i топилади. J_i моментлар ўзаро кучсиз таъсирлашади ва умумий J моментини яратади. Биз умумлашган J ҳақида тахминий тасаввурга эга

бўлиш учун оғир элементларга ҳам Р.-С. коидасини қўллаймиз.

Термни ёзишда Хунд коидаларига асосланади:

1. Асосий ҳолатнинг терми доимо максимал спин мультиплетига эга.

2. Бир хил мультиплетликка эга бўлган икки ҳолатдаги L нинг киймати катта бўлган ҳолат баркарордир.

Спектрал сериялар танлаш коидасига бўйсунади: $\Delta l = 0, 1, 2, \dots$; биргина оптик (валент) электрон бўлганда $\Delta l = \Delta L = \pm 1$ ва бир неча оптик электронлар учун $\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta J = 0, \pm 1$, аммо $\Delta J_0 = 0$ ўтиш ман қилинган. Ниҳоят, $\Delta S = 0$ спиннинг сақланиш қонунини кўрсатади: молекула ва атомларнинг асосий ҳолатдан ғалаёнланган ҳолатга ўтиши фақатгина S сақланиб қолгандагина рухсат этилгандир, бошқача айтганда, хусусий магнит моментларининг тескари айланиши мумкин эмас.

Бу ҳолат енгил атомларга тегишлидир (Менделеев даврий системасининг I ва II даврлари).

Атом	Электрон тузилиши	Орбиталларнинг тўлдирилиши	Жуфтлашмаган электронлар сони	S	M	L	J	Терм
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$2p$ 	3	$3/2$	4	0	$3/2$	$4S_{3/2}$
Be	$1s^2 2s^2$	$2s$ 	0	0	1	0	0	$1S_0$
Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$3d$ 	5	$5/2$	6	0	$5/2$	$6S_{5/2}$
	$3p^6 3d^5 4s^2$							

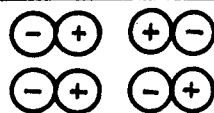
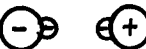
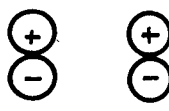
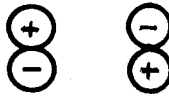
Галаёнланган (триплет) ҳолатда ($\uparrow\uparrow$) $S=1$ ва $M=3$, синглет ҳолатда ($\uparrow\downarrow$) $S=0$ ва $M=1$, ($\uparrow$) ҳолатда $S=1/2$ ва $M=2$.

Термларни ёзишга мисоллар 371-бетдаги схемада келтирилган (куйи поғоналарнинг тўлган орбиталари ҳисобга олинмайди).

XXIX. 3. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ҲОЛАТИ ВА ТЕРМЛАРИ

Молекулаларнинг ҳосил бўлишида атом орбиталлари (АО) бирлашиб, молекуляр орбитални (МО) ҳосил қилади.

Галогенларнинг атомларидаги p орбиталлари тўлмаган бўлади. Тўлган поғоналар орбиталларини тушириб қолдириб ва бўшаштирувчи орбиталларни юлдузча билан белгилаб, гомоядроли галоген молекуласининг умумлашган АО ларининг электрон тузилишини ёзиш мумкин, яъни МО қуйидаги кўринишда ёзилиши мумкин: $\sigma_x^2(\pi_y\pi_z)^4(\pi_y^*\pi_z^*)^4$.

Атом орбиталлари	Молекуляр орбиталлар	Белгиси	Симметрия
p_x 	 	σ σ^*	g u
$p_{y,z}$  	 	$\pi_{y,z}$ $\pi_{y,z}^*$	u g

XXIX. 3- расм. Атом орбиталлар ва улардан ташкил топган молекуляр орбиталларнинг кўриниши.

XXIX. 3- расмда МО ва АО лар схема тарзида кўрсатилган. Унда (+ +) ёки (— —) белгилар тўлқин функцияларининг бир хиллигини, (+ —) ёки (— +) белгилар эса қарама-қарши фазаларни билдиради. g (олмон тилида *gerade* — жуфт) ва u (*ungerade* — тоқ) белгилар молекуланинг симметрия марказига, бошқача айтганда, инверсия марказига нисбатан симметриясини тавсифлайди. Агар инверсия марказидан ўтказилган ҳар қандай тўғри чизикнинг эквивалент нуқталарида (ядролардан баробар масофаларда молекуланинг ўқида жойлашган X нуқта) электрон зичлик ва фазалар бир хил бўлса, унда МО g симметрияга эга бўлади.

Молекуланинг терми ${}^M\Lambda_{\Omega g}^{+\epsilon_{ки}-}$ кўринишига эга бўлади. Бу ерда Λ ҳамма электронларнинг орбитал моментларининг танланган ўқга проекцияларининг суммасини билдиради, M ва Ω лар атомдаги M ва j ларга жавоб беради. $\sum m_l$ нинг қийматига боғлиқ равишда Λ симболи катта грек ҳарфлари билан белгиланади:

$$\begin{array}{ccccccc} \sum m_l & 0 & 1 & 2 & 3 & & \\ \Lambda & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & & \end{array}$$

Мультиплетлик айланма кенг чизикларда кўринади. Агар орбиталлар проекцияларининг суммаси жуфт бўлса, ўнг тарафдаги юқори индекс мусбат бўлади. Кўпинча пастки Ω индекс тушириб қолдирилади, (+) ёки (−) индексларини эса, Σ ҳолат учунгина ёзилади.

Галоген молекуласи учун асосий ҳолатда $S = 0$, $\Lambda = 0$, $M = 1$ ва терм ${}^1\Sigma_g^+$ кўринишга эга бўлади.

Боғларнинг сони, ҳар доимгидек, боғловчи ва бўшаштирувчи электронлар сонлари айирмасининг ярмига, ушбу ҳолда — бирга тенг.

Галаёнлаган ҳолатда мультиплетлиги $M = 3$ бўлган $\sigma_x^2(\pi_y)^1(\pi_z)^2(\pi_y^*)^2(\pi_z^*)^1(\sigma_x^*)^1$ электрон тузилиш бўлиши мумкин ва терм ${}^3\Pi_{o,u}$ кўринишга эга бўлади (бўшаштирувчи орбиталларда спинлар параллел ва танлаш қоидаси бўйича $\Delta S = 0$ эканлигини ҳисобга олиш керак).

XXIX. 4. ИККИ АТОМЛИ МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР СПЕКТРЛАРИ

Айланма спектрлар

Молекулада атомлар орасидаги масофа айланиш энергиясига боғлиқ эмас деб ҳисоблаймиз. Бундай молекулани қаттиқ ротатор деб аталади. Квант назариясига асосан айланиш энергияси айланма квант сонининг j қийматлари билан аниқланади:

$$E_{\text{айл.}} = h^2/8\pi^2 I \cdot j(j+1), \quad (\text{XXIX.4})$$

бу ерда $I = \mu a^2$ — инерция моменти [$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — молекуланинг келтирилган массаси, a — атомларнинг оғирлик марказлари орасидаги масофа].

(XXIX.4) тенгламага

$$E_{\text{айл.}}/hc = h/8\pi^2 I C \cdot j(j+1)$$

ёки

$$E/hc = B j(j+1) \quad (\text{XXIX.5})$$

кўринишни берамиз.

B катталики айланувчанлик доимийси дейилади.

Квант сонлари $(j-1)$ ва j бўлган поғоналар орасидаги

Ўтишнинг тўлқин сони қуйидагига тенг:

$$\tilde{\nu} = E'_{\text{айл.}}/hc - E''_{\text{айл.}}/hc = B[j(j+1) - j(j-1)] = 2B_j \quad (\text{XXIX.6})$$

Юқори поғонанинг квант сони $j = 1, 2, 3, \dots$ қийматларни қабул қилиши мумкин. Энергия ютиладиганда тўлқин сони молекула ўтаётган айланма поғонанинг квант сонига пропорционалдир. Спектрнинг узок инфрақизил ва микроўлқин соҳаларида бири-биридан баробар масофаларда жойлашган чизиқларнинг гуруҳи пайдо бўлади. $\Delta j = \pm 1$ ўтишлар рухсат этилган. Ўтишнинг тоза айланма спектрлари фақат кутуби молекулаларгина эга бўлиб, гомоядроли икки атомли молекулалар бундай спектрларни бермайди.

Тебранма спектрлар

Молекуладаги атомларнинг бири силжимас, бошқаси эса тебранишлар содир бўладиганда мувозанат ҳолатига нисбатан силжийди деб ҳисоблайлик. Тебранишларнинг қуйи энергиясида силжишлар мувозанат нуктасидан баробар узокликда содир бўлади. Юқори энергияларда тебранишларнинг амплитудалари ўсади, лекин итарилиш кучлари атомларнинг яқинлашишига тўсқинлик қилади, узоклашиш эса фақат боғнинг узилиш масофаси билан чегаралангандир. Шундай қилиб, қуйи энергиядаги тебранишлар симметрик (гармоник), юқори энергиялардаги эса — асимметрик (ангармоник) бўлади. Тебранаётган системани (хусусан, молекулини) *осциллятор* деб аталади.

Квант механикаси тебранма энергиянинг қатор биринчи поғоналари учун қуйидаги ифодани беради:

$$E_{\text{тебр}} = \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] h\nu_0 \quad (\text{XXIX.7})$$

бу ерда v — тебранма квант сони ($v = 0, 1, 2, \dots$) ва

$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}$ — тебранишларнинг хусусий (асосий) частотаси.

Охирги ифодада k — молекуладаги боғнинг мустаҳкамлигини тавсифлайдиган куч доимийси; μ — аввалгидек, молекуланинг келтирилган массаси. x коэффициенти тебранишларнинг ангармониклигини белгилайди. $v = 0$ бўлган ҳолдаги гармоник тебранишлар энергиясининг энг қуйи поғонасини ($x = 0$) $E_0 = h\nu_0/2$ тебранишларнинг *нолинчи энергияси* дейилади.

Ўтишнинг тебраниш спектрларини фақат тебраниш давомида диполь моменти ўзгармайдиган молекулаларгина беради; гомоядроли молекулалар бундай молекулаларга тегишли эмас. Гармоник тебранишларда танлаш қоида $\Delta v = \pm 1$ кўринишга эга бўлади (+ белгиси энергиянинг ютилишига тегишли).

(XXIX.7) тенгламага биноан

$$\Delta E_{ij \text{ тебр}} = [1 - 2x(v+1)]h\nu_0 = h\nu_{0i, j} \quad (\text{XXIX.8})$$

бу ерда i, j — ютилаётган нурланиш частотасини белгиловчи қўшни поғоналарнинг номерлари.

(XXIX.8) тенгламанинг кўрсатишича, ангармоник тебранишлар қўшни поғоналарининг энергиялари орасидаги фарқ ν квант сонининг ортиши билан камайиб боради.

Асосий тебраниш ҳолатида гармоник осциллятор учун биргина $\Delta E_{i,j} = \Delta E_{01} = h\nu_0$ ўтиш бўлиши мумкин. Ангармоник осцилляторнинг биринчи (асосий) ўтишдан ташқари, ҳар қандай ўтишларнинг частоталари *обертонлар* дейилади. Бунда танлаш коидаси $\Delta \nu = 1, 2, 3, \dots$ кўринишга эга бўлади.

Тебранма-айланма спектрлар

Икки атомли молекула $\nu' = 0$ бўлган асосий ҳолатда қандайдир айланиш поғонаси бўлиши мумкин, масалан, $j = 3$ (XXIX.4-расм). $\nu'' = 1$ тебраниш ҳолатига ўтгандан сўнг, молекула аввалги айланиш поғонасида қолиши мумкин эмас, танлаш коидасига биноан эса $\Delta j = \pm 1$. Шунинг учун $\nu'' = 1$ ҳолатда молекула спектрининг Р-шоҳидаги $j = 2$ ($\Delta j = -1$) ёки R-шоҳидаги $j = 4$ ($\Delta j = +1$) айланиш поғонасини эгаллайди.

Поғоналарнинг тўлганлигига жавоб берувчи ютиш жадалликларининг тақсимланиши расмнинг пастки қисмидаги чизикларнинг баландлиги орқали кўрсатилган. Қаттиқ ротатор назариясига биноан чизиклар бир-биридан $2B$ масофада жойлашган. Аслида марказдан қочувчи кучнинг ортиши натижасида инерция моменти ортади, айланиш доимийси бир оз камаяди ва чизиклар яқинлашади.

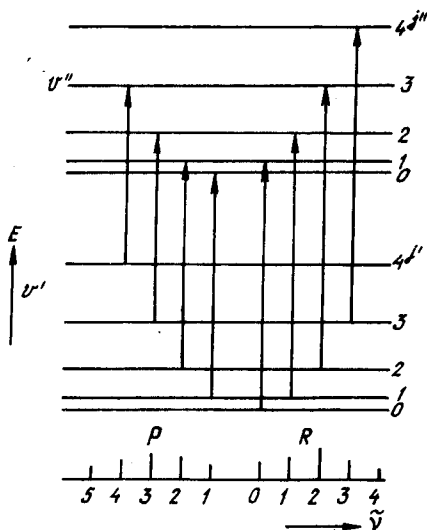
XXIX. 4-расм. Тебранма-айланма спектрнинг ҳосил бўлиш схемаси:

ν'' ва ν' — ғалаёнланган ва асосий тебраниш ҳолатларининг квант сонлари;
 j'' ва j' — айланиш ҳолатларининг квант сонлари.

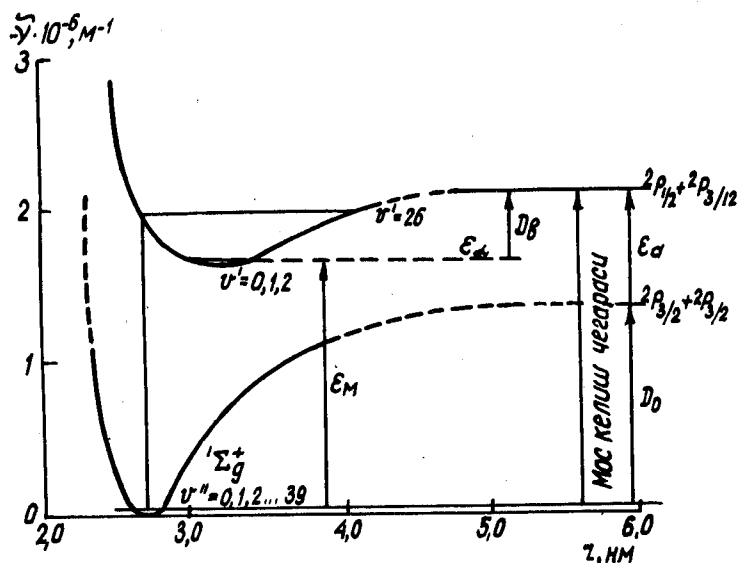
Расмнинг пастки қисмидаги чизикларнинг баландлиги ютишнинг нисбий интенсивлигини кўрсатади.

Электрон (электрон-тебранма-айланма) спектрлар

Ҳар бир электрон ўтиш тебранма ва шунга мос равишда айланма ҳолатнинг ўзгаришини келтириб чиқаради. Гомоядроли икки атомли молекулалар соф тебранма ва соф айланма спектрларни бермайди, электрон спектрда айланма ва тебранма структура электрон ўтишларга



жавоб берувчи кенг чизикларнинг катори кўринишида рўёбга чиқади. Ютилган энергия қанчалик катта бўлса, кенг чизиклар шунчалик яқинлашади. Электронларнинг ғалаёнланиши тебранма ҳолатларнинг ғалаёнланишига ва кейинчалик молекуланинг ғалаёнланмаган ва ғалаёнланган атомларга диссоциланишга олиб келади. Агар молекулага берилган энергия ушбу жараёнга зарур бўлган энергиядан кўп бўлса, унда энергиянинг ортиқча миқдори атомнинг кинетик энергиясини кўпайтиришга кетади. Газсимон атомларнинг ютиш спектрлари узлуксиз бўлади, шунинг учун кенг чизиклар учрашувчи чегаранинг яқинида узлуксиз ютилиш соҳаси (континуум) пайдо бўлади. Ғалаёнланмаган молекуладан атомларнинг ичида ғалаёнланган ҳолатда бўлган атомга ўтиш энергиясини бу чегаранинг тўлқин сони $\tilde{\nu}_{\text{чег}}$ (шунингдек, $\tilde{\nu}_{\text{max}}$) белгилайди. Ушбу энергиядан атомнинг электрон ғалаёнланиш энергиясини $\Delta\epsilon_{\text{ат}}$ айириб, молекуланинг диссоциланиш энергиясини D_0 оламиз (XXIX.5- расм).



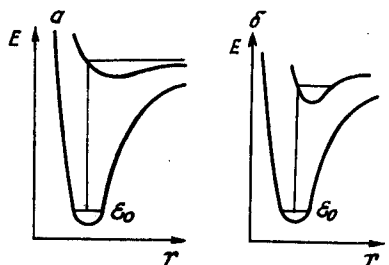
XXIX. 5-расм. I_2 молекуласининг асосий (пастдаги) ва электрон ғалаёнланган (юқоридаги) ҳолатлардаги потенциал энергияларининг эгрилари:

D_0 — молекуланинг ғалаёнланмаган атомларга диссоциланиш энергияси; D_g — ғалаёнланган молекуланинг диссоциланиш энергияси; ϵ_a — атомнинг электрон ғалаёнланиш энергияси; ϵ_m — молекуланинг электрон ғалаёнланиш энергияси. Расмда молекуланинг ва атомларнинг термлари кўрсатилган. Ғалаёнланган атомнинг терми $^2P_{1/2}$

Франк-Кондоннинг (Ф.—К.) принципига кўра, ядронинг ҳамма ғалаёнланмаган электронлар билан биргаликдаги ва

ғалаёнланган электроннинг массалари орасида катта фарк борлиги туфайли, электроннинг сакраб ўтиши шунчалик тез содир бўладики, ядроларнинг юқори ва қуйи поғонасида жойлашиши сакланиб қолади (вертикал сакраб ўтиш содир бўлади, деб гапирилади). Сакраб ўтиш содир бўлиши билан ядролар ўзгарган майдон кучи таъсирида бўлиб қолади, тебранишлар энергияси ўзгаради. Бунда ядроларнинг ҳолати янги тебранишлар амлитудасини белгилайди. Юқори ва қуйи поғоналар потенциал эгриларининг жойлашишига тебраниш ғалаёнланишининг табиати боғлиқ бўлади (XXIX.6- расм).

XXIX. 6- расм. Франк — Кондон бўйича асосий (пастки) ва ғалаёнланган (юқори) ҳолатлардаги молекула потенциал энергиясининг эгрилари (r — ядролар орасидаги масофа).

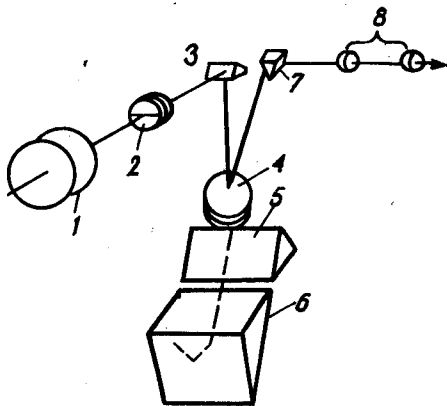


Тебранишларнинг қуйи энергияларида квант конунлари ба- жарилади, улардан тебранаётган заррачани ўртада — бурилиш нукталари орасида топиш эҳтимоллиги катта эканлиги келиб чиқади. Шунинг учун электроннинг (ва молекуланинг) айнан ўрта нуктадан ғалаёнланган ҳолатга ўтишлари эҳтимоллиги каттарокдир.

Аммо юқори энергияларда квант конунлари классик конунларга яқинлашади. Шу конунларга биноан тебранаётган заррачани бурилиш нукталарида топишнинг эҳтимоллиги юқоридир. Бундай ярим классик яқинлашишда Ф.—К. принциpidан, асосий поғонадаги бурилишлар орасидаги ўрта нуктадан ғалаёнланган поғона энергиясининг бурилиш нуктасига сакраш содир бўлишининг эҳтимоллиги юқори эканлиги келиб чиқади.

