

**ФИЗИК  
КИМЁДАН  
АМАЛИЙ  
МАШҒУЛОТЛАР**



# ФИЗИК ҚИМЁДАН АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

Русча нашриини 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.

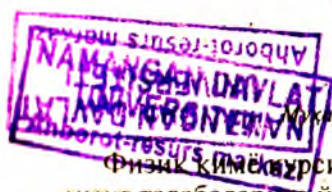
*Русча нашри тақризчилари:* Иваново кимё-технология институтининг физик ва коллоид кимё кафедраси (кафедра мудирини — профессор В. В. Буданов).

*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.



1206



Мухаррир 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

Маъмур ўқув қўлланма физик кимё курсидан амалий машғулотларни бажаришда дастури асосда шир. Унда ҳар бир амалий машғулот буйича назарий маълумотлар тушунари тарзда баён қилинган. Шунингдек, унда амалий машғулотларда ишлатиладиган афборот воситаларининг аниқ таъсифи, таърифлари баён этиш тартиби ва ҳисоблаш усуллари ҳам келтирилган.

Ушбу ўқув қўлланма олдин ўқув юрғларининг физик кимё дастури асосида таъриф олинган талабалари учун муъжалланган.

24.5я73

№ 410—95  
Алишер Навоий номидаги  
Ўзбекистон Республикасининг  
Давлат кутубхонаси

М 1708000000—76  
М 351(04)—99 99

© Ид-во «Химия», 1982. Ўзбек тилига таржима.  
© «Ўзбекистон» нашриёти, 1999.

«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 тақлиф 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 ифодаланган 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 бажарадилар.

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 қўришида берилган ўлчашлар натижаларининг тавсифи, ўлчаш на-



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

Қўлланмада фақат 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 Шимол-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, Э. 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 мудирини — 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 билдирадилар.

Китобхонларнинг фикрлари миннатдорчилик билан қабул  
қилинади.

## 1. 1. ЎЛЧАШ ХАТОЛАРИ

Хар бир ўлчаш қандай асбобда ва ким томонидан бажарилишидан қатъи назар, кўпроқ ёки кичик хатолик билан боғланган мунтазам ва тасодифий хатолар, янглишликлар фарқ қилинади. *Мунтазам* хатолар такрор ўлчашларга бир хил таъсир этади, масалан, улар реактивларнинг ёки ўлчов асбобларнинг эталонга мос келмаслиги натижасида келиб чиқади. *Тасодифий* 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 тасодифий хатоларга ўтказса ҳам бўлади. Масалан, турли оғирликдаги тарози тошлари ёрдамида айнан бир массани йиғиш мумкин. Бунда тошларнинг ноаниқлиги турлича таъсир қилади ва тортиш хатоси тасодифий 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.

### *Тасодифий хатоларнинг тақсимланиши*

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

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 каттарок ёки кичикроқ томонга четланувчи варианталар сони четланиш қанчалик катта бўлса, шунча камаёди. Бу қонуниятни Гаусснинг хатоларни нормал тақсимлаш

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

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

Бу ифодада  $f(x)$  — вариантларнинг  $x$  дан  $x + dx$  гача бўлган ораликка тушиш эҳтимоли бўйича тақсимланиш функцияси;  $\mu$  — ўлчашлар йиғиндисидан олинган ўртача арифметик қиймат (қисқача — ўртача) ёки *асосий ўртача* қиймат,  $n \rightarrow \infty$  да ва мунтазам хатолар бўлмаганда  $\mu$  ўлчанаётган ҳақиқий катталikka тенг бўлиб қолади.  $x_i$  —  $\mu$  четланиш ўлчашнинг бирламчи мутлак хатоси;  $\sigma^2$  — дисперсия дейилади, дисперсиядан олинган квадрат илдиз  $\sigma$  — *стандарт ёки ўртача квадратик четланиш* дейилади;  $\sigma$  қанчалик кичик бўлса, вариантлар асосий ўртача қиймат атрофида шунча зич тўпланади,  $x$  нинг ҳақиқий қиймати жойлашган эҳтимолий оралик эса шунча тор бўлади. Гаусс эгри чизиги остидаги юза  $n=1$  дан  $\infty$  гача чегараларда бирга тенг бўлади.  $n \rightarrow \infty$  да ўлчашларни амалга ошириш мумкин бўлмаганлиги учун  $\mu$  ва  $\sigma^2$  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 мақсадда ўлчаб бўлмайдиган  $x_i$  —  $\mu$  четланиш ўрнига ўлчанадиган  $\Delta x_i = x_i - \bar{x}$  четланиш киритилади, бу ерда  $\bar{x}$  — серия вариантларининг ўртачаси:

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

$\Sigma$  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:

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

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

Сериядаги бирлик ўлчашлар *ўртача квадратик хато* билан ифодаланади:

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

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

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

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

$S_x$  катталикни баҳолашда

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

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

### Ишончли оралик ва ўлчашнинг ишончли эҳтимоллиги

Ўлчанаётган катталикнинг ҳақиқий қиймати  $\mu$  ( $n \rightarrow \infty$  да  $\bar{x} \rightarrow \mu$ ) бирорта

$$\mu - \Delta x < \mu < \mu + \Delta x$$

ораликда жойлашган бўлсин.

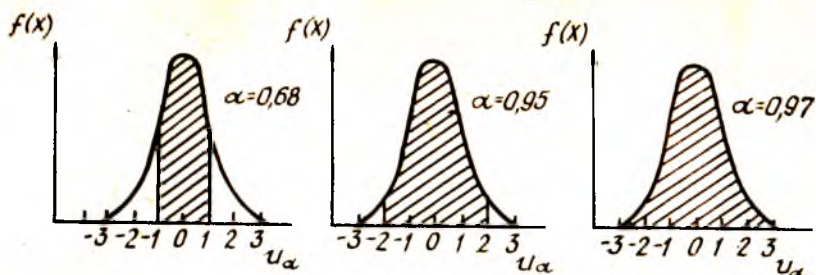
Бу оралик *ишончли оралик* дейилади, ўлчашлар натижасининг ишончли ораликдан *чиқмаслиги* эҳтимоллигини *ишончли эҳтимоллик*  $\alpha$  дейилади (шунингдек ишончлилик коэффициенти ёки даражаси, содда килиб ишончлилик ҳам дейишади). Ишончли оралик кенгайгани сари ишончлилик ортади. Шунинг учун тасодифий 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  $\Delta x / \sigma = u_\alpha$  бирликларига ифодалаймиз, бу ерда  $\sigma$  — стандарт четланишидир.

#### 1. 1-жадвал. Ўлчашларнинг ишончли эҳтимоллиги $\alpha$ нинг Гаусс тақсимотига биноан $u_\alpha$ бирликларига ифодаланган ишончли ораликқа боглиқлиги

| $u_\alpha$ | $\alpha$ | Ишончли ораликдан ташқаридаги натижалар (тахминий) | $u_\alpha$ | $\alpha$ | 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  $u_\alpha$  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 четланишлардаги ишончли эҳтимоллик сохалари (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 яроқсиз маҳсулот чиқариш эҳтимоллигининг ортишини билдиради.

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

1. 2-жадвал. Стъудент коэффицентлари  $t_{\alpha n}$

| $\alpha$ | $n$  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|          | 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 ишончлилик даражасини аввалдан бериб, 1. 2-жадвалдан Стъудент коэффиценти топилади. Уни  $S_x$  га кўпайтириб, ўлчанаётган катталикнинг ҳақиқий қиймати жойлашган оралик (агар мунтазам хатолар бўлмаса) топилади. Хатоларнинг айнан битта оралиғи, демак  $t_{\alpha n}$  нинг ҳам бир хил коэффицентлари, масалан, 3,2—3,3 олинмоқчи бўлинса, унда ишончлилик  $\alpha = 0,95$  бўлганда тўрт марта,  $\alpha = 0,99$  да эса ўн марта ўлчаш кифоя.

Ишончлилик даражасини танлаш, асосан, иктисодий ва руҳий ҳолатларга ҳам боғлиқ. 1000 донга ручкадан 997 тасининг ишга яроқлилиги 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  $a$  катталиқ билан аниқланганида  $n$  нинг сонини кўпайтириб, тасодифий хатони камайитириш мумкин. Ўртачанинг хатоси  $S_n = S_n / \sqrt{n}$  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:

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

### Қўпол хатоларни аниқлаш

Сериядаги  $x_i$  катталиқни танлашда баъзи ўлчашлар қатордан тушиб қолади. Уларни қўпол хато деб чиқариб ташланса, ўртача ва танланган дисперсия  $S_n$  ўзгаради, натижада қатордан чиқиб қолувчи янги сонлар пайдо бўлиши мумкин. Шунинг учун нотўғри бўлиб кўринган ўлчашларни тасодифий 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 катталиқларникига нисбатан кам бўлганлиги учун, дифференциалларни охириги орттирма билан алмаштириш мумкин:

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

(1. 2) шартни назарда тутиб, юқоридаги ифоданинг квадратидан 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

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

Агар ўрганилаётган функцияга ўзгармас катталиклар, масалан,  $\pi$ ,  $k$ ,  $RT/F$ , ... лар кирса, улардаги белгилар сонини нисбий хато тартибига нисбатан бир тартибга кичик қилиб олиш керак.  $\pi$  сони аниқ ҳисобланган:  $\pi = 3,141593$  ни ҳақиқий қиймат деб қабул қиламиз. Агар ҳисобга  $\pi = 3,14$  ни киритсак, унда нисбий хато  $\epsilon_\pi = +0,05\%$  бўлади,  $\pi = 3,142$  киритилганида эса хато  $-0,01\%$  бўлади. Больцман константаси  $k = 1,38054 \cdot 10^{-23}$  Ж/К ни йирик-лаштириб  $1,40 \cdot 10^{-23}$  деб олсак, нисбий хато  $\epsilon_k = 1,3\%$  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  $S_n = \sqrt{\sum (\Delta x_i)^2 / (n-1)}$ ;

кўпол хатолар аниқланади;

кўпол хатолар йўқотилади;

ўртачасининг ўртача квадратик хатоси топилади:

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

ишончлилик қиймати  $\alpha$  бериледи (одатда 0,95);

1. 2- жадвалга ўхшаш жадвалдан  $n$  ва  $\alpha$  қийматлари асосида Стьюдент коэффиценти  $t_{\alpha n}$  танланади;

ўлчов натижасидаги хатолик топилади:

$$\Delta x = \epsilon_n = t_{\alpha n} S_x;$$

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

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

Билвосита ўлчашлар:

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

натижанинг функционал боғлиқлигига кўра хатоликнинг ифодаси тузилади;

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

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

Мисол тарикасида Лоренц-Лорентц тенгламаси бўйича бензолнинг моляр рефракциясини аниқлашдаги нисбий хатолини ҳисоблаймиз:

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

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

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

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

$R$  нинг ифодасига  $\rho_\delta$  ни қўйиб,  $R$  ни 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 1.3 — 1.5-жадвалларда келтирилган.

Молекуляр рефракцияни ҳисоблаш учун керак бўлган ҳамма маълумотларни келтираемиз:

синдириш кўрсаткичи  $n \pm \Delta n$   
пикнометр массаси, г

$1,5022 \pm 0,0003$

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  $g_\delta \pm \Delta g_\delta$

$13,8739 \pm 0,0063$

$g_\delta - g_0 = 6,259$ ;  $g_{H_2O} - g_0 = 7,109$

$\rho_\delta = 6,259 \cdot 0,997 / 7,109 = 0,878$

Юқорида кайд этилганидек ўлчашлар хатоси  $\Delta x' = t_{\alpha n} S'_x$ ; тақрибий тенглама бўйича ҳисобланиши мумкин, бу ерда  $S'_x$  (1.3) 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 оламиз.



Учинчи ҳафтагача аниқликда тақрибий ҳисобланган хатоликлар аниқ ҳисоблашлар билан мос келади. Ҳисоб рақамларини эътиборга олиб, натижада кичик аниқлик охириги пайзага деярли таъсир қилмайди. *Ухтиллани шундай амалга оширилиши керакки, онда сўнги қийматли рақам тақрибий, ундан олдинисининг эса аниқлиги таъминланган бўлсин.* Бунда:

$$\frac{\Delta R}{R} = \left[ \left( \frac{2 \cdot 1,5022 \cdot 0,0003}{1,5022^2 - 1} \right)^2 + \left( \frac{2 \cdot 1,5022 \cdot 0,0003}{1,5022^2 + 2} \right)^2 + \left( \frac{0,006}{6,259} \right)^2 + \left( \frac{0,003}{6,259} \right)^2 + \left( \frac{0,0001}{7,109} \right)^2 + \left( \frac{0,003}{7,109} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$= (51,4450 + 4,4830 + 91,8910 + 22,9740 + 0,3166 + 17,8984)^{1/2} \cdot 10^{-4}$$

$$= (55,93 + 132,99)^{1/2} \cdot 10^{-4} = 188,92^{1/2} \cdot 10^{-4} = 13,71 \cdot 10^{-4}$$

Шундан қилиб,  $\Delta R/R = 0,0014$  ва  $\Delta$  ўрашлар бўлиши:

$$R_{\delta} = \left( \frac{1,5022^2 - 1}{1,5022^2 + 2} \right) \cdot \frac{78}{0,878} = 26,23 + 0,0367 = 26,23 = 0,01 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

Жадваллар бўлиши 25 °С да  $\rho_{25} = 0,871$  ва  $n_D = 1,4978$ , натижада  $R_{\delta} = 26,14$ .

Зичлик оғрини билан (харорат пасайганда) синдириш кўрсаткичи ҳам ортади, лекин молекуляр рефракция ўзгармас бўлиб қолади. Агар жадвал маълумотлари мутлақ (абсолют) бензолга тегишли бўлса,  $\rho_{\delta}$  ва  $n_{\delta}$  ларнинг бир оз ортишига бензолга нисбатан зичлиги каттарок бўлган сув ёки бошқа моддаларнинг аралашганлиги сабабдир, дейиш мумкин.  $n_{\delta}$  ўлчанаётган ИРФ=22 асбобида мунтазам хатога йўл қўйиш кийинроқ, чунки  $\rho_{\delta}$  ва  $n_{\delta}$  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( $g_6$ ) |
| $\frac{\sum (\Delta x_i)^2 \cdot 10^8}{n}$                        | 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—№<br>қўпол хато | Йўқ         | 5—№<br>қўпол хато | Йўқ         |
| $S_{\bar{x}} \cdot 10^4$  | —                 | 11,3        | —                 | 26,4        |
| $t_{\alpha n}$  | 2,6               | 2,4         | 2,6               | 2,4         |
| $\Delta x \cdot 10^4 = S_{\bar{x}} \cdot 10^4 \cdot t_{\alpha n}$ | —                 | 27,1        | —                 | 63,4        |
| $\epsilon, \%$  | —                 | 0,04        | —                 | 0,04        |



1. 5-жадвал Қўпол хатоларни чиқариб ташлаш

| Тартиб №                       | I серия (n)                                  |                         |                             | III серия (g <sub>H2O</sub> )                  |                         |                             |
|--------------------------------|--|-------------------------|-----------------------------|--|-------------------------|-----------------------------|
|                                | $x_i$  | $\Delta x_i \cdot 10^4$ | $(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$ | $x_i$  | $\Delta x_i \cdot 10^4$ | $(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$ |
| 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                           |
| $\Sigma$                       | 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                              |                         |                             |
| $= t_{an} S\bar{x} \cdot 10^4$ |  |                         |                             |  |                         |                             |
| $\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$   | 1,5022 ± 0,0003                              |                         |                             | 14,7244 ± 0,0004                               |                         |                             |
| $\epsilon, \%$                 | $3 \cdot 10^{-4} \cdot 10^2 / 1,5022 = 0,02$ |                         |                             | $4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^2 / 14,7244 = 0,003$ |                         |                             |

Шуни таъкидлашимиз керакки, ҳисоблаб чиқарилган хатолик фақат ўлчашларнинг аниқлигини кўрсатиб, уларнинг тўғрилигини билдирмайди. Тажрибалар қайта-қайта такрорланишига карамай, 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. Тасодифий хатоларнинг доимий сақланиб қолиши табиийдир. Мураккаб ҳисоблар қилмаслик учун турли ўлчашлардаги хатолар ҳиссасини (I.3) тахминий тенглама ёрдамида баҳолаш фойдалидир. Юқорида келтирилган ҳисобларга караганда, пикнометрик ўлчашларда рефрактометрик ўлчашларга нисбатан уч баробар ортиқ 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 килинган. 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 мақсадга 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 эркин (тажрибаларда  $x$  га аргумент сифатида қийматлар бериллади), бошқалари эса эрксиз бўлади ( $y, z$  ва бошқа функциялар).

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

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

| Моляр сони |                      | Солиштирма электр ўтказувчанлик $\chi$ , См. м <sup>-1</sup> | Моляр электр ўтказувчанлик $\mu$ , См. м <sup>2</sup> · моль <sup>-1</sup> | Моляр сони |                      | Солиштирма электр ўтказувчанлик $\chi$ , См. м <sup>-1</sup> | Моляр электр ўтказувчанлик $\mu$ , См. м <sup>2</sup> · моль <sup>-1</sup> |
|------------|----------------------|--|--|------------|----------------------|--|--|
| 1 л да     | 1 см <sup>3</sup> да |  |  | 1 л да     | 1 см <sup>3</sup> да |  |  |
| 1          | 10 <sup>3</sup>      | 11,19  | 0,01119  | 0,001      | 1                    | 0,01469  | 0,01469  |
| 0,1        | 10 <sup>2</sup>      | 1,289  | 0,01289  | 0,0001     | 10 <sup>-1</sup>     | 0,001489   | 0,01489  |
| 0,01       | 10                   | 1,1413   | 0,01413  |            |                      |  |  |

катталикнинг номи ва бирлигини кўрсатувчи сарлавҳага эга бўлиши керак. Вакт, ҳарорат, босим, концентрация ва бошқа катталиклар эрки ўзгарувчилар деб қабул қилинади. Жадвалларни тузаётганда аргумент ва тегишли функцияларнинг қийматлари ошиб бориш ёки камайиш тартибида жойлаштирилади. Жадвални тўлдирётганда қийматлар шундай жойлаштириладики, бунда қасрларни 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 охири 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)**

| $t, c$     | $V_t, \text{см}^3$ ишқор ҳажми | $V_\infty - V_t, \text{см}^3$ | $t - t_0, c$ | $k \cdot 10^4, c^{-1}$ |
|------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------|------------------------|
| 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                   |
| $\infty$   | 39,81— $v_\infty$              | 0                             | $\infty$     | —                      |

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

| $\text{H}_3\text{PO}_4$ концентратсияси, % | 0     | 10     | 20     | 30     | 40     | 50     | 60     |
|--|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Зичлик, $\text{кг/м}^3$                    | 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, қолдирилади охири 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, қолдирилади охири 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 рақамдан кейингилари ноллар билан алмаштирилади (масалан, ёруғликнинг бўшлиқдаги 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 қидирилаётган қийматини ҳисоблаш лозим\*.

График усул айтарли даражада ишончлидир. Жадвал маълумотлари бўйича миллиметрли қоғозда сўнгги қийматли рақамни 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  $\lambda_0$  нинг аниқланишига қаранг). Бундай ҳолларда 19-бетда изоҳланган қоидага амал қилинади.

### Графиклар тузиш

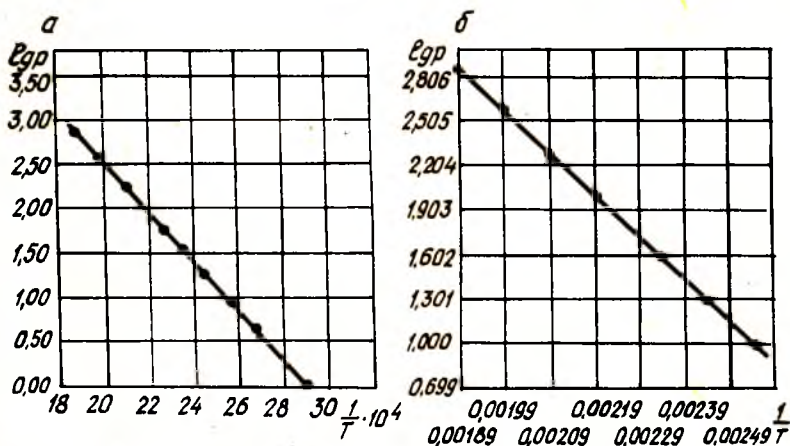
Тажрибалар ва ҳисоблардан олинган натижаларни графикда тасвирлаш катталикларни солиштиришни осонлаштиради, уларнинг қандай ўзгараётганини осон пайқашга имкон беради: экстремал нукталарнинг мавжудлигини ёки бурилиш нукталарини, даврийликни, чегара қийматларининг пайдо бўлишини ва бошқа муҳим хоссаларни 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:

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

### Масштабни танлаш

I. Масштаб графикдаги исталган нукта координаталарининг тез ва осон аниқланишини таъминлайдиган қилиб танланиши керак. Агар миллиметр қоғозда иккита асосий чизиклар оралиғи ўнта тенг қисмга ажратилган бўлса, масштаб оралиғини 1,2 ёки 5 бирликка тенг ёки бу қийматларни  $10^{\pm n}$  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).

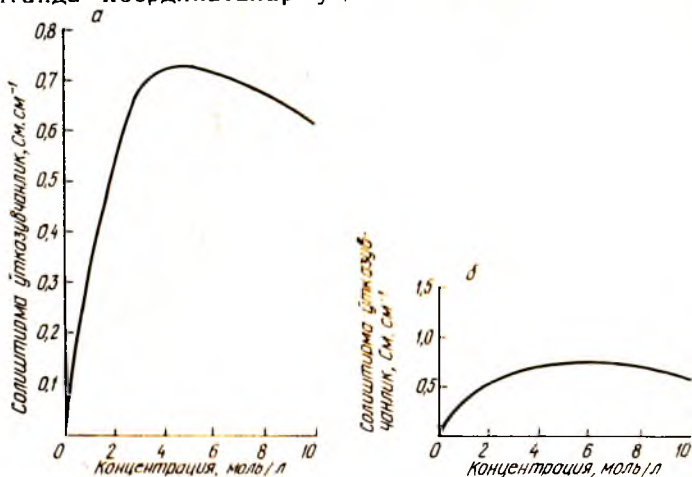


1.2- расм. Тўғри (а) ва нотўғри (б) танланган масштабларда берилган дифенил тўйинган буг босими логарифмининг тесқари ҳароратга боғлиқлиги.

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 ўқиға 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 солиштирма 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 юқорирокда 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 олинмадики, бунда чизиқларнинг эгрилиги камайиши керак (одатда логарифмик, каср даражали ва ҳоказо, I. 2, а XIV. 3-расмлар ва бошқалар).

IV. Эгри чизик абсциссалар ўқиға нисбатан  $45^\circ$  остида жойлашишни 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 солиштирма электр ўтказувчанликнинг максимуми аниқ ифодаланган).

Нуқталар орқали эгри чизиқ ўтказиш

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

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

II. Эгри чизик иложи борича нукталарга якинроқ 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 чизғичдан 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 борича 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 чизикқача бўлган масофалар квадратларининг йиғиндиси минимал бўлсин. Бу ҳол тажрибада олинган нукталар тарқоқлиги нормал таксимланиш қонунига бўйсунди 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 (I.4) тенглама бўйича ҳисобланган катталиқлар четланишлари квадратларининг йиғиндисидан анча кичик бўлиши керак:

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

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

$$a = \frac{\sum_1^n x_i^2 \sum_1^n y_i - \sum_1^n x_i \sum_1^n x_i y_i}{n \sum_1^n x_i^2 - \left(\sum_1^n x_i\right)^2} \quad (1.5)$$

$$b = \frac{n \sum_1^n x_i y_i - \sum_1^n x_i \sum_1^n y_i}{n \sum_1^n x_i^2 - \left(\sum_1^n x_i\right)^2} \quad (1.6)$$

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

(1.5) ва (1.6) тенгламаларда махраж 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 чиқилиши керак. Бу қийматларни тажрибада олинган натижалар билан бирга жадвалга йиғиш мақсадга мувофиқдир (ҳисобланган мисолга қarang).

Ҳисоб қўн 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 Клаузиус — Клапейрон тенгламасидаги  $\lg p = A - B/T$  (IV боб) сув буғи учун  $A$  ва  $B$  доимийларни ҳисоблашни келтирамай (I.8-жадвал).

Бундан:

$$a = \frac{84,2059 \cdot 10^{-6} \cdot 45,2747 - 28,9931 \cdot 10^{-3} \cdot 130,9434 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 84,2059 \cdot 10^{-6} - 28,9931^2 \cdot 10^{-6}} =$$

$$= \frac{3812,3969 - 3796,4550}{842,0590 - 840,5998} = \frac{15,9418}{1,4592} = 10,9250.$$

$$b = \frac{10 \cdot 130,9434 \cdot 10^{-3} - 28,9931 \cdot 10^{-3} \cdot 45,2747}{1,4592 \cdot 10^{-6}} =$$

$$= \frac{1309,434 - 1312,6539}{1,4592} \cdot 10^3 = \frac{3,2199}{1,4592} \cdot 10,3 = 2206,62.$$

1.8-жадвал. Клаузиус-Клайперон тенгламасидаги А ва В доимийларни ҳисоблашда энг кичик квадратлар усулини қўллаш

| <i>i</i> | <i>T, K</i> | <i>p, Па</i> | $1/T \cdot 10^3$ | $\lg p$ | $(1/T)^2 \cdot 10^6$ | $1/T \cdot 10^3 \lg p$ | <i>P</i> <sub>ҳис.</sub> , Па | $\Delta P$ | $\Delta, \%$ |
|----------|-------------|--------------|------------------|---------|----------------------|------------------------|-------------------------------|------------|--------------|
| 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         |
|          | $\Sigma$    |              | 28,9931          | 45,2747 | 84,2059              | 130,9434               |                               | -511       |              |
|          |             |              |                  |         |                      |                        |                               | +649       |              |

Бу ерда  $x_i = 1/T \cdot 10^3$ ;  $y_i = \lg p$ ;  $x\bar{y} = (1/T)^2 \cdot 10^6$ ;  $x\bar{y}_i = 1/T \cdot 10^3 \lg p$ .

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

Тузилган тенгламанинг тўғрилигини текшириш учун бу тенглама бўйича ҳисобланган  $y$  нинг қийматлари тажрибадаги қийматлар билан солиштирилиши ва четланиш баҳолалиши 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 йиғиндисен нолга тенг деб қабул қилинади:

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

Бу ягона шартдан  $a$  ва  $b$  параметрларини 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 қийматлари аниқланади.

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

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

| $i$ | $T, K$ | $p, Pa$ | $1/T \cdot 10^3$ | $\lg p$ | $p_{\text{хис}}, Pa$ | $\Delta p$ | $\Delta, \%$ |
|-----|--------|---------|------------------|---------|----------------------|------------|--------------|
| 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 кўшишни 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 устунда 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 қоидаларига 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 алмашмайдиغانлари эса ташқи муҳитдан тўлиқ *ажратилган (изоляцияланган)* системалар дейилади.

Муҳит билан иссиқлик ва механик мувозанатда турувчи ёпиқ системаларни қараб чиқамиз (харорат 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 чикилмайди, шунинг учун ҳам вақт (демак, фазовий координаталар ҳам) термодинамик муносабатларга кирмайди.

*Ҳолат параметрлари ва ҳолат тенгламаси.* Масала шартларида маълум бир қийматни қайд этувчи ўзгарувчан катталиққа *параметр* дейилади. Термодинамикада параметрлар системанинг ҳолатини ифодалаш учун хизмат қилади. Харорат ( $T$ ), 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 айтарли даражада ўзгармас деб ҳисоблаб, улар система ҳолатининг ўзгаришига таъсир этмайди деса бўлади.

ҳолатдан охиригисига 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 иккитасини ўзгармас қилиб сақлаш мумкин, бу ҳолда қолган эркин ўзгарувчилардан бирининг сон қиймати берилган миқдорга 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 *термодинамиканинг 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).

Термодинамиканинг биринчи қонунини таъкидланишича, системага берилган иссиқлик  $\delta Q$ , 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  $U_{\text{тўла}} = U_{\text{т}} +$

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

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

Ички энергия факат 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

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

боғланиш маълум бўлган тақдирдагина ечиш мумкин. Демак, (11.2) тенгламанинг ўнг ҳамда чап томонидаги кийматлар жараённинг боришига боғлиқ, яъни иссиқлик ва иш жараённинг функцияларидир. Ҳолат ва жараён функцияларини фарқлаш мақсадида элементар иссиқлик ва иш (11.2) тенгламада  $\delta$  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:  $A_M = p(v_2 - v_1)$ .

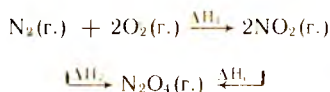
Ички энергиянинг камайиши ҳисобига (ёки анталяпиянинг) иссиқлик ажралиб чиқиши ва иссиқлик ютилиши ички энергиянинг ортинги билан содир бўлганлиги учун экзотермик реакцияларда  $\Delta U < 0$  ёки  $\Delta H < 0$ , эндотермик реакцияларда эса  $\Delta U > 0$  ёки  $\Delta H > 0$  бўлади. Бундан кейин  $\Delta U$  ва  $\Delta H$  катталиқлар иссиқлик эффектлари деб аталади. Иссиқлик эффекти — ўзгармас босимда олиб борилган ( $\Delta H$ ) жараён иссиқлиги (шу шарт биланки, ташқи босимга қарши бажарилган иш фақат ягона иш бўлсин), ёки ўзгармас ҳажмдаги жараённинг иссиқлиги ( $\Delta U$ ) дир. Кўп ҳолларда кимёвий жараёнлар ўзгармас босимда олиб борилади, шунинг учун ҳам биз бундан кейин фақат изобар иссиқлик эффектлари  $\Delta H$  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 термокимёвий ҳисоблашларнинг асосини ташкил қилади. Мазкур қонунда иссиқлик эффектлари ( $\Delta U$  ва  $\Delta H$ ) нинг реакциялардаги оралик божкичларга боғлиқ бўлмаслигини, улар системанинг бошланғич ва охириги ҳолатлари билангина аниқланишини ҳисобга олиш керак.

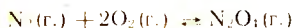
Бошланғич ва охириги моддалар ҳамда уларнинг ҳолатлари бир хил бўлган реакциялар таълисе, уларда изланаётган иссиқлик эффектидан бошқа иссиқлик эффектлари ҳам маълум бўлса, номатълум ва тўғридан-тўғри ўлчаниши мумкин бўлмаган реакцияларнинг иссиқлик эффектларини ҳисоблаб топиш мумкин.

Масалан, қуйидаги реакцияларни кўриб чиқайлик:



Бу ерда бошланғич моддалар —  $\text{N}_2$  (г.) ва  $\text{O}_2$  (г.), охириги модда (реакция маҳсулоти) —  $\text{N}_2\text{O}_4$  (г.).

Реакция тўғридан-тўғри  $\Delta H_2$  иссиқлик эффекти билан бориши мумкин:



ёки икки босқич  $\Delta H_1$  ва  $\Delta H_3$  иссиқлик эффектлари билан бориши мумкин:





## Гесс конуни 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  $\Delta H_1$  ва  $\Delta H_2$  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  $\Delta H_{\text{NO}_2}$  ва  $\Delta H_{\text{N}_2\text{O}_4}$  лар  $\text{NO}_2$  ва  $\text{N}_2\text{O}_4$  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 ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) ҳосил бўлиш иссиқлиги билан 2 моль бошланғич модданинг ( $2\text{NO}_2$ ) ҳосил бўлиш иссиқликлари орасидаги фаркга тенгдир.

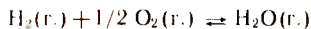
Бу ҳолат ҳамма реакциялар учун қўлланилиши мумкин ва умумий ҳолда қуйидагича таърифланади:

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

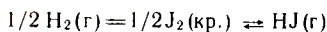
$$\Delta H_{\text{реакция}} = \sum \nu_i \Delta H_{i, \text{охириги}} - \sum \nu_i \Delta H_{i, \text{бошл.}} \quad (11.6)$$

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  $25^\circ\text{C}$  ( $298,15\text{K}$ ) даги ҳосил бўлиш (1 атм босимда  $25^\circ\text{C}$  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, K.

Масалан,  $\text{H}_2\text{O}$  (г.) учун келтирилган  $\Delta H_{f, 298}^0 = -241,84 \text{ кЖ/моль}$  қиймат



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



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

Табиийки, 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 учун  $\Delta H_{f, 298}^0 = 0$ , 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  $25^{\circ}\text{C}$  да стандарт ҳолатда мавжуд бўлса, (11.6) тенглама куйидагича ёзилади:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (v_i \Delta H_{f,i,298}^0)_{\text{маҳсул}} - \sum (v_i \Delta H_{f,i,298}^0)_{\text{бошл.}} \quad (11.6a)$$

$25^{\circ}\text{C}$  дан бошқа ҳароратдаги иссиқлик эффектини ҳисоблаш учун, дастлаб иссиқлик эффектининг ҳароратга қандай боғланганлигини билиш керак. Бу боғланиш куйидагича аниқланиши мумкин.

Модданинг ўзгармас босим остидаги ҳақиқий мольяр иссиқлик снгими 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 снгимининг 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 кавсдан ташқарига чиқариб,

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

ни келтириб чиқарамиз.

Кавс ичидаги ифода охири ва бошлангич моддалар энтальпияларининг стехиометрик коэффициентларга кўпайтирилган фарқини кўрсатади, яъни бу ифода реакциянинг иссиқлик эффекти  $\Delta H$  дир.

Шундай қилиб,

$$d(\Delta H)/dT = \Delta C_p \quad (\text{Кирхгоф қонуни}) \quad (11.7)$$

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

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

тенгламани оламиз.

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

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT \quad (11.8)$$

Ўзгармас ҳажмда боровчи реакциялар учун иссиқлик эффектининг ҳароратга боғлиқлиги

$$\Delta U_T = \Delta U_{298} + \int_{298}^T \Delta C_v dT \quad (11.9)$$

тенглама билан ифодаланлади.

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

### II. 3. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОНУНИ

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

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

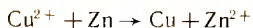
#### Қайтар ва қайтмас жараёнлар

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 pastга 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 сақланиш 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  $\Delta H$  нинг ўзгариши билан боровчи қайтмас жараён кечади. Бунда фақат ташки босимга нисбатан қарши иш (у  $\Delta H$  нинг қийматига қиради) 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 кутблари 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 кимёвий 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* (квазиқайтар) бўлади.

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

Кўпинча 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. Тула қайтар жараён идеаллаштирилган жараёндир. Бир йўналишда боровчи бундай жараёнда кимёвий 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:

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

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

*Кимёвий ва термодинамик қайтар жараёнлар* тушунчаларини аралаштириб юбориш керак эмас. Биринчи ҳолда жараённинг *йўналиши* ҳақида, иккинчисида эса уни олиб бориш *усули* ҳақида сўз юритилади. Кимёвий 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 ўтамыз.

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

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

тенглама билан ифодаланади, бу ерда  $\Delta H$  — қайтмас реакция иссиқлик эффектига тенг бўлган жараённинг жами иссиқлиги;  $\Delta G$  — қайтар жараёнда фойдали ишга ўтиши мумкин бўлган умумий энергиянинг бир қисми; *у 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*,  $\Delta S$  эса иссиқлик қайтар узатилгандаги система энтропиясининг ўзгариши. У узатилаётган иссиқликнинг ҳароратга нисбатига тенг:

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

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

Гиббс энергияси  $G$  ҳам ҳолат функциясидир, яъни унинг ўзгариши жараённинг йўлига боғлиқ бўлмайди ва Гесс қонунига ўхшаш қонун ёрдамида ҳисобланиши мумкин. Оддий моддалардан бирикмалар ҳосил бўлишидаги Гиббс энергиясининг ўзгариши  $\Delta G_{T, 298}^0$  ва моддаларнинг абсолют энтропиялари  $S_{298}^0$  аввал эслатиб ўтилган термодинамик жадвалларга киритилган. Реакция давомида  $\Delta G_{298}^0$  ва  $\Delta S_{298}^0$  ларни, худди иссиқлик эффекти  $\Delta H_{298}^0$  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:

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

$T = \text{const}$  да

$$dG = Vdp \quad (II.13)$$

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

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

тенгламани оламиз.

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

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

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

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

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

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

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

тенгламани оламиз.

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 мольар иш қобилиятини билдиради.

Умумфизик маънода 1 моль нинг иш қобилияти потенциални ифодалайди (интенсивлик фактори), яъни жараён (масалан, кенгайиш ёки сиқилиш)нинг ҳаракатлантирувчи кучини белгилайди. Потенциални моль лар сонига (ҳажм фактори) қўлайтириш 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  $\mu_i$  қараб чиқилаётган модданинг *моль* лар сони чексиз кичик ўзгарганда (1 *моль* га ҳисобланган), шунингдек, ўзгармас ҳарорат, босим ва бошқа реагентлар микдори (таркиби) ўзгармас бўлганда, бутун система (газлар аралашмаси) Гиббс энергиясининг ўзгаришига тенг бўлади, яъни

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

ва бунга мос равишда

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

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

Бошқача айтганда газлар аралашмасидаги компонентларнинг кимёвий потенциали шу компонентдан яна 1 *моль* микдорда аралашманинг шунчалик кўп микдорига 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

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

тенгламани оламиз.

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

$$f = \gamma p. \quad (II.18)$$

бу ерда  $\gamma$  — учувчанлик, фугитивлик (активлик) коэффиценти, 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 гутади ( $\gamma = 1$ ), 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 коэффициенти 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 потенциалнинг ифодасини ҳам олинган мумкин, бунда босим ўрнига (II.17 тенглама) учувчанлик (ёки активлик) киритилади (катталиқларни ҳисоблаб чиқариш усулларига тўхтамаймиз):

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

Хатто  $50 \cdot 10^5$  Па босим остида ҳам қийин суюқланувчи газларни ҳоссалари 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 коэффициенти

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

Буг билан мувозанатда турган яқка  $i$  суюқ моддада

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

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

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

Айнан шу модданинг ўзи учун эритмада:

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

(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 потенциалли

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

га тенглаши келиб чиқади.

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

Идеал газ тушунчаси билан бир каторда *идеал эритма* тушунчасини ҳам киритамиз. Агар эритма ҳоссалари ўхшаш бўлган ва бир-бирида чексиз эриш оладини суёқликлардан ташкил топган бўлса, эритмадаги заррачалар орасидаги таъсир кучлари тоза суёқликлардаги 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 компонентни бунининг босими шу компонент тоза ҳолдаги буги босимини унинг эритмадаги<sup>†</sup>  $X_i$  мольяр улуши кўпайтмасига тенг:

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

(II.22) ни (II.21) га кўйиб,

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

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 ҳоссаларга эгадир.

Кўпинча эритмалар нондеал системаларни ташкил қилади, уларда турли жинсли заррачалар орасидаги таъсир кучлари бир турли заррачалар орасидаги таъсир кучларидан сезиларли фарқланади. Нондеал эритмалар ҳосил бўлаётганда, одатда иссиқлик эффекти кузатилади ва эритманинг ҳажми компонентлар ҳажмларининг йиғиндисига тенг бўлмайди. Бундай эритмаларда компонентларни «эритувчи» ва «эриган модда» ларга ажратиш мақсадга мувофиқдир. Нондеал 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 мольяр 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 қонуни 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  $p_i/p_i^0$  — 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.

$\gamma_i$  *активлик коэффиценти* деб аталади. У реал эритма компоненти хулқининг идеал эритма компоненти хулқидан қанчалик четлашишини кўрсатади. Активлик коэффиценти эритмадаги шу компонентнинг моляр концентрациясига боғлиқ бўлади.

(II.24) муносабатни (II.21) тенгламага қўйсақ, 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 суюкликлардан ташкил топган эритманинг исталган *компонентининг стандарт ҳолати сифатида алоҳида суюқ 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  $\mu_i^0$  маъносига эга бўлади:

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

Бу ифода  $\mu_i^0$  ни газнинг стандарт кимёвий потенциали билан айнийлаштириш мақсадга мувофиқ эмас [(II.17 а) тенгламага қаранг].

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



Шунга ўхшаш мулоҳазаларни қаттик эритмаларга (...-бетдаги IX.4 бўлимга қаранг) қўллаб, *кристал модда алоҳида кўриниши-да стандарт ҳолатда бўлади ва унинг активлиги бирга тенг бўлади*, деган хулосага келиш мумкин.

Қаттик моддаларнинг суюқликларгаги эритмаларида эритувчи учун стандарт ҳолат сифатида тоза модданинг ҳолатини қолдириш мақсадга мувофиқдир. Аммо, эриган модда учун стандарт ҳолатни бундай танлаш қулай эмас, чунки қаттик 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 эритма да  $\gamma_2 > 1$ , 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 қачон тўғривчи бирлик концентрацияли (концентрацияларининг лавин бир шкаласида ўлчанган) гипотетик (хаёлий) эритма танланади.*

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

Одатда, концентрацияларининг қуйидаги шкалалари ишлатилади: *моль* концентрация ( $m$  — эритилган модданинг 1 кг эритувчидаги *моль* лар сони); *моляр* концентрация ( $C$  — эритилган модданинг 1 л эритмада *моль*лар сони); *моляр* қисм шкаласи ( $X_2$  — эриган модда *моль*лар сонининг эритмадаги умумий *моль*лар 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 тутаяди. Бунда реал эритмада эриган модданинг кимёвий потенциали  $\mu$  билан стандарт ҳолатдаги кимёвий потенциал орасидаги фарқ (моль-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:

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

$\mu^0$  ва активлик коэффициентларининг концентрация бирлигини танлашга боғлиқлигини кўрсатиш мақсадида бу катталиклар тегишли сатр ости индекслари билан ёзилган.

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

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

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 киймати учун олингандир.

Электролит 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 катталик алоҳида ионларнинг ўрта геометрик катталикларидан иборат бўлиб,  $\pm$  индекси билан белгиланади.

Унда эритмадаги электролитнинг кимёвий потенциали

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

тенглама орқали ифодаланади, бу тенгламада:

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

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

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} = m(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad \text{ўртача ион моляляк} \quad (\text{II. 32})$$

(чунки  $m_+ = \nu_+ m$  ва  $m_- = \nu_- m$ ).

Бу тенгламаларда  $\nu_+$  ва  $\nu_-$  — электролитдан ажраладиган катион ва анионлар сони:  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ .

Ҳозирги вақтда электролит эритмаларида активлик коэффициентларини қуйидагича белгилаш кабул қилинган:

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

Бунда  $f_{\pm}$  ни, одатда, *рационал*,  $\gamma_{\pm}$  ва  $y_{\pm}$  ларни эса *тажрибавий* активлик коэффициентлари дейилади ( $\gamma_{\pm}$  — моляль,  $y_{\pm}$  — 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 сақлаб 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 йиғиндиси ҳолида кўрсатиш мумкин:

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

Тугалланган ўзгаришлар учун

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

деб ёзиш мумкин.

Масалан,



реакцияда А ва В моддаларнинг  $v_A$  ва  $v_B$  моль и йўқолади, С ва Д моддаларнинг  $v_C$  ва  $v_D$  моль и пайдо бўлади, яъни  $\Delta n_A = -v_A$ ;  $\Delta n_B = -v_B$ ;  $\Delta n_C = v_C$  ва  $\Delta n_D = v_D$

Шундай қилиб,

$$\Delta G_{p,T} = \mu_C v_C + \mu_D v_D - \mu_A v_A - \mu_B v_B \quad (II.35)$$

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 кийматларни кўйиб,

$$\Delta G_{p,T} = \mu_C^0 v_C + \mu_D^0 v_D - \mu_A^0 v_A - \mu_B^0 v_B + RT \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}}$$

ёки

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} \quad (II.36)$$

тенгламани оламиз, бу ерда

$$\Delta G_T^0 = \nu_C^0 \nu_C + \nu_D^0 \nu_D - \nu_A^0 \nu_A - \nu_B^0 \nu_B$$

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

$\Delta G_{p,T} = 0$  деб қабул қилиб,

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D} a_{A, мув}^{\nu_A} a_{B, мув}^{\nu_B}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$$

Қуйидаги белгиланишларни

$$a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D} / a_{A, мув}^{\nu_A} a_{B, мув}^{\nu_B} = K \quad (II.37)$$

киритиб

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

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  $K_a = \exp(-\Delta G^0/RT)$  кўришида ёзганимизда ҳам кўришиб турибди.

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

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

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

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 изогермлари* 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 ўзгаришни киритиб, Гиббс — Гельмгольц тенгласини оламиз:

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

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

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

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  $\Delta G^0$  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 ифодалаётганда, унга ҳар бир газнинг ўлчов бирлиги бўлмаган парциал босимлари киришини эсдан чиқармаслик керак (34-бетга қarang).

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



уни доғрий 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  $A = \text{const}$ ;  $B = \Delta H^0/2,3 R = \Delta H^0/19,15$  ( $R = 8,314 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$ ).

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

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

ифода келиб чиқади.

(II.44) тенглама қуйидагиларни ҳисоблашга имкон беради:

иккита ўзаро яқин 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 жараёшнинг 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 маҳсули бўлган *Гиббснинг фазалар қоидаси*ни қўллаш мумкин.

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

Қуйидаги таърифни киритамиз.

Хамма хажм элементларида бир хил кимёвий ва термодинамик хоссаларга эга бўлган, бошқа фазалардан чегара сиртлари билан ажратилган бир жиислилиқ *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 бугинги миқдоридан катъи назар, биз битта кристалл, битта суюқ ва битта буг фазаларига эга бўламиз. Бу ерда кристалл ва буг 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 санаши мумкин (сув, туз молекула-лари,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ларининг гидратланган ионлари). Аслида эса системада фақат иккита ташқил қилувчи модда бор: сув ва ош тузи; улардан шу система ташқил тошган, чунки юқорида айтилган ионларнинг биттасини ҳам системадан ажратиб олиш мумкин эмас.

Системанинг мураккаб ташқил қилувчи қисмларига *компонентлар* дейилади. Мувозанат ҳолатидаги системанинг ҳамма фазаларини ҳосил қилиш учун етарли бўлган ташқил қилувчи моддаларнинг энг кичик сони *а 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 бўлганда эса, компонентлар сони маълум бир фазадаги моддаларнинг концентрациясини боғлаб турувчи тенгламаларнинг сонига камайд (массалар таъсири қонуни ва бошқалар). Қўйида 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 мувозанат ҳолатидаги системада эркинлик даражалари сони, компонентлар сони ва фазалар сони орасида боғланиш ўрнатади.

Тенгламани келтириб чиқариш учун (алгебрадан бизга маълум бўлган) тенгламалар системасининг хоссасидан фойдаланса бўлади. Бу хосса 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  $j$  фазалардан тузилган система бўлсин ва ҳар бир компонент ҳамма фазаларнинг таркибига кирсин.

Мувозанат ҳолатида  $\Delta G = \sum \mu \Delta n = 0$ . Масалан, суюқлик билан буғ ўртасидаги мувозанат 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 тескари ишора билан олинган ўзгаришига тенг, яъни  $\Delta n_{\text{суюқ}} = -\Delta n_{\text{буғ}}$ , шунинг учун  $\mu_{\text{суюқ}} = \mu_{\text{буғ}}$ . Шундай қилиб, *мувозанат ҳолатида ҳар бир компонентнинг кимёвий потенциали ҳамма фазаларда бир хил бўлиши керак.*

Агар суюкликнинг кимёвий потенциали  $\mu_{\text{суюк}}$  бугникидан катта бўлса, суюклик бугга айланади, буг ва суюкликнинг кимёвий потенциаллари тенг бўлгунга қадар буг босими ортиб боради. Бунинг акси, агар бугнинг кимёвий потенциали юқори бўлса, конденсация кузатилади ва  $\mu_{\text{буг}}$  суюклик кимёвий потенциалининг қийматиғача 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 миқдорига боғлиқ бўлган компонентларнинг кимёвий потенциаллари қиради. Агар концентрацияларни моляр ва масса қисмларида ифодаласак, ҳар бир фазадаги мустақил концентрациялар (вертикал устунлар)  $k - 1$  бўлади, чунки охириги концентрация бир билан бошқа концентрациялар йиғиндиси орасидаги фарк бўйича аниқланади. Фазаларнинг биридаги компонентларнинг кимёвий потенциалларининг мустақил қийматлари ҳам шунча бўлиши керак, ҳамма фазаларда эса  $f(k - 1)$  мустақил 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.

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

ларнинг сони бир хил камайди ва улар ўртасидаги фарк ўзгармайди.

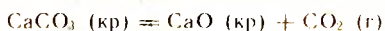
Энди фазалар қондасининг тенгламасини энг содда мувозанатларга кўлайлик.

Сув ўзининг тўйинган буги 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 қийматли бўлар экан. Ҳақиқатдан ҳам ҳар бир ҳароратда сув устидаги бугнинг 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 буг босими ташқи босимга баробар бўлиб қолади.

Сув буги ўта киздирилганда 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 киздирилган буг ҳолатини аниқлаш учун унинг босим ва ҳароратини билиш керак, улар эса исталган қийматни (албатта, бир фазали системада ўта киздирилган бугнинг 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 хаво бўлмаганда) мавжуд бўла олади.

$\text{CaCO}_3$  (кр),  $\text{CaO}$  (кр) ва  $\text{CO}_2$  (г) лардан ташкил топган системада



реакцияси борниши 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  $K_a = a_{\text{CO}_2} = f_{\text{CO}_2} / f^0$ . Унча катта бўлмаган босимларда учувчанликни газ босими  $p$  билан алмаштириш мумкин (ўлчов бирлиги бўлмаган босимларда). Унда  $K_p = p_{\text{CO}_2}$ , яъни  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  нинг концентрацияси (ёки босими) тўғри келади.

Ихтиёрий микдорда  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (кр),  $\text{NH}_3$  (г) ва  $\text{HCl}$  (г) лардан ташкил топган системада



мувозанат ташкил топади.

Газ фазадаги моддалар концентрацияси (бу ерда ҳам массалар таъсири конуни билан боғланган) шунинг учун кўриб чиқиладиган система учта ташкил қилувчи модда бўлишига карамасдан 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (кр) ни термик парчалаш натижасида олинган бўлса, унда мувозанат тенгламасидан ташқари яна бир қўшимча шарт қўшилади: газ фазада  $\text{NH}_3$  ва  $\text{HCl}$  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,  $\text{CaCO}_3$  ни термик парчалаганда система бир компонентли системанинг хоссаларига эга бўла олмайди, чунки  $\text{CaO}$  ва  $\text{CO}_2$  ларнинг *мольлар* сони тенг бўлиши, уларнинг *газсимон* фазадаги концентрацияларининг тенглигини билдирмайди.

### III боб. КАЛОРИМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

Қалориметрик ўлчашларнинг асосида Гесс ва Кирхгоф қонунлари ётади.

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

О дан  $T$   $K$  гача ораликларда иссиқлик сифимларини ва иссиқлик эффектларини билиш технологик жараёнлардаги мувозанатларга тегишли ҳамма ҳисобларни олиб боришга имкон беради.

#### III. 1. ИССИҚЛИК СИФИМИ

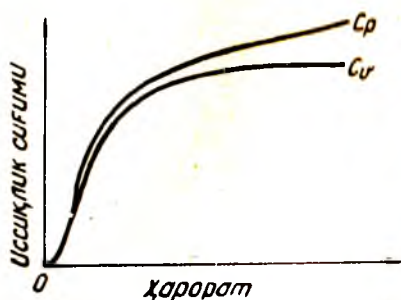
Бир бирлик масса ёки ҳажмга эга бўлган моддани 1 градусга қиздирганда ютилувчи иссиқлик микдори шу модданинг иссиқлик сифими дейилади. Массанинг ўлчов бирлиги сифатида 1 г (кг) ёки 1 моль қабул қилинади. Шунга кўра, *солиштира* ва *моляр*



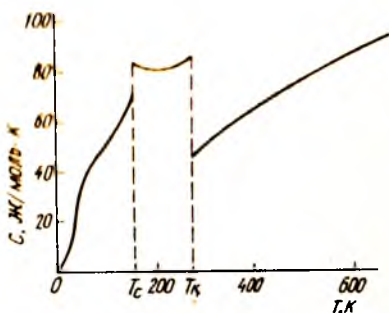
иссиқлик сифимларига ажратилади. Чин ва ўртача иссиқлик сифимлари фарқланади. Чин иссиқлик сифими ҳароратнинг чексиз кичик ўзгаришига  $C = \delta Q/dT$ , ўртача иссиқлик сифими — ҳароратнинг охириги ўзгаришига  $C = Q/\Delta T$  мос келади.

Иситиш шароитларига боғлиқ равишда қуйидаги иссиқлик сифимлари фарқланади:

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



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



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

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

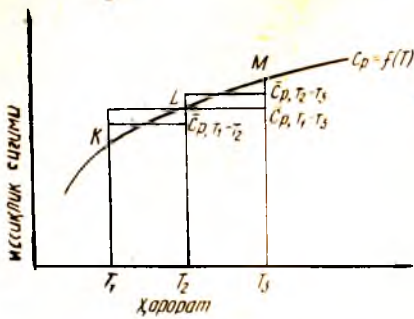
Суюқлик ва кристалларда хона ҳароратига яқин ҳароратларда  $C_p$  ва  $C_v$  орасидаги фарқ тажриба хатоси чегарасида ётади, юқори ҳароратларда ( $> 1000 \text{ K}$ ) 5—10% га етади. 1 моль идеал газ учун  $C_p - C_v = R$ .

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 қиздириш натижасида юз бераётган структура ўтишларига боғлиқ бўлади. Элементар қаттиқ 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

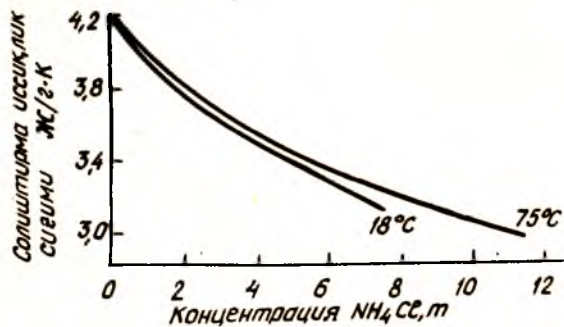
сифимларини  $\bar{C}_p = 1/(T_2 - T_1) \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$  тенглама бўйича

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



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

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



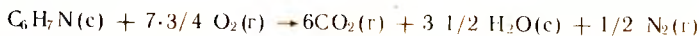
III. 4-расм.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  эритмаси солиштирма иссиқлик сифимининг концентрация ва ҳароратга боғлиқлиги.

бўйсунди. Эритмаларнинг иссиқлик сифими 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  $\Delta H^0_{\text{энтп. 298}} - 25^\circ\text{C}$  да кислотройд иштирокида 1 моль модданинг ёниши натижасида чиқариладиган иссиқлик (кўпинча органик модда). Бу шароитлардаги ёниш маҳсулотлари  $\text{CO}_2$  (г),  $\text{H}_2\text{O}$  (с),  $\text{SO}_2$  (г),  $\text{N}_2$  (г) водородгалогенлар ва бошқалардир. Масалан, анилиннинг ёниш иссиқлигига



чин ва ўртача иссиқлик сифимлари ишлатилади. Бу эса ҳисобларни соддалаштиради. Чин ва ўртача иссиқлик сифимлари орасидаги муносабат III. 3-расмда кўрсатилган.

Алоҳида модданинг суюқ ҳолатдаги иссиқлик сифими кристалл ҳолатидагидан доимо катта ва ҳароратга боғлиқлиги нисбатан кам бўлади. Нормал қайнаш ҳароратига яқин ҳароратда газнинг иссиқлик сифими суюқликникидан анча кам ва,

Сувдаги эритмаларнинг иссиқлик сифими, одатда, тоза сувнинг иссиқлик сифимидан кичик бўлади, эритма концентрацияси ортган сари иссиқлик сифими камаяди (III. 4-расм). Агар эритма сезиларсиз иссиқлик эффекти билан ҳосил бўлса, унинг иссиқлик сифими алдитивлик қонунига

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.

I. Газсимон метанини стандарт ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқлаш.

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

Гесс қонунига биноан

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

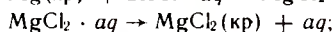
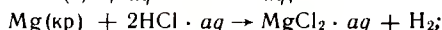
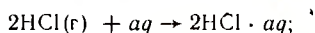
Бундан:

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

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

II.  $\text{MgCl}_2$  (кр.) нинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқлаш.

Куйидаги реакцияларни ёзамиз:



$\Delta H_1$  —  $2\text{HCl}(\text{г})$  нинг сувда эриш энтальпияси;

$\Delta H_2$  —  $\text{Mg}$  нинг  $\text{HCl}$  нинг сувдаги эритмасида эриш энтальпияси;

$\Delta H_3$  —  $\text{MgCl}_2$  нинг эритмадан кристалланиб чиқиш энтальпияси, унинг ишораси  $\text{MgCl}_2$  (кр.) нинг сувда эриш иссиқлигига тесқаридир.

$\Delta H_4$  — 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:

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

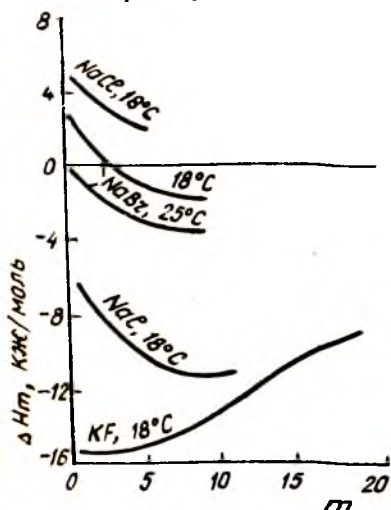
$\text{HCl}$  нинг ҳосил бўлиш иссиқлигини махсус калориметрик қурилмада (бомбада) аниқланади ( $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ ). Оддий моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари нолга тенг.

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

Интеграл эриш иссиқлиги  $\Delta H_m$  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 киложоулларга етиши мумкин. Газларнинг эриш иссиқлиги уларнинг конденсатланиш иссиқлигига, бир хил каттик моддаларнинг эриш иссиқлиги эса, уларнинг суюқланиш иссиқлигига яқин.

Каттик моддаларнинг эриш иссиқлиги, шу қаторда ион кристалларининг ҳам, кристалл панжаранинг бузилиши ва ҳосил бўлган заррачаларни эритма ҳажмига тарқатилиши 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.

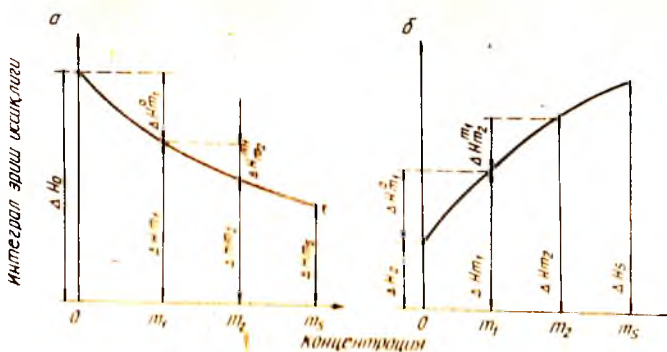
Интеграл эриш иссиқлиги ҳосил бўлган эритма концентрациясига боғлиқ.  $\Delta H_m = f(m)$  боғланишларнинг хиллари турличадир (III. 5-расм). Концентрация  $m$  ортиши билан (сувда) эриш экзотермиклигининг ортиши ҳам (NaCl, NaBr, NaJ), камайиши ҳам (KF) содир бўлади, айрим ҳолларда эса, иссиқлик эффектининг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



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

Улардан бирини топиш учун  $\Delta H_m$  ни чексиз суюлтиришга экстраполяция қилинади ёки  $\Delta H_m$  суюлтириш иссиқликлари билан биргаликда аниқланади. Иккинчиси  $\Delta H_m$  ва тўйинган эритманинг суюлтириш иссиқликларидан ҳисобланади.

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  $\Delta H_{m=S} \equiv \Delta H_s$  (III. 6-расм). Уларнинг ҳеч бирини бевосита ўлчаш мумкин эмас.



Ш. 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

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

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 зарраларо таъсирлар ўзгаради.

Қуйида 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  $\Delta H_m^0$  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

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

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

тенгламалар орқали ифодаланади.

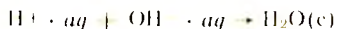
Ш.6-расмда юкорида айтилган иссиқлик эффектлари орасидаги муносабатнинг чизмаси кўрсатилган.



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

Жуда суюлтирилган эритмаларда  $\lambda_{2,m}$  биринчи интеграл эриш иссиқлиги  $\Delta H_0$  билан мос келади. Концентрланган эритмаларда интеграл ва дифференциал эриш иссиқликлари, кўпинча, киймати билангина эмас, балки ишораси билан ҳам фарк қилади. Энг аҳамиятлиси 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, HNO<sub>3</sub> ва бошқалар) кучли асослар (NaOH, KOH ва бошқалар) билан нейтралланиш реакцияси старли 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 фарқланади). Бу иссиқлик эффекти гидратланган водород ионлари<sup>\*</sup> ва гидроксилдан суюқ сув ҳосил бўлиш реакциясига мос келади:



HCl ва NaOH лар ўртасида суюлтирилган сувли эритмаларда боровчи реакцияни  $Na^+ \cdot aq + OH^- \cdot aq + H^+ \cdot aq + Cl^- \cdot aq \rightarrow Na^+ \cdot aq + Cl^- \cdot aq + H_2O(c)$  кўринишда ёзиш мумкин.

Бу реакция юқорида келтирилган водород ионлари ва гидроксилдан сув ҳосил бўлишига олиб келади, чунки  $Na^+ \cdot aq$  ва  $Cl^- \cdot aq$  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 киймати билан фарк қилади. Шунинг натижасида нейтралланиш иссиқлиги сувнинг ионларидан ҳосил бўлиш реакцияси иссиқлигидан фарқланади (HCN нинг NaOH билан нейтралланиш иссиқлиги — 10, 290 кЖ/моль, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> нинг KOH билан нейтралланиш иссиқлиги — 63,850 кЖ/моль га тенг). Диссоциланиш

\*Сувли эритмада водород иони, яъни протон гидроксонийнинг гидратланган ионлари  $H_3O^+ \cdot aq$  кўринишида ёки бошқа комплекслар кўринишида бўлади. Протоннинг сув эритмасидати аниқ ҳолати маълум эмас.

иссиқлиги қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$\Delta H_{\text{дисс.}} = \Delta H_{\text{кучиш}} - \Delta H_{\text{кучил}}$$

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.

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

### III. КАЛОРИМЕТРИК ҲИСОБЛАШЛАР

#### Калориметрлар ва уларнинг қўлланилиши

Иссиқлик эффектлари калориметрлар (ёки калориметрик системалар) ёрдамида ўлчанади. Калориметрик система бу устки қобитга эга бўлган реактордир. Калориметрик системаларда қуйидаги икки хил ҳолат фарқланади: қобит реактор билан ташки муҳит орасида иссиқлик алмашилиши ҳолатининг олдини олади (ташки муҳитдан ажратилган система) ёки иссиқлик алмашилишини ҳисобга олиш жараёнини осонлаштиради (ёпик система).

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

Калориметрлар, одатда, ўзгармас ва ўзгарувчан ҳароратли бўлади. Ўзгармас ҳароратли калориметр қобитида 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 миқдориға қараб фикр юритилади.

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

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

реакторнинг ҳароратига мўс келиши керак; бу ҳолатда иссиқлик алмашиш бўлмайди, демак, реактор ташки 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 алмашиши махсус усуллар ёрдамида ҳисобга олинади.

Иссиқлик сифимларини, эриш, суюлтириш, нейтраллаш иссиқликлари, агрегат ҳолатларнинг ўзгариши ва ёниши 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:

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

Агар иссиқлик эффектини ўлчаш жараёнида бир неча фоизни 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 қўпайтмаси  $c_p, m_i$  га тенг, шунинг учун:

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

Симоб билан шиша бир-бирига яқин ҳажмий солиштирма иссиқлик сифимларига эга бўлганлиги учун (1,966 ва 1,883 Ж/см<sup>3</sup>·К), термометрнинг иссиқлик сифими унинг калориметрик суюқликка тушаётган ҳажмини ўртача иссиқлик сифими 1,925 Ж/см<sup>3</sup>·К га қўпайтириш билан ҳисобланади. Термометрнинг суюқликка туширилаётган ҳажми ўлчов цилиндрида топилади. Термометрнинг иссиқлик сифимини аниқлаётгандаги нисбий хатолик бир неча фоизни 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 аниқ миқдордаги иссиқлик киритилади. Стандарт сифатида калий хлориднинг эрши иссиқликларидан фойдаланилади. Ўлчашларнинг тўғрилиги, аввал кўрсатилганидек (14-бет), уларни тубдан фарқланувчи усулда олиб борилиши билан тасдиқланади. Юқорида кўрсатилган  $C_k$  ни аниқлаш усуллари ҳам худди шундайдир.

### Тажрибани тайёрлаш

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

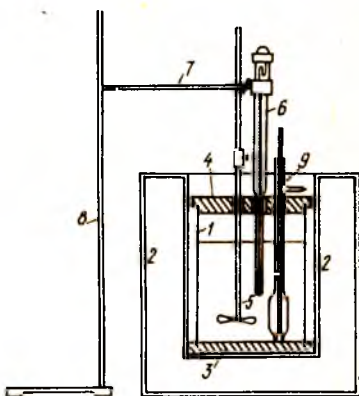
2. Худди шу аниқлик билан реактордаги суюқликни ёки эритма ва реакторга киритилаётган таъсирлашувчи моддалар идишлари билан бирга тўрилади.

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 қобиқ учун талаб қилинган ҳароратлар ўрнатилади (қобиқ ҳарорати калориметрик суюқликнинг ҳароратидан экзотермик жараёнларда  $+2^{\circ}\text{C}$  ва эндотермик жараёнларда  $-2^{\circ}\text{C}$  дан кўп фарқ қилмаслиги керак).

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



III. 7- расм. Изотермик уст-ки қаватли калориметр:

1 — калориметрик идиш; 2 — изотермик устки қават; 3 — тагига қўйил-  
диган мослама; 4 — қопқоқ; 5 — ара-  
лаштиргич; 6 — Бекман термометри;  
7 — ушлағич қўлча; 8 — штатив;  
9 — кислота учун пинетка.

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

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



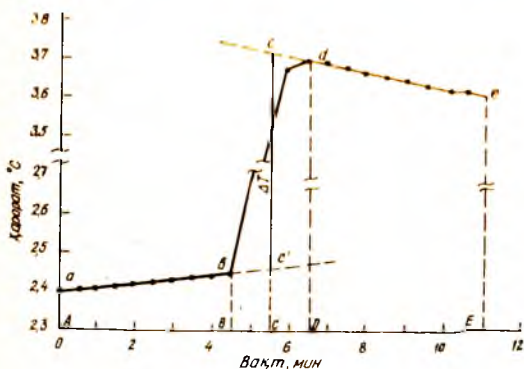
қилинган мотор киска вақтга уланади, сўнгра яна текшириб кўрилади.

7. Реостат ёрдамида аралаштир тезлиги меъёрига отказилади; 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  $\Delta T_{\text{ўлчан}}$  киймати ўрганилаётган жараённинг ҳақиқий  $\Delta T$  кийматидан фарк 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 қўлланса мақсадга мувофиқ бўлади.



III. 8-расм.  $\Delta T$  ниҳазмасида топиш.

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 фарк 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

Ҳамма тажриба уч давра 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 охири давр.

Ҳарорат ўзгаришининг вақтга боғлиқлиги чизмаси-



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

Агар ўрганилаётган жараёни 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 жараёни тугагандан сўнг ҳам устки қобикнинг ҳарорати реакторниқидан юқори бўлса, охириги даврда ҳарорат (бошланғич даврга нисбатан кичик тезлик билан) орта бошлайди. Маъодо, аксинча, реакторнинг ҳарорати устки қобикниқидан ошиб кетса, охириги даврда ҳарорат камаёди.

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

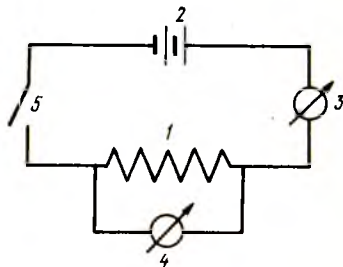
$d$  нуктада охириги давр бошланиб, ҳарорат тўғри чизик бўйича камай бошлайди. Асосий даврнинг биринчи ярмида тўғри чизикнинг ётиқлиги дастлабки даврнинг иссиқлик узатилиши қонунига, иккинчи ярмида эса охириги давр қонунига жавоб беради, деб ҳисобланади. Шунинг учун  $ab$  ва  $de$  тўғри чизиклар  $c$  ва  $c'$  нукталарда асосий даврнинг ўртасидан ўтказилган вертикал билан кесишгунча давом эттирилади. Шундай йўл билан иссиқлик алмашиниш натижасида йўқотилган катталиқ  $\Delta T$  га қўшилади ( $c$  нукта  $d$  нуктадан юқорида), ва иссиқлик алмашиниш ва аралаштириш ҳисобига қиздирилган катталиқ 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  $0,2—0,3^\circ\text{C}/\text{мин}$  тезлик билан ошиб боришини таъминлаши керак.

Ток манбаи сифатида каттагина сифимга эга бўлган аккумулятор батареяси ёки муаллақ кучланишли ток тўғрилагич (выпрямитель) хизмат қилади. Қиздиргичдаги кучла-



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

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

нишнинг пасайиши  $U$  юкори каршиликка эга бўлган вольтметр (яхшиси рақамли вольтметр) да, ток кучи  $I$  эса кўзу шкалалик амперметрда ўлчанади. Агар вольтметрнинг каршилиги иситгич ва уланган симлар каршилигига нисбатан катта бўлмаса, иситгич орқали  $I = I_A = U/R_B$  ток ўтади, бу ерда  $I_A$  ва  $U$  — амперметр ( $A$ ) ва вольтметрнинг ( $B$ ) кўрсатишлари;  $R_B$  вольтметр каршилиги. Қиздириш вакти секундомер ёрдамида  $t$  с гача аниқликда ўлчанади.

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

Сув сонини аниқлаш учун реакторга суви билан тортилган қолбадан 500 см<sup>3</sup> микдорида дистилланган сув олинади. Реактордаги сув массаси қолбанинг ва қолба билан сувнинг массалари фарқи тарикасида аниқланади.

Бошлангич давр тугагач ҳароратни 11 марта ўлчаш билан ток манбаини ва секундомерни бир вақтнинг ўзиде ёкилади. Ҳарорат 0,5—0,6° га кўтарилганда улар яна бир вақтнинг ўзиде 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 кўн бўлади. Охириги даврда термометрнинг кўрсатишларини 10—11 марта ўлчанганда ҳам бир текис ўзгарувчи қийматлар олинмагунча тўхтатишмайди.

Калориметрик системанинг сув билан биргаликдаги иссиқлик сифимини

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

аниқлаб,

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

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

Реакторда сув текшириляётган эритманинг (суюқликнинг) тортилган микдори билан (500 см<sup>3</sup>) алмаштирилади. Ўлчашни такрорлаб,

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

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

бу ерда  $C_{k \text{ суюк}}$  — калориметрининг текширилатган 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 бошлаб ҳар бир аниқлаш 2—3 марта такрорланади. Солиштирма иссиқлик сифимининг қийматиши  $J/g \cdot K$  да ифодаланади.

### Тузнинг сувда эриш интеграл иссиқлигини ўлчаш

Реактор тортилган (500 г) дистилланган сув билан тўлдирилади. Пробиркага,  $m$  концентрацияли эритма олиш учун курук, яхшилаб майдаланган тузнинг тортилган миқдори солинади. Пробирка калориметр қонига шундай маҳкамланадики, бунда суюклик сатҳи туз сатҳидан юқори бўлсин. Туз 10—15 мин давомида сув ҳароратини ўзига қабул қилади. Ҳароратнинг ҳисоби бошланади. 11-марта 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.

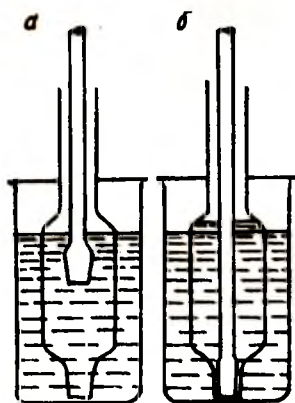
Агар тузнинг иккинчи ва ундан кейинги тортилган миқдорини тоза сувга эмас, балки эритмага солинса, (III.10) тенглама ёрдамида ҳисобланган эриш иссиқлиги оралик эриш иссиқлиги бўлади (53- бет). Оралик эриш иссиқлигидан (III.1) тенглама ёрдамида интеграл эриш иссиқлиги ҳисобланади.  $\Delta H_m$  иссиқликни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

### Кристаллогидратларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини ўлчаш

Сувсиз туз ва кристаллогидратнинг интеграл эриш иссиқлиги ўлчанади, сўнгра Гесс қонуни бўйича кристаллогидратнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги ҳисобланади (28- бет). Сувсиз туз ва кристаллогидратнинг 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 кислота 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 см<sup>3</sup> микдордаги 10 % ли NaOH эритмасини ўлчов колбасида 500 см<sup>3</sup> 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 юкори тарафдан ҳам кислотани қуйиш мумкин). Пипетканинг кенг қисми тўла бўлиши керак. Кислота массаси  $g_{HA}$  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 фақат 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 эффеқтига 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 айириб ташлаш лозим.

## Соллштирма нейтралланиш иссиқлигини

$$\Delta h = \frac{\Delta H_k - \Delta H_{\text{суюқ}}}{g_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{III.11})$$

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

$C_k$  иссиқлик сифимини (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 мўйяр массаси, ёки

$$\Delta H = \frac{\Delta H_k - \Delta H_{\text{суюқ}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{III.13})$$

бу ерда  $\nu$  ва  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$  — кислота ҳажми ва мўйяр концентрацияси.

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

$$\Delta H \approx \frac{\Delta H_k}{\nu_{\text{H}_2\text{O}} \nu_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{III.14})$$

кўринишда ёзиш мумкин.

Бундай соддалаштириш натижасида келиб чиққан хато 6 % дан ошмайди.

## Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

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

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

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

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



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

Интеграл эриш иссиқлиги ёки нейтралланиш иссиқлигини ўлчашдаги хатолик:

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{\Delta C_{к. суюк}}{C_{к. суюк}} + \frac{2(\Delta T)}{\Delta T} + \frac{2\Delta g}{g}$$

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.  $\Delta T$  ни аниқлашда чизмалардан фойдаланиш бу аниқликни пасайтиради, шунинг 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  $\Delta T$  ва  $g$  ни ўлчаётганда  $\Delta H$  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 суюқлик билан иссиқлик мувозанатида бўлган системанинг чегараларини аниқ билиш мумкин эмаслигидан келиб чиқади. Тажрибада 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,  $\Delta H$  ни ўлчашдаги максимал хато  $\sim 6\%$  ни ташкил қилади. (III.14) тахминий тенглама бўйича ҳисобланганда бу хато янада кўпаяди.

### Топшириқлар

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 тулик нейтралланиш иссиқлигини аниқлаш.
5. Тузнинг сувда эриш иссиқликларининг изотермасини тузиш.
6. Электролитнинг гидратланиш иссиқлигини аниқлаш.
7. Охирги эриш иссиқлигини аниқлаш.
8. Турли  $m$  концентрацияларда парциал моляр эриш иссиқликларини топиш.
9. Оралиқ иссиқликлар асосида интеграл эриш иссиқлигини аниқлаш.
10.  $c_p = f(m)$  чизмани тузиш.

### Ҳисобот намунаси

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

| Ўлчаш № | Бекман термометрининг курсатиши | Шкала бўлимларида амперметрнинг курсатиши* | Шкала бўлимларида вольтметрнинг курсатиши* | Секундомернинг курсатиши* мин ва с |
|---------|---------------------------------|--|--|------------------------------------|
|         | $\Delta T = \dots$              | $I_{ур} = \dots$<br>$I_{ур} = \dots A$     | $U_{ур} = \dots$<br>$U_{ур} = \dots B$     | $t = \dots$<br>$t = \dots c$       |

### 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  $\Delta T$  ни топиш.
5. Ҳисоблаётган иссиқлик эффектининг ёки иссиқлик сиғимини ҳисоблаш.
6. Ўлчаш хатолигини баҳолаш.

### III. 5. МАШҚЛАР

1. Калориметрга туширилган иситгич орқали 5 мин давомида 1 А куч ва 1 В кучланишга эга бўлган ток ўтказилган. Калориметрик системанинг ҳарорати 0,5°С 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  $\Delta T = 0,174$  °С ни ташкил қилди. Ҳосил бўлган эритманинг солиштирма иссиқлик сиғими  $c_p = 4,163 Ж/г \cdot К$ . Сув сони 181,2 Ж/К.  $NH_4Cl$  нинг интеграл эриш иссиқлигини аниқлаш.

Ж а в о б:  $\Delta H_m = 15,09 кЖ/моль$ .

3. 14,88 г 16,7% ли  $HCl$  эритмасини ишқорнинг ортикча миқдори билан нейтраллаганда калориметрнинг ҳарорати 1,86°С га кўтарилди. Калориметрик системанинг умумий иссиқлик сиғими 2218 Ж/К. Қислотани суюлтириш иссиқлиги  $\Delta H_{суюлтириш} = 314 Ж$ . 1 г ва 1 моль кислотанинг нейтралланиш иссиқлигини топиш.

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 кўрсатиши | Ўлчаш № | Бекман термометрининг кўрсатиши | Ўлчаш № | Бекман термометрининг кўрсатиши |
|---------|---------------------------------|---------|---------------------------------|---------|---------------------------------|
| 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 ниш суздаги интеграл эриш иссиқлигини аниқлаш. Ҳосил қилинган эритманинг солиштирма иссиқлик сизими  $c_p=4,063$  Ж/г·К. Калориметрик идишнинг иссиқлик сизими (сув сови) 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 суздаги солиштирма иссиқлик сизимини топиш учун эритмага туширилган иситгичдан 1,39 А кучга ва 9,65 В қучланишга эга бўлган ток 2 мин 33,3 с давомида ўтказилди. Калориметрик идишнинг иссиқлик сизими  $C_D=122,80$  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 сизимини топиш.

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



реакциянинг иссиқлик эффектини топиш.  $m=0,14$  моль/кг концентрацияда  $\text{MgSO}_4$  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. ТҶИЙИҢҒАН 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 кийин эрувчан бўлса) боғлиқ эмас (Рауль қонунига қаранг, ... -бет).

Суюқлик (ёки қаттиқ жисм) ва буғ орасидаги мувозанат динамик мувозанатдир: фазалар узлуксиз равишда заррачалар (атомлар, молекулалар) билан алмашиб туради, бунда вақт бирлигида бир бирлик чегара сиртдан 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:

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

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

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

бундан:

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

(II.41) тенглама асосида

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

бу ерда  $\Delta H_{\text{буланиш}}^0$  — конденсатланиш (буг ҳолатдан суюқ ҳолатга ўтиш) энталпиясининг (иссиқлиги) ўзгариши.

Конденсатланиш иссиқлигини, мутлақ қиймати бўйича унга тенг бўлган, лекин қарама-қарши ишорали моляр *буғланиш иссиқлиги*  $\Delta H_{\text{бул}}^0$  билан ўзгартириб

$$d \ln p_{\text{бул}} / dT = \Delta H_{\text{бул}}^0 / RT^2 \quad (\text{IV.1a})$$

ни оламиз.

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

$$d \ln p_{\text{бул}} / dT = \Delta H_{\text{ҳайдан}}^0 / RT^2 \quad (\text{IV.1б})$$

Бу тенгламага моляр буғланиш иссиқлиги ўрнига моляр *ҳайдан* (каттик ҳолатдан буг ҳолатига ўтиш) *иссиқлиги*  $\Delta H_{\text{ҳайдан}}^0$  (*сублиматланиш* — буг ҳолатдан каттик ҳолатга ўтиш) қиради.

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

(IV.1a) ва (IV.1б) тенгламалар

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

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

мувозанатларига тегишли.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни асосида олинган умумий-роқ 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

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

кўринишига эга бўлади.

Бу тенглама кўрсатилган тўртта ўтишлардан ҳар бирининг ҳароратини ташқи 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  $\Delta H$  (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 буғининг 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 бўлганда 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 айни бир ҳароратдаги ҳайдаш иссиқлиги буғланиш ва суюқланиш иссиқликлари йитиндисига тенг:

$$\Delta H_{\text{ҳайдаш}} = \Delta H_{\text{буғл}} + \Delta H_{\text{суюқланиш}}$$

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

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

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

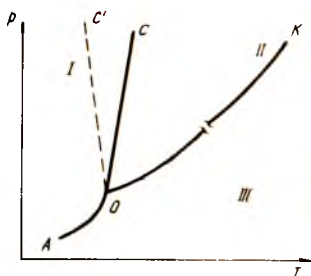
тенгламани келтириб чиқарамиз.

Унга кўпинча

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

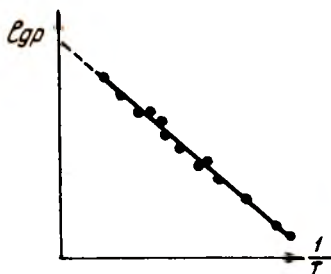
кўриниш берилади, бу ерда  $A = \text{const}/2,303$ ;  $B = \Delta H_{\text{буғл}}/2,303R = \Delta H_{\text{буғл}}/19,15$ ;  $R = 8,314 \text{ Ж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ .

(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. АО — ҳайдаш; ОК — буғланиш; ОС (ОС') — суюқланиш эгрилари. О — учламчи; К — критик нуқталар.



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

ОК эгриси суюқланиш ҳароратидан бошланади ва критик ҳароратда (шунга мос равишда критик босимда) тугайди.

У бугланиш 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, *O* нукта эса уч ҳолатидаги мувозанатга жавоб беради (Гиббснинг фазалар қоида­сига қаранг).

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

*A* ва *B* 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. Кам учувчан моддалар учун кўпинча *бирга олиб ўтиш усулидан* фойдаланилади: суюқликнинг сирти устидан курук газ, масалан ҳаво секин ўтказилади, бу жараёнда у буғлар билан тўйинади. Газ

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

Учувчан моддалар учун *статик усул* қўлланилади, бунда бегона газлар ва буглар йўжотилган берк фазода суюқлик устидаги буг босими манометр ёрдамида ўлчанади.

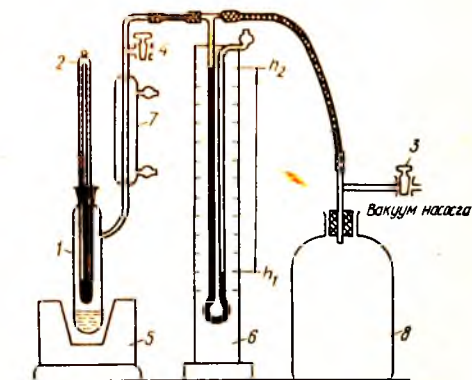
Ўртача учувчанликка эга бўлган моддаларга қайнаш ҳароратида тўйинган буг босими танки босимга тенг эканлигига асосланувчи *динамик усул* қўлланилади.  $p$  ва  $T$  орасидаги боғланишни олши учун турли танки босимларда суюқлик қайнагунча киздирилади ва қайнаш ҳароратлари аниқланади. Бу ҳолда босим мустақил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

Жуда кийин бугланувчан моддалар учун ўта сезгир ёки ноқланувчи манометрлар қўлланилади. Ёки буг босими модданинг бўшлиқда бугланиш тезлиги бўйича ҳисобланади [буг босими  $10^{-3}$  Па ( $\approx 10^{-5}$  мм симооб устуни) ва undan кичик бўлганда].

## IV.2. ИШЛАРНИНГ БАЖАРИЛИШИ

### Буг босимини ўлчаш

Қайнатгич(1)га (IV.3-расм) пай оркали текшириляётган суюқлик қўйилади, 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 суюқликнинг ўта кизиб кетиши натижасида ҳароратни нотўғри ўлчашнинг олдини олади. Бунинг ўрнига қайнатгич(I)ичига шиша капилляр киргизиш мумкин. Мойли насос ёрдамида системада бўшлиқ ҳосил қилинади, бунинг учун уч найли жўмрак ёрдамида (IV.3-расмда кўрсатилмаган) насос вакуум йўлига уланади, насос ишга солинади ва жўмрак (3) очилади, бунда жўмрак (4) ёпик бўлади.



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

1 — қайнатгич, 2 — термометр, 3 — система ҳавосини сўриш учун муҳалланган жўмрак, 4 — ҳавони киргизиш учун муҳалланган қапилляр жўмрак, 5 — иситкич, 6 — манометр, 7 — ёвуткич, 8 — қушичча ҳажм.

Системанинг ҳавоси суюқликнинг ҳона ҳароратида қайнайди-  
 ган босимга караганда 20—30 мм га кўнрок симоб устунида сўриб  
 олинади (масалан, сув учун 18—20°C да 35—45 мм *симоб устуни*  
 да). Бундан камроқ босимларда суюқлик иситилмасиданок 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 суюқликнинг  
 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 устунини кўтарилади ва  
 янги босимдаги қайнаш ҳароратида тўхтайтиди. Шундай усулда  
 15—20 та ўлчаш ўтказиб, асбобдаги босим секин-аста атмосфера  
 босимига яқинлаштирилади.

Сув (7) ёки ҳаво совутгич бугларнинг 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, суюқликнинг қайнаш ҳолатига  
 боғлиқ: қайнаш секин бўлиши керак, суюқликнинг сачраб  
 кетишига йўл қўймаслик керак (сачраш, кўпинча, системада босим  
 юқори бўлганида, шунингдек, ковшок ва юқори ҳароратда  
 қайновчи суюқликларда кузатилади). Сачраш кузатилганда  
 суюқликка янги капилляр тушириш фойдалидир. Ўлчовлар  
 термометрда  $0,5^\circ$ , манометр ва барометрларда 0,5 мм *симоб устуни*  
 да аниқлик билан олиб борилади.

### Суюқликнинг бугланиш иссиқлигини аниқлаш

Суюқликнинг бугланиш иссиқлигини аниқлаш *қайнаб турган*  
 суюқликка берилган иссиқлик микдорини ўлчашга ва олинган  
 конденсатни тортишга асосланган. Иситгич орқали берилган  
 иссиқлик суюқликнинг бугланишига ва нурланишига сарфланади:

$$JU_t = g\Delta h + X.$$

бу ерда  $I$  — ток кучи,  $A$ ;  $U$  — кучланиш,  $B$ ;  $t$  — вақт,  $c$ ;  $g$  — йиғилган конденсатнинг оғирлиги,  $g$ ;  $\Delta h$  — солиштирма буғланиш иссиқлиги,  $Ж/г$ ;  $X$  — таркалган иссиқлик,  $Ж$ .

Ньютон конунига кўра, иссиқликнинг таркалиш 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 таркалиш сирти ва ҳароратлар фарқи иккала тажрибада ҳам ўзгармаганлиги учун, иссиқликнинг йўқотилишини ҳам бир хил деса бўлади ва тенгламаларни бирга ечганда:

$$I_1 U_1 = g_1 \Delta h + X \quad (1 \text{ тажриба})$$

$$I_2 U_2 = g_2 \Delta h + X \quad (2 \text{ тажриба})$$

Бундан солиштирма буғланиш иссиқлиги ( $Ж/г$ )

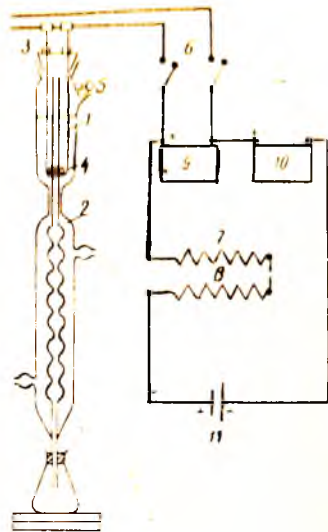
$$\Delta h = (I_2 U_2 - I_1 U_1) / (g_2 - g_1) \quad (IV.5)$$

га тенг.

Моляр буғланиш иссиқлиги  $\Delta H = \Delta h M$   $Ж/моль$  ( $M$  — молда-нинг 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  $\sim 30$  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) текшириладиган суюқликдан (найчага 2—3 см қолгунча) қуйилади ва найча оғзи пўкак билан ёпилади. Қайнатгич иссиқликни сакловчи қобик билан ўралди ва совутгич (2) дан сув ўтказилади. Совутгичнинг пастки қисмига пўкак орқали ҳаво чиқиб кетувчи арикчаси бўлган конуссимон қолбача уланади. Иситгич ўзгармас ток манбаи (II) га уланади ва калит ёрдамида (6) реостатлар (7 ва 8) ни ишлатиб қўйилган ҳолда ток уланади. Сўнгра 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 — қушимча оғиз; 6 — калит; 7, 8 — реостатлар ёки ЛАТР; 9 — вольтметр; 10 — амперметр; 11 — ўзгармас ток манбаи.



қонкокга яна бўлган қонуссиммон қолбачалар 0,01 г аниқликкача тортилган. Агар қолбачалар кучланиш берилгунга қадар аввалдан тортилган бўлса, қиздиришни тезлаштириш учун кучланишни 6—10 В га ошириш мумкин. Суюқлик жадал қайнай бошлаши билан қўнат (7) ва аниқ (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 (аниқ!) йиғилади. Бу вақт ичида реостат (8) ёрдамида кучланишни созлаб турган ҳолда — вольтметр (9) ва амперметр (10) ларнинг кўрсатиши ёзиб борилади. 300 сек дан сўнг тортилган қолба биринчи (ёрдамчи) 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, ёрдамчи 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 ёрдамчи қолба билан яна алмаштирилади ва шу заҳоти ток ўчирилади.

Ток ўчирилгач, конденсатланган томчилар йиғилган қолбалар 0,01 г аниқлик билан тортилади ва конденсатланган суюқлик қайнатгичга солиниб кейинги тажриба учун сақлаб қўйилади.

Илова. Тажриба охирида суюқлиқнинг сатҳи пётигидан 3 см юқорида бўлиши керак. Агар бирон сабабга кўра жула қўн микродати суюқлик қайнаш жараёнида йўқолса, токни ўчириш ва тажрибани дўхтатиш лозим.

Бўғланиш иссиқлигини (IV.5) тенглама ёрдамида ҳисобланади.

### Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

1.  $\text{CCl}_4$  нинг буг босими натижаларидан олинган бўғланиш иссиқлиги  $\Delta H_{\text{бўғ}}$

Нисбий хатolik (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 томчиланиш оқиб тушиш вақтини 2 марта ўлчаб, ушн 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 оралиги билан белгиланади ва  $\pm 10\%$  га етади. Шунинг учун тажриба шароитларида  $\Delta H_{\text{буғл}}$  нинг ҳисобларини нисбатан катта хароратлар оралигида,  $40-50^\circ$  атрофида олиб бориш керак, бу эса хатолик  $2-3\%$  ни ташкил этишини таъминлайди. Бунда берилган хароратлар оралигидаги 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 фарқ 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 тенгласидан 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  $P_v$ , мм сим. уст...

| Тажриба тартиби | t (термометр буйича), °C | T, K | 1/T·10 <sup>3</sup> | h <sub>1</sub> | h <sub>2</sub> | p | lg p |
|-----------------|--------------------------|------|---------------------|----------------|----------------|---|------|
|                 |                          |      |                     |                |                |   |      |

### 2. Буғланиш иссиқлигини ўлчаш

| Тажриба натижалари   | 1-тажриба | 2-тажриба |
|--|-----------|-----------|
| Шкала бўлинмалари буйича вольт-метрнинг кўрсатишлари<br>Кучланиш $U, V$<br>Шкала бўлинмалари буйича амперметрнинг кўрсатиши<br>Ток кучи $J, A$<br>Қувват $W=UJ$ , Вт<br>Колбанинг конденсат билан биргаликдаги массаси, г<br>Бўш колбанинг массаси, г<br>Конденсатнинг массаси $g$ , г<br>$\Delta h =$<br>$\Delta H_{буғл.} =$ |           |           |

3. Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

### IV. 3. МАШҚЛАР

Жадвал ёрдамида келтирилган моддаларнинг буғланиш иссиқликларини турли ҳароратлар ораликлари учун ҳисоблаш,  $\lg p = A - B/T$  кўринишидаги 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 боо. ДИССОЦИЛАНИШ БОСИМИ

## V. 1. ҚАТТИҚ ЖИСМ — ГАЗ СИСТЕМАДАГИ МУВОЗНАТ

Қаттиқ кимёвий бирикмаларни кўздиринувларни фақат таъсирмон ёки қаттиқ ва газсимон моддаларга парчаланишига олиб келини. Хар қайси хароратда дастлабки моддалар ва реакция маҳсулотлари орасида термик мувозанат жарор товади. Мувозанатнинг термодинамик константаси охири таъсирмон маҳсулотларнинг стехиометрик коэффициентларига тенг бўлиши таражати активларининг кўпайтмасига эга, чунки атохидда ҳолдаги кристалл ва атом модаларининг активликлари бирга тенгдир (II боога қаранг). Ушбу қаттиқ бўлмаган босимларга активликни парциал босим билан алмаштириш мумкин. Таъсирининг умумий босими хароратга боғлиқ бўлади, уни диссоциация босими дейишати.

Фазалар қондаси бўйича (II боо) қунидаги системаларининг эркинлик даражалари сонини аниқлаймиз:

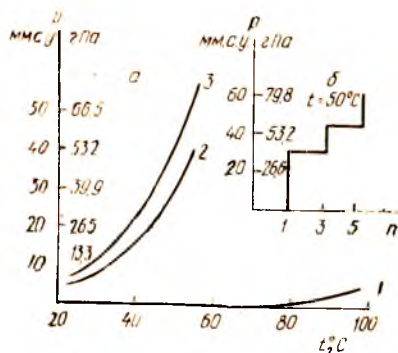
| Систем | Реакция  | Соп                         |                             |                        |                   |                               | Мувозанат константаси, $K_p$                   |
|--------|--|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|-------------------------------|--|
|        |  | Мувозанатдаги моддалар сони | Боғловчи тенгсизликлар 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                             | $P_{\text{CO}_2}$                              |
| 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 (фазалар барча парциал босимларнинг ўлчов бирлиги нук (II боо);  $s = k + 2 - f$  (II боо))

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

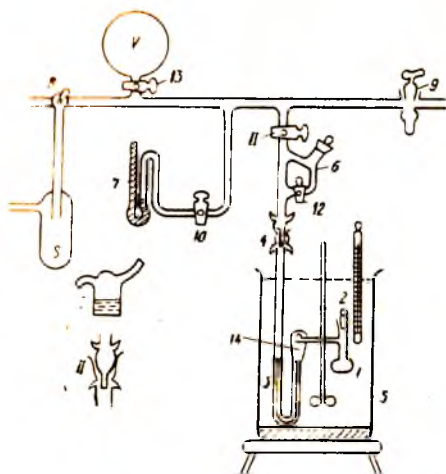
Диссоциланиш босимининг мувозанатнинг турли ҳолатларида хароратдан боғлиқлиги (а):

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 кристаллидратдан сувнинг маълум сонида  $n$  боғлиқлиги (б).



Биринчи системадан ташқари барча системадар икки компонентлидир. Биринчи

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



1 — реактор; 2 — моддани реакторга киритиш учун мўлжалланган шифли копок; 3 — нол-асбоб, унинг ўзи беркитувчи (I — симон капилляр най); 4 — реакторни улаш учун шифли; 5 — термостат; 6 — беркитувчини симоб билан тўлдириш учун чиқарилган шифли копоки бор қисм; 7 — берк манометр; 8 — ҳавони сўриб олиш ва киргизиш учун мўлжалланган уч йўналиш жўмак; 9 — ҳавони улушлар билан киритиш учун мўлжалланган жўмак; 10, 11, 12 ва 13 — бўлиб ўтказувчи жўмаклар; 14 — симонни тутиб турувчи; V — ҳаво киритилаётганда компенсацияловчи босимни керакли аниқлик билан ўзгаришини таъминловчи 1–2 л ҳажмли идиш; S — насосдани мой чиқиб кетганда ушлаб қолиш учун мўлжалланган ~ 1л ҳажмли сепаратор; 1 — симонни сақлаш учун ва чиқарилган қисмини тўлдириш учун идиш; II — 4 — шифлининг тузилиши.

Жўмаклар очилишининг ҳолатлари системанинг ҳавосини сўриш; насоснинг ҳаво билан бирлашиши; системага ҳаво кириш тилиши (8- жўмак); компенсацияловчи ҳаво 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 каттик 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 моддadan 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 аниқланувчи ҳавонинг ташки босими билан тенглаштирилади. Тенглаштирилган ҳолат симоб билан тўлдирилган U-симон капилляр найча нол-асбоб ёрдамида аниқланади. Ноль-асбоб реактор учун гидравлик беркитувчи сифатида ҳам хизмат қилади. Ўлчаш мосламасининг асосий қисмлари (V.2-расм): нол-асбобга ва ноль-асбобни симоб билан тўлдириш учун чиқарилган қисмдан иборат реактор; кўзгули шкаласи бўлган берк симобли манометр ва V.2-расмда кўрсатилмаган катетометр ёки дурбин (микроскоп МИР-10).

## V.2 ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

### Диссоциланиш босимини ўлчаш

1-ҳажмдан чиқарилган қисм (6) белгисигача симоб билан тўлдирилади ва туртиб чиққан қисмини шифлиланган копок билан беркитилади. 2-найча оркули реакторга майдаланган туз киритилади ва йўлни шифли копокка мос келувчи



мой (сурғич) сўриб ёпилади (В *илова*): унчаилар юкори хароратда олиб борилганда йўл умуман ёпилади.

Реактор 4-шлифга уланади, уланни жойи маҳкамлаб кўйилади. Музлатувчи аралашма билан тўддирилган Дьюар ичини реактор тагига келтирилади (В *илова*). Сокутилгандан кейин (5—10 мин) 8-жўмрак (Г) оркали насос ёрдамида системадан ҳаво сўриб олинади (10—10<sup>3</sup> мм с.м. уст.), бунда 9 ва 12-жўмраклар ёниқ (Г), 10, 11 ва 13-жўмраклар эса очик бўлади.

Системада ҳаво келмагач 7-берк симоб манометрининг устуллари тенглашади. Насос 8-жўмрак ташки мухит билан улашганидан (Г) кейин учирилади.

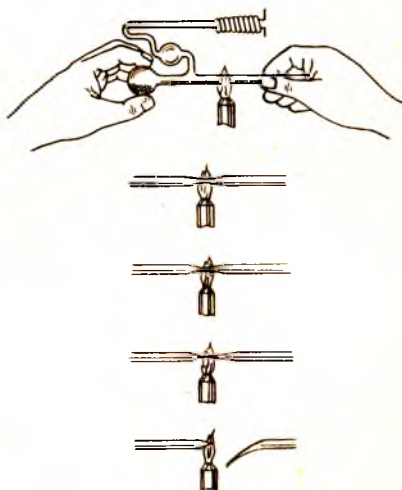
(Агар ҳаво сўриб олиниши билан насос тўхтаб қолса, ундаги мой мосламага ўтиб кетади!).

Мослама қисмларининг герметиклигини шунинч ҳосил қилиши учун манометрдаги симоб сатҳи 10 мин давомда кузатилади. Агар симоб сатҳи улармаса, демак мослама ишига тайёр бўлади. Агар мосламага ҳаво ўтса, 8-жўмракдан ҳаво киритилади (Д), жўмраклар ва шлифларга мингдан мой суртилади. Мой суртилганда сирт тиник бўлиши ва шлифларга пайто бугма сити керак. Эски мой бензолга буктирилган пахта билан артилади ва тоза сиртга (шлифининг 3/4 баландлигига қадар) янгитдан мой суртилади. Мойда чаш еки бошқа ширрачалар бўлмаслиги керак. Шлифин жойига туширишда унга суртилган мой тиниклашгунча шлиф айлангириб турилади. 4-шлифининг яхши жойлашмаслиги эҳтиёмлиги каттарокдир. 11-жўмрак беркитилади. Дьюар ичини туширилади ва термостатни эса ундаги сукулк сатҳини 2 йўлдан юкорирок қилиб ўрнатилади (пунктир чизик билан кўрсатилаган). 4-ни иккитлаштиришда еки симобни 6-дан кўйиб олишда симмаслик мақсадида 3 беркитувчи (затвор) иши пастки қисми таянч текесликка 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 кўринишда буралган қозғ билан аста секин тушириб юборилади.

U-симон найининг ҳар икки томонидаги симоб сатҳи бир хил бўлиши керак (чал томонида унчагисига нисбатан сирт оз юкори бўлиши мумкин). Термостатда 25°C харорат ўрнатилади, 11-жўмрак очилади, 9-жўмракдан ноль-асбобдаги симоб сатҳлари тенглашгунча ҳаво киритилади (компенсациялангунга қадар), кўрувчи най (дурбин) ёрдамида кузатилади. 10-жўмрак беркитилади ва манометрдаги симоб устуллариининг фарқи ва харорати ёзилади, кейин 10-жўмрак очилади ва ноль-асбобдаги симоб сатҳи текширилади.

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

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



В. 3-расм. Реактор найини узиш босқичлари.

Хамма шлифларни (2-дан ташкари) вакуум мойи билан зичлаштирилади (Билои). Истиш билан олиб бориувчи тажрибаларда 13-жўмрак очик бўлади.

Кристаллгидратларнинг диссоциланиш босимини аниқлашда хароратни 50—55°C гача кўтариш кифоя. 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 совук сув солинн билан совутилади. Буида U-симон найнинг ўнг томонидаги симоб сатхи кўтарила бошлайди. Бу ҳол кузатиламлиги учун 11-таксимловчи жўмрак биз оз буралади ва U-симон найдаги симоб сатхлари тенглаштирилади. Шу йўл билан термостатдаги сувнинг харорати 25°C гача туширилади ва барча ўлчашлар янгитдан такрорланади.

Барча ўлчашлар килиб бўлингач хона хароратида 8-жўмрак оркали (I), 10, 11 ва 13-жўмраклар очик ва 9, 12-жўмраклар берк бўлган ҳолда, системага ҳаво киритилади. Ҳаво U-симон най оркали 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 қуритилади, шундан сўнг симоб 1-идишга куйилади. Кейин 2-найчанинг шлифи иссиқ сувда киздирилади ва копкоғи чиқарилади.

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

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

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

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

Реакция олиб борилаётган идишнинг харорати сув ҳаммомининг хароратига бирдан эришмайди, шунинг учун киздиришни жуда секин, даврий равишда плиткани ўчириб олиб бориш керак. Плитка ўчирилгандан кейин ҳам ҳаммомдаги суоқлик исшида давом этади ва диссоциланиш босими ортади. Хароратнинг кўтарилиши тўхтагач симоб устунлари тенглаштирилади, термометр ва манометрларнинг кўрсатишлари ёзиб олинади. Шундан сўнг яна плитка ёкилади ва нисбатан юкори хароратдаги кўрсатишлар ёзилади.

Бошқача йўл тутиш ҳам мумкин: манометр устунларида фарк ҳосил қилиш максимда реакцияни идиш ўта киздирилади, кейин симоб устунлари тенглашгунча идиш совутилади.

Иш охирагач юкорида кайд этилган амаллар бажарилади.

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

110°C дан юкори хароратларда диссоциланиш босимини ҳисоблаш учун манометрдаги босимдан симоб буғларининг 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 устунларини ўлчаш  $\pm 0,5$  мм симоб устунигача аниқлик билан олиб борилади;  $p$  катталиги  $\sim 10$  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.

### Тошшириқлар

1.  $p = f(t)$  чизмаси тузиш.
2.  $\lg K_p = \varphi(1/T)$  чизмаси тузиш.
3.  $\lg K_p = A - B/T$  тенгламанинг коэффициентларини топиш.
4. Модданинг диссоцилланиш иссиқлигини топиш.
5.  $\text{NaHCO}_3$  ёки  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ларнинг диссоцилланиш босимини ўлчаш (5—7 марта). Иккита ҳароратда мувозанат константаларини статистик қайта ишлаш ва диссоцилланиш иссиқлигини ҳисоблаш. Олинган натижани термодинамик жадваллар ёрдамида текшириш.
6. Диссоцилланишнинг турли босқичлари учун диссоцилланиш босими эгриларини тузиш.  $p = f(t)$  эгрилардан фойдаланиб, иккита ҳарорат учун  $p = f(n_{\text{H}_2\text{O}})$  чизмасини тузиш (V.1, б-расмга қаранг).

### Ҳисобот намунаси

1. Диссоцилланиш босимининг ҳароратга боғлиқлиги:

| t, °C | T, K | h <sub>1</sub> | h <sub>2</sub> | p-h <sub>1</sub> -h <sub>2</sub> | K <sub>p</sub> |
|-------|------|----------------|----------------|----------------------------------|----------------|
|       |      |                |                |                                  |                |

2. Ўлчашлар хатоликларини баҳолаш.

### V.3. МАШҚЛАР

1.  $\text{CaCO}_3$  нинг  $\text{CO}$  ва  $\text{CO}_2$  га диссоцилланиш иссиқлигини қуйидаги маълумотлар ёрдамида топинг:

|       |        |
|-------|--------|
| t, °C | p, кПа |
| 808   |        |
| 854   | 26,664 |
| 884   | 53,329 |
|       | 79,993 |

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

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

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

$$\text{Ж а в о б: } K_{p,298} + 1,037 \cdot 10^{-4}$$

4. Худди шу реакциянинг иссиқлигини куйидаги маълумотлар асосида тошинг:

| $t, ^\circ\text{C}$ | $p, \text{кПа}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $p, \text{кПа}$ |
|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| 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. Қаттик 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 ходисалари кузатилмайди). Идеал эритмалар учун келтириб чиқарилган ва чексиз суюлтирилган эритмаларга қўллаш мумкин бўлган оддий қонуниятларни кўриб чиқамиз.

### VI.1. ЭРИТМА УСТИДАГИ ЭРИТУВЧИ БУҒ БОСИМИНИНГ ҚАМАЙИШИ

Суюқлик ва буғ орасида мувозанат қарор топганда (67- бет ва кейинги бетлар) вақт бирлигида бугланаётган ва конденсатланаётган молекулалар сони бир-бирига тенг бўлади. Агар учувчан суюқликда учмайдиган бирон моддадан оз миқдорда эритилса, эритувчи молекулаларининг концентрацияси камайди, шунга мос равишда бугланаётган молекулаларнинг сони ҳам, яъни тўйинган буғ босими ҳам камайди. 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 буг босими  $p_1$  тоза эритувчи устидаги буг босими  $p_{0,1}$  билан унинг эритмадаги моляр қисми кўпайтмасига тенг:

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

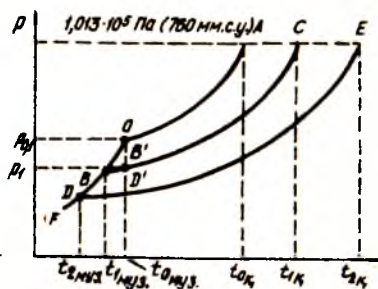
тенгламани  $X_2$  га нисбатан ечиб, куйидагини оламиз:

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

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

## VI. 2. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМА ҚАЙНАШ ҲАРОРАТИНИНГ КЎТАРИЛИШИ

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



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

Устидаги тўйинган буг босими ташқи босимга тенг бўлган ҳароратда суюқлик қайнайди. Шунинг учун суюқликнинг ёки эритманинг нормал қайнаш нуқтасини топиш учун, нормал атмосфера босимига ( $1,013 \cdot 10^5$  Па) мос келувчи изобарани ўтказиш керак. Унинг *OA*, *BC* ва *DE* эгрилари билан кесишган нуқталари 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 жойланган 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 суяқ 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  $OA$  эгриси (VI.1-расм) суюкликнинг музлаш нуктасидан бошланади. Музлаш ҳароратидан паст хароратда суюклик мавжуд бўлмайди ва буғ каттик фаза билан мувозанатда бўлади.  $FO$  эгриси каттик фаза устидаги тўйинган буғ босимининг хароратга боғлиқлигини кўрсатади. Бу эгри ҳар доим суюклик — буғ мувозанатини ифодаловчи  $OA$  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 тавсифланади, бунда учала фазадаги кимёвий потенциаллар, шунингдек, улар устидаги тўйинган буғ босимлари ҳам тенг бўлиши керак, яъни музлаш харорати  $FO$  ва  $OA$  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 харорати  $t_0$  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. Юқорирок буғ босимига эга бўлган муз бекарор бўлиб, эритмага ўтади, яъни эрийди. Мувозанатга фақат нисбатан пастрок хароратдагина эришиш мумкин:  $BC$  ва  $FO$  эгриларининг кесишган нуктаси ( $B$  нукта) да. Эритилган модданинг концентрацияси канча катта бўлса ( $DE$  эгри), эритманинг музлаш харорати шунчалик паст бўлади ( $D$  нукта).

Эритувчи кристалларининг ажралиши билан эритмада эритилган модданинг концентрацияси ортиб боради, эритманинг музлаш харорати 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 эришадн, 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 хулоса чиқаришга имкон беради. Жуда суюлтирилган эритмалар ҳақида гап бораётганини сабабли,  $OB$ ,  $BB'$ ,  $OD$  ва  $DD'$  эгриларининг жуда кичик қисмларини тўғри чизик деб ҳисоблашимиз мумкин.  $BOB'$  ва  $DOO'$  ларни учбурчаклар деб ҳисобласак, бунда музлаш ҳароратининг пасайиши бут босимининг камайишига тўғри пропорционал эканлиги келиб чиқади, буг босимининг камайиши эса Рауль қонуни бўйича эритилган модданинг концентрациясига пропорционалдир. Шундай қилиб:

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

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

Тоза эритувчининг музлаш ҳароратини  $T_0$  ва унинг солиштирма суюқланиш ҳароратини  $\Delta h$  ( $J/г$ ) билган ҳолда музлаш константасини назарий ҳисоблаш мумкин:

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

бу ерда  $R = 8,314 J/моль \cdot K$ .

Ушбу боғланишни ҳисоблаш қуйида келтирилган.

Чексиз суюлтирилган эритмада эритувчининг кимёвий потенциали  $\mu_1^{эритувчи} = \mu_{0,1}^{суюқлик} + RT \ln X_1$  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  $\mu_1^{кр} = \mu_{0,1}^{кр}$  муносабат моҳир, чунки эритувчи соф модда ҳолида кристаллланади.

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

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

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

Бундан:

$$RT \ln X_1 = \mu_{0,1}^{кр} - \mu_{0,1}^c$$

Эритувчининг кристалл ва суюк ҳолатлардаги кимёвий потенциаллари қийматларининг айырмаси  $\Delta G_{кр}$  моль эритувчининг кристалланишидаги Гиббс энергиясининг ўзгаришига тенг:

$$\mu_{0,1}^{кр} - \mu_{0,1}^c = \Delta G_{кр}$$

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

Ҳарорат бўйича дифференциаллаб (II бобга қаранг) куйидагини оламиз:

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

ёки

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

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

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

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

ни келтириб чиқарамиз.

Бу ерда  $X_2$  — эриган модданинг мольлар 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 мольлар сони  $n_2$  эритувчи мольлар сони  $n_1$  га нисбатан жуда ҳам кичик қийматга эга бўлганлиги сабабли тенгламанинг махражидаги  $n_2$  ни ҳисобга олмасамиз 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 тонамиз.

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  $\Delta h$  — солиштирма суюкланиш иссиқлиги. Қиймаатларни ўрнига қўйганда,

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

тенгламани ҳосил қиламиз.

Бу тенгламани (VI.2) билан солиштириш, (VI.3) ифодасини туғри 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 юқори бўлади. Музлаш ҳароратининг пасайиши, қайнаш нуктасининг кўтарилиши ва буг босимининг камайиши орқали эритилган кучсиз электролитнинг диссоциланиш даражаси ҳақида фикр юритиш мумкин (агар бу катталиқ 0,1 дан кичик бўлмаса).

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

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

га тенг бўлади.

Бу ерда  $i = 1 + \alpha(\nu - 1)$  — Вант-Гоффнинг изогоник коэффициенти бўлиб, диссоциланиш патижасида 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  $\alpha$  ни биринчи босқич бўйича ҳисоблаб чиқариш мумкин:

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

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

Бир хил моддалар диэлектрик синдирувчанлиги паст бўлган

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

Кучли электролитларнинг суюлтирилган эритмаларида диссоциланиш даражаси  $\alpha = 1$ , яъни зарралар сони  $\nu$  марта ортиши керак ( $i = \nu$ ). Бу ҳолда электролит эритмаси идеал бўлади. Лекин аслида Вант — Гофф коэффиценти ҳар доим  $\nu$  дан кичик бўлади, чунки эритмадаги ионлар электростатик таъсир кучлари билан боғланган бўлади ва ўзини озод зарралар каби гута олмайди. Ионлараро таъсир кучлари қанчалик 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*  $\phi$  қабул қилиниб, у тўла диссоциланиш ва ионлараро таъсир кучларининг йўқ бўлиши шарти билан  $i$  нинг ҳақиқий қиймати ва чегара қиймати  $\nu$  нинг нисбатига тенг бўлади:

$$\phi = i/\nu \quad (\text{VI.9})$$

Эритмани суюлтириш билан (суюлтирилган эритмалар соҳасида) осмотик коэффицент бирга интилади.

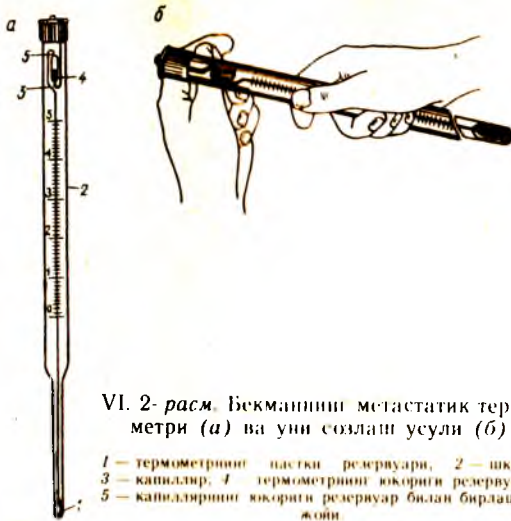
## VI. 4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

### Бекман термометри

Ҳароратнинг унчалик катта бўлмаган ўзгаришларини аниқлашда Бекманнинг метастатик\* термометридан фойдаланилади (VI.2, *a* расм). У оддий термометрдан капиллярининг (3) юкори қисмидаги симоб учун қўшимча уланган резервуари (4) билан фарк қилади. Бу мослама термометрнинг пастки резервуаридаги (1) симоб миқдорини 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 юкори ҳарорат эритувчининг музлаш ҳароратидир. Шунинг учун термометрнинг пастки резервуаридаги симоб миқдори шу ҳароратда капиллярдаги симоб сатҳи шкаланинг юкори қисмида тўхташини таъминлаши керак.





VI. 2- расм. Бекманнинг мета-статик термометри (а) ва уни созлаш усули (б):

- 1 — термометрнинг пастки резервуари, 2 — шкала,  
 3 — капилляр, 4 — термометрнинг юқори резервуари,  
 5 — капиллярнинг юқори резервуар билан бирлашган жойи.

Сувли эритмалар билан ишлаганда симоб менискининг термометрнинг юқори қисмида тўхтаб қолган ҳолати  $0^{\circ}\text{C}$  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 юқори 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 юқори резервуардан пастқисига оқиб ўта бошлайди. Бу жараёни тезлаштириш мақсадида пастки резервуар (1) ни совитиш мумкин (масалан, жўмакдан 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.

17.89.

Бир неча минутлардан сўнг термометр муздан чиқарилади ва унгда кўл билан унинг урта қисмидан ушлаб турган ҳолда юқори қисмини чап кўлнинг бош ёки кўрсаткич бармоғига кучсиз қиска 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 тал симоб шкала бўлиmlаридан юқорида бўлса, термометр муздан чиқарилади, пастки резервуар бир оз кўл 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 соzлашнинг ҳар қандай эритувчи билан ишлашга имкон берувчи бошқа бир усулни 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 шкаласининг юқори қисмида тўхтаб қолади, чунки 5-нукта билан шкаласининг юқори бўлими оралиғидаги капиллярнинг узунлиги ~1,5 градусга тўғри келади.

Бензол билан ишлашда Бекман термометри водопровод сувига жойлаштирилади ва ҳароратни 8—9°C гача пасайтириш учун унга муз бўлақлари қўшилади (ҳарорат оддий термометр билан текширилади), сўнгра юқори резервуардаги ортикча симоб силкитиб узилади. Шунда бензолнинг музлаш ҳарорати (5,5°C) да симоб шкаласининг 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 музди 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 тарозида тортилган (0,02 г аниқликда) 100 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>), сўнгра 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).

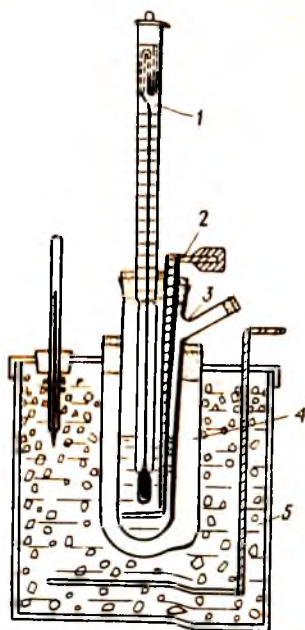
Термометр артилади ва олдидан совитилган текшириладиган суюқликка олиб ўтилади. Кейин пробирка (3) термометр (1) ва аралаштиргич (2) билан бирга кенгрок пробирка (4) га жойланади ва совитувчи (5) аралашмага қўйилади. VI.3- расмда тасвирланган механик аралаштиргич (2) ўрнига магнит аралаштиргичдан фойдаланса бўлади.

3 ва 4-пробиркалар орасидаги ҳаво катлами бир текисда совитиш 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 саклаш 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 суюқликнинг ҳарорати ҳақиқий музлаш ҳароратидан пасайиб кетиши мумкин (ўта совитиш), сўнгра унинг кристалланиши бошланади (совитишнинг 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 кўл 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 олдидан тортилган эритиладиган модданинг олдидан ясалган кулчаси (таблеткаси) киритилади. Эритиладиган модда юқори концентрацияли эритма ҳосил қилмайдиган миқдорда (0,1—0,2 *m*) олинishi керак. Агар эритиладиган модданинг олдидан тайёрланган кулчаси бўлмаса, ушбу модда тўғридан-тўғри тортилган идишчасидан солиниши мумкин; идишча



VI. 3- расм. ҚРиостат:

1 — Бекман термометри; 2 — аралаштиргич; 3 — эритувчи пробирка (эритма); 4 — ташки пробирка; 5 — совитувчи аралашма идиши.

модда солингандан сўнг яна тортилади. Тортиш жараёни аналитик тарозидда 0,0002 г аниқликда бажарилади.

Киритилган модда эригандан кейин пробирка совитувчи аралашмага жойлаштирилади ва аралаштириб турган ҳолда эритманинг ҳарорати кузатилади. Эритувчининг эритмадан кристалланиши кристалланиши иссиқлиги ажралиши билан кузатилиши туфайли совитиш тезлиги камаяди. Кўп 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 миқдорда 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 миқдори 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 миқдорлари қўшилади. Бу маълум бир чегарагача мумкин, чунки келтириб чиқарилган боғланиш концентрланган эритмаларда бажарилмайди.

Тасвирланган криостат ўрнига ТЛМ типидagi 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 тешиқ ўтказувчанликка эга бўлган икки хил яримўтказгичдан тузилган; ўтказгичлар металл 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 кўчиришда оқарсув билан совутиладиган иссиқлик алмаштиргичдан (теплообменник) фойдаланилади.

Микросовитгичнинг ишчи ҳажми 120 см<sup>3</sup> бўлиб, ўзгармас ток манбаидан озуқа олади (асбобга тўғрилагич ўрнатилган).

ТЛМ микросовитгичдан фойдаланишдаги иш тартиби худди оддий криостат билан ишлашдек бўлади, бунда факат пробирка

---

\*Термопара орқали ҳароратни ўлчаш асосида қарама-қарши ҳодиса (Зеебек эффекти) ётади (IX. 6-қисмга қarang).

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 катталиқлардан бирини ҳисоблаш мумкин:

I. Ноэлектрولит эриган модданинг моляр массаси  $M_2$  маълум бўлганида эритувчининг музлаш константаси —

$$K_{\text{муз}} = \Delta T_{\text{муз}} / m \quad (m = g_2 \cdot 1000 / M_2 \cdot g_1)$$

II. Эритувчининг музлаш константаси маълум бўлганида (IV илова) ноэлектрولит эриган модданинг моляр массаси —

$$M_2 = K_{\text{муз}} \cdot g_2 \cdot 1000 / g_1 \cdot \Delta T_{\text{муз}}$$

III.  $\alpha$  қиймати унчалик кичик бўлмаган кучсиз электролитларнинг Вант-Гофф коэффициентини  $i$  ва диссоциланш даражаси  $\alpha$  —

### Ҳисобот намунаси

|                                  | Масса, г | Музлаш ҳарорати, $\Theta$ (Бекман термометри бўйича)    |
|----------------------------------|----------|---|
| <i>Эритувчи</i>                  |          |   |
| Эритувчилик стакан (пробирка)    | \        | 1 ўлчаш   |
| Бўш стакан (пробирка)            |          | 2 —→—   |
| Тортилган модда миқдори          |          | 3 —→—   |
| Тортилган модда                  |          | Ўртача $\Theta_0$                                       |
| <i>Эритма</i>                    |          |   |
| 1-тажриба                        |          |   |
| Моддали пробирка                 | \        | 1 ўлчаш   |
| Пробирка 1-солингандан кейин     |          | 2 —→—   |
| Тортилган модда миқдори          |          | 3 —→—   |
|                                  |          | Ўртача $\Theta_1$<br>$\Delta T_1 = \Theta_0 - \Theta_1$ |
| 2-тажриба                        |          |   |
| Пробирка 2-солишдан кейин        | \        | 1 ўлчаш   |
| Тортилган модда (умумий) миқдори |          | 2 ўлчаш   |
|                                  |          | 3 —→—   |
|                                  |          | Ўртача $\Theta_2$<br>$\Delta T_2 = \Theta_0 - \Theta_2$ |



$$i = \Delta T_{\text{муз}} / K_{\text{муз}} m = \Delta T_{\text{муз}} M_2 g_1 / K_{\text{муз}} g_2 1000; \alpha = (i-1) / (v-1)$$

IV. Кучли электролит эритмасидаги осмотик коэффициент

$$\psi = i/v = \Delta T_{\text{муз}} / K_{\text{муз}} m v.$$

V. Нозлектролит эриган модданинг моляр концентрацияси —

$$m = \Delta T_{\text{муз}} / K_{\text{муз}}$$

*Улчаш хатоликларини баҳолаш*

$$\text{Нозлектролит модданинг моляр массаси } M_2 = K_{\text{муз}} \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_{\text{муз}}}$$

тенглама ёрдамида аникланаётганда 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  $\sim 75$ )

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \frac{2 \cdot 0,0002}{0,3} + \frac{2 \cdot 0,02}{25} + \frac{2 \cdot 0,003}{0,3} =$$

$$= 0,0013 + 0,0016 + 0,02 = 0,0229 \text{ (яъни } 2,3 \%) .$$

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 фақат 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 термометрнинг кўрсатиши  $\theta_1=4,220^\circ$  га тенг. Сувда эриган нозлектролит модданинг моляр массасини ҳисобланг.

Сувнинг музлаш константасини ҳисоблашда маълум бўлган музнинг эриш иссиқлиги ( $\Delta h=333,3 \text{ Ж/г}$ ) ва сувнинг музлаш ҳарорати ( $273,15 \text{ К}$ ) 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  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  тугган 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. Шакаркамишнинг 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  $\text{H}_2\text{O}$  га неча грамм глицерин қўшиш керак?

Ж а в о б: 2,48 г.

5. 23,50 г  $\text{H}_2\text{O}$  да 0,2752 г  $\text{KCl}$  тўтган эритманинڭ илгоник ва осмотик коэффициентларини аниқланг. Музлаш ҳароратининڭ 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  $\text{KNO}_3$  нинг осмотик коэффициентини аниқланг. Музлаш ҳароратининڭ пасайиши  $T_{\text{муз}} = 0,336^\circ$  га тенг.

Ж а в о б:  $\varphi = 0,905$ .

7. 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  да 0,945 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  тўтган эритмадаги хлорисирка кислотасининг диссоцилланиш 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 молял 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 қиради: босим, ҳарорат ва иккита компонентнинг концентрацияси. Агар концентрацияларни моль/дм<sup>3</sup> ларда эмас, балки масса ва моляр қисм фозиларида ифодаласак, учта ўзгарувчиси бўлган тенгламани оламиз (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 қесимини ифодалайди. Эритмалар устидаги тўйинган буг 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 тенгнамаси  $s = k + 1 - f$  (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 гомолоғлар 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 ҳамж ўзгариши ва сезилари иссиқлик эффеќти 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 буг 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 буг босимлари.

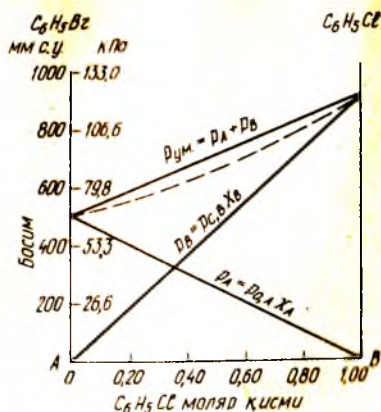
Эритма устидаги бугнинг умумий босими парциал босимлар йиғиндисига тенг:

$$p = p_{O,A} X_A + p_{O,B} X_B = p_{O,A} (1 - X_B) + p_{O,B} X_B = p_{O,A} + (p_{O,B} - p_{O,A}) X_B \quad (\text{VII.2})$$

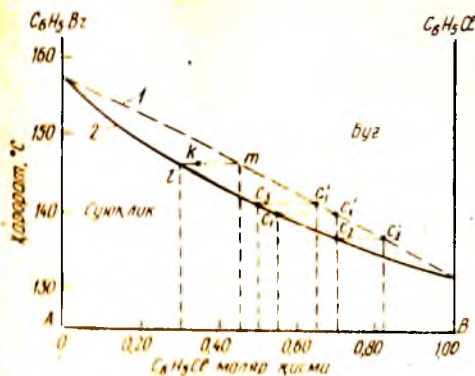
VII.1-расмда идеалга яқин бўлган  $C_6H_5Br - C_6H_5Cl$  система учун, доимий ҳароратда парциал босимлар ва умумий босимнинг эритма таркибига боғлиқлиги келтирилган.

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 бугнинг умумий босими ҳам чизикли ўзгаради.

Бугларга идеал газлар қонунларини қўллаб (унча катта бўлмаган босимлар учун мумкин), компонентлар бугларининг парциал босимларидан *буг таркибини* ҳисоблаб чиқариш ва шу йўл билан суюқлик ва буг таркиблари орасидаги боғланишни аниқлаш мумкин.



VII.1-расм.  $C_6H_5Br - C_6H_5Cl$  система устида  $140^\circ C$  даги умумий ва парциал босимлар.



VII.2-расм.  $C_6H_5Br - C_6H_5Cl$  системасининг атмосфера босимидаги кайнаш ҳарорати — таркиб диаграммасы:

1 — конденсация эгриси, 2 — буғлиқ эгриси.

Буғсимон фазадан (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:

$$Y_i = p_{0,i} X_i/p. \quad (VII.4)$$

(VII.4) тенгламани бинар системанинг иккала компонентиға қўллаб,

$$Y_A/Y_B = p_{0,A} X_A/p_{0,B} X_B \quad (VII.5)$$

ни олаимиз.

Идеал эритмаларда буғ таркиби суюклик таркибидан фаркланиши (VII.5) тенгламадан келиб чиқади (агар тоза моддалар устидаги буғ босимларининг катталиклари бир-бирига тенг бўлмаса). Ноидеал эритмаларда ҳам буғнинг таркиби суюкликни-кидан фарк қилади, фақат азеотроп эритмаларнинг ҳосил бўлиши ҳолатлари бундан мустаснодир (102-бет).

Бир неча эритмалар учун буғ босими ва таркибини ҳисоблаб чикиб, 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 суюкликка нисбатан шу суюкликка қўшилганда унинг умумий буғ босимини оширувчи (ёки берилган босимда эритманинг кайнаш ҳароратини пасайтирувчи) компонент билан бойиган бўлади.

Икки компонентли системаларда буг ва суюклик таркибининг турличалигига асосланган ҳолда улар ҳайдаш йўли билан ажратилади. Бир мартаба буғлатиш йўли билан икки учувчан модданинг аралашмасини ажратиш мумкин эмас, чунки буғда икки компонент ҳам мавжуддир. Аралашмани ажратиш 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 суюклик учун уларнинг нормал қайнаш нукталари орасидаги буғ босимининг ҳароратга боғлиқлиги маълум бўлса, бу диаграммани назарий келтириб чиқариш мумкин.

Хисоблаш намунаси. Одатда, маълумотномаларда моддаларнинг турли ташки босимлардаги қайнаш ҳароратлари келтирилади.  $C_6H_5Br$  (A компонент) ва  $C_6H_5Cl$  (B компонент) учун турли ташки босимлардаги қайнаш ҳароратларини топамиз:

| Модда          | Босим                      |                |                |                |                 |
|----------------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
|                | р мм сим. уст              | 100            | 200            | 400            | 760             |
|                | $p, \text{кПа}$<br>$\lg p$ | 13,33<br>1,125 | 26,66<br>1,426 | 53,33<br>1,727 | 101,33<br>2,006 |
| $C_6H_5Br$ (A) | $t, ^\circ\text{C}$        | 90,8           | 110,1          | 132,3          | 156,2           |
|                | $T, \text{K}$              | 364,0          | 383,3          | 405,5          | 429,4           |
|                | $1/T \cdot 10^3$           | 2,747          | 2,609          | 2,466          | 2,329           |
| $C_6H_5Cl$ (B) | $t, ^\circ\text{C}$        | 70,7           | 89,4           | 110,0          | 132,2           |
|                | $T, \text{K}$              | 343,9          | 362,6          | 383,2          | 405,4           |
|                | $1/T \cdot 10^3$           | 2,907          | 2,758          | 2,610          | 2,467           |

Охириги устундаги сонлар нормал қайнаш ҳароратларига мос келади.

Бу маълумотлар бўйича  $\lg p - 1/T$  координатларида тўғри чизиқлар тузилади, интерполяция ( $C_6H_5Br$  учун) ва экстраполяция ( $C_6H_5Cl$  учун) воситалари ёрдамида ҳар бир суюкликнинг нормал қайнаш ҳароратлари орасидаги уч-тўрт ҳарорат учун буғ босими топилади, масалан, 138, 144 ва  $150^\circ\text{C}$  ларда. Топилган қийматларни жадвалга йиғиш мақсадга мувофиқдир:

| Модда          | $t, ^\circ\text{C}$                    | 138            | 144            | 150            |
|----------------|--|----------------|----------------|----------------|
|                | $T, \text{K}$<br>$1/T \cdot 10^3$      | 411,2<br>2,432 | 417,2<br>2,397 | 423,2<br>2,363 |
| $C_6H_5Br$ (A) | $\lg p_{O,A}$<br>$p_{O,A} \text{ кПа}$ | 1,79<br>61,7   | 1,87<br>74,1   | 1,94<br>87,1   |
|                | $\lg p_{O,B}$<br>$p_{O,B} \text{ кПа}$ | 2,09<br>123,0  | 2,15<br>141,3  | 2,22<br>166,0  |



Кейин танланган ҳароратларда ва атмосфера босимида қайнайдиغان 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 ва изотермаларини тузиб, изобараларнинг ( $P = 101,33$  кПа) ушбу изотермалар билан кесишган нукталари 138,144 ва 150°C да қайнайдиغان 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     |
| $p_B - X_B$<br>$p_{O,B}$ , кПа | 101,33 | 79,9 | 56,5 | 29,9 | 0     |
| $Y_B - P_B / P$                | 1,0    | 0,79 | 0,56 | 0,30 | 0     |

Тажриба натижалари келтирилган VII.2- расм ва жадвал орасидаги фарк жуда кичик.

Учувчанлиги юқорирок бўлган компонент (бу ҳолда  $C_6H_5Cl$ )нинг қайнаш ҳарорати кичик бўлади. Ҳар қандай ҳароратда суюқлик билан мувозанатда турган буғ таркиби 1-эгри орқали тасвирланаёпти, 2-эгри эса қайнаш ҳароратининг суюқ фазанинг\* таркибига боғлиқлигини ифодалаяпти. 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) қондаси бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$\frac{\text{Суюқлик массаси (моль)}}{\text{Буғ массаси (моль)}} = \frac{k m}{l k}$$

Суюқликнинг қайнашида олинаётган буғ аста-секин совитилди, натижада, буғ учувчанлиги юқорирок компонент билан бойиёпти.

\*Барча расмларда суюқлик таркиби узлуксиз чизиклар билан белгиланган, буғ таркиби эса узлукли чизиклар орқали кўрсатилган.

Фараз қилайлик,  $C_6H_5Cl$  (B компонент) нинг бошланғич суюқликдаги мөаяр, киёми  $X_B=0,55$  ( $c_1$  нукта). Бу эритма  $t_1=141^\circ C$  да қайнайди. Хосил бўлган бугнинг 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. Буг ажратилади ва сөвитилади, охнинг 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 бойнган буг ажралиб чиқади ( $c_2$  нукта,  $Y_B=0,82$ ).

Кетма-кет сөвитиш ва мувозанатда турувчи турли таркибли икки фазанинг бугидан ажратиш натижасида, таркиби соф  $C_6H_5Cl$  га яқин бўлган конденсат олиш мумкин.

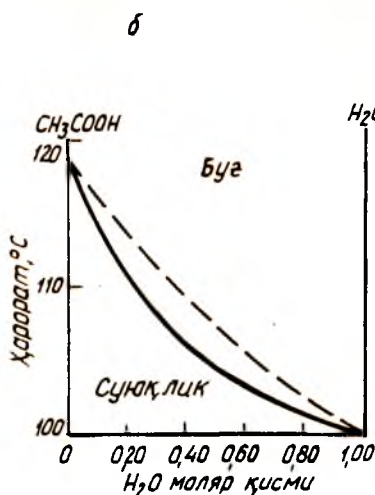
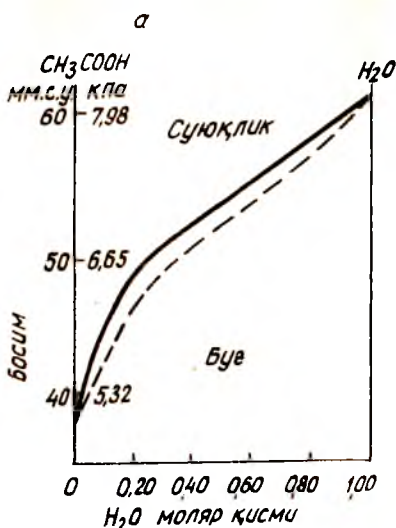
Буг ажратиб олингандан сўнг суюқликда  $C_6H_5Br$  нинг нисбий таркиби ортади (масалан,  $c_3$  нукта,  $X_A=0,5$ ), оқибатда суюқликнинг қайнаш ҳарорати бошланғич эритманикига нисбатан ортади ( $t_3=142^\circ C$ ). Бугни кетма-кет ажратиш натижасида ҳайдаш қолбасидаги суюқлик секин-аста тоза компонентга яқинлашгунча  $C_6H_5Br$  билан бойиб боради.

Аралашмаларни бундай ажратиш усулидан ректификацион қолонкаларда фойдаланилади. Бунда юқорига кўтарилаётган буг учувчанлиги юқорирок компонент билан бойиб борган ҳолда сөвитувчи мослама (таксимча)ларда конденсатланади, камрок учувчан компонент билан бойнган суюқлик эса пастга оқиб тушади ва ҳайдаш идини кубда йиғилади. Ажратиш даражаси икки компонент (суюқлик ва буг) нинг қайнаш ҳароратлари орасидаги фарқларга, шунингдек ҳароратга ва сөвитувчи мосламаларнинг сиртига (таксимчалар сонига) боғлиқ бўлади.

### VII.3 НОИДЕАЛ ЭРИТМАЛАР

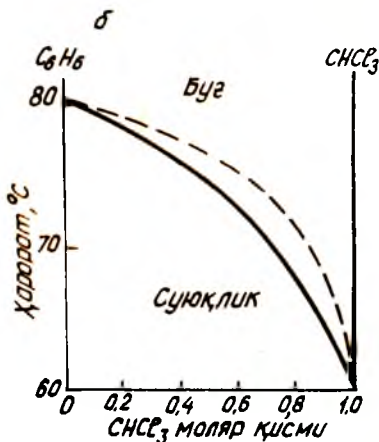
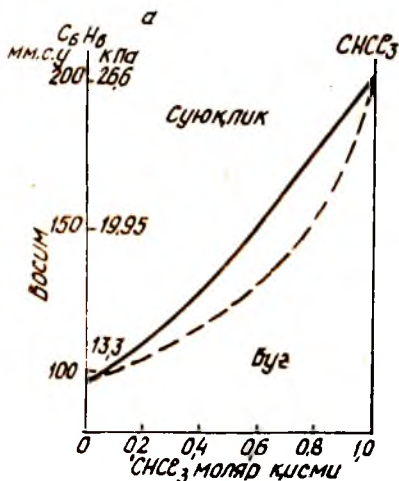
Эритмани ташкил қилган заррачалар орасидаги у ёки бу даражадаги ўзаро таъсирлар, эритмаларда идеал ҳолатдан четланишни келтириб чиқаради. Рауль қонунидан мусбат четланишлар бир турдаги заррачалар орасидаги таъсир кучлари ( $A - A$  ёки  $B - B$ ) турли хил заррачалар орасидаги таъсирлардан ( $A - B$ ) катта бўлган тақдирдагина кузатилади. Бу ҳол эритма компонентлари турли қутбликка эга бўлганда, айниқса, моддаларнинг бирида ассоциланиш кузатилганда содир бўлади. Унда эритманинг хосил бўлиши, одатда, иссиқлик ютилиши билан боради; натижада эритмада компонентларнинг бугланиш иссиқлиги камаяди, бу эса бугланиши осонлаштиради. Шунинг учун система устидаги буг босими Рауль қонуни бўйича ҳисобланган қийматдан катта бўлади. Рауль қонунидан мусбат четланишлар кўпгина гомоген суюқ системаларга хосдир (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 хосил



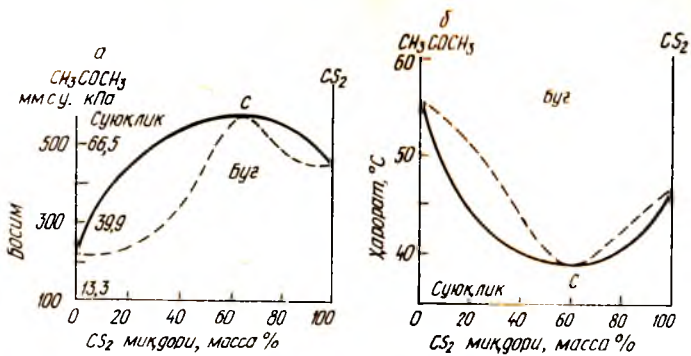
VII. 3-расм. CH<sub>3</sub>COOH — H<sub>2</sub>O системаси устида 42°С даги умумий буғ босими (а) ва атмосфера босимидаги каниш ҳарорати — таркиб диаграммаси (б).

бўлиши иссиқлик чиқинни билан боради, натижада буғланиш иссиқлиги ортади. Бу эса буғланиш жараёнини кийинлаштиради ва система устидаги буғ босими Рауль қонуни бўйича ҳисобланган қийматдан кичик бўлиб қолади (VII. 4-расм).



VII. 4-расм. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> — CHCl<sub>3</sub> системаси устида 25°С даги умумий буғ босими (а) ва атмосфера босимидаги каниш ҳарорати — таркиб диаграммаси (б).

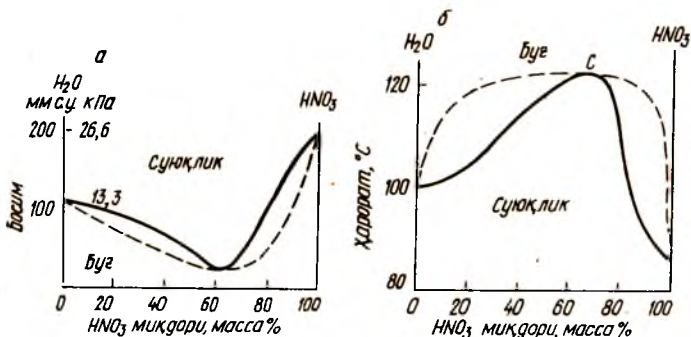
Агар идеал ҳолатдан анчагина четланиладиган бўлса, буғ босими таркиб эгрларида Рауль қонунидан мусбат четланишда максимум (масалан, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> — CS<sub>2</sub> системаси, VII.5-расм)



VII. 5- расм.  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{CS}_2$  системаси устида  $25^\circ\text{C}$  даги умумий буг босими (а) ва атмосфера босимидаги қайнаш харорати — 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 қонунини* 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 харорати — 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  $50^\circ\text{C}$  даги умумий буг босими (а) ва атмосфера босимидаги қайнаш харорати — 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 харорати ҳам ўзгармас бўлади. Ташки босимнинг ўзгариши азеотроп эритма таркибининг ўзгаришига олиб келади,

бу эса ушбу нукталарда кимёвий бирикманинг йўқлигидан далолат беради.

VII.5 а- расмга караганда, Коноваловнинг 1- конунига биноан бу ҳолатда ҳам буғ суюкликка нисбатан эритмага билан умумий буғ босимини оширадиган (кайнаш кўшилиши пасайтирадиган) компонент билан бойиган. Масалан, хароратини  $CS_2$  нинг кўшилиши билан буғнинг умумий босими ошади, ацетонга нинг миқдори экстремал с нуктага етгунча эритманинг кайнаш суюкликка нисбатан  $CS_2$  билан бойиган, яна  $CS_2$  кўшилиши билан буғнинг умумий босими пасаяди (кайнаш нуктаси ошади), шунинг учун с азеотроп нуктаси билан соф  $CS_2$  оралигидаги концентрациялар соҳасида буғ суюкликка нисбатан ацетон билан бойиган бўлади.  $CS_2$  га ацетон кўшилган ҳолатда ҳам худди шундай суюклик ва буғ таркиблари тенг бўлади.

VII. 5, б ва VII.6, б- расмларга караганда, экстремал нукталар бўлганида ҳайдаш йўли билан аралашмани тула ажратиш мумкин эмас экан. Қайнаш харорати — таркиб эгрисида мишимум бўлган системаларни фракциялаб ҳайдаганда ҳайдалаётган суюкликнинг таркиби азеотроп эритманинг таркибига яқинлашиб боради, ҳайдаш қолбасида қолган суюклик эса, бошланғич эритмада азеотропга нисбатан ортикча бўлган компонент билан эритмада Дастлабки таркибида 0 дан 63% гача  $CS_2$  бўлган аралашмаларни фракциялаб ҳайдаганда, ҳайдалмай қолган суюкликнинг таркиби соф ацетоннигига яқинлашади, бошланғич таркибида 63 дан 100% гача  $CS_2$  тутса, ҳайдалмай қолган суюкликда 63 дан 100% бошлайди.

Қайнаш харорати — таркиб эгрисларида максимум бўлган системаларда ҳайдалган суюклик азеотропга нисбатан ортикча микдордаги компонент билан ортикча (0 дан 68% гача ортикча тутган эритмалар сув билан, 68 дан 100% гача  $HNO_3$  эритмалар азот кислотаси билан) бойийди. Ҳайдайилган қолбада таркиб бўйича азеотропга яқин бўлган эритма йиғилади.

Суюклик — буғ мувозанатига фазалар қоидада  $p = \text{const}$  бўлганида, эркинлик даражалари сонини қўллаб,  $= k + 1 - f = 2 + 1 - 2 = 1$ , яъни суюк фазанинг хар бир таркибига маълум қайнаш харорати ва буғ таркиби хар бир

Азеотроп нуктада эркинлик даражалари сони мос келали. ётганда ўзгарувчиларнинг умумий сонидан айриладиган ҳисоблана-лар сонига яна битта тенгламани қўшиш керак: суюклик ва буғ таркибларининг тенглиги. Бунда эркинлик даражалари сони нолга тенг бўлиб қолади, яъни берилган ташқи босимда система нонвариантдир (кайнаш харорати, суюклик ва буғ таркиби кайд этилган).

#### VII.4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

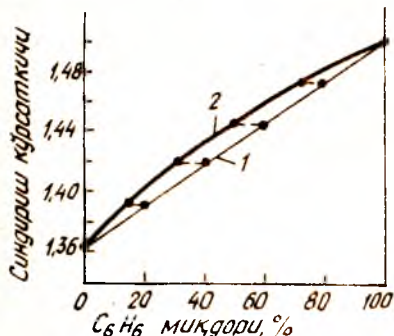
Ишдан мақсад қайнаш харорати — таркиб координатларида икки компонентли системанинг суюклик — буғ мувозанат диаграммасини тузишдир. Бунинг учун эритмалар ва соф моддаларнинг



кайнаш ҳароратларини, шунингдек, кайнаш ҳароратидаги маълум таркибли суюклик билан мувозанатда турувчи бугнинг таркибини аниклаш керак.

### Эритмаларни тайёрлаш ва уларнинг таркибини аниклаш

Курук, конуссимон, оғзи яхши беркитиладиган колбаларда бир неча эритмалар (тошширик бўйича) 30—40 см<sup>3</sup> ҳажмда тайёрланади. Агар концентрацияси номаълум бўлган эритмаларни ишла-тишга тўғри келса, дастлаб уларнинг таркибини аниклаш керак. Бунинг учун турли усуллардан фойдаланиш мумкин. Масалан, агар компонентлардан бири кислота бўлса, унинг концентрацияси титрлаш билан топилади. Лекин кўпинча синдириш кўрсаткичини аниклаш билан кифояланилади (XXVII боб). Соф суюкликларнинг ва таркиби маълум бўлган икки-уч эритманинг синдириш кўрсаткичини аниқлаб, синдириш кўрсаткичининг таркибга боғлиқ-лик эгриси чизилади. Кўп ҳолат-



VII. 7-расм. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH — C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> эритмаси синдириш кўрсаткичининг ҳажм % ларида (1) ва моляр % ларида (2) ифодаланган C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> нинг таркибига боғлиқлиги.

ларда синдириш кўрсаткичи (ҳажм) % ларда ифодаланган таркибга чизикли боғланган деб ҳисобланади. Бунда иккита соф суюкликнинг синдириш кўрсаткичларини ўлчаб, чизмада бу икки нуктани бирлаштириб қўйиш кифоя қилади. Лекин суюклик-буг мувозанати диаграммаларида таркиб, одатда ҳажмий фойзларда эмас, балки масса ёки моляр фойзларда ифодаланadi. Ҳажм фойзларини молярга айлан-тириш учун ҳар бир компонентнинг мольлар сонини топиш керак  $n_i = v_i/V_i$ , бу ерда  $v_i$  — компонентнинг эритмадаги ҳажми;  $V_i =$

$= M_i/\rho_i$  шу компонентнинг соф ҳолдаги ҳажми ( $M$  — моляр масса;  $\rho$  — зичлик, г/см<sup>3</sup>). Эритмадаги компонентнинг моляр қисмини

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{v_B/V_B}{v_A/V_A + v_B/V_B} = \frac{v_B V_A}{v_A V_B + v_B V_A} \quad (\text{VII.6})$$

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 $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | Моляр ҳажм $V$ , см <sup>3</sup> /моль |
|----------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--|
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 1,3613                     | 0,7895                            | 58,33                                  |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | 1,5011                     | 0,8790                            | 88,80                                  |

20% (ҳажм) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ва 80% (ҳажм) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 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 <sub>6</sub> H <sub>6</sub> нинг ҳажми, см <sup>3</sup>    | 0,2   | 0,4   | 0,6   | 0,8   |
|--|-------|-------|-------|-------|
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> нинг моляр қисми, $X_{C_6H_6}$ | 0,141 | 0,305 | 0,496 | 0,724 |

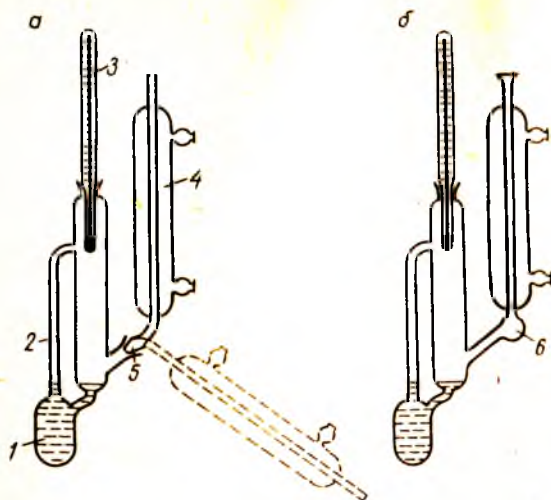
1-эгри (VII.7-расм) синдириш кўрсаткичининг (ҳажм) % ларда ифодаланган таркибга боғлиқлигини кўрсатади. Танлаб олинган маълум ҳажмий таркибли бензол тутган эритмаларда бензолнинг ҳисоблаб чиқарилган моляр Ғоизларининг қийматларини чизмага тушириб, 2-эгри ўтказилади, ушбу эгри эса синдириш кўрсаткичининг (моль) %лардаги таркибга боғлиқлигини ифодалайди.

Бу эгридан фойдаланиб, номаълум концентрацияли эритманинг синдириш кўрсаткичи орқали унинг моляр Ғоизлардаги таркибини аниқлаш мумкин.

### Қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммасини тузиш

Қайнаш ҳароратини аниқ тоини қийин, чунки суюқлик ўта кизиши, яъни унинг ҳарорати ҳақиқий қайнаш ҳароратидан юқори бўлиши, буг эса совиши мумкин (айниқса, асбобнинг юқори қисмларида). Свентславский асбобидан фойдаланганда яхши натижалар олинади (VII.8, а-расм), унда термометрнинг симобли резервуарига қайнаётган суюқлик томчилари сачраб туради, яъни буг 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 нейтгичда киздирилади. Асбобни каттиқ совиб кетмаслиги учун унинг атрофи асбест цилиндр билан ўралади. Жадал қайнаётганда суюқлик бирлаштирувчи найча (2) орқали кўтарилади ва термометр (3) га сочилади. Ҳарорат 0,1 градус аниқликгача ўлчанади. Советгич (4) шлиф (5) да бемалол ҳаракатланиши мумкин, у вертикал ҳолатда тесқари (қайтар) советгич сифатида хизмат қилади, бураб пастга қаратиб жойлаштириганда эса, ундан



ВН. 8- расм. Қайнаш ҳароратини аниқлаш учун мўлжалланган асбоб:

а — айланувчи совуткич билан, б — конденсат йиғиладиган чўнтак билан.  
 1 — қайнаш учун идиш, 2 — бирлаштирувчи пай, 3 — термометр,  
 4 — совуткич, 5 — шайф, 6 — конденсат йиғиладиган чўнтак.

эритма қайнаш ҳарорати ўзгармас бўлгунча киздирилади, сўнгра совитгич буралади ва пробиркага 0,2—0,4 см<sup>3</sup> эритма хайдаб олинади. Пробирка тезда зич беркитувчи копкок билан беркитилади. Агар суюкликни 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 суюкликнинг синдириш кўрсаткичини ўлчаб, унинг таркибга боғлиқлик эгрисидан фойдаланиб буг таркиби аниқланади. Рефрактометр призмаларини ҳар бир ўлчашдан аввал юмшоқ латта ёки пахта билан қуриштириш лозим. Призманинг сиртига шикаст етказмалик мақсадида филтёр қоғоздан фойдаланишга руҳсат этилмайди.

Тажриба натижалари жадвалга йиғилади.

Қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммасини тузиш учун абсцисса ўқига (моляр) % лардаги таркиб, ордината ўқига эса соф ва текширилган суюликларнинг қайнаш ҳароратлари қўйилади. Ҳар бир ҳароратга (соф суюкликларнинг қайнаш ҳароратларидан ташқари) суюклик ва у билан мувозанатдаги бугнинг таркибларини аниқловчи икки нукта мос келади. Тегишли нукталарни бирлаштириб, иккита эгри олинади: суюклик ва буг эгрилари.

\*VII.8, б-расмда кўриниши ўзгартирилган хайдаш асбоби тасвирланган. Конденсатланувчи суюклик чўнтак (б) да йиғилади, ундан узун пипетка ёрдамида бугнинг таркибини аниқлаш учун суюклик олинади.

## Топширик

Қайнаш ҳарорати — таркиб координатларида ҳолат диаграммасини тузиш.

### Ҳисобот намунаси

| Тажриба № | Қайнаш ҳарорати         |                                 |        | Синдириш кўрсаткичи |                        | Таркиб             |               |
|-----------|-------------------------|---------------------------------|--------|---------------------|------------------------|--------------------|---------------|
|           | суyoқлик ажратилмагунча | суyoқлик ажратиблингандан кейин | ўртача | суyoқликнинг        | ҳайдалган суyoқликнинг | суyoқликнинг $X_B$ | бугнинг $У_B$ |
|           |                         |                                 |        |                     |                        |                    |               |

## VIII боб. ЧЕКЛАНГАН МИҚДОРДА АРАЛАШУВЧИ СУYOҚЛИКЛАР

### VIII. 1. СУYOҚЛИКЛАРНИНГ ЎЗАРО ЭРУВЧАНЛИГИ

Ҳамма суyoқликлар у ёки бу даражада бир-бирида эрийди. Бирок бу эрувчанлик шу даражада фаркланадими, унга қараб системаларни бир нечта гуруҳга бўлиш мумкин.

I. Бир-бирида деярли эримайдиган суyoқликлар: бензол — сув, симоб — сув ва бошқалар.

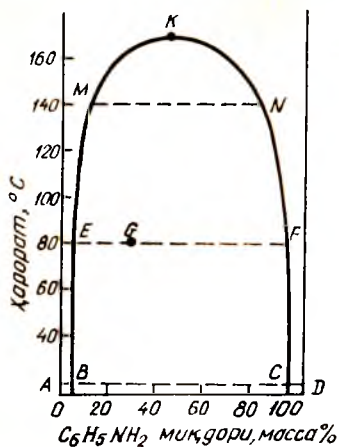
II. Ўзаро чекланган миқдорда эрувчи суyoқликлар. Икки компонентли системалар: анилин — сув, метил спирти — гексан ва бошқалар. Уч компонентли системалар: сув — эфир — янтар кислота нитрили; бензол — бромформ — чумоли кислота; сув — ацетон — ксилол ва бошқалар. Уч компонентли системалар ўзаро мувозанатдаги иккита ёки учта суyoқ қават ҳосил қилиши мумкин.

III. Бир-бирида чексиз эрувчи суyoқликлар. Икки компонентли системалар: метил спирти — сув; бензол — хлороформ ва бошқалар. Уч компонентли системалар: бензол — хлороформ — углерод-тўрт хлорид;  $420^{\circ}\text{C}$  дан юқори ҳароратда  $\text{Bi} - \text{Cd} - \text{Zn}$  — суyoқланиши юқори бўлган компонентнинг ҳароратидан юқори ҳароратда.

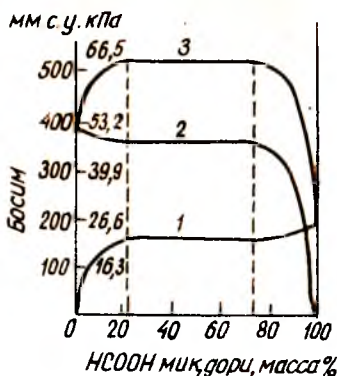
Икки компонентли системадаги чекли эришни сув — анилин мисолида кузатиш мумкин.

Агар, масалан,  $20^{\circ}\text{C}$  да олинган маълум сув миқдорига (VIII.1-расм, А нукта) уни аралаштириб турган ҳолда кичик улушларда анилин қўшиб борилса, қандайдир чегарагача анилиннинг сувдаги бир жинсли эритмаси ҳосил бўлади. Берилган ҳароратда сув анилин билан тўйинганидан (В нукта) кейин ҳам эритмага анилинни қўшиш давом эттирилса янги қават, яъни сувнинг анилиндаги тўйинган эритмаси қавати (С нукта) 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 буг босими: 1 ва 2 — компонентларнинг парциал буг босимлари; 3 — аралашманинг буг босими.

таркиби ўзгармайди, балки уларнинг нисбий микдоригина ўзгаради: анилиннинг сувдаги эритмаси микдори камаяди, сувнинг анилиндаги эритмасининг микдори эса кўпаяди. Охирида анилиннинг сувдаги тўйинган эритмасидан тузилган кават тўлик йўқолади. Сувнинг анилиндаги эритмаси қолади, унга анилин кўшиб бориш билан охирида соф анилинга (D нукта) якиилашиш 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 хар бири маълум ва ўзгармас таркибли суюк фазалар хосил бўлишига олиб келади. Бундай эритмаларни битта хароратда иккита таркибга жавоб берувчи эритмалар дейилади. Иккала суюк кават устидаги бугсимон фаза умумийдир.

Термодинамик мувозанат, хусусан, ҳамма биргаликда мавжуд бўлган фазаларда хар бир компонент кимёвий потенциалларининг тенглиги билан тавсифлангани учун (II бобга қаранг), сувнинг (анилиннинг) кимёвий потенциаллари иккала суюк каватларда бир хил бўлиб, суюк фазалар билан мувозанатда бўлган буг фазадаги шу моддаларнинг кимёвий потенциалларига тенг бўлади:

$$\mu_{H_2O}^{ic} = \mu_{H_2O}^{ic} = \mu_{H_2O}^{ic}; \mu_{an}^{ic} = \mu_{an}^{ic} = \mu_{an}^{ic}$$

(II.17) ва (II.19) тенгламаларга биноан биргаликда мавжуд бўлган хар бир фаза устидаги айнан бир модданинг парциал буг босимлари тенг бўлиши керак. Умумий буг босими компонентлар парциал босимларининг йиғиндисига тенг бўлиб, берилган хароратда иккита суюк фазанинг мавжудлик соҳасида ўзгармас бўлади (VIII.2- расм).



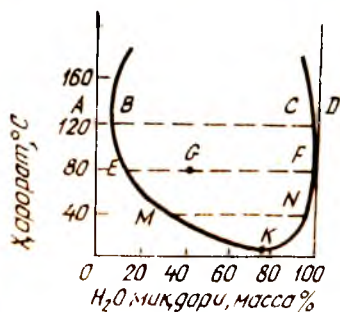
Хароратнинг ўзгариши моддаларнинг эрувчанлигини ошириши ёки камайтириши мумкин. Бу бир моль модда чексиз кўп микдордаги тўйинган эритмада эришганда кузатиладиган иссиқлик эффектнинг, яъни охириги эриш иссиқлигининг ишорасига боғлиқ, (III бобга қarang). Агар бундай эритишда иссиқлик ютилса, Ле-Шателье принципитга биноан, системага қилинаётган ташқи таъсирни, яъни модданинг янага 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 эффектнинг белгиси ҳам ўзгариши мумкин, яъни унинг экзотермикдан ноль, орқали эндотермикка ўтиши ёки бунинг акси. Бунга мисал тариқида берилган модда эрувчанлигининг хароратга боғлиқлиги ҳам ўзгариши керак.

Бир неча мисолларни кўриб чиқамиз: аниқ сув системасидан бошлаймиз. Охириги эриш иссиқлиги эндотермик бўлгани учун хароратнинг кўтарилиши тўйинган эритмалар концентрацияларига жавоб берувчи нуқталарнинг яқинлашишига олиб келади [(VIII.1-расм), *B* ва *C*, *E* ва *F*, *M* ва *N* нуқталар] ва натижада 167°C га етганда икки нуқта бириктириб, битта *K* нуқта ҳосил қилади. **Эришнинг юкори критик харорати** деб номланувчи бу хароратдан юкорида аниқли ва сув ўзаро чексиз эрийди, яъни битта суюқ фаза ҳосил қилади.

Бошқа системалар, масалаи у — коллидин — сув (VIII.3-расм), қараб чиқилган ҳолатларнинг иккинчиси қарайди; бу ерда харорат 120°C дан пасайиб бориши билан эрувчанлик ортади. Битта хароратдаги иккига таркибга жавоб берувчи эритмаларнинг нуқталари (*B* ва *C*, *E* ва *F*, *M* ва *N*) харорат камайиши билан яқинлашади ва 5,7°C да **эришнинг куйи критик харорати** деб аталувчи битта *K* нуқтага бириктирилади. Харорат яна ҳам пасайтирилса, у коллидин ва сув ўзаро чексиз эришган бўлиб қолади.

Шу системанинг ўзи мисолида харорат ортини билан эрувчанлиги кўнаиб борувчи 120°C дан юкорида маълум шароитларда эришнинг куйи ва юкори критик хароратларига эга бўлган системаларнинг мавжуд бўлиши мумкинлиги кўринмоқда. Бундай системалар ҳақиқатан ҳам топилди: никотин — сув, глисерин-м-толуидин ва бошқалар.

Шундай системалар ҳам мавжудки, улар учун, эришнинг на юкори, на куйи критик хароратларига эришиш мумкин эмас. Этил эфирини — сув системаси бунга тирик мисол бўла олади. Эфирнинг сувдаги тўйинган эритмасидан тузилган қават — 3,83°C да музлайди ва бу хароратдан настида фақат эфирда ~1 (масса)%



VIII.3-расм Эришнинг куйи 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,  $\sim 2$  (масса) % сув тутган эфир фазаси  $201^\circ\text{C}$  да критик ҳароратга етади, ундан юқорида суюқ ҳолда фақат эфирнинг сувдаги эритмаси мавжуд бўлиши мумкин. Кўрсатилган ҳароратлар ораллиғида, битта ҳароратда иккита таркибга жавоб берувчи, таркиби ҳароратга боғлиқ бўлган иккита эритма мавжуд бўлиши мумкин.

Ўзаро тўйинган эритмаларнинг нисбий миқдорлари ҳамма кўриб чиқилган ҳолларда пйшанг (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 машҳур усул Алексеев усулидир.

Ўрганилаётган аниқ таркибли иккала модда солинган қатор ампулалар тайёрланади ва уларнинг учи қавшарланади. Ампулалар суюқлик ҳаммомига жойлаштирилади, унинг ҳарорати секин-аста ( $0,5^\circ/\text{мин}$ ) 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.

Топшириққа сув-органик модда системаларида фазалар таркибини аниқлаш қиради.

### Ҳисобот намунаси

| Ампула №                  |              |  |  |  |
|---------------------------|--------------|--|--|--|
| Суюқлик таркиби, масса %  |              |  |  |  |
| Ҳарорат, $^\circ\text{C}$ | гомогенлаш   |  |  |  |
|                           | гетерогенлаш |  |  |  |
|                           | ўртача       |  |  |  |

Температура — таркиб диаграммаси тузилади.

## IX. боб. ҚОТИШМАЛАР. ТЕРМИК АНАЛИЗ

Металларни, ўрганишда, галургияда фазалар коидасининг  $s = k + l - f$  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.

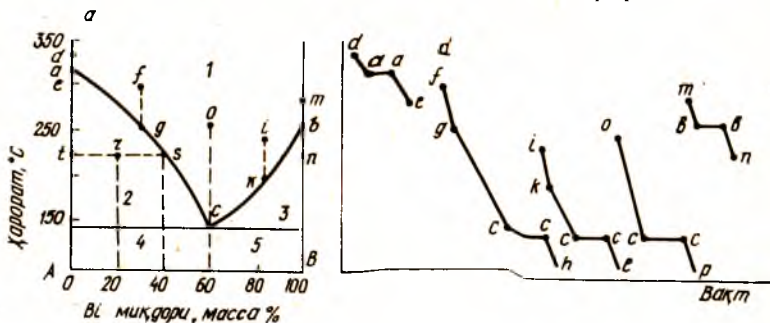
Таркиб — кристалланиш ҳарорати координаталаридаги диаграммалар мазкур моддалар жуфти учун ҳолат диаграммасининг хусусий ҳолатидир; уларни эрувчанлик диаграммалари деб ҳам аталади. Бундай диаграммалар бўйича у ёки бу фазанин борлиги, уларнинг сони, маълум таркибли аралашманин кристалланиш ҳарорати ва бошқалар ҳақида фикр юритиш мумкин.

Турли системаларнинг ҳолат диаграммалари тажрибалар орқали олинган натижалар асосида тузилади. Суюкланиш диаграммаларини тузишнинг энг кенг тарқалган усулларида бири термик анализ бўлиб, унинг асосида суюқлантирилган соф моддалар ва турли қотишмаларнинг совитиш тезлигини кузатиш ётади. Совитиш 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 қайд 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* — совитиш эгрилари;  
 1 — иккала модданин суюқ қотишмаси; 2 — Cd кристаллари + иккала модданин суюқ қотишмаси;  
 3 — Bi кристаллари + иккала модданин суюқ қотишмаси; 4 — ортқича Cd кристаллари бўлган каттик эвтектик таркиб; 5 — ортқича Bi кристаллари бўлган каттик эвтектик таркиб.

\*Масалан, босимнинг 1 атм га ортиши музнинг эриш ҳароратини 0,0076 градусга пайсайтиради.

хароратгача киздирилиб ( $d$  нукта), кейин совини учун қўйилса, мухитнинг ўзгармас хароратида вақт бўйича хароратнинг ўзгариши  $da$  ораликда чизикли бўлади (IX.1, б-расм). Харорат кадмийнинг кристалланиш нуктасигача пасайганида ( $a$  нукта), иссиқлик ажралиши билан боровчи кристалланиш жараёни бошланади, у ташки мухитга сарфланган иссиқлик ўрнини тўлдиради; натижада кристалланиш тугагунча иссиқлик ўзгармайди ( $aa$  оралик); кейин кристалл фазанинг совини содир бўлади ( $ae$  оралик).

Кадмий совини 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 харорат 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, харорат 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 совини кузатилади ( $ae$  оралик).

Кадмийга оз микдорда висмут қўшилганда кадмийнинг қотишмадан кристалланиш харорати (бу ерда кадмийни эритувчи деб ҳисобласа бўлади) соф ҳолдаги кадмийнинг кристалланиш хароратига нисбатан пасаяди. Бу Рауль қонунининг маҳсулидир (VI бобга қаранг). Эриган модданинг кичик концентрацияларида кристалланиш хароратининг пасайиши қўшилган модда микдори-га тўғри пропорционалдир, юқорирок концентрацияларда чизикли боғланиш бўлмайди.

Агар кадмий ва висмут қотишмалари (масалан, 70 % Cd ва 30 % Bi) суюқланиш хароратидан юқорирокда киздирилса (масалан,  $f$  нуктагача, IX.1  $a$ -расм), кейин совитилса,  $fg$  оралик орқали икки компонентли системанинг бир фазали суюқ қотишмасининг совини тавсифланади. Бу ораликда эркинлик даражалари сони  $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 1 = 2$ , яъни битта суюқ фазани сақлаган ҳолда иккита параметрни харорат 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 буг босимидан катта бўлса, бу соҳада буг бўлмайди. Буни тушуниш учун хоҳлаган хароратда бегона газларсиз ўзининг тўйинган буғи билан мувозанатда турган поршеньли цилиндр ичидаги суюқликни кўриб чиқамиз (бундай система ортобарик деб аталади). Ташки босим тўйинган буг босимига тенг бўлганида поршень силжимайди. Агар ташки босим поршень остидаги тўйинган буг босимидан ортиб кетса, поршень



суюклик сатҳигача тушади, буг эса конденсатланади. Бошқача айтганда, ташки босим тўйинган буг 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). Бугнинг мувозанат босими ташки босимга етган янада юқорирок ҳароратларда бугнинг мавжудлик соҳаси пайдо бўлади (диаграммада кўрсатилмаган).

$g$  нукта қотишманинг чегаравий совишига моҳ келади. Ҳароратнинг жуда кичик микдорга пасайтирилиши кадмий кристалларининг пайдо бўлишига олиб келади, буида қотишма висмут билан бойий бошлайди. Қотишмада висмутнинг нисбий таркиби кўпайиши туфайли кадмийнинг кристалланиши фақат ҳароратни яна ҳам пасайтириганда 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  $gc$  эгриси бўйича). Агар бу жараён вақт ўтиши билан кузатилса,  $gc$  оралик (XI.1. б- расм)  $fg$  ораликқа нисбатан камроқ қияликка эга эканлиги кўринади, чунки кристалланиш иссиқлиги чиқиши натижасида совиш тезлиги камаёди. 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  $ac$  эгриси).

Худди шундай фикрлашларни соф висмут ( $mbbn$  эгриси) ва унинг кадмий тутган қотишмаларидан кристалланиши ҳолатлари учун ҳам қўллаш мумкин (масалан,  $ikccl$  эгриси).

**Эвтектик** (грекча «яҳши қурилган») деб аталувчи кадмий ва висмутнинг кристалланиш эгрлари кесишган нуктасида ( $c$  нукта) кадмий ва висмутнинг майда донадар аралашмаси кўринишида кристалланиши кузатилади, унда ҳар бир компонентнинг кристалларини ажратиш мумкин. Шундай қилиб кристалланиш вақтида  $c$  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.



Ҳарорат — таркиб диаграммасида бу нукта ( $s$  нукта) билан, ҳарорат — вақт диаграммасида горизонтал чизик билан ( $ss$  чизик) ифодаланади. Кристалланиш тугагач, иккита кристалл фаза қолади ва янгитдан битта эркинлик даражаси пайдо бўлади ( $s=2+1-2=1$ ), яъни ҳарорат 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 ҳарорати ўзгармас бўлган ҳолда боришини кўрсатади.

Кристалланиш бошланган (суюкланиш тугаган) ҳароратларга мос келувчи  $acb$  чизикка *ликвидус* чизиги дейилади,  $s$  нуктадан ўтувчи, кристалланишнинг тамом бўлиши (суюкланишнинг бошланиши) ҳароратларига мос келувчи горизонтал чизикка эса, *солидус* чизиги дейилади.

Эвтектик ҳароратига етганда эвтектик таркибга тўлиқ жавоб берувчи қотишмадан бир вақтнинг ўзида ўзгармас ҳароратда иккала модданинг кристаллари ажралиб чиқади ( $occr$  эгриси, IX.1, б-расм).

Эвтектик қотишма энг паст суюкланиш ҳароратига 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 ҳароратда суюқлана бошлайди, лекин суюкланиш жараёнида қотишманинг ҳарорати ва таркиби ўзгаради. Берилган таркибли қотишма суюкланишининг тамом бўлиш ҳароратини *ликвидус* чизигидан топиш мумкин.

Кўриб чиқилган диаграмма берилган моддалар жуфтидан ҳосил бўлган системанинг турли ҳароратлардаги ҳолатини билишга имкон беради.

Маълум фазаларни тутган ҳолда мувозанат ҳолатида биргаликда мавжуд бўлган соҳаларнинг тақсимланишини IX.1. *a*-расмдан кўриш мумкин. Масалан, 20 %  $Bi$  ва 80 %  $Cd$  тутган қотишма  $225^{\circ}C$  да ( $r$  нукта) гетероген система бўлиб (2), кристалл ва суюқ фазалардан иборат. Бу фазаларнинг таркибини аниқлаш учун,  $r$  нукта орқали у ётган соҳа чегараларига чизик 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 бойинган суюлтирилган фаза (қотишма) нинг таркибини кўрсатади.

Мувозанатда турган фазаларнинг нисбий миқдорларини, худди аввалгидек (99- ва 100- бетлар), шунанг қондаси 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% бўлгунича етмайди, чунки тузларнинг суюқланиш ҳароратлари, одатда, уларнинг сувдаги эритмаларининг атмосфера босимида қайнаш 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.

Қаттиқ моддаларнинг мутлақ (идеал) эрувчанлиги тушунчасидан фойдаланиб, қаттиқ моддаларнинг эрувчанлигини ҳисобловчи Шредер тенгласини қўллаб, мутлақ 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.

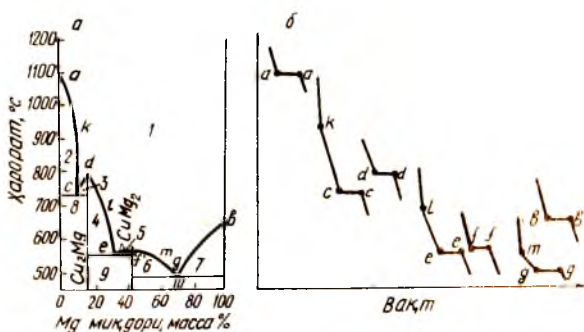
Мутлаққа яқин бўлган системалар учун олинган диаграмма тажрибада олинган диаграммадан кам фарқ қилади.

## 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 (мутлақ) эритма» тушунчасини 37-бетдан кўринг.

пунчи  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  ва қисман диссоциланиб суюқланувчи  $\text{CuMg}_2$ . 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 суюқланиш диаграммаси:

*a* — ҳолат диаграммаси; *b* — совиш эгрилари;

*1* — иккала модданинг суюқ қотишмаси; *2* — Cu кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; *3, 4* —  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  химىвий бирикманинг кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; *5, 6* —  $\text{CuMg}_2$  химىвий бирикманинг кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; *7* — Mg кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; *8* — Cu кристаллари +  $\text{CuMg}$  кристаллари; *9* —  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  кристаллари +  $\text{CuMg}_2$  кристаллари; *10* —  $\text{CuMg}_2$  кристаллари + Mg кристаллари (*d* ва *j* нукталарини *d* ва *e* т е к с т я к 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  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  кимёвий бирикмалари кристалланади, *e* эвтектикаси  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  ва  $\text{CuMg}_2$  кристалларидан, *g* эвтектикаси эса,  $\text{CuMg}_2$  ва Mg кристалларидан тузилган.

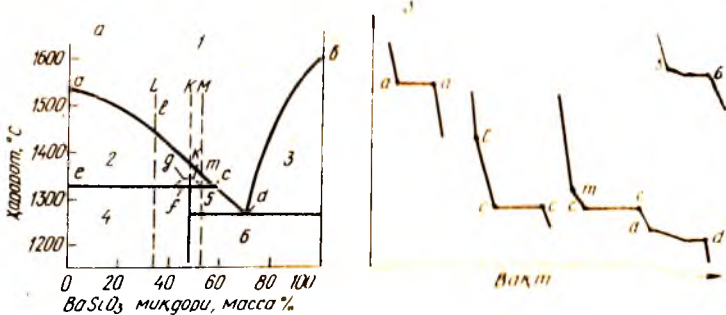
Системадаги кимёвий бирикма совиш эгрилари асосида термик анализ ёрдамида топилиши мумкин (IX.2, б-расм). Совиш эгрилари бўйича ҳарорат — таркиб диаграммалари тузилади.

### IX.3. БЕКАРОР КИМЁВИЙ БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ МОДДАЛАР

Баъзи бир кимёвий бирикмалар маълум бир ҳароратга эришгач турли таркибли кристалл ва суюқ фазалар ҳосил қилиб парчаланadi (инконгруэнт суюқланиш). Бу ҳолда суюқланиш диаграммасида максимум бўлмайди, парчаланиш ҳароратига эса ликвидус эгрисидаги ўта эгрилик мос келади.

Бунга  $\text{CaSiO}_3$  —  $\text{BaSiO}_3$  системаси мисол бўлади, унда  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  кимёвий бирикмаси ҳосил бўлади (IX.3-расм). Ушбу бирикма тахмин қилинган суюқланиш ҳароратига эришмасидан (узлукли эгрисидаги *g* нукта)  $1320^\circ\text{C}$  (*f* нукта)да  $\text{CaSiO}_3$  кристаллари (*e* нукта) ва суюқ қотишмага (*c* нукта) парчаланadi.

Суюк котишманинг кристалланиш жараёнини кўриб чиқамиз (IX.3-расм):



IX. 3- расм.  $\text{CaSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$  системасининг суюқланиш диаграммаси:

a — ҳаёт диаграммаси, b — совитиш триллари.

1 — котишма; 2 —  $\text{CaSiO}_3$  кристаллари котишма; 3 —  $\text{BaSiO}_3$  кристаллари; 4 — котишма; 5 —  $\text{CaSiO}_3$  кристаллари; 6 —  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  кристаллари; 7 —  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  кристаллари; 8 —  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  кристаллари.

I. Бошланғич котишманинг таркиби  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  кимёвий бирикмага мўс келади (K нукта). Система f нукта билан белгиланувчи ҳароратга эришганда ва яна ҳам совитиш давом эттирилганда  $\text{CaSiO}_3$  кристаллари ажралиб чиқади, котишма эса  $\text{BaSiO}_3$  билан бойиб, кристалланиш ҳарорати пасаяди.  $1320^\circ\text{C}$  да  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  кимёвий бирикмасининг кристалланиши бошланади ва аввалроқ ажралиб чиққан  $\text{CaSiO}_3$  кристаллари унинг таркибига қиради. Кристалланиш давом этаётганда система 3 фазали:  $\text{CaSiO}_3$  нинг кристаллари (e нукта), кимёвий бирикманинг кристаллари (f нукта) ва суюқ котишма (c нукта). Бунда ҳарорат ўзгармасдир, эркинлик даражалари сони  $s = k + i - f = 2 + 1 - 3 = 0$ . Суюқ фазанинг ва аввал ажралиб чиққан  $\text{CaSiO}_3$  кристалларининг йўқолиши билан битта кристалл фаза —  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  кимёвий бирикма қолади.

II. Кимёвий бирикмадагига нисбатан, бошланғич котишма таркибида  $\text{CaSiO}_3$  кўпроқ бўлади (L нукта). l нукта билан белгиланувчи ҳароратга эришилганида ва совитиш давом эттирилганида, аввало  $\text{CaSiO}_3$  кристалланади,  $1320^\circ\text{C}$  да эса кимёвий бирикма кристаллана бошлайди, бунда худди I ҳолдагидек, суюқ фаза мавжуд экан, ҳарорат ўзгармайди. Кристалланиш тугагач нукта фаза қолади —  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  кимёвий бирикмаси ва ортикча микдордаги  $\text{CaSiO}_3$  кристаллари; совитиш давом эттирилганда уларнинг таркиби ўзгармайди.

III. Бошланғич котишманинг таркибида  $\text{CaSiO}_3$  микдори кимёвий бирикмадагидан кам бўлади (M нукта). Худди I ва II ҳоълардаги каби, дастлаб  $\text{CaSiO}_3$  кристаллари ажралиб чиқади (m нукта),  $1320^\circ\text{C}$  да эса кимёвий бирикма кристалланади. Аввал ажралган  $\text{CaSiO}_3$  кристаллари кимёвий бирикманинг ҳосил бўлиши учун сарф бўлади. Кимёвий бирикма ҳосил бўлгач икки

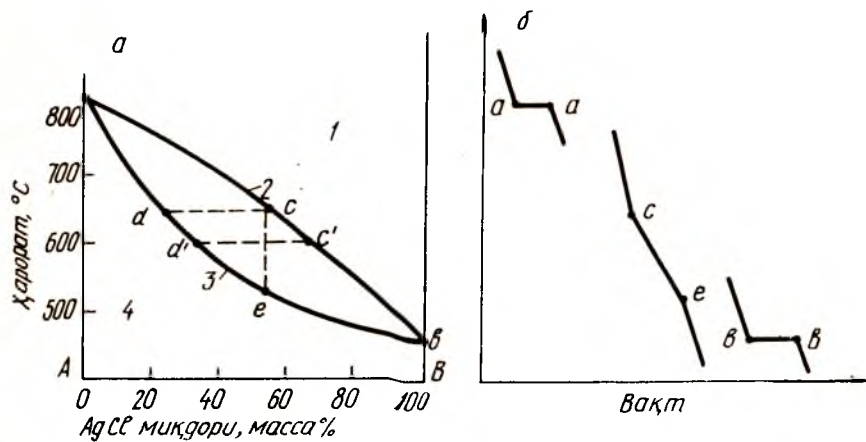
фазали система қолади: суюқ қотишма ва кимёвий бирикма кристаллари. Кимёвий бирикманинг кристалланишида давом этиши қотишма таркибининг ўзгаришига ва кристалланиш ҳароратининг пасайишига сабаб бўлади (*Cd* эгриси). *d* нуктада (эвтектик) кимёвий бирикма  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  ва  $\text{BaSiO}_3$  ларнинг бирданига кристалланиши содир бўлади.

Суюқ 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* бойинганлиги фарқлайди (эвтектик нуктада ҳар бир кристалл фаза суюқ қотишмага нисбатан бир компонент ёки бошқа компонент билан *бойингандир*).

#### 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 алмашиниб, бир фазали 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 суюқ қотишмаси; 2 — кристалланиш эгриси (ликвидус чизиғи); 3 — суюқланиш эгриси (солидус чизиғи); 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 — суюқ 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 оркали топиш мумкин. Расмдан кўринишича, ҳар бир ҳароратдаги кристалл фазанинг таркиби қотишмага нисбатан юқори ҳароратда суюқланувчи компонент билан бойиган:  $d$  нукта  $c$  нуктага нисбатан  $\text{NaCl}$  нинг юқорироқ таркибига жавоб беради. Шунинг учун кристалланиш вақтида қотишма кумуш хлорид билан бойийди ва  $c$  нукта кристалланиш эгриси бўйича ўнгга,  $c'$  ҳолатга силжийди; буида мос равишда  $d$  нукта ҳам ўнгга,  $d'$  ҳолатга ўтади, яъни кристалл фазанинг таркиби кристалланиш жараёнида ўзгаради. Агар совитиш старли 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 қаттиқ кристалл эритмада диффузия содир бўлиб улгурмайди, шунинг учун кристалланишнинг охирида ажралаётган кристаллар ҳарорат ва таркиб бўйича енгилроқ суюқланувчи тоза компонентга яқин бўлади (худди бўлиб-бўлиб кристаллагандек).

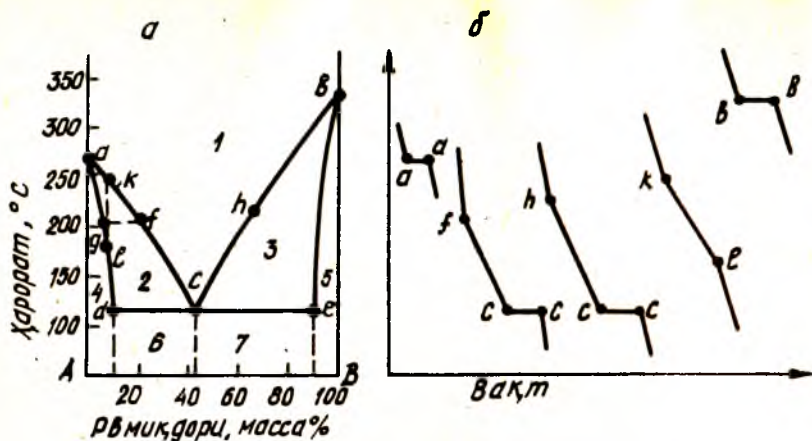
Агар бўлиб-бўлиб кристалланиш олиб борилса, яъни асосий массадан юқори ҳароратда суюқланувчи компонент билан бойиши натижасида ҳосил бўлаётган кристалларни ажратиб олиб, кейин уларни яна суюлтириб, кристаллар кўп маротаба ажратиб олинса, қотишмалардан моддаларни алоҳида ажратиб олиш мумкин. Бу жараён эритмаларни ҳайдашга ўхшаш, суюқланиш диаграммаси эса бу ҳолда қайнаш ҳарорати — таркиб координатларидаги эритма — буғ диаграммасидан фарқ қилмайди (VII.2- расм).

Суюқ ва кристалл фазаларнинг нисбий микдори, худди аввалгидек, пишанг қондаси бўйича топилиши мумкин.

Бу турдаги қотишмаларнинг совиш эгрлари IX.4, б- расмда кўрсатилган. Кристалланиш пайтида иссиқлик ажралиб чиққанлиги сабабли ( $ce$  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 фарқли бўлиб, бирга тенгдир ( $s=k+1-f=2+1-2=1$ ).

#### IX.5. СУЮҚ ҲОЛАТДА ЧЕКСИЗ ВА КРИСТАЛЛ ҲОЛАТДА ЧЕКЛИ ЭРИЙДИГАН МОДДАЛАР

IX.5,  $a$ -расмда  $\text{Bi-Pb}$  системанинг суюқланиш диаграммаси келтирилган, ушбу системага кристалл ҳолатда қисман эрувчанлик тавсифлидир: висмут  $\text{Pb}$  ни 10 % гача, кўрғошин  $\text{Bi}$  ни 10% гача эритади. Шунинг учун эвтектик аралашмага нисбатан висмутнинг ортикча микдори бўлган қотишмалардан тоза висмутнинг ўзи



IX. 5- расм. Вi — Рb системасининг суюкланиш диаграммаси:

a — ҳолат диаграммаси; б — совиш эгрилари;

1 — иккала модданинг суюқ қотишмаси; 2 — Рbнинг Вiдаги қаттиқ эритмаси + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 3 — Вiнинг Рbдаги қаттиқ эритмаси + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 4 — Рbнинг Вiдаги қаттиқ эритмаси; 5 — Вiнинг Рbдаги қаттиқ эритмаси, б, 7 — Рbнинг Вiдаги ва Вiнинг Рbдаги қаттиқ эритмаларининг тегишли қаттиқ эритманинг ортиқча миқдорини тутган эвтектикалари, асб — ликвидус чизиғи, а d c c b — солидус чизиғи.

эмас, балки висмутдаги кўрғошиннинг қаттиқ эритмаси кристалланади.

Таркибида 20 % кўрғошин бўлган қотишмага (f нукта) 4 % микдорда кўрғошин тутган кристаллар мос келади (g нукта). Худди шундай, кўрғошиннинг таркиби эвтектик нуктадан юқори бўлган қотишмалардан (c нуктадан ўнроқда) тоза кўрғошиннинг ўзи эмас, балки висмутнинг кўрғошиндаги 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 кўрғошиннинг висмутдаги ва висмутнинг кўрғошиндаги 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 эрмайдиган 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 ўнроқда 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).

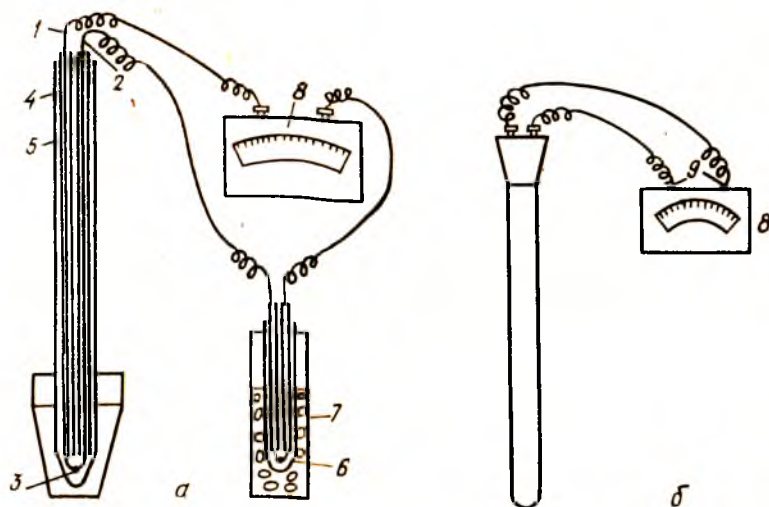
Кўриб чиқилган ҳолат диаграммалари энг содда диаграммалардир, кўп ҳолларда асосий турларни ўз ичига олган мураккаброк диаграммалар ҳосил бўлади.

### IX.6. ИШНИНГ ЎЛЧАРИЛИШИ

Ишнинг мақсади бинар системанинг суюқлишиш диаграммасини тузишдир. Бунинг учун иккита тоза модданинг ва бир неча берилган таркибли қотишмаларнинг совини эгриларини олиш керак бўлади.

#### Термопара

Юқори суюқлишиш 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 ташқи қават; 6 — совуқ 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 константандан)\* иборат бўлади. Симларни бир-биридан фарфор ёки шиша найлар (4) ёрдамида ажратиб қўйилади ва фарфор ёки металлдан иборат найсимон ташқи қаватга (5) жойлаштирилади, бунда пайванд қилинган жой идишнинг тагига тегмаслиги керак.

\* Константан — қотишма бўлиб, унинг хоссаи  $t$  га деярли боғлиқ эмас.

Симларнинг учлари ташқарига 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 кўйиш 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.

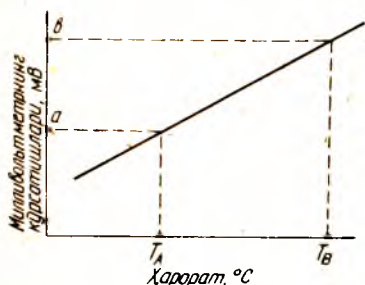
Кўпинча термопара ва милливольтметрларнинг шкаласида фақат милливольтларгина эмас, балки ҳароратлар ҳам белгиланган бўлади. Лекин бунда совук пайванд шкала белгиланмаётганда қандай ҳароратга эга бўлса, худди шундай ҳароратда бўлиши шарт (албатта бунда термопара асбоб шкаласида кўрсатилган материаллардан ишланган бўлиши керак).