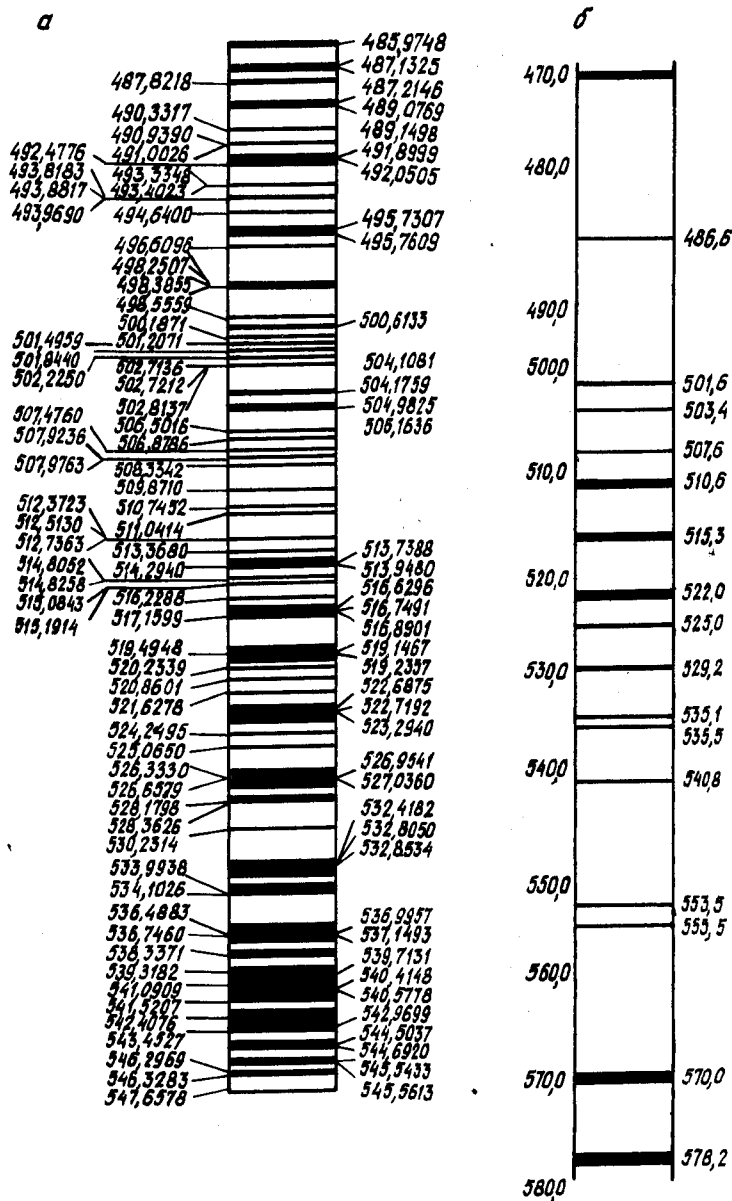
XXIX. 7- расм. Стилоскоп асбобининг оптик схемаси:

1 — конденсор; 2 — тирқиш; 3, 7 — қайтарувчи призмалар; 4 — объектив; 5, 6 — дисперсияловчи призмалар; 8 — окуляр.



Агар ғалаёнланган ҳолатдаги диссоциланиш энергия поғонасидан юқорида ётган поғонага ўтиш содир бўлса (XXIX.6, а- расм), спектрда континуумнинг чегараси пайдо бўлади. Бу хусусият водород галогенид молекулаларига хосдир.

Диссоциланиш энергиясидан унча катта бўлмаган поғо-



XXIX. 8- расм. Темирнинг (485,9—547,6 нм соҳада) (а) ва миснинг (470,0—580 нм соҳада) (б) ёй спектри.

нага ўтишда энергиянинг ортикча микдори атомнинг кинетик энергиясини оширишга сарфланади, шунингдек, кенг чизиклар ҳам фаркланади (Cl_2). Вертикал ўтишларнинг бир қисми асосий поғонадаги тебранишларнинг бурилиш нукталарида ҳам содир бўлишининг эҳтимоллиги мавжуддир. Масалан, газсимон йодда молекулаларнинг сезиларли қисми хона ҳароратида ҳам ғалаёнланган ҳолатда бўлади ва ҳарорат ортиши билан кескин кўпаяди (340 К да — 0,36, 1000 К да — 0,796). Диссоциланиш поғонасидан бир оз қуйида ётган поғонага ўтишда континуумнинг чегараси ва кенг чизиклар яққол (бромга нисбатан йодда яхшироқ) кўриниб туради (XXIX.6, б-расм).

XXIX. 5. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ишнинг мақсади спектр чегарасининг тўлқин сонини аниқлаш ёки, бошқачасига, узлуксиз ютиш соҳаси бошланган чегарани топишдир. Тўлқин сони $\nu_{\text{чег}}$ бевосита диссоциланиш энергиясини аниқлайди. Ҳозирги пайтда спектрларни жуда аниқ асбоблар — спектрографлар ёрдамида ўрганилади. Бу асбоблар спектрнинг керакли соҳаларида ўлчаш учун яроқлидир (XXIX.1- жадвал). Бром ва йоднинг электрон спектрлари кўринувчи соҳада жойлашган ва континуумнинг чегараси *стилоскоп* деб аталувчи асбоб ёрдамида топилиши мумкин (XXIX.7- расм). Бу асбоб намунани киздирадиган қурилма ва спектрнинг анализаторидан ташкил топган. Ёйнинг ток манбаи сифатида асбобга маҳкамланган ўзгарувчан ток генератори хизмат қилади.

Темир спектрининг (XXIX.8, а-расм) анализи спектрнинг турли соҳалари фақат ранги билангина фаркланмасдан, спектр чизикларининг турли равшанликка эга эканлигини кўрсатади. Масалан, ҳаворанг ва яшил соҳалар орасидаги чегарада учта 487,1, 489,0 ва 492,0 тўлқин узунлигидаги ёрқин иккиламчи чизиклар кузатилади. Ундан узокроқда 495,7 нм тўлқин узунлигидаги ёрқин кўкимтир-яшил чизик кузатилади. Яшил соҳада энг ёрқин яшил чизикларни топиш осон (айниқса, 527,0 нм ли иккиламчи чизикни сезиш осон, сўнгра яна учта чизиклар кузатилади).

Мис спектрида (XXIX.8, б-расм) 510,6, 515,3, 522,0 нм тўлқин узунликларида эга бўлган учта жуда равшан яшил чизиклар ва битта камроқ жадалликдаги (529,2 нм) чизик кузатилади. Сарик соҳанинг бошида 570,0 ва 578,2 тўлқин узунлигидаги иккита жуда равшан сарик чизикларни топиш осон.

XXIX.6. МАШҚЛАР

1. Кейдирилган сонлар бўйича (XXIX.1- жадвал) спектрал соҳаларнинг тўлқин узунликларини топинг.
2. Водород атомининг Лайман серияси спектрнинг қайси соҳасида жойлашганини кўрсатинг.
3. Боғнинг энергияси қийматларидан фойдаланиб, бир неча органик молекулаларнинг ёниш иссиқликларини ҳисобланг.
4. Оғир атомларнинг ионланиши натижасида плазма ҳосил бўладими?
5. Атомнинг квант поғоналарининг тўлиш жадвалини ёзинг. Электроннинг хусусий ва орбитал моментлари тушунчаларининг таърифини беринг.
6. Вг, I, Н, Ве, F ва Мп атомларининг асосий ва ғалаёнланган ҳолатларининг термларини ёзинг.
7. Атомнинг асосий ва ғалаёнланган ҳолатидаги ички квант сони J ни ҳисоблашга мисоллар келтиринг.
8. Натрийнинг континуум чегарасидаги $\lambda = 241,2$ нм ионланиш потенциалини ҳисобланг.

Ж а в о б: 496 кЖ/моль.

9. Ионланиш потенциали $I = 418,8$ кЖ/моль бўйича калий континуумининг чегарасини аниқланг.

Жавоб: 285 нм.

10. Хлор континуумининг чегараси $\lambda = 478,5$ нм да жойлашган. Диссоциланишдан сўнг атомлардан бири ғалаёнланган. Ғалаёнланиш энергияси $E_i = 11,7$ кЖ/моль. Ғалаёнланмаган атомлар учун диссоциланиш энергиясини ҳисобланг.

Жадвалий ракамлар билан солиштиринг.

Жавоб: 238 кЖ/моль.

Тавсия қилинадиган адабиёт.

Грей Г. Электроны и химическая связь. М., Мир, 1967.

Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М., Мир, 1978.

XXX боб. РЕНТГЕН СТРУКТУРАВИЙ АНАЛИЗ

XXX.1. РЕНТГЕН СПЕКТРЛАРИ

Тез учувчи электронларнинг хоҳлаган элементнинг атомлари билан тўкнашиши натижасида рентген нурлари пайдо бўлади ва улар частотаси УБ — нурлар ва радийнинг нурлари орасида жойлашган электромагнит тўлқинларидан иборат бўлади. Рентген спектри узлуксиз ёки чизиксимон бўлиши мумкин.

Узлуксиз спектр («оқ нурланиш» деб ҳам аталади) рентген нурлари пайдо бўлган ҳолда доимо ғалаёнланади. Электронларнинг хоҳлаган элементнинг атомлари томонидан тормозланиши натижасида энергиянинг йўқотилиши узлуксиз спектрини келтириб чиқаради. Бу спектр қисқа тўлқинли чегара ёнида кескин бошланади ва назарий узун тўлқинлар томон чексиз давом этади.

Бомбардимон қилаётган электронларнинг энергияси энг ички каватлардан (масалан, K) электронларни уриб чиқариш учун етарли бўлиб, атомларни ионлантиргандагина ушбу элементга хос бўлган *чизиксимон спектри* чиқаради. K — каватда бўшаган жойга юқорида ётган L , M , N , ... каватларнинг биридан электрон ўтади. Бундай ўтишларнинг ҳар бирида рентген нурланиши фотон чиқарилади. Бу нурланишнинг спектри электронларнинг L , M , N , ... каватлардан K - каватга ўтишига мос келган алоҳида чизиклардан таркиб топган бўлади. Бу чизикларнинг мажмуаси рентген спектрининг K -сериясини ҳосил қилади, бу серия одатда рентгенографияда қўлланилади.

K -серияда учта чизикнинг жадаллиги энг юқори бўлади, улар L — каватнинг иккита каватчаларидан (K_{α_1} ва K_{α_2}) ва M -кават каватчаларининг биридан (K_{β}) K -каватга ўтишларга мос келади. Бу чизикларнинг тўлқин узунликларининг нисбатлари турли элементларда тахминан бир хил:

$$\lambda_{K_{\alpha_1}}/\lambda_{K_{\beta}} \approx 1,1 \text{ ва } \lambda_{K_{\alpha_2}}/\lambda_{K_{\alpha_1}} \approx 1,002.$$

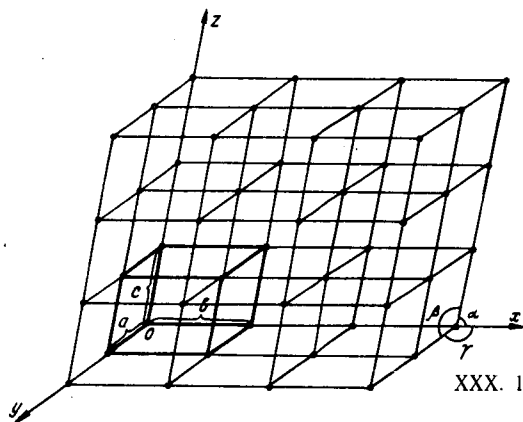
Бу чизикларнинг жадалликларининг нисбатлари ҳам тахминан бир хил:

$$I_{K_{\alpha_1}}/I_{K_{\beta}} \approx 5 \text{ ва } I_{K_{\alpha_1}}/I_{K_{\alpha_2}} \approx 2.$$

XXV иловада рентген найларининг анодлари сифатида қўлланадиган моддаларнинг характеристик спектрининг *K*-серияси учун тўлқин узунликларининг жадвали келтирилган.

XXX.2. МОДДАНИНГ КРИСТАЛЛ ТУЗИЛИШИ ВА КРИСТАЛЛ ПАНЖАРАЛАРНИНГ ТУРЛАРИ

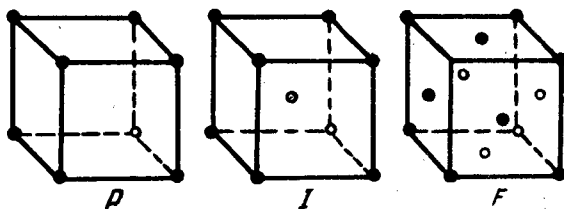
Заррачаларнинг (ионлар, атомлар ёки молекулаларнинг) ички жойлашиш қонунияти бўлган ва бундай жойлашиш даврийлик бирликларидан каттарок ораликларда уч ўлчамли фазада даврий равишда қайтариладиган моддага *кристалл модда* дейилади. Хар бир кристалл моддада мутлақо айний параллелепипедларни (элементар ячейкаларни) ажратиш мумкин. Бундай элементар ячейкаларнинг мажмуаси уч ўлчамли фазовий панжарани ташкил қилади (XXX.1-расм). Элементар ячейкани геометрик равишда учта вектор: $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ ёки олти та скаляр катталиклар: a , b , c , α , β , γ оркали тавсифлаш мумкин.



XXX. 1-расм. Фазовий панжара.

Элементар ячейкаларнинг айрим турларини кўриб чиқамиз (XXX.2-расм).

Содда панжаранинг (*P*) элементар ячейкасида заррачалар фақат унинг чўққиларидагина жойлашади. Хоҳлаган чўққи, демак унда ётувчи заррача ҳам, бир вақтнинг ўзида саккизта ячейкага тегишли бўлади. Бу ячейкаларнинг хар бирига заррачанинг $1/8$ қисми тўғри келади. Ячейкада саккизта чўққи бўлгани учун, хар бир ячейкага ҳаммаси бўлиб битта заррача тўғри келади $[8 \cdot (1/8) = 1]$.



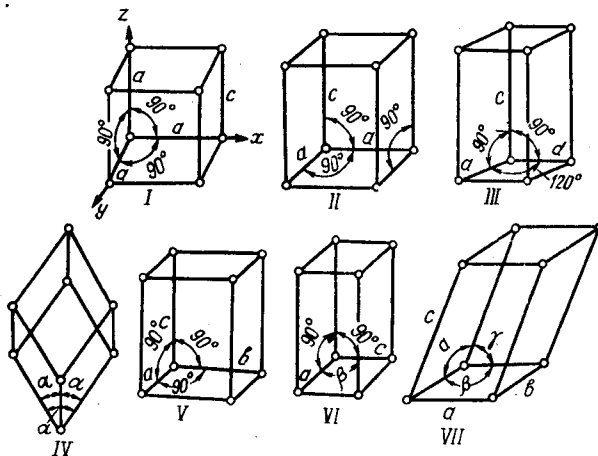
XXX. 2- расм. Элементар ячейкаларнинг турлари (куб сингонияси).

Агар заррачалар элементар ячейканинг фақат чўққиларидаги на эмас, балки уларнинг оғирлик марказларида ҳам ётган бўлса, унда панжара мураккаб бўлади ва ҳажм бўйича марказлаштирилган (*I*) дейилади. Марказий заррача бутунлай ушбу ячейкага тегишли бўлса, у ҳолда ячейка ҳаммаси бўлиб иккита заррача $[8 \cdot (1/8) + 1 = 2]$ тутади.

Томон бўйича марказлаштирилган панжарада (*F*) заррачалар ячейканинг чўққиларида ва улар томонларининг марказларида жойлашган бўлади. Томонларнинг марказларида жойлашган заррачаларнинг ҳар бири бир вақтнинг ўзида иккита ячейкага тегишли бўлади ва бунинг оқибатида ячейкаларнинг ҳар бирига бундай заррачадан $1/2$ та тўғри келади. Ячейкада ҳаммаси бўлиб олти томон бор ва шунинг учун ҳар бир ячейкага тўртта заррача $[8 \cdot (1/8) + 6(1/2) = 4]$ тўғри келади.

Ҳамма кристалл жисмлар еттита туркумга (сингонияларга) бўлиниши мумкин. Бундай бўлиниш заррачаларнинг кристалларда ўзаро жойлашишидаги фарк билан шартлангандир.

Кристалларнинг турли сингонияга тегишли элементар ячейкаларининг тавсифлари (XXX.3- расм) қуйида келтирилган (*a* ва *b* қирралар *x* ва *y* ўқлари бўйлаб, *c* қирра эса — *z* ўқи бўйлаб йўналган).



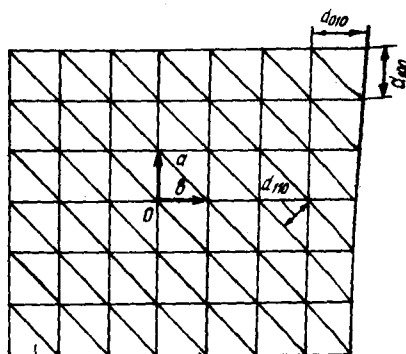
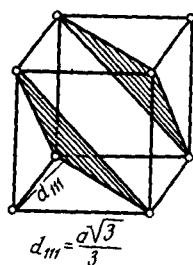
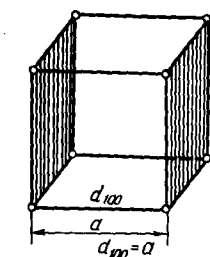
XXX. 3- расм. Турли сингониялар элементар ячейкаларининг кўринишлари:

I — кубсимон; *II* — тетрагонал; *III* — гексагонал; *IV* — ромбоэдрик; *V* — ромбик; *VI* — моноклиник; *VII* — триклинник.

Кристалл туркум (сингония)	Элементар ячейканинг тавсифи	
Кубсимон	$a = b = c;$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагонал	$a = b \neq c;$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагонал	$a = b \neq c;$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Ромбоздрик	$a = b = c;$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Ромбик	$a \neq b \neq c;$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Моноклиник	$a \neq b \neq c;$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Триклиник	$a \neq b \neq c;$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Кристалларни тўларок тавсифлаш мақсадида атом текисликлари, текисликлараро масофалар (d_i) ва кристаллографик индекслар ($h_i k_i l_i$) ҳақидаги тушунчалар киритилган.

Ҳар қандай кристаллда атомлар бўйлаб тўғри чизиқлар ва текисликлар ўтказилиши мумкин. Бир-бирига параллел текисликлар оилаларни ташкил қилади. Уч ўлчамли даврийлик туфайли бундай оилаларни чекланмаган миқдорда олиш мумкин. Ҳар қайси оила иккита қўшни текисликлар орасидаги маълум масофа d_i ва ушбу текисликлар оиласининг танланган координаталар системасига нисбатан ориентацияси билан тавсифланади. Ҳар қайси сингония учун ўзининг координаталар системаси танланади.



XXX. 4- расм. Айрим атом текисликларининг текисликлараро масофалари ва кристаллографик индекслари.

XXX. 5- расм. Кристаллдаги параллел текисликлар оиласи.

Кристаллографик индекслар ($h\ k\ l$) атом текисликларнинг кристалл структура координата ўқларига (элементар ячейка қирраларига) нисбатан ориентациясини характерлайди. Индексларни ўрнатаётганда учта танланган ўқларда атом текислиги билан кесилган кесмаларнинг узунликларидан келиб чиқилади. Бу кесмаларни узунлик ўлчовларида эмас, балки элементар ячейка қирраларининг қисми сифатида ўлчанади (масалан, $1/2$ қирра, $1/3$ қирра, 2 қирра, ...).

Текисликнинг кристаллографик индексларини аниқлаш учун қуйидагиларни қилиш керак:

координаталар ўқларида текислик кесган кесмаларни топиш;

бу кесмаларнинг тескари сон қийматларини олиш;

учта тескари сон қийматларининг нисбатини учта ўзаро содда сонлар нисбатига келтириш.

Шу йўл билан олинган учта ўзаро содда сонлар ($h\ k\ l$) ушбу атом текислигининг ва унга параллел бўлган атом текисликлари бутун оиласининг кристаллографик индекси ҳисобланади. Масалан, ўқлардаги кесмалар $1/2$, $1/3$, 2 бўлган текислик учун тескари қийматлар 2 , 3 , $1/2$, индекслар эса, шуларга мос равишда (461) га тенг бўлади. XXX. 4-расмда текисликлараро масофа ва айрим атом текисликларининг индекслари келтирилган.