Тасвирланган термопаранинг шкаласи тажриба шароитларига яқин бўлган шароитларда белгиланган бўлиши шарт, яъни асбобларнинг жойлашиши, тигелнинг иссиқлик изоляцияси ва бошқалар бир хил бўлиши керак. Шу нуқтаи назардан термопаранинг шкаласини тоза моддаларнинг суюқланиш (ёки қайнаш) нуқталари бўйича градуирланади. Бу ҳолда суюқланиш ҳарорати маълум бўлган тоза моддаларнинг совиш эгрисидан 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 кўйилади. Олинган нуқталарни тўғри чизикка туташтирилса, у асбоб кўрсатишларини ҳароратнинг ҳақиқий қийматларига ўтказиш учун хизмат қилади (IX.7- расм).

### Совиш эгрисини 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. Термопарани градуирлаш чизмаси:

$T_D$  ва  $T_B$  — А ва В моддаларнинг ҳақиқий суюқланиш ҳароратлари.  $a$  ва  $b$  — А ва В моддаларнинг кристалланишидаги милливольтметрнинг кўрсатишлари.



ган металл сиртининг оксидланмаслиги мақсадида) ва муфель печида суюлтирилади.

Суюкланган металл солинган тигелни (совиш жараёни жуда тез бормаслиги учун) термостатга жойлаштирилади (қум ҳаммоми ёки каттарок ўлчамли тигелга) ва тигелга термопара туширилади. Термопарани жойлаштираётганда унинг ташқи қавати тигелнинг деворларига ва тагига тегмаслиги керак, лекин термопара камийда 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.

Тоza моддаларнинг кристалланиши давомида ҳарорат ва милливольтметрнинг кўрсатишлари ўзгармас бўлиб қолиши керак. Кристалланиш тамом бўлганида, ҳароратни яна бир неча марта ўлчаб, термопара тигелдан чиқариб олинади, бунинг учун эса *металл яна суюлтирилади.*

Эвтектика ҳосил қилувчи 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 тоza моддалар ва берилган таркибли қотишмалар учун милливольт (ордината ўқи) — вақт (абсцисса ўқи) координаталарида совиш эгрлари тузилади. Бу ҳолда масштабни  $1 мВ — 1 см$  ва  $30 с — 1 мм$  га мос қилиб олиш қулай бўлади. Чизмага ҳамма нукталарни қўйиш керак ва уларни бирлаштирмасдан туриб, чизгич ёрдамида тавсифли нукталар (ўта эгрилик, горизонтал қисмлар) топилади. Совиш эгрларини 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 тоza 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 қилувчи чизик ҳосил қилинади. Бунда фақат ўта эгрилик нукталарининг ва горизонтал қисмларнинг ҳароратларини аниқлаш керак бўлади.

Граудирлаш тўғри чизигидан совиш эгрларининг тавсифли нукталарига мос келувчи ҳароратларни топиб, олинган натижаларни жадвалга туширилади.

Совиш эгрларини тузиш учун ўзи ёзувчи асбобдан фойдала-



ниш кулай, масалан, термопара билан бирга берилувчи бир нуктали электрон (ўзи ёзувчи КСП-4 тишидаги) 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 тасвифли нукталар топилади ва соғлаш 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 тасвифли нукталарни эгрилар билан бирлаштириб, ҳарорат — таркиб координатларида суюқланиш диаграммаси тузилади (қотишмаларнинг таркиблари маълум).

Кристалланиш ҳарорати — таркиб координатларида ҳолат диаграммасини тузиш топшириқка 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 (тасвифли нукталар) |             |                        |             |
|-----------------|----------|---|-------------|------------------------|-------------|
|                 |          | кристалланишнинг бошланиши                  |             | кристалланишнинг охири |             |
|                 |          | асбобнинг кўрсатишлари                      | ҳарорат, °С | асбобнинг кўрсатишлари | ҳарорат, °С |
|                 |          |   |             |                        |             |

# УЧ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР

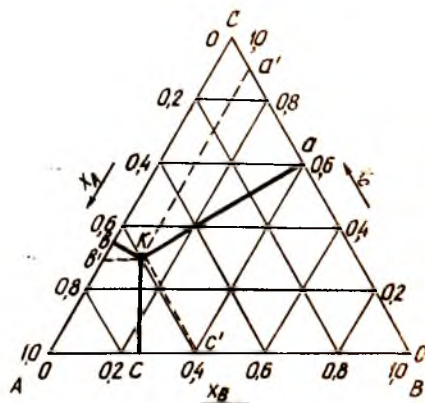
## Х боб. ЧЕКЛИ АРАЛАШУВЧИ СУЮҚЛИҚЛАР

### Х.1. ТАРКИБЛАРНИ ИФОДАЛАШ УСУЛЛАРИ

Икки компонентли системалардан уч компонентли система-ларга ўтаётганда вужудга келган ҳолатни ифодалаш учун янги усул киритиш зарурати пайдо бўлади. Уч компонентли системанинг тўлиқ ҳолат диаграммасини тузиш учун тўртта координат ўқлари талаб қилинади [ $p$ ,  $T$ ,  $X_1$  ва  $X_2$ , чунки  $X_3 = 1 - (X_1 + X_2)$ ]. Фақат босим ёки ҳароратнинг ўзгармаслиги билан чегараланган шароитлар уч компонентли системаларни реал уч ўчламли шакл сифатида ифодалашга имкон беради. Бундай системани текисликда ифодалаш учун босим ҳам, ҳарорат ҳам ўзгармаслиги шарт.

Система таркибини моляр қисмлардан ташқари масса ёки ҳажм қисмлар билан ифодалаш мумкин бўлган ўчламчи система-нинг таркибини Гиббс ёки Розе-бомларнинг учбурчак диаграм-маси билан ифодалаш қулай (Х.1- расм). Иккала ҳолда ҳам тенг тарафли учбурчакнинг учла-ри тоза  $A$ ,  $B$  ва  $C$  моддаларга мос келади. Учбурчакнинг томонла-ридаги нукталар  $A-B$ ,  $A-C$  ва  $B-C$  икки компонентли система-ларнинг таркибларини ифода-лайди. Учбурчакнинг ичидаги ҳар бир нукта ўчламчи система-нинг таркибини ифодалайди. Ко-ордината тўри томонларга параллел равишда тенг ораликлардан ўтказилади. Масалан,  $K$  нукта билан тавсифланувчи ўчламчи аралашманинг таркиби Гиббс ёки Розебом усуллари ёрдамида топилади.

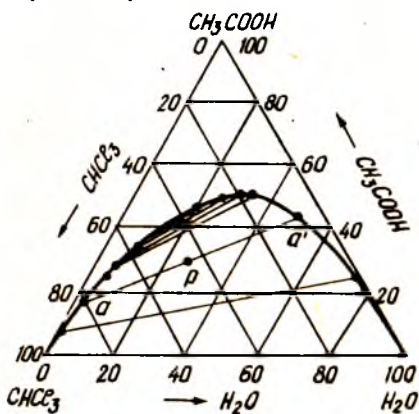
Гиббс усулида  $K$  нуктадан учбурчакнинг ҳар қайси  $K_a$ ,  $K_b$  ва  $K_c$  томонларига перпендикулярлар туширалади. Бу кесмаларнинг йиғиндиси тенг томонли учбурчакнинг баландлигига тенг. Учта компонентлардан ҳар бирининг системадаги таркибига  $K$  нуктани учбурчакнинг тегишли чўккисига яқинлик даражаси билан белгиланади. Бу мақсадда учбурчакнинг баландлигини бирга тенг деб қабул қилинади. Бунда  $A$  компонентнинг моляр қисми  $K_a$  перпендикулярнинг учбурчак баландлигига нисбатига тенг бўлади.



Х.1- расм. Гиббс — Розебомнинг учбур-чакли таркиб диаграммаси.

Худди шу усул билан қолган компонентларнинг қисмлари топилади; X.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. Кўрииб 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.

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.

Ҳар бир биргаликда мавжуд бўлган фазаларнинг миқдори учбурчак диаграммаларига тўғри келувчи пишанг коидасидан топилади. Учламчи системанинг умумий таркиби  $P$  нукта билан, мувозанатдаги суюқ фазаларнинг таркиблари эса  $a$  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) қўйилади. 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  $\text{H}_2\text{O}$  қўшилади, иккинчисида эса —  $\text{CHCl}_3$ . Каватланиш соҳасини чегаралайдиган эгрининг кўринишини аниқ билиш учун қуйидаги таркибдаги бинар аралашмаларни тайёрлаш мақсадга мувофиқ, % (моль)ларда:

|                          |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|--------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| $\text{CH}_3\text{COOH}$ | 20 | 40 | 50 | 60 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 |
| $\text{H}_2\text{O}$     | 80 | 60 | 50 | 40 | 30 | 25 | 20 | 15 | 10 |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$ | 20 | 40 | 60 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 |
| $\text{CHCl}_3$          | 80 | 60 | 40 | 30 | 25 | 20 | 15 | 10 | 5  |

Агар  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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 см<sup>3</sup> ҳажмли бинар эритмалар (копкоғи 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 топшириқка киритилади.

### Ҳисобот намунаси

1. Ҳарорат, . . . °С

2. Текшириляётган моддаларнинг хоссалари.

| Модда | Моляр масса, $M$ | Зичлик $\rho$ , $г/см^3$ | Моляр ҳажм,<br>$V=M/\rho$ , $см^3/моль$ |
|-------|------------------|--------------------------|---|
| А     |                  |                          |   |
| В     |                  |                          |   |
| С     |                  |                          |   |

3. Тажриба натижалари:

| Тартиб<br>№ | Компонент миқдори |      |        |      |        |      | Моляр<br>йигиндиси | Моляр қисмлар |   |   |  |
|-------------|-------------------|------|--------|------|--------|------|--------------------|---------------|---|---|--|
|             | А                 |      | В      |      | С      |      |                    | А             | В | С |  |
|             | $см^3$            | моль | $см^3$ | моль | $см^3$ | моль |                    |               |   |   |  |
|             |                   |      |        |      |        |      |                    |               |   |   |  |

## XI боб. ТАҚСИМЛАНИШ ҚОНУНИ

### XI.1. ТАҚСИМЛАНИШ КОЭФФИЦИЕНТИ

$CHCl_3 - H_2O - CH_3COOH$  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 ўрганиляётган 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

$$\mu_i^{0I} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{II} + RT \ln a_i^{II}$$

$$\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I} = RT \ln (a_i^I / a_i^{II})$$

ва

$$\ln \frac{a_i^I}{a_i^{II}} = (\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I}) / RT.$$

Берилган ҳароратда модданинг стандарт кимёвий потенциали

$$\mu_i^0 = \text{const} \text{ ва } \mu_i^{0I} \neq \mu_i^{0II} \text{ бўлгани учун}$$

$$\ln (a_i^I / a_i^{II}) = \Delta \mu_i^0 / RT = \text{const}$$

ва

$$a_i^I / a_i^{II} = \exp(\mu_i^0 / RT) = k \quad (\text{XI.1})$$

бу ерда  $k$  — тақсимланиш коэффициенти.

Суюлтирилган эритмалардаги тақсимланиш коэффициентини ҳисоблашда активликларнинг нисбати ўрнига эриган модданинг инкала 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 коэффициенти эрувчанликлар орқали, яъни ушбу ҳароратдаги тўйинган эритмаларнинг концентрациялари орқали ифодаланиши мумкин:

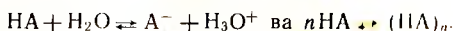
$$s_i^I / s_i^{II} = k$$

Кўрсатилган оддий муносабатлар фақатгина эритилаётган модда ҳар бир мувозанатдаги фазаларда бир хил молекуляр ҳолатда бўлгандагина тўғридир.

Эритилган молекулалар ҳолатининг ўзгариши системанинг бирор бир фазасида қузатилган 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 коэффициенти текширилаётган модда концентрацияси билан боғловчи тенгламаларни оддий фикрлашлар ёрдамида келтириб чиқарилади.

## XI.2. ТЕКШИРИЛАЁТГАН МОДДАНИНГ ФАЗАЛАРДАГИ ХОЛАТИ 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  $\alpha$  ва  $\beta$ , концентрация константалари  $K_{\text{дис}}$  ва  $K_{\text{ас}}$ . I ва II фазалар учун концентрация константаларини

$$K_{\text{дис}} = (\alpha c^I)^2 / (1 - \alpha) c^I \quad (XI.3)$$

$$K_{\text{ас}} = \beta c^{II} / n [c^{II} (1 - \beta)]^n \quad (XI.4)$$

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  $\alpha$  ва  $\beta$  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 тенглаштириб

$$\frac{\sqrt{c^{\text{II}}}}{c^{\text{I}}} = \frac{1}{\sqrt{K_{\text{дис}} k}} \left( 1 - k \frac{c^{\text{II}}}{c^{\text{I}}} \right) \quad (\text{XI.10})$$

ни оламиз, бундан  $\sqrt{c^{\text{II}}}/c^{\text{I}}$  ва  $c^{\text{II}}/c^{\text{I}}$  лар орасида чизикли боғланиш келиб чиқади. Ордината ўқида кесилган кесма  $(K_{\text{дис}} k)^{-1/2}$  га, киялик бурчагининг тангенсини эса  $(k/K_{\text{дис}})^{1/2}$  га тенг.

II. II фазада ассоциланишнинг кузатилмагани ва сув эритмасида амалда тўлиқ диссоциланишнинг (кучли электролит,  $\alpha \rightarrow 1$ ) мавжудлиги. Таксимланиш конунини келтириб чиқарётганда эритилган бинар электролитнинг сув фазасидаги кимёвий потенциали ушбу ҳолда куйидаги кўринишда берилиши керак:

$$\mu_i^{\text{I}} = \mu_{\pm}^{\text{0I}} + RT \ln a_{\pm}^{\text{I}} + \mu_{\pm}^{\text{0II}} + RT \ln a_{\pm}^{\text{II}} = \sum \mu_i^{\text{0I}} + RT \ln (a_{\pm}^{\text{I}})^2.$$

Бунда  $i$  — компонентнинг I ва II фазалардаги кимёвий потенциалларининг тенглигидан

$$\frac{(a_{\pm}^{\text{I}})^2}{a_{\pm}^{\text{II}}} = \frac{(c_{\pm}^{\text{I}} y_{\pm}^{\text{I}})^2}{c_{\pm}^{\text{II}} y_{\pm}^{\text{II}}} = \exp(\Delta\mu^{\text{0}}/RT) = k^*$$

эканлиги келиб чиқади.

Органик эритувчида диссоциланмаган молекулаларнинг активлик коэффициентини  $y_{\pm}^{\text{II}} = 1$ , 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 конунини

$$(c^{\text{I}})^2/c^{\text{II}} = k^* \quad (\text{XI.12})$$

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  $c^{\text{II}}=0$  га экстраполяция килиб,  $(k^*)^{-1/2}$  константа-

сини аниқлаш мумкин, бу ерда  $y_{\pm}^1 = 1$ .  $(k')^{-1/2}$  ва  $\sqrt{c^{II}/c^I}$  ларни билган ҳолда, ҳар қандай  $c^I$  концентрация учун  $y_{\pm}^1$  ни ҳисоблайдилар.

III. Сув қаватида диссоциланишнинг кузатилмаслиги ва органик фазада молекулаларнинг ассоциланиши димерланиши ( $n=2$  бўлганда):

$$k = c^I/c^{II}(1-\beta). \quad (XI.14)$$

Ассоциаланмаган молекулаларнинг концентрацияси

$$c_{\text{НА}}^{II} = c^{II}(1-\beta) = c^I/k \quad (XI.15)$$

га тенг.

(XI.4) тенгламадан  $\beta c^{II}/2 = c_{(\text{НА})_2}^{II} = K_{ac}(c_{\text{НА}}^{II})^2$  эканлиги келиб чиқади.

Тажрибада аниқланувчи органик фазاداги модданинг умумий концентрацияси ассоциаланмаган ва димерланган молекулалар концентрацияларининг йиғиндисига тенгдир:

$$c^{II} = c_{\text{НА}}^I + 2c_{(\text{НА})_2}^{II} = c_{\text{НА}}^{II} + 2K_{ac}(c_{\text{НА}}^{II})^2.$$

Агар энди аналитик равишда аниқланувчи  $c^{II}$  ва  $c^I$  концентрацияларнинг нисбатини олсак ва (XI.15) тенгламадан фойдалансак,  $c^{II}/c^I$  нисбатининг  $c^I$  га қизиқли боғлиқлигини оламиз:

$$\frac{c^{II}}{c^I} = \frac{1}{k} + \frac{2K_{ac}}{k^2} c^I. \quad (XI.16)$$

Ордината ўқида кесиладиган кесма тақсимланиш коэффициентига тесқари катталиқ: тўғри қизикнинг қиялиги ассоциланиш константасини топишга имкон беради.

IV. Бир вақтнинг ўзида молекулаларнинг органик қаватда димерланиши ва сув қаватида қисман диссоциланиши. Бу ҳолда (XI.16) тенгламага қуйидаги:

$$\frac{c^{II}}{c^I(1-\alpha)} = \frac{1}{k} + \frac{2K_{ac}}{k^2} c^I(1-\alpha) \quad (XI.17)$$

қўринишида ёзилади.

Эриган модданинг диссоциланиш даражаси  $K_{\text{дис}}$  дан ҳисоблаб топилиши ёки алоҳида тажрибада аниқланиши керак.

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 эритган модда-ни шу модда эритилган эритувчи билан аралашмайдиган ва шу билан бирга ажратиб олинишни керак бўлган моддани шу эритувчига nisbatan 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, буида 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 олинишни таъминлашнинг фойдали эканлигини осон кўрсатиш мумкин. Ҳақиқатдан, агар  $V$  дм<sup>3</sup> эритмада (I фаза)  $v$  дм<sup>3</sup> дан экстрагентнинг (ажратиш учун ишлатилувчи эритувчи)  $n$  улуши орқали ажратилиши керак бўлган (II фаза)  $g_0$  г модда бўлса ва таксимланиш коэффициентини  $k$  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

$$g_n = g_0 \left( \frac{kV}{v + kV} \right)^n \quad (XI.19)$$

( $g$ ) қолади ва ҳаммаси бўлиб  $g = g_0 - g_n$  г ажратилган бўлади:

$$g = g_0 \left[ 1 - \left( \frac{kV}{v + kV} \right)^n \right] \quad (XI.20)$$



Худди шу ҳажмдаги ( $nv$ ) эритувчи билан бир марта экстракциялагандан кейин ажратилмай қолган қисм ( $z$ ):

$$g_{nv} = g_0 kV / (nv + kV). \quad (\text{XI.21})$$

(XI.19) ва (XI.21) ларнинг анализидан  $g_{nv} > g_n$  эканлиги келиб чиқади (XI.5 бўлимдаги 4-топшириққа қараи).

#### 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 суюқтириб, яна бир неча (2—3) ишчи эритмалар тайёрланади ва улар қопқоқли 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 қопқоқли бўлув воронкаларида олиб борса ҳам бўлади). Ҳар бир қаватдан бир нечтадан намуна олинади. Титрлаш учун намуналарни олишда бўлиш воронкалари ўрнига пипеткалардан фойдаланиш мумкин. 5 см<sup>3</sup> ҳажмли пипетка ёрдамида, СН<sub>3</sub>СООН ва НСІ лар билан ишлаганда эса, 2 см<sup>3</sup> 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 қаршилиқ қилади.

Ажратиб олинган намуна титрлаш учун қолбага қуйилади, унга 2—3 томчи индикатор ва ~20 см<sup>3</sup> дистилланган сув қўшилади ва NaOH эритмаси билан титрланади. Худди шундай йўл билан органик қаватдан ҳам 5 см<sup>3</sup> дан намуналар олинади ва қопқоқли қолбаларга солинади, уларга индикатор ва ~20 см<sup>3</sup> 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.

Ҳар бир қаватдаги текширилаётган модданинг концентрацияси қуйидаги

$$c_t = \frac{v_2 - v_1}{v} c \quad (\text{XI.22})$$

тенглама билан аниқланади, бу ерда  $v_1$  ва  $v_2$  титрлашдан олдинги ва кейинги бюреткада олинган ўлчов (ҳажм)лар, см<sup>3</sup>;  $v$  титрлаш учун олинган эритманинг ҳажми, см<sup>3</sup>;  $c$  — ишқорнинг концентрацияси,  $M$ .

Органик эритувчиларни тутган ҳамма эритмалар алоҳида қолбага қуйилади. Иш тугагандан сўнг органик эритувчи сув қаватидан ажратилади, 2—3 марта сув билан ювилади ва қолдиқлар сакланувчи 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

Ўрганилаётган 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 қаватларни одатдагича таҳлил (анализ) қилиб, натижаларни жадвалга йиққандан сўнг, улар (XI.11) — (XI.13) тенгламаларга асосан ишланади ва экстраполяцияланади.

### Экстракциялаш жараёнини текшириш

Моддани экстракциялаш танланган эритувчининг бир неча улушлари билан олиб борилади. Охириги марта экстракциялагандан сўнг, эритмада қолган модданинг миқдори титрлаш орқали аниқланади ва (XI.20) тенглама ёрдамида таксимланиш коэффициенти ёки эриган модданинг бошланғич миқдори 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 коэффициенти 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  $1 \text{ см}^3$  гача (бошланғич эритманинг концентрациясига боғлиқ равишда) ўзгаради. Титрлаш учун одатда  $5 - 10 \text{ см}^3$  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 коэффициентини фазаларнинг таркиби бўйича аниқланг.
2. Таксимланиш коэффициентини 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 коэффициенти 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 <sup>3</sup> | 1- эритма | 2- эритма | 3- эритма | 4- эритма |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Титрлашга сарф бўлган ишқор ҳажми, см <sup>3</sup> | 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 <sup>I</sup> , моль/л     | 0,1013 | 0,3660 | 0,5299 |
| Бензолда c <sup>II</sup> , 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<sup>I</sup>=2,420 ва c<sup>II</sup>=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<sub>3</sub>COOH нинг H<sub>2</sub>O (c<sup>I</sup>) ва CHCl<sub>3</sub> (c<sup>II</sup>) лардаги мувозанат концентрациялари ва CH<sub>3</sub>COOH нинг сувдаги активлик коэффициентлари  $\gamma$  қуйида келтирилган.

|   |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|
| c <sup>I</sup> , моль/л                                 | 0,405  | 1,118  | 2,056  |
| c <sup>II</sup> , моль/л                                | 0,0231 | 0,1351 | 0,3493 |
| $\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (H <sub>2</sub> O да) | 0,962  | 0,885  | 0,805  |

Ж а в о б:  $k_{gp} = 2,8$ ; CHCl<sub>3</sub> да — димерлар.

4. Бромнинг сув ва CS<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> нинг қандай ҳажми талаб қилинади: 5 · 10<sup>3</sup> см<sup>3</sup> концентрацияли сув эритмасидаги бромнинг ҳаммасидан бир марта экстракциялаб

а) 90,0 %; б) 99,0 %; в) 99,9 % бром ажратиш учун? г) CS<sub>2</sub> нинг 100 см<sup>3</sup> улушлари билан бромни экстракциялаганда, худди в) ҳолдаги натижага эришиш учун қанча CS<sub>2</sub> талаб қилинади?

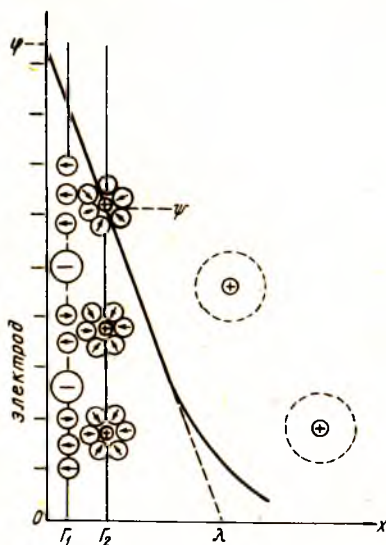
Ж а в о б: а) 562 см<sup>3</sup>; б) 6190 см<sup>3</sup>; в) 62400 см<sup>3</sup>; г)  $v_{\text{л}} \approx 700$  см<sup>3</sup>.

# ЗАРЯДЛАНГАН ЗАРРАЧАЛАР ТУТГАН СИСТЕМАЛАРДАГИ МУВОЗАНАТ

## XII боб. ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ ҚУЧЛАР

### XII.1. ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛИНИНГ ПАЙДО БЎЛИШИ

Зарядланган заррачалар тутган эритмага туширилган металл-ни электрод деб атаймиз. Бундай системада металлдан эритмага катионлар ўтиши мумкин. Олиб ўтилади заррачаларнинг сольватланиши (гидратланиши) ионларнинг ўтишига кўмаклашадди. 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 белгили 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;  $\psi$  ва  $\psi_0$  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 қисмини 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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  ва  $\text{Cs}^+$  ионларининг адсорбиланиши,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ва  $\text{F}^-$  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 ҳалақит беради.



Адсорбиланган ионларнинг марказларидан  $\Gamma_1$  масофада ўтказилган текислик Гельмгольцнинг ички текислиги деб аталади. Бу текисликдан кейин гидратланган катионларнинг марказларидан  $\Gamma_2$  масофада ўтказилган Гельмгольцнинг ташқи текислиги келади. Гидратланган ионларнинг радиусига яқин ораликдаги  $O - \Gamma_2$  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 фарк қилади, шунинг учун ҳам зич қаватдаги сувни қайта тикланган дейилади. Эритманинг зич қаватдаги диэлектрик сингдирувчанлиги  $\epsilon$  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 таксимланади, уларнинг концентрацияси эса эритма ҳажмидаги концентрацияга яқинлашади. Шунга мос равишда  $\epsilon$  ҳам  $\epsilon_{H_2O}$  га яқинлашади.

Диффузион қават эритманинг ичига томон анча чўзилган, лекин унинг  $\lambda$  масофадаги  $\Gamma_2$  текислигидан самарали қисми ажратиш мумкин.  $\lambda$  нинг узунлиги кучли электролит эритмасидаги ион атмосфераси радиусининг аналогидир (198-бетга қarang). Худди шу радиус каби  $\lambda$  ҳам концентрация бўйича олинган квадрат илдишга тескари пропорционалдир. Агар самарали диффузион қаватдаги ҳамма зарядлар  $\lambda$  масофадаги юпка қаватга йиғилса, унда улар электрод сиртидаги зарядларни нейтраллайди.

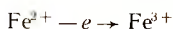
Махсус адсорбция мавжуд бўлмаганда иккиламчи қаватни юпка конденсаторга ўхшатиш мумкин. Бунда  $M$  металлнинг зарядланган сирти конденсаторнинг битта қавати бўлиб хизмат қилса,  $\lambda$  масофадаги самарали чегара сирт иккинчи қават бўлади. Металл билан эритма орасида потенциаллар сакраши пайдо бўлади. 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/м<sup>2</sup> га тенг.

Электрод потенциали ҳосил бўлишининг келтирилган механизми умумий эмас. Айрим металллар (олтин, платина) шунчалик маҳкам кристалл панжарага эгаки, улардан катионлар ажралиб чика 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 адсорбиланган 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,  $\text{Fe}^{3+}$  катиони платинадан битта электрон тортиб олиши ва  $\text{Fe}^{2+}$  гача қайтарилиши мумкин. Бунда платина мусбат зарядланади, эритмада эса ортикча анион ҳисобига манфий заряд пайдо бўлади (масалан,  $\text{FeCl}_3$  дан  $\text{Cl}$ ), 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.

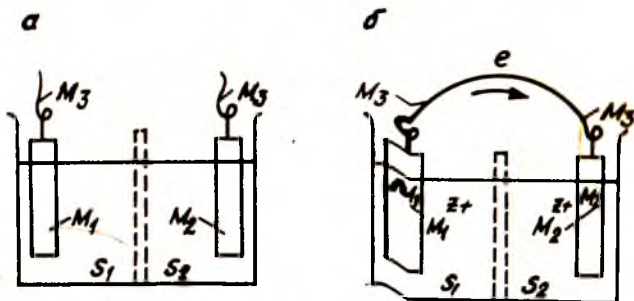
## ХИ.2. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

### $\Delta H$ ва $\Delta G$ 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  $\text{KCl}$  ва  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  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 заҳоти бундай тормозланган ҳолат йўқолади. Ташқи занжирда (яъни металл ўтказгичда) электронларнинг ҳаракати ва ички занжирда (электролит эритмасида) ионларнинг ҳаракати кузатилади ва

бундай ҳаракатлар билан бир вақтнинг ўзида электродларнинг бирида оксидланиш, иккинчисида кайтарилиш реакциялари боради. Бу реакциялар термодинамик нуқтаи назардан кайтмас бўлади ва мувозанат ҳолат вужудга келиши билан тўхтайд



ХII. 2- расм. Ажратилган (а) ва уланган (б) гальваник элементлар:

$M_1$  в  $M_2$  — металл электродлар;  $S_1$  ва  $S_2$  —  $M_1^{z+}$  ва  $M_2^{z+}$  ионлар бўлган эритмалар. Электродларга уланган ташқи металл ўтказгичлар билан гальваник элемент тўғри ажратилган (а) дейилади. Ташқи металлдан қилинган бўлса, металлдан иборат бўлса, гальваник элемент нотўғри ажратилган дейилади. Ҳар хил тарафдаги электрода (б) оксидланиш реакцияси ўтқири ажратилган дейилади. Ҳар хил электрода кайтарилиш  $M_2^{z+} \rightarrow M_2$  реакцияси боради. Ташқи занжирда  $M_1 \rightarrow M_1^{z+}$  ва ўнг тарафдаги ички занжирда катионлар  $M_1$  дан  $M_2$  га қараб ҳаракат қилади. Пунктир вертикал чизиқлар билан мембрана ёки электролитнинг кўприк курсатилган.

Электродни улаб турган ўтказгичнинг қаршилиги канчалик 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 бўлиб десак бўлади. Бундай реакциялар квазикайтар (кайтарга ўхшаш, яъни) реакциялардир (II боб).

Термодинамик жihatдан қайтар бўлган яараёнларда 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 кайтарилиши ва оксидланиши содир бўлса, унда Фарадей қонуни бўйича  $zF$  Кулон заряд ( $F = 96493$  Кл Фарадей сони бўлиб, 1 г-экв микдордаги моддани электрода ажратиб чиқариш учун талаб қилинган электр зарядини билдиради) ташиб ўтилади.

Изобарик-изотермик қайтар жараёнда электр иши Гиббс энергиясининг камайиши ҳисобиға бажарилади (II боб); шунинг учун

$$\Delta G = -zFE.$$

(XII.1)

Гиббс — Гельмгольд тенгламасидаги (II боб)  $\Delta G$  ўрнига унинг (XII.1) тенгламадаги кийматини ва  $-\Delta S = d\Delta G/dT$  ёки

$$\Delta S = zF(dE/dT) \quad (\text{XII.2})$$

эканлигини ҳисобга олиб,

$$-zFE = \Delta H - TzF(dE/dT)$$

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 коэффициенти дейилади. Гальваник элементнинг табиатига қараб  $dE/dT$  мусбат ёки манфий кийматлар қабул қилиши мумкин.

(XII.3) тенглама гальваник элементда бораётган реакциянинг иссиқлик эффектини ЭЮК ва унинг ҳарорат коэффициентини 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-ўзида 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 ўзиде ички занжирда ионларнинг ташилиши кузатилади (XII.2- расмга қараи), 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  $\Delta G^0 = -RT \ln K_0$  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

$$\ln K_0 = zFE^0/RT \text{ ёки } \lg K_0 = zFE^0/2,3RT \quad (\text{XII.4})$$

келиб чиқади.

Мисол тарикасида Якоби — Даниэль элементини кўриб чиқамиз. Бу элемент уланганда қайтмас реакциялар кетади:  $Zn -$

$-2e \rightarrow Zn^{2+}$  (оксидланиш) ва  $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$  (кайтарилиш) ва қуйидаги 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 қийматни қабул қилиши жараённинг кимёвий қайтмас эканлигини кўрсатади: жараён мис тўлиқ қайтарилгунча давом этади. Бу яна шуни билдирадики, мис тузи эритмасига етарли даражада рух металлани 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 оламыз.

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 фақат унинг зарядига боғлиқ бўлган қийматни қабул қилади. Бу чегара ёнидаги потенциални *ташқи* ёки пси ( $\psi$ ) — потенциал дейилади.

Каттиқ ёки суюқ сиртнинг бевосита яқинида модданинг табиатига боғлиқ *сиртқи* ёки хи ( $\chi$ ) — потенциал мавжуд бўлади. Зарядни фазанинг ичига ташиб ўтиш потенциаллини *ички* ёки фи ( $\phi$ ) — потенциал дейилади. Бу охириги катталиқ 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 туташтирилгандаги иккита сиртқи потенциалларнинг фарқи контакт (туташтириш) потенциалли 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 потенциаллини аниқлаб бўлмайди.

(XII.5) тенглама бир хил фазалар туташтирилганда  $\phi_2 - \phi_1 = \psi_2 - \psi_1$  эканлигини кўрсатади, чунки туташтириш (контакт) потенциалли нолга тенгдир. Ички ва ташқи потенциалларнинг фарқлари (сакрашлари) мос равишда Гальвани- ва Вольта-потенциаллар номини олган.

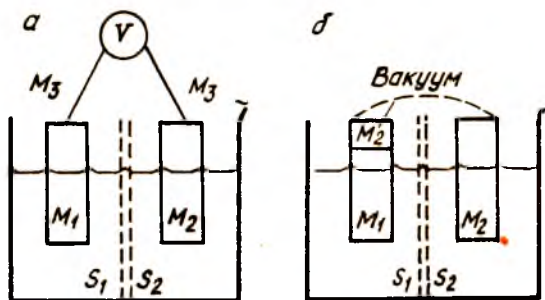


Демак, бир фазанинг икки нуктасида ўлчанган ташқи потенциалларнинг фарқи ички потенциалларнинг фарқига тенг. Бу, масалан, ток ўтаётган металл сим соҳасида потенциалнинг пасайишига тегишлидир. Ажратилган элементнинг потенциаллар фарқини ўлчаш мумкин, чунки вольтметрнинг чикишлари бир жинсли ўтказгичнинг икки нуктасига уланади.

Гальвани-потенциалларни  $\varphi^i$  кўринишида ёзамиз (пастки индекс сакрашнинг фазадан ташқарига йўналганлигини, юқоридаги индекс эса сакрашнинг фаза томон йўналишини кўрсатади). Демак,  $M_{\varphi^i}$  металл ва эритма (электрод потенциали) орасидаги потенциалнинг сакрашидир;  $S_{\varphi^i}$  — эритувчилар бир хил бўлганда *диффузион потенциал* ёки эритувчилар ўзаро чекли эриганда *суюқлик потенциали* дейилади.

### Электр занжири

XII.3- расмда тасвирланган занжирларни кўриб чиқамиз. Жуда ҳам 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 чикиши бир хил металлдан килинган бўлса, занжир тўғри ажратилган дейилади.



XII. 3- расм. Гальваник занжирдаги потенциаллар фарқи:

*a* — юқори омлик вольтметрда ўлчанг; *б* — бир фазадати потенциаллар фарқи ўлчаниши керак бўлган  $M_1$  ва  $M_2$  нукталар (Гальваник ва Вольтга потенциаллар ўзаро тенг)

Кирхгоф конунига биноан берк занжирда потенциалнинг ҳамма сакрашларининг йиғиндиси нолга тенг. Занжирни соат миллари йўналишига тесқари йўналишида айланади деб, шу йиғиндини ёзамиз (XII.3, *a*- расм).

$$\begin{aligned}
 & v_{(1)} \varphi^{M_3} + M_{3(2)} \varphi^{M_1} + M_{1(3)} \varphi^{S_1} + S_{1(4)} \varphi^{S_2} + \\
 & + S_{2(5)} \varphi^{M_2} + M_{2(6)} \varphi^{M_2} + M_{3(7)} \varphi^V + E = 0.
 \end{aligned}
 \tag{XII.6}$$

Бу ерда  $E$  — вольтметрда ўлчанган потенциаллар фарқи. 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 (суюқлик) 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

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{кон}} + \varphi_{\text{дифф}} \quad (\text{XII.7})$$

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 меморананинг 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 концентрацияларига ва ион таркибига боғлиқ бўлади ва одатда бир неча ўнг мВ лардан ортмайди.

Алоҳида электродларнинг потенциалларини топиш учун (давонини қаранг) диффузион потенциални камайтиришга ҳаракат қилинади. Бунинг учун электролитик кўриқни 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

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{кон}} \quad (\text{XII.8})$$

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.

#### XII.4. ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВА АЛОҲИДА ЭЛЕКТРОДНИНГ ПОТЕНЦИАЛИ

Заряд фазадан фазага заррача орқали (ион билан) ташиб ўтилади. Модда ва заряднинг бир пайтда ташиб ўтилишини ҳисобга олиш мақсадида электрокимёвий потенциал киритилган.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\varphi_i \quad (\text{XII.9})$$

бу ерда  $\varphi_i$  — зарядланган заррача бўлган фазанинг ички потенциали; зарядсиз заррача  $\mu_i = \bar{\mu}_i$  эканлигини таъкидлаш лозим.  $M^{z+} + ze \rightleftharpoons M$  мувозанатни кўриб чиқамиз. Кимёвий ва электрокимёвий Гиббс энергиясининг  $M^{z+}$  ни қайтариш реакциясидаги ўзгаришлари

$$\Delta G \rightleftharpoons \mu_M - \mu_{M^{z+}} - z\mu_e \quad (\text{XII.10})$$

$$\Delta \bar{G} \rightleftharpoons \mu_M - \bar{\mu}_{M^{z+}} - z\bar{\mu}_e$$

га тенг ( $\bar{\mu}_e$  — электроннинг электрокимёвий потенциали).

Мувозанат ҳолатида  $\Delta \bar{G} = 0$ , шунинг учун:

$$\mu_M = \bar{\mu}_{M^{z+}} + z\bar{\mu}_e \quad (\text{XII.11})$$

(XII.9) тенгламага биноан  $z\bar{\mu}_e = z\mu_e - zF\varphi_M$ , чунки  $z_e = -1$  ва  $\mu_{M^{z+}} = \bar{\mu}_{M^{z+}} + zF\varphi_s$  (XII.11) тенгламага  $z\mu_e$  ва  $\mu_{M^{z+}}$  ифодаларни қўйгандан сўнг  $\mu_M = z\mu_e - zF\varphi_M + \bar{\mu}_{M^{z+}} + zF\varphi_s = z\mu_e + \bar{\mu}_{M^{z+}} + zF(\varphi_s - \varphi_M)$  ни келтириб чиқарамиз, бундан

$$\varphi_M - \varphi_s = {}_S\varphi^M = \varphi_{эл} = (z\mu_e + \bar{\mu}_{M^{z+}} - \mu_M) / zF \quad (\text{XII.12})$$

бўлади, бу ерда (XII.10) тенгламага биноан  $\varphi_{эл} = -\Delta G / zF$ .

(XII.12) тенгламага кимёвий потенциаллар ифодасининг яққол кўринишини (II боб) киритсак

$$\varphi_{эл} = (z\mu_e + \mu_{M^{z+}}^0 + RT \ln a_{M^{z+}} + {}_1\mu_M^0 - RT \ln a_M) / zF$$

ни ёки активликка боғлиқ бўлмаган аъзоларни  $\varphi_{эл}^0$  орқали белгилаб

$$\varphi_{эл} = \varphi_{эл}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (\text{XII.13})$$

ни олаемиз.

Модданинг оксидланган формасини  $M^{z+}$  — электронлар акцептори ( $A^{z+}$ ), қайтарилганини эса  $M$  — донор ( $D$ ) деб белгилаймиз. Шунинг учун тенгламани умумий кўринишда қуйидагича ёзамиз:

$$\varphi_{эл} = \varphi(A^{z+}, D) = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z+}}}{a_D} \quad (\text{XII.14})$$

Агар потенциал ифодасига кирувчи ҳамма активликлар бирга тенг бўлса, унда  $\varphi(A^{z+}, D) = \varphi^0$  бўлади, бу ерда  $\varphi^0$  — стандарт потенциал,  $-\Delta G^0 = zF\varphi^0$  эса зарядланган зарричани қайтаришдаги Гиббс энергиясининг стандарт ўзгариши.

Алоҳида электрод потенциали ифодасига (XII.14), гальваник элементнинг ЭЮК ифодасига киритилгани каби, ўлчиб бўлмайдиган Гальвани-потенциаллар қиради.

### XII.5. НЕРНСТ ТЕНГЛАМАСИ

Термодинамик электрохимёвий цикл ёрдамида (термодинамик химёвий 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 катнашаётган 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» бўлиmidан 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:

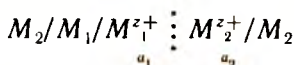


схема орқали ифодалаш қабул қилинган.

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). Схемада яримэлементлар электролитик кўприк билан чегаралаб кўйилган. Яримэлементлар мураккаброк тузилишга ҳам эга бўлиши мумкин (пастроқка каранг). 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.

## ХII.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:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{конт}} \quad (\text{ХII.8})$$

$$E = E(A^{z+}, D) - E^0(H^+, H_2), \quad (\text{ХII.16})$$

бу ерда  $E(A^{z+}, D)$  ва  $E^0(H^+, H_2)$  — (ХII.15) тенгламага биноан Нернст бўйича электродларнинг потенциаллари.

Энди (ХII.8) тенгламадаги  $\varphi_1$  ўрнига с. в. э. нинг Гальвани-потенциалини киритамиз:

$$E = \varphi_2 - \varphi^0(H^+, H_2) + \varphi_{\text{конт}} \quad (\text{ХII.17})$$

Шарт бўйича с. в. э. нинг потенциали нолга тенг, шу туфайли (ХII.16) ва (ХII.17) тенгламалар  $E = E(A^{z+}, D)$  ва  $E = \varphi_2 + \varphi_{\text{конт}}$  кўринишини олади; (ХII.15) ва (ХII.14) тенгламаларга асосан:

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D); \quad E = \varphi_2^0 + \varphi_{\text{конт}} + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D).$$

Ўлчанаётган э. ю. к. Нернст. потенциаллари ёки Гальвани —



потенциаллари орқали ифодаланган усулларига боғлиқ бўлмаганлиги учун

$$E(A^{+1}, D) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{+1}}/a_D) = \varphi_2^0 + \varphi_{\text{конт}} + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{+1}}/a_D)$$

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 — қайтариллиш 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 белгиловчи ионларнинг ҳар қандай активлигидаги яримэлементларнинг потенциалларини ҳисоблаб топиш мумкин. Ушбу яримэлементда қайтариллиш бўляётган тақдирда потенциалнинг ишораси с. в. э. га нисбатан мусбат, оксидланишда эса манфий бўлади.

Стандарт потенциалларни ортиб бориши тартибида жойлаштириб (*VI иловага* қаранг), кучланишлар каторини келтириб чиқарамиз, унда с. в. э. электродларнинг мусбат ва манфий потенциаллари орасида жойлашади. Мусбат киймати каттарок потенциалдан манфий киймати каттарок потенциал айрилганда потенциалларнинг ишорасидан қатъи назар, ҳар доим мусбат ЭЮК келиб чиқади.

## XII.8. ЭЛЕКТРОДЛАРНИНГ СИНФЛАРГА АЖРАТИЛИШИ

Электродларни синфларга ажратишнинг асоси сифатида термодинамикани, яъни фазалар сони ва қайтариллиқнинг 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 камаяди. Симобда эритилган металлнинг миқдори 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 коэффицентлари  $\gamma_{\pm}$  куйидаги тенгламаларга кўйилади:

| Электролит ва-<br>лентлигининг<br>хили | 1—2              | 2—2               | 2—1  | 1—2                             | 3—1   | 3—2  |
|--|------------------|-------------------|--|---------------------------------|---|--|
| Мисол                                  | KCl              | ZnSO <sub>4</sub> | CaCl <sub>2</sub>                              | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | LaCl <sub>3</sub>                               | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  |
| Активлик $\alpha_{\pm}$                | $\gamma_{\pm} m$ |                   | $4^{1/3} \gamma_{\pm} m - 1,59 \gamma_{\pm} m$ |                                 | $27^{1/4} \gamma_{\pm} m - 2,28 \gamma_{\pm} m$ | $108^{1/5} \gamma_{\pm} m - 2,55 \gamma_{\pm} m$ |

$Pb(NO_3)_2$  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 утинган электр микдорига (яъни оксидланиш — кайтарилни реакциясида катнашкелган модда микдорига) бөлгик эмес.

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  $\text{Pb}^{2+}$  ионларининг кайтарилишига тегишли бўлса ҳам, кўрғошнинг потенциаллари бир хил бўлади.

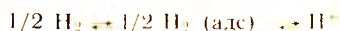
(а) ҳолдаги электр иши (б) ҳолдагидан икки марта катталиги ўз-ўзидан маълум.

### Уч фазали биринчи тур (газли) электродлар

Водородли ва кислородли электродларнинг хоссалари сув эритмаларидаги электрохимевий жараёнларни ўрганишда аҳамиятга эга бўлгани учун, газли электродлар алоҳида гуруҳга ажратилади.

Газли электрод газ окимида турадиган ва таркибида газ билан электрон алмашинувчи ионларни тутган эритмага туширилган платиналанган (*Г илова*) платина сим ёки пластинкадан иборат бўлади. Электрод потенциали учун ёзилган (ХИ.15) ифодага газнинг ўлчовсиз босими  $p$  кирди, у газ окими (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). Кўриб 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 адсорбланади.

Водород электроди  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2(\text{Pt})$ . Платиналанган платинани водород билан тўйинтирилганда



мувозанат ўрнатилади.

298 К да электроднинг потенциали

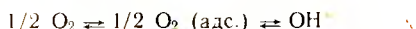
$$E(\text{H}^+, \text{H}_2) = E^0 + 0,0591 \lg(a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}_2}^{1/2})$$

га тенг бўлади.  $a_{\text{H}^+}$  белгиси билан, одатда, гидроксоний  $\text{H}_3\text{O}^+$  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 камаяди. Одатдагидек  $a_{H^+} = 1$  бўлса, унда

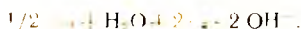
$$E(H^+, H_2) = 0,0591 \lg a_{H^+} = -0,0591 \text{ pH}. \quad (\text{XII.18})$$

Қислород электроди Pt,  $O_2$ ,  $OH^-$ . Платиналанган платинани кислород билан тўйинтирилганда



мувозанат ўрнатилади.

Қислород 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

$$E(O_2, OH^-) = E^0 - 0,0591 \lg a_{OH^-} = E^0 + 0,0591 pOH \quad (E^0 = 0,401 \text{ В})$$

кўринишда ёзиш мумкин.

$pH + pOH = 14$  бўлгани сабабли  $E(O_2, OH^-) = 0,401 + 0,0591 (14 - pH)$  ёки

$$E(O_2, OH^-) = 1,228 - 0,0591 pH \quad (\text{XII.19})$$

бўлади.

Хлор электроди Pt,  $Cl_2/Cl$  нисбатан мураккаброқдир, чунки платинада адсорбиланган хлор сув билан қуйидаги



реакцияга киришади.

Яримэлементдаги мувозанат эритмадаги хлор ионларининг активлигини белгиловчи ушбу реакция мувозанатга боғлиқ бўлади. Газли электродлар ёқилги элементларида қўлланилади (157-бет).

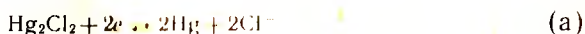
### Иккинчи тур электродлар

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. Қаломель электродида платина (ва симобда

эримайдиган хар кандай металл) электронларни ташиб ўтувчи вазифасини бажаради.

Иккинчи тур электродларининг хоссаларини каломель электроди мисолда кўриб чиқамиз. Бу электродда



электрохимёвий мувозанат қарор топади.

Каломель ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) оксидланган, Hg ва  $\text{Cl}^-$  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  $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-, \text{Hg}) \equiv E(\text{к\text{л}м})$  деб ёзамиз. Стандарт потенциал  $E^0$  (к\text{л}м) нинг маъносига тўхтаймиз. Бунинг учун



мувозанатларни ёзамиз.

Буларнинг бири кимёвий, иккинчиси эса электрохимёвий реакциядир. (б) ва (в) мувозанатларнинг йигиндиси (а) мувозанатни беради. КСI нинг эриши натижасида ҳосил бўладиган  $\text{Cl}^-$  ионларининг таъсирида (б) мувозанат чапга кучли силжийди,  $\text{Hg}_2^{2+}$  ионларининг концентрацияси жуда камаяди,  $\text{Cl}^-$  ионларининг концентрациясини эса эритилган КСI концентрациясига, шунга мос равишда, унинг активлигини эритилган тузнинг ўртача ион активлигига тенг  $a_{\pm}$  деб олса бўлади.

(в) тенгламага биноан симоб электроди нотециали

$$E(\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{Hg}_2^{2+}} / a_{\text{Hg}}^2) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (\text{XII.21})$$

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  $\text{Cl}^-$  ионларининг концентрацияси КСI нинг концентрациясига тенгдир. Эрувчанлик кўпайтмаси  $L = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2$  дан  $\text{Hg}_2^{2+}$  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 киймати иккита (б) ва (в) мувозанатлардан аниқланганлиги сабабли  $E(\text{Hg})$  потенциали ва  $F$  (к\text{л}м) айнан тенгдир. (XII.20) ва (XII.22) ифодаларни солиштириш



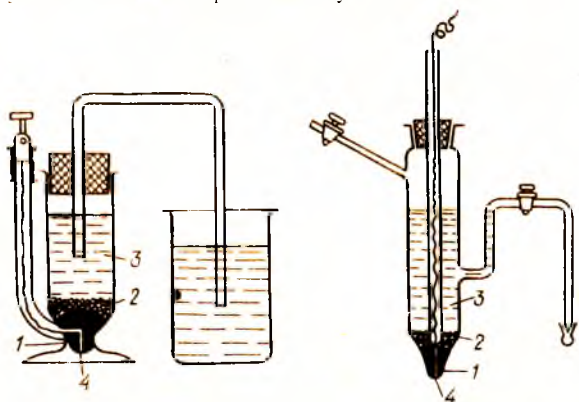
$$E^0(\text{ккм}) = E^0(\text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln L \quad (\text{XII.23})$$

эканлигини кўрамиз.

Бундан эрувчанлик кўнайтмасининг термодинамик кийматини  $E^0$  (ккм) ва  $E^0$  (Hg) ларининг жадвалдаги кийматларидан топиш мумкин. Электрод потенциални ҳисоблашда  $a_{\text{Cl}^-}$  — нинг киймати электрод эритмасидаги KCl концентрация билан тўлиқ аниқланади. Аслида бу концентрацияга (б) мувозанатдан келиб чиқадиган  $\text{Cl}^-$  ионларининг концентрацияси кўшилиши керак. Аммо бу катталикни ҳисобга олмаसा бўлади.

Шундай қилиб, катион ёки анионга нисбаган қайтарлигига боғланмаган ҳолда иккинчи тур электроднинг 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  $E^0$  (ккм).

Иккинчи тур электрод потенциали анион активлиги ортиши билан кичик мусбат кийматларга эга бўлади.



XII. 4- расм. Каломель электродларининг турли хил кўринишлари (иккинчи тур электроди):

1 — симоб, 2 — каломель ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ); 3 — KCl эритмаси; 4 — инчиша пайчага пайвандланган платина; Улчаш мосламаси билан контакт ҳосил қилувчи утказгич 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, сўнгра калий хлорид эритмасидаги  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  суспензияси ва худди шу концентрациядаги калий хлорид эритмаси қуйилади. Платина контакти электролиз ёрдамида амальгамаланади. Электролизда анод сифатида бир неча томчи  $\text{HNO}_3$  кўшилган

$\text{HgNO}_3$  нинг 0,1 *n* эритмасидан фойдаланилади. Амальгамаланиши керак бўлган электрод катод сифатида хизмат қилади. Қаломель суспензиясини тайёрлаш учун  $\text{KCl}$  эритмасидаги қаломелга бир томчи симоб солиб ишқаланади, бир оздан кейин эритмада чўкма тушади, эритма эса тўкилади. Шу жараён 3—4 марта такрорланиб,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  нинг  $\text{KCl}$  эритмасидаги суспензияси тайёрланади. Симоб жуда тоза ва ҳайдалган бўлиши керак.

Қуйнда кўп ишлатиладиган қаломель электродларининг потенциаллари ва уларнинг ҳароратга боғлиқлиги келтирилган.

$\text{KCl}$  нинг электродаги концентратсияси, *M*

*E*, *В*

ноқарор шкаласидан потенциал, *B*

|                 |        |                          |
|-----------------|--------|--------------------------|
| 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) |

$\text{KCl}$  нинг тўйинган эритмасидаги қаломель электроди барқарор бўлиб, ўзлаштириш учун қулай. Аммо у ишлатишда бир оз ноқулайдир, чунки электрод илпичининг сирти  $\text{KCl}$  кристаллари билан копланди. Бундан ташқари, у нисбатан катта ҳарорат коэффициентига эгадир. 1 *M*  $\text{KCl}$  эритмасидаги электродга *нормал қаломель электроди* (н.к.э.) дейилади.

### Редокс-электродлар

Бир вақтнинг ўзида ҳам оксидланган, ҳам қайтарилган шакллардаги ионларни (масалан,  $\text{Fe}^{3+}$  ва  $\text{Fe}^{2+}$  ёки  $\text{Sn}^{4+}$  ва  $\text{Sn}^{2+}$  ионлар) тутган эритмага туширилган инерт металлдан ясалган электродга *редокс-электрод* дейилади. Бунда инерт металл электрон ташиб ўтувчи вазифасини бажаради. Редокс электродларининг потенциаллари қуйидаги

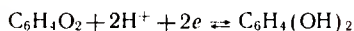
$$E_{\text{редокс}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{A^{2+}}/a_{A^{(2-n)+}})$$

тенгламага билан ифодаланади.

Хусусан,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  гача қайтарилганида  $n=1$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  эса  $\text{Sn}^{2+}$  гача қайтарилганида  $n=2$ .

Хингидрон редокс электроди жуда кўп ишлатилади, унда  $n=2$  бўлади. Хингидрон (*xг*) хинон (*x*) ва гидрохинон (*гх*) нинг конденсатланиш (сувда кам эрувчан) маҳсулотидир.

Хингидроннинг тўйинган эритмасида инерт электрод атрофида



мувозанат қарор топади.

Хинон ва  $\text{H}^+$  оксидланган, гидрохинон эса қайтарилган кўринишидир, демак:

$$E(xг) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_x}{a_{\text{гх}}}$$

$$a_x/a_{\text{гх}} = 1$$

бўлгани учун

$$E(xr) = E^0 + 0,0591 \lg a_{H^+} \quad (XII.24)$$

$$E^0(xr) = 0,699 - 0,00074 (t - 25)$$

Бу электрод эритмаларнинг рН иши аниқлашда қўлланилади.

### XII.9. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ СИНФЛАРГА БЎЛИНИШИ

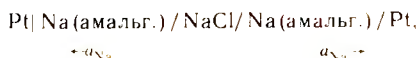
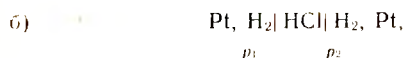
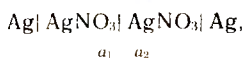
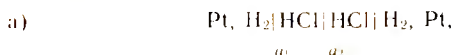
Икки хил гальваник элементлар мавжуд:

1. Электродлар кимёвий табиатининг ҳар хил бўлиши натижа-сида (XII.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 активликларнинг нисбатига боғлиқ бўлади (диффузион потенциал ҳисобга олинмайди):

$$E = \frac{0,0591}{z} \lg(a_2/a_1).$$

Ташиш содир бўлмайдиган элементлар. *Ташиш содир бўлмайдиган* кимёвий гальваник элементда



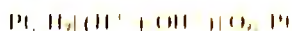
диффузион потенциал бўлмайди, чунки унда икки эритманинг чегара сирти йўқ. Айнан бир эритманинг ўзида кумуш хлорид электроди анионга нисбатан, водород электроди эса катионга нисбатан кайтардир.

Иккита шундай элементни бирлаштириб, ташиш содир бўлмайдиган концентрацион занжирни ҳосил қиламиз:



Бундай занжир НСl нинг ўртача ион активлик коэффициентини аниқлашга хизмат қилади.

Ташиш содир бўлмайдиган элементларга яна бир мисал водород-кислородли элементдир:



Чап электрод гидроксоний ионларига нисбатан, ўнг электрод эса, шу эритманинг ўзидаги гидроксил ионларига нисбатан кайтар. Элементнинг ЭЮК ни

$$E = E(\text{O}_2, \text{OH}^-) - E(\text{H}^+, \text{H}_2) = 1,228 - 0,0591 \text{ pH} - (-0,0591 \text{ pH}) = 1,228 \text{ В}$$

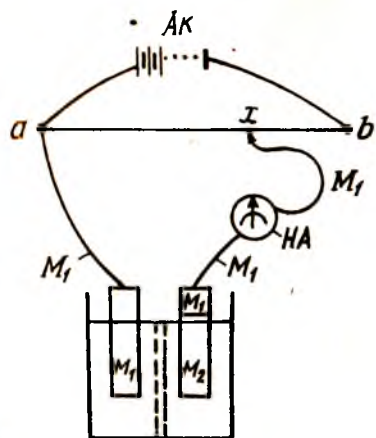
кўринишда ёзамиз.

Элементдаги якуний реакция  $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  бу водороднинг кислород билан оксидланиши (водороднинг ёниши) дур.

Ёкилги элементларида органик моддаларнинг кислород билан оксидланиши содир бўлади. Бундай элементларда оксидланишни тезлаштирувчи катализатор тутган говак электродлар (ишчи сиртни ошириш учун) қўлланилади. Ёкилги элементлари кимёвий ва термодинамик қайтмас бўлади. Уларнинг ЭЮК мувозанат ҳолатида бўлмасдан, балки стационардир (237-бет).

## ХII.10. ЭЮК НИ ЎЛЧАШНИНГ КОМПЕНСАЦИЯЛАШ УСУЛИ

ЭЮК ни компенсация усули билан ёки бевосита юкори омник вольтметр ёрдамида ўлчанади. Биринчи усулни чуқур ёритамиз (ХII.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  $a - Ak - b$  занжирдаги  $ab$  ўтказгичда ва бу ўтказгич узунлигининг ҳар бир бирлигида кучланишнинг пасайишини аниқлаш мумкин бўлади. Гальваник элемент тўғри ажратилган (ХII.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.

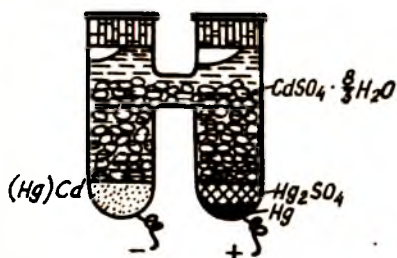


ХII. 5- расм. Компенсациялаш усули билан Э Ю К ни ўлчаш.

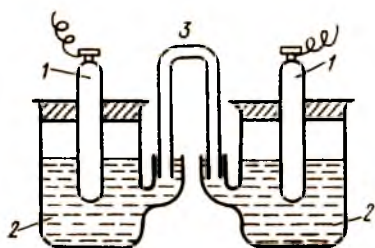
Ак — кутбловчи элемент (аккумулятор);  $ab$  —  $x$  силжувчи контактли кучланишни бўлувчи; НА — ноль асбоб.

$x$  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 йирокда 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 потенциалларни 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-



даги ток бўлмаган  $x$  нукта топилди ва  $E_x = E_N \frac{ax}{ax_N}$  ҳисобланади.

Вестон элементининг схемаси (XII.6- расм) қуйидагича:



Элемент  $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + 2\text{Hg}$  мувозанатига жавоб беради.

Вестон элементи ташиш содир бўлмайдиган элементдир. Элементнинг ЭЮК  $E_N = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20) V$  (харорат — °C да) га тенгдир.

Юқорида изоҳланган компенсациялаш асбоби э.ю.к. ни ўлчаш гоёсини тушунтиради. Ҳозирги вақтда ўлчашлар учун компенсациялаш асбобининг ҳамма қисмларини ўзида тугувчи юқори қаршиликка эга бўлган доимий ток потенциометрлари қўлланилади, масалан, ППТВ-1 Р-375 ёки Р-307.

ЭЮК ни ўлчаш тартиби қуйидагича бўлади:

1. Ерданчи батарея (аккумулятор), Вестон нормал элементи ва гальванометр потенциометр клеммаларига уланади.

2. Икки ярмэлементдан 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 қийматиининг  $1/10000 V$  га мос келган сонли контактига уланади (агар  $E = 1,0183$  бўлса, «Н. э.» 3- контактга ўтказилади).

4. «Н. э.—Х» ёзилган улагич ўтказгични «Н. э.» ҳолатига ўтказиш ва аввалига ишчи токни ўрнатувчи қўпол (занжир қаршилиги катта бўлганда), кейин эса аник (кичик 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 қаршилиқлар (В, С, Д, Е, F) орқали гальванометрнинг ноль ҳолати ўрнатилади. ЭЮК нинг қиймати ўнлик реостатнинг В, С, Д, Е, F қўлчалари кўрсатишларининг йигиндиси га тенг бўлади.

### ЭЮК ни ўлчашда қуйидагиларга эътибор бериш керак:

а. Нормал элемент, аккумулятор (батарея) ва ўрганилаётган гальваник элементларнинг кутблари потенциометрнинг клеммаларига тўғри уланиши керак, акс ҳолда компенсацияга эришилмайди.

б. Занир «Н. э.—Х» улагич — ўтказгич орқали қисқа муддатга уланиши керак, чуқри узок муддатга уланганда элемент бузилиши мумкин.

в. Элементнинг уланган жойларида контактларнинг созилигига ишонч ҳосил қилиш керак (электролитик 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 ракамли вольтметр билан

алмаштириш мумкин (масалан, Ш-1312 ёки Ш-1413,  $R \approx 10^8 - 10^9$  Ом), чунки бундай вольтметрдан ноль-асбоб ўлчаш 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.

## ХII.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 тўлдириңг.

Рух электродларини  $\text{HgNO}_3$  эритмасида бир неча секунд ушлаб, амальгамаланади ва филтёр коғоз билан артилади. Электроднинг амальгамаланиши уни оксидланишдан сақлайди ва потенциалнинг барқарорлигини таъминлайди. Рух электродларини  $\text{ZnSO}_4$  эритмасига тушириңг.

Мис электродларини кўтир коғоз билан тозаланг, дистилланган сув билан ювинг ва  $\text{CuSO}_4$  эритмасига тушириңг.

Электролитик кўприкларнинг учини (ХII.7- расм) дистилланган сув билан чайинг ва электрод идишларга тажриба қилиш олдидан тушириңг. Кўприклар бир-бири билан концентрацияси 1,0 *N* бўлган  $\text{KCl}$  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:

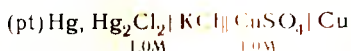
$$E_{\text{наз}} = \pi_{\text{Cu}} - \pi_{\text{Zn}}$$

Якоби — Даниэль элементини ЭЮК нинг тажрибада топилгани билан назарий ҳисобланган қиймати орасидаги фарқни  $\Delta E = E_{\text{гаж}} - E_{\text{наз}}$  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 потенциалли 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 KCl га ишбатан манфий бўлиб қолади) ва элементнинг ЭЮК

$$E_{таж} = \pi_{Cu} - \pi_{Hg_2Cl_2} \quad \text{ва} \quad \pi_{Cu} = E_{таж} + \pi_{Hg_2Cl_2}$$

бўлади.

Қуйидаги элементда каломель электроди мусбат бўлади:



Шунинг учун

$$E_{таж} = \pi_{Hg_2Cl_2} - \pi_{Zn} \quad \text{ва} \quad \pi_{Zn} = \pi_{Hg_2Cl_2} - E_{таж}$$

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 тенгласига қўйинг ва pH ни ҳисоблаб, жадвалга ёзиб қўйинг.

Дарсликларда берилган қийматлардан фойдаланиб, қуйидаги жадвални тўлдиринг.

#### Э Ю К ни, электрод потенциаллари ва водород кўрсаткичи аниқлаш натижалари

| Гальваник элементнинг занжири  | E | $\pi$ | $\Delta E$ | pH |
|--|---|-------|------------|----|
| (+) Cu/CuSO <sub>4</sub> // ZnSO <sub>4</sub> /Zn (-)                                    |   |       |            |    |
| (+) Cu/CuSO <sub>4</sub> // KCl/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg (-)                 |   |       |            |    |
| (+) Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /KCl // ZnSO <sub>4</sub> /Zn (-)                 |   |       |            |    |
| (+) Pt/[H <sup>+</sup> ] <sub>х.з.</sub> // KCl/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 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 <sub>2</sub> , KCl                | тўйинган | $\pi_{\text{н.к.э.}} = +0,2415 \text{ В}$ |
| Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl  | 1,0 М    | $\pi_{\text{н.к.э.}} = +0,2812 \text{ В}$ |
| Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl, | 0,1 М    | $\pi_{\text{н.к.э.}} = +0,3341 \text{ В}$ |

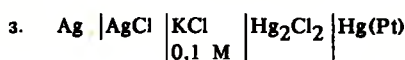
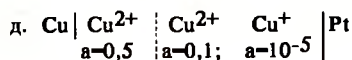
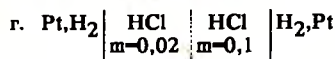
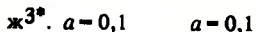
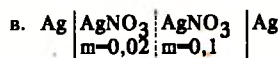
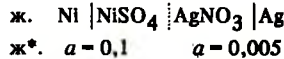
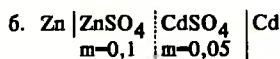
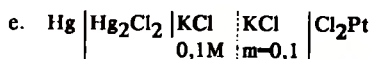
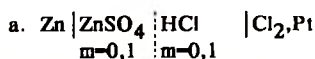
Юкорида келтирилган электрод потенциаллар 25°C даги сувли эритмаларнинг стандарт электрод потенциалларидир.

## ХИ.12. МАШҚЛАР

1. Pb/PbCl<sub>2</sub>/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  $\Delta G$  ва  $\Delta H$  ни ҳисобланг.

Ж а в о б:  $\Delta H = -105,25 \text{ кЖ}$ .

2. Электродларнинг 25°C даги потенциалини ва гальваник элементларнинг ЭЮК ни ҳисобланг ( $E^0$  ва  $\gamma_{\pm}$  ларин VI ҳамда VII иловалардан қаранг):



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<sup>2\*</sup>. 1,048; ж<sup>3\*</sup>. 1,009; ж<sup>4\*</sup>. 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 энгальпиясининг  $\Delta H$  ишораси белгиланади? Бу шароитлар ишлаётган элемент ҳароратининг ўзгаришига қандай таъсир қилади?

5. Гальваник элементдаги оксидланиш-қайтарилниш реакцияси мувозанат константасини  $E^0$  нинг қиймати буйича аниқлаш мумкин эканлигини кўрсатинг.

6. Гальваник элементлардаги реакцияларнинг мувозанат константаларини ҳисобланг.

• 7. Қумуш хлорид электроди  $\text{Cl}^- / \text{AgCl} / \text{Ag}$  потенциални ифодасини ёзинг.

8. Водород кисторол элементининг ЭЮК ни ҳисобланг. Турли мисолларда унинг ЭЮК  $\text{H}^+$  ёки  $\text{OH}^-$  ионлари концентрациясида 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 эритмасида рух қуқуни қўшилганда мис сикиб чиқарилишини тушунтириб бериш.

12. Аналитик кимёда эритмада водороднинг борлиги қуйидаги сифат реакциялари орқали аниқланади: эритма юзасида юшқа ёкида ҳосил бўлганча белгил қуйилади ва хлорли сув қўйилади. Нима кутилган? Қандай жараёнлар боради? Мувозанат константасини қандай ҳисоблаш мумкин?

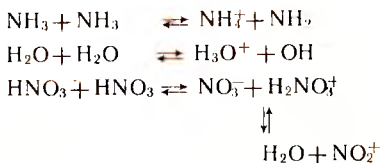
13. Тўрт валентли қандай эки бромнинг қайси бири эки иккинчи оксидловчи эканлигини қандай аниқлаш мумкин? Икки валентли мис ва падлардан қайси бири кучлироқ оксидловчи эканлигини чи?

### XIII боб. ИОН МУВОЗАНАТЛАР

#### XIII. 1. КИСЛОТА — ИШҚОР МУВОЗАНАТЛАРИ

*Протолитик* деб аталувчи мувозанат бир зарралдан иккинчисига протонларнинг ташиб ўтилиши натижасида пайдо бўлади.

Бир компонентли системаларда қуйидаги протолитик реакциялар боради:



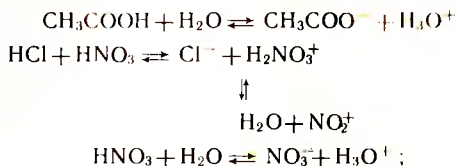
$\text{H}_3\text{O}^+$  иони гидроксоний иони деб аталади, шунга ўхшаш  $\text{NO}_2^+$  ни нитроний иони дейилади. Барча реакцияларда зарралардан бири протонлар донори (кислота) бўлса, иккинчиси эса протонлар акцептори (ишқор) бўлади. Ҳар бир мувозанатда кислота — *асос жуфтлари* қатнашади. Бир хил зарраларнинг бирдан 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-бирдан фарқланмайди. Шунинг учун автопротлик даража катта эмас. Лекин учинчи мувозанатда иккита биринчисига нисбатан у каттарок бўлиши керак, чунки мувозанат нитроний ионининг ҳосил бўлиши натижасида силжийди.

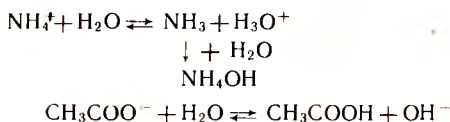
Иккиламчи системаларда протонларнинг ташиб ўтилиши компонентларнинг протон-донор ёки протон-акцепторлик хоссалари нисбатига боғлиқ, лекин турли тип мувозанатларда кислота-асос жуфтлари ҳам қатнашади.



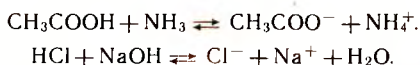
Мисоллар:  
диссоциланиш —



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), потенциометрик ва колориметрик усуллар ёрдамида топилади.

### XIII. 2. ВОДОРОД КЎРСАТКИЧ (рН)

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,  $\gamma_i$  — 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 айни ҳароратдаги парциал буғ босими), шунинг учун тоза сувнинг активлиги  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  десак,

$$K_a = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{сув}$$

$K_{сув}$  катталикни *сувнинг ион кўпайтмаси* дейлади. Унинг қиймати фақат ҳароратга боғлиқ бўлади:

$$25^\circ\text{C да } K_{сув} = 1,008 \cdot 10^{-14}.$$

Бундан  $25^\circ\text{C да } a_{H^+} \approx [H^+] = \sqrt{K_{сув}} = 10^{-7}$  г-ион/л га тенг бўлади. Сувда кислота ёки ишқор эритилса, водород ионлари концентрацияси ортади ёки камаяди.

Водород ионларининг активлиги қуйидагича белгиланади:  
сувда:  $a_{H^+} \approx [H^+]$ ,

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  $[H^+]$  катталикларини *актив кислоталилик* ва  $m$  ёки  $c$  концентрациялар *умумий кислоталилик* деб номланган.

Актив кислоталиликни водород кўрсаткичи рН (водород ионлари активликларининг манфий логарифми) орқали ифодалаш қабул қилинган:  $pH = -\lg a_{H^+}$ .

$25^\circ\text{C да}$  нейтрал эритмада  $pH = 7$ ,  
кислотали эритмада  $pH < 7$ ,  
ишқорли эритмада  $pH > 7$ .

Сувнинг ион кўпайтмаси тенгламасидан кўришиб турибдики,  $25^\circ\text{C да}$  ҳар қандай эритмада  $pH + pOH = 14$  бўлади. Амалда рН қиймати  $0 \div 14$  оралигида бўлган эритмалар билан иш кўрилади, лекин рН нолдан кичик ва 14 дан катта қийматлар ҳам бўлиши мумкин (чунки водород ионлари активлиги шартли тушунча бўлиб, рН қиймати аниқ топиладиган катталиклар, масалан, диссоциланиш константалари билан мослаштирилади).

### ХIII.3. Буфер эритмалар

Таркибида кучсиз кислота ва унинг кучли асос билан ҳосил қилган тузини ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  билан  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) ёки кучсиз асос ва унинг кучли кислота билан ( $\text{NH}_4\text{OH}$  билан  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ҳосил қилган тузини тутган эритмаларга буфер эритмалар дейлади. Кислотанинг тузга (ёки асоснинг тузга) нисбатини ўзгартириб, керак бўлган рН 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 дейлади ва у эритманинг *буфер сифими*га боғлиқ бўлади. Буфер сифими буфер эритманинг рН қийматини бир бирликка ўзгартириш учун талаб қилинган кучли

кислота ёки асоснинг миқдори билан тавсифланади. Буфер эритмалар суюлтирилганда уларнинг буфер сизими камаяди. Ёрилган концентрацияда кислота билан тузнинг нисбати биргаликда бўлган эритма энг катта буфер сизимига эга бўлади.

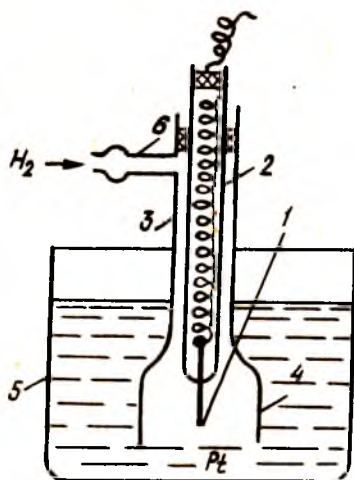
### Буфер эритмалар

| 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

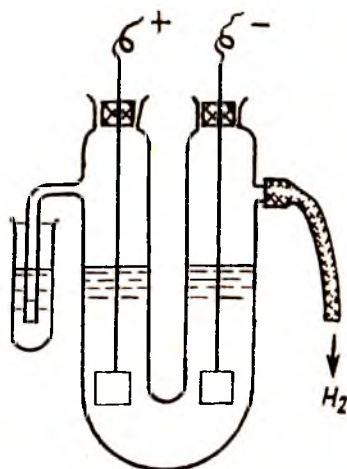
### Водород кўрсаткичини аниқлаш

Водород кўрсаткичи бир неча усулда ўлчаниши мумкин: колориметрик, кондуктометрик ва потенциометрик. Потенциометрик усулда pH ни электродлардан бири (индикатор бўлиб хизмат қилувчи) водород ионларига нисбатан қайтар бўлган, иккинчиси эса ўрғанилаётган эритманинг хоссаларига боғлиқ



ХИИ. 1-расм. Водород электроди:

1 — платиналанган платина электроди;  
2, 3 — ишчи пайчалар; 4 — водороднинг чиқариш учун тешик; 5 — текшириладиган эритма учун идиш; 6 — водородни киритиш учун муҳаллашган ёпишма пайча.



ХИИ. 2-расм. Водород олиш учун электролиз олиб борилувчи асбоб.

бўлмаган ўзгармас потенциалга эга бўлган гальваник элемент ёрдамида аниқланади.

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 (Р1) сим (Г иловага қаранг) шиша найга (2) уланган. Шиша най нуққак 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) селинган идишга туширилади. Бунда платина сим эритмага тўлиқ туширилмаслиги керак. 6- йўлдан электролитик усулда олинган 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).

Пирогаллолни ишқорий эритмасини ва сувни тутган ювилувчи склянқалардан водородни ўтказиб, кислород қолдиқларидан тозаланган бўлиши керак.

Осон оксидланувчи ёки қайтарилувчи моддалар, масалан, азот, хром, марганец кислоталарининг тузлари, темир оксиди ва органик моддалар, шунингдек, платинанинг сиртини «заҳарловчи» моддалар (яъни ундан водородни сиқиб чиқарувчи) бўлган ҳолда 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 пайғида водород оқими узлуксиз бўлиши керак. Шиша найнинг кенгайтирилган қисми ва эритмадан ҳаво тўлиқ сиқиб чиқарилгач ҳамда платина водород билан тўйингач мувозанат ўрнатилади. 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 пүфакча тезлиғида етказиб берилиши керак.

Электролиз олиб борилаётган идишдаги (XIII.2- расм) суюқлик сатҳининг тушиб кетмаслиғига 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 ташқил топган элементда каломель электроди мусбат бўлади. Элементнинг ЭЮК

$$E = E_{(н.к.э.)} - E(H^+, H_2) = E_{(н.к.э.)} - 0,0591 \lg a_{H^+}$$

га тенг бўлади.

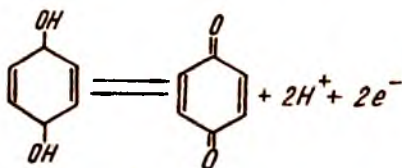
$$\text{Бундан: } \lg a_{H^+} = (E_{(н.к.э.)} - E) / 0,0591 \text{ ва}$$

$$\text{pH} = [E - E_{(н.к.э.)}] / 0,0591 \quad (\text{XIII.3})$$

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  $C_6H_4(OH)_2$  ning 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 парчаланди ва улар орасида оксидланиш-қайтарилиш мувозанат ҳолати ўрнатилади. Хинон оксидланган, гидрохинон эса қайтарилган ҳолатдадир:



Бу мувозанатда водород ионлари катнашгани сабабли оксидланиш-қайтарилиш потенциали эритманинг водород кўрсаткичи pH га боғлиқ бўлади. *Хингидрон электродини ишқорий эритмаларда қўллаш мумкин эмас*, чунки гидрохиноннинг ишқорий тузлари ҳосил бўлиши натижасида хинон билан гидрохиноннинг ўзаро нисбати бирдан фаркланиб қолади (эквимолекуляр бўлмайди). Хинон билан гидрохиноннинг нисбати кучли электролит тузлари иштирокида ҳам ўзгариб қолиши мумкин. Хингидрон электроди водород электродига нисбатан оксидловчиларга чидамли бўлади.

Каломель ва хингидрон электродларидан иборат гальваник элементда хингидрон электроди мусбат бўлади. Бу гальваник элементниг ЭЮК

$$E = E_{х.г.} - E_{н.к.э.} = E_{х.г.}^0 + 0,0001987 \lg a_{H^+} - E_{н.к.э.}$$

га тенг бўлади. Бу тенгламадан

$$\lg a_{H^+} = \frac{E - E_{х.г.}^0 + E_{н.к.э.}}{0,0001987 T}, \quad \text{pH} = \frac{E_{х.г.}^0 - E_{н.к.э.} - E}{0,0001987 T}$$

келиб чиқади. Температура  $25^\circ\text{C}$  бўлганда,



$$pH = \frac{E_{x.r.}^0 - E_{H^+} - E}{0,0591} \quad (\text{XIII.4})$$

тенглама ҳосил бўлади. Бу тенгламада  $E_{x.r.}^0 = 0,699 - 0,00074 (t - 25)$ .

**Шиша электрод билан ўлчаш.** Шиша электроднинг (юпка деворли шиша мембрана) қўлланилиши шиша таркибидаги катионларнинг эритма катионлари билан алмашилишига, шиша асосини ташкил қилувчи анионларнинг эса, эритма анионлари билан алмашина олмаслигига асосланган. Бундай катион одатда  $\text{Na}^+$  (шунингдек  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) катионлари бўлади. Шишани хлорид кислота эритмасида узок ушлаб тургандагина  $\text{H}^+$  катионлари шиша ичига киради.

Шиша ва эритма орасида катионлар алмашилиши уларнинг шишадаги ва эритмадаги тақсимланиш коэффициентлари билан характерланувчи мувозанат нисбатларига мос равишда содир бўлади (XI боб).

Шиша ва эритма орасида  $\text{H}^+$  ва  $\text{Na}^+$  тақсимланиш коэффициентларининг нисбатини кiritиб

$$\frac{k_{\text{H}^+}}{k_{\text{Na}^+}} = \frac{a_{\text{H}^+}/a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Na}^+}/a_{\text{Na}^+}} = K$$

ни ҳосил қиламиз. Бу ерда шишадаги ионларнинг активлиги штрих билан белгиланган.

Бундан\*

$$\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+} + a_{\text{Na}^+}} \quad (\text{XIII.5})$$

Шишадаги катионлар активликларининг йиғиндиси ўзгармас бўлгани учун

$$a_{\text{H}^+}/a_{\text{H}^+} = (a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+})/\text{const}$$

бўлади.

\* (XIII.5) ифода қуйидагича келиб чиқади:

$$K = (a_{\text{H}^+}/a_{\text{H}^+}) / (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{Na}^+})$$

$$Ka_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+} = a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$$

Тенгламанинг икки қисмига бирни қўшиб, умумий махражга келтирсак

$\frac{Ka_{\text{Na}^+} + a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{Na}^+} + a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}}$  ни 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

$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 = \theta \lg(a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}^+})$$

эки

$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 + \theta \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+} / \text{const})$$

га тенг бўлади.

Бундан:

$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 + \theta \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+}) \quad (\text{XIII.6})$$

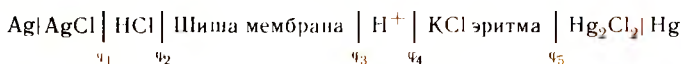
бу тенгламада

$$E_{\text{шиша}}^0 = E_{\text{шиша}}^0 - \theta \lg \text{const}$$

XIII.6 тенгламада  $2,3 RT/F$  ўрнига  $\theta$  катталиги қўйилган. Шисанинг сиртки ўзгарувчанлиги туфайли токнинг ўтиб кетиши натижасида  $\theta$  нинг қиймати  $2,3 RT/F$  дан кичикроқ бўлади.

$E$  (шиша) потенциални ўлчаб бўлмайди, лекин шиша мембрананинг икки тарафида жойлашган икки эритманинг потенциаллари фарқини ўлчаш мумкин.

Қуйидаги гальваник занжирни кўриб чиқамиз:



Бу занжирда  $\varphi_1$  —  $0,1 M \text{HCl}$  эритмасидаги кумуш хлорид электродининг потенциали;  $\varphi_2$  —  $0,1 M \text{HCl}$  эритмаси — шиша сирти яқинидаги потенциал;  $\varphi_3$  — шиша — эритма (эритма водород ионларининг хоҳлаган активлигига эга бўлиши мумкин) сирти яқинидаги потенциал;  $\varphi_4$  — мазкур эритма билан  $\text{KCl}$  эритмаси чегарасидаги диффузион потенциал;  $\varphi_5$  — каломель электродининг потенциали.  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_5$  потенциаллар ўзгармас;  $\varphi_4$  потенциали жуда кичик қийматга эга бўлгани учун уни ҳисобга олмасамиз ҳам бўлади,  $\varphi_3$  потенциали эса эритмадаги водород ионларининг активлигига боғлиқ.

$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_5$  потенциалларни бирлаштириб, (XIII.6) кўринишдаги тенглама ёзсамиз бўлади. Бу ҳолда занжирнинг ЭЮК

$$E = (E_{\text{п.к.э.}}) - [E_{\text{шиша}}^0 + \theta \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+})]$$

га тенг бўлади, бу ерда  $E^0$  (шиша) қайд этилган потенциаллар йиғиндисидан иборатдир ( $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ ). 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.

$K$  коэффициенти жуда кичик катталиқдир:  $\sim 10^{-10} - 10^{-14}$ . Кислотали ва кучсиз ишқорий муҳитда  $a_{\text{H}^+} > Ka_{\text{Na}^+}$ ; шунинг

учун:

$$E = E_{(H_2, K_2O)} - E_{\text{шиша}} - 0,059 \lg a_{H^+} \quad (\text{XIII.7})$$

Бундай шароитларда шиша электрод водород катионларига nisbatan қайтар бўлади. Бу қуйидаги тенглама ёрдамида pH ни аниқлашга имкон беради:

$$E = E_{(H_2, K_2O)} - E_{\text{шиша}} + 0,059 \text{ pH} \quad (\text{XIII.7a})$$

Бу тенглама (XIII.7) дан келиб чиқади.

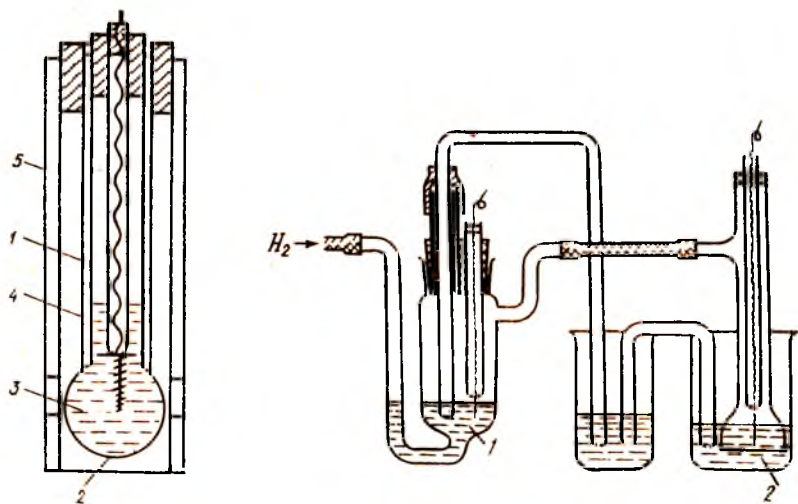
Кучли ишқорий муҳитга  $Ka_{Na} = a_{Na^+}$  Унда электрод натрий катионларига nisbatan қайтар бўлиб қолади.

Шиша электроднинг қўлланиши соҳаси шиша таркибига боғлиқ\*. Айрим шишалар pH ни 1 дан 14 гача бўлган қийматларини камраб олиши мумкин.

Шиша электроднинг водород ва хингидрон электродларига nisbatan афзаллиги қуйидагилардан иборат:

ўлчашдаги эритмага бегона моддалар аралантирилмайди (водород, хингидрон);

электроднинг потенциали оксидловчи ва қайтарилувчиларнинг мавжудлигига боғлиқ эмас;



XIII. 3- расм. Шиша электрод:

1 — ички электрод; 2 — мембрана; 3 — ички эритма; 4 — латекс деворли най; 5 — шарсимон электродни химоя қилувчи вата

XIII. 4- расм. Сувнинг ион қўпайтмасини аниқловчи асбоб:

1 — ишқор эритмаси; 2 — кислотани 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 қуйидаги электродлар қўлланилади: HCl эритмасидаги кумуш хлорид (юкорирокка 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 қаршилиққа 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.7а) 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 калибровкаси туғалланган 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. Қуриб қолган электрод шу эритмада 24 соат давомида ҳўлланади.

### Ҳисобот намунаси

Шиша электрод ёрдамида рН ни аниқлаш

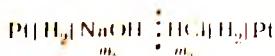
Буфер эритма таркиби: .....

| Ўлчаш тартиби | V <sub>кисл</sub> /V <sub>туз</sub> | C <sub>туз</sub> | y <sub>±</sub> (туз) | Буфер эритма рН и |          |
|---------------|-------------------------------------|------------------|----------------------|-------------------|----------|
|               |                                     |                  |                      | ҳисобланган       | ўлчанган |
|               |                                     |                  |                      |                   |          |

Текшириш (контроль) эритмаси: рН<sub>ўлчанган</sub> = .....; рН<sub>ҳисоб</sub> = .....  
 График: рН<sub>ҳисоб</sub> — рН<sub>ўлчанган</sub>

## Сувнинг ион кўпайтмасини аниқлаш

Сувнинг ион кўпайтмаси куйидаги концентрацион элементнинг ўлчанаётган ЭЮК бўйича топилади:



Ион кўпайтмасини ўлчиш учун XIII.4-расмда тасвирланган асбобдан фойдаланилади. Ишқорли эритма учун қўлланиладиган водород электроди углеводород оксид газини эритмага ўтишига қаршилик қиладиган ҳолатда тузилади. Ушн катодлар воронка ёрдамида юкоридаги ёнлама най оркали сув ва ишқор эритмаси билан ювилади. Кейин ишқор эритмаси куйиб олинади ва электролитик кўприк киритилади. Таъриба пайтида электрод оркали ишқор эритмаси (1) га ва кислота эритмаси (2) га туширилган куйи қисми кенгайтирилган электрод оркали узлуксиз равишда водород газини ўтказилади. Эритма газга тўйингач ЭЮК (ўзгармас бўлганида) ўлчанади. Элементнинг ЭЮК (XII боб):

$$E = 0,0591 \lg \left( \frac{a_{\text{H}^+ (\text{кислотада})}}{a_{\text{H}^+ (\text{ишқорда})}} \right)$$

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,

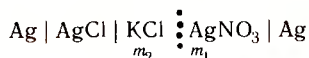
$$E = 0,0591 \lg \left( \frac{a_{\text{H}^+ (\text{кислотада})} a_{\text{OH}^- (\text{ишқорда})}}{K_{\text{суб}}} \right);$$

$$E = 0,0591 \lg (\gamma_2 m_2 \gamma_1 m_1 / K_{\text{суб}})$$

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;  $\gamma_2$  ва  $\gamma_1$  — уларнинг ўртача ион активлик коэффициентлари;  $\gamma \equiv \gamma_{i\pm}$ . VII илова). Сувнинг ион кўпайтмаси  $K_{\text{суб}}$  сўнги тенглама асосида ҳисобланади.

## Кумуш хлориднинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш

Ушбу ҳолда куйидаги концентрацион элементнинг ЭЮК ўлчанади:



Элементнинг ЭЮК  $E = 0,0591 \lg (a'_{\text{Ag}^+} \cdot a''_{\text{Ag}^+})$  га тенг, бу ерда  $a'_{\text{Ag}^+}$  —  $\text{AgNO}_3$  эритмасидаги кумуш ионларининг активлиги;



$a_{\text{Ag}^+}$  —  $\text{AgCl}$  нинг  $\text{KCl}$  бўлган эритмасидаги кумуш ионларининг активлиги.

$\text{AgCl}$  нинг эрувчанлик кўпайтмасини  $I$  орқали белгилаб ва юкоридаги фикрларни қайтариб,

$$E = 0,0591 \lg(\gamma_1 m_1 \gamma_2 m_2 / L)$$

ни келтириб чиқарамиз, бу ерда  $\gamma_1 - m_1$  молялли  $\text{AgNO}_3$  эритмасининг активлик коэффициенти ва  $\gamma_2 - m_2$  молялли  $\text{KCl}$  эритмасининг активлик коэффициенти (*VII илова*).

Кумуш хлорид электродининг тайёрланишини *I иловадан* қаранг.

### Тузнинг гидролизланиш константасини аниқлаш

Сувнинг ионланган тузлар билан таъсирланиши гидролиз деб аталади. Қуйидаги

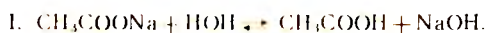
I. Кучсиз кислота ва кучли асосдан;

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 миқдори 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  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  бирга яқин, шунинг учун гидролиз константаси:

$$K_f = a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{OH}^-} / a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

бўлади.

Гидролиз даражаси  $\beta$  гидролизга учраган тузнинг мольлар сони эритилган тузнинг мольлар сони нисбатига тенг бўлсин. Тузнинг концентрацияси  $c(M)$  бўлганда гидролизланмаган тузнинг ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$  — ионларнинг) активлиги  $c(1 - \beta) \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$  га ҳосил бўлган  $\text{OH}^-$  ионларининг активлиги эса,  $c\beta \gamma_{\text{OH}^-}$  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:

$$\alpha(1-\beta)y_{\pm} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}(1-\beta)y_{\pm}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}y_{\text{H}^+}} = \beta$$

$\beta \ll 1$  бўлгани сабабли,  $K_r = \beta^2 c$  ни оламиз.

Тажрибада беножита гидроксил ионларининг активлиги  $a_{\text{OH}^-}$  эмас, балки водород ионларининг активлиги  $a_{\text{H}^+}$  аниқланади. Бу ҳолда  $a_{\text{OH}^-} = c\beta y_{\text{OH}^-} = K_{\text{св}}/a_{\text{H}^+}$ , бундан

$$\beta = a_{\text{OH}^-} / cy_{\text{OH}^-} = K_{\text{св}} / a_{\text{H}^+} cy_{\text{OH}^-}$$

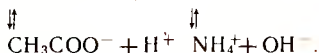
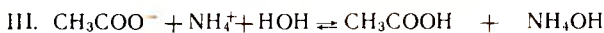


Бу ерда эритма гидролиз натижасида кислотали реакцияга эга бўлади. Биринчи мисолдаги каби  $K = a_{\text{NH}_4\text{OH}}a_{\text{H}^+} / a_{\text{NH}_4^+}a_{\text{H}_2\text{O}}$  ни топамиз ва

$$K_r = a_{\text{NH}_4\text{OH}}a_{\text{H}^+} / a_{\text{NH}_4^+} = c\beta cy_{\text{H}^+} / c(1-\beta)y_{\text{NH}_4^+} = c\beta^2 / (1-\beta)$$

Гидролиз даражаси  $\beta = a_{\text{H}^+} / c$ .

$\beta \ll 1$  бўлганда  $K_r = \beta^2 c$ .



Бундан тузлар эритмасида рН гидролиз натижасида ҳосил бўлаётган кучсиз кислота ва асоснинг диссоциланиш константалари орасидаги нисбатга боғлиқ бўлади. Агар  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  даги каби  $K_{\text{кис (дис)}} = K_{\text{шкор (дис)}}$  бўлса, эритма нейтрал реакцияга эга бўлади (рН=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  $\beta$  ни аниқлаш учун  $a_{\text{H}^+}$  ўлчанса, унда гидролизланаётган

тушини анионлари  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  иштирокида  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нинг диссоцилланиши натижасида  $\text{H}^+$  ионлари пайдо бўлишини ҳисобга олини керак; бундан ташқари, бу ҳолда

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}(\text{туз}) \gg c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}(\text{кисл})$$

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  $c_{\text{H}^+} \approx a_{\text{H}^+}$ .

Юкоридаги 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 ЭЮҚ ни ўлчаб топилади. Бунда текшириляётган эритма электролит сифатида хизмат қилади. Платина электроди синчиклаб тозаланган ёки, водород электроди қўлланиляётганда, платиналанган бўлиши керак. Сув нейтрал бўлиши керак.