Текисликлараро масофалар (d_i), элементар ячейканинг ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) параметрлари ва ($h_i\ k_i\ l_i$) индекслар ўртасида маълум бир боғлиқлик бўлганлиги туфайли, кристаллнинг структурасини аниқлаш имконияти пайдо бўлган.

Кубсимон сингония учун бу боғланиш қуйидаги содда муносабат билан ифодаланади:

$$\frac{1}{d_{h_i k_i l_i}^2} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{a^2}, \quad (\text{XXX.1}).$$

бу ерда a — структуранинг параметри (элементар ячейканинг қирраси).

d_i нинг қиймати ($h_i\ k_i\ l_i$) индексларнинг қийматларига боғланганлигини таъкидлаш учун d_i кўринишдаги ёзувнинг ўрнига $d_{h_i k_i l_i}$ ёзилади.

XXX.3. РЕНТГЕН-СТРУКТУРАВИЙ АНАЛИЗНИНГ УСУЛЛАРИ ВА МАҚСАДЛАРИ

Умумий тавсифлаш

Рентген нурланишнинг тўлқин узунлиги кристаллардаги атомлараро масофаларга яқин. Шу сабабли кристаллар рентген нурлари учун уч ўлчамли дифракцион панжара бўлади. Ҳақиқатдан ҳам рентген нурларини кристаллдан ўтказаетганда дифракцион манзара (рентгенограмма) пайдо бўлади, уни экран ёки

фотоплёнкада кўриш мумкин. Рентгенограммаларни олиш ва уларни изохлаш рентгенографиянинг мазмунини ташкил қилади. Ечилиши керак бўлган масалаларга боғлиқ равишда рентгенографиянинг учта усулларидан бири қўлланилиши мумкин.

Лауэ усулида нурларнинг тушиш бурчаги доимий бўлган «оқ нурланишда» ишлаб, силжимас монокристаллдан рентгенограмма олинади. Бу усул монокристаллнинг ориентациясини, кристаллнинг симметриясини ва бошқаларни аниқлашда қўлланилиши мумкин.

Айланиш усулида рентген трубкасининг анодидан доимий тўлқин узунлигидаги қандайдир ўқ атрофида айланаётган монокристаллдан нурланиш бўйича рентгенограмма олинади.

Айланиш усулида рентгенограммани қандайдир ўқ атрофида айланаётган монокристаллдан қайтаётган рентген трубкасининг анодидан доимий тўлқин узунлигидаги нурланиш бўйича олинади. Бу усулни фақат содда ҳолларда эмас, балки мураккаб ҳолларда ҳам модданинг структурасини тўла аниқлаш (элементар ячейканинг параметрлари, унинг тури, симметрияси, элементар ячейкадаги атомларнинг координатлари) учун қўлланилади. Бу кристалл моддаларнинг структурасини ўрганишдаги энг мукаммал усулдир.

Кукун (порошок) усулида (Дебай усули) ўрганилаётган модда поликристалл бўлиб, чизикли ўлчамлари 10^{-4} см дан катта бўлмаган заррачалардан иборат бўлади. Усулда характеристик нурланишдан фойдаланилади.

Бу усул қуйидаги ҳолларда қўлланилади:

фазавий анализда;

изоморф ўрин олиш ёки каттик эритмаларни аниқлашда;

намундаги устун ориентацияларни (текстурасини) ўрганишда;

намундаги кристаллларнинг ўртача ўлчамини ва уларнинг

ўлчамлар бўйича тақсимланиш функциясини ўрнатишда;

энг содда ҳолларда ўрганилаётган модданинг тўлқин структурасини аниқлашда ва бошқа мақсадларда.

Соддалиги ва кенг қўлланганлиги учун кукун усулини чуқурроқ кўриб чиқамиз.

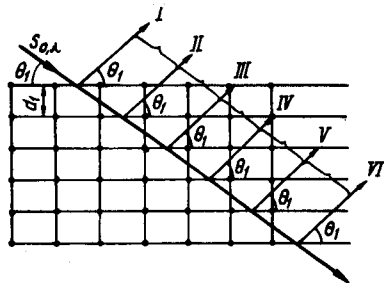
Тўлқин узунлиги λ бўлган монохроматик рентген нурларининг тор дастаси кўп сонли кристаллчаларга тушаяпти дейлик. Уларнинг ҳар бири маълум текисликлараро масофага эга бўлган параллел текисликлар оилаларининг тўплами орқали характерланиши мумкин (XXX.5- расм). Рентген нурларининг кристалл модда билан ўзаро таъсирлашишида дифракцион манзара пайдо бўлади, унинг жадаллигининг максимумларини Брэгг тенгламаси кониктиradi:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (\text{XXX.2})$$

бу ерда n — дифракция тартиби (бутун сон: 1, 2, 3, ...); λ — рентген нурларининг тўлқин узунлиги; d — текисликлараро масофа; θ —

нурларнинг сирпаниш бурчаги (сирпаниш бурчаги қайтиш бурчагига 90° гача қўшимчадир, XXX.6- расмга қаранг).

Алоҳида кристаллчада текисликлараро d_1 масофага эга бўлган параллел атом текисликларининг маълум тўпламини танлаб оламиз. Бу тўплагма тўлқин узунлиги λ_1 бўлган монохроматик рентген нурларининг s_0 дастаси тушаётган бўлсин (XXX.6- расм). Биринчи тартибли дифракция фақат қайтган нурларнинг қўшни жуфтлари орасидаги йўлнинг фарқи ($2d_1 \sin \theta_1$) тўлқин узунлигига (λ_1) тенг бўлгандагина содир бўлади, бу эса маълум θ_1 сирпаниш



XXX. 6- расм. Рентген нурлари дифракцияси схемаси.

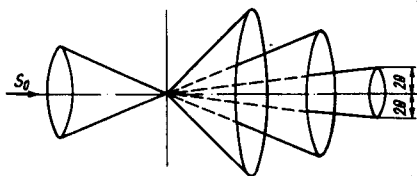
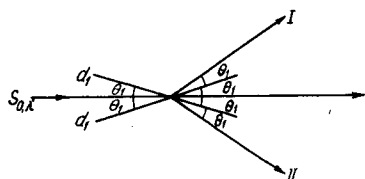
бурчагига мос келади.

Иккинчи тартибли дифракция худди шу нурларнинг йўлидаги фарқ $2\lambda_1$ га тенг бўлганда содир бўлиши ўз-ўзидан кўриниб турибди, бу эса бошқа θ_2 сирпаниш бурчагига жавоб беради (йўлнинг фарқи $2d_1 \sin \theta_2$).

Поликристалл модда кўп сонли хаотик ориентацияланган кристаллчалардан ташкил топган. Агар нурлатилаётган ҳажмда бундай кристаллчалар 1 мм^3 да тахминан 10^9 бўлса, унда кристаллчаларнинг рентген нур-

ларининг бирламчи дастасига нисбатан хоҳлаган ориентацияси амалга ошади.

Текисликлараро масофа d_1 бўлган атом текисликларининг дастаси бирламчи рентген нурларининг дастасига (s_0) нисбатан θ_1 сирпаниш бурчагида жойлашган битта кристаллчани танлаб оламиз (XXX.7- расм). Унда худди шундай θ_1 бурчак остида (атом текисликларининг мажмуасига) дифракцион нур (I) пайдо бўлади.



XXX. 7- расм. Дифракция бурчаклари.

Расм бурчаги 4θ бўлган битта дифракцион конус ҳосил бўлишини кўрсатапти.

XXX. 8- расм. Дифракцион конуслар.

Худди шундай атом текисликларининг мажмуаси (d_1) рентген нурларининг бирламчи дастасига нисбатан аввалгидек θ_1 бурчак

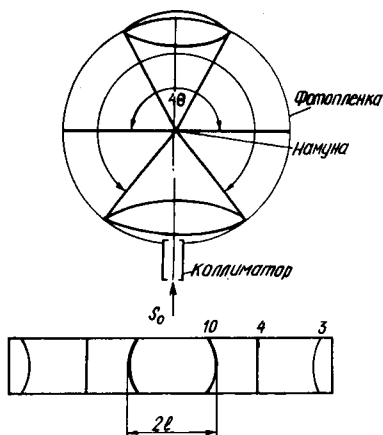
остида ориентацияланган иккинчи кристаллча учун иккинчи дифракцион нур II ни оламиз. I ва II нурлар дифракцион конуснинг иккита ҳосил қилувчиларидир.

Текисликлараро масофаси d_i бўлган текисликлар мажмуасига худди шу θ_i бурчак остида ориентацияланган ҳамма бошқа кристаллчалардан шу дифракцион конусни ҳосил қилувчилар бўйлаб жойлашган дифракцион нурлар пайдо бўлади. Кристаллчаларнинг чизикли ўлчамлари 1 мкм (1 мм³ да 10^9 кристаллчалар) атрофида бўлганда айрим дифракцион нурлар (конусларни ҳосил қилувчилар) бир-бирига шунчалик яқин жойлашадики, конуснинг бутун сиртини тўлдиради, яъни конуснинг сирти узлуксиз бўлиб қолади. Конуснинг эриш бурчаги $4\theta_i$ га тенг (XXX.8- расм).

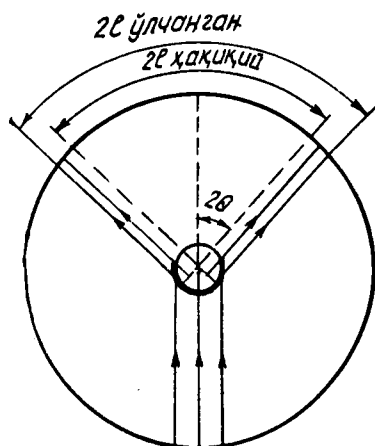
Дифракцион конусларнинг умумий сони тахминан $n_i m_i$ кўпайтмасига тенг (бу ерда n_i — дифракция турли тартибларининг сони; m_i — текисликлараро масофаси d_i бўлган атом текисликлари мажмуаларининг сони).

Аммо Брэгг тенгламаси (XXX.2) n_i ва d_i қийматларнинг сонини кескин чегаралайди. Амалда 15—30 конуслар ҳосил бўлади.

Намунанинг атрофида цилиндрсимон сирт бўйлаб ўралган фотоплёнкада ёйлар системаси ҳосил бўлади. Марказий доғга нисбатан симметрик жойлашган ёйларнинг ҳар бир жуфти биргина конуснинг изидир (XXX.9- расм).



XXX. 9- расм. Рентгенограммани олиш схемаси ($4\theta_1 < 180^\circ$; $4\theta_2 = 180^\circ$; $4\theta_3 > 180^\circ$).



XXX. 10- расм. Нурларни намунада ютилишининг дифракцион чизикларнинг ҳолатига таъсири.

Ёйлар орасидаги $2l$ масофа конуснинг эриш бурчагини аниқлайди. Бу масофа радианларда берилган 4θ бурчакни қамраб олувчи ёйга мос келади (XXX.7- расмга қаранг).

$4\theta = 2l/R = (360/2\pi R) 2l$ эканлиги ўз-ўзидан кўриниб ту-

рибди, бу ерда R — цилиндрсимон сиртнинг эгрилик радиуси, мм;
 $\theta = k \cdot 2l$ (бу ерда $k = 45(\pi R)$).

$$2R = 57,3 \text{ мм бўлганда } k = 0,5 \text{ ва}$$

$$\theta = 0,5 \cdot 2l = l. \quad (\text{XXX.3})$$

Бу тенглама θ марказий бурчак бўлганда, яъни намуна цилиндрсимон кассетанинг кок марказида ўрнатилганда, (XXX.2) га кирувчи θ_i ларни аниклаш имкониятини беради.

Рентген нурлари нурлатилаётган модданинг бутун ҳажми билан таркатилади ва ютилади. Аммо текширилаётган намуна рентген нурларини шунчалик кўп ютиши мумкинки, амалда қайтаришда унинг ташки сирти катнашади холос. Бунинг оқибатида ҳар қандай ютилишда рентгенограмма чизигининг ташки чегараси факат намунанинг диаметрига боғлиқ бўлади.

Чизикларнинг ташки чегаралари орасидаги масофалар ўлчанганида ютиш учун киритиладиган тузатма намунанинг диаметрига тенг $\Delta 2l = 2r$ ва $2l$ нинг ҳақиқий қийматлари қуйидагига тенг бўлади: $2l_{\text{ҳақ}} = 2l_{\text{ўлч.}} - 2r$ (XXX.10-расм).

Бунга биноан:

$$\theta = 0,5 (2l_{\text{ўлч.}} - 2r). \quad (\text{XXX.3a})$$

θ_i ларнинг тўпламини аниқлаб, нурланишнинг тўлқин узунлигини λ билган ҳолда, (XXX.2) тенглама ёрдамида d_i лар тўпламини n доимий кўпайтирувчи аниклигига ҳисоблаш мумкин.

Одатда кукун усулда монохроматик нурланиш эмас, балки рентген найчаси аноди характеристик спектрининг бутун K -серияси ишлатилади. Бу серия асосан ўрта тўлқин узунлигидаги нурланишлар орқали ифодаланиши мумкин: $\lambda_{K_{\alpha_1}}, \lambda_{K_{\alpha_2}}, \lambda_{K_{\beta}}$. Шу туфайли рентгенограммда гекисликлараро d_i масофали атом текисликларининг ҳар бир оиласи учун ёйларнинг ўрта қисми пайдо бўлади.

$\lambda_{K_{\alpha_1}}$ ва $\lambda_{K_{\alpha_2}}$ тўлқин узунликлари жуда яқин ва рентгенограмманинг уларга мос бўлган ёйлари тўлқин узунлиги $(\lambda_{K_{\alpha_1}} + \lambda_{K_{\alpha_2}})/2 = \lambda_{K_{\alpha}}$ бўлган нурланиш яратган битта чизик каби қабул қилинади.

$\lambda_{K_{\beta}}$ тўлқин узунлиги $\lambda_{K_{\alpha}}$ дан сезиларли фарқ қилади (XXX илова). $\lambda_{K_{\beta}} < \lambda_{K_{\alpha}}$ бўлгани учун, унга жавоб берувчи чизиклар рентгенограммада бирламчи дастага яқин жойлашади.

Рентгенограмманинг қайси чизиклари « K_{β} — суратга», қайсилари « K_{α} — суратга» тегишли эканлигини аниклаш учун қуйидаги иккита муносабатдан фойдаланилади: $\lambda_{K_{\alpha}}/\lambda_{K_{\beta}} \approx 1,1$ ва

$$(I_{K_{\alpha_1}} + I_{K_{\alpha_2}})/I_{K_{\beta}} \approx 7,5.$$

Ҳақиқатдан ҳам поликристаллнинг d_i текисликлараро масофа-
ли атом текисликларининг оиласи рентгенограммада $0_{i\alpha}$ ва $0_{i\beta}$
бурчаклар остида икки жуфт чизикларни беради, бунда

$$\sin\theta_{i\alpha} = n\lambda_{K\alpha}/2d_i \text{ ва } \sin\theta_{i\beta} = n\lambda_{K\beta}/2d_i$$

ва

$$\sin\theta_{i\alpha}/\sin\theta_{i\beta} = \lambda_{K\alpha}/\lambda_{K\beta} \approx 1,1.$$

Агар рентгенограмма чизикларининг икки жуфти учун θ бурчак
синусларининг нисбати 1,1 га тенг бўлса ва бирламчи дастага яқин
жойлашган (кичикрок θ бурчак остида) чизикнинг жадаллиги
камрок бўлса, у ҳолда чизик « K_β — суратга» тегишли бўлиши
юқоридагилардан келиб чиқади. Буни d_i нинг нотўғри қийматлари-
ни олмаслик учун ҳисобга олиш маъқулдир.

Фазавий таркибни аниқлаш

Текширилаётган модданинг фазавий таркибини унга жавоб
берувчи d_i лар тўпламини ва рентгенограмманинг мос келувчи
чизикларининг жадалликларини эталон моддалар учун берилган
рақамлар билан солиштириш орқали топилади. Эталон моддалар
учун бу қийматлар аниқловчи маълумотномаларда йиғилган.
Тажрибада топилган d_i тўпламининг ва чизиклар жадалликлари-
нинг жадвалдаги рақамлар билан мос келиши модданинг ва унинг
модификациясининг тўғри аниқланганлигини билдиради. Тажриба
хатолари ва текширилаётган моддаларнинг алоҳида хусусиятлари
туфайли, аниқловчида берилган қийматлар тажрибада олинган
қийматлари билан аниқ мос келмайди. Бу айниқса кўз билан
(визуал) аниқланаётган интенсивликлар учун сезиларли бўлади.
 θ бурчак қанчалик катта бўлса, d_i нинг қийматлари шунчалик
аниқ мос келади.

Биз XXVI — XXVIII иловаларда келтирилган аниқловчидан*
фойдаланамиз. Ҳамма моддаларнинг аниқловчида бўлган учта энг
жадал чизиклари учун тегишли d масофалари бу аниқловчининг
калитларига киритилган.

Намунанинг фазавий таркибини аниқлаш учун рентгенограм-
мада учта энг интенсив чизиклар танланади, уларга мос келувчи
текисликлараро d_i масофа ва I_i интенсивликлар белгиланади, улар
аниқловчи калитининг худди шу катталиклари билан солиштири-
лади. Сўнгра текшириш учун ҳамма тажрибавий текисликлараро
масофалар тўпламини ва уларга жавоб берувчи интенсивликларни
ушбу моддага тегишли бўлган катталикларнинг тўлиқ жадвали
билан солиштирилади.

*Аниқловчи икки қисмдан иборат бўлади: моддаларнинг қисқа характери-
стики келтирилган калитдан ва ҳар бир модда учун берилган батафсил жадваллар-
дан.

Моддани ва унинг модификациясини аниқлаб, элементар ячейканинг параметрларини аниқлашга киришилади, бу мустақил иш ҳисобланади.

Кубсимон сингонияли кристаллар учун дифракциянинг HKL индексларини ва a параметрини аниқлаш

(XXX.2) тенгламадан

$$T = d/n = \lambda/2\sin\theta \quad (XXX.2a)$$

эканлиги келиб чиқади.

Рентген нурларининг λ тўлқин узунликлари маълум (рентген найчаси анодининг материали билан аниқланади (XXV иловага қаранг), бурчаклар эса рентгенограмма бўйича ҳисобланиши мумкин. Текисликлараро масофаларнинг дифракция тартибига n нисбати номаълум бўлиб қолаяпти.

Атом текисликларининг ориентациясини ва рентген нурлари дифракциясининг тартибини тавсифлайдиган дифракциянинг янги — HKL -индексларини киритиш мумкин. Бу индексларни дифракция тартибини кристаллографик индексларнинг кийматиға кўпайтириш орқали олинади:

$$H = nh; K = nk; L = nl. \quad (XXX.4)$$

Дифракция индексларини киритиб, (XXX.1) тенглама асосида

$$d = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}} \quad (XXX.5)$$

эканлигини топамиз (бу ерда d/n ўрнига d деб ёзамиз).

(XXX.5) ифодадаги d нинг кийматини (XXX.2) тенгламага қўйсак ва ўнг ва чап тарафларни квадратга оширсак қуйидагини оламиз:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2).$$

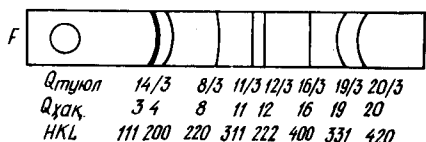
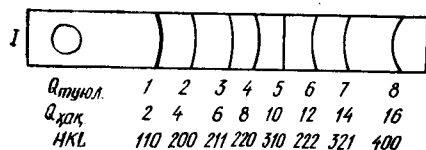
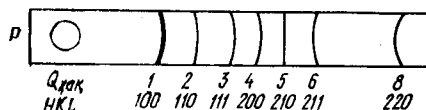
Шунга ўхшаш ифодани ҳар бир дифракцион конус учун ёзиш мумкин.

$\theta_i = H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$ деб белгилаб, ва $\sin^2\theta_i$ нисбатларни олиб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\sin^2\theta_1 : \sin^2\theta_2 : \sin^2\theta_3 : \sin^2\theta_i = Q_1 : Q_2 : Q_3 \dots \theta_i. \quad (XXX.6)$$

$\sin^2\theta_i$ нинг ва шунинг учун, θ_i нинг энг кичик қийматларига HKL нинг энг кичик қийматлари мос келади (a ва λ — ушбу модда ва ушбу рентгенограмма учун ўзгармас бўлади). HKL нинг бу энг кичик қийматлари панжаранинг ҳар бир тури учун аввалдан ҳисобланиши мумкин (XXX. 11-расм).

XXX. 11-расм. Кубсимон сингонияли кристаллларнинг рентгенограммаларида чизикларнинг жойлашиш тартиби.



Ҳисобларнинг кўрсатишича, содда панжарада $H_1K_1L_1$ индекслар 100 га тенг, ҳажм бўйича марказлаштирилганда — 110 ва томон бўйлаб марказлаштирилганда — 111. Шунинг учун панжаранинг ҳар бир тури $\sin^2\theta_i$ нисбатларнинг хусусий сонли катори билан тавсифланади.

Бундай каторни ҳосил қилишда рентгенограмма дифракция суратидаги λ_{k_a} чизикларнинг ҳар бири учун $\sin^2\theta_i$ нинг биринчи чизикнинг $\sin^2\theta_i$ қийматига нисбати олинади. Бу нисбатлар туюлувчи қийматлар $Q_{туй}$ номини олган: $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1 = Q_{туй}$. (ҳақиқий қийматлардан фаркли ўларок: $Q_{ҳақ} = H^2 + K^2 + L^2$).

Содда панжара, P			Ҳажм бўйича марказлаштирилган панжара, I			Томон бўйича марказлаштирилган панжара, F		
HKL	$Q_{туй}$	$Q_{ҳақ}$	HKL	$Q_{туй}$	$Q_{ҳақ}$	HKL	$Q_{туй}$	$Q_{ҳақ}$
110	1	1	—	—	—	—	—	—
110	2	2	110	1	2	—	—	—
111	3	3	—	—	—	111	1	3
200	4	4	200	2	4	200	1,33	4
210	5	5	—	—	—	—	—	—
211	6	6	211	3	6	—	—	—
220	8	8	220	4	8	220	2,67	8
221 (300)	9	9	—	—	—	—	—	—
310	10	10	310	5	10	—	—	—
311	11	11	—	—	—	311	3,67	11
222	12	12	222	6	12	222	4,00	12
320	13	13	—	—	—	—	—	—
321	14	14	321	7	14	—	—	—
400	16	16	400	8	16	400	5,33	16

Шундай қилиб қуйидаги қаторларни топамиз:

P — панжара учун 1:2:3:4:5:6:7:8:9:

J — панжара учун 1:2:3:4:5:6:7:8:9:

F — панжара учун 1:1,33:2,67:3,67:4:5,33 ёки шунга мос

равишда $\frac{3}{3}:\frac{4}{3}:\frac{8}{3}$ ва хоказо.

H_i K_i L_i ни аниқлагандан кейин, иложи борича катта бурчаклардаги рентгенограмманинг чизиклари бўйича панжаранинг параметрини топиш мумкин:

$$a = d_i \sqrt{Q_i}$$

Ўртача сингонияли кристаллларнинг рентгенограммаларини индекслаш

Ўртача сингонияларга (XXX. 3-расмга қаранг) тетрагонал (II), гексагонал (III) ва ромбоэдрик (V) сингониялар тегишлидир. Бу сингония кристалларининг рентгенограммаларини индекслашни турли усулларда олиб бориш мумкин. Бу ерда биз Хелл эгрилари ёрдамида индекслашни кўриб чиқамиз.

Текисликлараро масофаларнинг a ва c структуравий доимийларига боғлиқлиги қуйидаги тенгламалар орқали ифодаланади: тетрагонал сингония —

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (\text{XXX. 7})$$

гексагонал ва ромбоэдрик сингониялар —

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(H^2 + HK + K^2)}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (\text{XXX. 8})$$

Гексагонал сингонияда текисликларнинг ҳолатини аниқлаш учун тўртта координата ўқларидан иборат система қўлланилади, бунда ҳар бир текисликка тўртинчи J индекс қўшиб ёзилади, учинчи ўринга қўйилади ($HKJL$). Текисликнинг фазодаги ҳолати учта сон билан аниқлангани учун, J индекслар HK индекслари орқали ифодаланади: $J = -(H + K)$, ишорани эса, индекснинг юқорисига ёзилади.

Мисол:

HKL	$HKJL$
011	01 $\bar{1}$ 1
111	11 $\bar{2}$ 1

Гексагонал сингонияли кристаллнинг рентгенограммасини индекслашни кўриб чиқамиз.

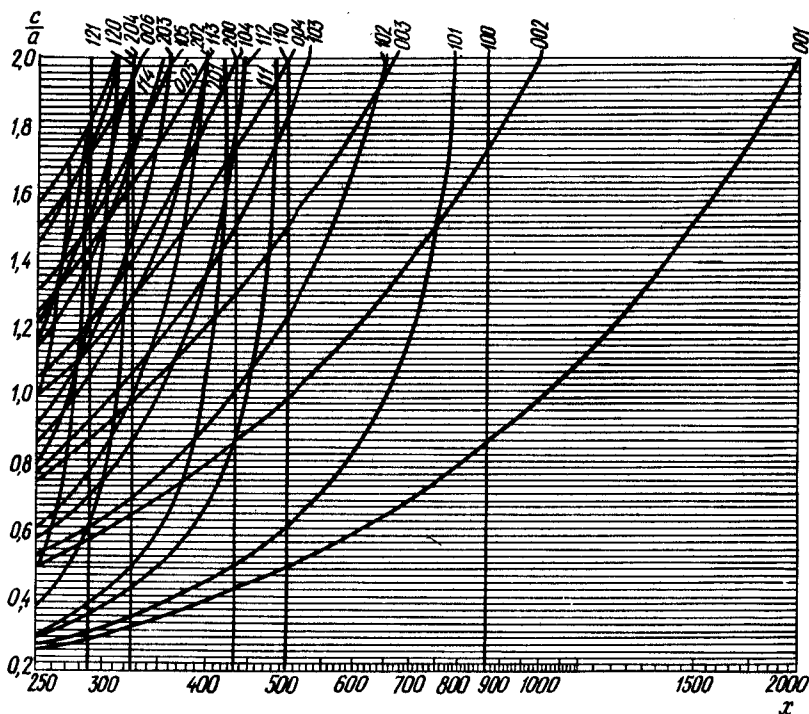
(XXX. 8) ифодани гексагонал сингония учун қуйидаги кўри-

нишда қайта ёзамиз:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left[\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2}{(c/a)^2} \right]$$

Уни логарифмлаб, квадрат илдиздан чиқаргандан сўнг куйидагини оламиз:

$$\lg d = \lg a - \frac{1}{2} \lg \left[\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2}{(c/a)^2} \right]$$



XXX. 12- расм. Рентгенограммаларни индекслаш учун мўлжалланган Хелл графиги (гексагонал сингония).

Хелл графикларида (XXX. 12- расм) функциянинг бошланиши билан $\lg a$ нинг ҳисоби бирга олиб борилади. Ординаталар ўқи бўйлаб c/a , абсциссалар ўқи бўйлаб (тескари йўналишда) эса куйидаги қийматлар қўйилади:

$$x = \frac{1}{2} \lg \left[\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2}{(c/a)^2} \right]$$

Бунга биноан *HKL* нинг ҳамма комбинациялари учун эгриларнинг тўплами тузилади. Уларнинг ҳар бирига битта эгри — Хелл эгриси жавоб беради. *HKL* нинг айти комбинациясига жавоб берувчи *d* нинг логарифмлари *X* функцияни *lga* дан айириш натижасида ҳосил бўлади; шунинг учун графикда ушбу модданинг рентгенограммасидан аниқланган *d* нинг логарифмларини *HKL* эгриларининг абсциссалар ўқиға параллел тўғри чизик билан кесишган нукталар бўйича топиш мумкин, бунда тўғри чизик ординатанинг бирон бир *c/a* қийматидан ўтказилади.

HKL индексларини аниқлаш учун, ҳисобланган қийматларни Хелл эгрилари тузилган масштабда қоғозға туширилади (абсциссалар ўқидаги масштаб логарифмли бўлади). Сўнгра қоғоз графикка шундай қўйиладики, бунда биринчи штрих (*lga* нинг энг катта қиймати) 001 индексли Хелл эгриси билан тўғри келсин. Кейин қоғоз абсциссалар ўқиға параллел равишда сурилади, бунда биринчи штрих токи *c/a* нинг бирон бир қийматида қолган штрихлар бошқа *HKL* ларға жавоб берувчи Хелл эгрилари билан кесишгунча 001 индексли эгрида қолсин. Шундан сўнг эгрилар бўйича *c/a* ва *HKL* топилади.

Агар кесишиш қузатилмаса, биринчи штрих кейинги 100,110 ва бошқа индексли эгрилар бўйича сурилади, уни графикдаги эгрилар билан кесишишиға эришилади.

Тетрагонал сингония учун ҳам Хелл эгрилари шунга ўхшаш тузилган.

Элементар ячейканинг ўлчамларини аниқлаш

Тетрагонал (II) ва гексагонал (III) сингонияли кристаллардаги элементар ячейканинг ўлчамлари иккита параметр билан аниқланади: *a* ва *c*. Уларни аниқлаш учун рентгенограмманинг *OOL*, *NKO*, *HOO* индексли чизиклари танлаб олинади ва квадрат боғланиш тенгламасидан, масалан, гексагонал сингония учун (XXX. 8) тенгламадан қуйидагилар топилади:

$$OOL \text{ индекслар учун } — 1/d^2 = L^2/c^2; c = Ld$$

$$NKO \text{ индекслар учун } — 1/d^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} \right)$$

$$a = \frac{2d \sqrt{H^2 + HK + K^2}}{\sqrt{3}}$$

$$HOO \text{ индекслар учун } — 1/d^2 = 4H^2/3a^2; a = 2dH/\sqrt{3}$$

Қоғозда белгиланган штрихлар билан *OOL*, *HOO* ва *NKO* турдаги индекслар мос келмаса, *a* ва *c* доимийларни аниқлаш учун икки номаълумли иккита тенгламадан иборат системани ечиш керак бўлади.

Агар (XXX. 8) тенгламага куйидаги белгилар киритилса:
 $H^2 + HK + K^2 = A$ ва $L^2 = B$, у ҳолда:

$$\text{биринчи чизик учун } \frac{1}{d_1^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_1}{a^2} + \frac{B_1}{c^2}$$

$$i \text{ — чизик учун } \frac{1}{d_i^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_i}{a^2} + \frac{B_i}{c^2}$$

ёзиш мумкин.

Ушбу тенгламалар системасини ечиб,

$$\frac{1}{a^2} = \frac{4}{3} \frac{B_i/d_i^2 - B_1/d_1^2}{A_1 B_i - A_i B_1}; \quad \frac{1}{c^2} = \frac{A_1/d_i^2 - A_i/d_1^2}{A_1 B_i - A_i B_1} \quad (\text{XXX. 9})$$

тенгламаларни олампиз.

Тетрагонал сингония структурасининг доимийлари ҳам худди шундай ҳисобланади.

Элементар ячейкада рентген зичлики ва формула бирликларининг сонини аниқлаш

Рентген зичлик деб куйидаги катталиikka айтилади:

$$\rho_{\text{рент}} = zM/vN_A = 1,66 \cdot 10^{-24} (zM/v)$$

бу ерда z — элементар ячейкадаги формула бирликларининг сони;
 N_A — Авогадро сони; M — модданинг моляр (атом) массаси; v — элементар ячейканинг ҳажми, см^3 .

Турли сингониялар учун:

$$v_{\text{куб.}} = a^3 \cdot 10^{-24}; \quad v_{\text{тетр.}} = a^2 c \cdot 10^{-24}; \quad v_{\text{гекс.}} = (a^2 c \sqrt{3}/2) \cdot 10^{-24}$$

Структураси бузилмаган моддалар учун рентген зичлик — $\rho_{\text{рент}}$ модданинг зичлиги — ρ билан мос келади. Агар панжарада дефектлар бўлса, бу зичликлар бир оз фарк қилади.

Агар ρ зичлик маълум бўлса, элементар ячейкадаги формула бирликларининг сонини ҳисоблаб топиш мумкин:

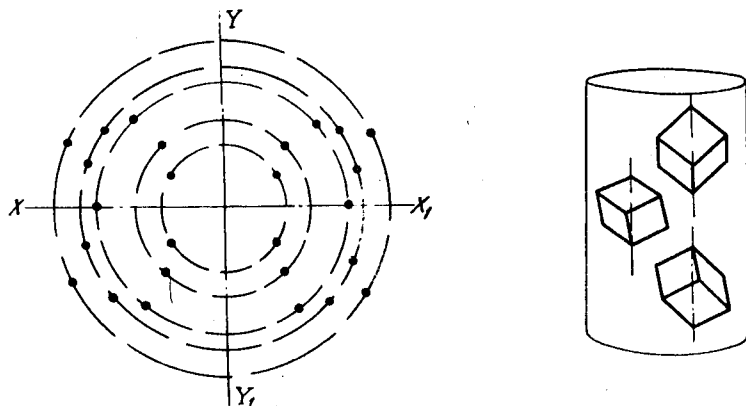
$$z = \rho v / 1,66 \cdot 10^{-24} M \quad (\text{XXX. 10})$$

Симлардаги текстура

Одатда поликристалл жинслар тартибсиз ориентациялашган майда кристаллчалардан иборат бўлади. Аммо қайта ишлаганда кристаллчаларнинг жойлашишида қандайдир қонуниятлар яратилиши мумкин.

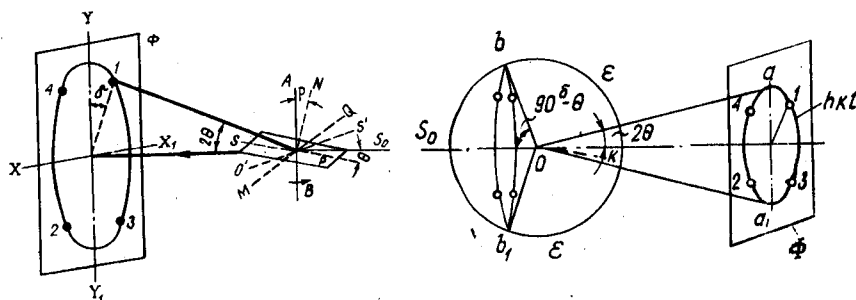
Хамма кристаллчалардаги маълум кристаллографик йўналиш қандайдир умумий йўналиш билан мос келгандаги жойлашишни *ўқли текстура*, бу умумий йўналишни эса *текстура ўқи* дейилади (XXX. 13- расм).

Каттик жинсларнинг механик хоссалари (масалан, каттиклиги, мустаҳкамлиги, қўйилувчанлиги) текстурага кучли боғлиқдир. Текстуранинг мавжудлиги рентгенограммалардаги дебай дифракцион халқаларининг айрим жойларида жадалликнинг ортишига олиб келади. (XXX. 14- расм).



XXX. 13- расм. Симдаги кристаллчалар ориентацияланишининг схемаси.

XXX. 14- расм. Текстура максимумларининг дифракцион халқаларда жойлашиш схемаси.



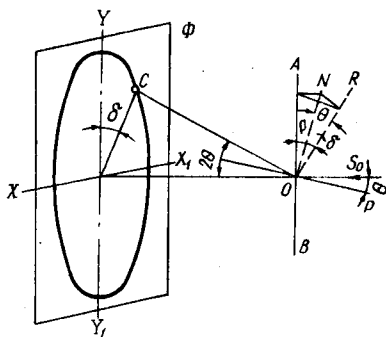
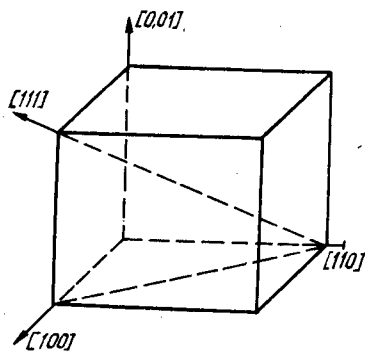
йўналишларда қайтган нурлар ўзаро қўшилади ва шу жойда рентген плёнкасининг қорайишига олиб келади.

Рентгенограммадаги дифракцион максимумларнинг жойлашиши ва кристаллчаларнинг ориентацияланиши (текстураси) орасидаги боғланиш XXX. 15- расмда кўрсатилган.

Текстураларнинг рентгенограммасига проекциялар сферасининг маълум йўналишдаги текислик билан кесими сифатида қараш мумкин. Намунадаги кристаллчаларнинг томонларига нормаллар тузамиз. Бу нормалларнинг сфера билан кесишган нуқталарини *кутблар* деб атаймиз. Сферанинг экваториал текислигида кутбларнинг проекциялари кутбли фигурани ҳосил қилади. Кутбли фигура факат бир хил индексли томонлар учун қурилади. bOb_1 конуснинг ee сфера билан кесишишидан ҳосил бўлган bb_1 нормалларнинг ҳалқаси кристаллчаларнинг ориентациясини тавсифлайдиган кутбли фигуранинг кесимини кўрсатади. k кристаллчага s_0 рентген нурларининг дастасини йўналтирамиз. Қайтган нур чўққисида 4θ бурчакка эга бўлган aOa_1 конусни ҳосил қилади. Бу конуснинг фотопластинка текислиги Φ билан кесишиши aa_1 дифракцион ҳалқани ҳосил қилади, у bb_1 кесимининг тасвирига ўхшаш бўлади. Дифракцион ҳалқадаги максимумлар (1, 2, 3, 4 доғлар) кутбли фигуранинг максимумларига мос келади.

Текстура мавжуд бўлган ҳолда қуйидаги фикрларга асосан ҳамма қайтишларнинг ҳолатини топиш мумкин. Агар кўп сонли кристаллчалардан биз фикран биттасини ажратиб олиб, уни кристаллографик ўқ атрофида (масалан [III]) айлантира бошласак, унда бу кристаллча кристаллчалардан бир вақтнинг ўзида ҳосил бўладиган доғларни бирин-кетин бера бошлайди.

Кристаллчада AB симнинг ўқи билан r бурчак ҳосил қиладиган N нормал ўтказилган P текисликни ажратамиз (XXX. 16- расм). Кристаллографик йўналишларнинг бири бу ўқ билан мос келади, масалан, $[100]$, $[110]$ ва бошқалар (XXX. 17- расм).



XXX. 17- расм. Кристаллдаги айрим йўналишларнинг индекслари.

XXX. 18- расм. θ , δ ва ρ бурчаклар орасидаги боғланиш ($\angle AON = \rho$; $\angle NOR = \theta$; $\angle AOR = \delta$).

Кристаллчанинг AB ўқ атрофида бурилишида (XXX. 16- расм) қандайдир P текислик бурилади ва тушаётган s_0 нурларнинг дастаси билан Θ бурчакни ҳосил қилмайди. Кристаллчанинг AB ўқ атрофида 360° га бурганда P текислиги s_0 нурларнинг дастаси билан тўрт марта ρ бурчакни ҳосил қилади.

SO чизиғи AB ўқ атрофида айлантилганда конусни тасвирлайди ва 180° га бурилгандан кейин 3- нуктада қайтиш содир бўлади. Худди шундай унинг иккита QM ва MQ ҳолатлари 180° га бурилганда симметрик бўлган 2- ва 4- нукталарни беради.

Агар текислик AB ўқга параллел бўлса, тўртта нукта ўрнига xx_1 ўқида ётган иккита нуктани оламиз. Бурчак $\rho = 45^\circ$ бўлган ҳолда yy_1 ўқида иккита нукта ҳосил бўлади. Агар P текислиги AB ўқида перпендикуляр бўлса, битта ҳам нуктани ололмаймиз. Текисликни s_0 йўналишида нур тушаётган кўзгу билан алмаштирилганида юкоридагилар тушунарли бўлиб қолади. 360° га бурилганда P текислиги плёнкада 1—2—3—4- нукталарга кетма-кет тушаётган тўртта қайтган нурни ҳосил қилади. Бу нурлар xx_1 ва yy_1 ўқларга симметрик жойлашган бўлади.