I, II ва III ҳоллар учун гидролиз константаси сувнинг ион кўпайтмаси билан қуйидагича боғланган:

$$I. K_1 = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{кис(дис)}}}; \quad II. K_1 = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{ишкор(дис)}}}; \quad III. K_1 = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{кис(дис)}} K_{\text{ишкор(дис)}}}$$

### Кучсиз электролитнинг диссоцилланиш константасини аниқлаш\*

HA кучсиз кислота  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$  тенгламага бўйича диссоцилланади ва

$$K_{a(\text{дис})} = a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}} = m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{A}^-} \gamma_{\text{A}^-} / m_{\text{HA}} \gamma_{\text{HA}} \quad (\text{XIII.8})$$

Кучсиз кислоталарнинг  $K_{a(\text{дис})}$  сини аниқлаш учун буфер аралашмалар ва қуйидаги типдаги гальваник элементлардан фойдаланиш кулайдир:



$m_1$ ,  $m_2$  ва  $m_3$  концентрациялар тахминан тенг қилиб олинади. Фақат кучсиз кислотанинг диссоцилланиши натижасидагина эритмада водород ионлари ҳосил бўлади. Кучсиз кислота ва унинг тузи микродорларнинг ўзгариши  $a_{\text{H}^+}$  нинг ўзгаришини келтириб чиқаради, чунки улар (XIII.8) тенглама билан боғлангандир. Кумуш хлорид электродининг потенциалини белгиловчи хлор ионларининг активлиги ўзгармас бўлганда, элементнинг ЭЮҚ фақат  $a_{\text{H}^+}$  га боғлиқ бўлади.

Гальваник элементда қуйидаги реакция боради



ва  $p_{\text{H}_2} = 1$  атм ( $1,0132 \cdot 10^5$  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.

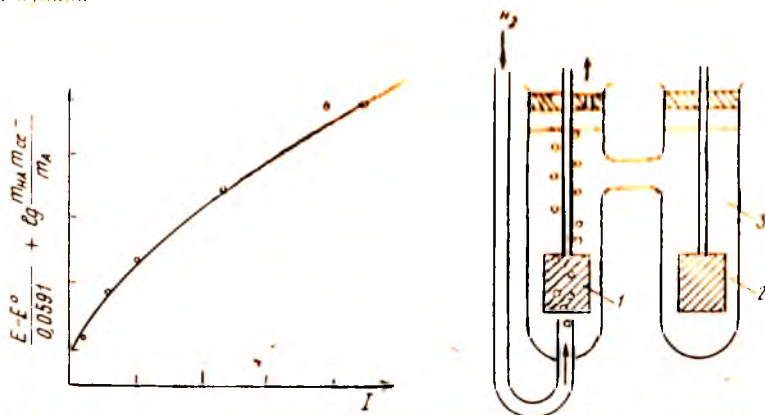
Бу тенгламага (XIII.8) тенгламадан  $m_{H^+} = \gamma_{H^+}$  ни қўйиб

$$E = E^0 - 0,0591 \lg \frac{K_{a(\text{сис})} m_{\text{HNA}} \gamma_{\text{HNA}} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-} \gamma_{\text{A}^-}}$$

ни келтириб чиқарамиз, бундан

$$\frac{E - E^0}{0,0591} + \lg \frac{m_{\text{HNA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} = \lg K_{a(\text{сис})} + \lg \frac{\gamma_{\text{HNA}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}} \quad (\text{XIII.9})$$

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 ячейкаси:

1 — платина кораси билан қопланган платина пластинкаси; 2 — кумуш хлорид электроди; 3 — натрий хлориднинг, урганилаётган кислотанинг ва ушбу кислота натрийли тузининг эритмаси.

(XIII.9) тенгламанинг чап қисмини аниқласа бўлади:  $E$  тажрибада аниқланади ва  $m_{\text{HNA}} = m_1 - m_{\text{H}^+} + m_{\text{Cl}^-} = m_3$ ;  $m_{\text{A}^-} = m_2 + m_{\text{H}^+}$ . Агар  $m_{\text{H}^+}$  етарли даражада  $m_1$  ва  $m_2$  дан кичик бўлса,  $m_{\text{HNA}} = m_1$  ва  $m_{\text{A}^-} = m_2$  бўлади. Агар  $m_{\text{H}^+}$  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  $m_{\text{HNA}}/m_{\text{A}^-} = m_1/m_2$  деб олинади. Агар шу усул билан топилган  $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$  бўлса,  $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1/m_2$  эканлигига ишонч билан қараса бўлади.

Эритманинг ион кучи нолгача камайганда (XIII.9) тенгламанинг ўнг тарафидаги  $\lg(\gamma_{\text{HNA}} \gamma_{\text{Cl}^-} / \gamma_{\text{A}^-})$  аъзо нолга яқинлашади. Шунинг учун  $-\lg K_{a(\text{сис})}$  нинг қийматини (XIII.9) тенгламанинг чап қисмида турган йиғиндини  $J=0$  га экстраполяция қилиб топса бўлади (XIII.5- расм).

ЭЮК ни ўлчаш учун Харнед идишини ишлатса бўлади (XIII.6- расм), унда суюқлик оркали туташин мавжуд бўлмагани учун диффузион потенциал бўлмайдди, 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  $\alpha$  ни топишга имкон беради (IV.3 ва XIV.6- қисмларга қаранг)

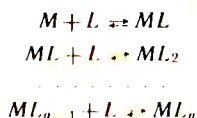
### Ҳисобот намунаси

| Тажриба тартиби | $m_1$ | $m_2$ | $m_3$ | $J$ | $\frac{m_{\text{HNA}}m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}}$ | $\lg \frac{m_{\text{HNA}}m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}}$ | $E$ | $\frac{E-E^0}{0,0591}$ | $\frac{E-E^0}{0,0591} + \frac{m_{\text{HNA}}m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}}$ |
|-----------------|-------|-------|-------|-----|--|--|-----|------------------------|---|
|                 |       |       |       |     |  |  |     |                        |   |
|                 |       |       |       |     |  |  |     |                        |   |

Чизма: 
$$\frac{E-E^0}{0,0591} + \lg \frac{m_{\text{HNA}}m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} = f(J).$$

### Эритмадаги комплекс бирикмалар таркибини ва барқарорлик константаларини аниқлаш\*

**Комплекс ҳосил бўлиш жараёни.** Металлларнинг сольватланган катионлари сувли ва сувсиз эритмаларда анионлар ёки молекулалар билан босқичли реакция бўйича комплекс бирикмалар ҳосил қилишга қодир:



Бу ерда  $M$  ва  $L$  — металл катионлари ва лигандлар (содаллик учун зарядлари ёзилмаган). Комплексларнинг мувозанат таркиби ионларнинг табиати ва концентрацияларига боғлиқ. Ҳар бир босқичларнинг мувозанат константалари **босқичли барқарорлик константаси**  $\chi_i$  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) сонини  $n$  га тенг бўлса, тўлиқ барқарорлик константаси  $\chi_1\chi_2 \dots \chi_n = \beta_n$  бўлади.

Умумий барқарорлик константаси:

$$\beta_i = [ML_i] \gamma_{ML_i} / [M][L]^i \gamma_M \gamma_L \quad (\text{XIII.10})$$

кўринишда ёзилади:

Бу ерда ва бундан сўнг  $[M]$ ,  $[ML_i]$  ва бошқалар реагентларнинг мувозанат концентрацияларидир.

Кўп ҳолларда активлик коэффициентлари номаълум. Шунинг учун барқарорлик константаларини ион кучи катта ва ўзгармас бўлган муҳитда аниқланади. Бу муҳит фон деб аталувчи комплекс ҳосил қилмайдиган анионларга эга бўлган ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) 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 реакция комплекс-образования. М., Мир, 1973; Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных ионов, М., изд. АН СССР, 1959.



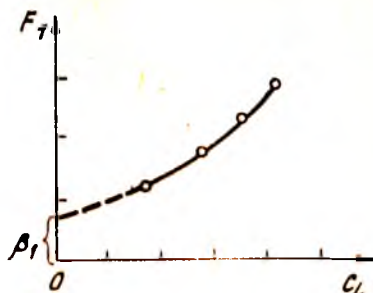
**ХIII. 7 расм. Комплексинг барқарорлик константасини аниқлаш эгриси.**

$$\beta_n = [ML_n] / [M][L]^n \quad (\text{XIII.10}_a)$$

Комплексларнинг ҳамма турлариши тулган эритмадаги катион ва анионлар ларнинг умумий концентрасиалари

$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] \quad (\text{XIII.11})$$

$$c_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] \quad (\text{XIII.12})$$



га тенгдир

(XIII.11) тенгламаши  $[M]$  га бўлиб ва (XIII.10a) ни ҳисобга олиб, **комплекс**

**ланганлик функцияси**  $\Phi$  олинди. У комплексини ҳосил бўлиши жараёни чуқурлигини характерлайди ва барқарорлик константаси ҳамда ишлатилган концентрасиаси асосида аниқланади (бирлаш жуда катта қийматларга Уларини 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 еки ҳар бир комплекслати ҳосил бўлиши функцияси  $\bar{n}$  деб аталувчи динандларини уртача сон

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (\text{XIII.14})$$

га тенг бўлади.

Барқарорлик константалари Леден усули билан аниқланади. Бунинг учун  $\Phi$  ни аниқлаб, (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):

$$F_1 + \beta_1 + \beta_2[L] + \beta_3[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^{n-1} \quad (\text{XIII.15})$$

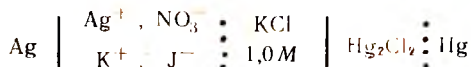
$[L] \rightarrow 0$  чегара қийматида  $F_1 \rightarrow \beta_1$  га интилади, демак ординатада ҳосил булган кесма  $\beta_1$  га тенг бўлади.

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,  $\beta_2$  ни топиш мумкин. Бундай графикларни тузиш  $F_1 = F_n$  нинг  $[L]$  га боғлиқлиги тугагунча давом эттирилади.

**Кумуш йодид эритмаларида комплекс таркибини ва тўлиқ барқарорлик константасини аниқлаш.** Ўлчашлар учун қуйидаги



гальваник элементдан фойдаланилади. (Каломель электродининг потенциали кумуш йодид электроди потенциалига нисбатан мусбатроқдир).

Фон сифатида  $\text{KNO}_3$  эритмаси ишлатилади. Электродитик кўприк ҳам худди ана шу эритма билан тўлдирилади. ЭЮК KJ ҳолатидаги  $[\text{J}^-]$  лиганднинг турли концентрасияларида аниқланади.

Ўлчашлар лиганднинг шундай микдорларида олиб бориладики, бунда  $\text{AgJ}$  кўринишида ҳосил бўладиган чўкма аввалига эрийди ва максимал координацион сонга эга бўлган комплекс ҳосил қилади.

Комплекс ҳосил қилиш мувозанати қуйидаги



кўринишга эга бўлади.

Тўлиқ барқарорлик 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  $c_{\text{Ag}^+}$  ва йод  $c_{\text{J}^-}$  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).  $\Phi$  шу кийматлардан ҳисоблаб топилади.

Комплексланганлик функцияси  $\Phi$  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: KJ — 2,0 M (a); KNO<sub>3</sub> — 2,0 M (б) ва AgNO<sub>3</sub> — 0,5 M (в).
2. 50 см<sup>3</sup> ҳажмли тўққизта ўлчов колбасига AgNO<sub>3</sub> эритмасидан 1 см<sup>3</sup> дан ва куйида кўрсатилган ҳажмларда KJ (a) эритмасидан куйилади, сўнгра колбага белгисигача (б) эритмадан солинади.

Колба

1 2 3 4 5 6 7 8 9

KJ эритмасининг ҳажми см<sup>3</sup> 25 28 30 32 34 36 38 40 0

Барча эритмаларнинг ион кучи  $J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$  ўзаро тенг ва 1,96 кийматни

қабул қилади.

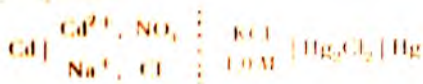
Аралашмалар ЭЮК ни ўлчашдан 2—2,5 соат олдин тайёрланади.

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 олдида бу электродлар концентранланган HNO<sub>3</sub> эритмасига киска муддатга тушириб олинади ва дистилланган сув билан яхшилаб ювилади.

4. Тайёрланган эритмалар навбати билан кумуш ишчи электроди туширил-

ган идишга куйилади, ЭЮК ўлчанади ва комплекснинг таркиби ва барқарорлик константаси аниқланади. Ўлчаш шикитини баҳолаш мақсадида бешта қолбада бир хил концентрацияли (3—5 соғил) эритмалар тайёрланади ва шу эритмалар билан ЭЮК шик киймати топилади. Хисобот намунасининг IS<sup>2</sup> белдан қаранг.

**Cd(II)нинг хлоридли комплекслари таркибини ва барқарорлик константасини аниқлаш.** Бунинг учун қуйидаги



гальваник элемент тузилади.

Ишчи электрод сифатида ишчи тозаданган кадмий металлдан кадмий амальгамаси қўлланади.

Кадмий амальгамаси унинг орқисида микротерми симобга югувчан эритма эритиш билан тайёрланади. Амальгамани электрод қуллашдан олдин шикитдан натижалар яхши такрорланади ва аниқлиги олдига юк қолдирилганда яхши бўлади.

Амальгамани тайёрлашда симоб билан ишчи тозаданган кадмий металлдан килиш керак.

### Ўлчаш тартиби

1. Эритмаларни тайёрлаш: 0,005 M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3,0 M NaNO<sub>3</sub> (а), 3,0 M NaCl (б), 0,005 M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (б) ва 3,0 M NaNO<sub>3</sub> (фон эритма) (а).

2. Тахминан 100 см<sup>3</sup> ҳажмли идишга (а) эритмадан 25 см<sup>3</sup> қушқани ва ишчи янги тозаланган, дистилланган сув билан ювилган ва филлар ёғ оғз оралида қуритилган кадмий электроди туширилади. Электролитик куприк (с) эритма билан тўлдирилади. Электролитик куприкнинг бир қисmini кадмий электродни содирати идишга туширилади, иккинчисини эса (в) эритма билан тўлдирилган стаканга туширилади. Шу стаканга каломель электроди (1,0 M KCl) ҳам туширилади.

3. 5 см<sup>2</sup> ҳажмдаги (б) эритмадан 0,1—0,2 см<sup>3</sup> микротерма (аралаштириб турган ҳолда) микробюретка ёрдамида (а) эритмага қушилади. Хар бир қушқанида юкори қаршиликда Р—307 потенциометри ёки Ш—113 соғил электрметр ёрдамида гальваник элементнинг ЭЮК ўлчанади. Тажриба вақтида Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>нинг концентрацияси ва эритманинг учга тенг бўлган ион қуши узармайди.

4. Текширилатган эритма солинган идишдаги NaClнинг концентрацияси

$c_{\text{NaCl}} = 3v_{\text{NaCl}} / (v_{\text{NaCl}} + 25)$  нисбатдан топилади. Бу ерда  $v_{\text{NaCl}}$  қушқани

(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.

$$\Delta E = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[\text{Cd}^{2+}]_0}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{c_{\text{NaCl}} + a}{c_{\text{NaCl}} + 1} = \frac{0,0591}{2} \lg \Phi$$

Бундан  $\lg \Phi = 2\Delta E / 0,0591$  бўлади.

Комплексларнинг таркибини ва барқарорлик константалари қийматларини олиш учун юкорида қайд этилган Леденнинг график усулидан фойдаланилади.

### Хисобот намунаси

1. Қумуш йодид эритмаларидаги комплекс таркиби ва тушк барқарорлик константасини аниқлаш:

Тажриба ҳарорати, .... °C

Каломель электроднинг потенциали,  $E$  (н.к.э.)..... В

Қумуш электроднинг стандарт потенциали,  $E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag})$  В

Белдангич эритмаларнинг концентрацияси М

$c_{\text{KCl}} = 1, c_{\text{KNO}_3} = 3, c_{\text{NaNO}_3} = 3$

Аралашмаларнинг ион қуши

Ф ва  $\beta_n$  ларни аниқлаш учун жадвал:

| Аралашма тартиби | $V_{KJ}(2M)$ ,<br>см <sup>3</sup> | $c_{KJ}, M$ | $lg c_{J-}$ | $E, B$ | $[Ag^+]$ | $\frac{c_{Ag^+}}{[Ag^+]} = \Phi$ | $lg \Phi$ | $\beta_n$ |
|------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|--------|----------|----------------------------------|-----------|-----------|
| 1                | 25                                |             |             |        |          |                                  |           |           |
| 2                | 28                                |             |             |        |          |                                  |           |           |
| ...              | ...                               | ...         | ...         | ...    | ...      | ...                              | ...       | ...       |
| 9                | 0                                 |             |             |        |          |                                  |           |           |

$\beta_n$  ва  $n$  ларни графикдан топиш

$lg \Phi = f(lg c_{J-})$  боғланиш тузилади.  $n$  ning қиймати қийлик бурчаги тангенси бўйича,  $\beta_n$  эса ординатанинг кесилган қисми бўйича аниқланади:

$$\beta_n = \dots \quad n = \dots$$

Ўлчашлар хатоси 0,95 ишончлик эҳтимоллиги билан ҳисобланади (1 боб).

Олинган натижалар маълумотномадаги қийматлар билан солиштирилади.

Қўшимча таъкид:  $\beta_n$  ning ион кучига боғлиқлигини аниқлаш ва натижаларни ион кучи  $I=0$  қийматига экстраполяция қилиш.

2. Кадмийнинг хлорид комплекслари таркиби ва барқарорлик константаларини аниқлаш:

Тажриба ҳарорати  $\dots$  °C

Бошланғич эритмалар:

$a \dots, \bar{b} \dots, \bar{v} \dots$

Аралашманинг ион кучи  $I = \dots$

Ўлчаш ва ҳисоблаш натижалари:

| Аралашма тартиби | $V_{NaCl}$ ,<br>см <sup>3</sup> | $c_{NaCl}$ ,<br>M | $E, B$      | $\Delta E, B$ | $\Phi$ | $F_1$ | $F_2$ | $F_3$ |
|------------------|---------------------------------|-------------------|-------------|---------------|--------|-------|-------|-------|
| 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 таъини содир бўлмаган қимёвий элементларнинг ЭЮК ни ўлчаш орқали аниқланади, масалан,

\* Таъсия 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.

НСІ нинг турли концентрацияларидати



элементи.

Бу элементнинг ЭЮК

$$E = E(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}) - E(\text{H}^+, \text{H}_2) - E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}) - 0,1182 \lg m_{\pm} \quad (\text{XIII.20})$$

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

$$m \rightarrow 0 \text{ да } \gamma_{\pm} \rightarrow 1, \lg \gamma_{\pm} \rightarrow 0 \text{ булади, } E + 0,1182 \lg m \text{ ишнинг эса чегара киймат}$$

$E_{\text{чегара}} = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag})$  га тенглаши

$\lg \gamma_{\pm} = f(m)$  болади

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}) - (E_m + 0,1182 \lg m)}{0,1182} \quad (\text{XIII.21})$$

тенглама билан ифодаланади, бу ерда  $E_m$  — берилган  $m$  даги ЭЮК

$E_{\text{чегара}} = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag})$  нинг кийматини 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 олинган (XIII.21) тенгламадан НСІ 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. Юқорикроқ концентрацияларда эса куйидаги

$$\frac{c}{m} = \frac{1000 \rho}{1000 + Mm} = \frac{\rho}{1 + Mm \cdot 10^{-3}} \text{ ва } \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}} = \frac{m}{c} \rho_0 \quad (\text{XIII.22})$$

тенгламалар бўйича қайта ҳисоблаш лозим. Бу тенгламаларда  $M$  — эриган модданинг моляр массаси;  $\rho$  ва  $\rho_0$  — эритма ва эритувчиларнинг зичликлари.

Агар текширилаётган эритмалар  $c$  концентрацияли бошланғич эритмани суюлтириш билан тайёрланса, тузатишлар киритилиши керак ( $m$  ҳароратга боғлиқ бўлмаганлиги сабабли тарозидан тортиш билан тайёрланган эритмалар концентрацияси аниқроқ бўлади). Эритмаларнинг зичлигини  $X$  иловадан қаранг.

### Ўлчаш тартиби:

1. Платина электрод платиналанади ва қумуш электрод хлорланади (Гилова).
2. 0,1 M НСІ эритмаси (фиксанал) ни 0,0001 M гача кетма-кет суюлтириб 4—5 та НСІ 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 едирилмаслиги учун графит кукуни билан артилиши керак (юшшок 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  $\sim 10^{-8}$  А лн ноль-асбобга эга бўлган юқори қаршиликли потенциометрга) уланади.
6. Платиналанган платина электрод тўйингунча (10—15 мин) водород

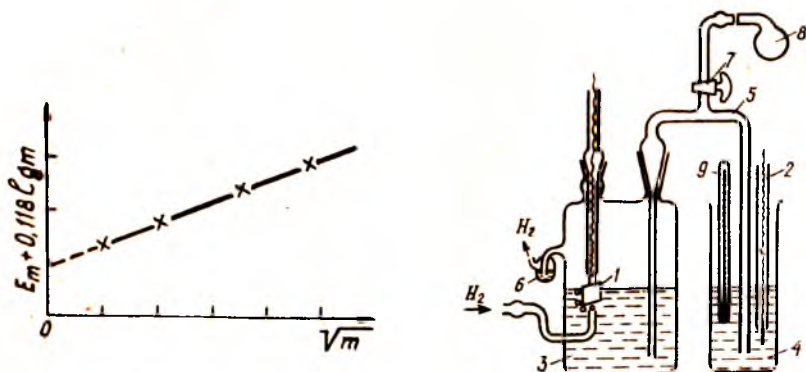


ўтказилади. Адсорбцион мувозанат ўрнатилганини гальваник элемент ЭЮК ning узгармаслигига қараб текширилади. ЭЮК ning қиймати ёзилади, 3—6 бандларда бажарилган тадбирлар қолган эритмалар билан қайтарилди.

7. Уртача ион активлик коэффициентлари ва HCl ning активликлари текширилган барча эритмалар учун ҳисобланади.

Товилган 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 ning сувдаги активлик коэффициентини аниқлаш графиги.

XIII. 9- расм. HCl эритмаларидаги активлик коэффициентларини ўлчаш учун мўлжалланган гальваник элемент:

1 — водород электроди; 2 — кумул хлорид электроди; 3, 4 — электрод ячейкалари; 5 — электролитик кўприк; 6 — гидравлик беркитувчи; 7 — кран; 8 — резина поқ; 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 | $m$ | $\sqrt{m}$ | $\lg m$ | $E_m, B$ | $E_m + 0,1182 \lg m$ | $\gamma_{\pm}$ (ўлчанган) | $\gamma_{\pm}$ (ҳисоб) |
|----------------|-----|------------|---------|----------|----------------------|---------------------------|------------------------|
|                |     |            |         |          |                      |                           |                        |

График:  $E_m + 0,1182 \lg m = f(\sqrt{m})$ .

Ўлчаш хатоси ҳисобланади (1 боб).

Олинган натижалар маълумотномадагилари билан солиштирилади:

| $m$ | $\gamma_{\pm}$ (ўлчанган) | $\gamma_{\pm}$ (маълумотнома) | $\gamma_{\pm}$ (ўлчанган) / $\gamma_{\pm}$ (маълумотнома) |
|-----|---------------------------|-------------------------------|---|
|     |                           |                               |   |

### ХIII.5. ФОТОҚОҲОРИМЕТРИК ҲЛЧАШЛАР

#### Рангли индикаторларнинг кислота-асос хоссалари

Айрим кучсиз кислоталар (ёки асослар) диссоциланмаган ва диссоциланган ҳолатларда турли рангга эга бўлади. Бундай бирикмаларни индикаторлар сифатида қўлдан мумкин. Рангнинг ўзгариши диссоциланиш билан боғланган. Водород (ёки гидроксид) ионлари органик аниондаги (ёки катиондаги) молекуладан ажралишида электрон тўлиқлигининг деформацияси содир бўлади, бунинг натижасида юшиш спектри ва шу натижи раанги ўзгаради.

Айтайлик, индикатор кучсиз кислота  $HInd$  бўлсин, унинг эритмадаги диссоциланиш мувоzanати куйидаги



тенглама билан ифодиланади

Етарли даражадаги кислотали муҳитда мувоzanат чанга елижиган 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  $\alpha$  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 куйидаги



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 қийматлар  $pH = -\lg a_{H^+}$  (165-бет). Ушбу тенгламаларнинг биринчисида  $\alpha$  эритмадаги кислотали индикаторнинг диссоциланиш даражасини, иккинчисида эса асосли индикаторнинг диссоциланиш даражасини кўрсатади.

**Индикаторнинг ўтиш зонаси** деб аталувчи  $pH$  ўзгаришининг маълум оралигида эритма рангининг секин-аста,  $(1 - \alpha)/\alpha$  нисбатнинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган ўзгариши содир бўлади. Лекин кўзнинг сезгирлиги ранглианишининг икки кўриниши орасидаги нисбат тахминан 10 бўлгандаги ўзгаришни ёки  $(1 - \alpha)/\alpha \approx 10$  да 1/10 ни сезади, яъни  $pH \approx pK - 1$  да қузатувчи  $A$  рангни кўради,  $(1 - \alpha)/\alpha \approx 1/10$ , яъни  $pH \approx pK + 1$  да  $B$  рангни кўради.

Шундай қилиб, индикаторни қўллаш соҳаси унинг диссоциланиш константаси  $K_{инд}$  га боғлиқ бўлади ва  $pH$  нинг икки бирлиги орасида тахминан топилади:

$$pH = pK \pm 1 \quad (XIII.29)$$

**Индикаторнинг ўтиш нуқтаси** деб икки кўринишининг тенг миқдорларида  $pH = pK$  қийматга айтилади. Масалан, метил кизил учун ( $K_{инд} = 7,9 \cdot 10^{-6}$ ) ўтиш зонаси  $pH \approx 4,2 - 6,3$  ва ўтиш нуқтаси  $pH = 5,1$  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 иловлада 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  $K_{инд}$  ва  $K_{инд(он)}$  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 узунлигидаги нурланишни ютиш ҳосасига асосланган.  $I_0$  жадалликдаги нур оқими эритма ёки қаттиқ моддадан ўтаётганда қисман югилади ва кичикрок  $I$  жадаллик билан чиқади.  $I$  нинг қиймати қаватнинг қалинлиги  $l$  га ва ундаги бўялган заррачаларнинг моляр концентрацияси  $c$  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 оламиз, бу ерда  $k = k'/2,3$  — нур ютишининг моляр коэффиценти (айрим ҳолларда  $k$  ўрнига  $\epsilon$  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  $\lambda$  дан  $\lambda + \Delta\lambda$  гача бўлган кичик соҳадаги нурни ўтказувчи рангли филтърлар 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 оламиз. Бундан қават бир хил қалинликда бўлганда оптик зичликнинг концентрацияга пропорционаллиги келиб чиқади. Ютишнинг моляр коэффициентини  $k_c = 1M$  ва  $l = 1$  см бўлган эритманинг оптик зичлигига тенг бўлади.

Нур ютувчи бир нечта концентрацияси наст 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 коэффициенти эритган модданинг табиати ва тўшаётган нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ бўлади (XIII.10 расм). Максимум ютиш кузатилаётган тўлқин узунлиги  $\lambda_{\text{max}}$  ва бунга мўъ келувчи моляр коэффициент  $k_{\lambda_{\text{max}}}$  билан белгиланади.

Бу ҳолда (XIII.32) тенглама куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$D = k_{\lambda_{\text{max}}} c l \quad (\text{XIII.34})$$

Фотозлектрик колориметр ёрдамидаги ўлчашларда нурнинг  $\lambda_{\text{max}}$  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  $K_{\text{HInd},a} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ind}} / a_{\text{HInd}}$  фойдаланиш зарур. Бунинг учун диссоциланиш константаси ифодасида, масалан (XIII.24), концентрацияларни активлик коэффициентларига қўйиштириш лозим. Аммо бунда ўлчанаётган pH қийматлари водород ионлари активлигига тегишли бўлади. Диссоциланмаган электролит  $\text{HInd}$  нинг активлик коэффициенти бирга тенг  $[\text{Ind}]$  ни  $a_{\text{Ind}}$  га қайта ҳисоблаш учун  $[\text{Ind}]$  ни текширилаётган эритмадаги ионнинг ўртача активлик коэффициенти  $y_{\pm}$  га қўйиштириш керак (40-бетга қаранг). Бу (XIII.26) тенгламадаги  $\alpha$  ўрнига  $\alpha y_{\pm}$  қўйиштириш киритиш билан бирдир, натижада тенглама куйидаги кўринишга элади:

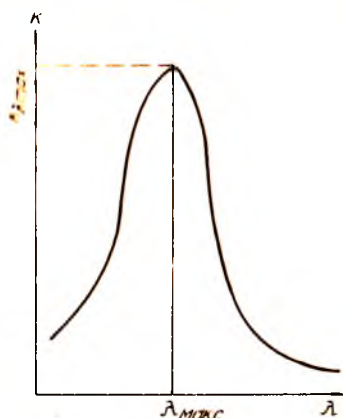
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg[\alpha / (1 - \alpha)] + \lg y_{\pm} \quad (\text{XIII.35})$$

(XIII.28) тенгламани ҳам худди шундай ўзгартириш керак:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{суб}} - \text{p}K_{\text{IndOH}} - \lg[\alpha / (1 - \alpha)] - \lg y_{\pm} \quad (\text{XIII.36})$$

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 олмаса бўлади. Масалан, 0,1 M NaOH + 0,1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  таркибли 1:1 нисбатдаги 0,05 m концентрацияли ва валентлиги



XIII. 10-расм. Ютиш коэффициенти  $k$  нинг тўлқин узунлиги  $\lambda$  га боғлиқлиги.

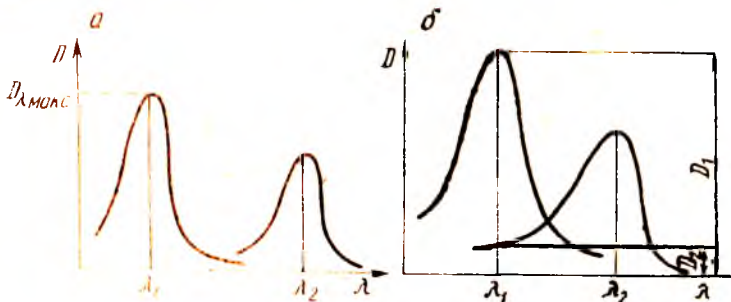
1 (БН РО<sub>2</sub> + К<sup>+</sup> + Н РО<sub>2</sub>) бўлган буфер эритманинг ион кучи:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,1$$

эритма:

Лекин Хюккелнинг иккинчи яқинлашишида термодинамик константани шундан тенглама асосида ҳисобланади:

$$\lg K_{\text{индик}} = \lg K_{\text{индик}}^0 \cdot \gamma_{\pm} = \lg \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} - 0,511 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad (\text{XIII.37})$$



XIII.11-расм. Икки ранга индикатор учун оптик зичлик  $D$  нинг тўлқин узунлиги  $\lambda$  га боғлиқлиги: максимумлар бир-бирдан узокда ётган (а) ва эгрилар устма уст тушган ҳоллар (б).

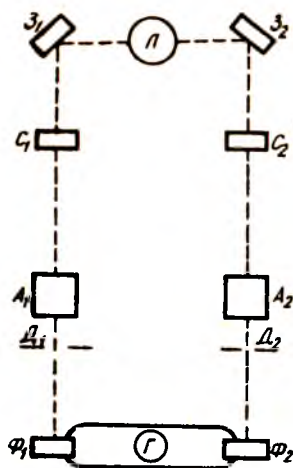
Қушқарибдан ҳисоблаш рақсонли активлик коэффициентининг ўртача ион активлиги коэффициентининг ўртача баъди бўлиқ бўлган тузилмалар элифироли олинмаган.

Бир ранга индикаторнинг (кучсиз кислота-нинг) бар миз концентрация эритмалари pH нинг қиймати узгарувчи катор буфер эритмаларига кайралисан, деб фараз қилайлик.

pH нинг қийматдор қийматига етганда оптик зичлик четга қийматга  $D_{\text{сепара}}$  эришади. Бу қиймат катор буфер эритмалар pH и узгартиришанга ҳам узгармайди.

Каторга: pH нинг ортини  $\text{HInd} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Ind}^-$  реакция бўйича индикаторнинг диссоцилланиш даражасини ортинга сениб қолади. Буфер эритманинг ион кучи эритмадан индикаторнинг ион кучидан икки тартибга катта бўлгани сабабли pH узгармай қолади.

$\text{Ind}^-$  ионлари  $\lambda_{\text{max}}$  соҳада нур ютмайди, шунинг учун  $D_i$  диссоцилланиш натижасида камайди ва  $D_{\text{сепара}}$  тўла диссоцилланиш содир бўлганга энг кичик қийматни қабул қилади. Аксинча, pH нинг камайиши ионлар-



XIII.12-расм. Фотоэлектрик колориметр схемаси:

$L$  — лампа;  $Z_1$  ва  $Z_2$  — кўзгулар;  $C_1$  ва  $C_2$  — нур филтрлари;  $A_1$  ва  $A_2$  — қюветалар;  $D_1$  ва  $D_2$  — диафрагмалар;  $\Phi_1$  ва  $\Phi_2$  — фотоэлементлар;  $\Gamma$  — гальванометр.



нинг  $H^+ + Ind \rightleftharpoons HInd$  реакция бўйича ассоциланишига ва шунга мос равишда буфер эритмалар каторида  $D_i''$  нинг ўртишига 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  $\beta = D_i''/D_{\text{чегара}}''$  мунсабатлар билан ифодланилади. Мос келувчи буфер эритмаларни танлаш (кислота тўлики индикатор тўли)  $\alpha$  ва  $\beta$  ларни аниқлашга имкон беради.

Шунга ўхшаш натижалар кучли нег индикаторлари билан ҳам олинади.

Тартифланган ҳисоблаш усулини рангидан бўялишгача рангини ўзгартирувчи бир рангли индикаторлар қоида ишлатиши қудай. Икки рангли индикаторларда (нон ҳам, молекула ҳам бўлади) нур ютишининг икки соҳаси мавжуд — кислотали ва асосли томонларда. Агар ютиш максимумлари бир-биридан узоқда жойлашган бўлса (XIII.11 а-расм), диссоциланиш даражаси, уларнинг бирдан 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  $\alpha$  ни ҳисоблаш қийинлашади.

Оптик зичликни аниқлашда икки турдаги фотокolorиметрлар қўлланилади: визуал ва фотозлектрик. Фотозлектрик colorиметрларда кўча кўринувчи нур соҳасида, асосан, ички фотозфлектли (295-бетга қаранг) селен фотозлементлари ( $\lambda = 580$  нм да энг катта сезгирликка эга бўлган) қўлланилади, баъзан эса, сурма-цезийли ташки фотозфлектли ( $\lambda = 480$  нм) фотозлементлар ишлатилади. Икки ёруғлик дастасининг жадаллигини тешикли диафрагма ёрдамида тенглаштиришга асосланган дифференциал фотозлектрик асбоблар ўзининг аниқлиги билан ажралиб туради.

XIII.12-расмда асбобнинг принципаал схемаси тасвирланган. Ёруғлик нурлари лампадан ( $L$ ) кўзгуларга ( $Z_1$  ва  $Z_2$ ) 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 фотозлементлар ( $\Phi_1$  ва  $\Phi_2$ ) га тушади. Фотозлементлар гальванометр ( $\Gamma$ ) билан кўприк схемаси бўйича уланади. Фотозлементларга тушаётган ёруғлик нурларининг жадаллиги тенг бўлганда гальванометр нолни кўрсатади. Диафрагмадаги тешик кенглиги барабанин (схемада кўрсатилмаган) айлантириш билан ўзгартирилади ва шу орқали фотозлементга 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 фотозлемент ( $\Phi_2$ ) га тушаётган ёруғлик дастасининг жадаллиги  $\Phi_1$  никдан камроқ бўлади ва гальванометрнинг кўрсатиши ўзгаради. Диафрагма ( $D_1$ ) даги тешикнинг кичиклаштирилиши  $\Phi_1$  фотозлементга тушаётган ёруғлик дастасини кучсизлантиради. Эритманинг оптик зичлиги ( $D$ ) барабандан топилади.

Ёруғлик филтрини танлашда фақатгина текширилаётган модданинг ютиш қобилиятини эмас, балки ёруғлик филтри ва фотозлементнинг 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 зичликнинг 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 см<sup>3</sup> ҳажмда ва бир хил миқдорда (0,2—0,5 см<sup>3</sup>) индикатор қуйилади. Сўнгра аралаштирилади ва мувозанат қарор топгунга қадар 10—15 минут тинч қолдирилади. Уртача 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 кайтариб, уртачаси топилади. Олинган катталиклардан  $D_{\max}$  топилади. (ХИИ.36) ва (ХИИ.25) ёки (ХИИ.26) тенгмалардан  $\alpha$ ,  $K_{HIJnd}$  ( $K_{IIndOH}$ ) ва  $K_{IInd,a}$  ( $K_{IIndOH,a}$ ) лар ҳисобланади.

### Ҳисобот намунаси

Индикатор. . . . . Буфер эритма таркиби.

Индикатор ҳажми. . . . . см<sup>3</sup>

| Эритма таркиби | Буфер эритма рНи | Оптик зичлик |   |   |   |   |   | Дур | $\alpha = \frac{D}{D_{\max}}$ | $K_{HIJnd}$ |
|----------------|------------------|--------------|---|---|---|---|---|-----|-------------------------------|-------------|
|                |                  | 1            | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |     |                               |             |
|                |                  |              |   |   |   |   |   |     |                               |             |

Эритма ион кучи  $I = \dots$ ;  $y_{\pm} = \dots$ ;  $Igy_{\pm} = \dots$ ;  $K_{HIInd,a} = \dots$

### ХИИ.6. МАШҚЛАР ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ )

1. Хингидрон электроди потенциалы 0,400 В бўлган эритманинг рН ини аниқланг.

Ж а в о б и: 5,06.

2. Водород ва каломель (1,0 М КСI) электродларидан тузилган элементнинг Э Ю К 0,500 В. Эритманинг рН ини топинг.

Ж а в о б и: 3,70.

3.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  нинг 0,1 м ( $\gamma_{\pm} = 0,791$ ) эритмаси рН=8,82.

Тузнинг гидролиз константаси ва даражасини ҳисобланг.

Ж а в о б и:  $\beta = 8,5 \cdot 10^{-5}$ .

4.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2 м ( $\gamma_{\pm} = 0,718$ ) эритмаси рН=5,05.

Тузнинг гидролиз константаси ва даражасини ҳисобланг.

Ж а в о б и:  $\beta = 4,5 \cdot 10^{-5}$ .

5. Ацетатли буфер эритмага ( $c_{\text{KHC}_2\text{O}_4}/c_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1/4$ ) туширилган хингидрон ва каломель электродлардан (0,1 М КСI) 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.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  эритмасини  $\text{NaOH}$  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.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  учун  $\gamma_{\pm} = 0,98$ .

Ж а в о б и: а) 3,88; б) 5,71; в) 7,88.

7. 0,1 м  $\text{NH}_4\text{OH}$  эритмасини  $\text{HCl}$  эритмаси билан титрлаётгандаги эритмалар рН ини топинг: а) титрлаш олдидан; б) 0,4— ишқорни нейтраллагандан кейин;

в) 0,9 — ишқорни нейтраллагандан кейин ва г) эквивалент нуктада. Аммоний гидроксиднинг диссоциланиш константаси  $K^* = 1,79 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  нинг 0,1 M эритмаси учун  $\gamma_{\pm} = 0,74$ .

Ж а в о б и: а) 11,13; б) 9,6; г) 5,19.

8.  $\text{AgCl}$  нинг эрувчанлик кўпайтмаси  $I_{\text{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{AgCl}$  ва  $\text{AgCl}^-$  ларнинг барқарорлик константалари эса  $1 \cdot 10^4$  ва  $1 \cdot 10^6$ ,  $\text{KCl}$  нинг 0,1 M сувли эритмасида  $\text{AgCl}$  нинг эрувчанлиги қандай бўлади?

Ж а в о б и:  $1,1 \cdot 10^{-6}$  моль/л

9. Эритмага  $\text{Cl}^-$  ионлари киритилиши билан  $\text{AgCl}$  нинг эрувчанлиги аввалига камаяди, минимумдан ўтади, кейин эса кўпайди.  $\text{AgCl}_2^-$  нинг умумий барқарорлик константаси  $1 \cdot 10^6$  га тенг бўлганда хлор ионларининг қандай концентрациясида  $\text{AgCl}$  энг кам эрувчанликка эга бўлади?

Ж а в о б и:  $[\text{Cl}^-]_{\text{min}} = 1 \cdot 10^{-3}$  M.

10.  $M-L$  (металл-галлоид) бог асосан ион (ёки асосан ковалент) бўлганда; MF, MCl, MVч, MI каторидаги комплексларнинг барқарорлиги қандай ўзгаради?

11. NaCl нинг 0,1 M сув эритмасидаги  $\text{Pb}^{2+}$  нинг комплексланганлиги ( $\Phi = c_{\text{Pb}^{2+}} / [\text{Pb}^{2+}]$ ) 100 га тенг.  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  нинг  $1 \cdot 10^{-4}$  M эритмасига NaCl 0,1 M концентрациягача киритилганида  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  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 чеқсиз суюлтирилган 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 M гача бўлган концентрациялари оралигидаги фаоллик коэффициентларини ҳисобланг.

19. 0,05 моль сут кислотаси ва унинг 0,122 моль натрийли тузини тутган эритманинг pH ини 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  $\text{NH}_4\text{OH}$  ва 0,024 моль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  тутган эритманинг  $c_{\text{H}^+}$  ва pH ини 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  $\text{pH} = 5,3$  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 ХОДИСАСИ

Кимёвий 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 (харакатлангивчи) кучлар дейилади. Қайтмас жараёнлар назариясида оқимлар ва кучлар орасида чизикли боғланиш мавжудлиги ҳақида постулат бор. Ташиш квазимувозанатларга (ҳудди мувозанатга ўхшаш) яқин шароитларда содир бўлаётган тақдирда бу постулат тўғри бўлади. Бундай алоҳида шароитларнинг бўлиши ташиш ходисасини ўрганишда термодинамик усуллардан фойдаланишга имкон яратади.

Масалан, электр майдонида ионларнинг ташиб ўтилиши кучсизрок майдонларда олиб борилганида, яъни ионлар кичик тезликларда ҳаракатланганида (миграция) алоҳида шароитлар 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 микроскопик хоссаларини билиш керак. Улар молекуланинг тузилиши ва системадаги ҳамма ўзаро таъсирлар билан боғлиқ.

Бу масала ҳали ечимдан узокдадир.

Турли ташиш ҳодисалари қонуларининг ифодалари (жадвалга қаранг) ўхшаш кўринишга эга, лекин умумлашган кучлари фарқланади: ҳамма ташиш тенгламаларидаги феноменологик коэффициентлар ташиш ҳодисасининг табиатига боғлиқ бўлган фарқларни кўрсатади.

Жадвал. Кимёвий жараёнлар учун ташиш ҳодисаларининг аҳамияти

$c$  — моляр концентрация;  $\mu$  — кимёвий потенциал;  $U$  — электр энергияси;  $T$  — температура;  $p$  — қўвушқоқ қўқлик;  $\rho$  — оқим;  $s$  — вақт;  $dy$  — қўвушқоқ қўқлиги;  $z$  — сирт

| Ҳодиса                  | Субстанция                  | Умумлашган куч | Ташиш тенгламиси (бир ўлчовли)                       | Феноменологик коэффициент                 | Қонун         |
|-------------------------|-----------------------------|----------------|--|---|---------------|
| Диффузия                | Масса                       | $dc/dx$        | $j = -D \left( \frac{dc}{dx} \right)$                | $D$ — диффузия коэффициенти               | Фик (бириичи) |
|                         | Гибс энергияси              | $d\mu/dx$      | $j = -a \left( \frac{d\mu}{dx} \right)$              | $a$ — масса ўтказувчанлик                 |               |
| Ўтказувчанлик           | Электр заряди               | $dU/dx$        | $j = -\chi \left( \frac{dU}{dx} \right)$             | $\chi$ — солиштирма электр ўтказувчанлик  | Ом            |
| Иссиқлик ўтказувчанлиги | Иссиқлик (иссиқлик миқдори) | $dT/dx$        | $Q = -\lambda \left( \frac{dT}{dx} \right)$          | $\lambda$ — иссиқлик ўтказувчанлиги       | Фурье         |
| Қовушқоқлик             | Импульс                     | $dp/dt$        | $j = \frac{1}{s} \frac{dp}{dt} = \eta \frac{dy}{dz}$ | $\eta$ — динамик қовушқоқлик коэффициенти | Ньютон        |

Энди ташишнинг айрим ўзига хос хусусиятлари устида тўхталиб ўтайлик.

1. Фик тенгламаси диффузия оқими кичикроқ концентрация томон йўналганлигини кўрсатапти. 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 чиқмаймиз) ушбу ва шунга ўхшаш ҳолларда ташиш бир неча диффузия коэффициентлари орқали аниқланади, улар мусбат ва манфий бўлиши мумкин.

Диффузия адашган заррачаларнинг (температурага боғлиқ



ҳолда қилатишган) тасодифий ҳаракатлари натижасидир. Заррачаларнинг тасодифий ҳаракати (броун ҳаракати) концентрацияларнинг макроскопик градиентлари бўлмаган бир компонентли системаларда ҳам содир бўлади. Бир компонентли системалардаги броун ҳаракати макроскопик окимни келтириб чиқармайди. Бу ҳолда заррачаларнинг ўз-ўзини диффузиялаши ҳақида гапирилади.

Икки ёки кўп компонентли системалардаги заррачаларнинг тасодифий ҳаракатлари уларнинг кимёвий потенциаллари катта бўлган соҳадан кичигига ташилишига сабаб бўлади. Кимёвий потенциалнинг ўзгаришини фақат мувозанатдан мувозанатга ўтаётгандагина ўлчаш мумкин. Шунинг учун кимёвий потенциал градиентига псевдоқуч сифатида, макроскопик тасодифий ҳодисаларнинг макроскопик эквиваленти сифатида қараш лозим.  $\alpha$  коэффицентининг маъноси 231-бетда тушунтирилган.

Диффузия туфайли ташиш содир бўлаётганида ҳаракатланётган заррачаларга ташқи кучлар таъсир этмайди (электр майдони таъсирида зарядланган заррачаларнинг ташилишидан фарқли ўларок).

Шундай қилиб, ўтказувчанлик окимида катион ва анионлар турли йўналишларда, диффузия окимида эса фақат биргина йўналишда ҳаракат қилади деган тушунча икки компонентли системалардаги диффузия жараёнига қўлланилганидагина тўғри экан.

II. Иссиқликнинг ташилиши ташқи 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 қиладилар.

Электронитларни 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, ишқорлар)ни кучсиз электролитлар дейилади. Электролитнинг эритмадаги диссоциациянинг даражаси унинг табиатига, концентрациясига ва эритувчининг табиатига боғлиқ.

Катта диэлектрик ўтказувчанликка эга бўлган эритувчиларда (масалан, сув) тўлиқ диссоциацияланган моддалар, диэлектрик ўтказувчанлиги кичик бўлган эритувчиларда диссоциацияга учрамаслиги мумкин. Электролитнинг диссоциациянинг даражаси катта ёки кичик бўлишидан катъи назар, эритманинг электронейтраллиги сақланади, яъни эритмадаги мушбат ва манфий зарядларнинг сони бир-биринга тенг бўлади. Агар  $A_+$ ,  $B_-$  электролит  $z_+$  валентликка эга бўлган  $v_+$  катионларига ва  $z_-$  валентликка эга бўлган  $v_-$  анионларига диссоциаланса ( $A_+ B_- = v_+ A^{z_+} + v_- B^{z_-}$ ), эритма электронейтрал бўлгани сабабли  $v_+ z_+ = v_- z_-$  бўлади. Айтилган гаплар ионлар сонини уларнинг концентрациясига алмаштирилганда ҳам тўғри бўлади.

#### ХИВ.1. СОЛИШТИРМА ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИК

Электр токини ўтказиш қобилияти қаршилик ёки электр ўтказувчанликлар билан тавсифланади. Хар қандай ўтказгичнинг қаршилиги унинг узунлиги  $l$  га тўғри пропорционал ва юзаси  $s$  га тескари пропорционалдир:

$$R = \rho \frac{l}{s},$$

бу ерда  $\rho$  — 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  $\omega$  сименсларда ўлчанади ( $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$ ).

Солиштирма қаршиликка  $\rho$  тескари бўлган катталиқка *солиштирма электр ўтказувчанлик*  $\kappa$  дейилади, у юзаси  $1 \text{ см}^2$  бўлган ва  $1 \text{ см}$  масофада жойлаштирилган иккита параллел электрод орасидаги  $1 \text{ см}^3$  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 қонунига биноан ўтказгичдан ўтаётган токни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$I = \frac{U}{R} = U\omega = U\kappa \frac{s}{l}$$

ва бу ҳолда

$$\frac{l}{s} = j = \kappa \frac{U}{I}, \quad (\text{XIV.2})$$

бу ерда  $j = I/s$  ток зичлиги ( $\text{А/см}^2$ ),  $U/l$  — майдон кучланганлиги ( $\text{В/см}$ ).

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  $c$  ( $\text{моль/см}^3$ ) 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 юкори бўлмаса), шунинг учун ҳар қайси ишорали ионларнинг концентрациясини электролитнинг эритмадаги концентрацияси  $c$  (моляр) орқали 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 гравлар сони. (XIV.7) тенгламадан шундай хулоса чиқариш мумкин: кучли электролитнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги электролитнинг концентрациясига ва ионларнинг ҳаракатчанлигига боғлиқ.

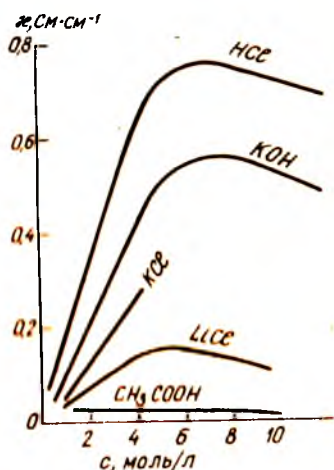
Концентрация ортиши билан ионлар ўртасидаги электростатик таъсирлар натижасида уларнинг ҳаракатчанлиги пасайди. Бу таъсирлар солиштирма электр ўтказувчанлигининг концентрациясига боғлиқлик графикада максимумларнинг пайдо бўлишига олиб келади (XIV.1-расм). Кичик концентрацияда ионлар орасидаги масофа катта бўлади, электростатик таъсирлар кучсизлашиши ва концентрация ортиши билан солиштирма электр ўтказувчанлигининг қиймати ортади. Концентрацияси янада кўпайтирилганда ионлараро таъсир кучаяди ва унинг ҳаракатчанлиги концентрация ортиши билан камайиб боради.

Кучсиз электролитларни кутбли (диэлектрик ўтказувчанлиги катта бўлган) эритувчиларда эритилганда ҳам молекулаларнинг бир қисми диссоциланишга учрамайди. Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражаси (ионларга ажралган молекулалар сонининг эритилган молекулаларнинг умумий сонига нисбати) концентрацияга боғлиқдир. Концентрация кўпайганда эритмаларда  $\alpha \ll 1$  бўлади ва концентрация  $c \rightarrow 0$  интилганда  $\alpha \rightarrow 1$ .

(XIV.6) тенгламадаги  $c_i$  ўрнига унинг  $c_i = \alpha v_i c / 1000$  қийматини қўйсақ, кучсиз электролитлар учун солиштирма электр ўтказувчанлик тенгламасини 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 ионлараро 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  $\alpha c$  нинг қийматлари кўпаяди ва солиштирма электр ўтказувчанлиги ортади. Лекин юқори концентрацияларда бу кўпайтма камайди 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 кийматга етгандан сўнг камаяди (XIV.1-расм).

#### XIV.2. МОЛЯР ВА ЭКВИВАЛЕНТ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИКЛАР

Солиштирма электр ўтказувчанликнинг  $1 \text{ см}^4$  ҳажмли электролит концентрациясига нисбати *моляр электр ўтказувчанлик*  $\mu$  дейилади. Моляр электр ўтказувчанлик бир-биридан  $1 \text{ см}$  масофада параллел ҳолатда жойлашган ва  $1000/c \text{ см}^2$  юзага эга бўлган электродлар орасидаги  $1$  моль электролитнинг тўтган 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  $Fv_- = \lambda_-$  кўпайтималарини катион ва анионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликлари дейилади (айрим муаллифлар ионларнинг ҳаракатчанлиги дейишади).

Ионнинг валентлигига кўпайтирилган эквивалент электр ўтказувчанлик ион электр ўтказувчанлигига тенгдир:

$$\mu_+ = z\lambda_+, \quad \mu_- = z\lambda_-$$

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 аниқланади. Сольватланган ионлар электролит эритмасида иссиқлик ҳаракатида бўлади ва уларнинг жойлашиши кристаллдагига нисбатан тартибсиз бўлади. Ионлар орасида электростатик кучлар бўлгани сабабли, хаттоки суюлтирилган эритмаларда ҳам уларнинг таксимланиши тасодифий бўлиши мумкин эмас. Турлича



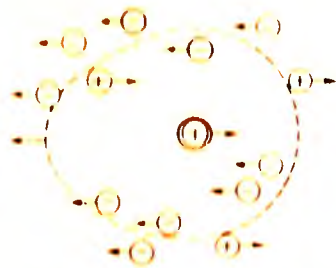
зарядланган ионларнинг тортилиши ва бир хил зарядланган ионларнинг итарилиши ҳар бир мусбат ионнинг яқинида ортикча миқдорда манфий ионларнинг (ва аксинча) жойлашиниغا олиб келади. Ҳар бир ион *ион атмосфераси* билан ўралган бўлиб, унинг заряди марказий ионнинг зарядига тенг ва қарама-қарши бўлади (XIV.2-расм). Ион атмосферасининг бўлиши - электростатик майдонда ҳаракат қилаётган ионларнинг ўзаро тормозланишига олиб келади.

Ион атмосферасининг ионга қарама-қарши томонга ҳаракати *электрофоретик* (ёки *катефоретик*) *тормозланиши* келтириб чиқаради. Агар фақат марказий ион ҳаракатланганида (ҳар қандай ион марказий ион сифатида олиниши мумкин) эди, бу ҳаракатга нисбатан бўладиган қаршилик 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 топишига, орқасида эса тўла бузилишга улгурмайди, шу сабабли ҳаракатланаётган ионнинг олдидаги қарама-қарши заряднинг зичлиги бир оз камроқ, орқасида эса юқорироқ 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 туилишининг электростатик модели асосида қилган назарий ҳисоблари суқолтирилган эритмаларда ( $c^1 < 1 \cdot 10^{-2}$  г-эқв/л), ионларнинг ўзаро тормозланиши сабабли, электр ўтказувчанликнинг камайиши концентрациянинг квадрат илдизига пропорционалликнинг кўрсатади. Бундай эритмаларда  $\lambda$  (ва  $\mu$ ) 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, қонушқоклигига, электролит табиатига ва ҳароратга боғлиқ бўлган ўзгармас сон.

Чексиз суюлтирилган электролит эритмаларида ( $c' \rightarrow 0$ ) ионлараро таъсир йўқолади ва эквивалент электр ўтказувчанлик чегара қийматиغا интилади:  $\lambda \rightarrow \lambda_0$ .

(XIV.13) ва (XIV.14) тенгламаларни

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}; \mu_0 = \nu_+\mu_{0,+} + \nu_-\mu_{0,-} \quad (\text{XIV.15})$$

кўринишда ёзиш мумкин.

Бу тенглама ионлар ҳаракатининг боғланмаганлиги ҳақидаги Кольрауш қонунини 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  $\lambda$  нинг қийматлари ионлар ҳаракатчанлигининг камайишига боғлиқ равишда камаяди.

Кучли электролитлар эквивалент электр ўтказувчанлиги  $\lambda$  нинг унинг чегара қиймати  $\lambda_0$  га нисбатини электр ўтказувчанлик коэффициентини 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  $\lambda$  га [ва  $zF(u_+ + v_-)$  ни  $\mu_0$  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,

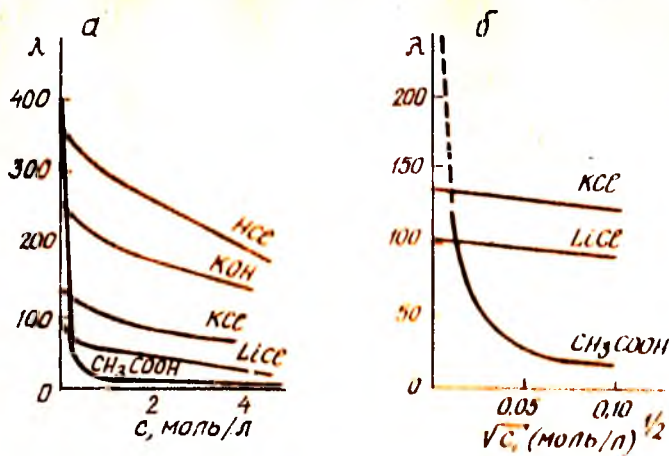
$$\mu = \alpha\mu_0 \text{ ва } \lambda = \alpha\lambda_0$$

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  $\lambda$  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 диссоциация даражасининг камайишидир. XIV.3, а-расмда кўрсатилишича, кучсиз электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги суялтирилган эритмаларда ҳам жуда кичик ва чексиз суялтиришга яқинлашган сари кескин ортади ва  $c \rightarrow 0$  да чегара қийматга эришади.  $\lambda$  нинг  $\sqrt{c}$  га боғланиши чизикли эмас, лекин кичик концентрацияларда  $\lambda$  нинг  $\sqrt{ac}$  га боғланиши чизикли.

#### XIV.3. ЭКВИВАЛЕНТ ЭЛЕКТР УТКАЗУВЧАНЛИКНИНГ ЧЕГАРА ҚИЙМАТИНИ АНИҚЛАШ

Кучли электролитлар эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қиймати  $\lambda = f(\sqrt{c'})$  бўйича олинган тажриба натижаларини  $c' \rightarrow 0$  га экстраполяция қилиб топса бўлади (XIV.3, б-расм). Кучсиз электролитларга бу усулни қўллаб бўлмайди. Кучсиз электролитларнинг  $\lambda_0$  ни аниқлаш асосида ионлар ҳаракатчанлигининг боғланмаганлиги қонуни ётади. Бу қонун электролит таркибидаги ионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликларининг йиғиндисини топишга имкон яратади.  $\lambda_0$  ни топишнинг бу усулини кучли электролитларга ҳам қўлласа бўлади.

Ионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликлари  $l_+$  ва  $l_-$  ташиш сонлари ёрдамида топилади (XV боб):

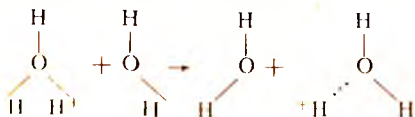
$$\lambda_+ = l_+ \lambda; \lambda_- = l_- \lambda$$

Жадвалда электролитни ташкил қилувчи ионлар учун қийматлар берилмаган бўлса, кучсиз электролитнинг  $\lambda_0$  ни электролизация орқали аниқланган кучли электролитлар  $\lambda_0$  нинг комбинацияси бўйича топиш мумкин. Масалан, сирка кислотанинг  $\lambda_0$  ни аниқлаш учун жадвалларда  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{HCl}$  ва  $\text{NaCl}$  ларнинг  $\lambda_0$  ни топилади ва кейин

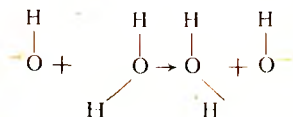
$$\lambda_{0, \text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda_{0, \text{CH}_3\text{COONa}} + \lambda_{0, \text{HCl}} - \lambda_{0, \text{NaCl}}$$

хисобланади.

Ионларнинг  $25^\circ\text{C}$  даги эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қиймати  $35\text{--}80 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{эқв}^{-1}$  оралигида бўлади, лекин  $\text{H}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионларининг электр ўтказувчанликлари анча катта ва  $349,8 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{эқв}^{-1}$  ва  $198,3 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{эқв}^{-1}$  га тенг. Бу ионларнинг катта ҳаракатчанлиги зарядларни эстафета бўйича ташилиш механизми билан тушунтирилади. Гидроксоний иони  $\text{H}_3\text{O}^+$  протонни сувнинг энг яқин молекуласига қуйидаги схема бўйича узатишга қодир.



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.

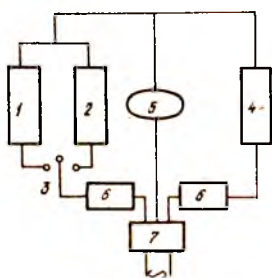


#### XIV.4. ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИККА ҲАРОРАТНИНГ ТАЪСИРИ

Ҳарорат кўтарилиши билан эритувчининг қовушқоқлиги ва диэлектрик сингдирувчанлиги камаяди. Қовушқоқлик 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  $25^\circ\text{C}$  да иккинчи ҳолат деярли сезилмайди. Бундай шароитларда ҳароратнинг бир даражага ортиши билан  $\lambda$   $1,5\text{--}2\%$  га кўпаяди.

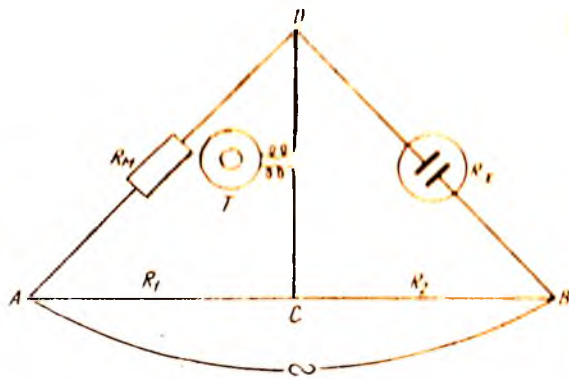
#### XIV.5. ЭЛЕКТР УТКАЗУВЧАНЛИКНИ УЛЧАШ УСУЛЛАРИ

Электр ўтказувчанликни Кольрауш кўприги (XIV.4- расм) ёки XIV.5- расмдаги схема ордамида ўлчанади. Ток манбаини ўзгармас қаршиликка, масалан, 50—100 см ли АВ симга уланади. Симни манганидан (Сп, Мп 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 коэффициентини кичик бўлган бошқа бир қотишмадан тайёрланади.



XIV. 4- расм. Электр ўтказувчанликни аниқлайдиган асбоб схемаси (Кольрауш кўприги):

AB — ўлчов сими (реохрд);  $R_1$  ва  $R_2$  — кўприк елкалари; C — ҳаракатланувчи контакт;  $I$  — индикатор;  
 $R_x$  — қаршиликлар мағазини;  $R_x$  — электролит эритмаси солинган идиш.



XIV. 5- расм. Электролит эритмаларнинг қаршиликларини ўлчаш учун мўлжалланган ўзгарувчан ток кўприги:

1 — ҳажмлар мағазини; 2 — қаршиликлар мағазини; 3 — қайта улагич; 4 — топилаётган қаршилик;  
 5 — индийнинг индикатори (масалан, П — 3013 осциллографи); 6 — кўприк елкаларининг ўзгармас ва тенг қаршиликлари; 7 — ток манбаи (стовуш частотасидати генератор, масалан, ГЗ — 100).

Кирхгоф қонунига биноан А нуктада ток тармоқланади ва АСВ ва АДВ йўналишларда боради. С контактнинг шундай бир ҳолатини топиш мумкинки, бунда кўприкнинг СД диагоналидан ток ўтмайди. Бу ҳолда С ва Д 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 кўпайтимлари 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.



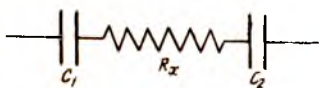
Бундан

$$R_1/R_2 = AC/CB = l_1/l_2 \text{ ва } R_x = R_M \cdot l_2/l_1 \quad (\text{XIV.18})$$

келиб чиқади.

Электролиз жараёнларининг содир бўлмаслиги ва электродларнинг кутбланмаслиги мақсадида ўлчашлар учун юкори частотали ток ишлатилади. Бундай ток товуш частотаси генератори (масалан, ГЗ — 105) ёрдамида олинади. Ноль-асбоб (индикатор) сифатида кўприкнинг диагоналига 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 сизим  $1/i\omega C$  ва индуктив  $i\omega L$  қаршиликлардан иборат, бу ерда  $\omega$  — ўзгарувчан ток частотаси;  $C$  — сизим;  $L$  — индуктивлик;  $i = \sqrt{-1}$  — ток ва кучланиш орасида фазалар  $90^\circ$  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 калта олиб, контактларни яхшилаб тозалаб пайвандлаш керак, кўприк тармоқларини экранлаш ва экранини ерга улаш керак. Аммо бу чораларнинг ҳаммаси электр ячейкасининг сизим қаршилигини йўқотмайди.



XIV. 6- расм. Электр ўтказувчанликни ўлчаш учун мўлжалланган идишга эквивалент бўлган электр схемаси:

$R_x$  — Ом қаршилиги;  $C_1$  ва  $C_2$  — сизимлар

Эритмада жойлашган икки электроддан иборат система қуйидаги 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 сизимлар, 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 қуйидаги 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

$$R_x = R_M \cdot R_2 / R_1 = R_M \cdot l_2 / l_1$$

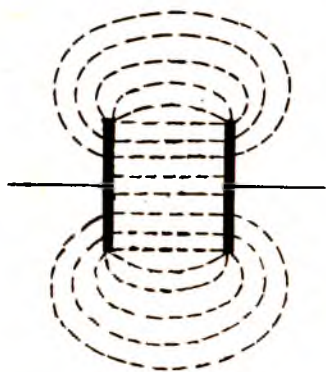
тенгламадан фойдаланса бўлади

Сигимга боғлиқ қаршиликнинг мавжудлиги СД диагоналидаги ток кучини нолга тенлаштириш имкониятини бермайди. Шунинг учун С контактининг ток кучи энг кичик қийматга эга бўлган ҳолатини тоғини керак. Бу эса осциллограф экранидаги синусоида-нинг амплитудаси энг кичик бўлган ҳолатга жавоб беради.

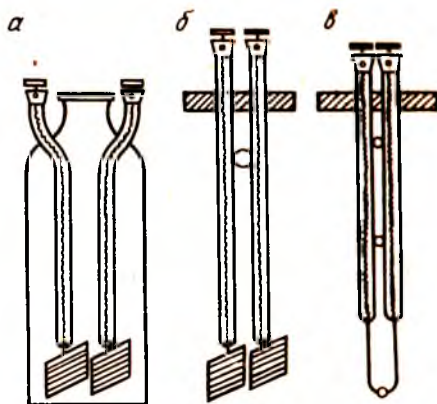
Аниқ ўлчашларда сигимга боғлиқ бўлган қаршилик кўшимча конденсатор, б-ўзгармас қаршилик тармонига уланган ўзгарувчан сигим ёрдамида компенсацияланади (XIV.5 расм).

#### 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 йўнадиши.



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 канчалик катта бўлса (солиштирма электр ўтказувчанлик кичик), электродларнинг сирт юзаси шунчалик катта ва улар орасидаги масофа шунчалик кичик бўлиши керак.

Электр токини фақат  $1 \text{ см}^2$  юзага эга бўлган ва  $1 \text{ см}$  масофадаги икки электродлар орасидаги ионлар ўтказиши 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  $\omega$  солиштирма электр ўтказувчанликка тенг бўлмайди, фақат унга пропорционал бўлади, ҳолос:

$$\kappa = k\omega = k/R \quad (\text{XIV.19})$$

Пропорционаллик коэффициенти  $k$  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 концентранган, 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 миқдорда 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  $R_M$  қаршилиқ 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  $R_M$  қаршилиқни 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 четаралари топилади ва ҳисоб учун унинг ўртача қиймати олинади. Иккинчи донийсини билган ҳолда (XIV.19) тенгламадан ҳоҳлаган эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлигини ҳисоблашнинг мумкин. Эритманинг концентрацияси жуда кичик бўлганда сувиинг электр ўтказувчанлиги электролитники билан солиштирилган бўлиб қолади.

Кварц ёки кумуш идишларида  $\text{CO}_2$  дан ҳоли сақланаётган тозаланган сувинг  $25^\circ\text{C}$  даги солиштирма электр ўтказувчанлиги  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 6,33 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .  $\text{CO}_2$  нинг эриши ва ишианинг ишқорланиши туфайли лабораториядаги сувиинг 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 сувиинг электр ўтказувчанлигини айириб ташлаш керак:  $\kappa = \kappa_{\text{эритма}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ . Сувиинг солиштирма электр ўтказувчанлигини аниқлаш учун қаршиликлар магазинга  $R_M = 100000 \text{ Ом}$  ни киритилади ва  $\text{C}_1$  контактининг ўртача қийматини, юкорида айтгандек, топамиз. Сувиинг 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 етини мумкин.

### Кучли электролитнинг $\lambda$ ва $f_\lambda$ ларини аниқлаш

Концентрациялар  $0,1$  дан  $0,0001 \text{ г-экв/л}$  гача камайгандан электролит эритмаларининг электр ўтказувчанликлари ўлчанади. (XIV.19) ва (XIV.10) тенгламалардан электролитнинг солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанликлари топилади (сувиинг электр ўтказувчанлиги концентрация  $c = 0,001 \text{ г-экв/л}$  дан кам бўлганда ҳисобга олинади).

$\lambda = f(\sqrt{c'})$  графигидан  $\lambda_0$  топилади (ординатадаги кесма). Шундан сўнг (XIV.16) тенглама бўйича  $f_\lambda$  нинг ҳамма концентрацияларидаги қийматлари ҳисобланади.

### Кучсиз электролитнинг диссоциланиш константасини аниқлаш

Массалар таъсири конуни ва бир асосли кислотанинг диссоциланиш реакциясининг тенгламаси



асосида диссоциланиш константаси  $K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]}$  кўринишга эга бўлади. Агар диссоциланиш даражаси  $\alpha$  га тенг бўлса, кислотанинг моль/л концентрацияли эритмасидаги катион ва анионларнинг концентра-



нилари  $\alpha c$  бўлади ва диссоциланмаган кислота  $(1-\alpha) c$  ни ташкил қилади. Шунинг учун

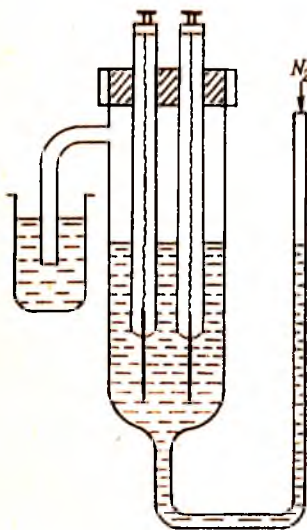
$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = c\alpha^2(1-\alpha). \quad (\text{XIV.20})$$

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:

$$K_{a(\text{дис})} = a_{\text{H}^+} a_{\text{RCOO}^-} / a_{\text{RCOOH}} = \alpha^2 c \gamma_{\pm}^2 / (1-\alpha).$$

Диссоциланиш константасини топиш учун концентрациялари 0,5 дан 0,001 г-эқв/л гача камайиб бориши тартибида 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 суюлтирилганда электр ўтказувчанлик  $\lambda_0$  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  $M_{\gamma^+} A_{\gamma^-}$  туз учун эрувчанлик кўпайтмасини

$$L = a_M^{\gamma^+} \cdot a_A^{\gamma^-} = c_M^{\gamma^+} \cdot c_A^{\gamma^-}$$

деб ёзиш мумкин.

Қийин эрувчан тузнинг эрувчанлик кўпайтмасини электр ўтказувчанлик орқали топиш учун бидистиллат ишлатилади ( $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} < 2 \cdot 10^{-6}$

$\text{см} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Бу сувни кварц ёки пирекс шишаларида сақланади.  $\text{CO}_2$  газини чиқариб ташлаш мақсадида ўлчаш олдидан сувни қайнатили 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 сукултирилган эритманинг электр ўтказувчанлиги билан бир хилдир. Шунинг учун эквивалент электр ўтказувчанликнинг (XIV.9) тенгламасидан фойдаланиб,

$$\kappa = 1000$$

$$R_0$$

деб ёзишимиз мумкин

Кийин эрувчан туз эритмасининг ёқиништирма электр ўтказувчанлиги  $\kappa_{\text{эритма}}$  кичик бўлганлиги учун шунинг электр ўтказувчанлиги  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$  ни ҳисобга олиши керак

$$c = \frac{1000(\kappa_{\text{эритма}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{R_0}$$

Бу тенгламадаги  $\rho_0$  ning қийматлари (XIV.15) тенгламадан топилади (XIV.10-расм).

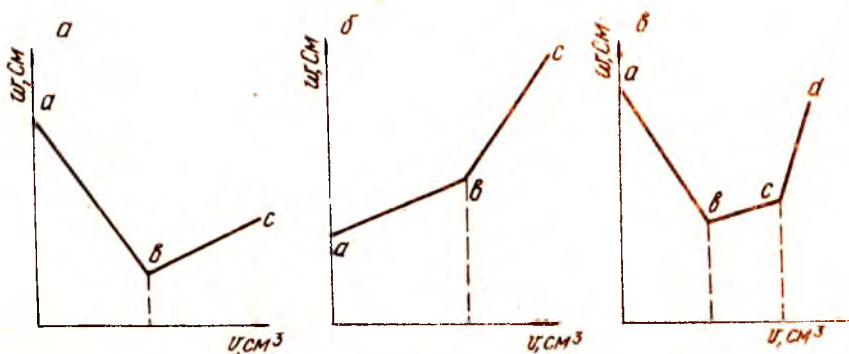
Иккита бир валентли ионлардан ташкил топган электролит учун эрувчанлик кўпайтмаси

$$L = c^2$$

га тенг бўлади.

### Кондуктометрик титрлаш

Бу усул билан рангли ёки лойка эритмалардаги электролит концентрациясини аниқлаш ва индикатор танлаш қийин 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; в — 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.

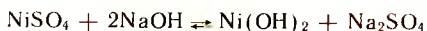
Кучли ва кучсиз кислоталарнинг аралашмасини титрлаганда (XIV.10, *в*-расм) биринчи навбатда кучли кислота ишқор билан реакцияга киришади ва кучли кислота тўла нейтралланиб бўлгандан сўнг кучсиз кислота ишқор билан таъсирлаша бошлайди. Кучли кислотанинг нейтралланиши натижасида электр ўтказувчанлик аввалига 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  $\omega$  нинг қиймати бир оз ортади. Лекин реакция тамом бўлганда ортикча кучли кислота ҳисобига  $\omega$  кескин ортиб кетади.

Чўқтириш реакциясида ҳам, масалан



эквивалент нуктага қадар  $\omega$  дэярли ўзгармайди; сўнгра  $\omega$  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 томишган ҳажмининг абсцисса ўқларига қўйиб, кондуктометриқ титрлаш графини чизилади. Бунда XIV. 10- расмда кўрсатилган синик чизиқлар ҳосил бўлади ва чизиқларнинг синган нукталари эквивалент нукталарга мос келади.

Эритмадаги электролитнинг г-экилар сонини  $n = v_{\text{экв}} \cdot c^1 \cdot 10^{-3}$  муносабатдан топилади, бу ерда  $c^1$  — титрлаш учун олинган эритманинг г-экв/л лардаги концентрацияси;  $v_{\text{экв}}$  — эквивалент нуктага мос келувчи эритма ҳажми, см<sup>3</sup>.

### Электр ўтказувчанликни ўлчашдаги қийинчиликлар

I. Контактнинг ҳар қандай ҳолатида ноль-асбоб ток кучининг камайишини кўрсатмаяпти. Бу ҳолда занжирнинг қайсидир тармоғида узилиш содир бўлган. Бунинг текшириш учун  $\omega$  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 тозалаб, 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 (кўтир 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  $\Delta l$  — кўприк елкаларини ўлчашдаги мураккаб хатолик.

Ёлка канчалик 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:

$$\chi = \chi_0 R_0/R; \Delta\chi/\chi = \Delta R_0/R_0 + \Delta R/R$$

«O» индекси стандарт эритмалар билан олиб борилган ўлчашларга тааллуқлидир.  $\Delta l = 1$  мм ва  $l_1 = l_2 = 250$  мм деб олесак:

$$\Delta\chi/\chi = 2\Delta l/l + 2\Delta l/l = 4 \cdot 1/250 = 0,016,$$

яъни 2% хатолик келиб чиқади.

Шунга мос равишда солиштирма электр ўтказувчанликни учинчи ахамиятли сонгача аниқликда ҳисоблаш керак.

### Топшириқлар

- Идиш доимийсини топинг.
- Турли концентрациядаги кучли электролитнинг чегара қиймати  $\lambda_0$  ва  $f_\lambda$  коэффициентини аниқланг, қуйидаги диаграммаларни тузинг:
  - жнинг концентрацияга боғлиқлиги;
  - λнинг  $\sqrt{c}$  дан боғлиқлиги;
- Кучсиз электролитнинг турли концентрациялардаги диссоциланиш даражаси  $\alpha$  ва диссоциланиш константаси  $K_{\text{дис}}$  ни аниқланг.
- Қийин эрувчан тузнинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқланг.
- Кондуктометриқ титрлаш орқали берилган эритмадаги электролитнинг г- экв лар сонини аниқланг.

#### Ҳисобот намунаси

- Тажриба ҳарорати.....°С.
- Иднш доимийсини аниқлаш:

| $c^1, \text{M}$ | $R_M, \text{Om}$ | $l_1, \text{mm}$ | $l_2, \text{mm}$ | $R_X, \text{Om}$ | $\bar{R}_X, \text{Om}$ | $\chi, \text{Cm/cm}$ | $k, \text{cm}^{-1}$ |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------|----------------------|---------------------|
|                 |                  |                  |                  |                  |                        |                      | курта -             |

#### 3. Электр ўтказувчанлик коэффициентини аниқлаш:

| $c^1, \text{M}$ | $R_M, \text{Om}$ | $l_1, \text{mm}$ | $l_2, \text{mm}$ | $R_X, \text{Om}$ | $\bar{R}_X, \text{Om}$ | $\chi, \text{Cm/cm}$ | $\lambda, \frac{\text{Cm} \cdot \text{cm}^2}{\text{г-экв}}$ | $t_d$ |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------|----------------------|---|-------|
|                 |                  |                  |                  |                  |                        |                      | $\lambda_0 =$   |       |

Графиклар:  $\chi = f(c)$  ва  $\lambda = f(\sqrt{c})$

4. Кучсиз электролитнинг диссоцилланиш даражаси  $\alpha$  ва диссоцилланиш константаси  $K_{\text{дис}}$  ни аниқланг:

| $c^1, M$ | $R_M, \text{ Ом}$ | $l_1, \text{ мм}$ | $l_2, \text{ мм}$ | $R_{\chi}, \text{ Ом}$ | $\bar{R}_{\chi}, \text{ Ом}$ | $\chi$ эритма-<br>$\chi \text{ H}_2\text{O}$<br>см/см | $\lambda, \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г} - \text{эқв}}$ | $\alpha$ | $K_{\text{дис}}$ | $\Delta K_{\text{дис}}$ |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------|------------------------------|---|--|----------|------------------|-------------------------|
|          |                   |                   |                   |                        |                              |   | $\lambda_0 =$  |          |                  |                         |

Графиклар:  $\kappa = f(c)$  ва  $\lambda = f(\sqrt{c})$

5. Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

#### XIV.7. МАШҚЛАР

1. 25°C да KCl нинг 0,1 н эритмаси ( $\kappa$  ни XIII иловадан қараш) учун энг кичик ток кучи  $R_M = 20 \text{ Ом}$  да қўйилган  $l_1 = 25,9$  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  $\text{BaCl}_2$  нинг 0,05 н эритмасининг қаршилиги  $R_1 = 98,51 \text{ Ом}$ , 0,01 н KCl нинг худди шу шароитлардаги қаршилиги  $R_2 = 394,3 \text{ Ом}$ . KCl нинг 0,01 н эритмаси учун 18°C да  $\kappa = 0,001224 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

$\text{BaCl}_2$  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:  $111,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г} - \text{эқв}$ .

3. Аммоний ацетатнинг 25°C даги эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қиймати  $\lambda_{\text{O}, \text{CH}_3\text{COONH}_4} = 114,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г} - \text{эқв}$ . Чексиз суюлтирилган эритма-

даги 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.  $\text{KNO}_3$  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  $k = 0,30 \text{ см}^{-1}$ .  $\lambda_0$  ни экстраполяция усули ёрдамида аниқланг ва ҳамма суюлтиришлар учун  $f_{\lambda}$  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  $R_M = 4520 \text{ Ом}$  бўлганда минимал ток кучи



кузатилади. Сув учун шу идишнинг ўзида  $R_{H_2O} = 10^6$  Ом. Пронион кислотасининг диссоцилланиш даражаси ва диссоцилланиш константасини товиғ.

Ионлар эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара кийматларини XIII иловадан қаранг.

Ж а в о б:  $K_{дис} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ .

6, 25°C да ва елкалар нисбати  $I_1:I_2=1:1$  бўлганда AgCl нинг тўйинган эритмасининг қаршилиги  $R_M=52500$  Ом, сув учун худди шу шароитларда  $R_M=112000$  Ом. Идиш доимийси  $k=0,18$  см<sup>-1</sup>. AgCl нинг 25°C даги эрувчанлиги ва эрувчанлик кўпайтмасини ҳисобланг. Ионларнинг электр ўтказувчанлигини XIV иловадан қаранг.

Ж а в о б:  $L_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ .

7. Бир-биридан 8 см масофада жойлашган ва 2 см<sup>2</sup> қозаларга эга бўлган электродлар орасидаги 20 % ли NaOH эритмасининг электр ўтказувчанлиги нимага тенг, агар шу эритманинг 20°C даги мольяр электр ўтказувчанлиги 55,7 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> бўлса. Эритманинг 20°C даги зичлиги 1,210 г/см<sup>3</sup> га тенг.

Ж а в о б:  $w = 0,0841$  См.

## XV боб. ТАШИШ СОНЛАРИ

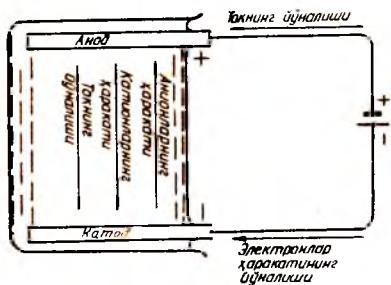
### XV.1. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВА ТАШИШ СОНЛАРИ

Электрוליит эритмасидан ўзгармас электр токини ўтказганда катодда мусбат зарядланган ионлар ўз зарядини йўқотади — катионларнинг қайтариллиши кузатилади; анодда эса манфий зарядланган ионларнинг ўз зарядини йўқотиши, яъни анионларнинг оксидлланиши ёки аноднинг эриши кузатилади. Бу жараён *электрוליиз жараёни* дейилади. Электрוליиз 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:

$$n = g/a = It/96500, \tag{XV.1}$$

бу ерда  $I$  — ток кучи (ампер),  $g$  — ажралиб чиққан модданинг миқдори (грамм),  $a$  — модданинг эквивалент массаси (г-эқв),  $t$  — электрוליиз вақти (с),  $n$  — г-эқв лар сони. 1 г-эқв модданинг ажралиб чиқиши учун 96500 Кл (Фарадей сони) талаб қилинади.

Электрוליизда 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



XV. 1- расм. Электрוליиз жараёнида ионлар ва электронлар ҳаракатининг схемаси.

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:

$$I_+ = z_+ c_+ u_+ \frac{U}{l}, \quad I_- = z_- c_- v_- \frac{U}{l}.$$

Электр миқдорининг катион ва анионлар ташиб ўтаётган қисмини катионнинг ёки анионнинг ташиш соми дейилади:

$$t_+ = j_+ / (j_+ + j_-) = u_+ / (u_+ + v_-), \quad t_- = j_- / (j_+ + j_-) = v_- / (u_+ + v_-). \quad (XV.2)$$

(эритма электронейтрал бўлгани сабабли  $z_+ c_+ = z_- c_-$ ).

Шундай қилиб, ионнинг ташиш сомини пош ҳаракатчанлигининг иккала ион ҳаракатчанликлари йиғиндисига нисбати тарикасида ифодалаш мумкин.

Ҳаракатчанликнинг Фарадей сонига кўнайтмаси 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:

$$t_+ = \lambda_+ / (\lambda_+ + \lambda_-); \quad t_- = \lambda_- / (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (XV.3)$$

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.

Эрмайдиган, 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 ҳажмини 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)  |
|--|---|---|
| <p><math>n</math> катионлар зарядсизланади. Ток билан <math>K</math> га <math>nt_+</math> катионлар ташилади.</p> <p>Ток билан <math>K</math> дан <math>nt_-</math> анионлар олиб кетилади</p> | <p>Ўрта қисмга келади ва <math>K</math> га <math>nt_+</math> катионлар ва <math>A</math> га <math>nt_-</math> анионлар ташиб ўтилади.</p> | <p><math>n</math> анионлар зарядсизланади. Ток билан <math>A</math> га <math>nt_-</math> анионлар ташилади.</p> <p>Ток билан <math>A</math> дан <math>nt_+</math> катионлар олиб кетилади</p> |

Таркибининг умумий ўзгариши

$$\begin{array}{l}
 -n + nt_+ - nt_- \\
 -n(1-t_+) - nt_- \\
 -nt_- - nt_- = -\Delta n_K
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 \Delta n = 0
 \end{array} \right.
 \begin{array}{l}
 -n + nt_- - nt_+ \\
 -n(1-t_-) - nt_+ \\
 -nt_+ - nt_+ = -\Delta n_A
 \end{array}$$

Катионларнинг  $\Gamma$ - экв сони ва анионларнинг  $\Gamma$ - экв сони электролитнинг  $\Gamma$ - экв сонига тенг бўлгани учун, катод қисмидаги электролитнинг камайишини  $\Delta n_K = nt_-$ , анод қисмидаги электролитнинг камайишини эса,  $\Delta n_A = nt_+$  деб ёзишимиз мумкин.

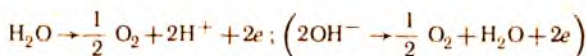
Демак:

$$t_- = \Delta n_K / n \quad (\text{XV.4})$$

$$t_+ = \Delta n_A / n \quad (\text{XV.5})$$

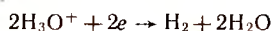
Шундай қилиб, ҳар қандай ишорали ионнинг ташиш сони ионга карама-қарши ишорали электрод ёнидаги электролитнинг камайиши билан парчаланган электролит миқдорининг нисбатига тенг.

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  $\text{H}_3\text{O}^+$  ва  $\text{SO}_4^{2-}$  ионларини ташиб ўтади.  $\text{SO}_4^{2-}$  ионлари катод соҳасидан анодга ҳаракатланади, аммо электродда  $\text{O}_2$  ажралиб чиқиши билан сув молекулалари (ёки гидроксил ионлари) оксидланади:



Шунинг учун анод ёнида  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нинг миқдори анодга ўтган  $\text{SO}_4^{2-}$  ионлари ҳисобига ортади. Катод ёнида худди шу сабабга кўра кислотанинг миқдори камаяди. Катод соҳасида кислота миқдорининг камайиши унинг анод соҳасида кўпайишига тенг:  $\Delta n_K = \Delta n_A$ .

$\text{H}_3\text{O}^+$  ионлари катодга ҳаракатланади ва  $\text{H}_2$  ажралиб чиқиши билан қайтарилади:



Шундай қилиб, сульфат кислотасининг платина электродлари билан электролизиди сувнинг парчालаниши содир бўлади.

Анионнинг ташиш сонини анод ёнида (ёки катод ёнида) кислота миқдорининг ўзгариши билан парчаланган электролитнинг умумий миқдорининг ( $n$ ) нисбати орқали топилади:

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = \Delta n_A / n = \Delta n_K / n$$

NaOH эритмасининг электролизиде электр токини  $\text{Na}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионлари ташиб ўтади. Агар электролиз платина электродлари билан олиб бориладиган бўлса, катодда сув молекулаларининг (ёки гидроксоний  $\text{H}_3\text{O}^+$  ионларининг) қайтарилиши содир бўлади.  $\text{Na}^+$  ионларининг катодга ўтиши сабабли катод каватида ишқор концентрацияси ортади.

Анодда  $\text{OH}^-$  ионлари оксидланади ва  $\text{Na}^+$  ионларининг катодга ўтиши туфайли ишқор концентрацияси камайди. Анодда камайган ишқорнинг миқдори унинг катодда ортаган миқдорига 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. Харақатланувчи чегара усули билан ташиш сонларини аниқлаш схемаси**

Ташиш сонларини Гитторф бўйича аниқлаш усули электролит концентрацияларини электрод ёнидаги соҳаларда электролиздан олдин ва кейин ўлчашига, модда миқдорининг ўзгаришини ҳисоблаб чиқаришга асосланган ( $\Delta n_K$  ва  $\Delta n_A$ ). Занжирда кудометрни улаб, электролизга учраган электролитнинг умумий миқдори ( $n$ ) аниқланади.

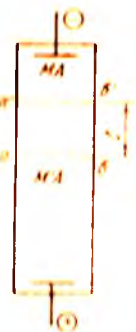
Таърифланган усулдан ташқари харақатланувчи чегара усули ҳам кенг тарқалган (XV.2- расм). Электролиз идишининг  $s$  см<sup>2</sup> кўндаланг юзата эга бўлган пастки қисмини  $M'A$  электролит эритмаси билан, юқори қисмини эса бошқа  $MA$  электролит эритмаси билан тўлдирилади (ионлардан бири, масалан,  $A$  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 харақатчанлиги  $M'$  ионининг харақатчанлигидан катта бўлиши керак. Эритмадан ток ўтаётганда  $M'$  ва  $M$  катионлари катодга,  $A$  анионлари эса анодга қараб харақатланади. Икки эритма орасидаги чегара бу ҳолда юқорига 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.  $ls$  (см<sup>3</sup>) ҳажмда  $cls/1000$  г-ион бор ( $c$ — $MA$  ва  $M$  нинг концентрациялари);  $z_+$  валентликка эга бўлган ҳар бир ион  $z_+F$  Кл электр токини ташиydi.  $M$  ионнинг ташиш сони

$$t_+ = clsz_+ F \cdot 10^{-3} / q = clsz_+ F \cdot 10^{-3} / J\tau$$

га тенг, бу ерда  $q$  — эритмадан ўтган электрнинг умумий миқдори, Кл;  $J$  — ток кучи, А.

Ташиш сонлари электролитнинг ва эритувчининг табиатига, эритманинг концентрацияси ва ҳароратга боғлиқ. Турли электро-





лит эритмаларида битта ионнинг ташиш сонлари туолича 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.

## ХV.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ташиш сонларини тажрибада аниқлаш учун куйидагилар топилади: ташиш сонлари аниқланадиган асбоб электродлари атрофидаги электролит микдорининг ўзгариши;

ташиб ўтилган электрнинг умумий микдори ёки шунга мос равишда парчаланган электролит микдори (г- экв); ташиш сонларини аниқлайдиган асбобга кетма-кет уланган кулометр ёрдамида парчаланган электролит микдори аниқланади.

Кетма-кет улаганда иккала асбобдан ҳам бир хил микдордаги электр микдори ўтади ва шунинг учун уларда бир хил микдордаги (г- экв) электролит парчаланadi.

### Кулометрлар

Тортма, титрацион, газли ва бошқа кулометрлар мавжуд.

**Мисли тортма кулометр.** Бу кулометрда мис электродлари ёрдамида мис сульфат эритмасининг электролизи боради. Мис катодда чўкади, анодда эса эрийди. Бу ҳолда  $n = g/31,77$ ,  $g$  — ажралиб чиққан мис массаси ва 31,77 — унинг г- экв массаси.

Кулометрдаги  $100 \text{ см}^3$  сув эритмаси таркибида 15 г  $\text{CuSO}_4$   $5 \text{ см}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) ва  $5 \text{ см}^3$  этил спирти бўлади. Ток зичлиги (ток кучининг катоднинг бир бирлик юзасига нисбати)  $20 \text{ mA}/\text{см}^2$  дан ошмаслиги керак. Акс ҳолда қора рангли электродда ёмон ушланадиган мис чўкмаси ҳосил бўлади.

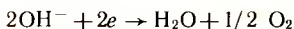
Тажриба олдидан катодни кўтир қоғоз билан тозалаб, дистилланган сув ва ацетон билан ювилади, ҳавода қуритилади ва аналитик тарозида тортилади.

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  $\text{NaOH}$ , никель электродлари иштирокида боради. Ишқорнинг сувдаги эритмасини электролизга учратганда катодда  $\text{H}_2\text{O}$  молекулалари (ёки гидроксоний ионлари) зарядсизланади



анодда эса гидроксил ионлари:

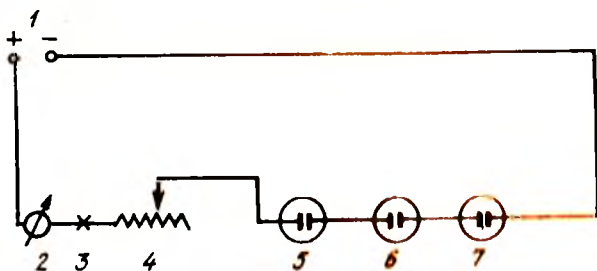




Иккала электроддаги суммар реакция:



Парчаланган электролитнинг умумий миқдори ҳосил бўлаётган портловчи газнинг ҳажмини ўлчаш орқали аниқланади.



XV. 4-расм. Ташиш сонларни ўлчаш учун мўлжалланган асбоб схемаси:

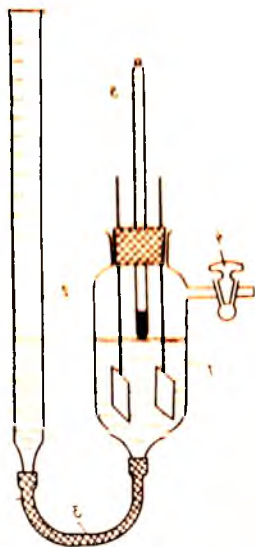
1 — ток манбаи, 2 — миллиамперметр, 3 — ўзгарма қариндовик, 4 — кут ридовчи реостат, 5, 6 — кулометрлар, 7 — электролиз идиши

Кулометр (XV.3- расм) 1 — электролиз идишидан иборат, у 3- пайча орқали 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 суюкликнинг сатҳи кўтарилади. Агар 5—10 минут давомида бюреткадаги суюкликнинг 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 суюкликлар сатҳи тенглашгунча туширилади. Бюреткадаги суюкликнинг бошланғич сатҳи  $v_1$  ёзилади. Энди электролиз идишини занжирга уласа бўлади. Бу ерда кутбларнинг ҳолати фарқсиздир.

Электролиз охирида 4- жўмрак ёпик турган ҳолда электролиз идишидаги ва бюреткадаги суюкликлар сатҳи тенглаштирилади ва суюкликнинг  $v_2$  сатҳи топилади. Ажралиб чиққан портловчи газнинг ҳажми  $v = v_2 - v_1$  см<sup>3</sup>; унинг таркибида  $n = pv/RT$  моль бор ( $1/3 n$  моль  $\text{O}_2$  ва  $2/3 n$  моль  $\text{H}_2$ ).