Текстура ўқининг кристаллографик йўналишини аниқлаб, симнинг текстурасини тавсифлаш мумкин, бунинг учун битта суратни ҳосил қилиш кифоядир. Симнинг ўқида параллел йўналиш ва рентгенограмманинг марказидан дифракцион ҳалқадаги текстуранинг максимумига боровчи чизиқ орасидаги δ бурчак (XXX. 18- расм) ρ бурчак билан қуйидаги муносабат оркали боғланган:

$$\cos \rho = \cos \Theta \cos \delta. \quad (\text{XXX. 11})$$

Бу AB ўқи s_0 нурлар дастасининг йўналишига $\perp$, ON нормали P кристаллчанинг текислигига $\perp$, OR чизиғи s_0 нурлар дастасининг йўналишига $\perp$ эканлигидан қўриниб турибди:

$$\cos \rho = AO/NO; \cos \Theta = RO/NO; \cos \delta = AO/RO; \cos \rho = \cos \Theta \cos \delta.$$

Кубсимон кристаллда фазодаги иккита йўналишлар орасидаги бурчак қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$\cos \rho = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}, \quad (\text{XXX. 12})$$

бу ерда $[h_1 k_1 l_1]$ — нормалнинг кристаллографик индекслари; $[h_2 k_2 l_2]$ — текстура ўқининг индекслари.

(XXX. 12) тенглама йўналтирувчи косинусларни индекслар билан алмаштириш йўли билан аналитик геометрия тенгламасидан келтириб чиқарилади. Кубсимон сингонияда ҳамма элементар ячейкалар бир хилдир, шунинг учун атом текисликларида нормалларнинг ўзаро йўналиши ячейканинг ўлчамлари эмас, балки факат атом текисликларининг ориентациясига, яъни $|hkl|$ кристаллографик индексларга боғлиқ бўлади.

XXX. 4. РЕНТГЕН ҚУРИЛМАСИ ВА УНДАН ФОЙДАЛАНИШДАГИ ХАВФСИЗЛИК ЧОРАЛАРИ

Қурилманинг асосий қисми бўлган рентген трубкаси — икки электродли юқори вольтли электровакуумли шиша асбобдир: биттаси спирал кўринишида (катод), иккинчиси пластинка кўринишида (анод).

Рентген асбоблари юқори кучланишда ишлайди. Юқори кучланиш остида бўлган қисмларга тегиш жуда хавфлидир. Шунинг учун хавфсизлик чораларини кўриш жуда аҳамиятлидир.

Юқори вольтли трансформатор ва бошқа юқори кучланиш остидаги ток ўтувчи қисмлар унинг бошқа қисмларидан ажратилган бўлади. Юқори вольтли қисмларни металл жилдни ерга улаш орқали изоляцияланади. Жилднинг ажратиб қўйилиши асбобнинг копқоғини очганда юқори кучланишни узиб қўйилишини таъминлайди.

Рентген асбобининг иши пульт орқали бошқарилади. Пултнинг ҳамма қисмлари 220 В дан кўп бўлмаган кучланиш остида бўлади.

Айниқса рентген трубкасининг ойналаридан чиқадиған нурларнинг бирламчи дастаси хавфлидир. Бирламчи нурлар дастаси тушган моддалардан тарқалган иккиламчи нурланишдан ҳам сақланиш лозим.

Рентген структуравий анализ бўйича ишлар бажарилаётганда қуйидаги эҳтиёт шартларини бажариш шарт:

1. Асбобни ёқишдан аввал рентген трубкаси ойналаридаги ҳамма металл пардаларни (2 ёки 4) ёпиш керак.

2. Камера фақат ойнаси металл парда билан беркитилган жойга қўйилади.

3. Камера жойлаштирилгандан сўнг кўрғошинли шишадан иборат химоя экранини камеранинг чиқиш ойнасидан кейин жойлаштирилади. Фақат шундан кейингина рентген трубкасининг дарчасини очишга рухсат этилади.

4. Камера тахминан тўғри ўрнатилганда ва рентген асбобини ёқканда рентген нурларининг дастаси флюоресценцияланувчи экранда яшил доғ ҳосил қилади. Сўнгра доғ экраннинг марказига чиқарилади ва унинг энг катта равшанлигига эришилади. Бунинг учун камеранинг ўрнатувчи винтларидан фойдаланилади.

Доғнинг ҳолати ва равшанлиги химоя экрани орқали кузатилади. Флюоресценцияловчи экранга кўрғошин қўшилган шиша кўзойнақсиз кўз билан қараш ҳеч ҳам мумкин эмас.

5. Расм олингандан ва рентген асбоби ўчирилгандан кейин, камерани олмасдан туриб унинг ойналари бекитилади (камера бирламчи дастадан химоя қилади).

6. Зарурат бўлмаганда иш ҳолатида трубка ёнида туриш ман этилади. Унга яқинлашганда ойналарнинг берк эканлигига ишонч ҳосил қилиш зарур. Рентген нурланишининг таъсири вақтга пропорционал ва манбагача масофа квадратига тесқари пропорционал эканлигини эсда тутиш лозим.

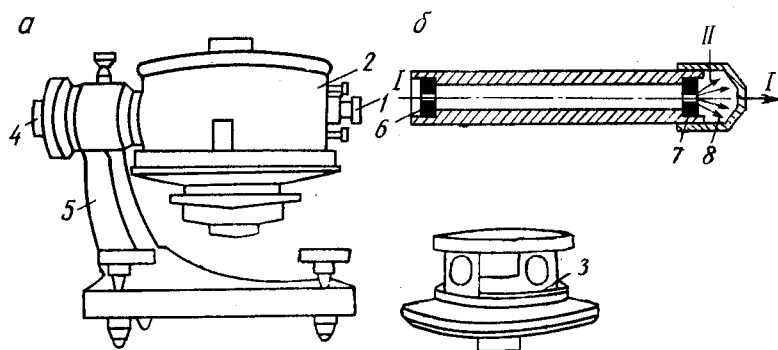
Кубсимон сингонияли поликристалл модданинг намунасини тайёрлаш

Ишнинг мақсади: рентгенограммани олиш ва ҳисоблаш, модданинг таркибини, кристалл панжаранинг доимийсини ва ячейкадаги заррачаларнинг сонини аниқлаш.

Кукун ҳолатидаги текширилаётган модда майда кристаллчалардан иборат бўлиши керак. Акс ҳолда дифракцион чизик бир қатор майда доғлардан иборат бўлади.

Намунани диаметри 0,3—0,5 мм бўлган юпка кичик цилиндрча ҳолатида тайёрлаган яхшидир. Тайёрланган намуна камерага жойлаштирилади ва столчада пластилин ёрдамида маҳкамланади.

Кукунларни суратга олиш учун мўлжалланган камеранинг тузилиши. Кукунларни суратга олувчи рентген камераси XXX. 19, а- расмда тасвирланган.



XXX. 19- расм. Кукунларнинг рентгенограммасини олишга мўлжалланган камера (а) ва рентген камерасининг коллиматори (б):

1 — диафрагмали коллиматор; 2 — намунани маҳкамлайдиган столчали корпус; 3 — пленкани маҳкамлайдиган кассетали копчок; 4 — экран; 5 — асбоб ўрнатиладиган мослама; 6, 7 — рентген нурларининг юпка дастасини кесадиган коллиматорнинг дарчалари; 8 — эҳтиёт қилувчи қалпоқча.

Коллиматор (XXX. 19, б- расм) латун трубкадан иборат бўлиб, унга диафрагмалар киритилган. Коллиматор 7-дарчадан таркатилган II нурларни ютувчи қўриқловчи қалпоқча билан таъминланган. Бирламчи нурлар қалпоқчанинг тешикчалари орқали унинг деворларига тегмасдан ўтади.

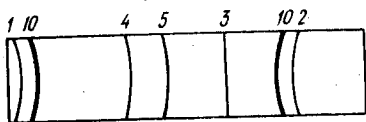
Столчага маҳкамланган намуна камеранинг марказида ўрнатилган бўлиши керак. Бунинг учун I-коллиматор чиқарилади ва 3-қоппоқ олинади. Сўнгра коллиматордан қалпоқча олинади ва экран лупа билан алмаштирилади. Коллиматор билан камера столга қўйилади, бунда намунага лупа орқали қараш мумкин бўлиши керак. Намунани столчанинг айланиш ўқиға жойлаштириб, 4-мослама билан қисиб қўйилади. Столчани

айлантириб ва эҳтиётлик билан 4-мосламани босиб, намуна секин-аста камеранинг ўқиға келтирилади.

Камерани зарядлаш. Намунани камеранинг ўртасига ўрнатиб, сурагхонада камерага плёнка жойлаштирилади.

Найсимон пичок билан рентген нурлари бирламчи дастасининг чиқиши учун плёнкада дарча очилади ва плёнкани камера корпусининг ички цилиндрсимон сиртига жойлаштирилади (плёнканинг учларини коллиматорга томон йўналтирилганлиги кузатиб турилади); плёнканинг пастки қисми эса камера копкоғининг ҳалқаси билан маҳкамланади. Сўнгра копқок винтлар билан маҳкамланади, коллиматорга қалпоқча кийдирилади ва, ниҳоят лупа экран билан алмаштирилади.

Камерани трубка ёнида ўрнатиш. Суратга олиш учун тайёрланган камерани рентген трубкасининг ойнасидан чиқаётган рентген нурларининг йўлига ўрнатилади, бунда флюоресценцияланувчи экраннинг марказида рентген дастаси ва унинг ўртасида намунанинг сояси кўриниб туриши керак.



тегишли эканлиги аникланади: рентгенограмманинг жадал чизиклари $\sin\Theta$ сининг (5 дан 10 гача жадалликдаги) кучсизроқ чизиклар $\sin\Theta$ сига (1 дан 5 гача жадалликдаги) нисбати бўйича λ_β чизиклари аникланади ва кейинчалик улар ҳисобга олинмайди.

8. K_α чизиклари учун (XXX. 2) тенглама бўйича d_α текисликлараро масофалар ҳисобланади. Сўнгра рентгенограммада урта энг жадал чизиклар танланади ва уларга мос келган текисликлараро масофалар бўйича калит ва аниқловчи ёрдамида текширилади намунанинг таркиби топилади.

9. Жадвалга стандарт (эталон) текисликлараро масофалар d_α , d_β ёзилади ва фазавий таркиб ҳақида хулоса қилинади (389-бетга қаранг).

10. $\sin^2\Theta_\alpha$ ҳисобланади.

11. $\sin^2\Theta_{\alpha_i}/\sin^2\Theta_{\alpha_1} = Q_{\text{туловчи}}$ нисбат топилади.

12. Олинган сонларнинг катори бўйича (XXX. 11-расм) биринчи чизикнинг индекслари ёзилади ва $Q_1, Q_2, \dots, Q_i$ индекслар квадратларининг йиғиндиси ҳисобланади.

13. Танлаш билан HKL аникланади.

14. (XXX. 5) тенглама бўйича кристалл панжаранинг доимийси аникланади.

15. Кристалл панжара доимийсининг ўртача қиймати бўйича элементар ячейкадаги формула бирликларининг сони z аникланади. Моддалар зичликларининг қийматлари XXVI иловада келтирилган.

HKL ва a ларни ҳисоблаш учун логарифмик чизғичдан фойдаланса бўлади.

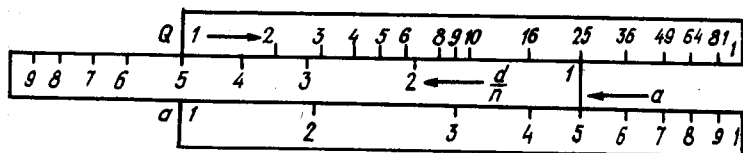
Кубсимон сингония учун ёзилган (XXX. 5) ифода:

$$d = a / \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = a / \sqrt{Q}$$

қуйидаги кўринишда қайта ёзилиши мумкин:

$$(a/d)^2 = H^2 + K^2 + L^2 = Q$$

Бу ерда a — ушбу рентгенограмманинг ҳамма чизиклари учун доимий катталиқдир, Q ва d лар турли чизиклар учун турлича.



XXX. 21-расм. HKL ва a ларни ҳисоблашда логарифмик чизғичдан фойдаланиш схемаси.

HKL ва a ларни аниқлаш учун, a нинг шундай доимий сонини топиш керакки, уни рентгенограмманинг хоҳлаган d сига

бўлганимизда қуйидаги бутун сонни берсин: $H^2 + K^2 + L^2 = Q$.

HKL ва a ларни логарифмик чизғич ёрдамида аниқлаш қуйидагича олиб борилади (XXX. 21-расм). Логарифмик чизғичнинг тескари шкаласига рентгенограмманинг K_α — сурати учун калам билан d_i нинг қийматлари ёзиб чиқилади. Тескари шкалага ёзилган d_i нинг энг катта қиймати квадратлар шкаласидаги бирнинг қаршисига ўрнатилади.

Агар бунда d_i нинг қолган қийматлари квадратлар шкаласининг бутун сонлари билан мос келса, унда $H_1 K_1 L_1 = 100$, Q_i эса, тескари шкалада белгиланган d_i нинг қаршисида жойлашган квадратлар шкаласидаги бутун сонга тенг. Унда сонлар шкаласи бўйича тескари шкаладаги бирга мос келган структура параметри a нинг тахминий ўртача қиймати топилади. Агар тескари шкалада белгиланган d_i нинг қолган қийматлари, d_1 ни квадратлар шкаласидаги бирнинг қаршисига ўрнатишда, бутун сонларга тўғри келмаса, унда d_1 ни квадратлар шкаласидаги 2 рақамига сурилади, кейин 3 рақамига ва бошқаларга, токи мосликка эришгунга қадар сурилади.

Ўртача сингонияли поликристалл моддани ўрганиш

Ишнинг мақсади: рентгенограммани олиш ва ҳисоблаш, модданинг таркибини, кристалл панжара доимийларини, ячейканинг турини ва ундаги формула бирликларининг сонини аниқлаш.

Рентгенограммани ҳисоблашга тушунтиришлар (406-бетдаги ҳисоботга қаранг). Ўртача сингонияли рентгенограмманинг ҳисоби кубсимон сингонияли кристаллар рентгенограммасини ҳисоблашга ўхшашидир:

1. 6- ва 7- устунларни маълумотномаларнинг* бирдан тўлдирилади. Ушбу маълумотлар ёрдамида K_α — ва K_β — чизикларга тегишли дифракцион максимумлар аниқланади.

2. Аниқловчи бўйича (Иловадаги XXVI ва XXVII жадваллар) текшириладиган қуқуннинг кимёвий формуласи аниқланади.

3. Рентгенограммани индекслаш Хелл эгрилари ёрдамида олиб борилади (XXX. 12-расмга қаранг).

4. Кристалл панжаранинг доимийларини иккита чизик учун тузилган тенгламалар туркумини (XXX. 9) ечиш орқали аниқланади.

5. Элементар ячейкадаги формула бирликларининг сони аниқланади.

Мисол тарикасида графит учун c ва a параметрларини аниқлашнинг икки ҳолини кўриб чиқамиз.

1. Рентгенограммада $00L$ ва $HK0$ индексли дифракцион

Таблица межплоскостных расстояний, Металлургиздат, 1950; Толкачев С. С., Таблица межплоскостных расстояний. Л., Химия, 1968, с. 132.

максимумлар (чизиклар) бўлсин. c параметрини $00L$ индекслар бўйича топилади, масалан, 002:

$1/d^2 = L^2/c^2$, $c = Ld = 2 \cdot 3,35 = 6,70 \text{ \AA}$ параметрини $HK0$ индекслари бўйича топилади, масалан, 110:

$$a = 2d \sqrt{H^2 + HK + K^2} / \sqrt{3} = 2 \cdot 1,23 \sqrt{3} / \sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$$

II. Агар рентгенограммада факат умумий кўринишдаги индексларга (HKL) эга дифракцион максимумлар бўлса, унда ёрдамчи жадвал тузилади:

Чизик тартиби	d_α	HKL	$H^2 + HK + K^2 - A$	$L^2 - B$	Белгилаш
6	2,03	101	1+0+0-1	1	1
7	1,798	102	1+0+0-1	4	i

Жадвал маълумотларидан фойдаланиб, қуйидаги чизиклар учун тенгламалар системаси ечилади:

биринчи — $1/2,03^2 = 4 \cdot 1/3a^2 + 1/c^2$.

i — чизик — $1/1,798^2 = 4 \cdot 1/3a^2 + 4/c^2$.

(XXX.9) тенгламалар системасини ечиб, қуйидагилар олинади:

$$1/a^2 = \frac{3}{4} \frac{4/2,03^2 - 1/1,798^2}{1 \cdot 4 - 1 \cdot 1}; \quad a = 2,46 \text{ \AA}$$

$$1/c^2 = \frac{1/1,798^2 - 1/2,03^2}{1 \cdot 4 - 1 \cdot 1}; \quad c = 6,70 \text{ \AA}$$

Иккинчи усул ҳамма турдаги рентгенограммалар учун умумий ҳисобланади.

Симлардаги кристаллчаларнинг ориентациясини

(текстурасини) аниқлаш

Ишнинг мақсади: рентгенограммани олиш, қайта ишлаш ва ҳисоблаш, текстура ўқининг индексларини аниқлаш; элементар ячейканинг расмини чизиш ва кристаллда симнинг ўқиға параллел бўлган йўналишни кўрсатиш.

Ориентацияланган (текстурали) кристаллчаларни суратга олувчи камера корпусдан, юпка кассетадан ва диафрагмали коллиматордан иборат бўлади.

Плёнкани ёруғлик ўтмайдиган кассетаға жойлаштирилади ва коллиматорнинг ўқиға перпендикуляр ўрнатилади. Симни пластилин ёрдамида коллиматорнинг чиқиш дарчасининг ўртасига вертикал равишда ўрнатилади. Текстураларнинг рентгенограмма-

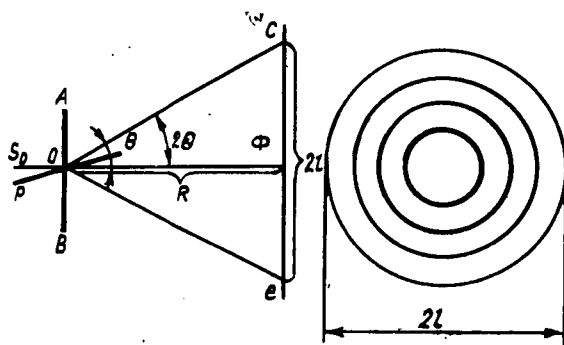
ларини олиш учун томонлари текисланган ва текисланмаган кристаллчаларнинг рентген суратини оладиган камерада фойдаланиш кулайдир.

Агар юпка плёнкани рентген нурларининг бирламчи дастасига перпендикуляр қилиб қўйсак, унда қатор концентрик ҳалқалар ҳосил бўлади. Бу ҳалқалар дифракцион конуслар системасининг плёнка билан кесишиш натижасида ҳосил бўлган чизиклардир (XXX. 22-расм). Бундан

$$\operatorname{tg} 2\theta = l/R$$

(XXX. 13)

эканлиги келиб чиқади.



XXX. 22-расм. Текстурали кукунларни суратга олишнинг принципиал схемаси.

Рентгенограммани ҳисоблашга тушунтиришлар

1. Нисбий интенсивлик $I_{\text{нисбий}}$ ўн баллик шкала бўйича кўз билан аниқланади.

2. Ҳалқа диаметри — $2l$, мм (XXX. 22-расм).

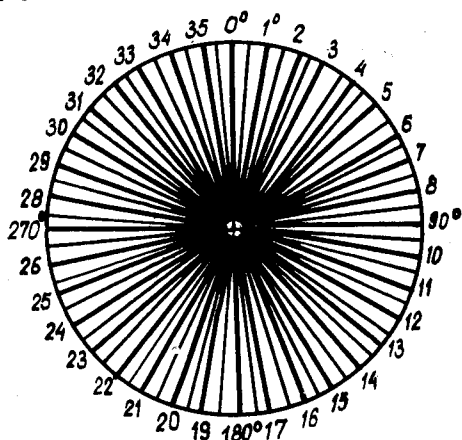
XXX. 23-расм. Бурчакларни аниқлаш учун мўлжалланган ўлчаш тўри.

3. (XXX. 13) тенглама бўйича сирпаниш бурчаги θ аниқланади.

4. Текисликлараро d_α ва d_β масофалар жадваллардан олинади.

5. hkl индекслар (XXX. 5) тенгламадан топилади ёки логарифмик чизғич ёрдамида (XXX. 21-расм) аниқланади.

6. Симнинг ўқиға параллел бўлган йўналиш текстуралар рентгенограммасининг марказидан плёнкадаги текс-



тура максимумига борувчи чизик орасидаги δ —бурчак транспортир ёки тўр (XXX. 23- расм) ёрдамида ўлчанади.

7. $\cos\Theta$ ва $\cos\delta$ ларнинг қийматлари жадваллардан олинади.

8. Сим ўқининг йўналиши билан қайтарувчи текисликка ўтказилган нормал орасидаги ρ -бурчак; $\cos\rho$ ни (XXX. II) тенгламадан аниқланади.

9. Текстура ўқининг $[hkl]$ индекслари XXVIII илова бўйича аниқланади.

Ҳисобот намунаси

1. Кубсимон сингонияли поликристалл моддани ўрганиш.

чиқиқнинг тартиби	
J нисбий	
$2l_{\text{ўлч}}, \text{ мм}$	
$2l_{\text{ҳақ}} = 2l_{\text{ўлч}} - 0,5, \text{ мм}$	
$\Theta = 0,5 \cdot 2l_{\text{ҳақ}}$	
$\sin \Theta$	
K_{α} — ёки K_{β} суратга тегишли эканлиги	
$d_{\alpha} = \lambda/2 \sin \Theta_2, \text{ Å}$	
d_{α} , станд., Å	
$\sin^2 \Theta_{\alpha}$	
$\sin^2 \Theta_{\alpha 1} / \sin^2 \Theta_{\alpha 1}$	
$Q = H^2 + K^2 + L^2$	
hkl	
$a = a\sqrt{Q}, \text{ Å}$	
Z	

2. Ҳуртача сингонияли поликристалл моддани ўрганиш.

чиқиқнинг тартиби	
J нисбий	
$2l_{\text{ўлч}}, \text{ мм}$	
$2l_{\text{ҳақ}} = 2l_{\text{ўлч}} - 0,5, \text{ мм}$	
$\Theta = 0,5 \cdot 2l_{\text{ҳақ}}$	
$T = \lambda\alpha/2 \sin \Theta$	
$T\beta = 1,11 d_{\alpha}$	
d_{α} , станд., Å	
$H^2 + K^2 + L^2 = Q$	
hkl	
$a = a\sqrt{Q}, \text{ Å}$	
Z	

3. Симнинг текстурасини аниқлаш.

чиқиқнинг тартиби	
J нисбий	
$2l, \text{ мм}$	
$\lg 2\Theta = l/R$	
Θ	
$d\alpha, \text{ Å}$	
$d\beta,$	
hkl	
(hrl)	
δ	
$\cos \Theta$	
$\cos \delta$	
$\cos \rho$	
ρ	
текстуранинг индекслари	

Қўшимча топшириқлар

Рентген-структурaviй анализ бўйича қўшимча топшириқларга кристалл панжара параметрларини аниқлаш киради. Топшириқлар мураккаблашиш тартибида жойлаштирилган, лекин бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда бажарилиши мумкин. Ишларга махсус асбоблар талаб қилинади.

I. Сингонияни ва Лауэ синфини (дифракцион синфни) ва кристаллларнинг ориентациясини ўрнатиш.

Асбоблар: маълум параметрли рентген камераси.

II. Панжаранинг чизикли параметрларини тебраниш ва айланиш усулида аниқлаш.

Асбоблар: яримцилиндрик маълум параметрли рентген камераси, айланувчи рентген камерасининг цилиндрик кассетаси.

III. Панжаранинг иккита чизикли ва битта бурчак параметрини аниқлаш, кристаллларнинг дифракцион гуруҳини аниқлаш. Экспликацион усул (ОГНЕ).

Асбоблар: тесқари панжарани суратга олиш учун мўлжалланган рентгенометр (КОРАР) ёки ёнлатиб суратга олиш рентгенометри.

IV. Дебай бўйича хоҳлаган сингонияли кристаллар панжараларининг параметрларини ўрнатиш.

Асбоблар: катта диаметрли камера — универсал рентген камераси (РКУ — 114); дифрактометр; β — рефлексларни йўқотиш учун филтрлар.

Тавсия қилинадиган адабиётлар

Шаскольская М. П., Кристаллография. М., Высшая школа, 1976.

Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. 2-е изд., Т. I. Изд. МГУ, 1964.

Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Под ред. В. А. Франк-Каменецкого, Л., Недра, 1975.

Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М., ИЛ, 1961.

ИЛОВАЛАР

I. Калориметрик қурилмаларда қўлланиладиган материалларнинг иссиқлик сиғимлари

Модда	Солиштирма иссиқлик сиғими, Ж/г·К	Модда	Солиштирма иссиқлик сиғими, Ж/г·К
Латунь	0,389	Полиэтилен	2,301
Мис	0,381	Пробка	2,029
Одий шиша	0,791	Резина	2,092
Электролитларнинг су- юлтирилган эритмалари	4,184	Симоб, шиша	1,925 (Ж/см ³ ·К)

II. Сувнинг солиштирма иссиқлик сиғими

t°С	c _p , Ж/г·К	t°С	c _p , Ж/г·К	t°С	c _p , Ж/г·К
15	4,1858	21	4,1813	27	4,1790
16	1849	22	1808	30	1785
17	1840	23	1804	35	1782
18	1832	24	1800	40	1786
19	1825	25	1796	45	1795
20	1819	26	1793	50	1807

III. Симобнинг тўйинган буғ босимлари

t, °С	p, мм см. уст.	p, кПа	t, °С	p, мм сим. уст.	p, кПа
110	0,454	0,060	190	12,28	1,637
120	0,738	0,098	200	17,12	2,282
130	1,173	0,156	210	23,52	3,136
140	1,821	0,243	220	31,92	4,256
150	2,768	0,369	230	42,75	5,700
160	4,213	0,562	240	56,57	7,542
170	6,034	0,804	250	74,12	9,882
180	8,678	1,157	—	—	—

IV. Эритувчиларнинг музлаш константалари (криоскопик доимийлар)

Модда	Суюқланиш ҳарорати, °C	Суюқланиш ис- сиқлиги, Ж/г	Криоскопик доимий
Бензол	5,45	127,19	5,07
Сув	0	333,34	1,86
Диоксан	11,7—13	145,81	4,71
Камфора	178,5	42,26	40
Сирка кислота	16,65	195,39	3,6 (ҳисоблаб топилган)

V. 2,3 $RT/F = 0,000198 T$ ҳўпайтирувчининг қўматлари

$t, ^\circ\text{C}$	$0,000198 T, B$	$t, ^\circ\text{C}$	$0,000198 T, B$	$t, ^\circ\text{C}$	$0,000198 T, B$
18	0,0577	21	0,0583	25	0,0591
19	579	22	585	26	593
20	581	23	587		
		24	589		

VI. 25°C да сувли эритмалардаги стандарт электрод потенциаллар $E^\circ_{\text{эл}}$

Электрод	Реакция	E°, B

Катионга нисбатан қайтар электродлар

$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
$\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	-0,24
$\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+, \text{H}_2(\text{r.})$	$\text{H}^+ + e \rightarrow 1/2\text{H}_2(\text{r.})$	0,0
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	0,337
Ag^+, Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	0,799

Анионга нисбатан қайтар электродлар

$\text{Cl}_2(\text{g}), \text{Cl}^-$	$1/2\text{Cl}_2(\text{g}) + e \rightarrow \text{Cl}^-$	1,360

Иккинчи тур электродлар

$\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-, \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268

Оксидланиш-қайтарилиш электродлари

$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+(\text{Pt})$	$\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{Pt})$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}(\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{Pt})$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0,699
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771

Каломель электродининг потенциаллари E, В

$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{KCl}(\text{тўйинган})$	0,2415
$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{KCl}(1, 0 \text{ M})$	0,2812- -E(н.к.э.)
$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{KCl}(0, 1 \text{ M})$	0,3341

VII. 25°С да сувли эритмалардаги электролит ионларининг ўртача активлик коэффициентлари $\gamma_{\pm}$

Электролит	Концентрация m моль/1000 г H_2O						
	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
AgNO_3	0,90	0,86	0,79	0,73	0,66	0,54	0,43
CdBr_2				0,19	0,13	0,08	0,05
CdJ_2	0,38	0,28	0,17	0,11	0,07	0,04	0,02
CdSO_4	0,40	0,31	0,21	0,15	0,10	0,06	0,04
CuSO_4	0,44	0,32	0,22	0,15	0,10	0,06	0,04
HCl	0,90	0,88	0,83	0,80	0,77	0,76	0,81
H_2SO_4	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132
KCl	0,90	0,87	0,82	0,77	0,72	0,65	0,60
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$				0,27	0,21	0,16	0,13
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$			0,19	0,14	0,10	0,06	
NH_4Cl	0,90	0,86	0,81	0,77	0,72	0,65	0,60
NaOH	0,91	0,87	0,82	0,77	0,73	0,69	0,68
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,69	0,60	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11
ZnSO_4	0,39	0,30	0,20	0,15	0,10	0,06	0,04
CH_3COOH				0,99	0,98	0,95	0,90
CH_3COONa				0,79	0,76	0,74	0,76

VIII. Тури ҳароратлардаги сувнинг ион ҳўпайтмаси

$$K_{\text{сyв}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{сyв}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{сyв}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{сyв}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{сyв}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{сyв}} \cdot 10^{14}$
0	0,1139	18	0,5702	23	0,868	35	2,089	55	7,297
5	0,1846	20	0,6809	24	0,948	40	2,919	60	9,614
10	0,2920	21	0,742	25	1,008	45	4,018	100	59,0
15	0,4505	22	0,802	30	1,469	50	5,474		

IX. Буфер эритмалар

Эритманинг таркиби	pH(25°C)
25 см ³ 0,2 М KCl+5,3 см ³ 0,2 М HCl+H ₂ O (100 см ³ гача)	2,00
50 "0,2 М CH ₃ COONa+50 см ³ 0,2 М CH ₃ COOH	4,62
94 "0,2 М H ₃ BO ₃ +6 см ³ 0,05 М Na ₂ B ₄ O ₇ 10H ₂ O	7,09
20 "0,2 М H ₃ BO ₃ +80 см ³ 0,05 М Na ₂ B ₄ O ₇ 10H ₂ O	8,98
60 "0,005 М Na ₂ B ₄ O ₇ 10 H ₂ O+40 см ³ 0,1 М KOH+H ₂ O (100 см ³ гача)	9,97
50 "0,1 М Na ₂ CO ₃ +3 см ³ 0,1 М HCl+H ₂ O (100 см ³ гача)	11,04

X. Хлорид кислота эритмаларининг 20°C даги зичликлари

Кислотанинг концентрацияси, моль/кг	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50
Зичлик, г/см ³	0,998	0,999	1,000	1,001	1,002	1,004	1,005	1,007

XI. концентрацияни турли ифодалаш усулларида активлик коэффициентлари орасидаги муносабатлар

$$f_{\pm(x)} = \gamma_{\pm} (1 + 0,01 \nu M_0 m); f_{\pm(x)} = y_{\pm} \frac{\rho + 0,001 c (\nu M_0 - M)}{\rho_0}$$

$$\gamma_{\pm(m)} = \frac{c}{m \rho_0} y_{\pm}; y_{\pm(c)} = \frac{m \rho_0}{c} \gamma_{\pm}$$

M_0 , M , ρ_0 ва ρ белгилашлар — эритувчи ва эриган моддаларнинг моляр массалари
ва уларнинг зичликлари
 ν — молекуладаги ионлар сони

XII. Рангли индикаторлар

Индикатор	Индикаторнинг $pK_{си}$	Рангнинг ўтиш зонаси, pH	Рангнинг ўзгариши
<i>Икки рангли</i>			
Метилоранж	3,7	3,1—4,4	Қизил — сариқ
Метил қизил	5,1	4,2—6,3	— “ —
Бромкрезол қизил	6,3	5,2—6,8	Сариқ — тўқ қизил
Фенол қизил	7,9		Сариқ — қизил
Крезол қизил	8,3	6,8—8,4 7,2—8,8	— “ —
<i>Бир рангли</i>			
β — Динитрофенол	3,7	2,2—4,0	Рангсиз — сариқ
α — Динитрофенол	4,0	2,8—4,5	
γ — Динитрофенол	5,15	4,0—5,5	
n — Нитрофенол	7,15	5,6—7,6	
m — Нитрофенол	8,3	6,7—8,4	
Фенолфталеин	9,4	8,3—10,0	Рангсиз — қизил

XIII. KCl ва NaCl лар сувли эритмаларининг 25°C даги солиштирма электр ўтказувчанлиги χ . (См·см⁻¹ ларда)

с, моль/л	KCl	NaCl	с, моль/л	KCl	NaCl
0,5	0,05940	0,04681	0,02	0,002767	0,002315
0,2	0,02484	0,02034	0,01	0,001413	0,001185
0,1	0,01288	0,01067	0,005	0,0007177	0,0006032
0,05	0,006668	0,005553	0,001	0,0001469	0,0001237

XIV. 25°C даги чегаравий эквивалент электр ўтказувчанлик ва электр ўтказувчанликнинг ҳарорат коэффициенти

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_{25}} \frac{d\lambda}{dt} ; \lambda_0 = \lambda_{+(0)} + \lambda_{-(0)}$$

Катионлар	λ_{25}	α	Анионлар	λ_{25}	α
H ⁺	349,8	0,014	OH ⁻	197,6	0,018
Ag ⁺	61,9	0,018	Br ⁻	78,14	0,019
K ⁺	73,5	0,017	Cl ⁻	76,35	0,020
Na ⁺	50,1	0,019	I ⁻	76,85	0,020
NH ₄ ⁺	73,7	0,018	NO ₃ ⁻	71,4	0,019

Катионлар	λ_{25}	α	Анионлар	λ_{25}	α
1/2 Ba ²⁺	63,6	0,019	HCO ₃ ⁻	44,5	0,020
1/2 Ca ²⁺	59,5	0,018	1/2 CO ₃ ²⁻	69,3	0,019
1/2 Cu ²⁺	55,0	0,024	1/2 SO ₄ ²⁻	80,0	0,021
1/2 Zn ²⁺	54,0	0,018	1/2 Cr ₄ O ₂ ⁻	83,0	0,021
			HCOO ⁻	54,6	0,020
			CH ₃ COO ⁻	40,9	0,021
			C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8	0,020
			C ₆ H ₅ COO ⁻	32,3	0,020

XV. Сўвнинг тўйинган буғ босими

t, °C	p, мм. сим. уст.	p, кПа	t, °C	p, мм. сим. уст.	p, кПа
15	12,79	1,70519	21	18,65	2,486446
16	13,63	1,81718	22	19,83	2,64378
17	14,53	1,93717	23	21,07	2,80909
18	15,48	2,06382	24	22,38	2,98375
19	16,48	2,19715	25	23,76	3,16773
20	17,53	2,33713	26	25,21	3,36105

XVI. $\Phi(x)$ функциясининг айрим қийматлари

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt; \quad \operatorname{erfc} x = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

x	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0	0,0000	0,0113	0,0226	0,0338	0,0451	0,0564	0,0676	0,0789	0,0901	0,1013
0,5	0,5205	0,5292	0,5379	0,5465	0,5549	0,5633	0,5716	0,5798	0,5879	0,5959
1,0	0,8427	0,8468	0,8508	0,8548	0,8586	0,8624	0,8661	0,8698	0,8733	0,8768
1,1	0,8802	0,8835	0,8868	0,8900	0,8931	0,8961	0,8991	0,9020	0,9048	0,9076
1,2	0,9103	0,9130	0,9155	0,9181	0,9205	0,9229	0,9252	0,9275	0,9297	0,9319
1,3	0,9340	0,9361	0,9381	0,9400	0,9419	0,9438	0,9456	0,9473	0,9490	0,9507
1,4	0,9523	0,9539	0,9554	0,9569	0,9583	0,9597	0,9611	0,9624	0,9637	0,9649
1,5	0,9661	0,9673	0,9684	0,9695	0,9706	0,9716	0,9726	0,9736	0,9745	0,9755
2,0	0,99532	0,99552	0,99572	0,99591	0,99609	0,99626	0,99642	0,99658	0,99673	0,99688
2,5	0,99959	0,99961	0,99963	0,99965	0,99967	0,99969	0,99971	0,99972	0,99974	0,99975

**XVII. KCl ва NaCl сувли эритмаларининг 25°C даги
диффузия коэффициентлари**

Элект- ролит	моль/л концентрациядаги $D : 10^{-10} (м^2/с)$							
	0,000	0,001	0,003	0,005	0,010	0,050	0,100	0,500
KCl	1,993	1,964	1,945	1,934	1,917	0,864	1,844	1,850
NaCl	1,610	1,585	1,570	1,560	1,545	1,507	1,483	1,474

**XVIII. Сувли эритмаларда электролитлар катионларининг 25°C даги
ташиш сонлари**

Электролит	Концентрация, г-экв/л						
	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0	
KCl	0,489	0,490	0,490	0,490	0,490	0,491	
K ₂ SO ₄	0,491	0,489	0,487	0,485	0,483	0,479	
LaCl ₃	0,423	0,438	0,448	0,458	0,462	0,477	
NH ₄ Cl	0,491	0,491	0,490	0,491	0,491	0,491	
NaCl	0,382	0,385	0,388	0,390	0,392	0,396	

**XIX. Сувли эритмалар учун Дебай — Хюккель тенгласининг
A ва B параметрлари**

t, °C	A	B · 10 ⁻⁸	t, °C	A	B · 10 ⁻⁸
18	0,5053	0,3278	40	0,5262	0,3323
25	0,5115	0,3291	50	0,5373	0,3346
30	0,5161	0,3301			

XX. Сув-ацетон эритмаларининг диэлектрик сингдирувчанлиги

ε нинг ҳарорат бўйича интерполяцияси учун тенглама: $\lg \epsilon = a - bt$, бу ерда t°C ларда

Ацетон- нинг тар- киби % (ҳажмий)	ҳарорат, °C				a	b · 10 ³
	20	30	40	50		
0	80,08	76,47	73,02	69,73	1,9436	2,004
10	74,84	71,37	68,07	65,01	1,9148	2,040
20	68,58	65,34	62,28	59,45	1,8774	2,070
30	62,48	59,47	56,77	54,17	1,8366	2,061
40	56,00	53,23	50,82	48,52	1,7890	2,069
50	49,52	46,99	44,81	42,81	1,7360	2,103
60	42,93	40,75	38,86	37,04	1,6748	2,129
70	36,51	34,63	33,03	31,44	1,6049	2,153

XXI. Атомларнинг (атом группаларининг) рефракциялари
 R_D см³/моль

Водород	1,100	Азот	
Углерод	2,418	алифатик аминларда	
CH ₂ группа	4,618	бирламчи	2,322
Кислород		иккиламчи	2,502
гидроксилдаги	1,525	учламчи	2,840
эфирдаги	1,643	бирламчи ароматик аминларда	3,016
карбонилдаги	2,211	нитрилларда	3,118
Фтор	0,997	имидларда	3,776
Хлор	5,967	аминакда	2,48
Карбонилдаги хлор	6,336	Нитрогруппа (алкилнитратларда)	7,59
Бром	8,865	Нитрогруппа (нитроарилларда)	7,30
Йод	13,900		
R—SH даги олтингугурт	7,69		

Инкрементлар

иккиламчи боғнинг	1,733	уч аъзоли циклнинг	0,7
учламчи боғнинг	2,398	тўрт аъзоли циклнинг	0,46
		C ₈ —C ₁₅ циклнинг	0,55

XXII. Турли ҳароратлардаги сувнинг зичлиги

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$
10	0,9997	18	0,9986	26	0,9968
11	0,9996	19	0,9984	27	0,9965
12	0,9995	20	0,9982	28	0,9963
13	0,9994	21	0,9980	29	0,9960
14	0,9993	22	0,9978	30	0,9957
15	0,9991	23	0,9976	40	0,9922
16	0,9990	24	0,9973	50	0,9881
17	0,9988	25	0,9971		

XXIII. $n=1,300—1,699$ бўлганда $\frac{n^2-1}{n^2+1}$ функциянинг қийматлари.

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Про- порц, қисм
1,30	1870	1876	1881	1887	1893	1898	1904	1910	1916	1921	6
31	1927	1933	1938	1944	1950	1955	1961	1967	1972	1978	1 0,6
32	1984	1989	1995	2001	2006	2012	2018	2023	2029	2034	2 1,2
33	2040	2046	2051	2057	2063	2068	2074	2079	2085	2090	3 1,8
34	2096	2102	2107	2113	2118	2124	2130	2135	2141	2146	4 2,4
35	2152	2157	2163	2168	2174	2179	2185	2190	2196	2202	5 3,0
36	2207	2212	2218	2224	2229	2234	2240	2245	2251	2256	6 3,6