Иккала газдан исталганининг г-эқв сони

$$n = \frac{4}{3} \frac{(p_B + p_{\text{H}_2\text{O}})v}{RT}$$



XV. 3-расм. Газли кулометр:

1 — электролиз идиши; 2 — ўлчаш бюреткаси; 3 — улаш пайчаси; 4 — жўмрак; 5 — термометр.

бу ерда  $p_B$  — барометрик босим (мм симоб устуни);  $p_{H_2O}$  — сувнинг ишкор эритмаси устидаги тўйинган буғ босими (мм симоб устуни), уш тажриба температурасидаги  $T$  сув устидаги тўйинган буғ босими тахминан тенг деса бўлади (XV иловага қаранг). Сон кийматларини кўйсак ( $1 \text{ мм симоб устуни} = 133,3 \text{ Па}$ ):  $n=4$  ( $p_B - p_{H_2O}$ )  $133,3V \cdot 10^{-6} / (3 \cdot 8,314 T) = 2,13 \cdot 10^{-6}$  ( $p_B - p_{H_2O}$ )  $v/T$ , бу ерда  $v$  ( $\text{см}^3$ )  $= v \cdot 10^{-6}$  ( $\text{м}^3$ ).

Бутун занжирнинг схемаси XV.4- расмда кўрсатилган. Занжирга бир ёки бир неча кулометрлар уланиши мумкин. Миллиамперметр факат керакли ток кучини ўрнатилгагина 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 КСI эритмаси ва фенолфталеин билан хўлланади. 7- электролиз идишини ва 5,6- кулометрларни уламасдан туриб, занжирни хўлланган фильтр қоғози билан уланади. Қоғозда электролиз жараёни боради ва катод атрофида  $\text{OH}^-$  ионларнинг 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 танланадики, бунда электрод атрофидаги концентрациянинг ўзгариши аниқ анализ учун етарли даражада бўлиши ва концентрацияси катгарок 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- жўмрақлар анод, ўрта ва катод эритмаларини окизишга, 4- ҳаво билан уланган найчалар асбобнинг тўлишини осонлаштиришга хизмат қилади. Платина электродлари газларнинг чиқишига мўлжалланган тешикчалари бўлган пўкақлар билан маҳкамланади.

## Ионларнинг ташиш сонларини аниқлаш

**$\text{H}_2\text{SO}_4$  эритмаси.**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  эритмаси тайёрланади; титри аниқ  $\text{NaOH}$  эритмаси билан унинг аниқ концентрацияси топилади (индикатор сифатида метил қизили ёки метилоранж олинади)\*. Ташиш сонларини аниқлайдиган асбобни  $\text{H}_2\text{SO}_4$  эритмаси билан тўлдирилади. Газли ва мис кулометрлари тайёрланади.

Электролиз вақтини ва миллиамперметрларнинг кўрсатишини белгилаб электролиз ўтказилади. Электролиз тамом бўлиши

\* Бу хил аниқлаш вақти тежаш мақсадида электролиз жараёни бораётганда ўтказилади.

биланок ўрта қисмдаги суюқликни мис цилиндрига окизиб олинади. Суюқликнинг ҳажмини  $0,5 \text{ см}^3$  гача аниқликда ёзиб, қолбага қуйилади. Сўнгра катод ва анод қисмларидаги суюқликлар билан ҳам худди шундай қилинади.

Яхшилаб аралаштиргандан сўнг, ҳар бир қолбадан  $\text{NaOH}$  нинг  $0,02 \text{ н}$  эритмаси билан титрлаш учун  $2-3$  проба ( $10 \text{ см}^3$  дан) олинади (индикатор сифатида метил кизил ёки метилоранж ишлатилади).

Агар ўрта қаватдаги кислотанинг миқдори сезиларли ўзгарса, тажриба нотўғри деб ҳисобланиши керак.

Юқорида кўрсатилганидек, сульфат кислотани электролизга учратганда, анионнинг ташиш сони анод ёки катод атрофидаги кислота миқдорининг ўзгаришини ( $\Delta n_A$  ёки  $\Delta n_K$ ) парчалашган электролитнинг умумий миқдорига  $n$  нисбатига тенг:

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = \Delta n_A / n = \Delta n_K / n, \text{ бунда}$$

$$\Delta n_A = \frac{(v_{\text{NaOH}, 2} - v_{\text{NaOH}, 1}) v_A c_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}}{v} \text{ г-экв} \quad (\text{XV.6})$$

бўлиб, бу ерда  $v_{\text{NaOH}, 1}$  ва  $v_{\text{NaOH}, 2}$  — анод эритмани тажрибагача ва ундан кейин титрлаш учун кетган ишқорнинг ўртача ҳажми,  $\text{см}^3$ ;  $v_A$  — анод қисмдан олинган суюқлик ҳажми  $\text{см}^3$ ,  $c_{\text{NaOH}}$  — титри аниқ ишқорнинг концентрацияси, г-экв/л.

Катионнинг ташиш сони

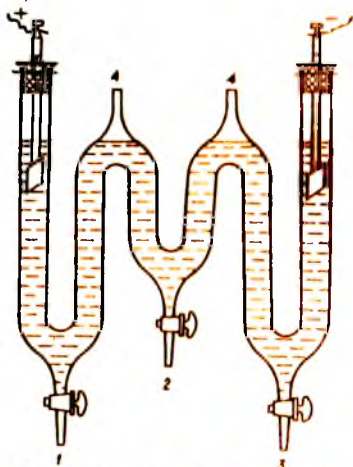
$$t_{\text{H}^+} = 1 - t_{\text{SO}_4^{2-}}. \text{ Худди шундай } \Delta n_K \text{ ва}$$

$t_{\text{SO}_4^{2-}}$  ларни кислотанинг катод қисмида камайиши бўйича ҳисобланади.

**NaOH эритмаси.** Берилган концентрацияли ишқор эритмаси электролизга учратилади. Асбобнинг алоҳида қисмларидаги (XV.5- расм) электролитларнинг миқдорларини эритмани электролизгача ва ундан кейин  $0,02 \text{ н}$   $\text{HCl}$  эритмаси билан титрлаб топилади. Асбобда сувнинг парчаланиш реакцияси кетади.

Анодда электролитнинг миқдори камаяди, катодда эса кўпаяди ва  $\Delta n_K = \Delta n_A$  бўлади;  $t_{\text{Na}^+} = \Delta n_K / n =$

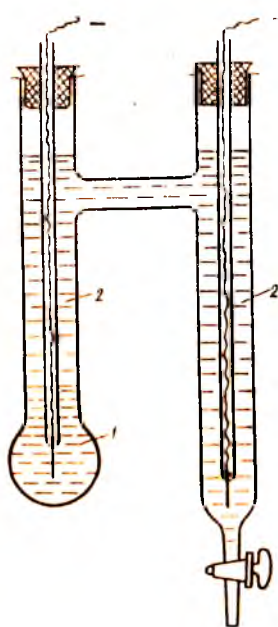
$= \Delta n_A / n$  ва  $t_{\text{OH}^-} = 1 - t_{\text{Na}^+}$ .  $\Delta n_K$  нинг қиймати ( $\Delta n_A$  нинг ҳам) (XV.6) тенгламага ўхшаш тенгламадан ҳисобланади.



XV. 5- расм. Ташиш сонларини аниқлаш учун мўлжалланган электролиз идиши:

1, 2, 3 — анод, ўрта ва катод қаватларини окизиш учун жумраклар; 4 — ҳаво билан уланган найчалар

**LiCl эритмаси.** LiCl тузи эритмасини платинали катод ва арувчан кадмийли анод ёрдамида электролизга учратилади. Электролизда  $\text{Cl}^-$  ионлари анодга боради, лекин анодда  $\text{Cl}^-$  ионларининг эмас, балки кадмийнинг оксидланиши кузатилади. Бунда  $\text{Cd}^{2+}$  ионлари эритмага ўтади. Анод қисмидаги  $\text{Cl}^-$  ионларининг миқдори ортади, катод қисмда камаяди.



XV.6- расм.  $\text{Ag}^+$  ва  $\text{NO}_3^-$  ионларини аниқлашга мўлжалланган электролиз идиши:

1 —  $\text{CuSO}_4$  эритмаси, 2 —  $\text{AgNO}_3$  эритмаси.

Катод ва анод қисмлардаги  $\text{Cl}^-$  ионларининг миқдорини алоҳида  $25 \text{ см}^3$  дан олинган пробаларни  $\sim 0,02 \text{ н}$   $\text{AgNO}_3$  эритмаси билан титрлаш орқали аниқланади. Индикатор сифатида бир неча томчи  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  эритмасидан қўшилади:

$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{\Delta n_A}{n} = \frac{\Delta n_K}{n}$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{(v_{\text{AgNO}_3} \cdot 2 - v_{\text{AgNO}_3, \text{I}}) v_{\text{AgNO}_3} \cdot 10^{-3}}{v} \text{ г-экв.}$$

**$\text{AgNO}_3$  эритмаси.** XV.6- расмда ташиш сонларини аниқлайдиган асбоб кўрсатилган. Катод қисмга 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 қисмга кумуш электрод киритилади ва маҳкамланади. Асбоб тасвир этилган усул билан йигилган тақдирда мис электродининг кумуш нитрат эритмаси билан контактига йўл қўйилмайди, акс ҳолда кумуш мис электродида чўқади.

Агар катод кумушдан бўлганда эди, кумуш нитрат эритмасини электролизга учратганда, кумуш чўкмаси анодгача ўсиб борувчи узун иплар ҳосил қилиши мумкин эди, бу эса қисқа уланишни вужудга келтирар эди. Мис катодида миснинг зич чўкмаси ҳосил бўлади.

Электролиз бораётганда анод қисмда кумуш анод эрийди ва эритмадаги кумуш нитратнинг миқдори ортади.  $\Delta n_A$  нинг бу кўпайиши анодга келаётган  $\text{NO}_3^-$  ионларининг миқдорига эквивалентдир. Шунинг учун анионнинг ташиш сонини кумуш нитратнинг анод қисмига келган миқдоридан аниқлаш мумкин.

Электролиз гамом бўлгандан сўнг, жўмрак орқали анод суюқлигининг  $2/3$  қисми мис цилиндрга қуйилади, унинг ҳажми

аникланади ва қолбага тўкилади. Сўнгра мис цилиндрига қолган эритма қуйилади (ўрта қисмдан).

Электролизгача ва электролиздан кейинги электролитнинг миқдорини 20—25 см<sup>3</sup> дан олинган 2—3 пробаларда 0,02 *n* титри аниқ NH<sub>4</sub>CNS эритмаси ёрдамида аникланади (индикатор сифатида темир аммонийли қвасилар ишлатилади):

$$t_{\text{NO}_3^-} = \Delta n_A / n, \text{ бу ерда}$$

$$\Delta n_A = \frac{(v_{\text{NH}_4\text{CNS}_2} - v_{\text{NH}_4\text{CNS}_1}) \cdot v_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot 10^{-4}}{e} \text{ г-экв.}$$

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

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, LiCl ёки AgNO<sub>3</sub> эритмаларида ташиш сонларини тоинг.

#### Ҳисобот намунаси

Электролиз вақти:

бошланиши ... соат ... мин

охири ... соат ... мин

давомийлиги ... мин

Ток кучи ... мА

Титрлаш учун эритманинг  
концентрацияси, *c* ... г-экв/л

Қават ҳажми, см<sup>3</sup>

катод қавати  $v_K$  .....

анод қавати  $v_A$  .....

ўрта қавати  $v_{\text{ўрта}}$  .....



| Намуна тартиби | Титри аниқ эритманинг 10 (25) см <sup>3</sup> намунага кетган ҳажми, см <sup>3</sup> |                     |              |            |
|----------------|--|---------------------|--------------|------------|
|                | электролизгача   | электролиздан кейин |              |            |
|                |  | анод қавати         | катод қавати | ўрта қават |
| 1              |  |                     |              |            |
| 2              |  |                     |              |            |
| 3              |  |                     |              |            |
| Ўртача<br>Δp   |  |                     |              |            |

Парчаланган электролитнинг умумий миқдорини топиш —

1. Мис кулометрлари бўйича

Мис катоднинг массаси, г:

электролиздан кейин

электролизгача

Чуққан миснинг массаси, г

$n =$

г- экв

2. Газли кулометр бўйича

Бюреткадаги сувқликнинг сатҳи, см<sup>3</sup>:

электролиздан кейин

электролизгача

Нортловчи газнинг ҳажми, см<sup>3</sup>

Ҳарорат

°C

Сувнинг тўйинган буг босими

Па (мм симоб уст.)

Атмосфера босими

Па (мм симоб уст.)

$n =$

г- экв:

$n_{ур} =$

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

Ҳисоблаш ҳаёликларини баҳолаш

### XV. 3. МАШҚЛАР

1.5 А кучга эга бўлган ток 3 соат давомида  $\text{CuSO}_4$  нинг сувли эритмасидан ўтди. Электродда қанча г- экв мис ўтирди?

Ж а в о б: 0,56 г- экв.

2. 0,182 % KOH тутган эритма платина электродлари ёрдамида электролизга учратилди. Электролиздан сўнг 64,5 г катод эритмаси 0,126 г KOH тутган, ўрта қисмдаги эритманинг концентрацияси ўзгармаган. Электролиз давомида қумуш кулометрларининг катодида 0,060 г қумуш ўтирди.  $\text{K}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионларининг ташиш сонларини топиш.

Ж а в о б:  $t_{\text{K}^+} = 0,288$ .

3. LiCl эритмасидаги Li<sup>+</sup> ионларининг ташиш сони сонларини кумуш хлорид электродлари ёрдамида аниқланаётганда электролиздан кейин кумуш кулометрида ажралиб чиққан кумушнинг массаси 0,517 г га тенг бўлган. LiCl нинг ўрта қисмидаги концентрацияси ўзгармаган ва 1 г H<sub>2</sub>O да 7,618 мг га тенг бўлган. Анод қисмининг концентрацияси камайиб, 1 г H<sub>2</sub>O да 7,114 мг LiCl га тенг бўлиб қолди. Анод қаватнинг массаси 128 г. Cl<sup>-</sup> ионининг ташиш сони сонини топиш.

$$\text{Ж а в о б: } t_{Li} = 0,68.$$

4. NaCl эритмасида 25°С да Cl<sup>-</sup> ионининг ташиш сони 0,605 га, йу тузининг чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлиги эса 126,5 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> га тенг. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> эритмасидаги SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ионининг ташиш сони 0,515 га, чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлиги эса 307,0 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> га тенг. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нинг чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлигини топиш.

$$\text{Ж а в о б: } \mu_{Na_2SO_4} = 258,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

## XVI боб. ЭРИТМАЛАРДАГИ ДИФФУЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИ

### XVI.1. НОСТАЦИОНАР ДИФФУЗИЯ ҚОНУНИЯТЛАРИ

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

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (\text{XVI.1})$$

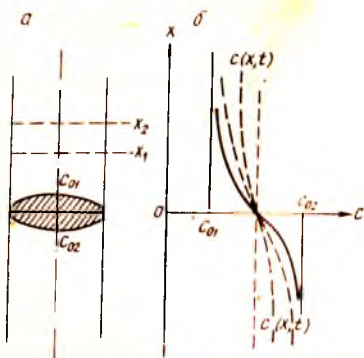
га тенг, бу ерда  $x$  — заррачанинг  $\sqrt{t}$  вақт оралиғида  $x$  ўқи йўналишида силжиши;  $\langle x^2 \rangle$  — тенг вақт оралиғида  $x$  ўқи йўналишида заррачанинг ўрта квадратик силжиши;  $D$  — диффузия коэффициенти.

Бир компонентли системада  $D$  коэффициентни ўз-ўзига диффузия коэффициентини  $D_{11}$  физик маъносига эга. Эритувчи — эриган модда икки компонентли системада иккала компонентнинг заррачаларни биргаликда броун ҳаракатида бўлиб, турлича хусусий ўз-ўзига диффузия коэффициентларига эга. Бу ҳалда уларнинг ўрта квадратик силжиши  $D_{12}$  диффузия коэффициентини билан белгилади.  $D_{12}$  иккала ўз-ўзига диффузия коэффициентларининг қандайдир функцияси дур.

Бирлик юзага эга бўлган,  $x=0$  нуктада сургич қан билан 1 ва 2 соҳаларга ажратилган вертикал найни хаелимизга келтирамиз. Иккала соҳа ҳам битта эритувчида эритилган бир турли заррачаладан иборат икки компонентли эритмалар билан тўлдирилган, лекин эритилган модданинг концентрациялари  $c_{01}$  ва  $c_{02}$  ( $c_{02} > c_{01}$ ) га тенг. Сургичга концентрацияларни узган юза сифатида қараш мумкин (XVI.1, а-расм). Узилган юза деб шунда й сиртни тушуном қаракки, унинг икки тарафидаги  $c_{01}$  ва  $c_{02}$  бошланғич концентрациялар бирор аниқ катталikka 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 ҳолда Фикнинг биринчи тенгламасига биноан диффузия оқими куйидагича олинади:

$$j = -D \partial c / \partial x \quad (\text{XVI.2})$$



XVI.1-расм. Модданинг эритмадаги эркин диффузияси:

а — диффузион каналнинг ифодаси (концентрациялар ушлаган юза штрихланган);  
 б — концентрацияларнинг каналда тақсимланиши.

бўлса (масалан,  $c_2 = c_{02}$ ;  $c_1 = c_{01} = 0$ ), унда  $D$  диффузиянинг интеграл коэффициентини, агар  $\Delta c \rightarrow 0$  бўлса, унда  $D$  диффузиянинг дифференциал коэффициентини дейилади. Уларнинг орасида боғланиш бўлиб, унинг асосида  $D_{\text{инт}}$  қийматлардан  $D_{\text{дифф}}$  қийматларни ҳисоблаб топиш мумкин.

Бундан кейин  $\Delta c \rightarrow 0$  шартини қабул қиламиз.

II.  $\Delta c \rightarrow 0$  бўлганда эритган модда ва эритувчиларнинг ўзаро диффузияси эритмаларнинг 1 ва 2-соҳалардаги ҳажмини ўзгартирмайди ( $v_1 - v_2 = \Delta v \approx 0$ ) ва эритувчини муаллақ 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 тенгсизликни ҳисобга олиш ва ҳаракатланувчи координата системасини  $\Delta v = 0$  шарт бажарилган ҳолда қўллаш керак.

III. Қайтмас жараёнлар назариясига биноан икки компонентли системаларда ўзаро диффузия коэффициентлари тенг ва тажриба шароитларида (XVI.3) тенгламага ҳар бир концентрацияда фақат биргина дифференциал диффузия коэффициенти  $D$  киради, деб ҳисобласа бўлади. Унда (XVI.3) тенглама қуйидаги кўринишни олади:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{XVI.4})$$

IV. Найнинг узунлиги шундай танланадими, бунда тажрибанинг тўла вақти давомида унинг учларидаги концентрациялар ўзгармас бўлсин. Бундай системани  $T = \text{const}$  да ёпиқ деб ҳисоблаш мумкин: системанинг ичида концентрациялар ўзгарса ҳам, ташқи муҳит билан модда алмашилиши кузатилмайдими, изотермиклик эса иссиқлик алмашилиши ҳисобига эришилади. Най учларидаги концентрация ўзгармас бўлган шароитлардаги диффузияни  $\partial c / \partial x = 0$  диффузия дейилади.

(XVI.4) тенглама хусусий ҳосилаларда берилган чизикли дифференциал тенгламадир. Бу кўринишдаги тенгламаларни одатда қуйидаги икки усулнинг бири билан ечилади:

ўзгарувчиларни ажратиш усули Фурьенинг интеграл ўзгартиришларини қўллаш билан биргаликда олиб борилади;

Лапласнинг (операцион) ўзгартиришлар усули.

Ечим масаланинг чегара шартларини қаноатлантириши керак.

Ҳар дифференциаллашда (бу ерда учта дифференциал бор) ўзгармаслар йўқолиши сабабли, жараённинг физикавий шароитларига биноан учта чегара шартини

Иккала соҳадаги компонентларнинг концентрациялари (умумий ҳолда кимёвий потенциаллари) тенглашганда оқим тўхтайдми. Диффузия жараёнида концентрациянинг вақти ва координатага боғлиқлиги иккинчи тартибдаги хусусий ҳосилалардаги дифференциал тенглама (Фикнинг иккинчи тенгламаси) билан аниқланади. Бу тенглама (XVI.2) ни оқимнинг узлуксизлиги тенгламасига (узлуксизлик муносабати)  $\partial c / \partial t + \partial j / \partial x = 0$  қўйганда қуйидаги 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

критини талаб қилинади — бошланғич ва иккинчи чегара. Бу шартлар қуйидагича:

$$c(x, 0) = c_{01}(x, 0); \quad \partial c_{01}(0, t) / \partial x = -\partial c_{02}(0, t) / \partial x \\ \partial c_{01}(\infty, t) / \partial x = \partial c_{02}(\infty, t) / \partial x = 0$$

(XVI.4) тенгламанинг сими концентратив тарини тақсимлигининг беради:

$$c = c(x, t) = \frac{c_{01} + c_{02}}{2} (1 - \operatorname{erf} u) + c_{01}(1 - \operatorname{erf} u) = c_0 \operatorname{erfc} u \quad (\text{XVI.5})$$

Бу ерда  $u = x/2(Dt)^{1/2}$ ; [ $\operatorname{erfc} c$  — ерф функциянинг complement] — Гаусс хатолари эҳтимоликлари интегралини биргача қўшимчани

$$\operatorname{erfc} u = 1 - 2 \int_0^u \exp(-u^2) du.$$

Ҳисоблаш натижалари XVI иловада келтирилган.

Бир хил концентрацияли  $c^*(x, t)$  текширилаётган эритманинг кавати диффузия жараёнида суюқлик устунининг ўқи бўйича силжийди (XV.1, а-расм) ва  $t_1$  ва  $t_2$  вақт онларида  $x_1$  ва  $x_2$  қўндалан юзлардан ўтади. Ҳар 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 қийматиغا 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, қуйидаги:

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4(u^*)^2(t_2 - t_1)} \quad (\text{XVI.6})$$

ҳисоблаш тенгламасини келтириб чиқарамиз.

$x_2 - x_1$  оралик маълум бўлмагани сабабли, текширилаётган ва  $D_{\text{эрт}}$  диффузия коэффициентига эга бўлган эталон модданинг бу ораликни ўтиш вақтларини солиштириш орқали диффузия коэффициенти аниқланади:

$$D = D_{\text{эрт}} \frac{t_2 - t_1}{(t_2 - t_1)_{\text{эрт}}} \quad (\text{XVI.7})$$

$D$  ни аниқлашдаги поанцикликни камайтириш учун,  $x_1$  ячейканинг  $x_1$  ва  $x_2$  белгиланган қўндаланг юзларидаги 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 уни учун танлаб олиш мумкин. (XVI.5) ифодани  $t$  бўйича  $x = \text{const}$  да икки марта дифференциаллаш қуйидагини 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  $\operatorname{erfc}(u^*) = 0,0832$  ни олаемиз.  $u^*$

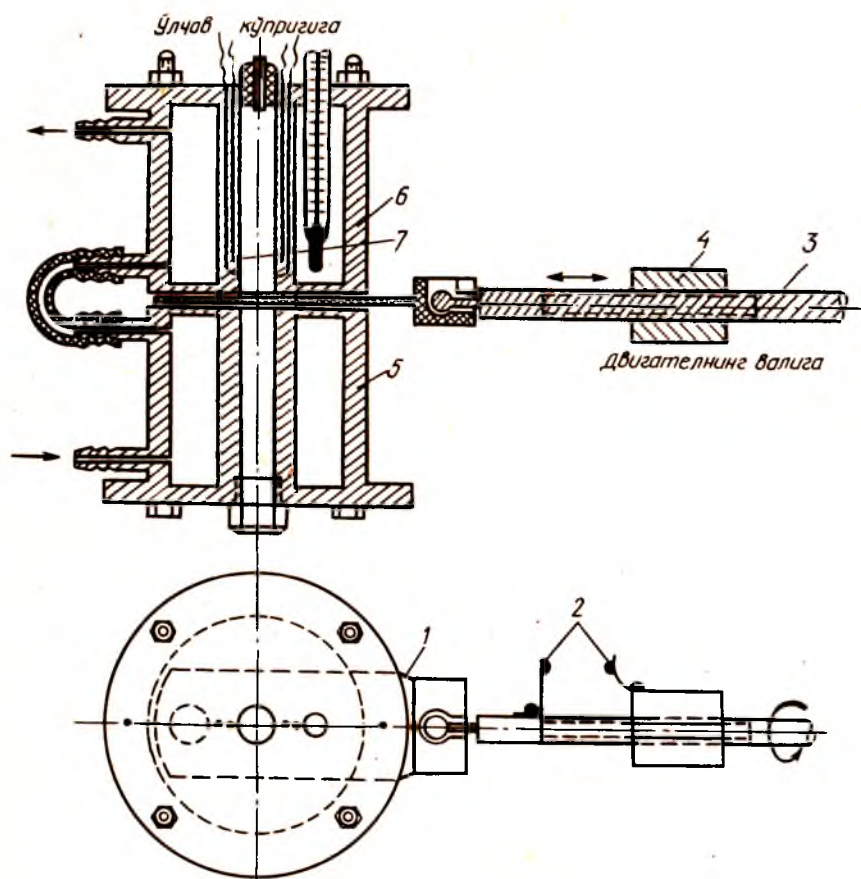
нинг олинган қийматига эгилиш нуктасидаги  $c^*$  концентрация жавоб беради:

$$c^* = 0.0832 \frac{c_{01} + c_{02}}{2} \quad (\text{XVI.8})$$

## XVI.2. ҲАРАТ ДИФФУЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИНИ ҲЛЧАШ

Ҳарат диффузия коэффициентларини аниқлашнинг асосий усулларига қуйидагилар қиради: ғовак тўсиқ усули; айланувчан диск; оптик-интерференция; ажратилган тўлқин fronti, голография; Харнеднинг кондуктометриқ усули.

Қуйида озод диффузия режимидаги кондуктометриқ усул ифодаланган, у Харнед усулидан Ҳлчаларнинг муддати узок эмаслиги билан фарқ қилади (бир неча кун Ҳрнига 3—4 соат).



XVI. 2- расм. Диффузион ячейканинг схемаси:

- 1 — ҳаракатланувчи тўсиқ (шибер); 2 — чекловчи контактлар; 3 — шибрни ҳаракатлантирувчи винт;  
 4 — ҳаракатсиз гайка; 5, 6 — ячейканинг пластка на устки камралари; 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 суюлтирилган ва мўътадил концентрацияли эритмаларга мос келади.

Хисоблар (XVI.7) тенгламага асосланган. Бу тенгламага  $c^*$  концентрацияли каватнинг ўрганилаётган электролит эритмасида ва диффузия коэффициенти маълум бўлган эталон эритмада  $a = a_0 = a_1$  маълум масофани босиб ўтиш вақти кўйилади.

Диффузион ячейка (XVI.2-расм) пайчалан иборат бўлиб, унинг ўрта қисмида 1-шибер ҳаракатланиши мумкин. Шибер пайчанинг кўндаланг юзасини беркитиш ёки очишга хизмат қилади, чунки шиберда диффузион канал диаметрига тенг бўлган тешикча бор. Шибернинг текис ҳаракатланишига ҳаракатсиз 4-гайкадаги 3-винтни айлантириш орқали эришилади. 4-гайканинг ўзи Уоррен моторининг вали билан уланган. Двигателни ўчириш электр схемасига уланган 2-контактлар шибер тешиги билан ячейканинг диффузион каналини аниқ устма-уст тушишини амалга оширади. Шибер устида иккита параллел электродлар жойлаштирилган. Эритманинг  $x_1$  ва  $x_2$  кўндаланг юзалирида берилган вақт онларида электродлар электр ўтказувчанлик сигналларининг датиғини бўлиб хизмат қилади.

Ўзгарувчан ток кўприги қаршиликни ўлчаш учун хизмат қилади (XVI.5-расмга қаранг), электрон-нурли найча индикатор-детектор назифасини бажаради. Диффузион ячейкада текширилаётган эритмаларнинг ҳароратини термостатдан чиқариб, ячейкани ўраб турган иссиқлик алмашинувчи ташқи каватдан ўтаётган суюқлик ёрдамида бир хил қилиб ушлаб турилади.

Термостатдаги суюқликнинг таркиби тажриба ҳароратлари талабларига жавоб беради (фреон, сув, сув билан глицерин ва бошқалар). Термостатнинг тузилиши ўлчашларни кенг ҳароратлар оралигида олиб боришни таъминлайди. Ҳароратнинг тургунлиги контакт термометри — реле системаси билан таъминланади.

## Ўлчашлар хатоликларини баҳолаш

Ишда олинаётган  $D$  қийматининг ишончлилиги систематик ва тасодифий хатоликлар билан аниқланади. Систематик (асбобий) хатоликларга қуйидагилар киради:

I. Текшириш кўндаланг юзалирида эритма қаршилигини аниқлаётгандаги вақтни 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  $\pm 1$  с аниқликда секундомер орқали кузатилади. Шундай қилиб,  $(1—5) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> оралигидаги диффузия коэффициентлари учун бу хатолик 0,02 % дан ошмайди.

II. Ҳароратни аниқ ўлчамаганлик туфайли ҳосил бўлган нисбий хато:  $\delta_{\text{нисбий}} = (\partial D / \partial T) \cdot \Delta T / D$ .

Электродларнинг 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  $\pm 0,01$ °C аниқликда ушлаб турилади. Шундай қилиб, ҳароратнинг ўзгаришидан келиб чиқадиган хатолик  $\sim 0,05$  % дан ошмайди.

III. Текшириш юзалиридаги эритманинг қаршилигини аниқ ўлчамаганлик туфайли ҳосил бўлган хато.

Ўлчанаётган қаршиликнинг одатдаги қиймати  $(1—10) \cdot 10^3$  Ом ни ташкил қилади. Суюлтирилган эритма қаршилигини кўп марта ўлчашлардаги ўртача хато  $\pm 5$  Ом атрофида бўлади. Шундай қилиб, қаршиликни 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, ифодаланган усул билан диффузия коэффициентини аниқлашнинг асбобий хатолиги  $\sim \pm 0,1$  % ни ташкил қилади.  $1/R = f(t)$  функцияларни графикка тушириш ва графикда эгилиш нуктасини аниқлашдаги хатоликлар,

шунингдек, эритманинг қаршилигини ўлчаётганда вақтни аниқ белгиланмаганлиги туфайли келиб чиқадиган тасодифий хатоликларни ҳисобга олганда диффузия коэффициентини  $D$  аниқлашдаги умумий хатолик  $\pm 1\%$  тан ошмайди.

## Ўлчалар тартиби

1.  $500 \text{ см}^3$  ни ўлчов қолбасида керакли микдорда тортилган (учинчи белгигача аниқликда) электролитни эритиб  $c_{02}$  концентрацияли эталон эритма (одата  $\text{KCl}$  ёки  $\text{NaCl}$  нинг суви эритмаси) тайёрланади. Бу эритманинг ярмини  $250 \text{ см}^3$  ли ўлчов қолбасига солинади ва унга  $2,0-2,5 \text{ см}^3$  сув қўшилади, 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 юкори қисмида жойлашган).

3. Ячейкани  $10-15$  мин давомида термостатда саклаб, шибер беркитилади ва текшириш электродлари орасидаги қаршиликларни  $x_1-x_1$  кўндаланг юзада — пастки  $R_{02}^n$  ва  $x_2-x_2$  кўндаланг юзада юкориги  $R_{02}^n$  ўлчанади. Бу юзалардаги электродларнинг геометрик тузилиши турлича бўлганлиги сабабли,  $R_{02}^n$  ва  $R_{02}^n$  қаршиликларнинг фаркланишини ҳисобга олувчи тузагма коэффициентлар киритилади:

$$R_{02}^n/R_{02}^n = K.$$

4. Ячейканинг юкори қисмида шибер ёпик турган ҳолда пипетка билан  $c_{02}$  концентрацияли эталон эритма йўқотилади. Ячейканинг юкори қисмини бидистиллат билан ва икки марта  $c_{01}$  концентрацияли эталон эритма билан ювилади. Бу эритма билан ячейканинг юкори қисмини белгигача тўлдирилади.

5. Термостатлангандан сўнг  $x_1-x_1 (R_{01}^n)$  ва  $x_2-x_2 (R_{01}^n)$  кўндаланг юзалардаги қаршиликлар ўлчанади.

6.  $10$  мин давомида яна кўшимча термостатланади ва шибер очилади, бунда бир вақтининг ўзида секундомер ёқилади.

XVI. 3-расм. Диффузион ячейканинг аниқ кўндаланг юзалари учун электролит эритмаси электр ўтказувчанлиги ўзгаришининг диффузия жараёнини кузатиш вақтига боғлиқлиги.

Сўнгра  $1,5-2$  соат давомида ячейканинг пастки ва устки текшириш юзаларидаги эталон эритманинг қаршилиги вақт ўтиши давомида ( $R_t^n$  ва  $R_{01}^n$ ) ўлчанади.

7. Тажрибада олинган натижалар асосида  $1/R_t^n = f(t)$  ва  $1/R_{01}^n = f(t)$  боғлиқликларнинг графиклари чизилади. Олинган эгрларда эгилиш нуқталари аниқланади ва улардан  $\Delta t = t^n - t^n$  фарқ топилади.

Тажриба эгрларининг 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 чиқиқли дейиш мумкин:

$$1/R_{02}^n = 1/KR_{02}^n \sim c_{02}; \quad 1/R_{01}^n = 1/KR_{01}^n \sim c_{01}; \quad 1/R_t^n = 1/KR_t^n \sim c_t$$

8. Ҳамма ўлчаларни худди шу тартибда берилган концентрациядаги текшириладиган эритма билан қайтарилади; натижада ушбу электролит эритмаси учун  $\Delta t = t^n - t^n$  фарқ топилади.

9. Текшириляётган электролит эритмасынинг диффузия коэффициентини  $D = D_{эТ} \Delta t / \Delta l_{эТ}$  тенглама буйича ҳисобланади ва ўлчашлар ноанглиги баҳоланади. Эталон эритмаларнинг диффузия коэффициентлари XVII иловида берилган.

### Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати °C  
 Концентрация  $c$ , М  
 эталон эритманын  
 текшириляётган эритманын  
 Эталон эритманын диффузия коэффициенти  $D_{эТ}$  10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>  
 1. Эталон эритма

$$R_{01}^n = \dots \dots \dots R_{01}^{n0} = \dots \dots \dots$$

$$R_{02}^n = \dots \dots \dots R_{02}^{n0} = \dots \dots \dots$$

$$R_{01}^n / R_{01}^{n0} = R_{02}^n / R_{02}^{n0} = K_{эТ}$$

| $t$ , с | $R_t^n$ , Ом | $R_t^{n0}$ , Ом | $1/R_t^n$ , См | $1/K_{эТ} \cdot R_t^{n0}$ , См |
|---------|--------------|-----------------|----------------|--------------------------------|
|         |              |                 |                |                                |

Эталон эритма учун  $1/R_t^n$  ва  $1/K_{эТ} R_t^{n0}$  ларнинг  $t$  га боғлиқлик графикалари ва  $\Delta l_{эТ}$  нинг қиймати.

2. Текшириляётган эритма

$$R_{01}^n = \dots \dots \dots ; R_{01}^{n0} = \dots \dots \dots$$

$$R_{02}^n = \dots \dots \dots ; R_{02}^{n0} = \dots \dots \dots$$

$$R_{01}^n / R_{01}^{n0} = R_{02}^n / R_{02}^{n0} = K$$

| $t$ , с | $R_t^n$ , Ом | $R_t^{n0}$ , Ом | $1/R_t^n$ , См | $1/K R_t^{n0}$ , См |
|---------|--------------|-----------------|----------------|---------------------|
|         |              |                 |                |                     |

Берилган концентрацияли эритма учун  $1/R_t^n$  ва  $1/K R_t^{n0}$  ларнинг  $t$  га боғлиқлик графиги ҳамда  $\Delta l$  нинг қиймати.

$$D = D_{эТ} \frac{\Delta l_{эТ}}{\Delta l} = \dots \pm \Delta \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

### XVI. 3. ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ДИФFUЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Ташиш ҳодисалари назариясидан маълум бўлишича,  $j$  оқим уни келтириб чиқарган ҳаракатлантирувчи кучга тўғри пропорционал. Масса ташиб ўтилганда  $j = cv$  ( $c$  — мольр концентрация,  $v$  — ташишнинг физикли тезлиги). Тезликни тезлик билан ҳаракатлантирувчи кучнинг нисбати  $u = v/j$  га тенг бўлган муғлак ҳаракатчанлик  $u$  билан алмаштириб,  $j = cuj$  ни олаемиз. Диффузияни турли концентрацияли эритмаларни аралаштириш билан ўхшатиш мумкин. Бу жараён секин боради ва система тузилишининг ўзгариши кузатилади, унга Гибс энергияси ўзгаришининг ҳаммаси сарф бўлади.

Бу ҳолда қаймас жараёнларнинг термодинамик назариясида кўрсатилганидек,  $f = -d\mu/dx$  бўлади. Кимёвий потенциалнинг  $\mu$  градиентини эниктаб бўлмайди, аммо уни концентрация градиенти билан боғлаш мумкин:  $j = -cu(d\mu/dc)/(dc/dx)$ . Фик қонунига биноан диффузия оқими  $j = -D(dc/dx)$ . Охириги икки тенгламани солиштириб  $D = cu(d\mu/dc)$  эканлигини курамиз. Ҳосила  $d\mu/dc = (RT/c)(1 + d\ln y/d\ln c)$  га тенг, бу ерда  $y$  — диффузияланиётган модданинг активлик коэффиценти. Демак:

$$D = uRT(1 + d\ln y/d\ln c)$$

Умумий кўринишдаги  $j = -\alpha(d\mu/dx)$  масса оқимини  $j = cuj = -cu(d\mu/dx)$  билан солиштириб,  $\alpha = cu$  эканлигини кўрамиз (193-бетга қаранг).

Электродитнинг 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  $u_{\pm}^0 = \lambda_{\pm}^0/zF$ , муғлак ҳаракатчанлиги эса  $u^0 = u_{\pm}^0/F = \lambda_{\pm}^0/zF^2$ , бу ерда  $\lambda_{\pm}^0$  — чексиз суюлтирилгандаги мольр электр ўтказувчанлик.

Нерст назариясига биноан, электродитнинг абсолют ҳаракатчанлиги

$$u^0 = \frac{1}{F^2} \frac{(z_+ + z_-) \lambda_+^0 \lambda_-^0}{z_+ z_- (\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}$$

ва унда:

$$D^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{(z_+ + z_-) \lambda_+^0 \lambda_-^0}{z_+ z_- (\lambda_+^0 + \lambda_-^0)} \quad (\text{XVI.9})$$

1—1 валентли электродит 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 коэффициентлари икки компонентли системалардаги каби, биргина эмас, балки бир нечадир.

Айрим электролитлар ташқи соҳаларининг кийматлари кичик концентрациялар соҳасида концентрацияга кучли боғланган (XVIII *иловага* қаранг). Концентрацияларнинг  $c \approx 0,1$  М гача бўлган соҳада (XVI.1) 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  $\gamma_{\pm}(m)$  кийматларининг жадвалдан фойдаланиш имкониятини яратди (VII *илова*).

Дебай-Хюккель, назарияси бундан 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  $d \lg f_{\pm} / d \lg c = -A \sqrt{c} / 2$  ва  $d \lg \gamma_{\pm} / d \lg c = -A \sqrt{c} / 2(1 + aB \sqrt{c})^2$ . А ва В ларининг кийматлари XIX *иловада* келтирилган.

Биргаликда диффузияланганда кинетик бирлашув ҳосил қилувчи ионларнинг яқинлашиш параметрини  $a$  катталиги кўрсатади. Ўртача концентрацияга эга бўлган эритмаларнинг диффузия коэффициенти ифодаси  $d \ln \gamma_{\pm} / d \ln c$  ифодани қўйиб,  $a$  нинг кийматини аниқлаш мумкин. Кўп ҳолларда  $aB = 1$  деб ҳисобланади. Келтирилган ҳисоб феноменологик  $D$  коэффициентининг боғланмаган катталикларни ўлчаш орқали ҳисоблаш намунаси.

#### XVI. 4. МАШҚЛАР

- (XVI.1) ва (XVI.4) тенгламаларни келтириб чиқаринг.
- Ўзгарувчиларни ажратиб 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 тоншириқда олинган ечимдан фойдаланиб,  $D$  нинг турли доимий кийматларида  $c(x, t)/c_0$  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 тенгласи (XVI.1) бўйича, сув молекулаларининг ўртача квадратик силжишини ҳисобланг, сувнинг ўз-ўзига диффузия коэффициенти  $D^* = 2,4 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с.
- Смолуховский — Эйнштейн тенгласини текшириш мақсадида броун ҳаракатини кузатиш вақти исгалганча 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 суюлтирилгандаги диффузия коэффициентларини аниқланг: LiCl, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>. Эквивалент электр ўтказувчанликларнинг чегара кийматларини маълумотномадан олинг [4].
- Бир неча 1—1 валентли электролитларнинг  $c=0,3$  М гача бўлган бир неча концентрациялари учун Дебай — Хюккель назарияси бўйича  $D_c$  кийматларини ҳисобланг.
- $\lambda_c^0(T)$  нинг кийматлари [4] бўйича  $D^0(T)$  нинг ҳароратга боғлиқлигини топинг.
- Турли  $c$  концентрацияларда диффузиянинг активланиш энергиясини  $E_D$  аниқланг.  $E_D(c)$  боғланашининг графигини чизинг. Уни полиноми 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 % ишончлилик билан ҳисобланг.

16. Тажрибада аниқланган интеграл коэффициентлар  $D_{\text{инт}}$  [1] бўйича дифференциал диффузия коэффициентларини ҳисоблаш усулини кўрсатиб беринг.

## ТАВСИЯ ҚИЛИНАДИГАН АДАБИЁТЛАР

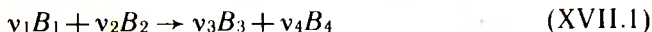
1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963.
2. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М., Мир, 1976.
3. Порай-Кошиц А. Б., Сазонов А. М., Шмуйлович Г. А. Исследование диффузии в жидкости оптическим методом. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
4. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л., Химия, 1974.

## КИНЕТИКА

### XVII боб. ҚИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР ҚИНЕТИКАСИ

#### XVII.1. ҚИМЁВИЙ ҚИНЕТИКАНИНГ МАЗМУНИ ВА МАҚСАДИ

Қимёвий кинетика — қимёвий жараёнларнинг тезлиги ва уларнинг йўналишидаги қонуниятларни ўргатадиган таълимотдир. Қимёвий жараён — реакцияга киришаётган моддаларнинг реакция соҳасига ўтиши, хусусан реакция ва ташқи 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 охиригидан  $t=0$  даги бошланғич массасини айириб ташлаймиз). Ёпиқ системада массанинг сақланиш талабига мувофиқ, бу ўзгаришни реагентнинг стехиометрик миқдори  $t$  ни бу миқдорнинг қандайдир қисмига  $\xi_i$  кўпайтирилганига тенглаб оلسа бўлади.  $\xi_i$  катталики Жуге ва де Донде деган олимлар (1917—1920 йилларда) *реакцион ўзгарувчи* деб аташди. Кейинчалик  $\xi$  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  $n_{\alpha}$  — реакция системасида  $t$  онда ва реакциянинг

бошланишида ( $t=0$ ) реакцияга киратган моддаларнинг *моль* лар сони.

(XVII.3) ифодани дифференциаллагандан кейин

$$dn_i/v_i = d\xi \quad (\text{XVII.4})$$

ни оламиз. Бу ерда  $d\xi$ ,  $t$  олга тегишлидир.

Хар қандай олда 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 орқали кузатиш мумкин. Энг кўп ўзгариш чуқурлиги  $\xi_{\text{макс}}=1$  бўлиб, хар қандай бошланғич модданинг тула сарфланишига тўғри келади. (XVII.3) тенгламага асосан:  $v_i \xi_{\text{макс}} = -n_i$  ёки  $v_i = -n_i$ .

(XVII.1) тенгламани исталган  $\beta$  кўпайтувчига кўпайтирсак:  $\beta(v_1B_1 + v_2B_2 \rightarrow v_3B_3 + v_4B_4)$  ни оламиз. Кўпайтувчи  $\beta$  ни киритишлиши стехиоетрик 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 ҳосил бўлишига тўғри келади. Анниксизликка йўл кўймаслик учун (айниқса, гетероген реакциялар бўлган ҳолда, 301-бетга қаранг) *ўзгариш даражаси*  $\alpha = \xi/\xi_{\text{макс}}$  дан фойдаланилади.  $\xi_{\text{макс}}=1$  бўлганда  $\alpha = (n_i - n_{i0})/(-n_{i0})$ . Унг томондаги сурат ва махражни  $\beta$  га кўпайтирилса ҳам  $\alpha$  нинг микдорига таъсир этмайди.

Бошланғич моддалар системада ҳамма вақт ҳам стехиоетрик микдорда бўлмайдилар. Улардан энг кам микдорда 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 стехиоетрик коэффиценти деб 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  $\xi = \xi_{\max}$  бўлганда мувозанатга эришилади. У ҳолда ўзгариш даражаси  $\alpha$  ўрнига *реакциянинг тамом бўлиш даражаси*  $\eta = \xi/\xi_{\max}$  деган тушунчани киргизиш қулайдир. Бу тенглама  $\xi_i$  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  $n_i = n_{oi} + \sum_r \nu_{ir} \xi_r$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) 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 камаяди. Ҳар бир  $f$  фаза учун,  $n_i^f = n_{oi}^f + \sum_r \nu_{ir}^f \xi_r^f$  ни оламиз.

Қуйида ўрганиладиган реакциялар доимий ҳажмда ёки доимий сиртда олиб борилади; шунинг учун реакциянинг *солиштирма тезликларидан* фойдаланамиз:

$v = dn_i/Vdt = \nu_{ir} d\xi/Vdt$  ёки  $v = d\alpha/Vdt$  ва  $v = d\xi/Sdt$  ёки  $v = d\alpha/Sdt$ , бу ерда  $V$  — ҳажм ва  $S$  — реакциянинг сирти [(XVII.4) тенгламага қarang].

Энди реакциянинг *солиштирма тезлиги* тушунчасини таърифласа 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. Иссиклик эффектлари натижасида реакция соҳасида ҳароратнинг локал (айрим жойларда) ўзгаришлари пайдо бўлади. Тез аралаштириб турганлик натижасида реакция соҳасидаги ҳарорат реакция системасида жойлашган термостат ҳароратига ҳамма 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  $v = \nu_{ir} d\xi/Vdt = dn_i/Vdt = dc_i/dt$  тенгламага биноан газдаги ёки эритмадаги солиштирма тезликни ҳар қандай реагент концентрациясининг вақт бўйича ҳосиласи кўринишида ифодалаш максалда мувофиқдир. Қаттик моддалар орасидаги гетероген реакцияларда, масалан



реагентларнинг концентрациялари уларнинг массасига боғлиқ

бўлмайдиган ва уни реакция тезлигини ўзгариш даражаси бўйича аниқлаш лозим.

Гетероген реакцияларда бошланғич ва охириги моддалар хар хил агрегат ҳолатларда бўлиши мумкин, масалан:



Бундай ҳолатларда реакция ёшиқ ёки очик системада боришига боғлиқ равишда реакциянинг тезлиги газ босимининг ўзгариши ёки каттик моддаларнинг ўзгариш даражаси бўйича аниқланади. Жумладан, эриш тезлигини эритма концентратциясининг ўзгариши бўйича ёки эриётган модда массасининг камайиши бўйича ўлчаш мумкин.

Талаб қилинган боғлиқлиқнинг ёшиқ кўринишини илганга қандайдир расмий (формал) ёки феноменологик (феномен — ҳодиса) масала деб қараш лозим. Бундай масалаларни ечиш технологияда жуда катта аҳамиятга эга бўлиб, вақт ўтishi билан реакция системасидаги талаб қилинган ўзгариш даражасини аввалдан айтиб бериш мумкин.

## XVII.2. ЭЛЕМЕНТАР РЕАКЦИЯЛАР

Газларнинг кинетик назариясидан маълумки, иссиқлик ҳаракатида бўлган учдан ортиқ заррачанинг бир вақтда тўқнашини эҳтимоллиги йўқ. Иккита заррачани тўқнашини эҳтимоллиги кўп. Агар бунинг натижасида бошланғич заррача охириги заррачага айланса, у ҳолда бундай айланишини элементар реакция ёки элементар акт дейилади. Элементар актлар олатда 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 қатнашаётган заррачаларнинг сон 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  $\sigma$  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  $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon \geq 2kT$  бўлиши керак, бундан  $298^\circ\text{K}$  ва муҳитнинг (нисбий) диэлектрик сингдирувчанлиги  $\epsilon = 1$  бўлганда

$$\sigma = (1,6 \cdot 10^{-19})^2 / 4 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 1 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 2 = 28 \text{ нм}$$

$\sigma_{12}$  эса  $\approx 0,3 - 0,4$  нм га тенгдир.



Юқори ҳароратда тутиш соҳаси кичик ва унга заррачаларнинг тутиш 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.

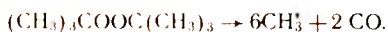
### XVII.3. КИМЁВИЙ КИНЕТИКА ПРИНЦИПЛАРИ

Кимёвий реакциянинг асосий принциплари (постулатлари) куйидагилардир:

— 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 ортиқ 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 узоклаштириш тезлиги ўзаро тенг бўлгандаги катализатор сирти бўйлаб реагентлар оқими ўтаётган система

Епиқ 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 қарамасдан, бошланғич моддаларнинг охири моддаларга ўтишидаги реакциянинг умумий тезлиги биттадир. Бундай бўлишига сабаб, реакция бошлангандан кейин қисқа вақт ўтганда энг секин бораётган элементар реакциянинг тезлиги билан белгиланувчи оралиқ 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, буида у мувозанатга якин бўлади. Буида реакциянинг тезлиги хар бир берилган онда системанинг ҳолати билан тўлиқ белгиланади ва унинг аввалги ҳолатларига боғлиқ бўлмайди деб, айтен бўлади.

Бундай шароитларда бутун жараён унинг тезлигини энг секин борувчи элементар акт билан лимитланадиган квазистационар жараён бўлиб қоллади. Энг секин борувчи элементар акт шу актнинг табиатига мох ҳолда амалга ошади, бошқа ҳамма элементар актлар эса мажбурий квазистационар тезликлар билан боради. Стационарликнинг ўрнатилиши учун талаб қилинадиган вақтни *индукция даври* дейилади. У шунингдек кичика бўладики, реакция системанинг ўзгаришларини сезиб бўлмайди. Стационар ҳолатлар (ёки стационар концентратсиялар) 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 таширилади, буида биргаликда олинган бир неча элементар актларни босқич деб тушунилади. Кимёвий жараёнининг натижаси реагентларнинг ташилишидан ташқари бевосита реакциянинг умм билан ҳам аниқлангани сабабли, ташиш босқичи ва реакция босқичи тушунчалари ишлатилади. Босқич атамаси қўлдан чиқарилганда нимани тушуниш кераклигига эътибор билан қаран лозим.

Кўп босқичли реакцияларда молекулярлик тушунчаси маънога эга эмас.

Гетероген жараёнларда квазистационарлик ёки ташиш теълиги 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 ТЕЪЛИГИ КОНСТАНТАЛАРИ ОРАСИДАГИ МУНОСАБАТ

Айтилганларга биноан, гомоген элементар реакциянинг солиштирма тезлигини  $v = dc/dt$  кўринишида ифодалан лозим (тўғри реакцияда  $dc < 0$  эканлигини таъкидлаб ўтамиз). Гомоген ва кўп гетероген системаларда бир томонлама элементар реакцияларнинг тезлигини

$$v = k[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} \quad (XVII.7)$$

кўринишидаги тенгламалар билан ифодаланади ( $k$  — реакция тезлиги константаси).

$2B_1 + B_2 \xrightarrow{k} B_3$  элементар реакцияни кўриб чиқамиз. Микроскопик қайтарлик принципига биноан мувозанат ҳолатида  $\bar{v} = \bar{v}$  бўлади. Бунга тўғри ва тесқари реакцияларнинг (XVII.7) тенг-

ламасидаги ифодаларни қўйиб,  $k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_4[B_3]^{n_3}$  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  $K_{мув} = [B_3]^{n_3}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2}$ . Содалаштириш 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.

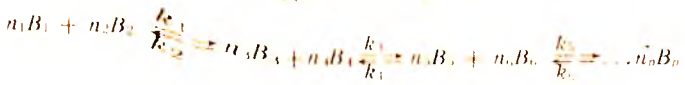
Бундан, элементар кимёвий реакциянинг коэффицентлар бўлган, реагентларнинг даражасида стехиометрик келиб чиқади. Элементар реакциянинг мувозанат константаси тўғри ва тескари реакциялар тезлик константаларининг нисбатига тенг:

$$K_{мув} = \frac{\rightarrow k}{\leftarrow k} \quad (XVII.8)$$

(XVII.8) муносабат мураккаб реакциялар ҳолида ҳам тўғрилигини кўраемиз. Мувозанат константаси

$$K_{мув} = [B_p]^{v_p}/[B_1]^{v_1}[B_2]^{v_2} \quad (XVII.9)$$

га тенг бўлган  $v_1B_1 + v_2B_2 \rightleftharpoons v_pB_p$  реакция қуйидаги кетма-кет элементар актлардан ўтади дейлик:



Мувозанат ҳолатида  $k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_4[B_3]^{n_3}[B_4]^{n_4}$ ;

$$k_4[B_3]^{n_3}[B_4]^{n_4} = k_6[B_5]^{n_5}[B_6]^{n_6}; \quad k_6[B_5]^{n_5}[B_6]^{n_6} = k_7[B_7]^{n_7}$$

Бу системада бир реакцияларнинг тезликлари ҳам жуфт-жуфт ҳолда ўзаро тенгдир. Уларни, ёзилган тенгликлардан йиғинди олинаётганда йўқотиб, қуйидагини топамиз:

$$k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_6[B_7]^{n_7}$$

ва

$$K_{мув} = [B_7]^{n_7}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_1/k_6 = \frac{\rightarrow k}{\leftarrow k} \quad (XVII.10)$$

Мувозанат константаларининг (XVII.10) ва (XVII.9) кўри-нишдаги ёзилишлари битта суммар реакциянинг ўзига тегишли бўлиб, улар стехиометрик коэффицентлар  $v_i$  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 интермедияларнинг концентрациялари реагентларининг концентрацияларига нисбатан кичик бўлган ва стационар ҳолат тез ўрнатиладиган шароитларда қўллаш мумкинлиги кўрсатилган. Занжир реакциялар бу талабларга бўйсунмайди.

(XVII.10) тенглама бўйича тескари реакциянинг тезлигини аниқлаш мувозанат константасини билишни талаб қилади. Масалан, A модданинг B га айланиш элементар реакцияси икки йўл билан бориши мумкин:



(a) ва (b) тўғри реакцияларининг тезликлари ва тезлик константалари бир хилдир:  $k_1/k_2 = k_3/k_4$ . Лекин тескари реакцияларнинг тегишли тезликлари турличадир:

$\dot{v}_a = k_1[B]^2$  ва  $\dot{v}_b = k_3[AB][B]$ . Мувозанат константасини термодинамик ҳисоблаш натижаси реакциянинг у еки бу йўл билан боради деб қилган фаразимига боғлиқ эмас.  $K_{\text{мув}}$  нинг ҳақиқий қийматини фақат бевосита ўлчашлар орқали аниқлаш мумкин.

(XVII.8) тенгламага биноан  $k_1/k_2 = k_3/k_4$  нисбат 1 га тенг. Бу нисбатнинг бажарилмаслиги реакциянинг бориши ҳақидаги фикримизнинг нотўғри эканлигини кўрсатади.

Кўп 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 оралгида кўрсатилган нисбатнинг 1,2 дан 0,9 гача камайиши 1967 йили қайд қилинган. Бундан реакциянинг босқич билан бориши ҳақида хулоса қилинган. Бевосита фотокимёвий ўлчашлар асосида реакциянинг қуйидаги босқичлари ўрнатилган:

$I_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2I$  ва  $2I + H_2 \xrightarrow{k_3} 2HI$  (бу босқич битта ёки иккита элементар акт орқали бориши мумкин). Бу тенгламаларнинг

биринчиси мувозанат константаси  $K'_{\text{мув}} = [I]^2/[I_2]$  га тенг бўлган йоднинг диссоциланиш тенгламасидир. Иккинчи элементар босқичнинг тезлиги  $v = k_3[I]^2 [H_2]$ . Аммо мувозанат тенгламасидан

$[I]^2 = K'_{\text{мув}} [I_2]$  эканлиги келиб чиқади, демак:  $v = k_3 K'_{\text{мув}} [H_2] [I_2] = k [H_2] [I_2]$ .

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 боскичи тезлик константасининг кўпайтмасига тенг. Аммо реал жараёнда реакция бир боскичда 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  $n$  нинг ҳосил бўлиши, ушбу хусусий ҳолда тасодифан тенг.  $k$  пропорционаллик коэффициентини *тезлик константаси* дейилади (ушбу ҳолда бу  $V = \text{const}$  бўлгандаги солиштирма 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 оламиз, уни қўллаш XVII.1 қисмда қўйилган масалаларни ечишга имкон беради.

$K$ ,  $m$ ,  $n$ ... қонстанталарни *кинетик параметрлар* деб аталади. (XVII.11) тенглама гомоген реакцияларда таъсирлашаётган концентрацияларни хажмий 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 хажмий концентрацияларидан топиш керак (бунда адсорбция тезлиги лимитловчи эмас деб олинади). (XVII.5) бўлимда мураккаб реакция тезлиги ифодасининг олиниши кўрсатилади, унинг механизми етарли даражада аниқ ўрганилгандир.

## XVII.5. СТАЦИОНАР ҲОЛАТЛАР УСУЛИНИНГ ҚЎЛЛАНИШИ

Азот беш оксидининг

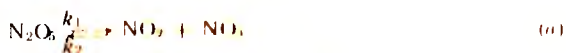


реакция бўйича парчаланишини кўриб чиқамиз.



Бу реакция элементар бўлиши, яъни бир босқичда бориши мумкин эмас, чунки микроскопик кайтарлик принцигга биноан тескари реакциянинг молекулярлиги бенига тенг бўлиши керак. Худди шу сабабга кўри бир вақтинш ўзида тўртта молекула ўзаро таъсирлашадиган  $2N_2O_5 \rightleftharpoons 2NO_2 + 2NO_3$  элементар ақтининг бўлиши мумкин ҳам эмас. Хатто газлардаги уч молекуляр реакциялар ҳам жуда кам бўлади (улардан бири:  $2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$ ).

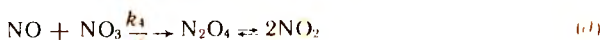
Элементар ақтларнинг кетма кетлиги яъни асосланган ҳолатлар дагина учламчи тўқнашларнинг бўлишига бул кўйиш керак. Бу ҳолда куйидаги кетма кетлик асосланган:



Мономолекуляр биринчи тартибли бўлган (b) ва (a) реакциялар икки тарафлама бўлиб, мувозанатга тега боришади. Кейин эса



реакция боради, у бир тарафлама босқич бўлиб, секин ўлади. Ниҳоят:



реакция боради.

(b) ва (a) реакцияларда  $NO_2$  пайдо бўлади, (c) реакция ва NO ни ҳосил қилади, унинг ўзгариши тезлик билан  $2NO_2$  молекулаларининг ҳосил бўлишига олиб келади. Тўртта (b) (d) реакцияларнинг йиғиндиси (a) реакциясини беради.

Шундай қилиб, (b) ва (a) ақтлардан кейинги ақтларда  $NO_2$  ва  $NO_3$  ларнинг камайиши (b) ва (a) мувозанатларнинг силжиши ҳисобига тўлдирилади. Кейинчалик (c) ва (d) бир тарафлама реакцияларда (c) реакциянинг секин бориши туфайли NO концентрациясининг камлиги, (b) ва (a) тез реакциялар ҳисобига узлуксиз тикланиб туради, бу реакциялар (c) бўйича NO ҳосил бўлишини таъминлайди. Шунинг учун система  $NO_3$  ва NO лар бўйича квазистационар ҳолатда бўлади. Унда:

$$v_{NO_3} = 2k_1[N_2O_5] - 2k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO_2][NO_3] - k_4[NO][NO_3] = 0$$

$$= 2k_1[N_2O_5] - (2k_2 + k_3)[NO_2][NO_3] - k_4[NO][NO_3] = 0$$



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 (г) ва (д) актларда  $\text{NO}_2$  ва  $\text{NO}$  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, қуйидагиларни 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 парчаланishi биринчи тартибда боришини кўрсатади. Хамма реакциянинг тезлиги секин борувчи (г) босқич билан белгиланади, умумий тезлик константаси эса (б), (в) ва (г) элементар актларнинг тезлик константалари орқали ифодаланган.

Қўп ҳолларда реакцияларнинг суммар тезлигининг ифодалари янада мураккаброқ кўринишга эга бўлади (XVII. 1-жадвалга қarang).

Реакция турларининг қўпи, масалан газлардаги занжир, газ ва суюқликлардаги полимерланиш ҳамда поликонденсатланиш реакциялари (XVII. 7a) кўринишдаги кинетик тенгламалар билан ифодаланмайди.

## XVII.6. ЭРИТМАЛАРДАГИ РЕАКЦИЯЛАР

Эритмалардаги реакцияларнинг ўзига хос хусусияти реагентларнинг эритувчи билан таъсирлашишидадир (XVII.2-бўлимда тутиш соҳаси хақида қarang). Газлардаги реакциялардан фарқли ўларок эритмаларда кўпинча ион реакциялари боради, уларга эритувчининг диэлектрик синдирувчанлиги ва эритманинг ион кучи таъсир қилади. Эритманинг ион кучи *туз эффектларини* келтириб чиқаради. Бирламчи эффект ион кучининг тезлик константасига таъсирининг кўпайишида бўлади: тезлик константаси 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 диссоцилланиш даражасининг ортиши натижасида, реакция тезлигининг кўпайиши тушунилади.

Диэлектрик сингдирувчанлик бир турли ва ҳар турли ионлар орасидаги реакциянинг тезлигига таъсир қилади (XX бобга қаранг). Сувда ҳар турли ионлар орасидаги тутиш соҳаси 0,12 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  $1,3 \cdot 10^4$  марта ортади.

Эритувчининг кутбланиш ортини натижасида сольватланиш даражасининг ўзариши билан бу ҳодисани тушунтириш мумкин. Тетраэтиламмонийнинг туслари эритувчи сув бўлганда кучли электролитлардир, гександа улар кучсиз диссоцилланган, нитробензолда эса анча кўпроқ диссоцилланган бўлади. Диссоцилланмаган бошланғич моддаларнинг ўзаро электростатик таъсирлар натижасида сольватланишнинг ортиши билан диссоцилланмаган бошланғич моддаларнинг диссоцилланган ҳолатга ўтиши, реакциянинг боришини осонлаштиради.

Эритмаларда боровчи реакцияларда қафас эффектининг катта аҳамияти бор. Агар эритмада ўзаро таъсирлашишга қодир 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 радикалларининг 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 ритгани 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 нуклеофиль зарралардир ( $X^-$ ,  $OH^-$ ,  $RO^-$ , O, N, S), кислоталар эса, электронларнинг акцептори бўлиб, электрофиль 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.

$A \xrightarrow[k_2]{k_1} B$  элементар реакциянинг ўзига хос катализининг қонуниятларини кўриб чиқамиз. Катализатор иштирокисиз (XVII.10) теңламага биноан  $K_{\text{э.в.н.}} = k_1/k_2 = [B]/[A]$ . Катализатор иштирокида реакция элементар ақлар 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 тең 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 тең:

$$v_B = k_5[AH^+] - k_6[B][H^+] = 0.$$

Бу ерга  $[AH^+]$  нинг қийматини қўйиб, қуйидагини оламиз:

$$v_B = \frac{k_5 k_3 [A][H^+] + k_5 k_6 [B][H^+]}{k_4 + k_5} - k_6 [B][H^+] = 0$$

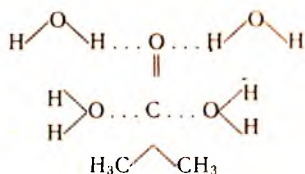
Умумий маҳражга келтириб,  $[H^+]$  ва  $k_4$  ва  $k_5$  ларнинг йиғиндисига қисқартиргандан сўнг мувозанат (нисбат)ни топа-миз:

$$[B]/[A] = k_3 \cdot k_5 / k_1 \cdot k_4 = K_{\text{мув}}$$

Мувозанатнинг ифодисига катализаторнинг концентрацияси кирмайди. Катализатор фақат реакциянинг тезлигига таъсир қилиб, мувозанатнинг силжишига таъсир қилмаганлиги сабабли,  $k_1 / k_2 = k_3 k_5 / k_4 k_6$  бўлиши керак.

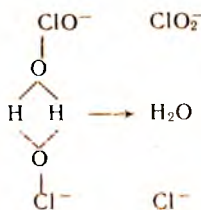
Шундай қилиб, бимолекуляр (катализаторни ҳисобга олганда) элементар реакция мономолекуляр каби, учмолекуляр реакция эса (бунда ҳам катализаторни ҳисобга олганда) бимолекуляр каби боради. Ўзига хос (специфик) кислота-асос катализи шароитларида ўрин алмашиниш, рацемизация (шакаркамийнинг инверсияси 270-бет), мураккаб эфирнинг гидролизи реакциялари (276-бет) боради.

Ўзига хос катализ заррачаларининг алмашиниш тезлигига сезиларли таъсир қилади. Агар ацетоннинг сувдаги эритмасига  $D_2O$  ёки  $H_2O^{18}$  аралаштирилса, заррачаларининг алмашиниш натижасида сув ва ацетон ўртасида  $D$  ва  $H$ , ёки  $O^{18}$  ва  $O^{16}$  ларининг мувозанат нисбати қарор топади. Ацетон ва сув жуда кутблн суяукликлар ва мустаҳкам сольват комплексларини ҳосил қилади:



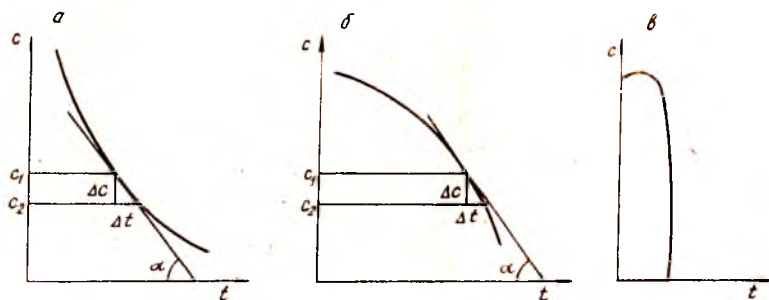
Комплексларнинг мустаҳкамлиги алмашинишга тўққинлик қилади: ярималмашиниш даври 1—10 хафтани ташкил қилади.  $10^{-2} M NaOH$  ёки  $HCl$  нинг қўшилиши  $O^{18}$  нинг  $O^{16}$  га ярим алмашиниш даврини ўлчаб бўлмайдиган кичик вақтгача,  $D$  нинг  $H$  га алмашинишини эса 1 соатгача қисқартиради. Алмашиниш тезлиги кислота концентрациясига пропорционал бўлиб, бошқа катион ёки анионларнинг табиатига боғлиқ бўлмайди.

Умумий катализга мисол тарикасида 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 концентрация-сини 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 моддалардаи бири концентрациясининг ўзгариши:

*a* — покаталитик ва каталитик реакциялар; *b* — автокаталитик реакция; *v* — порглаш 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)<br>$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ (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)   | Биринчи<br>даража<br>иккинчи | $v = \frac{k_1 [H]^2}{1 + k_2 / k_3 [H]}$ (XVII. 13 бўлим)   |
| $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ (газ ҳолатида)  | Иккинчи                      | $v = \frac{dc}{dt} = k_1 A - k_2 B$ (XVII. 4 бўлим)  |
| $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (эфир ва ишқорнинг бир-бирига солиш-тирарли миқдоридagi эритмада боради)        |                              | $v = \frac{dc}{dt} = k_1 A - k_2 B$ (XIX. 2 бўлим)   |
| $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ (газ ҳолатида)   | Биринчи                      | $v = \frac{dc}{dt} = k_1$ XVII. 3 бўлим  |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ шакарқамиш                      глюкоза<br>+ фруктоза |                              | $v = \frac{dc}{dt} = k_1$ XIX. 1 бўлим   |
| $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ (газ ҳолатида)  | Бир<br>яриминчи              | $\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{k_1 c_{\text{H}_2}^{1/2} c_{\text{Br}_2}}{1 + k_2 c_{\text{HBr}}}$ |

### XVII.9. РЕАКЦИЯ ТАРТИБИНИ АНИКЛАШ

Элементар реакцияларнинг нисбатан содда ҳолатларида ёки реакция тезлигини белгиловчи босқичлар маълум бўлган ҳолатларда реакция тартиби унинг молекулярлигига тенг бўлади. Умуман олганда эса, реакция тартибини аниқлашнинг катор усуллари мавжуд.

I. Ўрнига қўйиш усулида концентрацияларнинг вақтга

боғлиқлиги бўйича олинган натижалар фараз қилган тартибли реакциялар константалари ифодаларига қўйилади. Ҳисоблаб 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 боғлиқликлар 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 аниқланади. 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 охиридаги реакциянинг тезлиги аниқланади.  $v_1 = kc_1^n$  ва  $v_2 = kc_2^n$  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 ортикча концентрацияларида тажрибани қайтариб, реакция вақтида ортикча микдорда олинган реагентлар концентрациялари ўзгармайди, деган фараз билан юқоридаги ҳисоблар бажарилади. Шунинг 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  $r_i = c_i/c_{oi}$  билан бажарилади.

Агар концентрациялар тажриба бошида анча секин ўзгарса

(бунинг учун эса улар кичик бўлиши керак), унда охириги усул энг яхши натижаларни беради, чунки реакция бошида маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши тўғрисида тўғридан-тўғри жуда кичик бўлади. Аммо кичик концентрациялар ва вақтларда яхши аналитик аниқлик талаб қилинади. Бундай аниқликка электрохимёвий ёки спектрохимёвий ва спектрофизикавий ўлчамлар орқали эришса бўлади.

### XVII.10. БИРИНЧИ ВА ИККИНЧИ ТАРТИБЛИ РЕАКЦИЯЛАР ТЕЗЛИКЛАРИНИНГ КОНСТАНТАЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Реакциянинг тезлик константаси таъсирланаётган 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:

$$-\int_{c_1}^{c_2} dc/c = \int_{t_1}^{t_2} k dt, \quad \text{ва}$$

$$k = [2.303/(t_2 - t_1)] \lg(c_1/c_2), \quad (\text{вакт}^{-1}).$$

$$t_1 = 0, \quad c_1 = c_0, \quad t_2 = t, \quad c_2 = c \quad \text{бўлган}$$

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 кўришиб 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,

$$c_A = (a - x)/V; \quad c_B = (b - x)/V; \quad dc = -dx/V$$

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 қўйгандан кейин қуйидагини оламиз:

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{k}{V} \int_{t=0}^t dt$$

$$k = \frac{2,303 V}{(a-b)t} \lg \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \quad (\text{вақт}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}) \quad (\text{XVII.14})$$

$c_A = c_B = c$  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:

$$k = \frac{1}{t} (c_0 - c)/c_0c \quad (\text{вақт}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}) \quad (\text{XVII.15})$$

(XVII.14) ва (XVII.15) тенгламалардан кўринишича, иккинчи тартибли реакция тезлик константасининг қиймати 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 фарқланади.

## 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 электрохимий жараянларда ажратиб олиш қийин масаладир. Ёнлама маҳсулотларни қайта ишлаш ҳам анча қийиндир. 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 аралашмасидagi 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 оinni 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

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A_0] [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

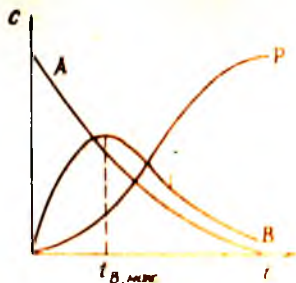
Энди  $[B]$  нинг энг юқори қийматга эга бўлган оinni аниқлаймиз.  $d[B]/dt$  ҳосилани нолга тенглаб олиб, қуйидагини топамиз:

$$t_{B, \max} = \frac{\ln k_1/k_2}{k_1 - k_2} \quad (\text{XVII.18})$$

Бу муносабатни  $[B]$  нинг жараён давомидаги нфодасига 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 — асосий ва P — охириги модда.  $t_{B, \max}$  — давомидаги энг юқори миқдор.



$k_1$  константани  $[A]$  нинг реакция бошидаги концентрациясини ўлчаш оркали топилади. Сўнгра материал баланс (тенглик) тенгламаси ишлатилади:  $[P] = [A_0] - [B] - [A] = [A_0]$

$$\left\{ 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} [k_2 \exp(-kt) - k_1 \exp(-k_2 t)] \right\}. \text{ Бу тенглама } [P](t)$$

концентрацияларни ўлчаш ва  $k_1$  нинг қиймати 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:

| $k_1/k_2$ | $\alpha$ | $t_{B, \max}$ | $\alpha$ | $t_{B, \max}$ |
|-----------|----------|---------------|----------|---------------|
| 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 берилётган 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  $d \ln K_{\text{эвп}}/dT = \Delta H/RT^2$  қўямиз:

$$d \ln(\bar{k}/k)/dT = \Delta H/RT^2 \text{ ёки } d \ln \bar{k}/dT - \\ - d \ln k/dT = \Delta \bar{H}/RT^2 - \Delta \bar{H}/RT^2$$

Ушбу термодинамик тенглама кейинчалик иккита кинетик тенгламага ажратилган

$$d \ln k / dT = \dot{E} / RT^2 \text{ ва } d \ln k / dT = \overline{E} / RT^2$$

ва улардаги  $\dot{E}$  ва  $\overline{E}$  лар,  $\Delta \dot{H}$  ва  $\Delta \overline{H}$  лардан хоҳлаганча фарк қилиши мумкин, лекин тўғри ва тесқари элементар реакциялар активланиш энергияларининг айирмаси реакциянинг иссиқлигига тенг бўлиши шарт:  $\dot{E} - \overline{E} = \Delta H$

Тўғри ва тесқари реакция энталпиясининг ўзгаришини активланиш энергияси деб аталган. Бу мулохазалар Аррениустан мансуб бўлиб, активланиш энергиясига кимёвий реакцияга киришиш учун заррачалар қабул қилини керак бўлган энг кам энергия демакдир. Шундай қилиб, активланиш энергияси реакциянинг потенциал тўсигидир. Элементар реакция тушуничаси учун 237-бетда келтирилган таърифга, реакция биринчи потенциал тўсикни ошиб ўтиш билан боради, деб қўйиб қўйиш керак.



XVII. 3-расм. Реакция тезлик константаси логарифмининг тесқари ҳароратга боғлиқлиги (Аррениус бўйича).



XVII. 4-расм. Ҳароратларнинг кен соҳасида реакция тезлик константасининг ҳароратга боғлиқлиги (Аррениус бўйича).

Активланиш энергиясини ҳароратга боғлиқ эмас деб олиб, кинетик тенгламалардан хоҳлаганини интеграллаш қўйиладигани 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 яқин бўлади. Масалан,  $T_1 = 320$  ва  $T_2 = 330$  К бўлганда:  $k_1/k_2 =$

$$\exp\left(\frac{100000}{8,314} \cdot \frac{10}{320 \cdot 330}\right) \approx 3. \text{ Бу ҳисоб қуйидаги эмпирик қондани}$$

асослайди: ҳароратнинг 10 градусга кўтарилиши реакция тезлигини 2—4 марта оширади.

Бу қонда  $E/RT > 1$  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 қондаси: ўхшаш реакцияларда тезлик константалари яқин бўлади. Агар бир реакциядан иккинчисига ўтишда экспонента олдидаги  $A$  ўзгарса, масалан, ошса, активланиш энергиясининг ортиши ҳисобига экспонента остидаги кўпайтма камаяди.

Мураккаб реакциянинг активланиш энергияси унинг ҳамма босқичларининг активланиш энергиялари билан аниқланади ва лимитловчи босқичнинг активланиш энергиясига тенг эмас. У аниқ бир реакцияга тегишли бўлмагани учун, уни эффе́ктив ёки туюлувчи активланиш энергияси деб аталади. Шундай бўлса ҳам, унинг ёрдамида (XVII.22) тенглама бўйича номаълум тезлик константаси баҳоланади. Тўғри ва тесқари мураккаб реакциянинг эффе́ктив энергияларининг фарқи шу реакциянинг иссиқлигига тенг. Компенсацияланиш қондаси мураккаб реакцияларда ҳам кўпинча тўғри бўлади.

## Активлаштирилган комплекс назарияси реакциянинг потенциал сирти ва энергетик тўсиғи

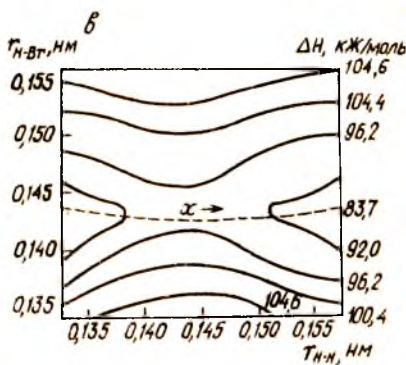
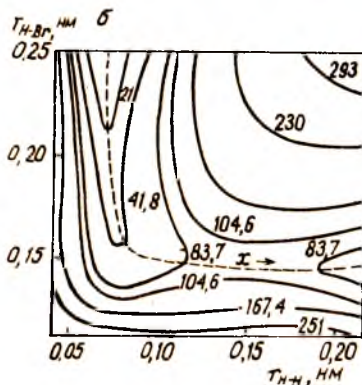
Активлаштирилган комплекс ёки Эйринг ва Поляньиларнинг ўтиш ҳолати назарияси (1931—1935 йиллар) Аррениус параметрларининг физикавий маъносини тушунтиради ва квант механикаси асосида уларни ҳисоблаш йўлини тавсия қилади.

Тутиш масофасида потенциал тўсиғини ўтиш учун етарли энергияга эга бўлган заррачани (яъни активланиш энергиясига тенг ёки ундан кўп энергияга эга бўлган) реакцияга қобилиятли деб атаймиз. Ушбу заррачанинг энергияси унинг эркинлик даражалари орасида тенг тақсимланмайди, бу ҳақда кўп заррачалар орасида энергиянинг тенг тақсимланиши қонлигида шубҳасиз. Худди шу тенг тақсимланиш кўп заррачалар ичидан реакцияга қобилиятли заррачани ажратишга имкон беради. Боянма тенгламасига биноан уларнинг ташкил қилган қисми нисбатан кичик:  $n_1/n = \exp(-E/RT)$ , бу ерда  $n_1$  —  $E$  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; эгрилар — энергия сатхлари). 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.

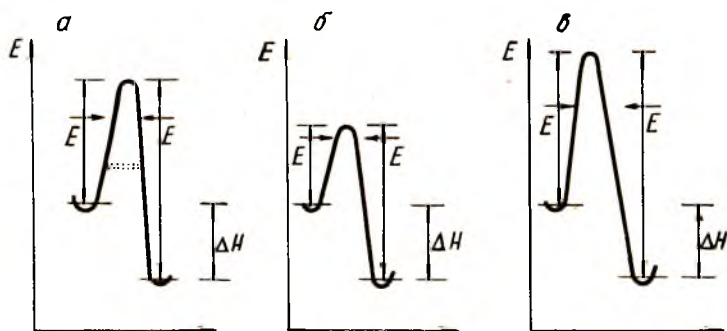
Назариянинг вазифаси, реакция бориши билан ички эркинлик даражалари энергиясининг ўзгаришларини ҳисобга олувчи, активланиш энергиясини ҳисоблашдир. Бу ҳодисаларни ифодалаш учун, заррачанинг ҳолатини ва унинг энергиясини тавсифлайдиган фигуратив нукта тушунчасини киритамиз.

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.

$x$  нуктада баландликдан ўтишнинг энергетик сатҳи жойлашган. У ўтиш йўлининг энг юқориси бўлиб, бошқа бир хил энергетик баландликлар қиялиги сатҳларига нисбатан пастдир ( $x$  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  $X + H_2 \rightarrow HX + H$  ( $X$ -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 охириги фигуратив нукталар ёнида).



XVII. 6- расм. Биргина реакциянинг активланиш энергияси:

$a$  — катализатор иштирокисиз;  $b$  — катализатор иштирокида;  $v$  — ингибитир иштирокида.

Пунктир чизиклар билан туннель эффекти натижасида активланиш энергиясининг мумкин бўлган пасайиши кўрсатилган.  $E$  ва  $E$  — тўғри ва тесқари реакциялар учун Аррениуснинг активланиш энергиялари;  $\Delta H$  — реакциянинг иссиқлик эффекти. Абсциссалар ўқида реакциялар координаталари.

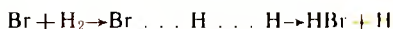


Эгри чизикнинг баланд жойи реакциянинг потенциал тўсиғини кўрсатади. Аслида фигуратив нуктанинг йўли битта вертикал текисликда ётмайди, шунинг учун фигуратив нуктанинг проекцияси ўтган йўлга (реакциянинг йўлини) реал узунлик деб қараш мумкин эмас.

Катализатор иштирокида активланиш энергияси ва шунга мос равишда тўсиқнинг баландлиги пасаяди, реакциянинг тезлиги эса ортади. Ингибитор (реакцияни секинлаштирувчи) иштирокида активланиш энергияси ва тўсиқнинг баландлиги ортади. Квант механикасининг кўрсатишича, айрим жараёнлар тўсиқнинг чўққисидан пастроқдан ўтади. Бу ҳолда туннель (гор) эффекти деган ном олган (XVII.6-расм).

### Активлаштирилган комплекс ва элементар реакциянинг тезлик константаси

Потенциал тўсиқ чўққисидан реакцияга киришадиган заррачаларнинг қандайдир конфигурацияси (активлаштирилган комплекс) ҳосил бўлади. Бу комплексга охириги модаларга 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:



Комплексдаги 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  $\nu$  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

$[\text{X}^\ddagger] = [\text{X}^\ddagger]/[\text{A}][\text{B}]$  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

$$\Pi_c^\ddagger = \left\{ \frac{[X^\ddagger]/[X^\ddagger]^{ct}}{[A]/[A]^{ct} [B]/[B]^{ct}} \right\} \frac{[X^\ddagger]^{ct}}{[A]^{ct} [B]^{ct}}$$

кўринишда ифодалаймиз.

Танлаб олинган стандарт концентрацияларини (ст) индекслари билан белгиланган, катта кавс ичидаги кўпайтма эса активлаштирилган комплекс ва бошланғич моддалар орасидаги термодинамик мувозанат константасидир. Демак:

$$\Pi_c^\ddagger = K_{i0}^\ddagger \Pi_c^{\ddagger ct}. \quad (\text{XVII.24})$$

Комплекснинг ажралиш тезлиги (реакциянинг тезлиги)  $v$  унинг концентрациясига ва ажралишнинг такрорлигига  $\nu$  пропорционалдир:

$$v = \chi [X^\ddagger]^\nu. \quad (\text{XVII.25})$$

Пропорционалик коэффициенти  $\chi$  ни трансмиссион деб аташади, одатда у бирга тенг. Активлаштирилган комплекснинг ажралиш тезлигига тенг бўлган реакциянинг тезлиги

$$v = k [A] [B] = [X^\ddagger]^\nu$$

эканлиги реакция тенгلامасидан келиб чиқади, бу ерда

$$[X^\ddagger] = \Pi_c^\ddagger [A] [B] = K_{i0}^\ddagger \Pi_c^{\ddagger ct} [A] [B].$$

Демак, реакциянинг тезлик константаси:  $k = K_{i0}^\ddagger \Pi_c^{\ddagger ct} \nu$ . Реакция тезлик константасининг ўлчов бирлиги худди  $\Pi_c^{\ddagger ct} \nu$  нинг ўлчов бирлигидек ифодаланади, яъни биринчи тартибли реакцияларда  $\text{вақт}^{-1}$ , 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  $\Pi_c^{\ddagger ct}$  тезлик константасининг ифодасига реакциянинг молекулярлигига боғлиқ бўлган ўлчов бирлигининг «кўринмас» кўпайтирувчиси сифатида киради. Шундай қилиб ( $\tau$  индексини тушириб қолдирамиз):

$$k = K^\ddagger \nu. \quad (\text{XVII.26})$$

Такрорлик  $\nu$  ва мувозанат константаси  $K^\ddagger$  статистик термодинамика усуллари билан ҳисобланади, шундан сўнг (XVII.26) ифода

$$k = \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad (\text{XVII.27})$$

кўринишни олади ( $h$  ва  $k$  Планк ва Больцман константалари).

Бу ифодадаги  $K^\ddagger$  (XVII.26) тенгламадаги  $K^\ddagger$  дан фарк қилади, лекин  $k$  (XVII.26) ва (XVII.27) тенгламаларда бир хил маънога эга.

Термодинамикадан  $K^\ddagger = \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$  эканлиги келиб чиқади. Унда:

$$k = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (\text{XVII.28})$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  бўлгани учун

$$K^\ddagger = \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT), \quad (\text{XVII.29})$$

бу ерда  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  ва  $\Delta G^\ddagger$  лар реагентларнинг асосий ҳолатдан активлаштирилган комплекси ўтишида термодинамик катталарнинг стандарт ўзгаришларини кўрсатади. Ион реакцияларнинг мувозанат константаларини активликлар орқали ифода-лаш қулай:

$$K_a^\ddagger = K^\ddagger \frac{y_{\pm, A}^\ddagger}{y_{\pm, A} y_{\pm, B}} = K^\ddagger K_{y_{\pm}}^\ddagger \quad (\text{XVII.30})$$

$\Delta H^\ddagger$  катталикни Аррениуснинг активланиш энергияси билан алмаштириш мумкин. Унда ( $TK$  бўлганда):

$$k = \frac{kTe}{hK_{y_{\pm}}^\ddagger} \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-E/RT). \quad (\text{XVII.31})$$

(XVII.31) тенгламадаги янги  $e$  кўпайтирувчи  $H^\ddagger$  ни Аррениуснинг активланиш энергиясига қуйидаги муносабат бўйича алмаштирганимизда пайдо бўлади:  $E = \Delta H^\ddagger + RT$  (чунки  $\Delta H^\ddagger$  ноль мутлақ ҳароратга мос келувчи, асосий ҳолатдаги бошланғич моддалардан активлаштирилган комплекс ҳосил бўлиши энтальпияларининг ўзгаришидир). Шундай қилиб:

$$\exp(-\Delta H^\ddagger/RT) = \exp[-(E - RT)/RT] = e \cdot \exp(-E/RT).$$

(XVII.22) ва (XVII.31) тенгламаларни солиштиришдан Аррениус тенграмаси олдидаги экспонента қуйидагига тенг эканлиги кўриниб турибди:

$$A = \frac{kTe}{hK_{y_{\pm}}^\ddagger} \exp(\Delta S^\ddagger/R).$$

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 синдирувчанлигининг таъсирини  $\Delta G^\ddagger$  катталиқ 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. Сўнги 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 борувчи реакциялар ҳолида мос келади. Актив тўқнашишлар назарияси квант механика тушунчаларига зиддир.

### XVII.13. МОНОМОЛЕКУЛЯР ВА БИМОЛЕКУЛЯР РЕАКЦИЯЛАР

Газсимон ҳолатда изомерланиш ва диссоциланиш мономолекуляр реакцияларга таъсир беради. 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

$$v_p = k_1 k_3 [B]^2 / (k_2 + k_3 [B]) = k_1 [B]^2 / (1 + k_2/k_3 [B])$$

$(k_2/k_3) [B] \ll 1$  реагентларнинг концентрацияси анча кичик бўлганда амалга ошади, унда махраждаги иккинчи аъзоли бирга ~~шарбатан~~ ҳисобга олмаसा 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 биричи тартибда боради.

Ушбу системада реакция тартиби реагентларнинг табиатига эмас, балки уларнинг концентрациясига боғлиқдир. Тезлик константаси ҳамма элементар ақтларнинг тезлик константалари тенгламаси оркали ифодаланган.

Атомлар орасидаги бимолекуляр реакциялар бекарор фаол маҳсулотнинг ҳосил бўлиши билан боради:  $H + H, H^* + H$ . Ғалаёнланиш энергияси инерт заррачага узатилган тақдирдагина ҳосил қилинган актив молекула куйидаги схема бўйича сузлашади:  $H + H + M \rightarrow H_2 + M^*$ . Тасвирланган ҳодисани *иккинчи тур тўқнашиш* деб атайдилар. Агар бимолекуляр реакция молекулалар орасида борса, унда ортикча энергия айланма ҳаракат энергияси-ни ошириши ёки боғлар орасида қайта таксимланиши 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

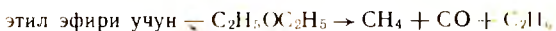
### XVIII боб. АЙРИМ ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ БУГЛАРИНИ ПАРЧАЛАШ

#### XVIII.1. ПАРЧАЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ ТУРЛАРИ

Реакция тезлиги реакция идишининг сиртига боғлиқ бўлмаган газлар орасидаги кимёвий реакцияларни *гомоген реакциялар* дейилади. Бу реакциялар барча ҳажм бўйича боради. Айрим органик моддалар (ацетон, этил ва метил эфери, ацетальдегид ва бошқалар) бугларининг парчаланishi типик гомоген реакциялардир. Қўпгина ажралниш реакциялари каби, ацетоннинг, метил ва этил эфирларининг парчаланishi биринчи тартибли кинетик тенгламага бўйсунди.

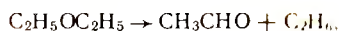


Ажралиш реакциялари куйидаги суммар реакциялар оркали ифодаланади:



Аммо юкори хароратларда бу асосий реакциялар, оз микдорда бўлса ҳам, ёнлама ва иккиламчи реакциялар билан биргаликда кузатилади ёки қатор оралик боскичлар оркали 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:



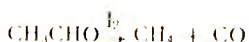
ундан кейин  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  реакцияси боради.

Ўз навбатида, ацетальдегиднинг оз қисми зичланиб, суяқ 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,  $\text{CH}_3\text{I}$ ) парчаланишида олинadиган йод буглари иштирокида этил эфирининг ажралиши бунга мисол бўлади.

Эфир олинган ҳолда куйидаги реакциялар содир бўлади:



Нативавий 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 хароратда реакция етарли даражадаги тезлик билан боради. Паст хароратларда катта бўлмаган индукция даври кузатилади, яъни шу вақт ичида реакция сезиларли даражада бормади, шундан сўнг реакция тезлиги ошиб боради (ўз-ўзидан тезлашиши кузатилади).

Этил эфири ажралишининг иккала боскичи ҳам биринчи тартибли тенгламага бўйсунди 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 микдорига пропорционал бўлгани учун, охириги босим ва вақт онларидаги босимларни билган ҳолда, ўзгаришга учраган модданинг қисмини ва реакциянинг тезлик константасини, реакция аралашмани анализ қилмай туриб, ҳисоблаб чиқариш мумкин.

## ХVIII.2. ИШЛАРНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Газ фазидати реакция тезлигини ўрнатилиш бўйича ўтказиладиган тажриба қуйидагича бўлади: модданинг (ёки моддалар аралашмасининг) аниқ бир босимдаги буғларини олинган ҳавони сўриб олишга реакция идишга юборилади; реакция идиш берилган ҳароратдаги печкага жойлаштирилган бўлади. Модда буғларини реакция идишга юборилиши уни белгилади ва шундан сўнг вақтнинг бир хил оралиқларида босимнинг қийматлари белгилаб борилади. Олинган натижалар бўйича  $p = f(t)$  боғлиғини ўрнатилди ва унинг асосида кинетик ҳисоблашлар қилинади. Кислород қоялқларининг реакцияга таъсирини йўқотиш мақсадида асбобнинг ҳамма қисмларини текшириладиган модданинг буғлари ўтказиб юборилади.

Буғларни парчаланиш реакцияларининг тезлигини ўрнатилиш учун мўлжалланган асбоб (XVIII.1 расм) қуйидаги қисмлардан иборат: 1 — реакция идиш 2 — шлиф оркали 5 — ўлчов манометрига уланган 8, 9 текшириладиган суюқликнинг қўшимча қисми; 7 қолба, 10 боғлиғини бу босимни аниқлаш учун мўлжалланган манометр. Реакция идиш печкага жойлаштирилган бўлади. 3 — реостат билан печканинг қиздирилиши бажарилади, ҳароратни эса, идишнинг чўнтағига жойлаштирилган ва гальванометр билан уланган 4 — терморара оркали аниқланади. 6, 11—14 жўмаклар ва 10 — манометр орасидаги фазони қайта ўтказувчи йўл (ёки қисқалик учун — йўл) деб атайтим.

### Ацетон ёки эфир буғлари парчаланишининг тезлик константасини аниқлаш

Тажрибани тайёрлаш. 1. Реакция идишининг (1) ҳарорати ўрнатилди. Тажриба давомида ҳарорат  $5^\circ$  дан кўпроқ ўзгариб кетмаслигини кузатиб турилади.

2. Асбобдан ҳаво сўриб олинади. 12—15 жўмаклар очиб ва 11\* ва 6-жўмаклар очиб бўлган ҳолда юқори бўшлик бунчи (форвакуум) насосни ёкилади ва 14-жўмакни эҳтиётлик билан очилади.

Иккала манометрдаги симоб устунлари тенглашгандан кейин эса 5 мин давомида ҳавонинг сўрилиши давом эттирилади. 14-жўмак беркитилади, насос ўчирилади ва 15-жўмак очилади (насосдаги босимни атмосфера босими билан тенглаштириш учун).