<i>n</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Про- порц, қисм	
37	2262	2267	2273	2278	2284	2289	2295	2300	2306	2311	7	4,2
38	2316	2322	2327	2333	2338	2344	2349	2354	2360	2365	8	4,8
39	2370	2376	2381	2387	2392	2397	2403	2408	2414	2419	9	5,4
40	2424	2430	2435	2440	2446	2451	2456	2462	2467	2472		5
41	2478	2483	2488	2494	2499	2504	2510	2515	2520	2525	1	0,5
42	2531	2536	2541	2546	2552	2557	2562	2568	2573	2578	2	1,0
43	2583	2588	2594	2599	2604	2609	2615	2620	2625	2630	3	1,5
44	2636	2641	2646	2651	2656	2662	2667	2672	2677	2682	4	2,0
45	2687	2693	2698	2703	2708	2713	2718	2724	2729	2734	5	2,5
46	2739	2744	2749	2754	2759	2764	2770	2775	2780	2785	6	3,0
47	2790	2795	2800	2805	2810	2815	2820	2826	2831	2836	7	3,5
48	2841	2846	2851	2856	2861	2866	2871	2876	2881	2886	8	4,0
49	2891	2896	2901	2906	2911	2916	2921	2926	2931	2936	9	4,5
50	2941	2946	2951	2956	2961	2966	2971	2976	2981	2986		4
51	2991	2996	3001	3006	3011	3016	3020	3025	3030	3035	1	0,4
52	3040	3045	3050	3055	3060	3065	3070	3074	3079	3084	2	0,8
53	3089	3094	3099	3104	3108	3113	3118	3123	3128	3133	3	1,2
54	3138	3142	3147	3152	3157	3162	3166	3171	3176	3181	4	1,6
55	3186	3190	3195	3200	3205	3210	3214	3219	3224	3229	5	2,0
56	3234	3238	3243	3248	3252	3257	3262	3267	3272	3276	6	2,4
57	3281	3286	3290	3295	3300	3304	3309	3314	3319	3323	7	2,8
58	3328	3333	3337	3343	3347	3351	3356	3361	3365	3370	8	3,2
59	3375	3379	3384	3389	3393	3398	3403	3407	3412	3416	9	3,6
60	3421	3426	3430	3435	3440	3444	3449	3453	3458	3462		
61	3467	3472	3476	3481	3485	3490	3494	3499	3504	3508		
62	3513	3517	3522	3526	3531	3535	3540	3544	3549	3553		
63	3558	3562	3567	3572	3576	3580	3584	3589	3594	3598		
64	3603	3607	3612	3616	3621	3625	3630	3634	3638	3643		
65	3647	3652	3656	3661	3665	3670	3674	3678	3683	3687		
66	3692	3696	3700	3705	3709	3714	3718	3722	3727	3731		
67	3736	3740	3744	3749	3753	3757	3762	3766	3770	3775		
68	3779	3783	3788	3792	3796	3801	3805	3809	3814	3818		
69	3822	3826	3831	3835	3839	3844	3848	3852	3856	3861		

XXIV. Вектор схема бўйича молекулаларнинг диполь моментларини ҳисоблаш учун группа моментларининг (*D* ларда) қийматлари (бензол, 25°C)

Группа (<i>X</i>)	$\mu_{C_6H_5-X}$	Θ°	μ_{CH_3-X}	Θ°
CN	—4,05	0	—3,47	0
NO ₂	—4,01	0	—3,10	0
CHO	—2,96	146	—2,49	125
COCH ₃	—2,96	132	—2,75	120
COOCH ₃	—1,83	110	—1,75	110
COOH	—1,70	106	—1,63	106

Cl	—1,59	0	—1,87	0
Br	—1,57	0	—1,82	0
I	—1,40	0	—1,65	0
CH ₃	0,37	0	—0	0
OCH ₃	1,28	72	1,28	124
NH ₂	1,53	48,5	1,46	91
N(CH ₃) ₂	1,58	30	0,86	71

XXV. К-сериянинг тўлқин узунликлари

Атом номери	Элемент	$\lambda, \text{\AA}$			
		α_1	α_2	$\alpha_{\text{ур}}$	β
24	Cr	2,2889	2,2850	2,2869	2,0806
26	Fe	1,9360	1,9321	1,9340	1,7530
27	Co	1,7892	1,7853	1,7872	1,6174
28	Ni	1,6584	1,6545	1,6564	1,4970
29	Cu	1,5412	1,5374	1,5393	1,3894
42	Mo	0,7128	0,7078	0,7103	0,6310
47	Ag	0,5627	0,5582	0,5604	0,4962
74	W	0,2135	0,2086	0,2110	0,1842

XXVI. Айрим кимёвий бирикмаларнинг рентген аниқловчиси калити

d	I	d	I	d	I	Модда	Зичлик, г/см ³	XXVIII Иловада- ги №
4,75	8	2,35	10	1,790	7	Mg(OH) ₂	1 г	2,39
4,25	8	3,35	10	1,375	7	SiO ₂	3 г	2,19
3,86	10	2,72	10	1,568	6	NH ₄ Cl	2 к	1,54
3,77	9	2,94	10	1,83	7	CdCO ₃	2 г	3,54
3,35	10	2,23	6	2,03	6	C	4 г	2,26
3,28	10	2,27	9	1,440	9	Bi	2 г	9,78
3,27	10	2,32	9	1,465	7	KBr	4 к	2,75
3,16	5	1,93	10	1,65	5	CaF ₂	4 к	3,17
3,13	10	1,93	9	1,64	8	Si	8 к	2,32

d	I	d	I	d	I	Модда	Ячейкадаги формула бирликларининг сони ва унинг тури*	Зичлик, г/см ³	XXVIII Иловада- ги №
3,12	10	2,21	9	1,403	7	KCl	4 к	1,98	11
3,09	7	2,19	10	1,860	9	BaF ₂	4 к	4,7	3
2,93	7	1,84	10	1,467	7	PbO	2 г	9,5	26
2,814	10	1,990	9	1,259	8	NaCl	4 к	2,16	24
2,70	10	2,34	10	1,65	10	CdO	4 к	8,24	8
2,62	10	1,93	6	1,79	5	Ca(OH) ₂	1 г	2,25	12
2,46	10	1,61	8	1,474	9	ZnO	2 г	5,83	29
2,46	10	1,506	6	1,28	6	Cu ₂ O	2 к	6,10	21
2,45	10	1,60	7	1,471	8	Mg	2 г	1,74	17
2,35	10	1,442	6	1,229	7	Ag	4 к	10,49	25
2,34	10	2,19	9	2,06	10	BeO	2 к	3,03	4
2,33	10	1,890	4	1,310	8	Cd	2 г	8,75	7
2,33	10	2,02	8	1,219	9	Al	4 к	2,69	1
2,32	9	2,00	10	1,421	10	Li F	4 к	2,57	16
2,32	10	1,639	9	1,037	8	NaF	4 к	2,82	23
2,23	10	1,290	10	1,000	8	W	2 к	19,24	6
2,22	10	1,57	5	1,281	9	Mo	2 к	10,22	22
2,10	10	1,485	9	1,213	6	Mg O	4 к	3,59	18
2,088	10	1,170	7	1,122	7	Zn	2 г	7,12	28
2,08	10	1,81	9	1,089	8	Cu	4 к	8,93	20

* К — кубсимон; г — гексагонал; т — тетрагонал; р — ромбик.

XXVII. Айрим кимёвий бирикмаларнинг рентген аниқловчиси

Биринчи устун — d_i .
Иккинчи устун — I

2. Аммоний хлорид NH_4Cl

1. Алюминий	Al	3,86	10
		2,72	10
2,33	10	2,23	1
2,03	8	1,92	4
1,43	8	1,73	5
1,219	9	1,568	6
1,168	4	1,362	3
1,011	2	1,287	2

1,214	3	1,117	6
1,164	1	1,000	8
1,111	1		
1,073	1	7. Кадмий	Cd
1,024	3		
		2,79	3
3. Барий фторид	BaF ₂	2,57	3
3,58	6	2,33	10
3,09	7	1,89	4
2,19	10	1,51	4
1,860	9	1,486	4
1,780	1	1,400	2
1,550	3	1,310	8
1,420	4	1,286	1
1,380	5	1,252	1
1,262	2	1,228	1
1,190	4	1,170	1
1,045	3		
		8. Кадмий оксиды	CdO
4. Бериллий оксиды BeO		2,70	10
2,34	10	2,34	10
2,19	9	1,65	10
2,06	10	1,412	10
1,59	5	1,352	7
1,35	6	1,171	2
1,239	5	1,075	7
1,270	1	1,045	8
1,150	4		
1,130	1	9. Кадмий карбонат	CdCO ₃
1,032	1		
5. Висмут	Bi	3,77	9
3,28	10	2,94	10
2,35	8	2,46	5
2,27	9	2,23	1
2,01	7	2,06	4
1,960	7	1,88	4
1,860	8	1,83	7
1,630	8	1,58	4
1,540	1	1,50	3
1,490	5	1,647	1
1,440	9	1,120	4
1,327	6	1,419	2
		1,355	2
6. Вольфрам	W	1,295	1
2,23	10	1,260	3
1,58	4	1,230	1
1,290	10	1,190	2
		1,142	2
		1,120	4
		1,022	4

10. Калий бромид KBr

3,78	5
3,27	10
2,32	9
1,975	3
1,895	6
1,638	5
1,510	1
1,465	7
1,343	6
1,162	3
1,096	5

11. Калий хлорид KCl

3,12	10
2,21	9
1,812	6
1,567	4
1,403	7
1,281	6
1,110	1
1,045	4
0,991	3
0,944	2
0,905	1
0,869	3

12. Кальций гидроксид Ca (OH)_2

4,90	2
3,11	1
2,62	10
2,44	1
1,93	6
1,79	5
1,68	3
1,63	1
1,55	1
1,48	3
1,449	3
1,314	3
1,229	1
1,271	1
1,176	3
1,143	3

13. Кальций фторид CaF_2

3,16	5
1,93	10
1,65	5

1,370	5
1,256	3
1,117	4
1,050	3

14. Кремний Si

3,13	10
1,93	9
1,64	8
1,36	5
1,25	7
1,11	7
1,05	7

15. Кремний оксиды SiO_2

4,25	8
3,35	10
2,45	5
2,29	5
2,23	3
2,12	5
1,97	3
1,82	8
1,66	5
1,54	6
1,450	2
1,365	7
1,229	2
1,256	3
1,228	4
1,200	5
1,180	5
1,155	3
1,080	4
1,048	3
1,035	3
1,015	3

16. Литий фторид LiF

2,32	9
2,00	10
1,421	10
1,211	5
1,160	5
1,045	3

17. Магний Mg

2,77	4
2,60	4

2,45	10
1,90	6
1,60	7
1,471	8
1,378	6
1,341	5
1,303	2
1,225	2
1,180	3
1,084	1
1,030	3
1,010	2

18. Магний оксиди MgO

2,42	3
2,10	10
1,485	9
1,266	5
1,213	6
1,050	5

19. Магний гидроксид Mg(OH)₂

4,75	8
2,35	10
1,79	7
1,57	6
1,490	4
1,370	5
1,306	4
1,183	3
1,031	1
1,005	3

20. Мис Си

2,08	10
1,81	9
1,277	7
1,089	8
1,043	3

21. Мис (II) оксиди Cu₂O

2,46	10
2,13	5
1,506	6
1,28	6
1,23	1
1,065	1

22. Молибден Мо

2,22	10

1,57	5
1,281	9
1,114	4

23. Натрий фторид NaF

2,67	1
2,32	10
1,639	9
1,397	1
1,338	7
1,159	5
1,037	8

24. Натрий хлорид NaCl

3,25	3
2,814	10
1,990	9
1,625	4
1,407	1
1,259	8
1,149	7
1,089	1

25. Кумуш Ag

2,35	10
2,04	5
1,442	6
1,229	7
1,177	2
1,019	1

26. Күрғошин оксиди PbO

3,06	4
2,93	7
2,72	4
2,36	2
1,99	2
1,84	10
1,79	1
1,71	1
1,63	1
1,52	6
1,467	7
1,288	2
1,245	3
1,200	1
1,170	1
1,135	1
1,115	5

1,100	3	29. Рух оксиди	ZnO
1,050	4	2,81	5
1,020	1	2,61	4
27. Титан оксиди (рутил) TiO_2		2,46	10
3,24	5	1,91	4
2,49	4	1,61	8
2,19	3	1,474	9
1,69	10	1,402	1
1,62	4	1,378	8
1,485	2	1,355	5
1,449	1	1,302	1
1,355	8	1,236	2
1,170	2	1,179	1
1,091	1	1,093	3
1,040	1	1,063	1
		1,042	3
		1,016	1
28. Рух	Zn	30. Углерод (графит) C	
2,47	5	3,35	10
2,30	5	2,23	6
2,088	10	2,13	2
1,684	1	2,03	6
1,330	6	1,798	2
1,170	7	1,675	2
1,122	7	1,542	4
1,040	2	1,320	1
		1,146	2

XXVIII. Атом текисликларига ўтказилган нормаллар орасидаги бурчаклар

Текислик индекслари	Текстура ўқи индекслари		
	[100]	[110]	[111]
(100)	0°; 90°	45°; 90°	54°44'
(110)	45°; 90°	0°; 60°; 90°	35°16'; 90°
(111)	54° 44'	35°16'; 90°	0°; 70°32'
(210)	26°34'; 63°26'; 90°	18°26'; 50°46'; 71°34'	39°14'; 75°2'
(211)	35°16'; 65°54'	30°1'; 54°44'; 78°13'; 90°	19°28'; 61°52'; 90°
(221)	48°11'; 70°32'	19°28'; 45°; 76°22'; 90°	15°48'; 54°44'; 78°54'
(310)	18°27'; 71°34'; 90°	26°34'; 45°52'; 63°26'	43°6'; 63°15'
(311)	25°14'; 70°27'	31°29'; 64°47'; 90°	29°30'; 53°30'; 79°58'

А. Термистор (терморезистор)

Ҳароратни ўлчаш ҳамда уни бошқариб туриш учун мўлжалланган яримўтказгич қаршиликлари. Кичик ўлчамлари туфайли уларнинг иссиқлик инерцияси кам бўлади. Уларни жуда кичик асбобларда ҳам ўрнатиш мумкин.

Термистор қаршилигининг ўзгаришини кўприк схемаси ёрдамида ўлчаб бориб (XIV бобга қаранг), муҳит температурасининг ўзгариши ҳақида фикр юритиш мумкин. Бу ҳолда термистор аввалдан градуирланган бўлиши керак.

Термисторларнинг асосий параметрлари

Тури	Қаршиликларнинг ўзгариш оралиғи, кОм	Қаршиликнинг 20°C даги ҳарорат коэффициенти, %	Энг катта ишчи ҳарорат, °C	Қизишни келтириб чиқармайдиган қувват, Вт	Ўлчамлари, мм	
					баландлиги	диаметри
ММТ-4	1—200	/—2,4/—/—3,4/	120	0,005	20,5	6
КМТ-4	20—1000	/—4,5/—/—6,0/	120	0,005	20,5	6
ММТ-1	1—200	/—2,4/—/—3,4/	120	0,002	12	1,8
КМТ-1	20—1000	/—4,5/—/—6,0/	180	0,002	12	1,8
СТЗ-19	1,5	/—3,4/—/—4,2/	125			

Б. Шлиф ва жўмрақлар учун суртма мойлар

Жўмрақлар учун суртма мой. Бир қисм тоза вазелин ва бир қисм сувсиз данолинларнинг қотишмаси.

Шлифлар учун суртма мой. Уч қисм вазелин ва бир қисм асалари парафинийнинг қотишмаси.

— *Менделеев суртма мойи.* Сургични қуйидагича тайёрланади (масса) қисмларда:

Канифоль	100	Канифоль	30
Сариқ парафин	25	Сариқ парафин	8
Мўмие	40	Мўмие	10
Каноп алифи	0,1—1	Каноп мойи	1

Рамзай суртма мойи — ваққумда ишлаш учун. 10—30 г майда лаб киркилган хом каучукни 110—120°C да 50 г вазелин ва 10 г парафин аралашмасида эритилади.

Шлифлар учун Крейниг суртма мойи. Бир қисм оқ парафин ва 4 қисм (масса) канифоль қотишмаси тайёрланади.

В. Совутувчи аралашмалар (масса қисмларда)

$t = -20^{\circ}\text{C}$: 1 қисм $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1$ қисм қор;

$t = -21^{\circ}\text{C}$: 1 қисм $\text{NaCl} + 3$ қисм майдаланган муз ёки қор

$t = -55^{\circ}\text{C}$: 1,5 қисм $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1$ қисм қор;

$t = -78^{\circ}\text{C}$: қуруқ муз (каттик CO_2) + ацетон (диэтил эфир, этанол).

Бундан пастроқ ҳароратларни олиш учун суюқ азот қўлланилади.

Г. Электродларни тайёрлаш

Электродларни платиналаш. Платиналаш учун куйидаги тарқибли эритма қўлланилади, граммларда:

Платина хлорид кислотаси	3
Қўрғошин ацетат	0,02—0,03
Сув	100

Концентрацияларни ифодалаш усуллари ва улар орасидаги муносабатлар.

Молярлик (c) — 1 л эритмада эритилган модданинг моллар сони:

$$c = \frac{1000\rho m}{1000 + mM}; c = \frac{p/M}{100} 1000\rho = \frac{10\rho p}{M}$$

Молярлик (m) — 1 кг эритувчида эритилган модданинг моллар сони

$$m = \frac{1000c}{1000\rho - cM}; m = \frac{1000p}{M(100 - \rho)}$$

Моляр қисм (X) — 1 моль эритмада эритилган модданинг моллар сони (эритманинг ўртача моляр массаси: $M = M_1X_1 + M_2X_2$)

$$X = \frac{\rho}{\rho + \frac{M}{M_0}(100 - \rho)} = \frac{1}{1 + \frac{M}{M_0} \frac{100 - \rho}{\rho}}$$

Бу ерда M_0 ва M — эритувчи ва эритилган моддаларнинг моляр массалари; ρ — эритманинг зичлиги, г/см^3 .

Фоиш (масса бўйича, p) — эритилган модданинг граммлар сони ва 100 г эритма.

Лаборатория асбоблари ҳақида муфассал маълумотларни куйидаги китоблардан топиш мумкин:

А. П. Мусакин, Ф. Ю. Рачинский, К. Д. Суглобова. Оборудование химических лабораторий, Л., Химия, 1978, с. 480.

ПРЕДМЕТ КЎРСАТКИЧИ

- Адсорбция махсус (контактли) 138, 338
 Алмашиниш токи 139
 Айланувчи диск 305
 Активлашган комплекс 257, 321
 Активлик 36, 38, 261
 ўртача ион 38
 Аррениус тенгламаси 255, 257, 261
 Ассоцилланиши
 ионларнинг 135
- Бекман термометри 57, 89
 Борнинг атом тузилиши назарияси 369
 Бренстед — Христиансен — Скэтчард
 тенгламаси 285
 Броун ҳаракати 255
 Брэгг тенгламаси 385
 Бугер — Ламберт — Беер қонуни 186
 Буфер сизими 165
 Буг
 босими 67, 71, 82, 95
 парциал босими 43
 тўйинган 67
 ўлчов бирлигисиз 43
- Вант — Гоффнинг изотоник коэффициенти 87
 Вариантлик 46
 шартли 96
 Вольта потенциал 143
- Гальвани потенциал 143, 148
 Гальваник элемент 140
 Вестоннинг нормал 158, 159
 ёнилғили 157
 кимёвий 156
 концентрацион 156
 ташиш бўлмаган 156
 ЭЮК 141, 157, 160
 стандарт 142
 харорат коэффициентлари 142
- Гедестранд усули 358
 Гесс қонуни 28, 48, 367
 Гиббс усули 125
 Гиббс — Гельмгольц тенгламаси 43, 142
 Гитторф усули 217
 Гуи электрометри 338
- Дебай
 тенгламаси 346, 356
 усули 356, 357, 359
 Дебай — Хюккель тенгламаси 285
 Диполь моменти 344
 гурухий 354
 индуктив 344
 хусусий 344
- Диссоцилланиш
 босими 70
- даражаси 130, 195, 200
 иссиқлиги 367, 376
 константаси 164, 176, 207
- Дифракция 384
 индекси 390
 тартиби 385
 чизиклари 387, 388
- Диффузия 225, 226
 дифференциал 226
 интеграл 226
 конвектив 302
 коэффициенти 193, 225
 нестационар 225
 стационар 193, 194
 электролитларнинг 232, 333
 ўзаро 228
- Диэлектрик синг-
 дирувчанлик 139, 262, 345, 362
- Жараёнлар
 квазистатик 32, 141
 квазистационар 239, 243, 246
 термодинамик қайтар 32
 термодинамик қайтмас 31
 ўз-ўзидан боровчи 31
- Зичлик
 оптик 186
 рентген 395
- Иккиламчи электр қават 138, 322
 дифференциал сизим 339
- Импеданс 204
- Индикаторлар 185
- Индукция даври 239
- Инконгруэнт суюқлиниш 116
- Ион атмосфераси 199, 285
- Ион кучи 178, 262, 286
- Ион кўпайтмаси
 сувнинг 165
- Ионларнинг ҳаракатчанлиги 196
- Ион мувозанати 163
- Иссиқлик сизими 48
 изобар 30, 49, 60
 изохор 49
 калориметрик системанинг 56
 моляр 30, 48
 солиштирма 48
 чин 49
 ўртача 49
- Иссиқлик
 биринчи эриш 52
 интеграл эриш 52
 конденсатланиш (буғла-
 ниш) 68, 72
 кристаллгидратлар 55, 61
 нейтралланиш 54, 61
 оралик суюлтириш 53
 охирги эриш 54
 парциал моляр 54

эриш 51
ҳосил бўлиш 29
Иш 26
максимал фойдали 32
электр 141, 151

Калориметр 55
Каталитик захарлар 313
Катализ
гетероген 313
гомоген 314
кислота — асосли 246, 270
механизми 313

Катализаторлар
каттик 313
Кирхгофф қонуни 30
Кислоталик
актив 165
умумий 165
электрод яқинидаги қават-
нинг 334

Клаузиус — Клапейрон тенгламаси 21
Клаузиус — Мосотти тенгламаси 346
Кольрауш қонуни 200
Кольрауш кўприги 203
Компонент 35, 45
Коновалов қонунлари 97, 102
Константа

активлашган комплекснинг 259
диссоциланиш 164
кислота ассоциланишининг 135
музлаш 85
реакция тезлягининг 239, 242
ўлчаш идишининг 206

Концентрация
ўлчов бирлигисиз 40
ўртача ион 36
шкалининг 39

Қоши формуласи 347

Коэффициент
адсорбцион модданинг 339
активлик 36, 38, 135, 182
осмотик 88
рационал 40
тажрибавий 40
ташиш 321, 333
трансмиссион 260
учувчанлик (фугитивлик) 35
ўртача ион 40, 165
кутбланиш 345

Криоскопик доимий 85
Кристалл панжара 381
мураккаб 382
содда 381
тавсифлари 382
фазовий 381

Кулометрлар 218

Ламинар ҳаракат
суюқликнинг 304

солиштирма 73
стандарт ҳосил бўлиш 51
стандарт ёниш 50
суоқтиришининг парциал моляр 54
тула эриш 52

Лаплас тенгламаси 339
Лауэ усули 385
Леден усули 179
Ликвидус 114
Лимитловчи босқич 317
Липпман тенгламаси 338
Лоренц — Лорентц тенгламаси 346

Магнит моменти
электроннинг 370
Максвелл муносабати 346
Менделеев — Клапейрон тенгла-
маси 26, 35
Меншуткин реакцияси 227
Молекуланинг массаси
келтирилган 373
Молекуланинг инерция моменти 373
Мувозанат

термодинамик 42, 44, 239
Мультиплетлар 370, 373

Навье — Стокс тенгламаси 303

Нернст тенгламаси 147, 321

Нукта
дистектик 116
перитектик 118
фигуратив 258
эфтектик 113, 119

Орбиталлар
атом 371
боғловчи 373
бўшаштирувчи 371, 373
молекуляр 371

Осциллятор 374
ангармоник 374

Параметрлар
кинетик 242
ҳолат 25

Пикнометр 348

Поляриметр 271

Потенциал
диффузион 145
ионланиш 370
ички 143, 322
кимёвий 34, 36, 45, 193, 226, 301
контакт 143
сиртки 143
стандарт 147
ташки 143
электроднинг 321
электрокимёвий 146
яримтўлқин 331

Рассел — Саундерс қондаси 371

Рауль қонуни 37, 96

Реакцион ўзгарувчи 234

Реакция

аралаш соҳада 302, 308
бирламчи 293
бир томонли 235
боскичи 325
диффузион соҳада 302, 308
занжирли 293
иккиламчи 293
икки томонли 235
квазикайтар 32, 141
квант чикиши 293
кинетик соҳада 302, 308
молекулярлик 237
сенсбилланган 292
солиштирама тезлик 236
суммар 250
тартиби 242, 250
тескари 240
тўғри 292
фотохимёвий 292
элементар акт 237, 238, 321
эндотермик, экзотермик 28
йримдаври 252
ўтганлик даражаси 236
ўтиш чуқурлиги 234

Рейнольдс сони 305

Релаксация 289

Рефрактометр 349, 350

Рефракция 346

аддитивлик 374

моляр 346

солиштирама 348

Розебом усули 125

Ротатор каттик 373

Синдириш кўрсаткичи 346

Синглет 370

Сингония 382

Система 25

гетероген 45

ёпик 25, 234, 238

изоляцияланган 25

квазибир компонентли 48

очик 25, 238

термодинамик 25

ўз-ўзидан протонланувчи 163

Сирт 305

Сирт таранглиги 339

Сиртки актив модда 338

Смолуховский — Эйнштейн тенгла-

маси 225

Солидус 114

Сони

водород атомлари спектри 369

ионларни ташиш 201

ташқил қилувчи моддалар 45

тўлқин 368

эркинлик даражалари 45

Спектр

абсорбцион (ютиш) 367

узлуксиз 380

чизиксимон 380

эмиссион (нурланиш) 367

Спектрал серия 369, 371

Спин 370

Стандарт ҳолат 34, 36, 39, 41

Стилоскоп 377

Танлаш қондаси 369

Тафель тенгламаси 323

Текстура 385

Терм 371

Текисликлараро масофалар 383

Тенглема

реакция изобараси 43

реакция изотермаси 41

ҳолат 25

Тормозланиш

релаксацион 199

электрофоретик (катафоре-
тик) 199

Туз эффекти 244

Учуванлик 35

Усул

айланувчи диск 305, 332

айланиш 385

колориметрик 164

кондуктометрик 164, 209

кукун 385

оқим 289

полярографик 329

потенциометрик 164, 166

ҳаракатланувчи чегара 217

Ҷаза 44

Ҷазавий таркиб 389

Ҷарадей қонуни 317

Ҷик қонуни 193, 225, 303

Ҷольмер — Ҷрумкин тенгламаси 323

Ҷранк — Кондон принципи 376

Ҷрумкин изотермаси 342

Ҷункция

комплексланганлик 180

ҳолатнинг 26, 27, 33

Ҷелл эгриси 392

Ҷунд қондаси 371

Ҷегаравий қават

гидродинамик 304

диффузион 304

Шредер тенгламаси 115

Штарк усули 356

Эгри

буғланиш 70

суюқланиш 70

электрокапилляр 338

каттик ҳайдаш 70

қутбланиш 324

Электрод

- айланувчи диск 332, 334
 водород 167
 ёрдамчи 319
 зондли 334
 инерт 140
 металл иккинчи тур 336
 металл — водород 334
 микрошиша 336
 нормал каломель 155
 синфланиши 149
 симоб томчи 329, 333, 339
 солиштириш 319
 стандарт 148
 хингидрон 168
 шиша 169
 қутбланмайдиган 161
- Электрометр капилляр 338
 Электр ўтказувчанлик 194
 Энергия
 активланиш 254
 активлаштирилган комплекс
 ҳосил бўлиши 261, 285
 Гиббс 33, 41, 43, 146, 149
 нон реакцияси 286
 ички 26
 нолинчи 374
 сакланиш қонуни 26
- Энтальпия 27, 255
 активлаштирилган комплекс
 ҳосил бўлиши 261, 286
- Энтропия 33
 активлаштирилган комплекс
 ҳосил бўлиши 261, 286
- Электр занжири 144
 ўғри ажратилган 144
- Электрод сиртининг заряди 338
- Элементар ячейка 383, 384
 Электр ўтказувчанлик 194
 моляр 198
 солиштирма 195
 чегаравий 201
 эквивалент 198
- Эритма
 азеотроп 102
 идеал 37, 96, 115
 реал 38
 чексиз суюлтирилган 82
 каттик 118
- Эришнинг критик температураси 109
- Эффект
 иссиқлик 27, 44, 258
 кафас 245
- Ўз-ўзига диффузия 225
 Ўзгариш даражаси 235
 Ўтишларнинг ғалаёнланиши 368
- Қоида
 пишанг 99
 фазалар 44
- Қонун
 тақсимланиш 128
 энергиянинг нурланиши ёки
 ютилиши 367
- Қутбланиши
 ёруғликнинг 270
 молекулаларнинг 344
 ориентацион 345
 тўлик 345
 электроднинг 317
 электронларнинг 346
 ядроларнинг 345
- Қутбланувчанлик 344

МУНДАРИЖА

Сўз боши	3
I боб. Ўлчаш натижалари устида ишлаш.	5
I.1. Ўлчаш хатолари	5
I.2. Ўлчаш натижаларини жадваллар, графиклар ва тенгламалар кўринишида ифодалаш	15
Биринчи қисм. МУВОЗАНАТДАГИ СИСТЕМАЛАР.	25
ТЕРМОДИНАМИКА ВА ТЕРМОҚИМЕ	25
II боб. Термодинамика асослари.	25
II.1. Тушунчалар ва таърифлар.	25
II.2. Термодинамиканинг биринчи қонуни.	26
II.3. Термодинамиканинг иккинчи қонуни.	31
II.4. Гиббснинг фазалар қондаси.	44
III боб. Калориметрик ўлчашлар.	48
III.1. Иссиқлик сифими.	48
III.2. Иссиқлик эффектлари.	50
III.3. Калориметрик ўлчашлар	55
III.4. Ишнинг бажарилиши	59
III.5. Машклар	65

БИР ВА ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР	67
IV боб. Тўйинган буг босими.	67
IV.1. Қаттиқ жисм-суёқлик-буг системасидаги мувозанат	67
IV.2. Ишларнинг бажарилиши	71
IV.3. Машқлар	76
V боб. Диссоцияланиш босими	77
V.1. Қаттиқ жисм-газ системасидаги мувозанат.	77
V.2. Ишнинг бажарилиши	78
V.3. Машқлар	81
VI боб Криометрик ўлчашлар	82
VI.1. Эритма устидаги эритувчи буг босимининг камайиши.	82
VI.2. Суёқтирилган эритма кайнаш ҳароратининг кўтарилиши.	83
VI.3. Суёқтирилган эритма музлаш ҳароратининг пасайиши.	84
VI.4. Ишнинг бажарилиши	89
VI.5. Машқлар	94
VII боб. Чексиз аралашувчи суёқликлар	95
VII.1. Таркиб-хосса диаграммалари	95
VII.2. Идеал эритмалар	96
VII.3. Нойдеал эритмалар.	100
VII.4. Ишнинг бажарилиши.	103
VIII боб Чекланган миқдорда аралашувчи суёқликлар	107
VIII.1. Суёқликларнинг ўзаро эрувчанлиги.	107
VIII.2. Ишнинг бажарилиши	110
IX боб. Қотишмалар. Термик анализ	110
IX.1. Суёқ ҳолатда чоксиз эрувчи ва кристалл ҳолатда эримайдиган моддалар	111
IX.2. Барқарор кимёвий бирикмалар ҳосил қилувчи моддалар.	115
IX.3. Беқарор кимёвий бирикмалар ҳосил қилувчи моддалар.	116
IX.4. Суёқ ва кристалл ҳолатларда чексиз эрувчи моддалар.	118
IX.5. Суёқ ҳолатда чексиз ва кристалл ҳолатда чекли эрийдиган моддалар	119
IX.6. Ишнинг бажарилиши	121
УЧ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР	125
X боб. Чекли аралашувчи суёқликлар.	125
X.1. Таркибларни ифодалаш усуллари.	125
X.2. Ишнинг бажарилиши.	127
XI боб. Таксимланиш қонуни.	128
XI.1. Таксимланиш коэффициенти	128
XI.2. Текширилаётган модданинг фазалардаги ҳолати ва таксимланиш қонуни	130
XI.3. Экстракциялаш	133
XI.4. Ишнинг бажарилиши	134
XI.5. Машқлар	137
ЗАРЯДЛАНГАН ЗАРРАЧАЛАР ТУТГАН СИСТЕМАЛАРДАГИ МУВОЗАНАТЛАР	138
XII боб. Электр юритувчи кучлар	138
XII.1. Электрод потенциалининг пайдо бўлиши.	138
XII.2. Гальваник элементлар термодинамикаси.	140

XII.3. Электр юритувчи кучларни ўлчаш асослари	144
XII.4. Электрокимёвий потенциал ва алоҳида электроднинг потенциали	146
XII.5. Нернст тенгламаси	147
XII.6. Гальваник элементи схематик ифодалаш	147
XII.7. Стандарт потенциалларнинг водород шкаласи	148
XII.8. Электродларнинг синфларга ажратилиши	149
XII.9. Гальваник элементларнинг синфларга бўлиниши	156
XII.10. Э, Ю, К ни ўлчашнинг компенсациялаш усули	157
XII.11. Ишнинг бажарилиши	160
XII.12. Машклар	162
XIII боб. Ион мувозанатлар	163
XIII.1. Кислота-ишқор мувозанатлари	163
XIII.2. Водород кўрсаткич (рН)	164
XIII.3. Буфер эритмалар	165
XIII.4. Потенциометрик ўлчашлар	166
XIII.5. Фотоколориметрик ўлчашлар	185
XIII.6. Машклар	190
Иккинчи қисм. НОМУВОЗАНАТ ҲОЛАТДАГИ СИСТЕМАЛАР	
ТАШИШ ҲОДИСАЛАРИ	192
XIV боб. Электродит эритмаларининг электр ўтказувчанлиги	194
XIV.1. Солиштирма электр ўтказувчанлик	195
XIV.2. Моляр ва эквивалент электр ўтказувчанликлар	198
XIV.3. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг чегара қийматини аниқлаш	201
XIV.4. Электр ўтказувчанликка ҳароратнинг таъсири	202
XIV.5. Электр ўтказувчанликни ўлчаш усуллари	203
XIV.6. Ишларнинг бажарилиши	205
XIV.7. Машклар	213
XV боб. Ташиш сонлари	214
XV.1. Электролиз ва ташиш сонлари	214
XV.2. Ишнинг бажарилиши	218
XV.3. Машклар	224
XVI боб. Эритмалардаги диффузия коэффициентлари	225
XVI.1. Ностационар диффузия қонуниятлари	225
XVI.2. Ўзаро диффузия коэффициентларини ўлчаш	228
XVI.3. Электродитларнинг диффузия коэффициентларини ҳисоблаш	232
XVI.4. Машклар	233
КИНЕТИКА	234
XVII боб. Кимёвий жараёнларнинг кинетикаси	234
XVII.1. Кимёвий кинетиканинг мазмуни ва мақсади	234
XVII.2. Элементар реакциялар	237
XVII.3. Кимёвий кинетиканинг принциплари	238
XVII.4. Мувозанат константаси ва реакциялар тезликлари константалари орасидаги муносабат	239
XVII.5. Стационар ҳолатлар усулининг қўлланиши	242
XVII.6. Эритмалардаги реакциялар	244
XVII.7. Кислота-асос катализи	246
XVII.8. Кинетик эгри чизиклар ва уларни математик ифодалаш	248
XVII.9. Реакция тартибини аниқлаш	249
XVII.10. Биринчи ва иккинчи тартибли реакциялар тезликларининг константаларини ҳисоблаш	251
XVII.11. Синтез натижасида олинган асосий модда миқдори	252
XVII.12. Элементар реакциялар назарияси	254
XVII.13. Мономолекуляр ва биомолекуляр реакциялар	262
ГАЗ ВА ЭРИТМАЛАРДАГИ ГОМОГЕН РЕАКЦИЯЛАР	263
XVIII боб. Айрим органик моддаларнинг бўғларини парчалаш	263

XVIII.1. Парчалаш реакцияларининг турлари	263
XVIII.2. Ишларнинг бажарилиши	265
XIX боб. Ўзига хос кислота-асосли катализ	270
XIX.1. Шакаркамиш (сахароза)нинг инверсия тезлик константасини аниқлаш	270
XIX.2. Мураккаб эфирнинг совунланиш реакциясининг тезлик константасини аниқлаш	276
XIX.3. Ацетонни йодлаш реакциясининг тезлик константасини аниқлаш	280
XIX.4. Машқлар	284
XX боб. Эритмалардаги ион реакцияларининг кинетикасига муҳитнинг таъсири	285
XX.1. Активлаштирилган комплекс назариясининг эритмалардаги ионлараро реакцияларга қўлланилиши	285
XX.2. Ион реакцияларининг кинетикасига ион кучи ва диэлектрик сингдирувчанликларнинг таъсирини ўрганиш	287
XXI боб. Эритмаларда тез борувчи реакциялар	289
XXI.1. Эритмаларда тез борувчи реакцияларнинг кинетикасини ўрганиш	289
XXI.2. Малахит яшили бўёғи карбинолли асоси эфирларининг ҳосил бўлиш тезлик константасини аниқлаш	290
XXI.3. Ишнинг бажарилиши	291
ФОТОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР	292
XXII боб. Фотохимёвий реакциянинг квант чиқиши	292
XXII.1. Фотохимёвий ўтиш конунлари	292
XXII.2. Ишнинг бажарилиши	294
XXII.3. Машқлар	300
ГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ	301
XXIII. боб. Гетероген жараёнлар	301
XXIII.1. Гетероген жараёнларнинг турлари ва уларнинг шароитлари	301
XXIII.2. Чегаравий кават назариясининг асослари	302
XXIII.3. Айланувчи диск реакциянинг сирти сифатида	305
XXIII.4. Эриш тезлигини ўлчаш ва тажриба натижаларини қайта ишлаш	308
XXIII.5. Каттик кислоталарнинг сувда эриши	311
XXIII.6. Машқлар	312
XXIV боб. Платина қорасида водород пероксидининг каталитик парчаланиши . 313	313
XXIV.1. Водород пероксидининг сувли эритмалардаги оксидлаш ва кайтариш хоссалари	313
XXIV.2. Ишнинг бажарилиши	314
XXV боб. Электрохимёвий реакцияларнинг кинетикаси	317
XXV.1. Концентрацион кутбланиш	318
XXV.2. Ўта кучланиш	319
XXV.3. Водороднинг ажралиб чиқишидаги ўта кучланишни текшириш	323
XXV.4. Электрод реакцияларининг кинетикасини ўрганиш	329
XXV.5. Электрод якинидаги каватнинг pH ини ўлчаш	334
XXVI боб. Электрод сиртида органик моддаларнинг адсорбцияси	338
XXVI.1. Электрокапилляр ўлчаш	338
XXVI.2. Дифференциал сиғимни ўлчаш	340
XXVI.3. Томувчи симоб электродида сиртга актив моддалар иштирокидаги электрохимёвий реакцияларнинг кинетикасини ўрганиш	341
XXVI.4. Ишнинг бажарилиши	342

Издательство «Ўзбекистон» — 1999, 700129, Ташкент, Навои, 30.

Бадий муҳаррир И. Кученкова
Техник муҳаррир Н. Сорокина, М. Ҳўжамқулова
Мусахҳиҳ М. Мажитхўжаева

Теришга берилди 20.06.94. Босишга рухсат этилди 25.09.98. Бичими
60×90¹/₁₆. «Литературная» гарнитурда терилди. Юқори босма усулида
босилди. Шартли босма табағи 27,0. Нашр табағи 28,76.
Нусхаси 2000. Буюртма № 593.

«Ўзбекистон» нашриёти, 700129, Тошкент, Навоий 30. Нашр. № 29—93.