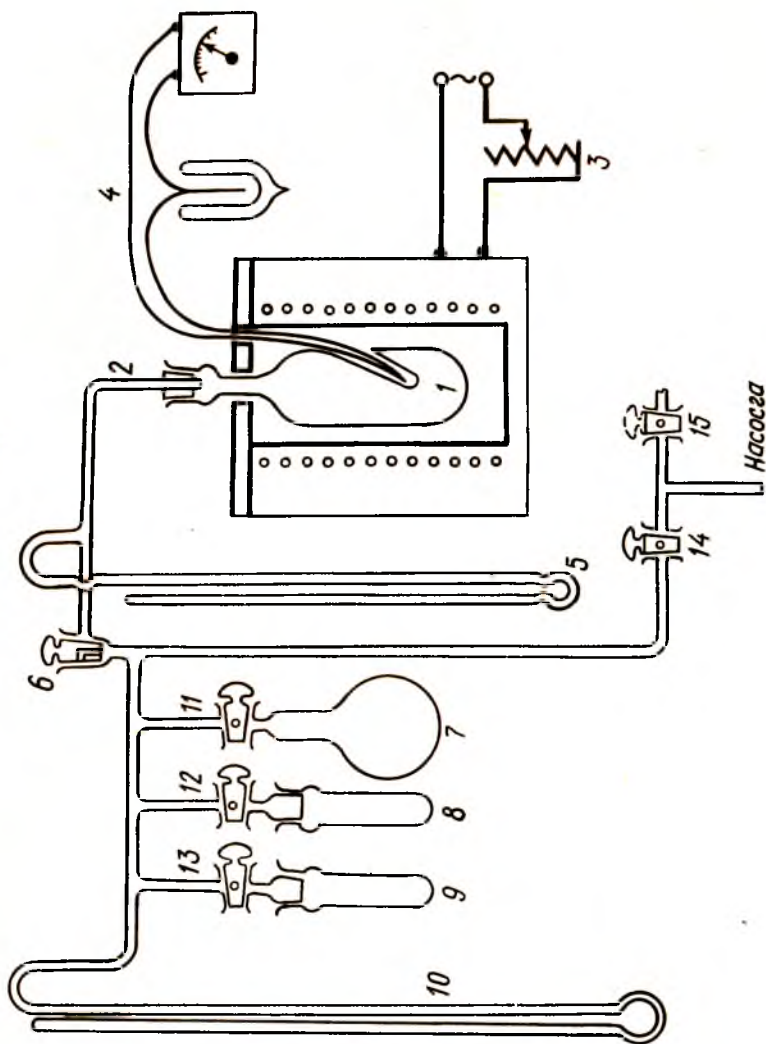
Манометрларни 5 мин давомида кузатиб, асбоб ҳаво ўтказиб юбормаётганига ишонч ҳосил қилинади. Симоб сатҳлари ўзгармаслиги керак, факатгина ҳавони сира ўтказмайдиган асбобдагина тўғри натижаларнинг олинishi мумкинлигини эса тутиш лозим. Агар асбоб ҳаво ўтказса, шлиф ва жўмакларни бошқатдан сургич (мой) билан суриш лозим (жўмакларни сургич билан суриш баён этилган бетга ва Б иловага қаранг).

3. Асбобдан текшириладиган модданинг буғлари ўтказиб юборилади. Бунинг учун эҳтиётлик билан 8 ёки 9-пробиркаларнинг (ацетон ёки эфир олинган) жўмакларни озгина очилади ва асбобга 80—150 мм сим. уст. босимигача буғ юборилади. Пробирка ва 15-жўмак ёпилади, насос ёкилади, 14-жўмакни очиб, 2—3 мин давомида асбобдаги ҳаво сўрилади. Бу амаллар 3 марта такрорланади. Буғларни охири марта сўриб олиб, 6 ва 14-жўмаклар ёпилади, насос ёкилади ва шу захоти 15-жўмак очилади.

Илова. Асбобнинг жўмакларини ҳар доим эҳтиётлик билан озгина очиб, манометрни кузатиб туриш керак. Манометрдаги симоб секин ҳаракатланishi керак. Агар 14-жўмакни бирдангача очиб юборилса (асбобни атмосфера билан туташтирувчи), қираётган ҳавонинг таъсирида симоб манометрни синдириши мумкин. Жўмакларни бураётганда иккала қўл билан ҳаракат қилиш керак. Биттаси билан жўмакни бураб, иккинчиси билан уни ушлаб турилади. Куч ишлатиш керак эмас, чунки жўмакни ёки йўлни синдириб қўйиш мумкин.

4. Қайта ўтказувчи йўлда керакли босимга эришилади. Эҳтиётлик билан

\*Бу жўмак 7-қолбада буғларни сақлаш керак бўлган ҳолда очилади.



XVIII. 1-расм. Газсимон ҳолатдаги органик моддаларнинг парчаланиш тезлигини аниқлаш учун мўлжалланган қурилма:

1 — печкага жойлаштирилган реакция идиш; 2 — шлиф; 3 — печканинг исишини бошқариб турувчи реостат; 4 — гальванометри термометр; 5, 10 — манометрлар; 6, 11, 15 — жумраклар; 7 — реагентларни сақлаш учун колба; 8, 9 — пробиркалар.

12 ёки 13-жўмракларни оёғина очиб, қайта ўтказувчи йўлга (агар керак бўлса, 7-колбага ҳам) текшириладиган модданинг бугларини 10-манометрда берилган босимгача юборилади. Жўмракни ёзиб, босим ёзиб қўйилади.

**Тажрибани ўтказиш.** Реакцион идишнинг ҳароратини текшириб, эҳтиётлик билан 6-жўмрак очилади ва секундомер ёкилади. 8—10 с дан кейин (манометрлардаги симоёб устувларининг чайқалиши тўхтагандан сўнг) 6-жўмрак беркитилади. Шундан сўнг бир хил вақт ораликларида 5-манометрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади. Реакция бошлангачдан 2, 3 ёки 5 мин ўтгандан сўнг, тажрибанинг охирида эса, ҳар 10 ва 15 минутда белгилаб борилади. Белгилаш учун олинган вақт ораликларини танлаш реакция тезлигига боғлиқ бўлади. Босим тахминан 5 мм сым устга ўтказарётган вақт ораликларини танлаш қулайдир. Бир вақтнинг ўзига тахминанометрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади ва берилган қийматдан четланган ҳақиқат ҳарорат тўғрисида кўйилади. Тажрибани 50% ажралиш содир бўлгунча ёзиб борилади.

Реакцияни тўхтатиш учун 15-жўмрак беркитилади, насос ёкилади, эҳтиётлик билан аввал 14, кейин 6-жўмраклар очилади ва асосдан 10 мин давомида ҳаво сўриб олинади. 14 ва 6-жўмраклар ёзилади, насос ўчирилади ва 15-жўмрак очилади. Шунда асос кейинги тажрибани ўтказишга тайёрлаб қўйилган бўлади.

## Реакцион идишдаги бошланғич босимни ҳисоблаш

Буглар киздирилган идишга киритилганда реакция, одатда бирдашга бошланади ва шунинг учун идишдаги бошланғич босимни тажрибада аниқлаб бўлмайди. Уни қайта ўтказувчи йўл коэффициентини орқали, яъни реакция идишдаги ва қайта ўтказувчи йўлдаги босимлар нисбати орқали ҳисобланади. Босим реакция идишнинг ҳажми ва қайта ўтказувчи йўлнинг реакция идиши билан биргаликдаги ҳажми орасидаги муносабатга боғлиқ. Қайта ўтказувчи йўлдан ҳавоси сўрилган реакция идишга тажриба ҳароратида ва белгиланган босимда ҳаво ўтказиб, қайта ўтказувчи йўл коэффициентини  $b$  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 коэффициентлари аввалдан аниқланиб, асосларда кўрсатиб қўйилиши керак.

## Тажрибанинг тамом бўлиш онини ва охириги босимни $p_{\text{ох}}$ аниқлаш

Тажрибанинг тамом бўлиш онини аниқлаш учун реакциянинг тўлиқ ўтишига мос келувчи босимни билиш керак. Тажриба босим ўзгармас бўлиб қолгунча ёзиб борилади; бу босим охириги 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 парчаланishiда  $p_{\text{ох}}^{\text{ан}} = p_{\text{бошл.}}^{\text{ан}}$  бўлиши реакция тенгласидан келиб чиқади.

Этил эфирининг парчаланishiда тажрибада  $p_{\text{ох}}^{\text{эф}} = 2,5 p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}}$  эканлиги топилган, реакция тенгласи бўйича эса,  $3 p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}}$  бўлиши керак эди. Эфирининг парчаланishiда иккиламчи жараёнларнинг таъсири кучлироқ эканлиги кўриниб турибди.

Эфир учун ҳисоблаш намунасини келтираемиз.

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 буғларини катализатор (йод буғлари) иштирокида парчаланишнинг тезлик константасини аниқлаш

8-пробиркага (XVIII.1-расм) этил эфири, 9-пробиркага эса метил йодид қуйилади.

Асбобдан ҳаво сўриб олинганидан сўнг, 11-жўмакни очик тутган ҳолда 13-жўмак ҳам озгина очилади, йўлга ва 7-қолбага керакли босимгача метил йодид буғлари 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 буғлари юборилади.

11, 12 ва 13-жўмаклар ёпилади, йўлдан ҳаво сўриб олинади ва 7-қолбадаги буғлар аралашмаси билан керакли босимгача тўлдирилади.

Реакцион идишдаги эфирнинг ва метил йодиднинг бошланғич босимини ҳисоблаш. Қайта ўтказувчи йўл коэффициентни ёрдамида буғларнинг 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 буғларининг босими

$$p^{\text{эф}} = 1,75 p_{\text{бошл}}^{\text{эф}}. \text{ Бунда умумий босим: } p_{\text{ум}} = p^{\text{эф}} + p_{\text{бошл}}^{\text{CH}_3\text{I}} \\ = 1,75 p_{\text{бошл}}^{\text{эф}} + p_{\text{бошл}}^{\text{CH}_3\text{I}}$$

$\text{CH}_3\text{I}$  буғларининг босими реакция давомида ўзгармайди, чунки унинг ажралиши моль дар 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 тенгласига (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,  $p_{\text{боилд}}$ ,  $p_{\text{ох}}$  ва  $p_t$  — мм. сим. уст. даррадаги бошланғич, охириги ва берилган вақт ондаги босимлар;

$t$  — реакция бошланишидан сўнг ўтган вақт, мин.

Агар тажрибада индукцион даври кузатиб, 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  $\pm 1$ — $2$  мм. сим. уст. аниқликда топиш мумкин бўлган масштабда  $p = f(t)$  бошланиш чизилади ва  $t_{1/4}$  топилади.

4.  $t_{1/2}$  ни ҳисоблаш каби (232 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 нунктадаги) билан солиштирилади.

5. Бир неча ҳароратдаги (икки уст) реакциянинг тезлик константаси топилади. (XVII.23) тенглама бўйича ёки  $k = q(1/T)$  график (XVII.3 расмга қаранг) ёрдамида активланиш энергияси  $E$  ҳисобланади.

Тажриба ноаниқликлари туфайли активланиш энергиясининг ҳисоблаб топилган қийматлари бир-биридан фарқ қилади. Уртача қийматни топиш учун тажрибанинг ҳамма мумкин бўлган ҳолатлари учун  $E$  ни қийматини ҳисоблаш керак бўлар эди. График усули бевосита ўртача қийматни беради.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш ҳақида 275 бетга қаранг.

### Тоғшириқлар

1. 4 хил бошланғич босимдаги реакциянинг тезлик константасини топинг.

2. Худди шу шaroитларда аналитик ва график усуллар ёрдамида  $t_{1/4}$  ни топинг.

3. Активланиш энергиясини аниқланг:

20°C га фарқ қилган турли ҳароратларда ўтказилган тўртта тажриба орқали график ёрдамида;

40°C га фарқ қилган турли ҳароратларда ўтказилган иккита тажрибада олинган натижаларни ҳисоблаш орқали.

### Ҳисобот намунаси

1. Тажриба натижалари. Қайта ўтказувчи йўлгача бўлган бугларнинг босими  $p = \dots$  мм. сим. уст. бошланғич босим  $p_{\text{боилд}} = \dots$  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

| Тажриба | t, °C | T, K | 1/T | κ | lg κ |
|---------|-------|------|-----|---|------|
|         |       |      |     |   |      |

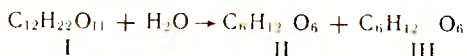
Графиклар:  $(p_{ox} - p_i) = f_1(t)$ ,  $lg(p_{ox} - p_i) = f_2(t)$ ;  $lg κ = φ(1/T)$ .

## XIX боб. ЎЗИГА ХОС ҚИСЛОТА-АСОСЛИ КАТАЛИЗ

### XIX.1. ШАКАРҚАМИШ (САХАРОЗА)НИНГ ИНВЕРСИЯ ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСINI АНИҚЛАШ

#### Назариянинг асослари

Шакарқамишнинг (I) гидролиз реакциясида глюкоза (II) ва фруктоза (III) ҳосил бўлади:



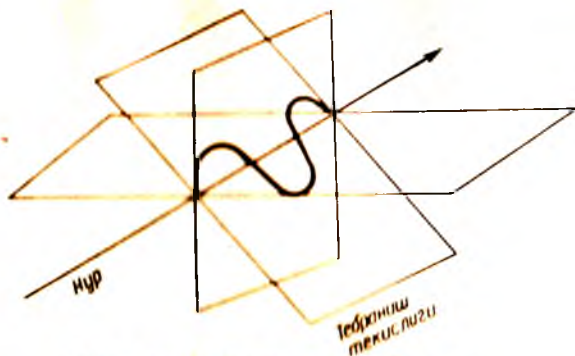
Учта модданинг ҳаммаси асимметрик углерод атомига эга ва оптик активдир. Шакарқамишнинг сувли эритмаси ўтаётган нурнинг қутбланиш текислигини ўнгга, реакция маҳсулотларининг эритмаси эса чапга буради. Реакция давомида ўнгга бурилиш чапга бурилиш билан алмашади. Шунинг учун келтирилган реакцияни инверсия (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 тўлик 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 қамайган 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 оркали ҳисобланади, концентрацияларнинг нисбатини ифодалаш учун эса, унда эритмаларнинг оптик активлиги хоссасидан 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



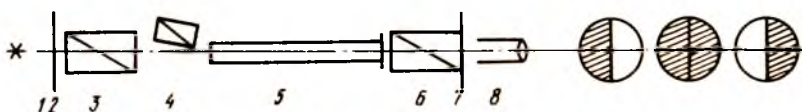
XIX. 1-расм. Электромагнит тебранишларнинг тарқалиши

(ва нурдан ўтказилган) текислик кутбланиш текислиги дейилади.

Кутбланган ёруғликни оптик актив модда эритмаси орқали ўтказилаётганда кутбланиш текислиги бурилади. Кутбланиш текислигининг бурилиш бурчати (киска қилиб *бурилиш бурчаги* деймиз)  $\alpha$  концентрация  $c$  ва эритма қаватининг қалиنлиги  $l$  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. Шакарқамишда  $[\alpha] = +66,55^\circ$ , 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).



XIX. 2-расм. Поляриметрнинг схемаси:

1 — ёруғлик манбаи; 2 — светофильтр; 3, 4 — кутблагичлар; 5 — эритма солинган вай; 6 — анализатор; 7 — шкала; 8 — окуляр

Ушбу эритманинг бурилиш бурчаги поляриметр асбоби ёрдамида аниқланади. Унинг асосий қисмлари поляризатор (3,4) ва анализатор (6) лардир (XIX.2-расм). Поляризатор ва анализатор вазифаларини Николь призмалари бажаради, улар призманинг бош қисми текислигига перпендикуляр бўлган текисликда кутбланган ёруғликни яхши ўтказилади (бош қисимнинг текислигини кристаллнинг оптик ўқи ва тушаётган нур орқали ўтказилади; оптик ўқ — кристаллографик ўққа параллел бўлган ҳар қандай ўқ) ва бош қисим 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) коронғилашади. Бошқа ярми эса ёруғроқ бўлади, чунки кичик призма чатишишга тўсқинлик қилади. Агар анализаторни майдоннинг карама-карши томони коронғулашгунча айлантирилса, унда унинг биринчи ярми ёруғлашади. Иккала майдоннинг ёруғланганлиги бир хил бўлган оралик 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 фаркга сезгир бўлганлиги учун, ноль ҳолатни яхши аниқлик билан ўрнатиш мумкин.

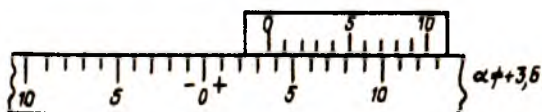
Агар ноль ҳолат ўрнатилгандан сўнг кутблагич ва анализатор орасига  $\alpha$  бурчакка бурувчи оптик актив модданинг эритмаси солинган 5-най жойлаштирилса, яримсоя пайдо бўлади. Ноль ҳолатга қайтиш учун анализаторни худди шундай  $\alpha$  бурчакка буриш керак. Бу бурчак анализатор айлантирилганда ҳаракат 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 принципиал фарк йўқ. Айрим поляриметрларда (сахариметрлар) шакаркамишнинг 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 филтрлаш керак. Анализаторнинг ноль ҳолати топилади. Бунинг учун анализатор

ёрдамида иккала майдоннинг ёрулганлигидаги фарк аниқ кўришиб турган ҳолат ўрнатилади. Сўнгра анализаторни айлантириб, ёрулганлик бир хил бўлишига эришилади. Окулярни чиқариш ва ёруллик маъбанини кутблагичдан керакли баландликда ва масофада ўрнатиш орқали майдоннинг тиниклигига эришилади. Шкала кўрсатишларини ноһус ёрдамида аниқлаб борилади. Анализаторни айлантиришни давом эттира бориб, майдоннинг қисмларидаги ёрулганликнинг аниқ кўришиб турган ўзгаришига олиб келинади. Шундан сўнг тескари томонга айлантириб, яна майдоннинг қисмлари бир хил ёрулганликнинг аниқ кўришиб турган ўзгаришига олиб келинади. Шундан сўнг тескари томонга айлантириб, яна майдоннинг қисмлари бир хил ёрулган ҳолатга келтирилади ва ҳисоб ёзиб қўйилади. Шу амалларни қайтариб (3—5 марта), ҳисобларнинг аниқлигига ( $\pm 0,1^\circ$  аниқликда) эришилади, кейин топишган қийматларнинг ўртачаси ноһинчи ҳолат тарикасида олинади. Бунда шкаланинг ноһи ҳолати ноһиуснинг ноһи билан мўх келмаслиги мўмкин. Бу фарк, яъни шкала кўрсатган ҳисоб, асбобнинг  $\alpha_1$  тузатмасидир. Агар ноһиуснинг ноһи шкаланинг ноһидан мўсбат йўналишида жойлашган бўлса, тузатманинг ишораси мўсбат ҳисобланади. Олинган ҳисоботлардан асбобнинг тузатмасини айлариб (унинг ишорасини ҳисобга олган ҳолда) ҳақиқий бурилиш бурчаклари келтириб чиқарилади. Ноһиус ёрдамида ҳисоблашни XIX.3 расмдан тушунса бўлади.



XIX. 3- расм. Ноһиус бўйича ҳисоб олиш.

Тоза поляриметрик найни текширилади эритма билан чайиб, тўлдирилади; бунинг учун уни вертикал ҳолда ушлаб, бўртган мениск ҳосил бўлгунча тўлдирилади. Сўнгра қуришилган маҳсус шишани ён томондан суриб беркитилади ва қопқокни бураб маҳкамланади. Бунда найнинг ичида ҳавонинг катта пуфакчаси қолмаслигига эътибор берилади. Пуфакчанинг бўлиши кузатишларга халакит беради. Эритманинг  $\alpha_0$  бурилиш бурчаги аниқланади: юқорида кўрсатилгани бўйича, у мўсбат (ўнг).

Шундан сўнг иккита қолбачага сахарозанинг  $v_c$  ва қучли кислотанинг  $v_k$  керакли концентрациядаги маълум ҳажмлари қўйилади. Иккала қолбачани тажриба ҳароратида 10—15 мин ушлаб турилади (сувли термостатда), шундан кейин улар бири-бирига қўйилади ва бир қолбачадан иккинчисига қўйиб, аралаштирилади. Аралаштирилган онни соатдан белгилаб қўйилади (мин гача аниқликда); бу — реакциянинг бошланиш они. Унга бошланғич бурчак  $\alpha_0 = (\alpha_0^1 - \alpha_1) V$  га жавоб беради, бу ерда



У сахароза эритмасининг ҳажмий қисми:  $V = v_1 / (v_c + v_k)$ .

Сахарозадан бўшатиб олинган поляриметрлик 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 пайда реакция давом этаётган бўлади, шунинг учун бир неча ўлчашларнинг натижаси бир хил бўлиши мумкин эмас. Бундай хатоликни иложи борича 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 реакция 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 (охириги) бурилиш бурчаги манфий бўлади, чунки эритмада глюкоза билан фруктоза бўлиб, чап бурилишни келтириб чиқаради. Бурилиш бурчагининг ҳар қандай оралик 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  $\alpha_\infty$  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:  $y_2 = (\alpha_2 - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty)$ .

Кўриниб 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:

$$k = \frac{2,303 \cdot \lg \frac{\alpha_1 - \alpha_\infty}{\alpha_2 - \alpha_\infty}}{t_2 - t_1}.$$

Агар  $t_1=0$  да  $\alpha_1 = \alpha_0$  ва  $t_2 = t$  да  $\alpha_2 = \alpha_t$  деб олинса:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}} \quad (\text{XIX.1})$$

$k$  ning кийматини ҳисоблаш учун мана шу охириги тенгламадан фойдаланиш лозим.

Ҳамма бурилиш бурчакларига асбоб тузатмаси киритилади. Асбоб тузатмасининг киймати  $0,2''$  дан ошган тақдирда, бу тузатмани ҳисобга олиш таъсия 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.

Таҷриба 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.

### Тошриқлар

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... °C

Асбоб тузатмаси  $\alpha_m = \dots$

Сахароза эритмасининг бурилиш бурчаги  $\alpha_0 = \dots$   
 Аралашманинг бошлангич бурилиш бурчаги  $\alpha_0 = \dots$   
 Аралаштириш они  $\dots$  соат  $\dots$  мин.

| Тажриба тартиби | Астрономик вақт | Реакциянинг бошланишидан кейин ўтган вақт, т, мин | Топилган бурчак $\alpha_t$ | Тузатма кiritилган бурчак $\alpha_t$ | $\alpha_t - \alpha_\infty$         | $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$ | к                             | $\Delta k$ |
|-----------------|-----------------|---|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------|
| 1               |                 |   |                            |                                      |                                    |                                 |                               |            |
| 2               |                 |   |                            |                                      |                                    |                                 |                               |            |
| ...             |                 | $\infty$  | $\alpha'_\infty = \dots$   | $\alpha_\infty = \dots$              | $\alpha_0 - \alpha_\infty = \dots$ | $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ | $k_{yp} \pm \Delta k = \dots$ |            |

$$\infty \quad \alpha'_\infty = \dots \quad \alpha_\infty = \dots \quad \alpha_0 - \alpha_\infty = \dots \quad \lg(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad k_{yp} \pm \Delta k = \dots$$

Графиклар:  $(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ ;  $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ .

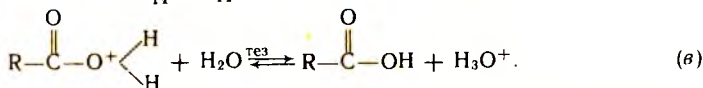
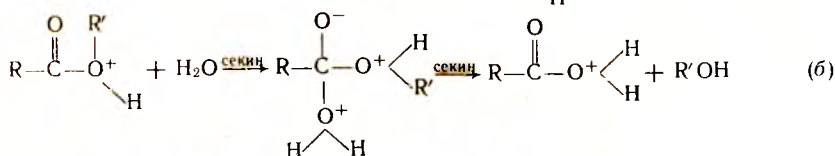
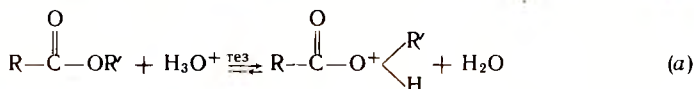
## ХИХ.2. МУРАККАБ ЭФИРНИНГ СОВУНЛАНИШ РЕАКЦИЯСИНИНГ ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСИНИ АНИҚЛАШ

Мураккаб эфирнинг совунланиш реакциясига мисол тарикасида куйидаги реакцияни кўриб чиқамиз:



Уни сувли эритмада ишкорнинг бир оз ортикча миқдори билан олиб борилади, у иккинчи тартибда боради.

Реакциянинг бўлиши мумкин бўлган босқичлари куйидагича:



(XVII. 14) тенглама бўйича реакциянинг тезлик константасини ҳисоблаш учун, реагентларнинг бир хил (50 см<sup>3</sup> 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 тўғрисида бўлганда олинган намуналардаги ишқорни нейтраллаш учун кетадиган кислота ҳажмларини ( $\text{см}^3$ )  $v_0$ ,  $v_t$  ва  $v_\infty$  фарқли 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 охириги микдорларининг фарқи сифатида аниқланади:

$$b = (v_0 - v_\infty) c_k \cdot 10^{-3}. \text{ Унда } a - b = v_t c_k \cdot 10^{-3}.$$

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 кўйиб, 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  $v_\infty$  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  $\text{см}^3$  реакцион аралашма таркибида 25  $\text{см}^3$  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 —  $10^\circ\text{C}$  ва ҳарорати ундан пастроқ аралашмага тушириб), бошқаси — реакцияга киришмаган ишқорни кислота билан нейтраллаш. Охириги ҳолда ҳар бир  $t$  онда реакцион аралашманинг аниқ улушини (50  $\text{см}^3$ ), ишқорни эфир билан реакцияга киришмаган қисмини нейтраллаш учун етарли бўлган кислота микдорига қуйилади. Кислотанинг ортикча микдори реакцияга олинган ишқор эритмаси билан титрланади (тескари титрлаш). Айтайлик, реакцион аралашмани  $v_{t,x}$  ҳажмли кислотага қуйдик, тескари титрлаш учун эса,  $v_{t,u}$  ишқор сарф бўлди. Унда:

$$v_t = v_{t,x} - v_{t,u} \frac{c_u}{c_k}.$$

$v_{\infty}$  ҳажми тескари титрлаш оркали, ҳудди  $v$ , 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  $500 \text{ см}^3$  эритма тайёрлаш учун керак бўлган эфирнинг миқдори ҳисобланади. Миллилитрнинг ўндан бир бўлагига бўлинган пипетка ёрдамида эфирнинг ҳажми ўлчаб олинади (сирка-этил эфирининг зичлиги  $\rho^{20} = 0,901 \text{ г/см}^3$ ),  $500 \text{ см}^3$  ли ўлчов қолбасига қуйилади, белгисига қадар дистилланган сув билан тўлдирилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Ҳажми  $1 \text{ дм}^3$  дан каттароқ қурук идишга  $500 \text{ см}^3$  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.

Суюлтирилган ишқор эритмаси углерод икки оксидини яхши ютгани сабабли, реакция аралашма доимо пўкак тиқин билан беркитилган бўлиши керак, уни фақат намуна олаётганда очилади.

4—5 дона  $100\text{—}200 \text{ см}^3$  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  $50 \text{ см}^3$  дан солинади. Аралашмани ишқорли найча билан жиҳозланган (аралашмани пипеткага тортаётганда углерод икки оксиддан сақланиш 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 киздирилади 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.

Совулганиш реакцияси хона ҳароратида тахминан 1 сутка



давом этади. Қисқа вақт ичида реакцияни охирига етказиш учун, реакция аралашманинг алоҳида улушини (100—200 см<sup>3</sup>) кум ҳаммомида 50—60°С да камида 1 соат давомида тескари совуттич ўрнатиб (эфирни учиб кетмаслиги учун), кислота кўшмасдан киздирилади. Шундан сўнг аралашма совутилади ва юқорида ёзилгандек, бир неча намуна титрланади.

### Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Ўлчов бирлиги бўлмаган нисбий хатони ҳисоблаш учун концентрациялар ўрнига реагентларнинг ҳажмларини кўйса бўлади. (XIX.2) тенгламани логарифмлагандан ва дифференциаллагандан сўнг кўйидагини 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 ... °С  
Эфир эритмасининг (500 см<sup>3</sup>) таркиби-  
да ... см<sup>3</sup> эфир бор.

Кислота ва ишқор эритмаларининг  
ўзаро нисбати:

Кислота концентрацияси ... моль/л

| 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 | Астрономик вақт | Тажриба бошлангач утган вақт t, мин. | Тескари титрлаш                          |             | Тонидаги кислота ҳажми $v_t = v_t \cdot k$ | $v_t - v_\infty$ , см <sup>3</sup> | к | Δк                         |
|----------------|-----------------|--------------------------------------|--|-------------|--|------------------------------------|---|----------------------------|
|                |                 |                                      | Кислота ҳажми $v_t$ , κ, см <sup>3</sup> | ишқор ҳажми |  |                                    |   |                            |
|                |                 |                                      |  |             |  |                                    |   |                            |
| 1              |                 |                                      |  |             |  |                                    |   |                            |
| 2              |                 |                                      |  |             |  |                                    |   |                            |
| ...            |                 |                                      |  |             |  |                                    |   |                            |
|                |                 | ∞                                    | 1<br>2<br>3                              |             |  |                                    |   |                            |
|                |                 |                                      | $V_\infty$ , и, ўр. . . .                |             |  | $V_\infty$ , ўр. . . .             |   | $k_{ўр} \pm \Delta k_{ўр}$ |

Графиклар:  $v_t = f(t)$  ва  $\lg \frac{v_t}{v_t - v_\infty} = f(t)$ .

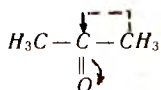
### ХИХ.3. АЦЕТОНИ ЙОДЛАШ РЕАКЦИЯСИНING ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСINI АНИҚЛАШ

Ацетонни йодлаш реакцияси

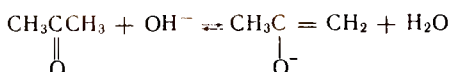


ишқорий ёки кислотали мухитларда сезиларли тезлик билан боради. Реакциянинг механизми бу мухитларда турличадир. Эҳтимол у қуйидагича борса керак.

Ишқорий мухит. 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 бунча зарядларнинг тақсимла нишини  $\text{H}_3\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \delta \\ \searrow \delta \end{array} \text{C}^-$  кўринишида ифодалаш керак. Қисман зарядли бундай системани Ингольд мезомер система деб атади. Полииннинг резонанс наъриясига бинчали молекула куйидаги динамик мувоза натда бўлади:

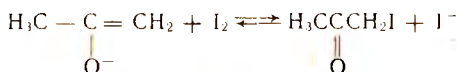


Бундай мувозанат бўлганда, молекуланинг энергияси резонанс энергияси деб аталувчи энергияга камайгани учун молекула энг барқарор ҳолатда бўлади. Резонанс энергиясини кўп ҳолларда ўлчаш мумкин.

Кетонда ҳона хароратида  $0,5 \cdot 10^{-4}\%$  енол  $\text{H}_3\text{C}=\text{CH}_2$  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:



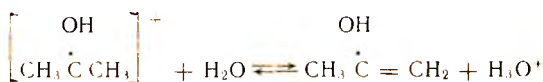
Эритманинг нейтраллиги ўз-ўзидан маълум, чунки ишқорий муҳитдаги гидроксоний ионларининг сони кето-енол анионининг ҳосил бўлишига кетган гидроксил ионларининг сонига тенг.

Реакциянинг иккинчи босқичи тез ўтади (тезлик константаси  $k_2 > k_1$ ).

Кислотали муҳит. Водород (гидроксоний  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ионларининг иштирокида ацетон протофил бўлиб қолади. Гидроксоний иони протонининг ацетонга узатилиши содир бўлади:



Кето-енол катионидаги метил группасининг водороди харакатчан 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 муҳитларда реакциянинг боришидаги асосий фарк 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 аникланади, шунинг учун реакция суммар тезлигининг константаси  $k_1$  га тенг бўлади. Кислотали муҳитда реакциянинг бориши давомида гидроксоний  $\text{H}_3\text{O}^+$  ионининг миқдори ортиб боради, бу эса реакциянинг тезлашишига олиб келади. Бунга ўхшаш ўз-ўзидан тезлашувчи реакциялар автокаталитик реакциялар дейлади.

Юқорида кўрсатилгандек, кислотали муҳитда 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  $b$  оркали, уларнинг концентрацияларини эса,  $c_A$  ва  $c_B$  оркали белгилаймиз.  $t$  онга етганда  $x$  моль ацетон реакцияга киришади ва  $x$  моль (эквивалент)  $\text{H}_3\text{O}^+$  ва худди шунча эквивалент  $\text{I}^-$  ҳосил бўлади.

Бу онда:  $c_A = (a - x)/v$  ва  $c_B = (b + x)/v$ .

XVII.10-бўлимда келтирилган тенгламаларга биноан куйидагини 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 миқдори тортиб аникланади, водород ионлариники эса — олинган маълум концентрацияли кислота

эритма микдоридан, сарфланган ацетоннинг микдорини — йодлаш учун кетган йоднинг камайиши бўйича. Шундай қилиб ҳисобларга фақат биргина ўзгарувчан катталик киради, у реакция ара-лашмани гипосульфит эритмаси билан титрлаб аниқланади.

### Ишнинг бажарилиши

250 см<sup>3</sup> ли ўлчов қолбасига 25 см<sup>3</sup> 1% ли KI эритмасидаги I<sub>2</sub> нинг 1,0 н эритмасидан қўйилади, унга 25 см<sup>3</sup> HCl нинг 1,0 н эрит-масидан қўйилади, белгигача ~ 20 см<sup>3</sup> қолгунча дистилланган сув солинади ва термостатга жойлаштирилади. Аналитик тарозида 10—15 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O солинган қонқоқли конуссимон қолбача тортилади. Қолбачага сохланган шпетка ердимида ~ 1,5 г ацетон қўйилади (ацетоннинг зичлиги  $\rho^{20} = 0,792$  г/см<sup>3</sup>). Қолбачани яна аналитик тарозида тортилади ва фарк бўйича қўйилган ацетоннинг массаси аниқланади.

Ацетоннинг суви эритмаси солинган қолбачани ҳам 10—15 мин. га худди шу термостатга жойлаштирилади, эритма ўлчов қолбасига қўйилади, бир икки кичик улушда олинган сув билан чайиб ўлчов қолбасига солинади ва белгигача сув билан тўлдирилади. Бу он реакциянинг бошланиши охи ҳисобланади (бир неча минутнинг йўқотилиши катта аҳамиятга эга эмас, чунки реакция бошида жуда секин боради).

Анализ учун намуналар реакция бошланиши биланок олинади, 1 соат ўтгандан кейин эса, ҳар ярим соатда 3—4 марта олинади. Олинган намуналарни (25 см<sup>3</sup> дан) NaHCO<sub>3</sub> нинг 0,1 н эритмасига (25 см<sup>3</sup>) қўйилади ва Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нинг 0,01 н эритмаси билан крахмал иштирокида титрланади. Бундан  $x = (v_0 - v_t)c \cdot 10^{-3}$  ҳисобла-нади, бу ерда  $v_0$  ва  $v_t$  — бошланғич ва  $t$  ондаги титрлаш учун кетган гипосульфит эритмасининг ҳажмлари, см<sup>3</sup>;  $c$  — гипольсуль-фит 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 миқ-дорда 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                  | Ацетоннинг тортилган миқдори, г                |
| Концентрация, г-экв/л           | Ацетоннинг моллар сони (25 см <sup>3</sup> да) |
| HCl эритмасининг ...            | $a = \dots$                                    |
| I <sub>2</sub> эритмасининг ... | H <sup>+</sup> нинг эквивалентлар сони         |
| Қолбанинг массаси, г...         | (25 см <sup>3</sup> да)                        |
| Сув ва ацетон билан ...         | $b = \dots$                                    |
| Сув билан .....                 | Арашлштирини ... он ... соат ... мин.          |



| Намуна тартиби | Астрономик вақт | Тажриба бошлангач ўтган вақт, $t$ , мин. | $v_t, \text{см}^3$ | $x = (v_0 - v_t) \cdot 10^{-3}$ моль | $k$                                  | $\Delta k$ |
|----------------|-----------------|--|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------|
|                |                 |  |                    |                                      |                                      |            |
|                |                 |  |                    |                                      | $k_{\text{ўр}} \pm \Delta k = \dots$ |            |

Хисобларни беш рақамли логарифмлар жадвали ёки Б.3 36 калькулятори ёрдамида олиб бориш керак. График:  $\lg x = f(t)$ .

#### ХИХ.4. МАШҚЛАР

1. Шакаркамиш эритмаси  $40^\circ\text{C}$  да  $\text{HCl}$  нинг  $0,002$  н эритмаси иштирокида кутбланиш 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 ( $k \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нинг  $0,1$  н эритмасида куйидаги қийматларга эга:

| Эритма таркиби                                |                             | Ҳарорат, $^\circ\text{C}$ |       |
|---|-----------------------------|---------------------------|-------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , г | $\text{H}_2\text{O}$ , 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:  $25^\circ\text{C}$  да  $\sim 105$  кЖ/моль.

3. Сирка-этил эфирининг  $25^\circ\text{C}$  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)  $\sim 10$  мин.

4. Сирка-этил эфири совунланишининг тезлик константасини аниқлаш учун  $29^\circ\text{C}$  да  $300 \text{ см}^3$   $0,03$  н  $\text{NaOH}$  ва  $200 \text{ см}^3$   $0,03$  н эфир аралаштирилган. Аниқлаш учун ҳар бир эритмадан алоҳида пипеткада  $50 \text{ см}^3$  дан олинган.  $30$  мин дан кейин реакцияга киришмаган ишқорни нейтраллаш учун  $13,6 \text{ см}^3$   $\text{HCl}$  нинг  $0,03$  н эритмаси ва реакция охирида шу эритмадан  $10 \text{ см}^3$  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 НАЗАРИЯСИНING ЭРИТМАЛАРДАГИ ИОНЛАРАРО РЕАКЦИЯЛАРГА ҚўЛЛАНИЛИШИ

Зарядланган заррачалар ионизидаги реакцияларнинг кинетикасида муҳитнинг диэлектрик хоссадарига боғлиқ бўлган электростатик ўзаро таъсирлар катта аҳамият касб этади.

Айтайлик, ион реакцияси кутбни эритувчида ( $\epsilon > 30$ ) ионлар орасида ассоциацияш кетмайдиган концентрацияларда олиб бориладиган. Активлаштирилган комплекснинг ҳоли бўлишини Гиббс энергиясининг  $\Delta G^\ddagger$  (Деревиниус тенгласидаги активланиш энергияси билан таъсирлашган керак эмас) атоқида улушлари йиғиндиси сифатида келтириш мумкин.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_n^\ddagger + \Delta G_I^\ddagger + \Delta G_e^\ddagger \quad (XX.1)$$

Бу ерда:  $\Delta G_n^\ddagger$  — ҳамми ион бўлмаган ўзаро таъсирлар.

$$\Delta G_I^\ddagger = -2,303 RT \frac{2Az_A \cdot z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (XX.2)$$

$\Delta G_e^\ddagger$  — таъсирлашаётган  $z_A$  ва  $z_B$  зарядли ионларнинг атрофида ион атмосфераси мавжудлиги туйфайли иужудга келган улуш,  $I$  — ион кучи,  $A$  — Дебай-Хюккель тенгласининг параметри:  $A = 1,82 \cdot 10^6 / (\epsilon/T)^{3/2}$ ;

$$\Delta G_e^\ddagger = z_A z_B N_A e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon r^\ddagger \quad (XX.3)$$

$\Delta G_e^\ddagger$  — таъсирлашаётган ионларнинг чексизликдан активлаштирилган комплекснинг радиуси бўлган  $r^\ddagger = r_A + r_B$  масофагача яқинлашиш иши.

Шундай қилиб, (XX.1) ифода

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_n^\ddagger - 2,303 RT \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^\ddagger} \quad (XX.4)$$

қўринишни олади.

Бу ифода ўтар ҳолат назариясининг (XVII.28) асосий тенгласига қўйилса, Бренстед-Христиансен-Скэтчард тенгламаси келиб чиқади, у бимолекуляр ион реакциясининг тезлик константасига ион кучи ва муҳитнинг биргаликдаги таъсирини кўрсатади:

$$\lg k = \lg k_n = \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \frac{z_A z_B N_A e^2}{2,303 RT r^\ddagger 4\pi\epsilon_0} \quad (XX.5)$$

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 зарядни аниқлашга, шунингдек, активлаштирилган комплекснинг радиусини топишга имкон беради.

Агар текшириш, эритмага қандайдир нейтрал электродит 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, оғод ҳад эса чексиз суюлтирилган 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 хос 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 куйидагини оламиз:

$$\Delta S^\# = \Delta S_n^\# + 2,303R \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^*} \left( \frac{d \ln \epsilon}{dT} \right), \quad (\text{XX.7})$$

$$\Delta H^\# = \Delta H_n^\# + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^*} \left( 1 + T \frac{d \ln \epsilon}{dT} \right). \quad (\text{XX.8})$$

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  $\epsilon$  катталиқ берилган кийматни сақласа (изодиэлектрик эритмалар), тенгламалар куйидаги кўринишни олади:

$$\Delta S^\# = \Delta S_n^\# + 2,303R \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (\text{XX.9})$$

$$\Delta H^\# = \Delta H_n^\# + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^*}. \quad (\text{XX.10})$$

Охири ифода электростатик таъсирлар ион реакциясининг активланиш энергиясига қўшган ҳиссасини миқдоран баҳолашга имкон беради. Кулон таъсирларнинг ишораси ва киймати таъсирлашаётган ионларнинг ишораси ва катталиги билан аниқланади.

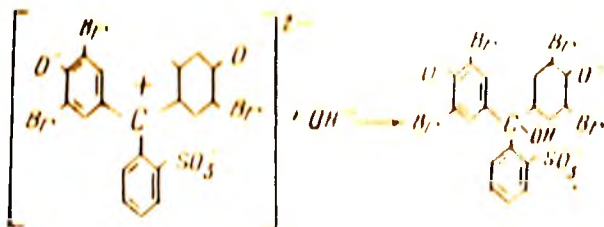
(XX.5) тенгламадан шу келиб чиқадикки, агар таъсирлашувчи моддалардан бири ион кўринишида бўлмаса ( $z_i=0$ ), ион кучи ҳам, диэлектрик сингдирувчанлик ҳам бундай реакцияларнинг кинетикасига сезиларли таъсир кўрсатиши керак эмас.

Бу ҳолда кучсизроқ электростатик ўзаро таъсирларнинг сақланиб қолиши ўз-ўзидан тушунарли (ион-диполь, диполь-диполь ва бошқалар), уларнинг реакциялар кинетикасига қўшган миқдорий ҳиссаси ҳисобга олинishi мумкин.

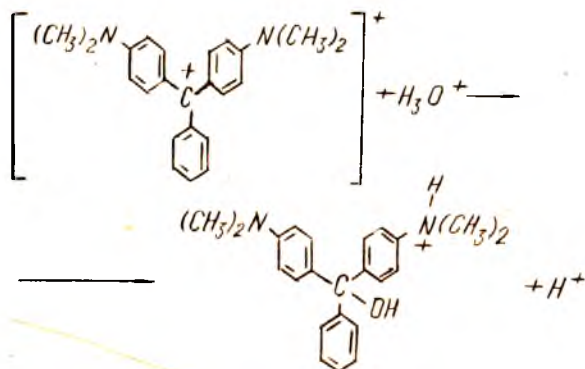
## XX.2. ИОН РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ КИНЕТИКАСИГА ИОН КУЧИ ВА ДИЭЛЕКТРИК СИНДИРУВЧАНЛИКЛАРИНИНГ ТАЪСИРИНИ УРГАНИШ

Ушбу ишда текшириш учун трифенилметил рангловчилари охишлик кислотга асос индикаторлари сифатида кенг ишлатувчи бромфенол кўки ва малахит яшили Текшириладиган реакциялар

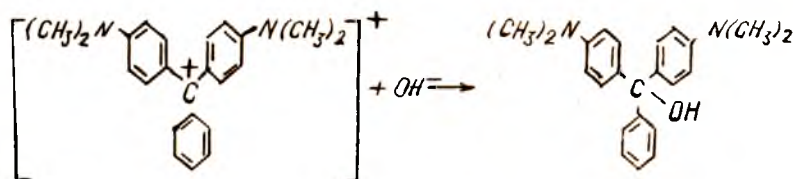
I. Бромфенол кўкининг ишкор билан реакцияси



II. Малахит яшилининг кислотга (HCl) билан реакцияси



III. Малахит яшилининг ишкор билан реакцияси:



• Кўрсатилган реакциялар зарядларининг тури билан фаркланади, мухитнинг диэлектрик сингдирувчанлиги ва ион кучига турлича боғланган бўлади.

Тезлик константаларига ион кучининг таъсирини ўргатиш I — III реакциялар мисолида, диэлектрик сингдирувчанликнинг таъсирини ўргатиш эса, I ва II реакциялар мисолида ўтказилади.

## Ишнинг бажарилиши

Реакция давомида жадал рангланган бирикмаларнинг рангсиз протонланган ёки карбонланган (ишкорий мухитда) кўринишга ўтиши содир бўлади.

Протонланган ҳолатга ўтиш спектрофотометр, масалан, СФ — 26 ёрдамида кузатилиб турилади. Бу асбоб сонли вольтметр ёки ёзиб борувчи асбобга (самописец) уланган бўлади. Асбоб кинетик эгрини автоматик ёзишга имкон беради.

Ёзиб олувчи асбоб (ёки сонли вольтметр) фототоқнинг кучига пропорционал бўлган ўтказиб юборилаётган ёруғликнинг  $T = I/I_0$  кисмини ҳисобга олади. Оптик зичлики  $D = -\lg T$  ифодадан ҳисобланади.

$I_0$  орқали тоза эритувчининг ютилиш жадаллигига мос келган фототоқнинг 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 миқдори 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.

Ҳамма ўлчашлар ўзгармас ҳароратда ўтказилади. Бошланғич эритма ( $20—25 \text{ см}^3$ )  $50 \text{ см}^3$  ҳажмли қолбага қуйилади. Уни термостагда 20—25 мин ушланади. Сўнгра пипетка ёрдамида иккинчи реагентнинг аниқ ўлчанган ҳажми ( $0,5—1,0 \text{ см}^3$ ) киритилади, у аралаштирилади ва қўшилган онн секундомер ёрдамида ёки ёзиб олувчи асбобнинг диаграмма қоғозида белгиланади. Аралашманинг бир кисмини шприц ёрдамида олиб термостатланган кюветага 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 (Х1Х.2) бўлимда ёзилгандек баҳоланади. Спектрофотометрда оптик зичлики ( $\Delta D$ ) ўлчаш хатолиги  $\pm 0,001$  дан ошмайди ва тезлик константасини аниқлашнинг умумий ноаниқлиги  $\sim 5\%$  ни ташкил қилади.

## Ҳисобот намунаси

Тажриба тартиби ...  
Ҳарорат ... °С

Диэлектрик сингдирувчанлик ...  
Ион кучи ...

| Тартиб № | t, сек | I | D | κ | Δκ |
|----------|--------|---|---|---|----|
| 1        |        |   |   |   |    |
| 2        |        |   |   |   |    |
| ...      |        |   |   |   |    |
| ...      |        |   |   |   |    |

Ўргача:



1. Амиц Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М. Мир, 1968.
2. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М., Мир, 1966.

## АХІ 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 (ярим-лаври  $\sim 10^6$  с). Оқим ва релаксацион усуллари яратилгандан кейин бундай реакциялар урганила бошланди. Бу усулларнинг асосида ташқи кучнинг қисқа муддатли таъсири натижасида бузилган кўптар системанинг мувозанатга қайтиши вақтини (релаксация) кузатиш ётади: механик, ҳарорат, электр ёки магнит майдонининг таъсирида.

Системанинг мувозанатга қайтиши таъсирининг эффекти  $\epsilon$  марта камайиши давомидаги релаксация вақти ( $t_{\text{ред}}$ ) билан тавсифланади. Тез эриб олувчи асоблар орқали кинетик эгрининг хоҳлаган жойида релаксация вақти аниқланади.

Ҳароратнинг сакраши усули билан релаксация вақтини аниқлашда, текширилган эритмага бевосита гуширилган электродлар орқали юқори вольтли конденсаторни зарядсизлаганда, қучланганлиги  $\sim 10^5$  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 такрорлашига 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.  $\text{H}_3\text{O}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионлари нишироқида 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 туркумнинг қандайдир физик-кимёвий хосасини тезда регистрация қилишга асосланган.

Ультраинафша (УБ) ёки қуринувчи 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 нуктасигача бўлган масофани (узлуксиз оқим усули) ўзгартира бориб, текшириладиган реакциянинг тезлиги ва, шунингдек, уни босқичларининг оралиқ маҳсулотлари хақида маълумотлар олиш мумкин.

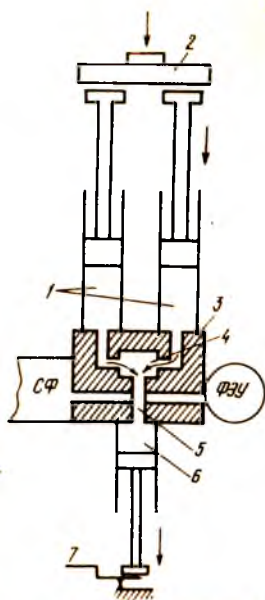
Тўхтатилган оқим усулида оқимнинг максимал тезлигига ( $\sim 20$  м/с) эришилгандан сўнг, у кескин тўхтатилади ва эритманинг тўхтатилган элементининг таркибини ўзгаришини вақт ўтиши билан регистрация қилиб борилади.

Аралаштириш ондан кузатиш онигача ўтган вақт («Улик вақт»), бу усулда бир неча миллисекундни ташкил қилади ва усул тезлигининг юқори чегарасини чеклаб қўяди.

Тўхтатилган оқим усули кўпинча ферментлар билан катализланувчи биокимёвий жараёнларни, комплекс бирикмаларнинг ташқи сферасида лигандларнинг алмашишини реакцияларини, сувда ва сувсиз муҳитларда, шунингдек, эритмалар аралашмасида борувчи ионларо реакцияларни ўрганишда қўлланилади.

Релаксация ва оқим усулларининг қўлланилиши, суюқ фазада борувчи жараёнларнинг механизминини ўрнатишда универсал бўлиши 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 шифтлар; 2 — келтирувчи механизм (пружинали итарувчи); 3 — аралаштиригич термостабланивчи қисми; 4 — тангенциал тилдаги аралаштиригич қисми; 5 — окимни тез тўхтатиш учун мўлжалланган ердашчи шифт; 6 — окимни тез тўхтатиш учун мўлжалланган ердашчи шифт; 7 — осциллографни ишга туширувчи контакт.

Тўхтатилган оким принципи бўйича ишлайдиган мосламада (XXI.1-расм), 1-инчи шифтларда жойлашган реагентларнинг эритмалари 2-пружинали итарувчининг таъсири остида 3-аралаштиригич қисмига етиб боради ва унинг каналлари орқали 4-тангенциал тилдаги аралаштиригичга боради, унда  $\sim 1$  мс давомида эритмалар жадал аралаштирилади. Сўнгра эритма ички диаметри 2 мм бўлган 5-кварц пайчага 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, фотозлектрон қўлайтиригич ФЭУ га тушади, унинг ёрувлик окимиغا пропорционал бўлган токи осциллограф нурининг вертикал четланувчи (У) пластиналарини бошқаради.

Электрон нурининг У 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 БЎЁГИ КАРБИНОЛЛИ АСОСИ ЭФИРЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШ ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСИНИ АНИҚЛАШ**

Малахит яшили рангловчиси катионнинг ишқорий металллар алкоголятлари билан таъсири қуйидаги тенглама бўйича боради:



бу ерда R: CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 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 яшилнинг катиони спектрнинг қизил соҳасида жадал ютиш билан характерлангани учун ( $\lambda_{\text{макс}} = 622 \text{ нм}$ ), спектрофотометрик текширишни рангловчининг максимал ютилишига мос келган гўлқин узунлигида олиб борилади.

Реакция умумий иккинчи тартибга, ҳар бир реагент бўйича эса биринчи тартибга эга.

Бимолекуляр реакциянинг кинетик тенгламаси

$$dx/dt = k(a - x)(b - x), \quad (\text{XXI.1})$$

бу ерда a ва b — натрий алкоголят ва рангловчининг реакция аралашма ҳажмидаги бошланғич концентрациялари; x — реагентларнинг t вақт ондаги концентрациясининг камайиши.

Кинетик тадқиқотларни алкоголятнинг ортқича миқдорида ( $a \gg b$ ) олиб борилади, унинг концентрацияси реакция жараёнида деярли ўзгармайди. Шу туфайли реакция псевдо биринчи (биринчига ўхшаш) тартибда боради ( $[RO^-] = \text{const}$ )

$$dx/dt = ku(b - x) - k'(b - x), \quad (XXI.2)$$

бунда  $k' = ku$

$k'$  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 модала концентрациясига пропорционал бўлгани учун, (XXI.3) тенгламадаги концентрацияни  $D$  қаттиқлик билан ўзгартириш мумкин:

$$k' = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{D_1}{D_2} \quad (XXI.4)$$

бу ерда  $D = \lg I_{\max}/I$ ;  $I_{\max}$  ва  $I$  — тоза эритувчи ва рангланган эритмага мос келувчи осциллограф нурининг нол ситҳдан четланишлари (фототок бўлмаганда).

Кинетик эгри устида ишлатишда вақтнинг тенг оралиқлари ( $\Delta t$ ) таъналади, бу эса (XXI.4) тенгламани

$$k' = \frac{2,303}{\Delta t} (\Delta \lg D) \quad (XXI.5)$$

қўринишга келтиради, ундан  $k'$  ни бевосита ҳисоблаш мумкин.

Бу тенгламани график усулида ҳам ишлаш мумкин:  $\Delta \lg D$  нинг  $\Delta t$  га боғлиқлиги чиққил бўлиб, унинг бурчак коэффициенти  $k'/2,303$  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, фотозлектрон кўпайтиргич (ФЭУ) ва электрон кучлантиргични таъминловчи тўғрилагич. 20—25 мин давомда курилма киздириб олинади. Осциллографни қўлчалари ёрдамида электрон нур фокусланади, фототок кучи нол ва максимал (тоза эритувчи бўйича ўрнатилади) бўлган ҳоллар учун нур четланишларининг қийматлари аниқланади.

Олдиндан ўтказилган тажрибалар асосида ёйилиш (развёртка) вақти ва белгиланган вақтлар оралигининг давомийлиги баҳоланади. Спектрофотометрда рангловчининг максимум ютишига мос келувчи тўлқин узунлиги (622 нм) ўрнатиш керак.

Кинетик ўлчашларини 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 мулқак 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 механизми винт ёрдамида тўхтатиб қўйилади. Осциллограф даврий развёрткасининг вақт бўйича тавсифлари таълаб 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 қисметик тажрибалар ўтказилади. Натижалар диапроектор ёрдамида қайта ишланади.

Худди шундай яна 5–6 тажрибанинг натижалари қайта ишланади.  $k'$  ва  $k$  константалар ҳисобланади ва ишончлик эҳтимоллиги 0,95 бўлгандаги ўлчашларнинг хатоси топилади. Хатоликнинг асосий қисми (20% гача) оптик зичликни аниқлашда келиб чиқади.

### Ҳисобот намунаси

Ҳарорат . . . . . , °C  
 Реагентларнинг концентрацияси,  
 $M: a = \dots; v = \dots$   
 Развёртка давомийлиги . . . мс  
 Белгиланлар орасидаги масо-  
 фа . . . мс

$\lambda = 622 \text{ нм}$   
 $I_{\text{max}} = \dots$  осциллограф бўлима-  
 ларининг шкаласи  
 Тажриба № . . .  $\Delta t = \dots \text{ мс}$

| $t, \text{ мс}$ | $I, \text{ бўлима}$ | $D = \lg(I_{\text{max}}/I)$ | $\Delta D$ | $k^I$ | $\Delta k^I$ |
|-----------------|---------------------|-----------------------------|------------|-------|--------------|
|                 |                     |                             |            |       |              |

Ўртача...

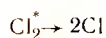
## ФОТОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР

### 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  $\sim 10^{-8}$  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 *сенсбилланган* реакцияларга бўлинади. Биринчи ҳолда ёруғликни ютган молекулалар бевосита (таъсирлашади, иккинчи ҳолда эса ёруғликни ютган молекулалар ортикча энергияни таъсирлашаётган молекулаларга туртки орқали узатади.

Фотохимёвий реакциялар учун Эйнштейн қонуни ўриқлидир: фотохимёвий ўтишга учратилган молекула ёки атомлар сони ютилган ёруғлик квантлари сонига тенг. Жуда кўп ҳолларда *бирламчи* фотохимёвий реакциянинг орақсидан, активланиш учун ёруғлик энергиясини талаб қилмайдиган *иккиламчи* реакциялар боради, масалан:



Бунга ўхшаш реакцияларни *занжирли* реакциялар дейилади. Фотохимёвий реакциядан кейин келаётган *занжирлар* бир на бир неча минг (HCl нинг ҳосил бўлиши) *инертдан* иборат бўлиши мумкин. Занжирларнинг узилиши атомларнинг молекулага рекомбинациясида ҳам (камрок), актив зарраларнинг идиш деворлари билан ёки бегона моддаларнинг молекулалари билан тўқнашишида ҳам содир бўлади.

Фотохимёвий ўтишларни миқдоран таъсирлаш учун квант чиқиш тушунчаси киритилган.

$$\varphi = n/n_0, \quad (\text{XXII.1})$$

бу ерда  $n$  — фотохимёвий реакциянинг бошқичлари натижасида пайдо бўлган ёки таъсирлашган молекулалар сони;  $n_0$  — ютилган квантлар сони.

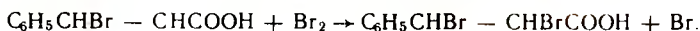
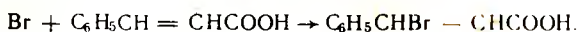
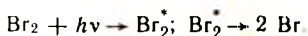
$\varphi=1$  бўлганда тоза фотохимёвий реакция ўтади. Бундай реакциялардан ютилган квантлар сонини афтиқлаш учун фойдаланса бўлади.  $\varphi<1$  бўлганда сенсбилланган ёки ёплама жараёнлар билан боғлиқ бўлган реакциялар боради;  $\varphi>1$  да эса занжир реакция кетади. Бирламчи фотохимёвий реакциянинг тезлиги ёруғлик оқимиға боғлиқ бўлади.

Фотохимёвий реакцияларға харорат деярли таъсир қилмайди, чунки харорат 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  $3/2 kT$ . Хар бир молекула битта квант энергиясига тенг энергияни қабул қилиши учун, газни  $T = 2 \cdot 3,97 \cdot 10^{-19} / 3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = 1,92 \cdot 10^4 \text{K}$  хароратгача 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:

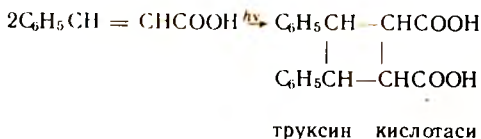


Ҳосил бўлган озод радикал  $C_6H_5CHBr - CHCOOH$  юқори реакцияон қобилятга эга. Занжир қуйидаги реакциялар борганида

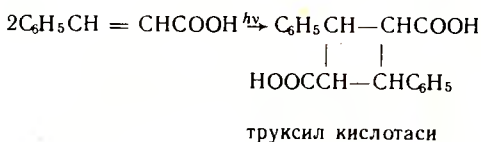


ёки учламчи тўқнашишлар, ёки шиша идиш билан тўқнашишлар натижасида узилади:  $Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M^*$ .

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 қуёш нурининг таъсири йўқотилиши керак.

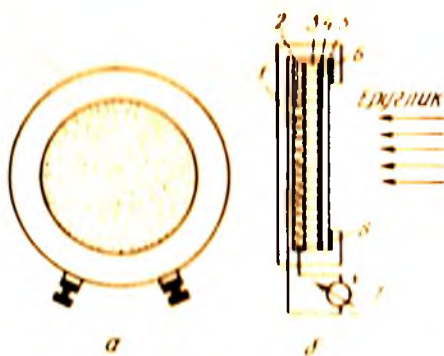
Бундай шароитларда реакция аралашмага тушаётган ёруғлик квантлари сонини таъсирлашган молекулалар сони (аналитик усулда аниқланиши мумкин) билан таққослаш фотобромлаш реакциясининг квант чиқишини ҳисоблашга имкон беради.

Ютилган кванталар сочини ўзгариш учун селен фотоэлементи қўлланилади (XXII 1-расм). У пўлат пластинка сиргига вакуумда ҳайдан йўли билан кетма-кет юритилган селен ( $\sim 0,1$  мм) ва олтин (ёки платина) қават таридан иборат бўлади. Пластинка эбонитдан қилинган иккита клеммадан жипга жойлаштирилган бўлиб, уларга пўлат пластинка ва олтин қаватдан чиқарилган симлар уланган бўлади. Олтин парда ва селен қаватлари орасидаги четарада жуда юпка қават ҳосил бўлади (бекитувчи қават), бу қават бир томонлама ўтказувчанликка эга бўлади, яъни яримўтказувчан олтин пардадаги электронларни ўзини ўтказиши ва тескари йўналишда ўзини йитишган электронларга қатти қаршилик кўрсатади.

Ёруғлик олтин қаватдан ўтиб, ёруғликка сезир селен қаватиغا боради ва ундан электронларни ўзати, улар олтин парда томон ҳаракатланади. Фотоэлемент аниқ спектрал таркиб ва жадалликка эга бўлган ёруғлик билан нурлатилганда, 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 фотоэлементи гальванометрсиз қиска улашда ҳосил бўладиган токдан деярли фарқ қилмайди.

Қиска улашдаги фототокнинг кучи нурланувчи энергиянинг қувватиغا 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 қатти 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 сопиштириш



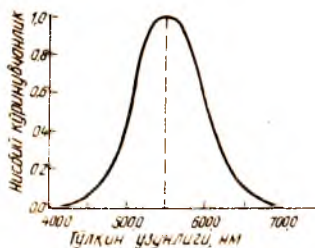
XXII 1-расм. Бекитувчи қаватли селен фотоэлементининг тўлиғи.

а — ташқи кўриниши, б — қўлланган қўлим.

1 — селен, 2 — олтин қават, 3 — олтин қават (бирим ўтказувчи), 4 — бекитувчи қават, 5 — олтин ёки платина қаватли қават, 6 — қаватларнинг қўлими, 7 — гальванометр.

учун, бир жинсли нурланишларнинг нисбий кўринувчанлиги  $V_\lambda$  дан фойдаланилади. Одамнинг кўзи тўлқин узунлиги 555 нм бўлган ёруғликка жуда сезгир. Агар бу сезгирлиكنи бирга тенг деб олсак, бошқа тўлқин узунликларидаги ёруғликка сезгирлик  $V_\lambda$  катталиклар билан ифодаланади (XXII.2- расм):

| $\lambda$ , нм | $V_\lambda$ | $\lambda$ , нм | $V_\lambda$ |
|----------------|-------------|----------------|-------------|
| 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 кўринувчанлигининг  $V_\lambda$  тўлқин узунлигига  $\lambda$  боғлиқлиги.

Икки  $\lambda_1$  ва  $\lambda_2$  тўлқин узунлигидаги нисбий кўринувчанлигининг  $V_\lambda$  кийматлари, бир хил равшанликни келтириб чиқараётган  $W_{\lambda_1}$  ва  $W_{\lambda_2}$  нурланиш қувватларига тескари пропорционал ёки шу тўлқин узунликлари учун спектрал ёруғлик самаралилигига  $\Phi_\lambda$  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 қуввати яшил нурларнинг қувватидан 10 марта катта бўлиши керак.

Селен фотоэлементи сезгирлигининг эгриси кўзнинг сезгирлигига яқин. Шунинг учун юқорида келтирилган рақамларни бу элементга қўллашимиз мумкин.

Нурланишнинг қуввати  $W$  ўз навбатида люменлардаги ( $лм$ ) ёруғлик оқими  $\Phi$  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 оқимига мос келади, яъни спектрал ёруғлик эффективлиги  $\Phi_\lambda=650 лм/Вт$ .  $1/650 Вт/лм$  катталиги ёруғликнинг *механик эквиваленти* дейилади.

Фототок кучи  $A/лм$  ларда ифодаланувчи фотоэлементнинг сезгирлигига  $q$  боғлиқ. Селен фотоэлементларда у  $4,00 \cdot 10^{-4}$  дан  $4,50 \cdot 10^{-4} A/лм$  атрофида тебранади. Фототок кучидан нурла-

нишнинг қувватини аниқлаб ва ушбу тўлқин узунлиги учун квант энергиясини билган ҳолда, бир 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  $4,50 \cdot 10^{-4} \text{ А/лм}$  сезирилган фотоэлементга  $1 \text{ с}$  давомида тушаётган квантлар сонини топиш:

(XXII. 2) тенглама асосида

$$I_{500,0}/I_{500,0} = 650/\Phi_{500,0} \text{ ва } 1,0 \cdot 10^{-4} = 650/\Phi_{500,0}$$

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, яъмак, фотоэлементга тушаётган нуруланнишнинг 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 тугади 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 секунда фотоэлементга тушаётган квантлар сонини (бу ерда  $\Phi$ -люменлардаги ёруғлик оқими) куйидагига тенг:

$$n_0^i = \frac{1}{\Phi_{500,0} \epsilon_{500,0}} \cdot \Phi = \frac{W_{500,0}}{\epsilon_{500,0}} = \frac{1,06 \cdot 10^{-3}}{3,97 \cdot 10^{-19}} = 2,66 \cdot 10^{15}$$

квант/с.

Эритмадан утаётган ёруғлик оқими энергиясининг фақат бир қисми ютилади, бир қисми эса қайтади. Икки муҳит чегарасида қайтишга сарфланган қийматни куйидаги тенгламадан ҳисобласа бўлади:

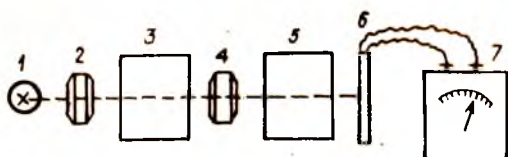
$$I_m = I_a \left[ 1 - \left( \frac{n_m/n_a - 1}{n_m/n_a + 1} \right)^2 \right]$$

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  $I_m = 0,96 I_a$ , яъни энергиянинг  $\sim 4\%$  и қайтади.

$\text{CCl}_4$  — шиша чегарасидаги қайтишда тетраҳлорметаниннинг 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.

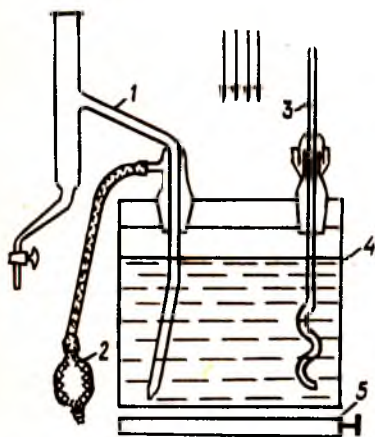
XXII. 3-расмда ўлчашлар учун мўлжалланган асбобнинг схемаси кўрсатилган. Ёруғлик манбаи сифатида қуввати 200 Вт гача бўлган киздирилувчи лампа хизмат қилади. Ёруғлик фильтри



XXII.3 расм. Фотохимиявий реакцияларнинг квант чиқошини аниқлайдиган қурилма схемаси:

1 — ёруғлик манбаи; 2, 4 — вертикал диафрагмалар; 3 — филтёр; 5 — реакция идиши; 6 — фотоэлемент; 7 — гальванометр.

сифатида  $\text{CuSO}_4$  нинг деярли тўйинган эритмаси (100 г сувда  $\sim 20$  г туз) қўлланилади, бу эритма ўртача тўлқин узунлиги 500,0 нм бўлган нурланишни ўтказди. Реакцияни юпка, текис деворли ва қопқоқли қюветада олиб борилади. Қюветага қорич кислотасининг  $\text{CCl}_4$  даги 0,02 т эритмасининг ўлчаб олинган ҳажми (100 ÷ 200 см<sup>3</sup>) қуйилади (эритма ёруғлик таъсирдан сакланади!) ва ёруғлик эритмадан ўтаётганда гальванометр ёрдамида фотогок кучи  $I_0$  (мкА ларда) ўлчанади.  $I_0$  нинг қийматини одатда диафрагма ёрдамида ёки ёруғлик манбаининг киздириш токни узгартириш орқали, ёки қандайдир бошқа усул билан ўрнатилади.



XXII. 4-расм. Транс — 3 — фенилпропен кислотани фотобромлаш учун мўлжалланган реакция идиши:

1 — сатхи уз-ўзидан ўрнатилувчи пипетка; 2 — намуна олиш учун резина лок; 3 — аралаштиригич; 4 — эритма идиши; сатхи; 5 — фотоэлемент.

Идишга  $\sim 2-5$  см<sup>3</sup>  $\text{Vc}_2$  нинг  $\text{CCl}_4$  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 оралиқларида ( $\sim 5-30$  мин) гальванометрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади, бунда ҳар гал анализ учун (XXII. 4) — расмда кўрсатилган пипетка ёрдамида эритма намунаси олинади. ( $\sim 4-10$  см<sup>3</sup>). Суюқликни оғиз билан сўриб тортиш ман этилади!

Пипеткадаги суюқликнинг ҳажми алоҳида тажрибада ундан тўқилган сувнинг массаси орқали аниқланади. Намуналар олинишидан аввал эритма яхшилаб аралантирилади.



Эритманинг ажратиб олинган намуналарини  $20 \text{ см}^3$  КJ нинг 5 % ли эритмаси солинган конуссимон қолбага куйилади, бунда  $J_2$  ажралиб чиқади. 0,01 н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  эритмаси ортиқча микдорда кўшилади 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  $\text{Vc}_2$  молекулаларининг сонини куйидаги тенглама бўйича аниқлаш мумкин:

$$n_{\text{Br}_2} = \frac{1}{2} [(v'_{i-1}c' - v_{i-1}c'') - (v'_i c' - v_i c'')] \frac{v''_2}{v} N_A \cdot 10^{-3},$$

бу ерда  $v'_{i-1}$  ва  $v'_i - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  эритмасининг иккити кетма кет вақт онларигадаги ҳажмлари,  $\text{см}^3$ ;  $v''_{i-1}$  ва  $v''_i - J_2$  нинг КJ даги эритмасининг ҳажмлари,  $\text{см}^3$ ;  $c'$  ва  $c'' - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ва  $J_2$  эритмаларининг концентрациялари, г-эки/л;  $N_A - \text{Авогадро сони}$ ;  $v - \text{анализ учун ажратиб олинган намунанинг ҳажми, см}^3$ ;  $v_{o,i} - \text{кюветдаги ҳамма эритманинг } t_i - t_{i-1} \text{ вақт оралигидаги ҳажми, см}^3$ .

$v_{o,i}$  катталикни  $v_{o,i} = v_o - (i-1)v$  тенгламадан ҳисоблаш мумкин, бу ерда  $v_o - \text{корич кислотаси ва бромининг } \text{CCl}_4 \text{ даги бошланғич эритмасининг ҳажми, см}^3$ ;  $i - \text{тажрибаниннг тартиби}$ .

Агар ҳар бир намунада гишоульфитдан бир хил ҳажмда куйилса, яъни  $v'_{i-1} = v'_i$ , унда:

$$n_{\text{Br}_2} = \frac{1}{2} (v''_i - v_{i-1}'') \frac{c'' v_{o,i}}{v} N_A \cdot 10^{-3}$$

Бром молекулалари билан берилган  $t_i$  онда 1 с давомида ютилаётган квантлар сонини

$$n_0 = \frac{I}{\Phi_{500,0} \epsilon_{500,0}} \Phi = \frac{I}{\Phi_{500,0} \epsilon_{500,0}} \frac{I_o - I_i}{q} = \frac{1}{210,0 \cdot 3,97 \cdot 10^{-19}} \frac{I_o - I_i}{q}$$

тенгламадан аниқласа бўлади, бу ерда  $I_o$  ва  $I_i - \text{ёруғлиқнинг корич кислотасининг } \text{CCl}_4 \text{ даги эритмасидан ҳамда корич кислотаси ва } \text{Vc}_2 \text{ нинг } \text{CCl}_4 \text{ эритмасидан ўтаётгандаги фототок кучи, А}$ ;  $q - \text{фотозэлементнинг сезгирлиги, А/лм}$ .

$I_i$  катталик тажриба давомида ўзгаради, чунки концентрация ўзгариши билан ютилиш ўзгаради. Шунинг учун берилган  $t_i - t_{i-1}$  вақт оралигидаги ўртача қиймат  $I_{\text{ўр}} = (I_{i-1} + I_i) / 2$  олинади.

Нурлатишнинг  $t_i - t_{i-1}$  (секундларда) вақтдаги ютилган квантларининг умумий сони куйидаги

$$n_o = \frac{I}{210,0 \cdot 3,97 \cdot 10^{-19}} \frac{I_o - I_{\text{ўр}}}{q} (t_i - t_{i-1})$$

тенглама бўйича топилади.)

Квант чикиши (XXII. 1) тенгламадан ҳисобланади.

Тажриба давомида ёруғлик нури фотозэлементга тўлик 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 талаблар бажарилмаса, хатолик  $100\%$  ва ундан ҳам кўпроқ бўлиши мумкин. Бу ҳолда ф катталикнинг тартибини топиш мумкин ҳолос.

### Ҳисобот намунаси

Фотоэлементнинг сезgirлиги

$q = \dots A/лм$

Концентрация, г-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 четлаишлари А | Титрлаш, см <sup>3</sup>                      |          |                | Таъсирлашган Br <sub>2</sub> молекулари-нинг сони | Ютилган квантлар сони | Квант чиқиш, φ |
|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|---|----------|----------------|---|-----------------------|----------------|
|                 |                               |                                | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Аралашма | I <sub>2</sub> |   |                       |                |
|                 |                               |                                |   |          |                |   |                       |                |

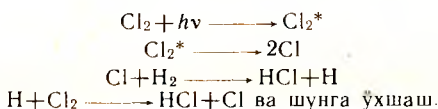
График: Таъсирлашган бром молекулалари миқдорининг вақт функцияси сифатидаги боғланиши.

### XXII. 3. МАШҚЛАР

1. Тўлқин узунлиги  $\lambda = 600,0 \text{ нм}$  бўлган квантларнинг  $1 \text{ с}$  давомида фотоэлементга тушаётган сонини ва квантнинг энергиясини топинг. Микроамперметрнинг кўрсатиши  $5 \cdot 10^{-5} \text{ А}$ . Фотоэлементнинг сезgirлиги  $q = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ А/лм}$ . Фотоэлементнинг турли тўлқин узунликларига сезgirлиги кўзнинг сезgirлигига 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,  $1 \text{ моль HCl}$  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 БЎБ. 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 парчаланishi; конденсатланиш; буғланиш; ҳайдаш; эритмадан кристалланиш; экстракциялаш; каттик ва суюқ сиртлардаги адсорбция, десорбция, газларнинг суюқликларда эриши (абсорбция); каттик жисмларнинг суюқликларда эриши; электрохимий жараёнлар ва бошқалар.

Гетероген жараёнларнинг турли туманини туфайли уларни умумлаштириш қийин. Биз суюқ ва каттик фазалар иштирокидаги жараёнларни, шунингдек электрохимий жараёнларни кўриб чиқамиз. Каттик фазани бутун (булақларга 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 талқин қилганда, у жараённинг стационар боришида реагентнинг оқими  $j$  (моль/м<sup>2</sup>·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 борувчи босқичларни янада тезлаштириш, одатда, бутун жараён тезлигининг ортшига олиб келмайди.

У ёки бу реагентнинг масса ташиши ҳаракатлантирувчи кучи фазаларга ажратилган сиртга нормал бўлган кимёвий потенциалнинг градиентидир:

$$i_i = -\alpha_i \mu_i / dx = -\alpha_i \Delta \mu_i / \Delta x \quad (\text{XXIII. 1})$$

Агар ҳамма реагентлар учун фазаларни ажратиб турувчи сирт билан фазаларнинг ичидати кимёвий потенциалларнинг фарқи нолга интилса, яъни фазаларни ажратиб турган сиртга реа-

гентларни келтириш катта тезликда содир бўлса, у ҳолда фазалараро реакция энг секин боровчи босқич бўлади. Бунда реакция *кинетик соҳада* бораётги дейилади. Агар бу фарқ биргина компонент учун максимал қийматга эришса, стационар жараён *диффузион соҳада* боради ва энг секин босқич масса узатиш босқичи бўлади. Шунинг учун кимёвий жихатдан ўхшаманган кўпгина жараёнлар бир хил диффузион конунлар бўйича боради. Қолган ҳолларда *аралаш соҳада* боровчи гетероген жараён ҳақида гапирилади, бунда икки ёки ундан кўпроқ босқичлар 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 оқимнинг йўналиши қарама-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  $\beta_i$  —  $i$  модданинг масса узатиш коэффициенти,  $\Delta x$  — фазалараро сирт олдидаги  $c_1$  дан суёқ 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:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (\text{XXIII. 4})$$

Ҳар 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 модданинги ташилишини ифодалайди. Уннг тарафдани ҳар бир қўшилувчи модданинг элементар ҳажмдан ёки элементар ҳажмга молекуляр ташилишини ифодалайди. Ҳар бир аниқ масаллада (XXIII. 4) тенглама чегара ва бошланғич шартлар билан тўлдирилган бўлиши керак.

Бизни кичиктараётган фазаларни ажратиб турувчи сирт яқинидаги муҳитнинг ҳаракат теълиги координаталарнинг функциясиدير. Сиклимайдиган муҳитларда (суюкликларда), босимларнинг градиенти кичик бўлган сиклимайдиган муҳитларда (газларда) ҳам, муҳитнинг ҳаракат теълиги Навье-Стокснинг бошланғич ва чегара шартларига эга бўлган дифференциал тенгламалар системаси билан

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right)$$

$$\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left( \frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right)$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left( \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \quad (\text{XXIII. 5})$$

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  $\rho$  — муҳитнинг зичлиги;  $\nu$  — унинг кинематик ковшуш-қоклиги;  $p$  — босим.

(XXIII. 4) — (XXIII. 6) тенгламалар системаси қатор хусусий ҳоллар учун ечилган: сферик жинселарни, 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, каттик жисм — газ ёки суюқлик чегарасида ҳам бир фазанинг иккинчисига нисбатан сирпаниши кузатилмайди, каттик жисмдан кичик масофалардаги муҳитнинг тезлиги жисмдан узоқдаги тезликка яқин бўлади. Шунинг учун каттик жисм сиртига нормал бўйича тезлик градиенти катта бўлган қават мавжуд бўлиши керак.

Бу қават гидродинамик чегаравий қават дейилади. Бу қаватнинг қалинлиги айланиб ўтиладиган жисм сиртаарининг турли қисмларида бир хил эмас ва бир тарафдан унинг тузилиши билан, бошқа тарафдан Рейнольдс сони  $Re = vL/\nu$  билан белгиланади. Кичик Рейнольдс сонларида суюқлик қаватлари бири-бирига нисбатан силлиқ сирпанади ва суюқликнинг ҳаракати оқимининг кесишмайдиغان чизиклари билан тавсифланади.

Суюқликнинг ёки газнинг бундай ҳаракати ламинар дейилади. Суюқлик оқими ламинар бўлганда гидродинамик чегаравий қаватнинг  $\delta_0$  ўртача қалинлиги айланиб ўтиладиган жисмнинг ўлчамларига  $L$  боғлиқ ва Рейнольдс сонидан олинган квадрат илдишга тескари пропорционалдир:

$$\delta \approx L / Re^{1/2} \quad (\text{XXIII. 8})$$

Конфекция ҳисобига масса узатиш суюқлик ёки газнинг кичик тезликдаги ҳаракатидаёқ молекуляр ташишдан анча катта бўлгани учун, диффузион соҳада борувчи гетероген жараёнда гидродинамик чегара қаватига  $\delta_0$ , унинг бир қисми бўлган,



XXIII. 1-расм. Текис пластинани айланиб ўтишдаги диффузион ва гидродинамик чегара қаватлари (масштабда берилмаган).

диффузион чегара қават  $\delta$  мос келади:  $\delta = 0,05 \delta_0$  (XXIII. 1-расм).

Модда концентрациясининг асосий ўзгариши диффузион чегара қаватида содир бўлади. Агар унда концентрацияларнинг градиентини ўзгармас деб ҳисобланса, (XXIII. 2) ва (XXIII. 3) тенгламалардан

$$j = (D/\delta)\Delta c \quad (\text{XXIII. 9})$$

$$\beta = D/\delta \quad (\text{XXIII. 10})$$

келиб чиқади.

Гидродинамиканинг дифференциал тенгламаларини анализ қилиш ламинар соҳада  $\delta$  ва  $\delta_0$  лар  $\delta = \delta_0 (D/\nu)^{1/2}$  муносабат орқали боғланган эканлигини кўрсатади.

Диффузион чегара қаватининг қалинлиги муҳит ҳаракатининг нисбий тезлиги ва қонуноқчилиги, модданинг диффузия коэффициентини ва фазалараро сиртди кўрилатган нуқтанинг координаталари билан аниқланади.

$$\delta = D^{1/2} \nu^{-1/2} (v, u, z) / v$$

(тартиб жихатидан  $\delta = 10^{-5}$  м атрофида бўлади).

Фазалараро сиртга нормал бўйича ҳисобланаётган диффузион чегара қаватининг қалинлиги сиртнинг турли нуқталарида турличадир. Шунинг учун турли қисмларда массанинг ташилиши бир хил эмас, бу хулосага (XXIII. 7) тенгламага кўра ҳам келса бўлади. Кўпинча масса ташилиши коэффициентининг интеграл қиймати ишлатилади:

$$\beta = (DS) \int (S) dS,$$

бу ерда  $S$  — айланувчи ўтидаётган жисмнинг сирти. Техноложик аппаратларнинг тавенфларини аниқлаётганда масса ташилиши коэффициентининг интеграл қиймати топилади.

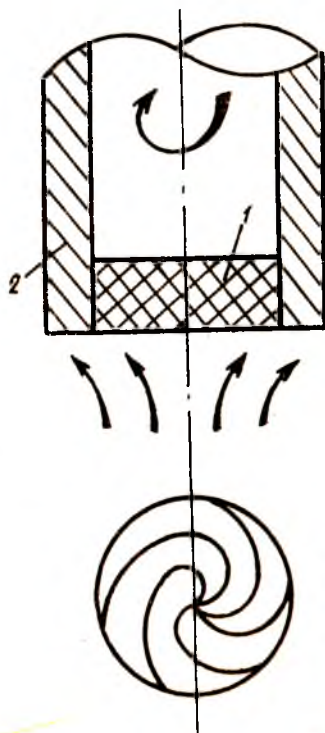
XXIII. 2-расм. Айланувчи дискдаги конвекцион оқимларнинг схемаси:

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 қаватларининг қалинликлари координаталарга боғлиқ бўлмаган сирт, бу — айланувчи дискнинг сиртидир (XXIII. 2-расм). Ундан одатда каттик 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  $\omega$  — бурчак,  $\omega r$  — чизикли тезлик;  $r$  — дискнинг радиуси.

Айланувчи дискка бораётган ва ундан қайтаётган диффузион оқимларнинг зичлиги бутун сирт бўйича бир хилдир; ҳажмий реакциялар бўлмаган

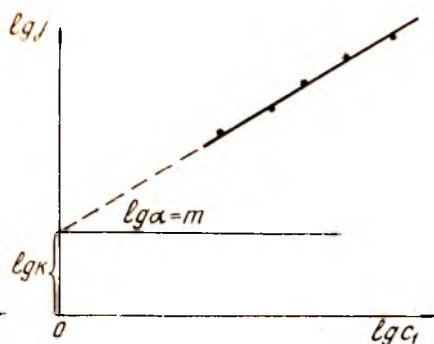
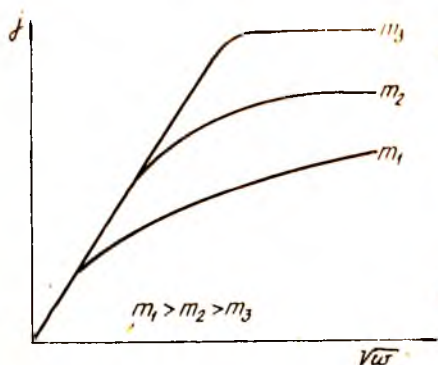


такдирда уларни гетероген реакциянинг ҳар бир компоненти бўйича (XXIII. 4) — (XXIII. 6) дифференциал тенгламаларнинг ечими бўлмиш куйидаги тенгламадан аниқлаш мумкин:

$$j = 0,62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(c_0 - c_1). \quad (\text{XXIII. 11})$$

Агар гетероген жараённинг тезлиги, масалан, металлнинг кислотода 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 каттик жисм сиртидан эритма томон йўналганлигини билдиради. Ушбу икки ҳол учун (XXIII. 11) тенгламадаги диффузия коэффициентларнинг турлича бўлиши табиийдир.

Дискнинг айланиш частотаси  $\omega$  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 куйидаги 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.

$$j = \kappa_m = \beta(c_0 - c_1) = 0,62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(c_0 - c_1) \quad (\text{XXIII. 12})$$

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 тезликлариди аралаш соҳадаги диффузион окимнинг зичлиги аниқланса, унда (XXIII. 12) тенглама бўйича  $c_1$  ни ҳисоблаб топиб,  $lg j = f(lg c_1)$  координаталарда график тузиб, ушбу компонент бўйича реакциянинг тартибини ва тезлик константаси  $\kappa$  ни топиш мумкин (XXIII. 4-расм).

Биринчи тартибли реакция учун (XXIII. 12) тенгламани  $c_1$  га нисбатан ечилиш 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  $c_1 \rightarrow 0$  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  $1/\kappa = R_K$  кўшилувчилар, 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 коэффициентининг кўпайиши ва кинематик ковшқоқликнинг камайиши ҳисобига содир бўлади. Бунда иккала параметрни ҳароратга экспоненциал равишда боғланган деб фараз қилса бўлади:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT); \quad \nu = \nu_0 \exp(E_V/RT), \quad (XXIII. 16)$$

бу ерда  $D_0$  ва  $\nu_0$  — ҳароратга боғлиқ бўлмаган катталиқлар;  $E_D$  ва

$E_v$  — диффузия ва суюқликнинг қовушқоқ оқимларининг активланиш энергиялари.

Диффузион соҳа учун тажриба натижаларидан (XXIII. 15) тенглама орқали топилган туюлувчи активланиш энергияси қуйидагига 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

$$j_T = 0,62 D_T^{2/3} \nu_T^{-1/6} \omega^{1/2} (c_T - c_0).$$

$c_0$  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 юқорирок 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.

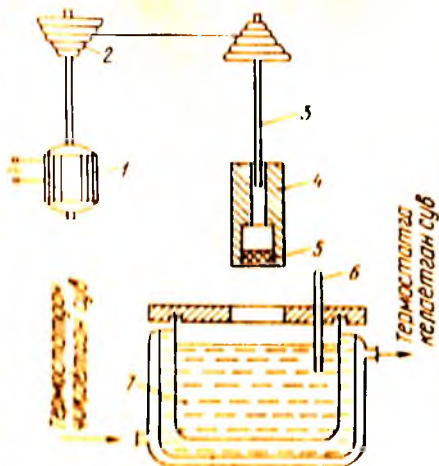
#### XXIII. 4. ЭРИШ ТЕЗЛИГИНИ ЎЛЧАШ ВА ТАЖРИБА НАТИЖАЛАРИНИ ҚАЙТА ИШЛАШ

XXIII. 5-расмда айланувчи дискли қурилманинг 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 маъдони, 2 — диск айланувчи теъдигини  
ўзгартирувчи узаткич, 3 — вал, 4 — таблеткалар ўн-  
даги, 5 — термометр, 6 — реакция илғи



билан тўлдирилади. Ҳушаниққа кўйилаётган сув ситхи реакцияи суюқлик сатҳидан юқорирак бўлиши керак. Ташки термостат ёрдамида реакцияи илғида та-  
лаб қилинган ҳарорат ўрнати-  
лади.

Берилган моддадан тайёр-  
ланган маълум диаметри таб-  
леткани мосламата маҳкамла-  
нади. Сўнгра электр мотори  
ёқилади ва айланувчиларини  
керакли сони ўрнатилади.

Реакцияи суюқлик солинган термостатланган стакан кўтарила-  
ди ва айланувчи дискини 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 катнашиси учун чегаравий диффузион каватдаги кон-  
центрациянинг градиенти  $\Delta c_i/\delta$  3—4 % дан кўпга ўзгармаслиги  
керак. Шунда бу ўзгариши ҳисобга олмас 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 стаканини пастга туширилади, фильтр  
қоғозни тегизиб вал ва таблеткадаги ташки нам сўриб олинади.  
Сўнгра мотор ўчирилади, жилд ечилади, таблетка чиқарилади,  
кўтир қоғоз ёрдамида эритилган томоннинг юқори кавати  $\sim 0,5$  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  
миқдори  $G$  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  $V_{\infty}$  — эритманинг бошланғич ҳажми ва намуна ҳажми ( $\text{см}^3$ );  $g_i$  — 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 тангенси сифатида жараённинг стационар тезлиги топилади.

Агар эритмадаги модда катта концентрацияларининг кичик ўзгаришларини ўрнатиш зарур бўлса, ифодаланган усулда эриш тезлигини топиш аниқлиги камайди.

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:

$$j = \frac{dG}{Sdt} = \frac{V_0 dc_0}{Sdt}, \quad (\text{XXIII. 20})$$

бу ерда  $S$  — эриётган таблетка сирти. (XXIII. 11) ва (XXIII. 20) тенгламалардан

$$\frac{dc_0}{dt} = \frac{S}{V_0} 0,62D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (c_1 - c_0) \quad (\text{XXIII. 21})$$

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

$$A = \frac{S}{V_0} 0,62D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}.$$

Тажрибада  $c_0$  ни турли вақт онларида аниқлаб ва  $\lg[(c_1 - c_0)/c_1] = f(t)$  боғланишдаги графикни тузиб, тўғри чизикнинг бурчак тангенси бўйича  $A$  ни аниқлаш ёки нукталар системасининг тўғри чизикка ётмаслигини, демак, эриш тезлиги конвектив диффузия билан лимитланмаслигини кўрсатиш мумкин. Агар эриётган таблетканинг бўқишга 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, жараённинг 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 жарасининг умумий тезлигини аниқлайди. Дискнинг битта айланмиш тезлигида диффузион окимининг ҳароратга боғлиқлигидан (XXIII. 15) ва (XXIII. 18) тенгламаларга асосан туюлувчи активланиш энергиясини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Агар жараси кинетик соҳада бораётган бўлса, реагентларнинг бир неча концентрацияларида окимларни тажрибада аниқлаб, реакция тартибини ва тегилик константасини (XXIII. 12) тенгламанинг логарифмик кўринишидан фойдаланиб, аналитик ёки график усулда топилади (XXIII. 4-расмга қараи).

### XXIII. 5. ҚАТТИҚ КИСЛОТАЛАРНИНГ СУВДА ЭРИШИ

Реакцион идишга 150 см<sup>3</sup> дистилланган сув қуйилади, термостатланади ва эригишни худди асосли бўлимда сизганидек, талаб қилинган вақт оралиқларида намуналар (5 см<sup>3</sup>) ажратиб олиб, аввалдан тайёрланган қолбаларга солинади. Тажриба охирида реакцион идишдаги сув алмаштирилади ва у термостатлангунча ажратиб олинган намуналар титрланади. Бунинг учун қолбаларга 10—15 см<sup>3</sup> 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 қолбага 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, см<sup>3</sup>;  $M$  — ишқорнинг молярлиги;  $z$  — титрлаётган кислота-нинг 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 окимининг зичлиги аниқланади, моль/см<sup>2</sup>·с  $(\Delta G / \Delta t)$  — тўғри чизикнинг қиялик бурчаги тангенци). Сўнгра  $j = f(\omega^{1/2})$  графигини 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 хароратида 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 харорати...°С

Таблетканинг диаметри.

1. Тажриба натижалари (тажрибалар иккита хароратда олиб борилади).

| Тажриба тартиби | Айланиш частотаси, айл/мин | $\omega$ , с <sup>-1</sup> | $\omega^{1/2}$ , с <sup>-1/2</sup> | Намуна ажратиб олинаётгандаги астрономик вақт | Тажриба бошидан ўтган вақт $t$ , с | Намуна ҳажми $V_n$ , см <sup>3</sup> | Титрланган эритма ҳажми $V_{ишқор}$ , см <sup>3</sup> | 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. Хатоли баҳолаш.

### XXIII. 6. МАШҚЛАР

1. Аралаш соҳадаги жараён тезлигининг хароратга боғлиқлик эрисини  $lgj=f(1/T)$  тузиш (схематик).

2. Қандай шароитларда аралаштириш жадаллигини ошириш жараёни кинетик соҳага ўтказишини кўрсатинг.

3. Фазалараро реакция каттик ва газсимон, каттик ва суюқ, иккита каттик 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) каттик органик кислотанинг ишқор эритмасида эритилаётганда.

5. Дискнинг радиуси 20.5 ва 1 см бўлгандаги сувли мухитлардаги 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., Филипповский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М., Наука, 1972.

Франк — Каменицкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.

## XXIV боб ПЛАТИНА КОРАСИДА ВОДОРОД ПЕРОКСИДИНИНГ КАТАЛИТИК ПАРЧАЛАНИШИ

### XXIV. 1 водород пероксидининг сувли эритмалардаги оксидлаш ва кайтарилиш хоссалари

Водород пероксидининг кўпгина техностотик жараёнларда, медицинада ва бошқа соҳаларда қўлланилиши унинг оксидлаш хоссаларига асосланган. Кислотали муҳитда водород пероксид учун хос бўлган экзотермик парчаланиш куйидаги



тенглама оркали кўрсатилиши мумкин.

Қуйидаги реакцияга мувофиқ  $\text{H}_2\text{O}_2$  кайтарувчи хоссаларини камрок (факат айрим кучли оксидловчилар таъсирида) намоён қилади:



Водород пероксиднинг кислотали муҳитдаги оксидловчи функцияси, ишкорий муҳитдаги кайтарувчи функциясига караганда кескинрок ифодаланади.

(XXIV. 1) схема бўйича парчаланиш, ажралиб чиқаётган кислород билан оксидланишга қодир бўлган моддалар иштирокида катта тезликда боради. Водород пероксиднинг тезрок парчаланишига қаттиқ 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 захарлар таъсир кўрсатадилар. Водород пероксиднинг платинада парчаланишида  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$  кучли захарлардир.

Платина кораси, 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:





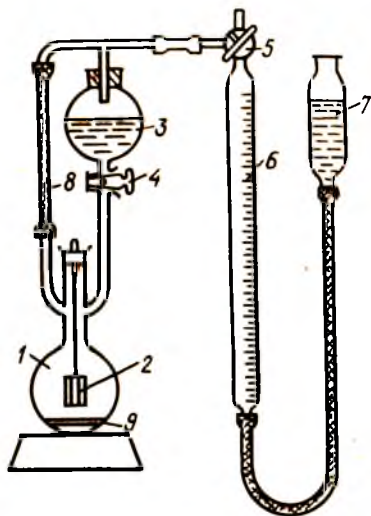
Реакция суммар тезлиги биринчи божкич билан аникланади, шунинг учун реакция биринчи тартибда боради. Адсорбция-десорбция божкичи жула тез боради деб хисобланади ва жараёни лимитламайди.

Водород пероксиднинг 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 ораликларидаги 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 аникланади. 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 жумрак; 5 — уч йулик жумрак; 6 — газли бюретка; 7 — тенглаштирувчи идиш; 8 — ўлайдиган резина най; 9 — магнитли аралаштирич.

Таҷрибани бошлашдан аввал платина пластинка (2) жойлаштирилган курилган 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 сатҳлари

рени 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 юқорисигача суюқлик билан тўлдириш учун 7- идиш кўтарилади, сўнгра бюретка реактор билан туташтирилади ва тахминан бюретканинг чорак баландлигига 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 ҳажмли (5—15 см<sup>3</sup>) бошланғич Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> эритмаси [3—10 масса %] ўлчаб олинади ва қора рангга бўялган қолбада 50 см<sup>3</sup> ҳажмгача сув билан суюлтирилади. Синчиклаб аралаштирилгандан сўнг, пипетка ёрдамида тайёрланган эритмадан 10 см<sup>3</sup> микдорда намуна олинади.

Тайёрланган эритманинг водород пероксиднинг ҳақиқий микдори  $n_1$  (моля/см<sup>3</sup> ларда) аниқлаш учун, ундан учта намуна (2 см<sup>3</sup> дан) олинади. Намуналарни олинган тайёрлаб қўйилган сульфат кислотали (20 см<sup>3</sup>, 0,15 М эритма) конуссимон қолбаларга қўйилади ва ҳар бир намунани 0,02 М КМnO<sub>4</sub> эритмаси (1000 см<sup>3</sup> эритмада 3,1607 г) билан 1—2 минут давомида барқарор олов пайдо бўлгунча титрланади. Шундан сўнг, титрлашга сарф бўлган перманганат ҳажмининг учта қийматидан ўртачаси топилади  $v$  (см<sup>3</sup>).

Водород пероксиднинг қолган 40 см<sup>3</sup> 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. Сўнгра 4-жўмрак очилади ва Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> 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 қиздирилади. Сўнгра яна реактор бюретка билан уланади. Бу амалларни кислороднинг ажралиб чиқиш тезлиги сезиларли даражада камайганда (тажриба бошланиши билан 5—10 мин ўтгач) бажарган кулайдир.

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 ҳажмнинг ярмидан кўпроқ бўлганида тажрибани тўхтатиш лозим.

Водород пероксиднинг каталитик парчаланишида унинг ҳар икки молекуласидан фақат бир молекула кислород ажралади. Шунинг учун  $v_{\text{текширилиши}}$  ҳажмидаги пероксиднинг тўлиқ парчаланишида ажралаётган кислороднинг ҳажми  $V_{O_2} = nPT/2P_{O_2}$  га тенг бўлиши керак.

Қуйидаги реакция тенгламасига кўра



КМпО<sub>4</sub> нинг 1 моль ига 2,5 моль Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> тўғри келади.

Титрловчи эритма таркибида  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> бўлгани учун, унинг ҳар 1 см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> нинг  $5 \cdot 10^{-5}$  моль ига мос келади. Агар 2 см<sup>3</sup> намуни титрлаш учун  $\bar{v}$  см<sup>3</sup> титрловчи эритма сарфланса, намуна таркибида  $n_1 = (\bar{v}/2) \cdot 5 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> бўлади, текширилаётган эритманинг хаммаси эса,  $n = n_1 v_{\text{текшириш}}$  га тенг бўлади. Сон қийматларини қўяётганда, газнинг ҳажми  $V_{O_2}$  см<sup>3</sup> да ўлчанишини, тенгламага эса у м<sup>3</sup> ларда киритилишини ҳисобга олиш керак. Демак, у  $V_{O_2} \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup> кўринишда ҳисобга олинади.  $n_1$  сони моль/см<sup>3</sup> ларда,  $n_1 v_{\text{текш.}}$  — молларда ифодаланган ва 1 мм сим.уст.-133 Па.  $v_{\text{текш.}} = 40$  см<sup>3</sup> 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 тутади (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 см<sup>3</sup> 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 Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> нинг парчаланиш реакцияси тезлик константаси топилади. Ҳисобланган қиймат билан (уни ҳақиқий деб ҳисобланади) куйидаги тенглама бўйича топилган константанинг ўртача қиймати солиштирилади:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} - V_{O_2,t}}$$

Ўлчаш хатоликларини баҳолашни XIX. 1- қисмдан қаранг.

Топшириққа водород пероксиднинг хона ҳароратида каталитик парчаланиши реакциясининг тезлигини ва яримажралиш даврини аниқлаш қиради.

#### Ҳисобот намунаси

Эритма ҳажми ... см<sup>3</sup>

Тўйинган сув буғи босими ... мм сим.уст.

Тажриба ҳарорати ... °C

Атмосфера босими ... мм сим.уст.

#### Титрлаш натижалари

... см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> га 0,02 М КМпО<sub>4</sub> дан кетди 1) ...

2) ...

3) ...

Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> нинг тўлиқ парчаланишида ажралиб чиққан кислород ҳажми (ҳисобланган)  $V_{O_2}$  ... см<sup>3</sup>

| Ўлчаш тартиби | Тяжирба бошидан ўтган вақт $t$ , мин | $V_1'$ , см <sup>3</sup> | $V_{O_2 t}$ , см <sup>3</sup> | $V_{O_2} - V_{O_2 t}$ , см <sup>3</sup> | $k$      | $\Delta k$         |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|---|----------|--------------------|
|               |                                      |                          |                               |   | $k_{ур}$ | $\Delta k = \dots$ |

Ярим жараён даври  $t_{1/2} = \dots$  мин

График:  $V_{O_2 t} = f(t)$

## XXV боб. ЭЛЕКТРОКИМӨВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ

Электрокимёвий кинетика — бу гетероген кинетиканинг бир соҳаси бўлиб, унда зарядланган заррачалар орасидаги фазаалар аро реакцияларнинг тезликлари ўрганилади.

Электрокимёвий реакциялар электродларнинг бирига (катодга) электронларни етказиб берувчи ва иккинчисидан (аноддан) электронларни узоклаштирувчи кутблантирувчи ток манба 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. Электрокимёвий реакциянинг тезлигини кучланишни тақсимловчи асбоб ёрдамида бошқариш мумкин (XII. 5 ва XXV. 2- расмларга қаранг).

Ҳар қандай гетероген жараён каби, электрокимёвий жараён ҳам электроднинг сиртига реагентларни келтириш, унинг сиртида адсорбцияланиши, зарядларнинг ташилиши (кўпинча бир неча босқичларда борувчи) ва реакция маҳсулотларининг эритма ҳажмидан узоклаштириш босқичларидан иборат бўлади. Электрокимёвий 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.

Электрокимёвий реакциялар тезлигининг ўлчови ток зичлигидир, яъни вақт бирлигида бир бирлик сиртдан ўтаётган электроннинг миқдори ёки, бошқача айтганда, сирт бирлигидаги ток кучи.

Қўйидаги сабабларга кўра, лимитланувчи электрокимёвий жараёнларни кўриб чиқамиз:

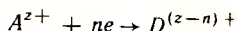
зарядланган заррачаларнинг катодга диффузияси сабабли;  
зарядсизланиш — ионланиш реакцияси туфайли.

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

$$E(A^{z+}, D) = E_{эл} = E_{эл}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_0$$

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

$$E'_{эл} = E_{эл}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_1$$

га тенг бўлиб қолади.

Потенциалнинг силжиши

$$\eta_{конц.} = E'_{эл} - E_{эл} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_0} \quad (XXV.1)$$

га тенг ва бу концентрацион кутбланишни ифодалайди.

Концентрацияларнинг фарқи эритма ичидаги электроднинг сиртига электролитнинг диффузия оқимини  $j_{д.эл}$  келтириб чиқаради ва демак, зарядларнинг ташилиши кузатилади. Гетероген кинетика тенгламасига (XXIII.9) ўхшаш бўлган куйидаги тенгламани ёзамиз:

$$j_{д.эл.} = nF \frac{D}{\delta} (c_0 - c_1) = nF \frac{D}{\delta} c_0 (1 - c_1/c_0) = \beta_{эл} c_0 (1 - c_1/c_0) \quad (XXV.2)$$

Стационар ҳолатда зарядсизланиш токининг зичлиги зарядсизланаётган ионларнинг диффузион оқимига тенг.

Агар зарядсизланиш тезлиги катта бўлса, у ҳолда бутун жараёни диффузия лимитлайди.  $c_1 = 0$  бўлганда, яъни диффузия туфайли ташиб ўтилаётган ҳамма катионларнинг зарядсизланиш шартида  $j_{д.эл.}$  чегаравий қиймат қабул қилади  $j_{д.эл.чег} = \beta_{эл} c_0$ . Бу



муносабатини (XXV.2) тенгламага кўшиб,  $j_{д.эл} / j_{д.эл.чел} = (1 - c_1/c_0)$  ни ва бундан

$$\alpha / \alpha_0 = (1 - j_{д.эл} / j_{д.эл.чел}) \quad (XXV.3)$$

ни оламиш (XXV.1) ва (XXV.3) тенгламалардан

$$\eta_{конс} = \frac{RT}{nF} \ln(1 - j_{д.эл} / j_{д.эл.чел})$$

эканлиги келиб чиқади.

Кутблантирувчи ток чегиранини белгилашимиз мумкин.  $j_{д.эл} < j_{д.эл.чел}$  бўлгани сабабни, концентратсион кутбланиш манфий бўлади:

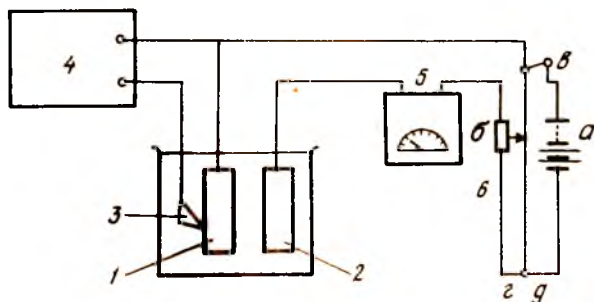
$$j_{д.эл} / j_{д.эл.чел} \rightarrow 1 \text{ ва } \eta_{конс} \rightarrow -\infty$$

$\eta_{конс} = f(j_{д.эл})$  боғланиши  $j_{д.эл.чел}$  учун ҳоҳ соҳлага ола бўлган кутбланиш эриси билан ифодалангани (XXV.1 расм)

XXV. 1-расм. Концентратсион кутбланишдаги кутбланиш эриси.



Бу боғланишни аниқлаш учун уч электродли ячейкадан фойдаланилади (XXV.2- расм). Ячейкадаги битта эритманинг ўзига текширилаётган (катод) ва ёрдамчи (анод) электродлар туширилган. Учинчи электрод сифатида кутбланмайдиган нормал каломель электрод (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 бўлаётган



XXV. 2-расм. Потенциометр ёрдамида уч электродли ячейкадаги ўлчашларнинг схемаси:

*a* — аккумулятор; *г* — *д* — *б* сирванувчи контактни кучланишларни бўлувчи; *в* — капилт.

*1* — текширилаётган электрод; *2* — *1-2 б* заъжирати ёрдамчи электрод; *3* — солиштирувчи электрод (н. к. э.); *4* — *1-3-4* заъжирати 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 таксимловчига уланган; улардан ўтаётган ток старли 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.

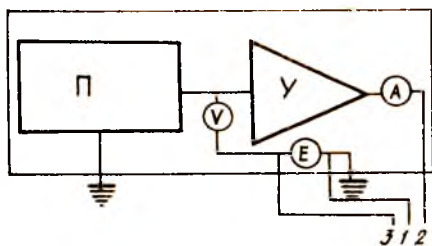
Ток кучининг эритмага туширилган катод сиртига нисбати орқали ток зичлиги топилади. Ҳар бир ток зичлигидаги концентрацион кутбланиш куйидагига тенг:

$$\eta_{\text{конц.}} = E_{\text{ўлчанган}} - E_{\text{мув.}} = E_{\text{ўлч.}} - E_{(н. к. э.)} - [E_{\text{мув.}} - E_{(н. к. э.)}]$$

(XXV.4) тенгламага  $j_{д. эл.} = j_{д. эл. чег} [1 - \exp(nF\eta_{\text{конц.}}/RT)]$  кўри-нишни бериш мумкин.

$\eta_{\text{конц.}}$  маъноси жиҳатидан манфий бўлгани учун, у қанчалик катта бўлса, экспонента шунчалик нолга яқин бўлади, кавс ичидаги ифода эса, бирга яқинлашади. Чегаравий кийматда

$i_{д. эл.} \rightarrow j_{д. эл. чег}$ , яъни  $\eta_{\text{конц.}} \rightarrow -\infty$ .  $j_{д. эл.}$  кийматни айланувчи диск усулида аниқлаш мақсадга мувофиқдир (XXIII.3- бўлимга қаранг). Бунда Луггин капиллярини иложи борича дискнинг ўртасига келтирилади. Концентрацион кутбланиш 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; белгиланган: V — берилган кучланишни; 1—3 орасидаги потенциаллар фарқини E; A — ток кучини.

Электродли ячейкага уланишлар 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 кутбланишни потенциостат ёрдамида ҳам ўрганилади (XXV.3- расм), унда ҳамма ўлчов асбоблари ўзида ўрнатилган бўлади.

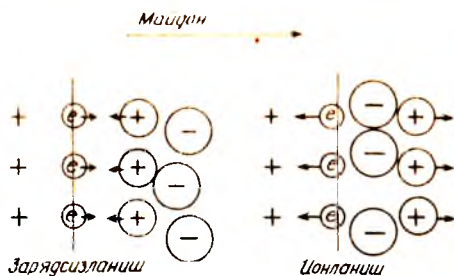
## XXV.2. УТА КУЧЛАНИШ

Зарядсизланиш тўғри элементар акт (XVII.2 бўлимига қараи) ва ионланиш тескари бўлган бир электродининг ўзида боровчи (XXV.4 расм)  $z = n$  шартдаги реакция босқичини кўриб чиқамиз:



Биринчи реакцияни тўғри (катодли), иккинчисини эса тескари (анодли) реакция деб атаймиз.

Мувозанат ҳолатидан тўғри (+) ва тескари (—) реакцияларнинг ток зичлиги билан ифодаланган тескари бир бирини ва алмашиши токига тенг:  $\vec{j} = -\vec{j} = j_0$ ; мувозанат ҳолатида электро потенциални  $\varphi_{\text{эл. мув}}$  га тенг (Нернстининг электрод потенциали билан алмаштираман [14] бўлига қараи). Агар ташқи маъба кучланиши тақсимловчи (XXV.2 расм) ердамиги электродга электронларни келтириб ёки ундаи улоқлаштириб электролини кўблантирсак, унда мувозанат бузилади. Электрод потенциалининг олжиши соғир бўлади ва реакциянинг ўлчаниши мумкин бўлган токи пайдо бўлади  $j = j_0 - j_0 \exp(-j/j_0)$  ифода ҳам тенг хукклидир). Ташқаридан зарядланган электро ионларини Гельмгольц ташқи каватининг чегарасидаги бошланғич ҳолатдан охири ҳолати металлга қараб ҳаракат қилишига қаршилик кўрсатиши еки ердам берини мумкин бўлган майдонни ҳосил қилади



Реакциянинг боришини потенциал эгри ифодалайди, унинг ҳар бир нуктаси системанинг ушбу конфигурациясидаги энергиясини ифодалайди. Ҳамма зарядланган заррачлар (электронлар ва ионлар) энергияси кимёвий кучлар ва электр майдони таъсирида ўзгаради ва бу электрокимёвий реакция потенциални тўснғининг кимёвий реакциянинг потенциал тўснғидан фарқланишини аниқлайди.

XXV.4-рasm. Зарядсизланиш — ионланишнинг схемаси.

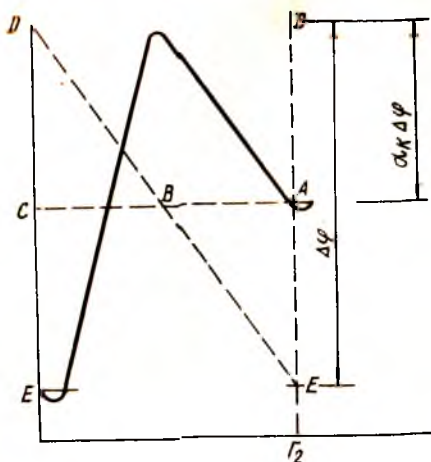
Тўғри реакцияда (зарядсизланиш) катион майдон йувалишига қарши потенциал тўсик чуққисидан ўтиш ишини бажаради (XXV.4 ва XXV.5-расмлар).

АС масофадаги ҳамма иш  $E - D$  нукталар орасидаги  $\Delta\varphi = z\varphi_{\text{эл}} = \varphi_{\text{эл}}$  га тенг бўлган потенциалнинг ўзгариши билан аниқланади, бу иш  $zF\varphi_{\text{эл}}$  га тенг. Аммо АВ масофадаги бу ишнинг потенциал тўсик чуққисига кўтарилишига жавоб берувчи бир қисмитгина аҳамиятга эга. Бу йўлда потенциалнинг ўзгариши, айтайлик,  $\alpha\varphi_{\text{эл}}$  ( $0 < \alpha < 1$ ) га, иш эса  $zF\alpha\varphi_{\text{эл}}$  га тенг. Шундай қилиб  $\alpha = DA/DE = AB/BC$  (учбурчакка ўхшаш).  $\alpha$  катталик ташқи коэффициент, шунингдек симметрия фактори деб ҳам аталади (бу ном заряднинг ташқилининг квант механик нукта назаридан кўриб чиқиш оқибатида келиб чиқади).  $\alpha_k$  (катодли) ва  $\alpha_a$  (анодли) ташқи коэффициентлари фарқланади. Элементар актида  $\alpha_k + \alpha_a = 1$  ва  $\alpha_k = \alpha_a$ .

Энди активлаштирилган қомилеке (261-бет) назариясидан фойдаланамиз. Бу назарияга бипоан элементар кимёвий реакциянинг тезлик константаси куйидагига тенг [(XVII.28) тенглама]:

$$k_{\text{ким}} = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT), \quad (\text{XXV.5})$$

бу ерда  $\Delta G^{\ddagger}$  — реагентларнинг активланган ҳолатга ўтишидаги Гиббс энергиясининг стандарт ўзгариши. Бу энергия кимёвий реакцияни активланиш энергиясини кўрсатади.



XXV. 5-расм. Қўш қаватда заряд-сизланишнинг схемаси.

$\Delta\varphi$  — Гельмгольц қаватида ички потенциалнинг ўзгариши;  $\alpha_k \Delta\varphi$  — майдон таъсирида ички потенциалнинг ўзгариши.  $\Delta E$  — зарядсизланаётган катион потенциал энергиясининг ўзгариши.

Электр майдон ҳиссасини ҳисобга олганда электрохимёвий активланиш энергияси  $\Delta G_{\text{кил}}^{\#} = \Delta G_{\text{кил}}^{0\#} + zF\alpha_{\text{эл}}\varphi$  га тенг бўлади. Энди (XXV.5) нинг ўрнига тўғри электрохимёвий реакциянинг тезлик константасини қуйидаги:

$$\bar{k}_{\text{элк}} = \frac{kT}{h} \exp \left[ - (\Delta G_{\text{кил}}^{0\#} + zF\alpha_k \varphi_{\text{эл}}) / RT \right] \quad (\text{XXV.6})$$

кўринишда ёзамиз.

Ток зичлиги оркали ифодаланган реакция тезлиги  $\bar{j} = \bar{k}_{\text{элк}} z F c_{A^{z+2}}$  га тенг, бу ерда  $\bar{k}_{\text{элк}}$  — потенциал тўсик оркали ўтиш частотаси,  $s^{-1}$ ;  $c_{A^{z+}}$  — акцептор концентрацияси, моль/см<sup>2</sup>.

Бу ерда (XXV.6) дан  $\bar{k}_{\text{кил}}$  нинг қийматини қўйиб,

$$\bar{j} = z F c_{A^{z+}} \frac{kT}{h} \exp \left[ - (\Delta G_{\text{кил}}^{0\#} - zF\alpha_k \varphi_{\text{эл}}) / RT \right]$$

ёки

$$\bar{j} = z F c_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{кил}} \exp (-zF\alpha_k \varphi_{\text{эл}} / RT) \quad (\text{XXV.7})$$

ни оламиз.

Потенциалнинг силжиши ёки ўта кучланишни  $\eta$  билан белгилаймиз.  $\varphi_{\text{эл}} = \varphi_{\text{эл. мув.}} + \eta$  эканлиги тушунарли. (XXV.7) тенгламага  $\eta_{\text{эл}}$  нинг қийматини киритиб, қуйидагини топамиз:

$$\bar{j} = z F c_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{кил}} \exp (-zF\alpha_k \varphi_{\text{мув}} / RT) \exp (-zF\alpha_k \eta / RT) \quad (\text{XXV.8})$$

Алмашиниш токи зичлиги ( $\eta = 0$  бўлганда)

$$j_0 = z F c_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{кил}} \exp (-zF\alpha_k \varphi_{\text{мув}} / RT).$$

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  $c_D$  қўпайтирувчи киради, лекин бу каттик ҳолатдаги донорнинг концентрацияси, шунинг учун уни ўзгармас катталики

сифатида тезлик константасига  $k_{\text{кин}}$  киритиш мумкин (агар тенгламага активликлар киритилса, унда  $a_{\text{H}} = 1$ ).

Шундай қилиб, зарядсизланиш — ионланиш тезлиги

$$j = j_0 \{ \exp(-zF\alpha_a \eta / RT) - \exp(zF\alpha_c \eta / RT) \} \quad (\text{XXV.11})$$

тенглама билан ифодаланади. Бу тенглама катод Фольмер тенгламаси деб аталishiга қарамасдан, уш Фрумкин Фольмер тенгламаси дейиш тўғрирок бўлади.

Бу тенглама зарядсизланиш ионланиш кинетикасининг асосий тенгламаси ҳисобланади.

Ўта кучланишнинг кўпайиши тўғри ва тесқари реакциянинг тоқини кескин кўпайтиради. Айтайлик, тўғри реакциянинг ўта кучланиши  $\eta = 0,120$  мВ,  $z = 1$  ва  $\alpha_c = 1/2$ , унда  $j \sim \exp(0,0600 \cdot 1/2 \cdot 120) / (8,314 \cdot 298) = \exp 2,34 = 10$ .

Худди шу шароитларда  $j \approx 0,1$ .

Агар ўта кучланиш 1,60 мВ дан кўп бўлса, унда Фрумкин Фольмер тенгламаси да кавс ичигада у ёки бу икзо экинборга олинмайди. У ҳолда зарядсизланиш тоқининг ифодаси

$$j = j_0 \exp(-zF\alpha_a \eta / RT)$$

кўриниши олади, бундан  $z = 1$  учун

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha_c F} \ln j, \quad (\text{XXV.12})$$

$$\eta = a + b \lg j. \quad (\text{XXV.13})$$

(XXV.13) тенглама Тафель томонидан эмпирик усулда топилган ва унинг номи билан аталган.

Юқорида айтилгандек,  $\varphi_{\text{эл}}$  — ўлчаб бўлмайдиган катталик, ammo у Нернстинг ўлчаш мумкин бўлган  $E$  потенциали билан боғлиқ (XII.5 бўлимига қаранг). Шунинг учун ўта кучланишнинг  $\eta = E_{\text{эл}} - E_{\text{эл, мув}}$  айирмаси кўринишида ифодалаш мумкин.  $\eta = f(j)$  боғланиш XXV.6, а- расмда, Тафель бўйича боғланиш эса, XXV.6, б- расмда кўрсатилган.

Келтирилган эгрлар *қутбланиш эгрлари* дейилади. Улар потенциометр, вакуумли вольтметр ёки потенциалостат ёрдамида уч электродли ячейкада ўлчанлар орқали олинади. Зарядсизланиш-ионланиш босқичининг лимитловчи эканлигини исботлашнинг кераклиги ўз-ўзидан маълум. Қутбланиш ўлчанларидаги зарядсизланишнинг ҳамма электрохимёвий кинетик параметрлари,  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha_c$  ва электрохимёвий тезлик константаси  $k_{\text{элк}}$  топилади.

Жуда тез борувчи электрохимёвий реакцияларнинг тезлик константаларини аниқлаш учун релаксацион ўлчанлардан фойдаланилади. Улар электроднинг потенциали ёки тоқини кескин ўзгартириш билан системанинг мувозанат ҳолатидан четланишдан кейин тоқ зичлиги ёки потенциалнинг қисқа вақт оралиғида ( $10^{-5} - 10^{-4}$  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.

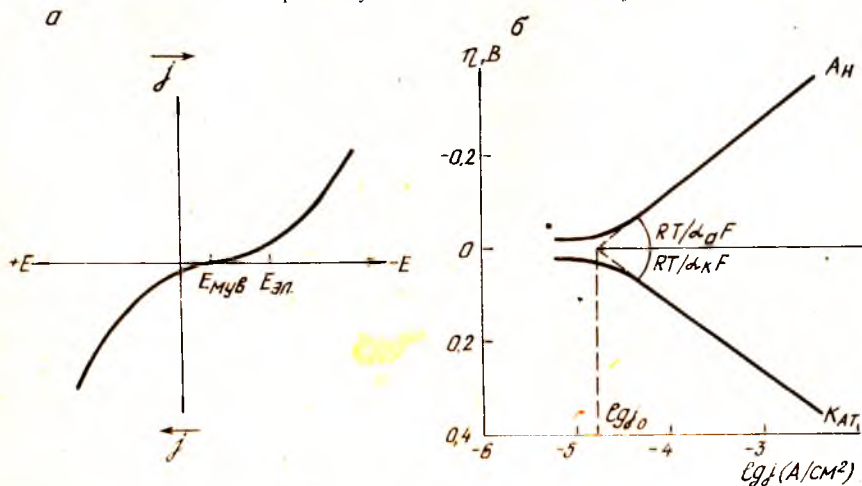
## XXV.3. ВОДОРОДНИНГ АЖРАЛИБ ЧИҚИШИДАГИ ЎТА КУЧЛАНИШНИ ТЕКШИРИШ

### ГИДРОКСОНИЙ ИОНЛАРИНИНГ ЗАРЯДСИЗЛАНИШИ

Қўпгина 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



сўвнинг парчаланишини қайтар водород — кислородли элементнинг ЭЮК дан анча катта бўлган потенциаллар фаркида бошланади. Шунинг учун катодда водороднинг ажралиши катод потенциали водород электродининг мувозанат потенциалидан каттароқ манфий қийматга етгандагина бошланади. Факат шу потенциалдагина сезиларли ток пайдо бўлиб, у кучланиш оширилганда кўпайиб боради (XXV.б, 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 каттароқ мусбат қийматни қабул қилади.



XXV. б-расм. Кутбланиш эгрилари:

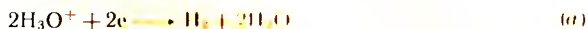
а —  $j$  —  $E$  координаталарида; б —  $\lg j$  —  $\eta$  координаталарида.

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  $\eta$  дейилади.

Электрохимёвий корхоналар технологиясида ўта кучланиш фойдали бўлиши ҳам, зарар етказиши ҳам мумкин. Масалан, сувни электролизга учратиб (ишкор 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 микдорини камайтиради. Масалан, калай комплекс тузларининг ишкорий эритмаларини электролизга учратганда катодда калай ионлари эмас, балки водород ионлари

зарядсизланиши керак, чунки водород электродининг мувозанат потенциали калайникдан кичикроқ маъний кийматга эга бўлади. Аммо гидроксоний ионлари калайди каттароқ ўта кучланиш билан, яъни калайнинг потенциалидан анча маънийроқ потенциалга зарядсизланади. Шунинг учун электролиз бораётганда эритмадан калай ажралади.

Кислотали муҳитга эга бўлган сувли эритмаларда водород ионларининг зарядсизланиши куйидаги реакциялар бўйича боради:



(б) реакцияда водород диссоциллимаган кислотадан олинди (масалан, кўмир кислотасининг симоб катодидати электролизда)

Ишқорий муҳит бўлган сувли эритмаларда



реакцияси боради.

Мувозанат потенциалидан анча катта четланишлар ( $\approx 60 \text{ мВ}$ ) бўладиган соҳада ўта кучланиш Тафелъ тенгламаси (XXV.13) билан аниқ ифодаланеди,  $a$  ва  $b$  коэффициентларини (Вольтларда) тажрибалардан аниқланади ( $j = 1$  бўлганда  $a = \eta$ ,  $v = \Delta\eta/\Delta \lg i$ ).  $\alpha_k = 0,5$  (323-бет) ва  $298 \text{ К}$  да  $a$  нинг киймати  $2,303 RT/0,5F \approx 0,12$  га тенг.

Водород ажралиб чиқишида  $a$  нинг киймати кенг четарада ўзгаради — Pt да  $0,1 \text{ В}$  дан Hg да  $1,6 \text{ В}$  гача;  $a$  коэффициенти кислотали эритмаларда платинадан ва ишқорий эритмаларда симобдан ташқари, деярли ҳамма металлларда  $0,12$  га яқин,  $b \approx \approx 0,12$  бўлган ҳамма металллар юқори ўта кучланишга эри бўлади.

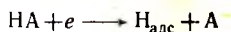
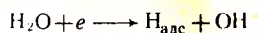
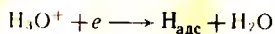
Симобда  $a$  ва  $b$  коэффициентлари ток зичлигининг кенг соҳасида ўзгармайди, кўрғошинда  $j$  нинг маълум бир кийматида  $a$  нинг ўзгариши содир бўлади, текис платинада ҳама  $a$  ҳам,  $b$  ҳам ўзгаради, бунда  $b$  нинг киймати  $0,03$  дан  $0,12$  гача ўзгариши мумкин.

Монокристалларда  $a$  коэффициенти кристалл қирраининг индексига боғлиқ. Одатда металлнинг сирти микроскопик монокристалларнинг турли қирраларидан ташкил топган. Унда  $a$  — турли монокристалл қирралари сиртдаги микдорига боғлиқ бўлган ўртача катталиқ. Сиртни оксидлардан тозилётганда ёки унинг зичлигини камайтираётганда  $a$  камаяди. Эритмада сиртга адсорбиланувчи моддаларнинг бўлиши  $a$  нинг кийматига таъсир қилади.  $a$  нинг кийматини 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:

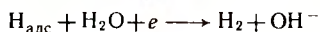
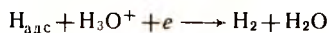


III. Адсорбиланган водородни катод сиртидан узоқлаштириш. У турли йўллар билан бориши мумкин:

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 катода 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 суюқлик 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 электрохимёвий десорбция



IV. Катоднинг сиртида ёки унинг яқинида газсимон водород пуфакчаларининг ҳосил бўлиши ва уларнинг юқорига кўтарилиши, яъни водороднинг газ фазасига олиб кетилиши.

Биринчи босқич исбатан 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 платинада, секин ўтади. Шундай қилиб, бутун жараённинг тезлиги зарядсизланиш тезлиги (иккинчи босқич) ва водородни узоқлаштириш (учинчи босқич) орасидаги муносабат билан белгиланади.

Агар атомар водород катоднинг сиртига кўп миқдорда адсорбиланса, у ҳолда унинг ажралиб чиқиши узоқлаштириш 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 узоқлаштирилиши содир бўлади (III а механизми бўйича). Кичик ўта кучланишли металлларда, яъни кичик  $b$  ларда, жараённинг тезлигини узоқлаштириш босқичи белгилайди.

Тенгламани келтириб чиқарилишининг маъноси бўйича, Тафель тенгламаси фақат зарядсизланиш актига тегишли эканлигини таъкидлаб ўтамиз. Платинада  $b$  коэффициентининг ўзгариши (юқорига қаранг), ток зичлигининг қандайдир қийматида водород ажралиб чиқиши механизмининг ўзгарганлигини кўрсатади.

## Ишнинг бажарилиши

Водороднинг ўта кучланишини кўрғошин, мис, никель, кадмий ва бошқа электродларда  $H_2SO_4$  нинг 0,5 *m* эритмасида ўлчанади. Ишнинг мақсади — Тафель тенгламасидаги *a* ва *b* коэффициентларни аниқлаш, ташиш коэффициенти ва алмашишни токнинг ҳисоблаб чиқариш.

Ўлчанларни потенциометр (XXV.2-расм) ёки потенциостат П — 5827 М ва сон кўрсаткичли вакуумли вольтметр III — 1413 (XXV.3-расм) ёрдамида уч электродли ячейкада олиб борилади.

**Иш тартиби.** 1. Цилиндрсимон катоднинг сирти аниқлашган  $S = \pi d^2/4 + \pi dl$  (*d* — диаметри, *l* — эритмага туширилаган қисмининг узунлиги; узунлиқни ўлчаш аниқлиги  $\pm 1$  мм).

2. Берилган зичликлар бўйича ток кучлари ҳисобланади.

3. Катод кўтир қоғоз билан ялтирагунча тозаланади.

4. Ячейка кислота билан тўлдирилади. Эритмага текширилаётган (1) ва кутблантирувчи (2) электродлар туширилади. Катодга электролитик кўприкнинг ўчи 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. Текширилаган 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* шун қийматлари ўлчанади. Навбатдаги ўлчашларга ушланмасдан ўтилади, кейинги кузатишга 10—15 с сарфланади (шошмасдан ишлаш керак).

10. Ҳар бир металл билан ўлчанлар ўтказиш учун, шун металлга мўлжалланган махсус стакандаги кислота эритмалари ишлатилади. (Аралантириб юборманг!)

### Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати ... °С  
 $H_2SO_4$  эритмаси:  $m=0,5$  моль/кг; занат потенциали:  $E_{эл.муб.} =$   
 $m_+ = \dots \gamma_+ = \dots$  (VII илова),  
 $a_+ = \dots$  (ўрғача ион активлигини  
 ҳисоблашни қаранг).

Водород электродининг муво  
 $\dots V$ ;  $E$  (н. к. э.) =  $\dots V$ ...  
 катоддаги ўлчашлар.  
 Катод ўлчамлари:  $d = \dots$  см,  
 $l = \dots$  см;  $S = \dots$  см<sup>2</sup>.

| Тажриба тартиби | Ток кучи, А | Ток зичлиги<br>А/см <sup>2</sup> | Ўлчаниш, В |
|-----------------|-------------|----------------------------------|------------|
| 1               | 0,003       | $3 \cdot 10^{-4}$                | 0,412      |
| 2               | 0,005       | $5 \cdot 10^{-4}$                | 0,428      |

... катоддаги ўта кучланишларни ҳисоблаш.

| Тажриба тартиби | $j$ , А/см <sup>2</sup> | $\lg j$ | $E_{\text{удлч. В}}$ | $E_{\text{к}}=E$ (н. к. э.) —<br>$E_{\text{удлч. В}}$ | $\eta$ -Ээл. мув.- $E_{\text{к}}$ , В |
|-----------------|-------------------------|---------|----------------------|---|---------------------------------------|
| 1               | $3 \cdot 10^{-4}$       | -3,523  | 0,412                |   |                                       |

Абсциссалар ўқи бўйича  $\lg j$ , ординаталар бўйича  $E_{\text{к}}$  ларни қўйиб, катод соҳасидаги ўта кучланишлар графиги тузилади. Графикнинг тўғри чизикли қисми бўйича Тафель тенгламасининг  $a$  ва  $b$  коэффициентлари топилади. Ташиш коэффициентини  $\alpha_{\text{к}}$  ва аламиниш токнинг зичлиги  $j_0$  ҳисобланади.  $E = f(j)$  боғланишининг эгрилари тузилади.

### Тасодифий хатоликларни аниқлаш.

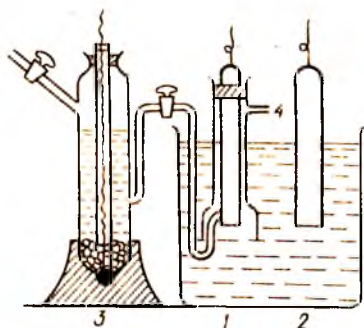
I. Тўғри чизиклар ўтказилиши керак бўлган нуқталар, одатда тўғри чизикда аниқ ётмайди. Шунинг учун тажрибадаги тасодифий хатоларни 0,95 ишончлилик эҳтимоллиги билан статистик ишловга учратиш мумкин.

II. Соғли 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 мулжалланган уч электродли ячейканинг тузилиши.

Электродлар:

1 — текширилатган; 2 — ерданчи, 3 — катод; 4 — водородни киритиш ёки чиқариш учун мулжалланган пайли йул.



### Водороднинг анодли оксидланишининг кутбланиш эгрилари

Ўлчашлар водород оқими та олиб борилади (XXV.7- расм). Кислотали мухитда нодир металллар электрод бўлиб хизмат қилади (Pt, Au, Ir), ишқорий мухитларда — никель. Айланувчи диски электродга эга бўлган, контакт учун қуролма билан таъминланган, уч электродли ячейкада концентрацион кутбланишнинг таъсири кўринади. Никель электроди кислотали мухитда қўлланилганда никель (анод)нинг эриши сезилиб қолади. XXV.6, (б) - расмдаги каби графикни тузиб катодли ва анодли Тафель тўғри чизикларининг кесинган нуқтаси бўйича  $j_0$  ва  $\alpha$  топилади.

### Машқлар

1. Фрумкин-Фольмернинг тенгламаси зарядсизланиш-ионланиш жараёнини бир босқичли деб ҳисоблаб чиқарилган. Жараённинг бир босқичли эмаслигини тажрибада қандай қилиб ҳисобга олиш керак?

2. Кислота эритмаси рН нинг ўта кучланишга таъсирини Тафель тенгламасига қандай қилиб киритиш мумкин?



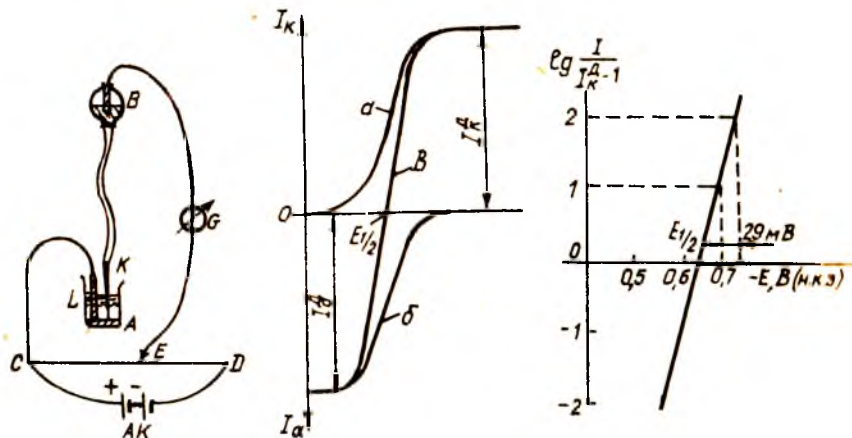
## ТАВСИЯ ҚИЛИНАДИГАН АДАБИЁТЛАР

Дамаскин В. В., 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 УРГАНИШИ

Электрод реакцияларининг кинетикасини классик усулларда ўрганиётганда икки электродлар сифатида томувчи симоб электроди (т. с. э.) (полярографик усули) ва айланувчан диски электрод (айланувчан диск усули) иш қилинганлиги



XXV. 8-расм. Томувчи симоб электроднинг кутбланиш схемаси:

A — электрод ячейкаси; K — томчи электроди; L — кутблантирувчи электрод; B — симобли резервуар; CD — силдувчи E контактли кучланишни бўлувчи; G — гальванометр; AK — аккумулятор

XXV. 9-расм. Қуйидаги ҳошлар учун қайтар полярографик тўлқинлар:

a — электр таъсиридаги катодли қайтариллиш; б — электр таъсиридаги анодли қайтариллиш; в — кутбсизлантирилчнинг (деполяризатор) оксидланган ва қайтарилган кўринишлари текшириляётган туркумда электролиз олдиан ҳам бор.

XXV. 10-расм.  $Cd^{2+}$  нинг электр таъсиридаги қайтариллиш реакцияси полярографик тўлқинининг кўриниши.

## Полярографик усул

Осон кутбланувчан, тоза ва янгиланувчан сиртга эга бўлган т. с. э. да икки қайта такрорланувчи  $I=f(E)$  боғланишли эгрлар олинади. Шу туфайли т. с. э. электрохимий жараянларни 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 оралигида томчилар ҳолатида оқиб тушади. Капиллярнинг бошқа учига шланг ёрдамида симобли резервуар уланади. Ҳар бир ишдан ҳошга бўляётган томчида ток кучи нол қийматдан берилган потенциалга жамоб берувчи максимал қийматга қадар ошиб боради. Ток кучи демифирланган (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 яқинига факат кичик ораликдаги тебранишлар орқалигина кўриниб туради.

Кутбланимайдиган 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 кутбланишини ҳисобга олмасдан, берилган ҳамма кучланиш ишчи электроднинг потенциални ўзгартиришга сарфланади, ёрдамчи электроднинг потенциали эса ўзгармасдан қолади, деб ҳисоблана бўлади. Бу ҳолда ёрдамчи электроддан солиштириш электроди сифатида фойдаланиш ҳам мумкин.

Агар т. с. э. ни шу электродда оксидланиш ёки қайтраланишга қодир модда тутган эритмага жойлаштирилса, бирон бир потенциалда (ажрланиш потенциали) занжирда электр токи пайдо бўлади. Полярографик усул билан олинган кутбланиш 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  $k_0 < 5 \cdot 10^{-5}$  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 куйидаги кўринишда ифодаланади:

$$I^D = 0,627nFcD^{1/2}m^{2/3}t^{1/2} \quad (\text{XXV. 14})$$

Бу ифодада  $I^D$  ток кучи, мкА;  $n$  — электрод жараёнида катнашаётганда электронлар сон;  $c$  — 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 куйида сўз юритилади).

Шундай қилиб, чегаравий диффузион ток кучини ўлчаб, зарядсизланаётган заррачанинг диффузия коэффициентини ҳисоблаш мумкин. Нернстинг (XII.15) тенгласи асосида ва (XXV. 3) тенглама бўйича қайтар полярографик тўлқин тенгласини олиш мумкин:

катод реакциялари учун

$$E_k = E_k^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_k^D - I} \quad (\text{XXV.15})$$

анод реакциялари учун

$$E_a = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_a^D - I}{I} \quad (\text{XXV.16})$$

кутбсизлантиргич (деполяризатор)нинг оксидланган ва қайтарилган кўринишлари тадқиқот қилинаётган

$$E_{\text{ан}} = E_{\text{ан}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I - I_a^D}{I_k^D - I} \quad (\text{XXV.17})$$

системада электролиз олдиан ҳам мавжуд бўлиш шартли (XXV.9 расм) 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,  $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd(Hg)$  реакциясини кўриб чиқамиз. Полярографик тўлкинларни анализ қилишда  $\lg[I/(I_k^D - I)] - E$  (XXV.10 расм) координаталаридан фойдаланиш қулайдир.

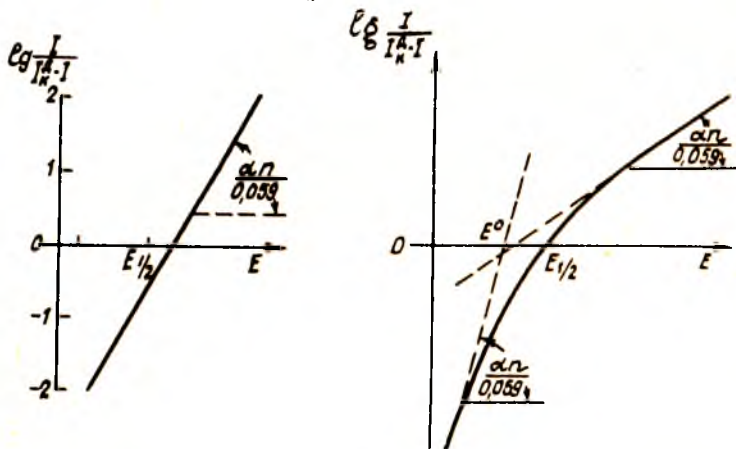
Агар  $I = I_k^D/2$  бўлса,  $\lg[I/(I_k^D - I)] = 0$  ва  $E_{1/2} = E^0$  бўлади.  $E_{1/2}$  потенциали яримтўлқин потенциали дейилади. Тахминий тенгламалардан (XXV.15) (XXV.17) кўринишича, қайтар жараёндаги яримтўлқин потенциални стандарт потенциалга тахминан тенг деб ҳисоблаш мумкин. Демак,  $E_{1/2}$  кутбсизлантиригич учун константа бўлади. Агар (XXV.15) тенгламага константаларнинг  $25^\circ C$  даги  $\lg[I/I_k^D - I]$  нинг  $E$  га боғлиқлиги кўринишида ёзсак,

$$\lg \frac{I}{I_k^D - I} = \frac{n}{0,059} (E_{1/2} - E) = \frac{n}{0,059} \Delta E \quad (XXV.18)$$

унда ушбу боғланиш тўғри чизикни беради ва унинг бурчак коэффиценти  $n/0,059$  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 тўлқиннинг кўриниши ( $E$ нинг қиймати н.к.э. га нисбатан топилган).

XXV. 12- расм. Квазикайтар полярографик тўлқиннинг 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 тўлқиндан зарядсизланиш-ионланиш босқичи ҳақида ҳеч қандай маълумотларни олиш мумкин эмас.

Агар ҳосил бўлган полярографик эгрининг, ётиқлиги диффузия кинетикаси кўрсатганидан фарқ қилса, бу ҳол электрокимёвий реакция тезлиги моддани

электроднинг сиртига етказиб бериш тезлигидан кичик эканлигини билдиради.  
 Қайтарилиш жараёнидаги қайтмас полярографик тўлқин учун

$$\lg \frac{I}{I_k^D - I} = \lg 0,886 k_0 \sqrt{\frac{t}{D}} - \frac{\alpha n F}{2,3 RT} (E - E^0) \quad (\text{XXV.19})$$

тенглама тўғри бўлади.

Шундай қилиб, қайтмас полярографик тўлқин учун ҳам  $\lg\{I/(I_k^D - I)\}$  нинг  $E$  га боғлиқлиги, худди қайтарга ўхшаш, чизикли табиатини сақлаб қолади ва  $\alpha n/0,059$  га тенг бўлган ушбу тўғри чизикнинг ётиқлиги бўйича ташиш коэффициентини  $\alpha$  ни (XXV.11-расм) аниқлаш мумкин.

Ташиш коэффициентини билган ҳолда (XXV.19) тенглама бўйича электрод реакциясининг  $k_0$  тезлик константасини ҳисоблаш мумкин. Қайтмас жараёнларда яримтўлқин потенциали  $E_{1/2}$  нинг стандарт потенциалга  $E^0$  тенг эмаслигини ва томиш даврига боғлиқ эканлигини таъкидлаб ўтамиз.

Квазикайтар электрод жараёни учун  $\lg\{I/(I_k^D - I)\} - E$  координаталардаги график тўғри чизикни беради (XXV.12-расм).

Ташиш коэффициентини полярографик тўлқиннинг юқори қисми ётиқлигидан аниқлашнинг мумкинлиги XXV.12-расмдан кўриниб турибди, агар (XXV.19) тенгламага қайтар яримтўлқин потенциалдан 200 мВ ва ундан кўпроқ манфий потенциалга мос келган ток кучи қўйилса, бу тенгламадан тезлик коэффициентини ҳисобласа бўлади.

Шундай қилиб, зарядсизланаётган заррачаларнинг диффузия коэффициентини, электрод жараёнида қатнашаётган электронларнинг сонини, шунингдек ташиш коэффициентини ва тезлик константаларини (агар уларнинг қиймати  $2 \cdot 10^{-2}$  см/с дан кичик бўлса) полярографик эгрлардан аниқлаш мумкин. Тезлик константаси  $2 \cdot 10^{-2}$  дан катта бўлган электрохимик жараёнларга қайтар тўлқинлар мос келади. Демак, бундай реакциялар учун полярографик тўлқинлардан кинетик характеристика олиб бўлмайди,  $k_0$  ва  $\alpha$  ларни топиш учун релаксацион усуллардан фойдаланилади.

## Айланувчи диск усули

Электрохимик 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 кучланиш берилади. Ишчи электроднинг потенциалини солиштириш электродига нисбатан ўлчанади. Худди полярографик усулдаги каби кутбланиш эгрлари тузилади. Улар ҳам тўлқин кўринишига эга, концентрацион кутбланишда (XXV.3) ва электрохимик кутбланишда (XXV.11) тенглама билан ифодаланиши мумкин.

Айланувчи диски электроддаги чегарвий диффузион ток дискиннинг айланиш частотасида олинган квадрат илдизга  $\omega^{1/2}$  чизикли боғланган (XIII.3-бўлимга қараңг):

$$j_{\text{чегар}} = 0,62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0. \quad (\text{XXV.20})$$

Тўғри чизик координаталар бошидан ўтади.

(XXV.20) тенглама чегара қаватда зарядсизланаётган заррачаларнинг диффузия коэффициентини аниқ  $\pm(1-2\%)$  ҳисоблашга имконият беради. Агар диффузия коэффициентини бошқа усул билан аниқланган бўлса, бу тенгламадан электрохимик реакцияда ташлаётган электронлар сонини топиш мумкин, бу эса реакция механизминини ўрнатишда жуда аҳамиятлидир.

Айланувчи диски электрод ёрдамида электрохимик жараённинг секин боровчи босқичининг табиатини аниқлаш мумкин. Агар диффузия лимитловчи бўлса, айтганимиздек,  $j_{\text{чегар}} = (f\omega^{1/2})$  боғланиш чизикли бўлади.

Агар жараёнинг тезлиги массани ташиш билан боғлиқ бўлган бўлса, бу ҳолатда белгиланса, ток айланиши тезлигига боғлиқ бўлмайди. (Нобелт, 1904)  $i = j(\omega^{1/2})$  боғлиқлиги чизикли бўлмаганда, аралаш режим шартлари бўлиши мумкин.

Шундай қилиб, худди полярографик усулдаги каби, айланувчи диск усулида қайтар кутбланиш эгриси бўйича диффузия коэффициентини ва электрохимий жараёнинг элементар актида катнашаётган электронлар сонини ҳисоблаш мумкин. Агар кутбланишнинг табиати электрохимий бўлса, кутбланиш эгриси электрохимий реакциянинг тезлик константасини ва ташиш коэффициентини аниқлашга имкон беради.

## Ишнинг бажарилиши

1-топшириқ.  $Cd^{2+} \rightleftharpoons Cd(Hg)$  ва  $Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{6+}$  электрохимий реакцияларида катнашаётган электронлар сонини,  $Cd^{2+}$  ва  $Cr^{3+}$  катионларининг диффузия коэффициентларини полярографик усулда тонинг.

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 эгрисининг  $J-E$  олинг.

2. Кутбланиш эгрисининг ётиклиги бўйича электрохимий жараёнда катнашаётган электронлар сонини ҳисобланг.

3. Чегаравий диффузион токнинг қийматларидан  $Cd^{2+}$  ва  $Cr^{3+}$  ионларининг фони (жараёнинг боришини таъминлаб, реакцияда иштирок этмайдиган электролит эритмаси) ҳамма концентрацияларидаги диффузия коэффициентларини ҳисобланг.

4. Экстраполяция ёрдамида фони (концентрацияси нол бўлгандаги) диффузия коэффициентини аниқланг.

5. Электр ўтказувчанлигини ўлчаш орқали чексиз суюлтирилган  $CdSO_4$  ва  $Cr_2(SO_4)_3$  эритмаларининг электр ўтказувчанлигини тонинг.

6. Нернст тенгламаси (XXV.21) ёрдамида чексиз суюлтирилган эритмалар учун 298 К даги катионлар диффузия коэффициентларининг  $D_+^0$  қийматларини ҳисоблаб тонинг:

$$D_+^0 = \frac{RT}{zF^2} \lambda_+^0 = \frac{2,67 \cdot 10^{-7}}{z} \lambda_+^0 \quad (XXV.21)$$

Бу ерда  $\lambda_+^0$  — чексиз суюлтирилган эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги ( $Om^{-1} \cdot m^2/mоль катион учун$ ).

7. Нернст тенгламаси бўйича ҳисобланган  $D_+^0$  шинг қийматларини полярографик усулда тонинг  $D_+^0$  шинг қийматлари билан солиштиринг.

2-топшириқ.  $Cd^{2+}$  ионларининг электр таъсирида қайтарилиши электрохимий жараёнининг тезлигини лимитловчи босқичини айланувчи диски электроднинг ёрдамида аниқлаш.

1.  $5 \cdot 10^{-3} m CdSO_4 + 1,0 m MgSO_4$  эритмаларини тайёрланг.

2. Cd электроднинг бир неча потенциалларида диски электроднинг ўзгармас айланиш тезлигидаги катод токнинг кучини ўлчанг.

3. Олинган натижалар асосида кутбланиш эгрисини тузинг.

4. Диски электроднинг турли айланиш тезликларидаги ва Cd электроднинг турли потенциалларидаги ток кучини ўлчанг. Лимитловчи босқичнинг табиати ҳақида хулоса қилинг.

5. Кадмий (II)-ионинг 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 ЯКИНИДАГИ КАВАТНИНГ pH ИНИ ЎЛЧАШ

### Электрод яқинидаги қаватнинг кислоталилиги ва электрокимёвий жараёнларнинг босқичлари

Электролит эритмаларининг кислоталилиги кўп электрокимёвий жараёнларга таъсир қилади. Хусусан, унга металлларни катодли қайтариш орқали олинadиган чўкмаларнинг хоссалари боғлиқдир. Электрокимёвий реакцияларнинг босқичлари 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:

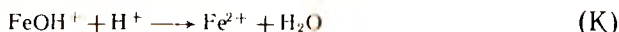
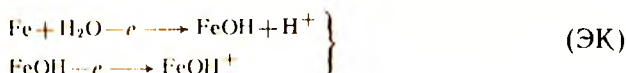
$$v_{\text{H}_2} = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \exp(-\alpha_{\text{OH}^-} - FE/RT)$$

ёки водород ионларининг концентрациясига тескари пропорционал:

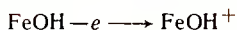
$$([\text{OH}^-] = K_{\text{св}} / [\text{H}^+]).$$

Металлларнинг эриши одатда электрокимёвий (ЭК) босқичлардан ташқари кимёвий (К) босқичларни ҳам ўз ичига олади. Темирнинг анодли эриши учун куйидаги механизмлар таклиф қилинган:

нейтрал мухит —



ишқорий мухит —



Ушбу реакцияларнинг механизми хақида мураккаброқ тасаввурлар ҳам мавжуд.

Зарядсизланиш-ионланиш босқичлари бевосита электрод сиртининг яқинида содир бўлади. Бу соҳадаги кислоталилик  $\text{pH}_s$  диффузион қаватдан ташқарида эритма ҳажмидаги кислоталилик  $\text{pH}_0$  дан таъсирлашаётган заррачаларнинг (протонларнинг ҳам) зарядланиш-ионланиш тезликларининг тенг эмаслиги ва уларнинг реакция зонасига ташиш тезлиги билан фаркланади. Шунинг учун  $\text{pH}_s$  ни ўлчаш ва электрокимёвий реакцияларнинг тезликлари ва механизмлари билан таққослаш зарурлиги вужудга келади.

### Ўлчаш усуллари

$\text{pH}_s$  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 халка бир-бирдан юпка

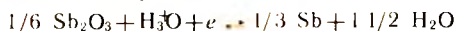
фторопласт\* билан ажратилган. Кутблантирувчи токини ўзирин зарурлиги бўлганда (337 бет) рН нинг кийматини халка потенциалнинг қайишмиши яъни буйича  $t = 43.1 (v/D)^{1/3} \cdot [\lg r_{2,0}/r_{1,0}]^{2/3} \cdot \frac{1}{N_0} c$  га тенг вақт оралиғида ҳисобланади.

бу ерда  $v$  — эритманинг кинематик ковшоклиги,  $m^2/c$ ;  $D$  — бу эритмадаги водород ионларининг диффузия коэффициенти,  $m^2/c$ ;  $r_{1,0}$  — дискиннинг радиуси,  $r_{2,0}$  — узуннинг ички радиуси;  $N_0$  — дискнинг айланиш частотаси.

Бу усул рН нинг энг тўғри кийматларини бериши керак.

Охири вақтда рН ни аниқлаш учун икки турдаги зондан микроэлектродлар қўлланилмоқда: иккинчи тур металл электродлари (металл металл оксиди) ва шиша электродлар.

Иккинчи тур электродлар фторопластга прессланган сурма ёки вольфрам ипларидан тайёрланади. Сурма электроднинг вазифасини тушунтириб берамиз. Унда қуйидаги мувозанат мавжуд:

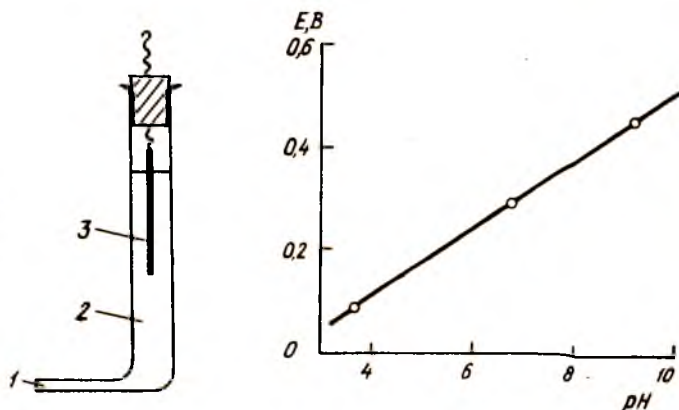


Электрод потенциали водород ионларининг концентрациясига боғлиқ ва  $E(\text{H}^+, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}) = E^0 + \theta \lg a_{\text{H}^+}$  га тенг.  $\theta$  нинг киймати  $2,303 (RT/F) = 1,98 \cdot T/10^4 \text{ B}$  га тенг бўлган назарий катталикдан бир оз фарк қилади. Тажрибада сурма электродни потенциалнинг рН га боғлиқлиги (298 K да) топилган:

$$\text{pH} = 1-5 \quad E(\text{H}^+, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}) = -0,0415 - 0,485 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = 9-12 \quad E(\text{H}^+, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}) = -0,009 - 0,0536 \text{ pH}$$

рН и 5 дан 9 гача бўлган электроднинг потенциали бекарордир.



XXV. 13- расм. Микрошиша электрод:

1 — электрод шишасидан қилинган мембрана; 2 — 0,1 М НСl эритмаси; 3 — кумули хлорид электроди

XXV. 14- расм. Микрошиша электроднинг калибровкаси.

Механик равишда тозаланган электрод текшириляётган эритмага туширилади ва озгина  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  нинг майда қуқуни солинади. 5—10 мин ўтгандан сўнг потенциал ўрнатилади, лекин вақт ўтиши билан секин ўзгариб боради (4—5 мВ/соат). Ўлчашлар олдидан электрод буфер эритмаларига каломель-солиштириш электроди билан жуфт ҳолда калибровкаланади ва  $E(\text{H}^+, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}) = f(\text{pH})$  боғлиқлигини

\* Халка бошка металлдан ҳам тайёрланиши мумкин, бунда у водород ионларига нисбатан қайтар электродни вужудга келтириши керак.

график тузилади, ундан  $E(H^+, Sb_2O_3, Sb)$  нинг ўлчанган қиймати бўйича ритмнинг рН и топилади. Сурма электродини  $H_2S, H_2O_2$  ва  $Bi, Pb, Sn$  металлларнинг тузлари, ишкорий металлларнинг сульфатларини тугган ритмларда қўллаш мумкин эмас.

Ишкорий эритмалардаги ўлчашлар учун вольфрам электродларини қўллаш тавсия қилинади.

Иккинчи тур электродларининг афзаллиги уларнинг қаршилик кичиклиги ва ҳоҳлаган конфигурацияли зондларни тайёрлаш имкониятининг борлигидадир. Бу электродларни кутбланувчи электроддан шундай масофада жойлаштириш лозимки, бунда металлларнинг тасодифий контактига имконият бўлмаслиги керак (10—20 мкм).

Микрошиша электрод (м. ш. э.) нинг кўриниши Лутгин капилярига ўхшаш бўлиб, унинг учига махсус электрод шишасидан ясалган нарда пайвандланган (XXV.13-расм). Капилляр диаметрининг иложи борича кичик бўлиши мақсадга мувофиқдир (0,1 мм гача).

Капилляр диаметрини кичиклаштириш рН — ўлчашининг қарши қаршилиги билан чегараланади. Ишчи сиртнинг диаметри 0,5 мм гача бўлган м. ш. э. ўлчашларда оддий рН-ўлчашлардан фойдаланишга имконият беради, масалан, ЛПУ — 0,1 ЛПМ — 60 М ва рН — 340. М. ш. э. ни HCl эритмаси (0,1 н) билан тўлдирилади, унга кумуш хлорид билан қопланган кумуш сим гиширилган бўлади (Г илова).

Электрод яқинидаги каватнинг кислоталилигини текшириб туриш учун м. ш. э. ишлатилаётганда, капилляр деворлари ўлчанаётган ЭЮК ни яратишда қатъийлик лозим. Бу шартларга 29-тартибли ва БД — I шишалари жавоб беради, улар одатда шиша электродларининг бўйин қисми сифатида ишлатилади.

Электрод яқинидаги каватнинг рН ини ўлчашдан аввал м. ш. э. стандарт буфер эритмаси бўйича калибровка қилинган бўлиши керак.  $E = f(pH)$  нинг  $T = 298$  К даги қийлиқ бурчати 0,059 В бўлиши керак (XXV.14-расм).

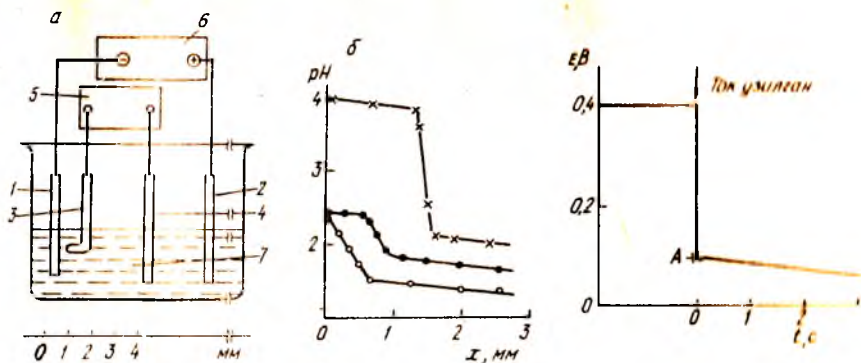
Ўзгармас потенциалнинг ўрнатилиш вақти электрод шишасининг хилига ва текшириляётган эритмаларнинг таркибига боғлиқ. Таркибида литий бўлган КСТ шишадан ва Корнинг 015 маркали шишадан қилинган электродларнинг потенциаллари буфер эритмаларда ва сувоқтирилган эритмаларда бир онда ўрнатилади.

Тузаларнинг концентралланган эритмаларида м. ш. э. нинг потенциали вақт ўтиши билан ўзгариши мумкин. Агар шиша электродни созилаш учун таркибида ишчи эритмалар тугган 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 қийматнинг кинетик тенгламага қўйиладиган ҳақиқий қийматга 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 қийматини беради, бу қиймат ҳақиқий қийматдан фарқ қилади. Металл — водород электроди ва ҳалқали диск электроди усуллари ёрдамида ўтказилган ўлчашлар ҳақиқий қийматларни бериши керак.

Зондли электродлар ёрдамида кислоталилиكنинг ҳақиқий қийматини 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 қийматлардан фарқ қилувчи катталиклар ўлчанади. Аммо зондли микроэлектродларнинг афзаллиги шундаки, улар ишлатилган электродларнинг сиртидан турли масофалардаги кислоталилиكنи ўлчашга имконият беради. Агар бундай ўлчашларни амалга ошириш мумкин бўлса, нол масофага экстраполяция қилиш йўли билан кислоталилиكنинг ҳақиқий қийматини олиш мумкин.

Ўлчашлар шуми кўрсаткичи, рН нинг қийматлари текшириляётган электрод ва индикатор электродлари орасидаги масофага, ток зичлигига, ҳароратга ва рН<sub>0</sub> га боғлиқ экан. Масофалар микроскоп ёки микрометр ёрдамида ўлчанади



XXV. 15- расм. Микрошиша электроди ёрдамида ўлчалар.

a. Қурилманинг схемаси:

1 — текшириладиган электрод; 2 — қутблантирувчи электрод; 3 — ҳаракатланувчи микрошиша электрод; 4 — солиштириш шиша электроди; 5 — рН — олмағач; 6 — қутблантирувчи мослама; 7 — эритма

b. 2,5 М NiCl<sub>2</sub> эритмасининг электродлизида рН нинг катодгача бўлган масофага боғлиқлиги, рН: 1—1,5; 2—1,8; 3—2,2.

XXV. 16- расм. Қутблантирувчи ток учирилганда микрошиша электроди кўрсатиш тарининг вақт ўтиши билан ўзгариши.

(қурилманинг схемаси ва 2,5 М NiCl<sub>2</sub> эритмасининг электролизи натижасида олинган эгрлар XXV.15- расмда келтирилган). Микросурма электроди қўлланилганда ҳам шунга ўхшаш боғланишлар олинади.

Эгрларнинг бундай тузилиши назарий тасавурларга зиддек туюлади ва бу ҳодиса икки хил тушунтирилиши мумкин: рН 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 рН нинг қийматига таъсир кўрсатмайди.

рН<sub>s</sub> ни ўлчай электролиз занжири узилган ҳолатда бажарилиши лозим. Қутблантирувчи ток учирилган захоти м. ш. э. нинг потенциали кескин камаяди, кейинги бир неча секундаларда эса м. ш. э. нинг кўрсатишлари деярли ўзгармайди (XXV.16- расм). ЭЮК — вақт эгри чизигидаги эгилиш нуқтаси А электрод яқинидаги каватнинг рН ига аниқ жавоб берувчи ЭЮК ни кўрсатади.

### Ишнинг бажарилиши

Алюминий коррозиясида ва анодли қутбланишда электрод яқинидаги каватнинг рН ини аниқлаш:

1. Уч-тўрт хил буфер эритмалар бўйича м. ш. э. нинг калибровкасини ўтказиш. М. ш. э. — ЭВЛ — 1М кумуш хлорид электроди жуфти учун ЭЮК нинг эритма рН идан боғлиқлик графигини тузинг.

2. Алюминийнинг 3% ли NaCl эритмасидаги коррозияси ва анодли қутбланиши учун электрод яқинидаги каватнинг рН ини аниқлаш.

3. Қуйидаги боғланишларнинг графигларини тузинг:

а) алюминий аноддан турли масофадаги рН ни турли ток зичликларидан киймаглари  $x = 0$  га экстраполяция қилиб, рН<sub>s</sub> нинг қийматини олинг;

б) рН<sub>s</sub> нинг ток зичлигига боғлиқлигини;

в) рН<sub>s</sub> нинг электролизнинг давомийлигига боғлиқлигини.

## Тавсия қилинадиган адабиётлар

Ротинян А. Л., Овчинникова Т. М., Измерения кислотности в приэлектродном слое при электролизе водных растворов. Л., ЛДНТИ, серия «Защитные покрытия», 1962.

Головчанская Р. Г., Селиванова Г. А. Итоги науки. Электрохимия, М., ВИНТИ, 1970.

Овчинникова Т. М., Ривдель 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 жароёнларда кўп қўлланилади. Сиртга актив моддалар иштирокда металлларнинг катодли чўкмалари бир текисда ва майда кристалла шаклида бўлади, айрим ҳолларда эса, кўзгу каби ялтироқ тусга киради. Электролитга сиртга актив моддаларнинг қўйилиши пўлатнинг эгилувчанлигини оширади ва коррозияга қаршилик қилади. Сиртга актив моддаларнинг киритилиши металлларнинг 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 кўп қаватнинг дифференциал сигимини аниқлаш усуллари қўлланилади. Охири усул сиртга актив моддаларнинг каттик электродлардаги адсорбциясини ўрганиш учун ҳам яроқлидир.

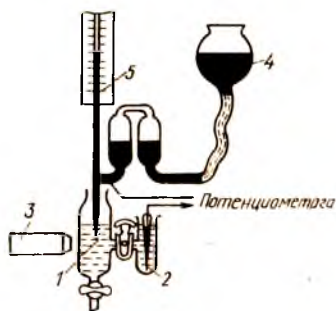
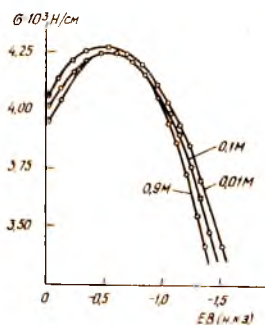
### XXVI.1. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯР ЎЛЧАШЛАР

Электрокапилляр ўлчашларининг асосида сирт тараंगлиги  $\sigma$ , сиртнинг  $\Gamma$  қаватидаги сиртга актив моддаларнинг ортқича миқдори (адсорбцияси) ва электрод сиртнинг 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 Липшман тенгласи олинади:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_a = -q \quad (XXVI.2)$$



XXVI. 1- расм. Симоб электродининг турли концентрацияли натрий фторид эритмаларидаги электрокапилляр эгрилари.

XXVI. 2- расм. Гуининг капилляр электрометри схемаси:

1 — конуссимон капилляр; 2 — каломель электроди; 3 — горизонтал микроскоп; 4 — симоб учун резервуар; 5 — ўлчаш найчаси



Ўлчанларни томувчи симоб электрода (т. с. э.) охиб борилади, унда симобнинг сирт тарафлиги унинг зарядига ва эритманинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Электрокапилляр эгрининг ётиқлиги электрод сиртининг зардиани аниқлашга имкон беради.  $\sigma = f(E)$  эгрининг максимум нуктасида  $(d\sigma/dE)_m = 0$  ва, демак,  $q = 0$  бўлади (XXVI.1-расм). Электроднинг сиртида олов зардалар йўқ бўлган ҳолатдаги электрод потенциал *нолинчи зарядли потенциал* деб аталган (А. П. Фрумкин, 1927). Агар электрокапилляр эгрисининг максимум ҳолати эритмадаги моддаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлмаса, *нолинчи зарядли потенциал* фақат электроднинг ва эритувчининг табиати билангина белгиланади. Уни *нолинчи заряд нуктаси* деб аталади.

Қўш каватнинг дифференциал ҳажми  $dq/dE$  ни электрокапилляр сиртга уринмалар ўтказиш йўли билан  $\sigma$  ни  $E$  бўйича икки марта дифференциаллашдан сўнг аниқлаш мумкин эканлиги (XXVI.2) тенгламадан келиб чиқади:

$$C = dq/dE = -(\partial^2\sigma/\partial E^2)_a \quad (XXVI.3)$$

$E = \text{const}$  ва эритма ҳажмидаги сиртга актив модданинг концентрацияси ўзгараётган шаронтии кўриб чиқамиз. (XXVI.1) тенгламадан

$$d\sigma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i \quad (XXVI.4)$$

ни олаемиз.

Сиртга актив моддаларнинг учламчи системалардаги (сиртга актив модда, суя, электролит) активлик коэффициентлари кўп ҳолларда маълум эмас ва одатда куйидаги тахминий муносабатдан фойдаланилади

$$\Gamma_i = -\frac{1}{2.3RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \lg c_i} \right)_E \quad (XXVI.5)$$

Бунда адсорбцияланган модданинг активлик коэффициенти унинг  $c_i$  концентрацияси ортиши билан деярли ўзгармайди деб фараз қилинади. Қўшича сиртдаги ортикча микдор  $\Gamma_i$  ни сиртнинг концентрация билан бир деб ҳисобланади, бу эса унчалик тўғри бўлмаган тахминдир.

Таърифга биноан электрод сиртининг адсорбцияланган молекулалар билан тулиш даражаси

$$\theta = \Gamma/\Gamma_{\max} \quad (XXVI.6)$$

га тенг, бу ерда  $\Gamma_{\max}$  — электроднинг  $1 \text{ см}^2$  сиртга адсорбцияланган органик модданинг максимал микдори. Таърибада олинган қийматларни  $\Gamma_i$  иви  $1/c_i$  га боғлиқлиги графини тузиш орқали сиртга актив модданинг чексиз катта концентрациясига экстраполяция қилиш йўли билан  $\Gamma_{\max}$  нинг қиймати топилади.

Демак,  $\Gamma_i$  ва  $\theta$  ларни аниқлаш учун электроднинг турли потенциалларида ва органик қўшимчаларнинг турли концентрацияларида сирт тарафлигини ўлчаш зарур. Ўлчаш учун Гуннинг капилляр электрометри қўлланилади (XXVI.2-расм). 4-резервуарни кўтариб ёки тушириб симоб устунининг капиллярининг учидан 5-найчанинг юқори менискигача бўлган  $h$  баландлиги ўзгартирилади.  $h$  баландликни катетометр ёрдамида (масалан, КМ-6) аниқланади. Капиллярдаги симоб мениски горизонтал микроскоп (МИР-10 ва бошқа) ёрдамида ҳисобланади.

$h$  баландликни симоб устунининг босми менискнинг сирт тарафлиги билан компенсацияланади ва симоб капиллярдан оқиб тушмайди. Лаплас тенгламасига биноан:

$$p = 2\sigma/r \approx gh\rho_{\text{Hg}} \quad (XXVI.7)$$

бу ерда  $p$  — симобнинг пастки менискнинг сирти яқинидаги гидростатик босим;  $r$  — капиллярнинг радиуси;  $g$  — оғирлик кучининг тезланиши;  $\rho_{\text{Hg}}$  — симобнинг зичлиги. Агар берилган кучланишни ёки сиртга актив модданинг концентрациясини ўзгартирилса, сирт тарафлиги ўзгаради ва конуссимон капиллярдаги мениск силжийди.  $h$  ни ўзгартириб, мениск аввалги жойига қайтарилади.

## XXVI.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛ СИГИМИНИ УЎЛЧАШ

Фрумкин бўйича, электрод сиртида адсорбцияланган сиртга актив модда ҳосил қиладиган қўш каватни иккита параллел конденсаторлар қўринишида тасвирлаб, улардан бири адсорбат билан, иккинчиси эритувчи билан тўлдирилган дейиш мумкин. Бу ҳолда электроднинг зарядини

$$q = q_0(1 - \theta) + q'\theta \quad \text{XXVI.8}$$

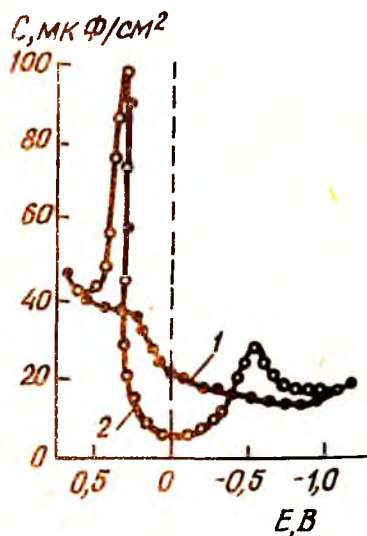
ёки

$$q = q_0(1 - \theta) + C'(E - E_N)\theta \quad \text{(XXVI. 9)}$$

муносабат билан ифодалаш мумкин, бу ерда  $q_0$  ва  $q' - \theta = 0$  ва  $\theta = 1$  бўлганда электроднинг  $1 \text{ см}^2$  сирти учун заряд зичлигининг қийматлари,  $C'$  — қўш каватнинг  $\theta = 1$  бўлгандаги дифференциал сигими 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 функциясиدير. 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 сигимнинг симоб электроднинг потенциалга боғликлиги: 1—1,0 M NaF; 2—0,1 M NaF + 0,1 M бутил спирти.

бу ерда  $C_0 - \theta = 0$  бўлгандаги дифференциал сигимнинг 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

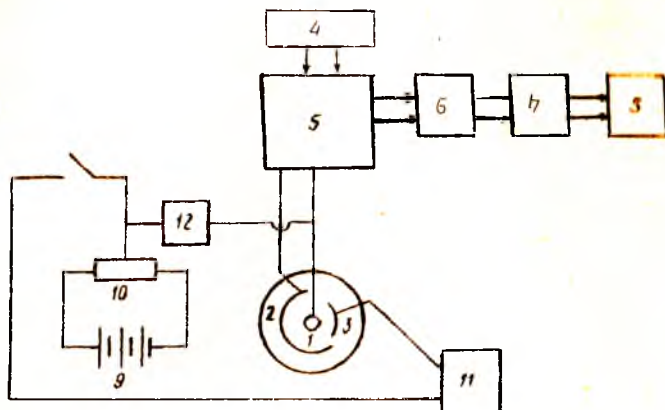
$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C'} \quad \text{(XXVI.11)}$$

(XXVI.11) тенгламани адсорбция изотермасини тузиш учун қўлланилади. Агар адсорбция-десорбция чўккиларига мос келувчи потенциаллар ва уларнинг

баландликлари маълум бўлса, адсорбция параметрларининг ва  $\theta$  нинг қийматлари Фрумкин-Дамаскин назарияси бўйича аниқланиши мумкин.

Қўш каватнинг сигимини ўлчаш учун ўзгарувчан тоқли қурилма қўлланилади. Электродга оз микдордаги электр  $\Delta q$  бериб, потенциалнинг кичик ўзгариши  $\Delta E$  келтириб чиқарилади. Агар электрод ўзини идеал кутбланувчи (электрохимёвий реакциялар бўлмайд) каби тутса, унда  $\Delta q/\Delta E$  нисбат қўш каватнинг сигимини

белгилайди. Кўш каватнинг дифференциал сизими  $E$  нинг кийматида боғлиқ бўлади (XXVI.3- расм). Унда  $\Delta E$  нинг кичик бўлиши мақсадга мувофиқдир. Кўш каватнинг зарядланиш жараёни чегаравий тезлик билан боради, шунинг учун ўзгарувчан ток частотасини ошириш билан мувозанат бўлмаган ҳолат қарор топади. Кўш каватнинг сизимини ўлчаш учун мўлжалланган қурилманинг схемаси XXVI.4- расмда кўрсатилган.



XXVI. 4- расм. Кўш кават сизимини ўлчаш учун мўлжалланган қурилма схемаси:

1 — симоб томчиси; 2 — кубланган урғунч платина электроди; 3 — цилиндрнинг электроди; 4 — генератор (13—33 хилидаги); 5 — ўзгарувчан ток кўприги (масалан, Р—568); 6 — кучайтиргич; 7 — электро реле; 8 — электр секундомери; 9 — аккумулятор; 10 — кучланишни бўлувчи; 11 — юқори омлик вольтметр; 12 — дренаж сели.

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 тоған  $t$  вақтнинг (с) ҳар оқидаги томчининг  $S$  (см<sup>2</sup>) сирти қуйидаги тенгламадан топилади:

$$S = 0,85 m_{Hg}^{3/2} t^{2/3}, \quad (XXVI.12)$$

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

#### МОДАЛАР ИШТИРОКИДАГИ ЭЛЕКТРОКИМӨВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИНИ ӨРГАНИШ

Адсорбат молекулалари электрод сиртида тенг тақсимланган ҳоллардаги электрохимөвий реакцияларнинг кинетикасини ифодалаш учун

$$\ln(k_0/k_0) = r_1 \ln(1 - \theta) - s\theta \quad (XXVI.13)$$

тенгламаси келтириб чиқарилган, бу ерда  $k_0$  ва  $k_0 - \theta$  нинг берилган қийматидаги ва  $\theta = 0$  даги электрохимөвий реакцияларнинг тезлик константалари,  $r_1$  — электроднинг сиртида адсорбат молекуласи эгаллайдиган адсорбцион жойларнинг сони (зарядсизланаётган заррача эгаллаган майдоннинг сувиинг битта ассоциати эгаллаган майдонга нисбати);  $s$  параметри сиртки каватнинг тузилишига ва зарядсизланаётган заррачанинг тузилишига боғлиқ.

Агар сирта актив модданинг иштирокисиз ионлар қайтарилса, ингибиторлик киражасини ( $k_0/k_0$ ) 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  $\theta$  нинг берилган қийматидаги  $E$  га боғлиқлик графикларидан аниқланади.  $r_1$  ва  $s$  параметрларни  $\ln(k_0/k_0)$  нинг  $\theta$  га боғлиқлигини  $\theta$  нинг кенг ораликдаги қийматлари бўйича ўлчалар ёрдамида аниқланади.

Тажрибавий натижалар қуйидаги ахборотларни олишга имкон беради:  
ташиш коэффиценти 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 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эритмасидаги адсорбциясини ўрганиш.

1. Бутил спиртининг қуйидаги концентрацияларида  $\sigma - E$  эгрларни олиш: 0,0; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3 ва 0,4 M потенциалларнинг 0 дан — 1,2 В (н. к. э.) гача бўлган соҳасида ҳар 0,1 В оралигида.

2. —0,35; 0,55; —0,65; —0,75 ва —0,85 В (н. к. э.) потенциалларда  $\mu$  нинг  $\lg c$  га боғлиқлик графикини тузинг.

3. Адсорбатнинг турли концентрацияларида график дифференциаллаш усули ёрдамида (XXVI.5) тенглама бўйича сиртдаги ортикча микдор  $\Gamma_i$  ларни ҳисобланг.

4.  $\Gamma_i$  нинг  $1/c_i$  га боғлиқлик графикини тузиб, максимал адсорбция потенциалда  $\Gamma_{\text{max}}$  ни топинг.

5. 2-пунктда кўрсатилган потенциалларда адсорбция изотермаларини тузинг.

6. Тажирибавий изотермаларнинг Фрумкин тенгламасига мос келишини текширинг. Бунинг учун  $\theta - (y = c/c_{\theta=0,5})$  координатлардаги изотермаларни тузинг, бу ерда  $c_{\theta=0,5}$  — электрод сиртининг ярми тўлгандаги адсорбатнинг концентрацияси.  $a = [2,3/(1-2\theta)] \lg\{y(1-\theta)/\theta\}$  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 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эритмасидаги адсорбциясини ўрганиш.

1. —0,05 В дан —0,25 В гача ва —0,75 В дан —1,3 В гача бўлган ораликларда 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 M концентрацияларида дифференциал сифим эгрларини олинг.

2. Максимал адсорбция потенциалда (XXVI.11) тенглама бўйича спиртининг юкоридаги ҳамма концентрациялари учун  $\theta$  нинг қийматларини ҳисобланг. Адсорбция изотермасини тузинг. Фрумкиннинг изотермасида (XXVI.15) адсорбцион  $B$  ва аттракцион  $a$  доимийларнинг қийматларини топинг.

3.  $E_N = -E_{\text{max}}(C_0 - C')/C'$  тенглама бўйича  $E_N$  ни ҳисобланг, бу ерда  $E_{\text{max}}$  — максимал адсорбция потенциали.

4. Адсорбция-десорбция чўққиларига мўх келувчи потенциаллардаги дифференциал топшиқлар максимал қийматларининг  $C_{\max}$  адсорбция концентратсиони нинг логарифмига боғлиқлик графикларини тузинг.

$$5. \frac{dC_{\max}}{d \ln C} \approx (C_0 - C') / (2 - a)$$

тенглама бўйича график дифференциаллаш йўли билан аттракцион доимийларининг  $a$  қийматларини аниқланг.  $a$  нинг потенциалга боғлиқлик графикини тузинг.

6.

$$B = B_0 \exp \left[ - \frac{\int_0^E q_0 dE - C'E(E_{\lambda} - E/2)}{RT\Gamma_{\max}} \right] \exp(a_0 - a)$$

тенглама бўйича I топшиқда кўрсатилган потенциаллардаги II топшиқ қийматларини ҳисобланг («0» индекслари нольичи зарядли нукталарга тегишли). Ҳисоблашда  $RT\Gamma_{\max} = 1,25 \text{ мкЖ/см}^2$  эқанлигини назарда тутинг.

7. Фрумкин тенгламаси бўйича I топшиқда кўрсатилган потенциаллардаги адсорбция изотермаларини тузинг.

III топшиқ. 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эритмасидаги бутил спирти иштирокида  $\text{pH} = 2-3$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  қўшилган) бўлган шароитда борувчи  $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$  электр таъсирида қайтарилиш реакциясининг кинетикасини ўрганинг.

1. Қуйидаги концентратсиялардаги бутил спирти учун кутбланиш 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  $\theta$  нинг 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 га тенг бўлган қийматларини қўйинг.  $\theta$  нинг қийматлари I ёки II топшиқларини бажаришда олинган бўлади. Изо —  $\theta$  чизикларини тузинг ва  $\theta$  нинг кўрсатилган қийматлари учун ташиш коэффицентини аниқланг.

3. (XXVI.14) тенглама бўйича  $E = -1,05$ ;  $-1,1$  ва  $-1,15 \text{ В}$  (н. к. э.) бўлган даги ингибиторлаш даражасини  $k_0/k_0$  ҳисобланг.

4. Юқорида кўрсатилган потенциаллар учун  $\ln(k_0/k_0)$  нинг  $\theta$  дан боғлиқлик графикларини тузинг.

5.

$$\tau_1 = \frac{\sum y_i \theta_i \sum \theta_i \ln(1 - \theta_i) - \sum \theta_i^2 \sum y_i \ln(1 - \theta_i)}{[\sum \theta_i \ln(1 - \theta_i)]^2 - \sum \theta_i^2 \sum \ln(1 - \theta_i)^2}$$

$$s = [\tau_1 \sum \theta_i \ln(1 - \theta_i) - \sum y_i \theta_i] / \sum \theta_i^2$$

тенгламалар бўйича  $\theta = 0,1; 0,2; \dots 0,8$  даги электрокимёвий реакцияни ингибиторлаш даражасини белгилловчи  $\tau_1$  ва  $s$  параметрларининг қийматларини ҳисобланг.

### Тавсия қилинадиган адабиётлар

Дамасккин 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 = нуклонлар ва электронлар) ташкил топган. Икки хил молекулалар фарқланади — 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 — кутбсиз ва кутбли молекулалар. Кутбли молекулани *диполь* ёки *диполь* деб ҳам аталади.

Икки атомли диполь атомларининг бирида ортикча манфий, иккинчисида худди шундай мусбат зарядлар бўлади. Натижавий заряд албатта нолга тенгдир. Кўп атомли молекулаларда ортикча мусбат ва манфий зарядли соҳалар мавжуд бўлади. Аммо бу ерда ҳам зарядларнинг иккита марказини кўз олдидан келтиришимиз мумкин.

Заряднинг  $q$  зарядлар орасидаги масофата  $l$  кўпайтмасини *диполь моменти*  $\vec{\mu}$  дейилади:

$$\vec{\mu} = q\vec{l} \quad (\text{XXVII.1})$$

Диполь моментига манфий заряддан мусбат зарядга йўналган вектор сифатида қараш керак (кимёда одатда тесқари йўналиш қабул қилинади). Агар молекула кўп атомлардан ташкил топган бўлса, унинг диполь моменти вектор сумма сифатида аниқланади:

$$\vec{\mu}_0 = \sum q_i \vec{l}_i$$

Кутбсиз молекулани электр майдонига жойлаштирилганда зарядларнинг бир-бирига нисбатан силжиши содир бўлади, бу эса *индуктив диполь моменти*ни  $\mu_i$  яратади. Ҳазининг хусусий диполь моментининг мавжудлиги сабабли, кутбли молекула майдон йўналиши ориентацияга таъсир қилиши, бунинг устига унда, худди кутбсиз молекуладаги каби, индуктив момент ҳам пайдо бўлади. Молекула кутбланишининг таъсири мана шундадир. Молекуланинг кутбланиш хоссасини кутбланишнинг микдорий таъсифини *кутбланувчанлик* дейилади.

Электр майдонининг таъсири шу майдон кучланганлигига  $\vec{E}_0$  пропорционал бўлган кутбланишни келтириб чиқаради.

Кутбланувчанлик  $\alpha$  молекуланинг табиатига боғлиқ бўлган пропорционаллик коэффициентидир. Аммо модданинг ичкидаги кучланганлик  $E$  майдон кучланганлигидан  $\vec{E}_m$  фарқ қилади, чунки модданинг ичида  $\vec{E}_{ички}$  кучлаганликка тенг бўлган қарам-қарши йўналишли майдон пайдо бўлади, шунинг учун  $\vec{E} = \vec{E}_m - \vec{E}_{ички}$  ва  $\mu\vec{E}$  кўпайтма энергиянинг ўлчов бирлигига ва ( $\mu\vec{E}$  — скаляр катталик). Бу катталик молекуланинг кутбланишига сарфланган энергияни тавсифлайди.

Умумий ҳолда бир моль молекуланинг  $1 \text{ см}^3$  моддадаги гуаник кутбланиши электронларнинг  $\alpha_{эл}E$ , атом ядроларининг  $\alpha_{ат}$   $E$  кутбланишидан ва ориентациялиши 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, қолган кутбланувчанлик коэффициентлари очик кўринишда ёзилмаган:  $\alpha_{эл}$  ва  $\alpha_{ат}$ ;  $N_A$  — Авогадро сони;  $V$  — моль ҳажми;  $k$  — Больцман доимийси ( $N_A/R$ ). Кутбланувчанлик  $\text{см}^3$  да ифодаланади, шунинг учун (XXVII.2) тенгламанинг ўнг тарафига  $1 \text{ см}$  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  $\epsilon$  — нисбий диэлектрик сингдирувчанлик;  $M$  — молекуляр масса, г;  $\rho$  — модданинг зичлиги,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $V = M/\rho$  — моль ҳажми.

Нисбий диэлектрик сингдирувчанлиги  $\epsilon$  бўлган мухитда  $q_1$  ва  $q_2$  зарядлар орасидаги ўзаро кулон таъсирининг энергияси  $A = -q_1 q_2 / 4\pi\epsilon_0 l$  га тенг ( $\epsilon_0$  — бўшлиқнинг диэлектрик сингдирувчанлиги; бўшлиқда  $\epsilon = 1$ ). Зарядларнинг диэлектрикдаги тортилиш энергияси бўшлиққа нисбатан неча марта камайиши  $\epsilon$  нинг киймати кўрсатади. Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг кутбланувчанлик даражасини оширади. (Диэлектриклар металллар ва яримўтказгичлар каби эркин ҳаракатланувчи зарядларни тутмайди, уларда майдон таъсирида фақатгина 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 камаяди: молекулаларнинг иссиқлик ҳаракати кучайиши сабабли, уларнинг майдондаги ориентацияси

бузилади. Электрон кутбланиш ҳароратга боғлиқ бўлмайди, чунки 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. Юқоридаги фикрлардан  $\alpha_{эл} + \alpha_{ат} = \alpha = \text{const}$  дейиш мумкин.

Кутбланиш ташки 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 юқори бўлганда  $P_{эл}$  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)

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha, \quad (\text{XXVII.5})$$

юқори частотага эга бўлган ўзгарувчан майдон учун Лоренц — Лоренц 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 ( $n_\infty$  — чексиз узунликдаги тўлқинларнинг синдириш кўрсаткичи).

$R$  катталики *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 ораликда бўлади; демак моляр рефракция (0,25—0,50)  $V$  ни ташкил қилади.

## XXVII. 2. МОЛЯР РЕФРАКЦИЯ

Кўзга кўринувчан ёруғлик частоталарида  $10^{15}$  Гц ( $\lambda = 450—750$  нм) фақат электрон кутбланиш  $P_{эл}$  кузатилади. Бу кутбланиш ҳам кутбсиз, ҳам кутбли молекулалар учун  $\alpha$  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 тузилишдаги моддада рефракция фарқ қилишини куйидаги 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.

Кутбсиз 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,  $\epsilon = 2,27$  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  $n_\lambda$  — тўлқин узунлиги  $\lambda$  бўлгандаги синдириш кўрсаткичи;  $a$  — эмпирик коэффицент.

Кутбли моддаларда  $\epsilon > n^2$ . Сув учун  $n^2 = 1,78$  (589,3 нм тўлқин узунлигида),  $\epsilon$  эса 78 га тенг. Бундан ташқари бу ҳолда Коши тенгламаси бўйича  $n_\lambda$  ни бевосита экстраполяция қилиб бўлмайди, чунки кутбли 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 — сақланиб қолади. Натрийнинг сарик чизиги стандарт деб қабул қилинган ( $D$  билан белгиланади, тўлқин узунлиги  $\lambda_D = 589,3$  нм). Маълумотномаларда ҳамма ракамлар худди шу тўлқин узунлиги учун келтирилган.

Шундай қилиб, моляр рефракцияни ( $\text{см}^3/\text{моляр}$ ) ҳисоблаш учун (XXVII.7) тенгламадан фойдаланилади, бунда  $n_\infty$  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:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (\text{XXVII.8})$$

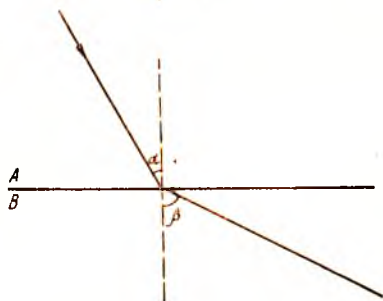
Моляр рефракция каби, аралашмаларнинг солиштирма рефракцияси ҳам аддитивдир: аралашманинг рефракцияси шу аралашмани ташкил қилган моддаларнинг солиштирма рефракциялари суммасининг модданинг масса қисмига кўпайтмасига тенг. Бундан кўнрақ эритмаларнинг концентрацияларини аниқлашда фойдаланилади.

### XXVII. 3. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ СУЮКЛИКНИНГ СОЛИШТИРМА (МОЛЯР) РЕФРАКЦИЯСИНИ ЎЛЧАШ

Солиштирма (моляр) рефракцияни аниқлаш учун текширилаётган моддаларнинг зичлигини ва синдириш кўрсаткичини топиш керак.

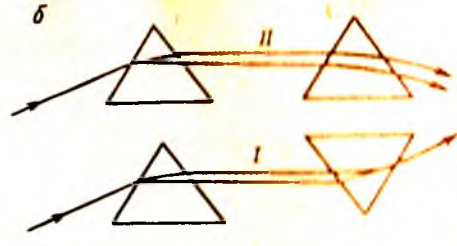
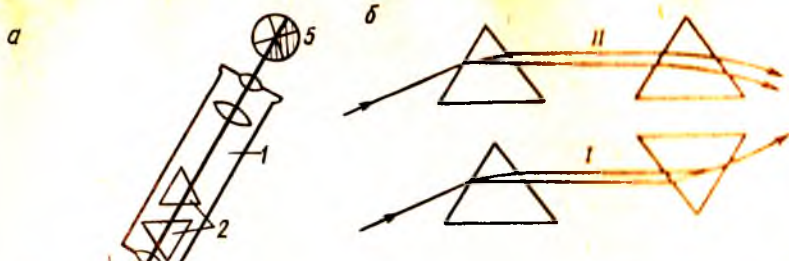


XXVII. 1- расм. Пикнометр.



XXVII. 2- расм. Нурнинг шиша (A) — суюклик (B) чегара сиртида синиши.





XXVII. 3- расм. Аббе рефрактометрининг (а) ва компенсаторнинг (б) схемллари.

1 — кўриш найи; 2 — компенсатор; 3 — суюклик; 4 — компенсатордан кобу; 5 — ёруглик сөөк.

Дисперсия йўқлигида (I) ва борлигида (II) шуну маларнинг ҳолати.

Суюкликнинг зичлигини турли ҳолдаги пикнометрлар ёрдамида аниқланади (XXVII.1- расм). Бунинг учун олдиндан тортилган курук пикнометр дистилланган сув билан тўлдирилади ва термостатга жойлаштирилади. Термостатда ушлаб тургандан кейин (5 мин) пикнометрдаги сув сатҳи белгисигача

келтирилади, бунда пикнометрни термостатдан чиқаришмайди. Агар сувнинг сатҳи белгисидан юқорирок бўлиб қолса, унинг ортикча микдорини фильтр қоғоз билан сўриб олинади. Шундан сўнг пикнометр термостатдан чиқарилади, фильтр қоғоз билан артилади ва 5—10 мин ўтгандан сўнг аналитик тарозда тортилади. Худди шу амалларни текшириляётган суюклик билан ҳам бажарилади.

Суюкликнинг зичлигини ( $\rho$  /  $\text{г/см}^3$ ) 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,  $g$ ;  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  — термостат ҳароратидаги сувнинг зичлиги (XXII илова),  $\text{г/см}^3$ .

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 шунча орасидаги чегаравий бурчакни ўлчаш орқали синдириш кўрсаткичи аниқланади.

Маълумки, ёруглик тезлиги муҳитнинг зичлигига боғлиқ.

Мухит қанчалик зич бўлса, унда ёруғликнинг тарқалиш тезлиги шунчалик кичик бўлади. Турли зичликдаги мухитларнинг чегара сиртига нур тушганда ёруғликнинг тезлиги ўзгаради. Иккита  $A$  ва  $B$  мухитларнинг чегара сиртига нур тушаётган бўлсин (XXVII.2-расм), бунда  $A$  мухит (масалан, шина)  $B$  мухитдан (суюклик) оптик жиҳатидан зичроқ. Унда:

$$\sin \alpha / \sin \beta = v_A / v_B = n_A / n_B.$$

Бу ерда  $\alpha$  — тушиш бурчаги;  $\beta$  — синиш бурчаги;  $v_A, v_B$  —  $A$  ва  $B$  мухитлардаги ёруғлик тезлиги;  $n_A, n_B$  —  $A$  ва  $B$  мухитларнинг ҳавога нисбатан синдириш кўрсаткичлари.

$v_A < v_B$  бўлгани учун,  $\alpha < \beta$ ,  $\alpha$  бурчак етарли даражада катталаштирилганида,  $\beta$  бурчак  $90^\circ$  га тенг бўлиб қолиши мумкин ва у ҳолда ёруғлик нури мухитларнинг чегара сирти бўйича сирпана бошлайди.  $\alpha$  бурчакни янада катталаштирилганда нур  $B$  мухитдан 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, суюкликнинг синдириш кўрсаткичи:

$$n_B = n_A \sin \beta / \sin \alpha_{\text{чег.}} = n_A \sin 90^\circ / \sin \alpha_{\text{чег.}} = n_A / \sin \alpha_{\text{чег.}}$$

Синдириш кўрсаткичларни аниқлаш учун кўпинча Аббе ёки Пульфрих рефрактометрлари ишлатилади. Аббе рефрактометрининг тузилиши XXVII.3, а-расмда схематик равишда кўрсатилган. Рефрактометрининг 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 очик жой бўлиб, унга 3-текшириляётган суюклик солинади.

Рефрактометрдаги нурларнинг йўлини  $N$  нур мисолида кузатиш мумкин.  $N$  нур  $O$  кўзгудан қайтиб, ABC призмадан, текшириляётган суюкликнинг юпка қаватидан — DEF призмадан ўтади ва кўриш найига боради. Призмалар орасидаги суюклик қавати юпка параллел, иккала призманинг синдириш кўрсаткичи эса бир хил бўлгани учун,  $N$  нурнинг ABC призманинг сиртига тушиш бурчаги ( $\alpha$ ) нурнинг DEF призмадан чиқиш бурчагига ( $\beta''$ ) тенгдир. Бошқача айтганда,  $N$  нур призмалардан ва текшириляётган моддадан ўтиб, ўзининг йўналишини ўзгартирмайди.

$\alpha$  тушиш бурчаги кичрайиши билан текшириляётган модданинг сиртига тушаётган  $\alpha'$  бурчаги ортади. Агар  $\alpha'$  бурчак чегаравий тушиш бурчагига тенг бўлиб қолса, унда нур кўриш найига бориб тушмайди.

$N$  нурнинг суюкликнинг юпка параллел қаватига тушиш бурчаги чегаравий қийматга жуда яқин дейлик. У ҳолда ABC призманинг қиррасига  $N$  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  $A$  нурда чапда бўлса, кўриш найи-га тушмайди, чунки призма қораланган металл  $I$  кубикга эла бўлиб, унинг сиртини чегаралайди. Шу сабабларга кўриш юкоридаги призма сиртиниинг чап қисми ёритилмайди ва кўриш найида биз 5 — ёруглик соясининг чегарасини кўрамыз. Призма кўриш найиға шибатан айланганда ёруглик соясининг чегараси сит жийди. Агар  $u$  кўриш найи окулярининг крест шаклидаги чизиклари билан бирлашса, призмалар билан боғланган кўрсаткич шиша — суюклик чегарасидаги чегаравий бурчакни ёки бевосита текшириляётган суюкликнинг синдириш кўрсаткичини кўрсатади.

Синдириш кўрсаткичини ўлчаш учун электр лампочкадан ёки кундузги ёругликдан фойдаланилади. Бу ҳолда ёруглик дисперсияси содир бўлади ва ёруглик соясининг чегарасида рангли спектрал йўгон чизиклар кузатилади, булар эса аниқ ўлчашга халакият беради. Бу ҳодисани йўқотиш учун найнинг пастки қисмида иккита призмадан иборат компенсатор ўрнагилади (XXVII.3, б-расм). Призмаларнинг бири (чапдагиси) силжисмайди, иккинчиси силжисмайдиган призмадан чиқаётган нур йўналишининг атрофида айлана олади. Айланаётганда дисперсия полдан (XXVII.3, б, I расм) ҳар бир призмаларнинг иккиламчи дисперсиясигача (XXVII.3, б, II расм) ўзгаради. Демак, призмаларнинг қандайдир ҳолатида кўриш найида ёруглик соясининг кескин чегараси пайдо бўлади, бунда Аббе рефрактометри шундай созланганки, текшириляётган суюкликнинг натрий сарик чизиғи учун синдириш кўрсаткичини беради.

Ўлчашларда шакарнинг сувли эритмаларининг концентрацияларини аниқлашга мўлжалланган рефрактометр (сахариметр) дан фойдаланиш мумкин. Бу рефрактометр ўлчаш призмаларининг силжисмаслиги билан, ёруглик соясининг чегараси эса, кўзгу ёрдамида синдириш кўрсаткичининг шкаласига ўтказилиб юборилиши ва унда ҳаракатланиши билан фарқланади. Ўлчашда кўрсаткич (крест ёки бут) билан ёруглик соясининг чегарасини бирлаштирилади ва синдириш кўрсаткичи ҳисоблаб олинади. Рефрактометр шкаласидаги синдириш кўрсаткичларининг ёнида шакарнинг масса фозлари кўрсатилган бўлади.

Пульфрих рефрактометрида текшириляётган суюклик рефрактометр призмасига ёпиштирилган кюветага жойлаштирилади. Аббе рефрактометрида суюкликнинг бир неча томчиси иккита призма оралиғига киритилади. Бунинг учун юкоридаги призмани кўтариб, бир неча марта иккала призманиннг сиртини текшириляётган суюкликка шимдирилган пахта ва ниҳоят қуруқ пахта ёрдамида эҳтиётлик билан артилади. Сўнгра юкоридаги призма туширилади ва призмалар орасидаги ёнлама тешик орқали пипетка ёрдамида текшириляётган суюкликдан бир неча томчи киритилади. Кейин призмани айлантириб ёруглик соясининг чегарасини окулярининг крест шаклидаги илларига келтирилади ва компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўгон чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги тўртинчи ҳопагача 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,

$$r_{1,2} = \omega r_1 + (1 - \omega) r_2 \quad (XXVII.10)$$

тенгламани ёзиш мумкин, бу ерда  $\omega$  — 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 кийматларини 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  $\Delta r_{1,2}$ ,  $\Delta r_1$ ,  $\Delta r_2$  — эритманинг ва тоза моддаларнинг солиштирма рефракцияларини ўлчашдаги абсолют хатолар.

$r_{1,2}$  ва  $r_2$  кийматлар бир-бирига яқин бўлганда, бу хатонинг кескин ортиши формуладан келиб чиқади: эритманинг концентрацияси камайиши билан ўлчашнинг хатоси жуда ортиб кетади.

### Топшириқлар

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 катталиқни ҳисобланган катталиқ билан солиштиринг.
4. Органик суюкликнинг тузилишини аниқланг.

### Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати .... °С

Сувнинг .... °С даги зичлиги .... г/см<sup>3</sup>

Зичликни аниқлаш:

курук пикнометрнинг массаси  $g_0$ , г .....

пикнометрнинг сув билан биргаликда оғирлиги  $g_1$ , г: 1 .....

2 .....

3 .....

Ўртачаси .....

пикнометрнинг эритма билан биргаликда оғирлиги  $g_2$ , г: 1 .....

2 .....

3 .....

Ўртачаси .....

Зичлик  $\rho$ , г/м<sup>3</sup> .....

Синдириш кўрсаткичи  $n$  ни аниқлаш: 1 .....

2 .....

3 .....

Ўртачаси .....

Солиштирма рефракция  $r$ , см<sup>3</sup>/г .....

Аралашма компонентларининг солиштирма рефракцияларини ҳисоблаш .....

Аралашманинг таркиби .....

Ҳатони баҳолаш .....

## XXVII. 4. МАШҚЛАР

1. 30 % бензол ва 70 % нитробензолдан иборат аралашманинг солиштирма рефракциясини ҳисобланг ( $t = 20^\circ\text{C}$ ;

$$\rho_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,8790 \text{ ва } \rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 1,2033 \text{ г/см}^3; n_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1,5011 \text{ ва } n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 1,5524).$$

Ж а в о б:  $0,287 \text{ см}^3/\text{г}$ .

2. Агар  $n = 1,3528$ ;  $\rho = 0,7135 \text{ г/см}^3$ ;  $t = 20^\circ\text{C}$  бўлса,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  Оэмпирик формулага эга бўлган модданинг мумкин бўлган тузилишини аниқланг.

3. Агар қуйидагилар маълум бўлса, хлороформнинг тетраҳлорметан билан аралашмасидаги процент миқдорини топинг:  $r_{12} = 0,175 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $\rho_{\text{CHCl}_3} = 1,489$  ва  $\rho_{\text{CCl}_4} = 1,5939 \text{ г/см}^3$ ;  $n_{\text{CHCl}_3} = 1,4456$  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 солиштирма 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  $\vec{l}$  масофанинг вектор кўпайтмасига  $\vec{\mu} = q\vec{l}$  тенг. Вектор манфий заряддан мусбатга томон йўналган. Агар молекула  $q$  атомлардан таркиб топган бўлса, унда ДМ вектор суммаси  $\mu_0 = \sum q_i \vec{l}_i$  га тенг бўлади. Молекуладаги зарядлар суммаси нолга тенг бўлгани учун, ДМ векторнинг суммасини ҳисоблаётгандаги координаталар бошини танлашдан боғлиқ эмас.

Физикада ДМ ни Дебай (1Д =  $10^{-18}$  СГСЭ·см бирлиги) бирликларида ифодалаш қабул қилинган. Кўпгина мавжуд маълумотномаларда шу бирликлардан фойдаланилади. СИ бирликларида ДМ Кл·м орқали ифодаланади; шунга мос равишда: 1Д = ( $10^{-18}$  СГСЭ бирлиги) · ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл) · ( $10^{-2}$  м/см) / ( $4,8 \cdot 10^{-10}$  СГСЭ бирлиги) =  $3,336 \cdot 10^{-30}$  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. Текшириляётган модданинг турли мумкин бўлган тузилишлари учун ҳисоблаб топилган диполь моментларини тажрибада топилган ДМ лари билан солиштириб, мураккаб молекулаларнинг тузилиши ҳақида хулоса қилиш мумкин. Масалан,  $\text{CO}_2$  молекуласининг чизикли эканлиги, шу модданинг ДМ нолга тенглиги билан тасдиқланади. Аксинча, сув ДМ нинг нолдан фарқлиниши ( $\mu_0 = 1,84$  Д),  $\text{H}_2\text{O}$  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 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ёки метил ( $\text{CH}_3$ ) 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  $\text{CH}_3\text{X}$ ) молекуласи диполининг мусбат кутби X группادا (электрон — донор ўрин олувчилар —  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{NH}_2$  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,  $\text{NO}_2$  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  $\mu_1$  ва  $\mu_2$  — ўрин олувчиларнинг группавий моментлари;  $\theta$  — ўрин олувчи группавий моментининг вектори ва ўрин олувчининг қўшни углерод атоми билан ҳосил қилган боғининг йўналиши орасидаги бурчак;  $\varphi$  —  $C-X_1$  ва  $C-X_2$  ўрин олувчилар боғларининг йўналишлари орасидаги бурчак.

Молекуланинг асосий қисмига нисбатан ўзининг боғи симметрик бўлган группалар учун  $\theta=0$ . Бензол ҳосилалари каторида  $\varphi$  бурчакнинг қиймати ўрин олувчиларнинг ўзаро жойлашиши билан белгиланади ( $60^\circ$ ,  $120^\circ$  ва  $180^\circ$  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 яқин).

Айрим ўрин олувчилар группавий моментларининг қийматлари ва уларга мос келувчи  $\theta$  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:

$$\mu_{\text{NH}_2} = 1,53 \text{ Д}; \quad \theta = 48,5^\circ;$$

$$\mu_{\text{OCH}_3} = 1,28 \text{ Д}; \quad \theta = 72^\circ$$

$$\varphi = 180^\circ;$$

$$\mu_0 = (1,53^2 + 1,28^2 + 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cos 48,5^\circ \cos 72^\circ \cos 180^\circ)^{1/2} = (2,34 + 1,64 - 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cdot 0,663 \cdot 0,309)^{1/2} = (3,98 - 0,80)^{1/2} = 1,78 \text{ Д} =$$

$$= 5,94 \cdot 10^{-21} \text{ Кл} \cdot \text{нм}.$$

Таърибада 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:

$$\mu_{\text{орто}} = \sqrt{3} \mu_x; \quad \mu_{\text{мета}} = \mu_x; \quad \mu_{\text{пара}} = 0.$$

Юқорида таъкидланганидек, ДМ ларни вектор схемаси бўйича ҳисоблашни таърибавий 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; микроўлқин соҳасидаги диэлектрик йўқотишлар, шунингдек, инфракизил спектроскопия усуллари.

## XXVIII. 2. ГАЗСИМОН МОДДАЛАРНИНГ ҲАРОРАТГА БОҒЛИК РАВИШДА ҚУТБЛАНИШИ БЎЙИЧА ДИПОЛЬ МОМЕНТИНИ АНИҚЛАШ (ДЕБАЙНИНГ БИРИНЧИ УСУЛИ)

Дебай тенгласини (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 гулиқ кутбланишининг қийматларини, абсциссалар ўқига  $1/T$  ни қўйиб, тўғри чизикни оламиз (XXVIII.1-расм), унинг бурчак коэффициентини  $B$  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 донмийларнинг 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 тенгласини 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 тахминини эритмаларга қўллаб бўлмайди. Аммо бу ҳолда диполь моментларини ўлчаганда қониқарли натижалар олиш мумкин. Бунинг учун эритилган модда қутбланишининг тажрибавий қийматларини чексиз суюлтирилган эритмага экстраполяция қилинади, чунки бунда текшириладиган модда молекулаларининг бир-бири билан ўзаро таъсири йўқотилади. Бундай аниқлашда эритувчилар сифатида қутбсиз суюқликлар — бензол, гексан,  $\text{CCl}_4$  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 қутбланиши оламир:

$$P_2 = \frac{P - P_1}{X_2} + P_1, \quad (\text{XXVIII.6})$$

Эритма ва эритувчининг диэлектрик синдирувчанлигини ва уларнинг зичликларини ўлчаб,  $P$  ва  $P_1$  лар ҳисобланади. Эритилган модданинг киритилиши билан эритувчининг қутбланиши ўзгармайди деб ҳисоблаб (бу ерда қандайдир ноаниқликка йўл қўйилади),  $X_2$  га тенг моляр қисмдаги кидирилади 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 momenti куйидагича аниқланади. (XXVIII.2) тенгламадаги биринчи қўшилувчи ( $A$  коэффициент) 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 куйидагича ёзиш мумкин:

$$P_{2\infty} = P_{эл} + \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_0^2}{3kT}. \quad (\text{XXVIII.7})$$

Электрон кутбланиши рефракция билан алмаштириб, доимий катталикларнинг қийматларини кўриб, ДМ ни ҳисоблаш учун мўлжалланган тенгламани оламиз (Д ларда):

$$\mu_0 = 0,0128 \cdot \sqrt{(P_{2\infty} - R_D)T} . \quad (\text{XXVIII.8})$$

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 катталikka 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 вaкtda диэлектрик синдирувчанлик 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 синдирувчанлик катталиги ва зичлигининг эритилган модданинг моляр қисмига чизикли боғлиқлиги ҳақидаги тахмин ётади:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + aX_2; \quad \rho = \rho_1 + bX_2. \quad (\text{XXVIII.9})$$

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:

$$P_{2\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{M_1}{\rho_1} \frac{3\alpha\varepsilon_1 - \beta(\varepsilon_1 - 1)(\varepsilon_1 + 2)}{(\varepsilon_1 + 2)^2} . \quad (\text{XXVIII.10})$$

бу ерда  $\alpha = a/\varepsilon_1$ ;  $\beta = b/\rho_1$ .

Гедестранд тенгламаси иккита эритма учун олинган  $\varepsilon$  ва  $\rho$  қийматлар асосида ДМ ни ҳисоблаш учун зарур бўлган  $P_{2\infty}$  кутбланишни аниқлаш имкон беради. Бунда ДМ ларни топиш аниқлиги ортади ва қатор эритмаларни тайёрлаш ҳамда текшириш каби кўп меҳнат талаб қилувчи ишлар қилинмайди.



#### XXVIII. 4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

### График равишда чексиз суюлтиришга экстраполяцияландан фойдаланиб, Дебайнинг иккинчи усули бўйича диполь моментини аниқлаш

Текширилатган модданинг бензолдаги ёки бошқа кутбсиз эритувчидаги (гексан,  $\text{CCl}_4$  ва бошқалар) эритмалари тайёрланади. Бунинг учун пипетка ёрдамида олдидан тортилган конкоклин қолбага эритувчининг керакли ҳажми қувилади, қолба тортилган эритган модданинг керакли миқдори қувилади ва яна тортилган.

Текширилатган модданинг катор эритмаларини  $X_2$  нинг концентрациялари 0,001—0,100 четараларида ётадиган муължал билан тайёрланади.

Эритилган модданинг тахминий миқдори

$$g_2 = g_1 M_1 X_2 / M_2 X_1 \quad (\text{XXVIII.11})$$

тенгламадан ҳисобланади, бу ерда  $g_1$ ,  $g_2$  — массалар;  $X_1$ ,  $X_2$  — моляр қисмлар;  $M_1$ ,  $M_2$  — эритувчи ва эритган модданинг моляр массалари.

Одатда  $g_1 = 20$ —30 г олинади. Моляр қисмларнинг аниқ кийматлари  $g_1$  ва  $g_2$  тортилган миқдорлар бўйича ҳисобланади.

Эритилган модда қисмларининг келтириб чиқарилган кийматлари унинг берилган кийматларидан 5% дан кўнга фарқ қилиши мумкин эмас.

Сўнгра тайёрланган эритмаларнинг диэлектрик синдирувчанлиги (361-бет) ва зичлиги (349-бет) аниқланади.

### Нитробензолнинг 20°C даги диполь моментини ҳисоблаш намунаси

| Бензолнинг моляр қисми, $X_1$ | Нитробензолнинг моляр қисми, $X_2$ | Эритмаларнинг зичлиги, $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | Диэлектрик синдирувчанлик, $\epsilon$ | 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             |

$$I. P_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} = \frac{2,27 - 1}{2,27 + 2} \cdot \frac{78,11}{0,8740} = 26,6 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$II. P' = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} = \frac{2,98 - 1}{2,98 + 2} \times$$

$$\times \frac{0,968 \cdot 78,11 + 0,032 \cdot 123,1}{0,8852} = 35,7 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P'' = \frac{3,86 - 1}{3,86 + 2} \cdot \frac{0,929 \cdot 78,11 + 0,071 \cdot 123,1}{0,9013} = 41,0 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

$$P''' = \frac{4,64 - 1}{4,64 + 2} \cdot \frac{0,897 \cdot 78,11 + 0,103 \cdot 123,1}{0,9141} = 19,6 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

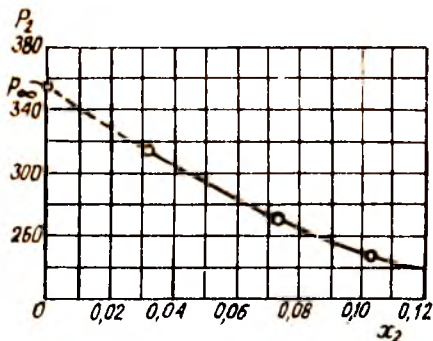
$$\text{III. } P_2' = \frac{P - P_1}{X_2} + P_1 = \frac{35,7 - 26,6}{0,032} + 26,6 = 311 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P_2'' = \frac{44,0 - 26,6}{0,071} + 26,6 = 272 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

$$P_2''' = \frac{49,6 - 26,6}{0,103} + 26,6 = 250 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

IV.  $P_2$  ни нитробензолнинг моляр қисмига 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°С да нитробензол кутбланишининг унинг бензол эритмасидаги моляр қисмига 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  $\sim 20$  г микдордаги текширилаётган модданинг тортилган микдорида бензолнинг ёки бошқа кутбсиз эритувчининг маълум микдорида эритиш орқали тайёрланади. Ҳисоблар (XXVIII. 11) тенглама бўйича бажарилади.

Шундан сўнг бошланғич ( $\rho$  ва  $\epsilon$ ) ва суюлтирилган ( $\rho'$  ва  $\epsilon'$ ) эритмаларнинг зичлиги ва диэлектрик сингдирувчанлиги ўлчанади.

Сўнгра Гедестранд тенгласидаги  $\alpha$  ва  $\beta$  коэффициентлар ҳисобланади:

$$\alpha = (\epsilon - \epsilon') / \epsilon_1 (X_2 - X_2'); \quad \beta (\rho - \rho') / \rho_1 (X_2 - X_2') \quad (\text{XXVIII. 12})$$

(XXVIII. 10) тенглама бўйича чегаравий кутбланиш топилади. (XXVIII. 8) тенглама бўйича аддитив семадан ҳисобланган ёки тажрибада топилган рефракциядан фойдаланиб, диполь моментининг катталиги ҳисобланади.

**Диполь моментини ҳисоблаш намунаси.** Олинги мисолда берилган нитробензолнинг  $\mu_0$  ни аниқлагандаги қийматлардан фойдаланиб, жуда суялтирилган эритмалар соҳаси билан четарланиб:

| $X_2$  | $\rho_{25^\circ}$ | $\epsilon_{25^\circ}$ | $X_2$  | $\rho_{25^\circ}$ | $\epsilon_{25^\circ}$ |
|--------|-------------------|-----------------------|--------|-------------------|-----------------------|
| 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 тенгласидан:

$$P_{2\infty} = \frac{2,27 - 1}{2,27 + 2} \cdot \frac{123,1}{0,874} + \frac{78,11}{0,874} \cdot \frac{3 \cdot 9,94 \cdot 2,27 - 0,4723 - (2,27 - 1) \cdot (2,27 + 2)}{(2,27 + 2)^2}$$

$$= 41,89 + \frac{78,11}{0,874} \cdot \frac{65,13}{18,233} = 41,89 + 319,24 = 361,13 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

Кейинги ҳисоблар аввалги бўлимдагига ўхшаш бўлади:

$$\mu_0 = 0,0128 \sqrt{(361,13 - 32,5)298} = 4,0D = 1,33 \cdot 10^{-20} \text{ Кл} \cdot \text{нм.}$$

Иккала усул ҳам бир-бирига мос келадиган натижаларга олиб келади.

### Диэлектрик сингдирувчанликни ўлчаш

Эритмаларнинг диэлектрик сингдирувчанлигини ўлчаш учун хаво ёки диэлектрик сингдирувчанлиги маълум бўлган бошқа модда билан ва текшириляётган модда билан тўлдирилган конденсаторнинг сизимини аниқлаш керак. Физика курсидан маълум бўлишича, юққа ёки цилиндрсимон конденсаторнинг сизими

$$C = \epsilon S / 4\pi d \quad (\text{XXVIII. 13})$$

муносабат билан ифодаланади, бу ерда  $S$  — конденсатор деворларининг юзаси;  $d$  — улар орасидаги масофа;  $\epsilon$  — конденсатор деворлари орасидаги фазани тўлдирган модданинг диэлектрик сингдирувчанлиги.

Шундай қилиб, конденсаторнинг сизими диэлектрик сингдирувчанликка пропорционалдир:

$$C_A / C_B = \epsilon_A / \epsilon_B \quad (\text{XXVIII. 14})$$

бу ерда  $A$  ва  $B$  индекслар иккита солиштириляётган моддаларни белгилаш учун қўлланган.

Агар солиштириляётган диэлектрикларнинг бири сифатида

хаво қўлланилса ( $\epsilon = 1$ ), унда (XXVIII. 14) муносабат

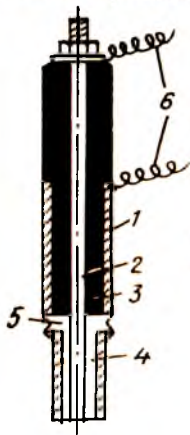
$$\epsilon = C/C_{\text{хаво}} \quad (\text{XXVIII. 15})$$

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 қиймати аниқ бўлган стандарт суюқлик билан ўлчаб, (XXVIII. 16) тенглама ёрдамида  $C_k$  катталикни топиш мумкин.



XXVIII. 3-расм. Суюқликнинг ичига туширилаётган ўлчов конденсатори:

1 — конденсаторнинг корпуси (ташқи электрод); 2 — ички электрод; 3 — диэлектрик; 4 — текширилаётган суюқлик билан тўлдирилаётган фазо; 5 — электродлар орасидаги суюқлик билан сиқиб чиқарилаётган ҳавонинг чиқishi учун муҳаллаланган тиркич; 6 — конденсаторни ўлчов асбобида ўлайдиган ўтказгич симаар.

Шундай қилиб, диэлектрик сингдирувчанликни топиш учун, конденсаторнинг сифимини хаво билан ( $C_{\text{хаво}}$ ), стандарт суюқлик билан ( $C_1$ ) (масалан,  $25^\circ\text{C}$  даги диэлектрик сингдирувчанлиги 2,27 бўлган бензол билан) ва, ниҳоят, текширилаётган 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  $C_1$  қийматлар 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 туширилаётган конденсатор (XXVIII. 3-расм) ёрдамида олиб бориш қулай. Конденсатор текширилаётган суюқликнинг ичига туширилганда, суюқлик электродлар орасидаги фазони тўлдириб, юқори қисмдаги тешикчалар орқали ҳавони сиқиб чиқаради. Конденсаторнинг бундай тузилганлиги электродлар орасидаги суюқлик ҳажмининг доимийлигини таъминлайди. Тўғри натижалар олишнинг зарур шarti конденсаторни текширилаётган суюқликка етарли даражадаги чуқурликда чуқтиришдир: суюқликнинг сатҳи хаво чиқиб кетадиган тешикларнинг сатҳидан камидан 3—5 мм га юқори бўлиши керак. Бу шарт бажарилганда, ўлчаш учун идишга солинган суюқликнинг сатҳи ўлчанаётган катталikka таъсир қилмайди. Ўлчов конденсатори бурилувчан столчали штативда маҳкамланиб, столча текширилаётган суюқлик солинган идишни жойлаштиришга хизмат қилади.

Конденсаторни тоза эритувчи солинган идишга тушириб, олдиндан ювиб юборилади. Сўнгра идишни пастга тушириб, электродлар орасидаги фазони тўлдирган эритувчининг окиб кетишига имкон берилади. Шундан кейин конденсаторни яна эритувчига туширилади. Бу амаллар 2—3 марта кайтарилади. Ювиб юборилгандан сўнг, конденсаторни филтър коғоз билан артилади ва электродлар орасидаги фазода бўлган суюклик тўлик йўқотилади.

Кейин конденсаторни етарли даражадаги чуқурликда текширилайётган суюкликнинг 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 килади.

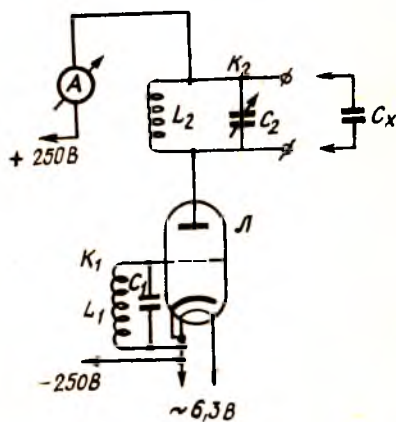
### Сифимни ўлчаш

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 ярайди.

Диэлектрик сингдирувчанликни ўлчаш учун мўлжалланган махсус асбоб — диэлькометр эталон ва ўлчаш контурларининг резонансига асосланган (резонанс усули) (XXVIII. 4-расм).

XXVIII. 4-расм. Тебранувчан контурларнинг резонанс 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 сошлаш 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 соzлагандан сўнг, анод контурига параллел равишда, сизимини ўлчаш керак бўлган ( $C_x$ ) конденсатор уланади. Резонанс шароити бузилади ва миллиамперметр ўзгарувчан ток йўқлигини кўрсатади. Ўзгарувчан конденсаторнинг соzлаш қўлчасини айлантириб, яна резонанс ҳолати тикланади. Унда, ўзгарувчан конденсаторнинг  $C_x$  уланмасдан аввалги ва ундан кейинги сизимини билган ҳолда, уларнинг фарқи бўйича текшириладиган конденсаторнинг сизими топилади. Одатда бу мақсадда ўзгарувчи конденсатор махсус соzланади ва конденсатор сизимининг соzлаш қўлчасининг бурилишига боғлиқлиги эгриси тузилади. Ушбу график бўйича ўлчанаётган сизим топилади. Бундай асбобда резонанснинг индикатори сифатида оптик соzлаш 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  $\Delta P_{2\infty}$ ,  $\Delta R_D$ ,  $\Delta T$  — эритилган модданинг кутбланишини, рефракцияни ва хароратни аниқлашдаги мутлақ хатодир.

Нисбатан катта диполь моментига 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 суялтирилган эритмаларга экстраполяция қилиш йўли билан аниқланади. Одатда  $\rho$ ,  $\epsilon$ ,  $X_2$  ларни аниқлашдаги хато  $0,5\%$  дан ошмайди, бу эса  $P_2$  катталлиқни  $2\%$  атрофидаги аниқлик билан топишга имкон беради. Аммо  $P_{2\infty}$  ни худди шундай аниқлик билан топиш учун жуда суялтирилган эритма билан ( $X_2 \approx 0,001$ ) ишлаш керак. Бу ҳолда  $P_2$  ни топишдаги хато иккита жуда суялтирилган эритмалар учун олинган ушбу катталлиқларнинг фарқидан катта бўлиши мумкин. Шундай қилиб, нисбий хато  $\Delta P_{2\infty}/P_{2\infty}$ , шунингдек  $\Delta \mu_0/\mu_0$  ҳам (агар  $\Delta T/2T \approx \approx 0,005$  деб қабул қилинса), тахминан  $3-10\%$  атрофида тебраниб туради.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати, °С . . . . .

| Ўтказилаётган ўлчамлар                           |   | Эритмалар |   |   |   |
|--|---|-----------|---|---|---|
|  |   | 1         | 2 | 3 | 4 |
| I.   | Эритмаларни тайёрлаш:                                     |           |   |   |   |
|  | буш 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. . . . .                                       |   |           |   |   |   |
| Уртачаси:  |   |           |   |   |   |
| . . . °С даги сув зичлиги, г/см <sup>3</sup>     |   |           |   |   |   |
| Пикнометрнинг эритма билан массаси $g_2$ , г:    |   |           |   |   |   |
| 1. . . . .                                       |   |           |   |   |   |
| 2. . . . .                                       |   |           |   |   |   |
| 3. . . . .                                       |   |           |   |   |   |
| Уртачаси: . . . . .                              |   |           |   |   |   |
| Зичлик $\rho$ , г/см <sup>3</sup> . . . . .      |   |           |   |   |   |
| III. Диэлектрик сингдирувчанликни аниқлаш:       |   |           |   |   |   |
| асбобнинг кўрсатиши: пФ:                         |   |           |   |   |   |
| ҳаво билан: 1. . . . .                           |   |           |   |   |   |
| 2. . . . .                                       |   |           |   |   |   |
| 3. . . . .                                       |   |           |   |   |   |
| Уртачаси:  |   |           |   |   |   |
| бензол билан: 1. . . . .                         |   |           |   |   |   |
| 2. . . . .                                       |   |           |   |   |   |
| 3. . . . .                                       |   |           |   |   |   |
| Уртачаси:  |   |           |   |   |   |
| эритма билан: 1. . . . .                         |   |           |   |   |   |
| 2. . . . .                                       |   |           |   |   |   |
| 3. . . . .                                       |   |           |   |   |   |
| Уртачаси: . . . . .                              |   |           |   |   |   |
| Диэлектрик сингдирувчанлик $\epsilon$ . . . . .  |   |           |   |   |   |
| IV. Қутбланишни ҳисоблаш, см <sup>3</sup> /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  $\beta$  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  $20^\circ\text{C}$  да  $P = 81,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $40^\circ\text{C}$  да эса  $P = 77,8 \text{ см}^3/\text{моль}$  бўлса, хлорбензолнинг буғ ҳолатидаги диполь моментини ҳисобланг:

Ж а в о б:  $1,67D$  ( $5,57 \cdot 10^{-21}$  Кл·нм)

2. Куйидаги 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, $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | Диэлектрик синдирувчанлик, $\epsilon$ |
|-------------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|
| 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:  $\mu_0 = 6,00D$  ( $2,00 \cdot 10^{-20}$  Кл·нм)

3.  $m$  — дихлорбензолнинг бензолдаги эритмаларини текшириш натижасида куйидагилар олинган ( $t = 25^\circ\text{C}$ ):

| $X_2$  | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\epsilon$ | $X_2$  | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\epsilon$ |
|--------|----------------------------|------------|--------|----------------------------|------------|
| 0,0000 | 0,8470                     | 2,27       | 0,0400 | 0,9004                     | 2,42       |
| 0,0100 | 0,8848                     | 2,32       |        |                            |            |

$m$  — дихлорбензолнинг диполь моментини ҳисобланг ва  $\mu_0$  нинг топилган қийматини вектор схемаси бўйича олинган қиймати билан солиштиринг.

Ж а в о б:  $\mu_0 = 1,51 D$  ( $5,04 \cdot 10^{-21}$  Кл·нм).

4. Группавий моментлардан фойдаланиб (XXIV даги хулосага қаранг), хлорнитробензол изомерларининг диполь моментларини вектор схемаси бўйича ҳисобланг.

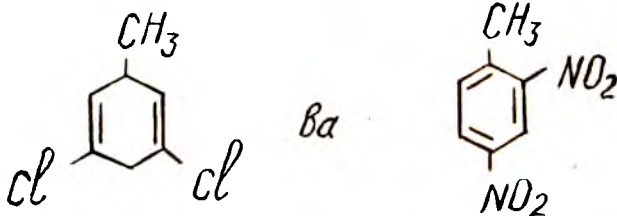
Ж а в о б: *орто* —  $4,94 D$  ( $1,65 \cdot 10^{-20}$  Кл·нм);

мета — 3,47 Д ( $1,16 \cdot 10^{-20}$  Кл.нм); пара — 2,43 Д  
( $8,11 \cdot 10^{-21}$  Кл.нм).

5. C—Cl ва C—C боғлар орасидаги бурчакни  $109,5^\circ$  деб қабул қилиб, вектор схемаси бўйича хлорсирка кислотасининг  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  диполь моментини ҳисобланг.

Ж а в о б: 2,55 Д ( $8,51 \cdot 10^{-21}$  Кл.нм).

6. Группавий моментлардан фойдаланиб (XXIV иловата қаранг), қуйидаги молекулаларнинг диполь моментларини ҳисобланг:



Ж а в о б: 1,95 ва 4,16Д ( $6,50 \cdot 10^{-21}$  ва  $1,39 \cdot 10^{-20}$  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 миқдорий тавсифларидан биридир. Икки атомли молекулаларда боғларнинг энергиялари диссоциланиш энергияларига (аниқроғи,  $\Delta U$  ёки  $\Delta H$  и с с и к л и к л а р г а) 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 юкори вольтли учкунда ғалаёнлаштириш натижасида эмиссион спектрлар пайдо бўлади. Кўзга кўринувчи соҳада бу спектрлар қора фондаги рангли чизиклардан иборат бўлади. Оқ нурни (қиздирилган каттик жисмдан чиқарилган) текшириладиётган моддадан ўтказиш орқали абсорбцион спектрлар олинади. Кўзга кўринувчи соҳада спектр қорамтир чизиклардан ёки ёруғ фондаги кенг чизиклардан иборат бўлади.

Спектрларнинг иккала кўринишлари орасидаги мослик Қирхгоф қонуни билан белгиланади: эмиссион спектрдаги ёруғ

чизиклар абсорбцион спектрдаги қорамтир чизиклар билан устмас-уст жойлашади. Атомларнинг электрон тузилишини ўрганиш учун одатда эмиссион спектрлардан, молекулаларнинг хоссаларини ўрганишда эса, абсорбцион спектрлардан фойдаланилади. Молекулаларни ўрганишда эмиссион усул ярамайди, чунки юқори ҳароратларда 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 пастрок, иккита билан эса — юқорирок поғонаси белгиланади.

Мусбат белги битта фотоннинг ( $\Delta\epsilon$ ) ёки 1 моль фотонларнинг ( $\Delta E$ ) нурланишига тегишли. Спектроскопияда (XXIX. 1) ифода қуйидагича ёзилади:

$$\Delta\epsilon = hc/\lambda; \Delta E = N_A hc/\lambda; \Delta E = N_A h c \bar{\nu},$$

бу ерда  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  — тўлқин сони, у узунлик бирлигида қанча тўлқин узунликлари жойлашишини кўрсатади.

1 моль фотонларнинг нурланиш энергияси:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot \bar{\nu} = 0,11967 \text{ вЖ/моль} = \\ &= 1,1967 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{\nu} \text{ кЖ/моль} \end{aligned} \quad (\text{XXIX. 2})$$

Қисқалик учун энергия  $\bar{\nu} \text{ м}^{-1}$  га тенг деб айтилади ва ёзилади (мавжуд спектрал жадвалларда ёруғликнинг тезлиги см/с ларда ва тўлқин сони см<sup>-1</sup> ларда ифодаланади).

Турли кўринишдаги нурланишларнинг таъсири фотонларнинг энергиясига (уларнинг тўлқин сонига) боғлиқ (XXIX, 1- жадвал).

**XXIX. 1- жадвал.** Турли соҳаларда ютилайтган электромагнит нурланишларнинг молекуладаги ўтишларни ғалаёнлаштириши

| Ютилиш соҳаси      | Ютилиш энергияси, м <sup>-1</sup>              | Ўтишлар  |
|--------------------|--|--|
| Микротўлқинли      | 3,33—1,66 · 10 <sup>3</sup>                    | Айланувчи  |
| Инфрақизил (ИҚ)    |  |  |
| узоқ               | 1,66 · 10 <sup>3</sup> —3,33 · 10 <sup>4</sup> | Тебранувчи-айланувчи   |
| яқин               | 3,33 · 10 <sup>4</sup> —1,25 · 10 <sup>6</sup> |  |
| Кўзга кўринувчи    | 1,25 · 10 <sup>6</sup> —2,5 · 10 <sup>6</sup>  | Тебранувчи-айланувчи ўтишлар билан биргаликда кузатиладиган оптик электронларнинг ўтишлари |
| Ультрабинафша (УБ) | 2,5 · 10 <sup>6</sup> —6,66 · 10 <sup>6</sup>  |  |
| УБ-бушлиқда        |  | Молекуланинг диссоциланиши билан кузатиладиган ички электронларнинг ўтиши                  |
| Рентген            | 6,66 · 10 <sup>6</sup> —2 · 10 <sup>8</sup>    |  |



Молекуланинг спектрлари XXIX 1-жадвалда айтиб ўтилган энергия кўринишларининг ютилишини тавсифлайди. Уларнинг сумма (йиғинди)си  $\Delta E = \Delta E_{\text{айл}} + \Delta E_{\text{ион}} + \Delta E_{\text{эл}}$  ифода билан кўрсатилади. Тенгламанинг ўнг тарафидати ҳар бир аъто алоҳида ҳисоблаб топилши мумкин.

Электромангнит нурланиш квантларининг ютилиши танлаб олиш қондасига биноан содир бўлади (бу ҳақда кейинроқ сўз юритилади). Бу энергияларга тегишли спектрал чизиклар (кеш 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 атомини  $He^+$  ва  $z=3$  да икки марта ионланган литий атомини  $Li^{2+}$  кўрсатади.

Водород атомлари спектрининг тўлқин сонлари Бор қонуни бўйича  $\nu R_H [1/(n')^2 - 1/(n'')^2]$  тенгламага бўйсунади, 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.

Нурланишининг тўлқин сонларини иккита термларнинг фарқи кўринишида ёзиш мумкин:

$$\bar{\nu} = R_H / (n')^2 - R_H / (n'')^2 = T_{n'} - T_{n''} \quad (\text{XXIX. 3})$$

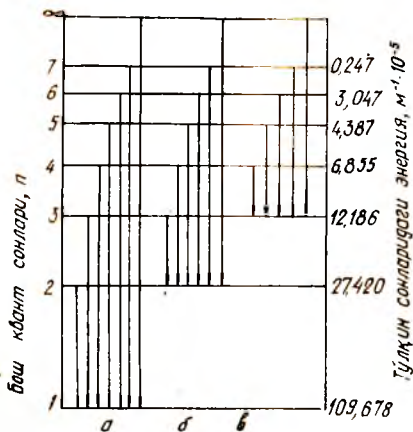
Унда:

$$\Delta E_{n''} = N_A h c (T_{n'} - T_{n''})$$

Ғалаёнланмаган (нормал, асосий) ҳолатда  $n' = 1$ . Ҳар қандай ҳолатдан асосий ҳолатга ўтишда нурланиш билан борувчи  $\Delta E_{2-1}, \Delta E_{3-1}, \dots, \Delta E_{\infty-1}$  ўтишларнинг мажмуаси ҳосил бўлади.  $\Delta E_{3-2}, \Delta E_{4-2}$  ва бошқа ўтишлар бўлиши мумкин. Ҳар бир мажмуа спектрал чизикларнинг каторини акс эттиради (XXIX. 1-расм).

Атомдаги электроннинг энергияси мусбат кинетик ва манфий потенциал энергияларнинг йиғиндисидан иборат. Потенциал энергия абсолют миқдор бўйича кинетик энергиядан катта ва шунинг учун электроннинг атомдаги энергияси манфийдир. (XXIX. 3) тенглама  $n''$  ортиши билан  $\bar{\nu}$  нинг кўпайишини ва нурланиш энергияси  $\Delta E$  нинг янада мусбатроқ бўлишини кўрсатади.  $n'' \rightarrow \infty$  интилганда тўлқин сони чегаравий қийматни  $\bar{\nu}_\infty$  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 хар 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:

а — Лайман серияси; б — Бальмер серияси; в — Пашен серияси. Водород атомининг повланиш потенциалы  $I = 13,6 \text{ В} = 1,312 \text{ кЖ/моль} = 109,678 \text{ эВ}$ .



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  $v_{\infty} = R_{\text{H}}$ . Унда (XXIX. 2) тенгламани ҳисобга олган  $I_{\text{H}} = 1,1966 \cdot 10^{-1} \cdot 1,09678 \cdot 10^7 = 1312 \text{ кЖ/моль}$ .

Бор назарияси кўп электронли атомларнинг ва молекуларларнинг 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 тўларок 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 погонанинг 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 факатгина электронлар билан тўлмаган поғоналарнинг майдонларини ҳисобга олиш талаб қилинади.

Атомнинг электрон ҳолатини, (XXIX. 3) тенгламадаги факат

бош квант сонига боғлиқ бўлган термдан фарқли равишда, тўртта  $n, l, m_l$  ва  $s$  квант сонларига боғлиқ бўлган терм билан ифодиланади.

Терм  $M_L$  кўринишга эга.  $M$  индекси погонанинг мультиплетлигини кўрсатади.  $M = 2S + 1$ , бу ерда  $S = \sum s_i$ .  $J$  индекси атомнинг натижавий магнит майдонини тавсифлайди. Уни кўришча *ички квант сони* деб аталади.  $L$  ҳолат ҳамма компенсацияланмаган (жуфтланмаган) электронлар орбитал моментларини атомнинг магнит ўқига проекцияларининг  $m_l$  суммаси билан аниқланади.  $L = \sum m_l$ . Бу сумманинг кийматига боғлиқ равишда латинча бош харфлар билан белгиланади:

|            |   |   |   |   |
|------------|---|---|---|---|
| $\sum m_l$ | 0 | 1 | 2 | 3 |
| $L$        | S | P | D | F |

Энгил элементларда  $J$  индексини Рассел-Саундерс (P.S.) коидасидан топилади: ярми ва ундан камроқ қисми электронлар билан тўлдирилган кобикларда  $J = |L - S|$ , ярмидан кўпроғи тўлдирилганларда эса  $J = |L + S|$ . Оғир элементларда аввал ҳар бир электроннинг спин-орбитал моменти  $J_i$  топилади.  $J_i$  моментлар ўзаро кучсиз таъсирлашади ва умумий  $J$  моментини яратади. Биз умумлашган  $J$  ҳақида тахминий тасаввурга эга бўлиш учун оғир элементларга ҳам P.-C. 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 барқарордир.

Спектрал сериялар танлаш коидасига бўйсунади:  $\Delta n = 0, 1, 2, \dots$ ; 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. Нихоят,  $\Delta S = 0$  спиннинг сақланиш қонунини кўрсатади: молекула ва атомларнинг асосий ҳолатдан галаёбланган ҳолатга ўтиши фақатгина  $S$  сақланиб қолгандагина руҳат этилгандир. бошқача айтганда, хусусий магнит моментларининг тескари айлашиши мумкин эмас.

Бу ҳолат энгил атомларга тегишлидир (Менделеев даврий системасининг I ва II даврлари).

| Атом | Электрон тuzилиши                         | Орбиталларнинг тўлдирилиши  | НОС<br>спиннинг<br>ноғайитиши | S     | M | L | J     | Терм       |
|------|---|---|-------------------------------|-------|---|---|-------|------------|
| N    | $1s^2 2s^2 2p^3$                          | $2p$<br> | 3                             | $3/2$ | 4 | 0 | $3/2$ | $4S_{3/2}$ |
| Be   | $1s^2 2s^2$                               | $2s$<br> | 0                             | 0     | 1 | 0 | 0     | $1S_0$     |
| Mn   | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$<br>$3p^6 3d^5 4s^2$ | $3d$<br> | 5                             | $5/2$ | 6 | 0 | $5/2$ | $6S_{5/2}$ |

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 тўлмagan 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:  $\sigma_g^2(\pi_u, \pi_g)^4(\pi_u^*, \pi_g^*)^4$ .

|           | Атом орбиталлари | Молекуляр орбиталлар | Белгиси       | Симметрия |
|-----------|------------------|----------------------|---------------|-----------|
| $p_x$     |                  |                      | $\sigma$      | $g$       |
|           |                  |                      | $\sigma^*$    | $u$       |
| $p_{y,z}$ |                  |                      | $\pi_{y,z}$   | $u$       |
|           |                  |                      | $\pi_{y,z}^*$ | $g$       |

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  ${}^M\Lambda_{\Omega}^{+ \text{ или } -}$  кўринишига эга бўлади. Бу ерда

$\Lambda$  ҳамма электронларнинг орбитал моментларининг танлашан ўқга проекцияларининг суммасини билдиради,  $M$  ва  $\Omega$  лар атомдаги  $M$  ва  $j$  дарга жавоб беради.  $\sum m_l$  нинг қийматига боғлиқ равишда  $\Lambda$  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 юкори индекс мусбат бўлади. Кўпинча пастки  $\Omega$  индекс тушириб қолдирилади, (+) ёки (-) индексларини эса,  $\Sigma$  ҳолат учунгина ёзилади.

Галоген молекуласи учун асосий ҳолатда  $S = 0$ ,  $\Lambda = 0$ ,  $M = 1$  ва терм  ${}^1\Sigma^+$  кўринишига эга бўлади.

Боғларнинг сони, ҳар доимгидек, боғловчи ва бўшаштирувчи электронлар сонлари айирмасининг ярмига, ушбу ҳолда — бирга тенг.

Ғалаёнлаган 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  ${}^3\Pi_{\alpha, \beta}$  кўринишига эга бўлади (бўшаштирувчи орбиталларда спинлар параллел ва танлаш коидаси 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 огирлик марказлари орасидаги масофа].

(XXIX.4) тенгламага

$$E_{\text{айл.}}/hc = h/8\pi^2 IC \cdot j(j+1)$$

ёки

$$E/hc = B j(j+1) \quad (\text{XXIX.5})$$

кўринишини берамиз.

$B$  катталики айланма умумий доимий си дейилади.

Квант сонлари  $(j-1)$  ва  $j$  бўлган погоналар 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 ютилаётганда тўлқин сони молекула ўтаётган айланма поғонанинг квант сонига пропорционалдир. Спектрнинг узок инфрақизил ва микротўлқин соҳаларида бир-бирдан баробар масофаларда жойлашган чизикларнинг гуруҳи пайдо бўлади.  $\Delta j = \pm 1$  ўтишлар рухсат этилган. Ютишнинг тоза айланма спектрларига фақат кутбли молекулаларгина эга бўлиб, гомоядроли икки атомли молекулалар бундай спектрларни бермайди.

### Тебранма спектрлар

Молекуладаги атомларнинг бири силжимас, бошқаси эса тебранишлар содир бўлаётганда 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, молекулани) *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;  $\mu$  — аввалгидек, молекуланинг келтирилган массаси.  $x$  коэффиценти 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.

Ютишнинг тебраниш спектрларини фақат тебраниш давомида диполь моменти ўзгармайдиган молекулаларгина беради; гомоядроли молекулалар бундай молекулаларга тегишли эмас. Гармоник тебранишларда танлаш қондаси  $\Delta v = \pm 1$  кўринишга эга бўлади (+ белгиси энергиянинг ютилишига тегишли).

(XXIX.7) тенгламага биноан

$$\Delta E_{ij \text{ тебр}} = [1 - 2x(v+1)]h\nu_0 = h\nu_{0, v+1} \quad (\text{XXIX.8})$$

бу ерда  $i, j$  ютилатган нурланиш частотасини белгилловчи кўшни поғоналарнинг номерлари.

(XXIX.8) тенгламанинг кўрсатишича, ангармоник тебранишлар кўшни поғоналарининг энергиялари орасидаги фарк  $\epsilon$  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  $\Delta v = 1, 2, 3, \dots$  кўринишга эга бўлади.

### Тебранма-айланма спектрлар

Икки атомли молекула  $v'' = 0$  бўлган асосий ҳолатда қандайдир айланиш поғонаси бўлиши мумкин, масалан,  $j'' = 3$  (XXIX.4-расм).  $v'' = 1$  тебраниш ҳолатига ўтгандан сўнра, молекула аввалги айланиш поғонасида қолиши мумкин эмас, танлаш коидасига биноан эса  $\Delta j = \pm 1$ . Шунинг учун  $v'' = 1$  ҳолатида молекула спектрининг P-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. Каттик 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.

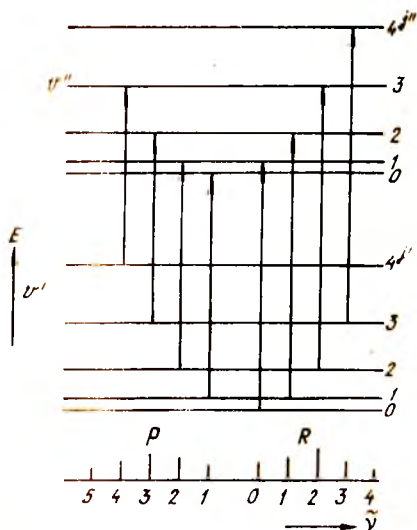
XXIX. 4-расм. Тебранма-айланма спектрнинг ҳосил бўлиш схемаси:

$v''$  ва  $v'$  — галаёнланган ва асосий тебраниш ҳолатларининг квант сонлари;  
 $j''$  ва  $j'$  — айланиш ҳолатларининг квант сонлари.

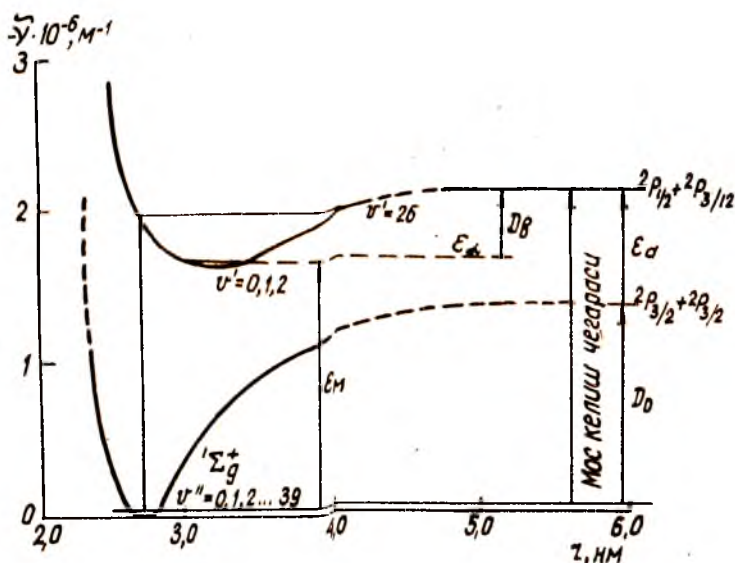
Расмнинг пастки қисмидаги чизикларнинг баландлиги ютишнинг нисбий интенсивлигини кўрсатади.

### 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 рўйга чиқади. Ютилган энергия канчалик катта бўлса, кенг чизиклар шунчалик яқинлашади. Электронларнинг ғалаёйланиши тебранма ҳолатларнинг ғалаёйланишига ва кейинчалик молекуланing ғалаёйланмаган ва ғалаёйланган атомларга диссоциланишга олиб келади. Агар молекулага берилган энергия ушбу жараёнга зарур бўлган энергиядан кўп бўлса, унда энергиянинг ортикча 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. Ғалаёйланмаган молекуладан атомларнинг ичида ғалаёйланган ҳолатда бўлган атомга ўтиш энергиясини бу чегаранинг тўлқин сони  $\bar{\nu}_{\text{сег}}$  (шунингдек,  $\bar{\nu}_{\text{макс}}$ ) белгилайди. Ушбу энергиядан атомнинг электрон ғалаёйланиш энергиясини  $\Delta\epsilon_{\text{ат}}$  айриб, молекуланing диссоциланиш энергиясини  $D_0$  оламиз (XXIX.5- расм).



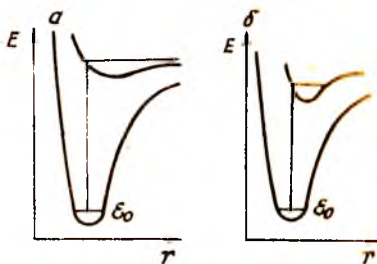
XXIX. 5-расм.  $I_2$  молекуласининг асосий (пастдаги) ва электрон ғалаёйланган (юқоридаги) ҳолатлардаги потенциал энергияларининг эгрлари:

$D_0$  — молекуланing ғалаёйланмаган атомларга диссоциланиш энергияси;  $D_B$  — ғалаёйланган молекуланing диссоциланиш энергияси;  $\epsilon_a$  — атомнинг электрон ғалаёйланиш энергияси;  $\epsilon_m$  — молекуланing электрон ғалаёйланиш энергияси. Расмда молекуланing ва атомларнинг термлари кўрсатилган. Ғалаёйланган атомнинг терми  $2P_{1/2}$

Франк-Кондоннинг (Ф.-К) принципига кўра, ядронинг ҳамма ғалаёйланмаган электронлар билан биргаликдаги ва

ғалаёнланган электроннинг массалари орасида катта фарк борлиги туфайли, электроннинг сакраб ўтиши шунчалик тез содир бўладики, ядроларнинг юқори ва куйи поғонасида жойланиши сакланиб қолади (вертикал сакраб ўтиш содир бўлиши, деб гапирилади). Сакраб ўтиш содир бўлиши билан ядролар ўзгарган майдон кучи таъсирида бўлиб қолади, тебранишлар энергияси ўзгаради. Бунда ядроларнинг ҳолати янги тебранишлар амплитудасини белгилайди. Юқори ва куйи поғоналар потенциал эгрилирининг жойланишига 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).

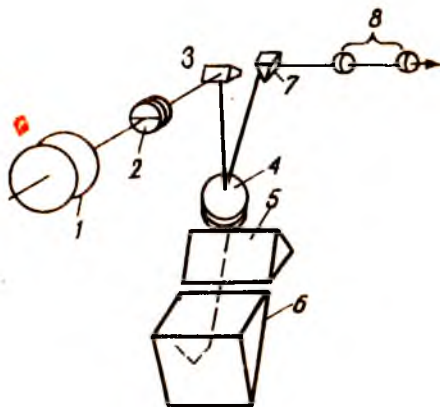


Тебранишларнинг куйи энергияларида квант конунлари ба- жариледи, улардан тебранаётган заррачани ўртада — бурилиш нукталари орасида топиш эҳтимоллиги катта эканлиги келиб чиқади. Шунинг учун электроннинг (ва молекуланинг) айнан ўрта нуктадан ғалаёнланган ҳолатга ўтишлари эҳтимоллиги каттарокдир.

Аммо юқори энергияларда квант конунлари классик конунларга яқинлашади. Шу конунларга биноан тебранаётган заррачани бурилиш нукталарида топишнинг эҳтимоллиги юқоридир. Бундай ярим классик яқинлашишда Ф.— К. принципдан, асосий поғонадаги бурилишлар орасидаги ўрта нуктадан ғалаёнланган поғона энергиясининг бурилиш нуктасига сакраш содир бўлишининг эҳтимоллиги юқори эканлиги келиб чиқади.

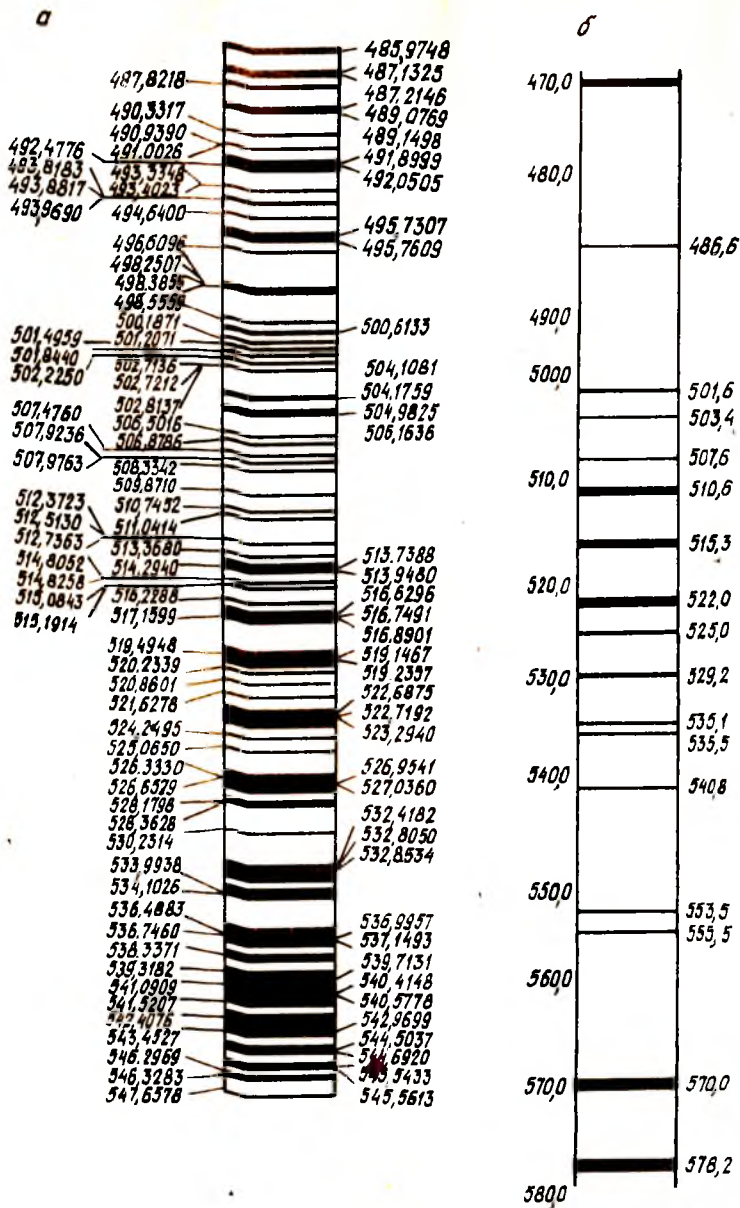
XXIX. 7- расм. Стилоскоп асбобининг оптик схемаси:

1 — конденсор; 2 — таркили; 3, 7 — каттагруппа призмалар; 4 — объектив; 5, 6 — дисперсияли призмалар; 8 — окуляр.



Агар ғалаёнланган ҳолатдаги диссоциланиш энергия поғонасидан юқорида ётган поғонага ўтиш содир бўлса (XXIX.6, a- расм), спектрда континуумнинг чегараси пайдо бўлади. Бу хусусият водород галогенид молекулаларига хосдир.

Диссоциланиш энергиясидан унча катта бўлмаган поғо-



XXIX. 8- расм. Темирнини (485,9—547,6 нм сохада) (а) ва миснинг (470,0—580 нм сохада) (б) ёй спектри.



нага ўтишда энергиянинг ортиқча миқдори атомнинг кинетик энергиясини оширишга сарфланади, шунингдек, кенг чизиклар ҳам фарқланади ( $Cl_2$ ). Вертикал ўтишларнинг бир қисми асосий поғонадаги тебранишларнинг бурилиш нукталарида ҳам содир бўлишининг эҳтимоллиги мавжуддир. Масалан, газсимон йодда молекулаларнинг сезиларли қисми хона ҳароратида ҳам галаёнланган ҳолатда бўлади ва ҳарорат ортиши билан кескин кўпаяди (340 К да  $\approx 0,36$ , 1000 К да  $\approx 0,796$ ). Диссоциланиш поғонасидан бир оз куйида ётган поғонага ўтишда континуумнинг чегараси ва кенг чизиклар яққил (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  $\nu_{\text{рег}}$  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 ташқил топган. Ейнинг ток манбаи сифатида асбобга маҳкамланган ўзгарувчан ток генератори хизмат қилади.

Темир спектрининг (XXIX.8, а-расм) анализи спектрнинг турли соҳалари фақат ранги билангина фарқланмасдан, спектр чизикларининг турли равшанликка эга эканлигини кўрсатади. Масалан, хаворанг 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 кўкимгир-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 узунликларига 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. Келтирилган сонлар бўйича (XXIX.1 жадвал) спектрал соҳаларининг тўлқин узунликларини топинг.

2. Водород атомининг Лайман серияси спектрининг қайси соҳасида жойлашганини кўрсатинг.

3. Богнинг энергияси қийматларидан фойдаланиб, бир неча органик молекулаларнинг ёниш иссиқликларини ҳисобланг.

4. Оғир атомларнинг ионланиши натижасида плазма ҳосил бўладими?

5. Атомнинг квант поғоналарининг тўлқин жадвалини ёзинг. Электроннинг хусусий ва орбитал моментлари тушунчаларининг таърифини беринг.

6. Вг, I, H, Be, F ва Mn атомларининг асосий ва галаёнланган ҳолатларининг термларини ёзинг.

7. Атомнинг асосий ва галаёнланган ҳолатларидаги ички квант сони  $l$  ни ҳисоблашга мисоллар келтиринг.

8. Натрийнинг континуум чегарасидаги  $\chi = 241,2$  нм ионланиш потенциалини ҳисобланг.

Ж а в о б: 496 кЖ/моль.

9. Ионланиш потенциал  $I = 418,8$  кЖ/моль бўйича калий континуумининг чегарасини аниқланг.

Ж а в о б: 285 нм.

10. Хлор континуумининг чегараси  $\lambda = 478,5$  нм да жойлашган. Диссоциланишдан сунг атомлардан бири галаёнланган. Галаёнланиш энергияси  $E_1 = 11,7$  кЖ/моль. Галаёнланмаган атомлар учун диссоциланиш энергиясини ҳисобланг.

Жадвалий рақамлар билан солиштиринг.

Ж а в о б: 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.I. РЕНТГЕН СПЕКТРЛАРИ

Тез учувчи электронларнинг хоҳлаган элементнинг атомлари билан тўқнашиши натижасида рентген нурлари пайдо бўлади ва улар частотаси УВ — 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 галаёнланади. Электронларнинг хоҳлаган элементнинг атомлари томонидан тормозланиши натижасида энергиянинг йўқотилиши узлуксиз спектрни келтириб чиқаради. Бу спектр қисқа тўлқинли чегара ёпида 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 спектрни* чиқаради.  $K$  — каватда бўшаган жойга юкорида ётган  $L, M, N, \dots$  каватларнинг биридан электрон ўтади. Бундай ўтишларнинг ҳар бирида рентген нурланишли фотон чиқарилади. Бу нурланишнинг спектри электронларнинг  $L, M, N, \dots$  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 юкори бўлади, улар  $L$  — каватнинг иккита каватчаларидан ( $K_{\alpha_1}$  ва  $K_{\alpha_2}$ ) ва  $M$ -кават каватчаларининг биридан ( $K_{\beta}$ )  $K$ -каватга ўтишларга мос келади. Бу чизикларнинг тўлқин узунликларининг нисбатлари турли элементларда тахминан бир хил:

$$\lambda_{K_{\alpha_1}} / \lambda_{K_{\beta}} \approx 1,1 \text{ ва } \lambda_{K_{\alpha_2}} / \lambda_{K_{\alpha_1}} \approx 1,002.$$

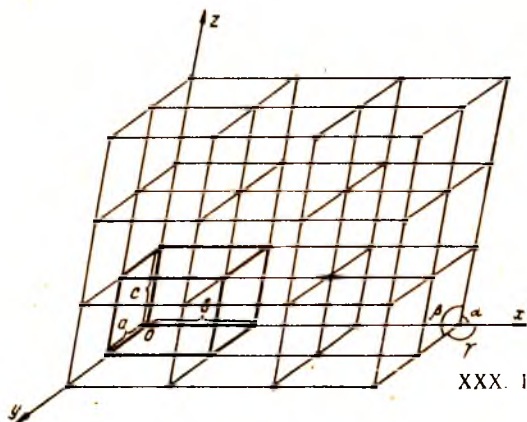
Бу чизикларнинг жадалликларининг нисбатлари ҳам тахминан бир хил:

$$I_{K_{\alpha_1}} / I_{K_{\beta}} \approx 5 \text{ va } I_{K_{\alpha_1}} / I_{K_{\alpha_2}} \approx 2.$$

XXV иловада рентген нурларининг анодлари сифатида қўлланиладиган моддаларнинг характеристик спектрининг  $K$ -серияси учун тўлқин узунликларининг жадвали келтирилган.

### XXX.2. МОДДАНИНГ КРИСТАЛЛ ТУЗИЛИШИ ВА КРИСТАЛЛ ПАНЖАРАЛАРНИНГ ТУРЛАРИ

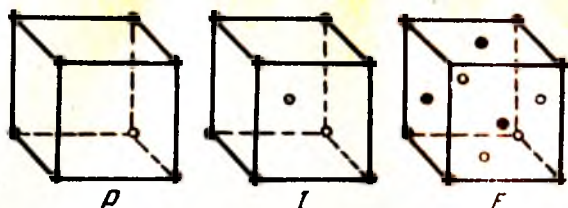
Заррачаларнинг (ионлар, атомлар ёки молекулаларнинг) ички жойлашиш қонунияти бўлган ва бундай жойлашиш даврийлик бирликларидан каттароқ ораликларда уч ўлчамли фазада даврий равишда қайтариладиган моддага *кристалл модда* дейилади. Ҳар бир кристалл моддада мутлақо айний параллелепипедларни (элементар ячейкаларни) ажратиш мумкин. Бундай элементар ячейкаларнинг мажмуаси уч ўлчамли фазовий панжарани ташкил қилади (XXX.1-расм). Элементар ячейкани геометрик равишда учта вектор:  $a, b, c$  ёки олти скаляр катталиклар:  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  орқали 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 ҳар бирига заррачанинг  $1/8$  қисми тўғри келади. Ячейкада саккизта чўққи бўлгани учун, ҳар бир ячейкага ҳаммаси бўлиб битта заррача тўғри келади  $[8 \cdot (1/8) = 1]$ .



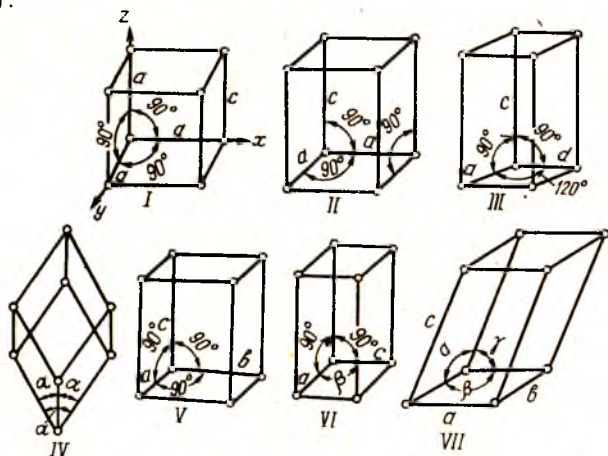
XXX. 2-расм. Элементар ячейкаларнинг турлари (куб сингонияси).

Агар заррачалар элементар ячейканинг фақат чўккиларидагина 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 чўккиларида 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 олтига 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 фарқ билан шартлангандир.

Кристалларнинг турли сингонияга тегишли элементар ячейкаларининг тавсифлари (XXX.3-расм) қуйида келтирилган (а ва в қирралар  $x$  ва  $y$  ўқлари бўйлаб, с қирра эса —  $z$  ўқи бўйлаб йўналган).



XXX. 3-расм. Турли сингониялар элементар ячейкаларининг кўринишлари:

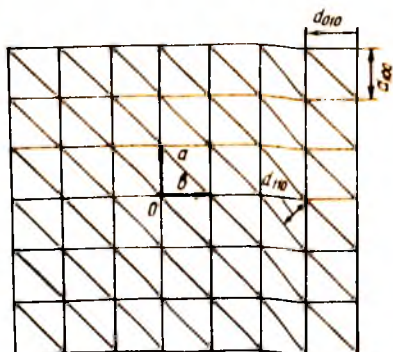
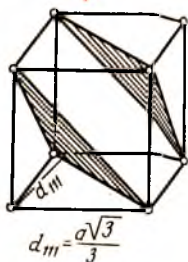
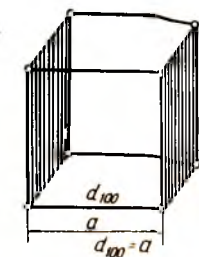
I — кубсимон; II — тетрагонал; III — гексагонал; IV — ромбоэдрик; V — ромбик; VI — моноклиник; VII — триклиник.



| Кристалл туркум<br>(сингония) | Элементар ячейканинг таъсифи |   |
|-------------------------------|------------------------------|---|
| 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 таъсифлаш мақсадида атом текисликлари, текисликларо масофалар ( $d_i$ ) ва кристаллографик индекслар ( $h_i \ k_i \ l_i$ ) ҳақидаги тушунчалар киритилган.

Ҳар қандай кристаллда атомлар бўйлаб тўғри чизиклар ва текисликлар ўтказилиши мумкин. Бир бирига параллел текисликлар оилаларни ташкил қилади. Уч ўлчамли даврийлик туфайли бундай оилаларни чекланмаган микдорда олиш мумкин. Ҳар қайси оила иккита кўшни текисликлар орасидаги маълум масофа  $d_i$  ва ушбу текисликлар оиласининг танланган координаталар системасига nisbatan ориентацияси билан таъсифланади. Ҳар қайси сингония учун ўзининг координаталар системаси танланади.



XXX. 4-расм. Айрим атом текисликларининг текисликларо 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 урта 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 нурланишининг тўлқин узунлиги кристаллардаги атомлараро масофаларга яқин. Шу сабабли кристаллар рентген нурлари учун уч ўлчамли дифракцион панжара бўлади. Ҳақиқатдан ҳам рентген нурларини кристаллдан ўтказаятганда 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 «ок 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 мукамал 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 қаттиқ эритмаларни аниқлашда;

намунадаги устун ориентацияларни (текстурасини) ўрганишда;

намунадаги 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.

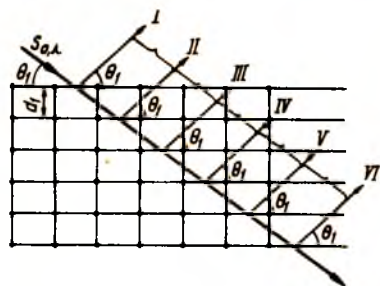
Тўлқин узунлиги  $\lambda$  бўлган монохроматик рентген нурларининг тор дастаси кўп сонли кристаллчаларга тушайпти дейлик. Уларнинг ҳар бири маълум текисликлараро масофага эга бўлган параллел текисликлар оилаларининг тўплами орқали характерланиши мумкин (XXX.5- расм). Рентген нурларининг кристалл модда билан ўзаро таъсирлашишида дифракцион манзара пайдо бўлади, унинг жадаллигининг максимумларини Брэгг тенгламаси қониктиради:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (\text{XXX.2})$$

бу ерда  $n$  — дифракция тартиби (бутун сон: 1, 2, 3, ...);  $\lambda$  — рентген нурларининг тўлқин узунлиги;  $d$  — текисликлараро масофа;  $\theta$  —

нурларнинг сирпаниш бурчаги (сирпаниш бурчаги қайтиш бурчагига  $90^\circ$  гача кўшимчадир, XXX.6- расмга қаранг).

Алоҳида кристаллда текисликлараро  $d_1$  масофага эга бўлган параллел атом текисликларининг маълум тўпламини танлаб оламиз. Бу тўпламга тўлқин узунлиги  $\lambda_1$  бўлган монокроматик рентген нурларининг  $s_0$  дастаси тушаётган бўлсин (XXX.6- расм). Биринчи тартибли дифракция фақат қайтган нурларнинг кўшни жуфтлари орасидаги йўлнинг фарқи ( $2d_1 \sin\theta_1$ ) тўлқин узунлигига ( $\lambda_1$ ) тенг бўлгандагина содир бўлади, бу эса маълум  $\theta_1$  сирпаниш



XXX. 6- расм. Рентген нурлари дифракцияси схемаси.

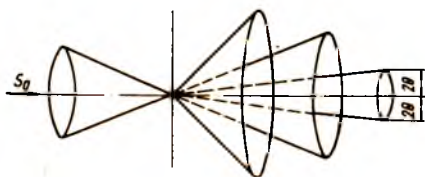
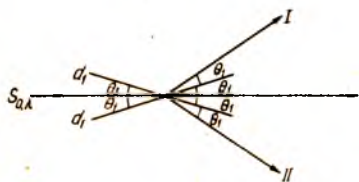
бурчагига моҳ келади.

Иккинчи тартибли дифракция худди шу нурларнинг йўлидаги фарқ  $2\lambda_1$  га тенг бўлганда содир бўлиши ўз-ўзидан кўриниб турибди, бу эса бошқа  $\theta_2$  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  $1 \text{ мм}^3$  да тахминан  $10^9$  бўлса, унда кристаллчаларнинг рентген нурларининг бирламчи дастасига нисбатан хоҳлаган ориентацияси амалга ошади.

Текисликлараро масофа  $d_1$  бўлган атом текисликларининг дастаси бирламчи рентген нурларининг дастасига ( $s_0$ ) нисбатан  $\theta_1$  сирпаниш бурчагида жойлашган битта кристаллчани танлаб оламиз (XXX.7- расм). Унда худди шундай  $\theta_1$  бурчак остида (атом текисликларининг мажмуасига) дифракцион нур (I) пайдо бўлади.

Текисликлараро масофа  $d_1$  бўлган атом текисликларининг дастаси бирламчи рентген нурларининг дастасига ( $s_0$ ) нисбатан  $\theta_1$  сирпаниш бурчагида жойлашган битта кристаллчани танлаб оламиз (XXX.7- расм). Унда худди шундай  $\theta_1$  бурчак остида (атом текисликларининг мажмуасига) дифракцион нур (I) пайдо бўлади.



XXX. 7- расм. Дифракция бурчаклари.

Расм бурчаги 4 $\theta$  бўлган битта дифракцион конус ҳосил булишини курсатаяпти.

XXX 8- расм. Дифракцион конуслар.

Худди шундай атом текисликларининг мажмуаси ( $d_1$ ) рентген нурларининг бирламчи дастасига нисбатан аввалгидек  $\theta_1$  бурчак

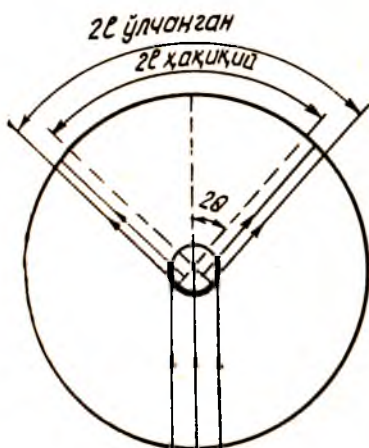
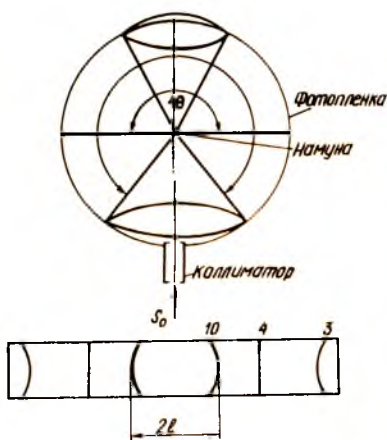
остида ориентацияланган иккинчи кристаллча учун иккинчи дифракцион нур II ни оламиз. I ва II нурлар дифракцион конусининг иккита ҳосил килувчиларидир.

Текисликлараро масофаси  $d_i$  бўлган текисликлар мажмуасига худди шу  $\theta_i$  бурчак остида ориентацияланган ҳамма бошқа кристаллчалардан шу дифракцион конусни ҳосил килувчилар бўйлаб жойлашган дифракцион нурлар пайдо бўлади. Кристаллчаларнинг чизиқли ўлчамлари 1 мкм ( $1 \text{ мм}^3$  да  $10^9$  кристаллчалар) атрофида бўлганда айрим дифракцион нурлар (конусларни ҳосил килувчилар) 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  $d_i$  кийматларнинг 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 чизиқларнинг ҳолатига таъсири.

Ёйлар орасидаги  $2l$  масофа конуснинг эриш бурчагини аниқлайди. Бу масофа радианларда берилган  $4\theta$  бурчакни камраб олувчи ёйга мос қолади (XXX.7- расмга қаранг).

$4\theta = 2l/R = (360/2\pi R)2l$  эканлиги ўз-ўзидан кўришиб ту-

рноди, бу ерда  $R$  — цилиндрсимон сиртнинг эгрилик радиуси, мм;  
 $\theta = k \cdot 2l$  (бу ерда  $k = 15(\pi R)$ ).

$$2R = 57,3 \text{ мм бўлганда } k = 0,5 \text{ ва}$$

$$\theta = 0,5 \cdot 2l = l. \quad (\text{XXX.3})$$

Бу тенглама  $\theta$  марказий бурчак бўлганда, яъни намуна цилиндрсимон кассетанинг қок марказида ўрнатилганда, (XXX.2) га кирувчи  $\theta$  ларни аниқлаш имкониятини беради.

Рентген нурлари нурлантилаётган модданинг бутун ҳажми билан тарқатилади ва ютилади. Аммо текширилаётган намуна рентген нурларини шунчалик кўп ютиши мумкинки, амалда қайтаришда унинг ташки сирти катнашдаги ҳолос. Бунинг оқибатида ҳар қандай ютилишда рентгенограмма чизигининг ташки чегараси фақат 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:  $2l_{\text{хак}} = 2l_{\text{тач}} - 2r$  (XXX.10- расм).

Бунга биноан:

$$\theta = 0,5 (2l_{\text{тач}} - 2r). \quad (\text{XXX.3а})$$

$\theta$  ларнинг тўнламини аниқлаб, нурланишнинг тўлқин узунлигини  $\lambda$  билган ҳолда, (XXX.2) тенглама ердамида  $d_i$  лар тўнламини  $n$  доимий кўпайтирувчи аниқлигигача ҳисоблаш мумкин.

Одатда кукун усулда монохроматик нурланиш эмас, балки рентген пайчаси аноди характеристик спектрининг бутун  $K$ -серияси ишлатилади. Бу серия асосан учта тўлқин узунлигидаги нурланишлар орқали ифодаланиши мумкин:  $\lambda_{K_{\alpha_1}}, \lambda_{K_{\alpha_2}}, \lambda_{K_{\beta}}$ . Шу туфайли рентгенограммани текисликлараро  $d$  масофали атом текисликларининг ҳар бир онласи учун ёйларнинг уч жуфти 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 фарк қилади (XXX илова).  $\lambda_{K_{\beta}} < \lambda_{K_{\alpha}}$  бўлгани учун, унга жавоб берувчи чизиклар рентгенограммада бирламчи дастага яқин жойлашади.

Рентгенограмманинг қайси чизиклари « $K_{\beta}$  — суратга», қайсилари « $K_{\alpha}$  — суратга» тегишли эканлигини аниқлаш учун қуйидаги иккита муносабатдан фойдаланилади:  $\lambda_{\alpha} / \lambda_{K_{\beta}} \approx 1,1$  ва

$$(I_{K_{\alpha_1}} + I_{K_{\alpha_2}}) / I_{K_{\beta}} \approx 7,5.$$



Ҳақиқатдан ҳам поликристаллнинг  $d_i$  текисликлараро масофали атом текисликларининг оқласи рентгенограммада  $\theta_\alpha$  ва  $\theta_\beta$  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  $\theta$  бурчак синусларининг нисбати 1,1 га тенг бўлса ва бирламчи дастага икки жойлашган (кичикрок  $\theta$  бурчак остида) чизикнинг жадаллиги камрок бўлса, у ҳолда чизик « $K_\beta$  — суратга» тегишли бўлиши юқоридагилардан келиб чиқади. Буни  $d_i$  нинг нотўғри қийматларини оқмаслик учун ҳисобга олиш маъқулдир.

### Фазавий таркибини аниқлаш

Текшириляётган 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 тошилган  $d_i$  тўпламининг ва чизиклар жадалликларининг жадалдаги рақамлар билан мос келиши модданинг ва унинг модификациясининг тўғри аниқланганлигини билдиради. Тажриба хатолари ва текшириляётган моддаларнинг алоҳида хусусиятлари туфайли, аниқловчида берилган қийматлар тажрибада олинган қийматлари билан аниқ мос келмайди. Бу айниқса кўз билан (визуал) аниқланаётган интенсивликлар учун сезиларли бўлади.  $\theta$  бурчак катталиги катта бўлса,  $d_i$  нинг қийматлари шунчалик аниқ мос келади.

Биз XXVI — XXVIII ғиналарда келтирилган аниқловчида<sup>\*</sup> фойдаланамиз. Ҳамма моддаларнинг аниқловчида бўлган учта энг жадал чизиклари учун тегишли  $d$  масофалари бу аниқловчининг калитларига киритилган.

Намунанинг фазавий таркибини аниқлаш учун рентгенограммада учта энг интенсив чизиклар танланади, уларга мос келувчи текисликлараро  $d_i$  масофа ва  $I_i$  интенсивликлар белгиланади, улар аниқловчи калитининг худди шу катталиклари билан солиштирилади. Сўнгра текшириш учун ҳамма тажрибавий текисликлараро масофалар тўпламини ва уларга жавоб берувчи интенсивликларини ушбу модадаги тегишли бўлган катталикларнинг тўлиқ жадаллиги билан солиштирилади.

\* Аниқловчи икки қисмдан иборат бўлади: моддаларнинг кичика харақтеристикаси келтирилган калитдан ва ҳар бир мода учун берилган батафсил жадаллардан.

Моддани ва унинг модификациясини аниқлаб, элементар ячейканинг параметрларини аниқлашга киришилади, бу мустақил иш ҳисобланади.

### Кубсимон сингонияли кристаллар учун дифракциянинг НКЛ индексларини ва $a$ параметрини аниқлаш

(XXX.2) тенгламадан

$$T = d/n = \lambda/2\sin\theta \quad (\text{XXX.2a})$$

эканлиги келиб чиқади.

Рентген нурларининг  $\lambda$  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 — НКЛ-индексларини киритиш мумкин. Бу индексларни дифракция тартибини кристаллографик индексларнинг қийматига кўпайтириш орқали олинади:

$$H = nh; K = nk; L = nl \quad (\text{XXX.4})$$

Дифракция индексларини киритиб, (XXX.1) тенглама асосида

$$d = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}} \quad (\text{XXX.5})$$

эканлигини топамиз (бу ерда  $d/n$  ўрнига  $d$  деб ёзамиз).

(XXX.5) ифодадаги  $d$  нинг қийматини (XXX.2) тенгламага қўйсақ 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:

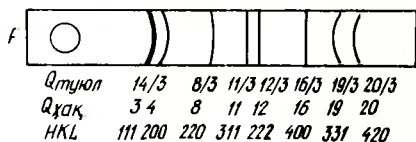
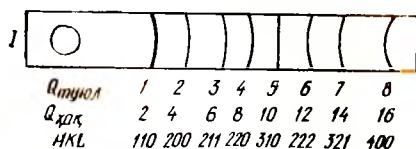
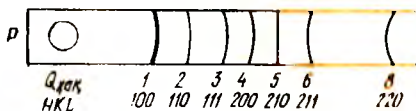
$$\sin^2\theta_1 : \sin^2\theta_2 : \sin^2\theta_3 : \sin^2\theta_i = Q_1 : Q_2 : Q_3 \dots \theta_i. \quad (\text{XXX.6})$$

$\sin^2\theta_i$  нинг ва шунинг учун,  $\theta_i$  нинг энг кичик кийматларига *HKL* нинг энг кичик кийматлари мос келади (*a* ва  $\lambda$  — ушбу модалда ва ушбу рентгенограмма учун ўзгармас бўлади). *HKL* нинг бу энг кичик кийматлари панжаранинг ҳар бир тури учун аниқлашдан ҳисобланиши мумкин (XXX. 11-расм).

XXX. 11-расм. Кубсимон сингонияли кристалларнинг 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  $\lambda_{\text{ҳаж}}$  чизикларнинг ҳар бири учун  $\sin^2\theta_i$  нинг биринчи чизикнинг  $\sin^2\theta_i$  кийматига нисбати олинади. Бу нисбатлар туюлувчи кийматлар  $Q_{\text{туй}}$  номини олган:  $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1 = Q_{\text{туй}}$  (ҳақиқий кийматлардан фаркли ўларок:  $Q_{\text{ҳаж}} = H^2 + K^2 + L^2$ ).



| Содда панжара, P |                  |                  | Ҳажм бўйича марказлаштирилган панжара, J |                  |                  | Томон бўйича марказлаштирилган панжара, F |                  |                  |
|------------------|------------------|------------------|--|------------------|------------------|---|------------------|------------------|
| <i>HKL</i>       | $Q_{\text{туй}}$ | $Q_{\text{ҳаж}}$ | <i>HKL</i>                               | $Q_{\text{туй}}$ | $Q_{\text{ҳаж}}$ | <i>HKL</i>                                | $Q_{\text{туй}}$ | $Q_{\text{ҳаж}}$ |
| 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 тонамиз:

$P$  — 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 чизиқлари бўйича панжаранинг параметрини топиш мумкин:

$$a = d_i \sqrt{Q_i}$$

### Ўртача сингонияли кристалларнинг 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, у 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   | 0111   |
| 111   | 1121   |

Гексагонал сингонияли кристаллнинг рентгенограммасини индекслашни кўриб чиқамиз.

(XXX. 8) ифодани гексагонал сингония учун қуйидаги кўри-





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 ўкига параллел тўғри чизик билан кесишган нуқталар бўйича топиш мумкин, бунда тўғри чизик ординатанинг бирон бир  $c/a$  қийматидан ўтказилади.

$HKL$  индексларини аниқлаш учун, ҳисобланган қийматларни Хелл эгрилари тузилган масштабда қоғозга туширилади (абсциссалар ўкидаги масштаб логарифмли бўлади). Сўнгра қоғоз графика шундай қўйиладикки, бунда биринчи штрих ( $lga$  нинг энг катта қиймати)  $001$  индексли Хелл эгриси билан тўғри келсин. Кейин қоғоз абсциссалар ўкига параллел равишда сурилади, бунда биринчи штрих токи  $c/a$  нинг бирон бир қийматида қолган штрихлар бошқа  $HKL$  ларга жавоб берувчи Хелл эгрилари билан кесишгунча  $001$  индексли эгрида қолсин. Шундан сўнг эгрилар бўйича  $c/a$  ва  $HKL$  топилади.

Агар кесишиш кузатилмаса, биринчи штрих кейинги  $100, 110$  ва бошқа индексли эгрилар бўйича сурилади, уни графикадаги эгрилар билан кесишишига 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  $OOL$ ,  $NKO$ ,  $NOO$  индексли чизиклари танлаб олинади ва квадрат боғланиш тенгламасидан, масалан, гексагонал сингония учун (XXX. 8) тенгламадан қуйидагилар топилади:

$$OOL \text{ индекслар учун — } 1/d^2 = L^2/c^2; \quad c = Ld$$

$$NKO \text{ индекслар учун — } 1/d^2 = \frac{4}{3} \left( \frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} \right)$$

$$a = \frac{2d \sqrt{H^2 + HK + K^2}}{\sqrt{3}}$$

$$NOO \text{ индекслар учун — } 1/d^2 = 4H^2/3a^2; \quad a = 2dH/\sqrt{3}$$

Қоғозда белгиланган штрихлар билан  $OOL$ ,  $NOO$  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 қуйидаги 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,

$$\frac{1}{a^2} = \frac{4}{3} \frac{B_i/d_1^2 - B_1/d_i^2}{A_1 B_i - A_i B_1}; \quad \frac{1}{c^2} = \frac{A_1/d_1^2 - A_i/d_i^2}{A_1 B_i - A_i B_1} \quad (\text{XXX. 9})$$

тенгламаларни оламиз.

Тетрагонал сингония структурасининг доимийлари ҳам худди шундай ҳисобланади.

*Элементар ячеякада рентген зичлики ва формула бирликларининг сонини аниқлаш*

Рентген зичлик деб қуйидаги катталиққа айтилади:

$$\rho_{\text{рент}} = zM/vN_A = 1,66 \cdot 10^{-24} (zM/v)$$

бу ерда  $z$  — элементар ячеякадаги формула бирликларининг сони;  
 $N_A$  — Авогадро сони;  $M$  — модданинг моляр (атом) массаси;  $v$  — элементар ячеканинг ҳажми,  $\text{см}^3$ .

Турли сингониялар учун:

$$v_{\text{куб}} = a^3 \cdot 10^{-24}; \quad v_{\text{тетр}} = a^2 c \cdot 10^{-24}; \quad v_{\text{орто}} = (a^2 c \sqrt{3}/2) \cdot 10^{-24}$$

Структураси бузилмаган моддалар учун рентген зичлик —  $\rho_{\text{рент}}$  модданинг зичлиги —  $\rho$  билан мос келади. Агар панжарада дефектлар бўлса, бу зичликлар бир оз фарк қилади.

Агар  $\rho$  зичлик маълум бўлса, элементар ячеякадаги формула бирликларининг сонини ҳисоблаб топиш мумкин:

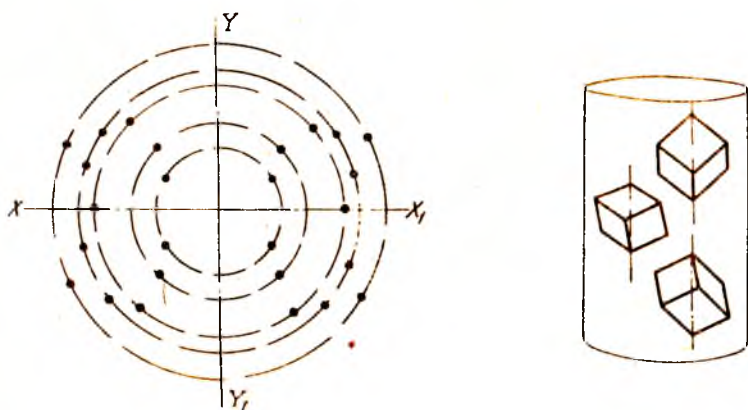
$$z = \rho v / 1,66 \cdot 10^{-24} M \quad (\text{XXX. 10})$$

*Симлардаги текстура*

Одатда поликристалл жинслар тартибсиз ориентацияланган майда кристаллчалардан иборат бўлади. Аммо қайта ишлаганда кристаллчаларнинг жойлашишида қандайдир қонуниятлар яратилиши мумкин.

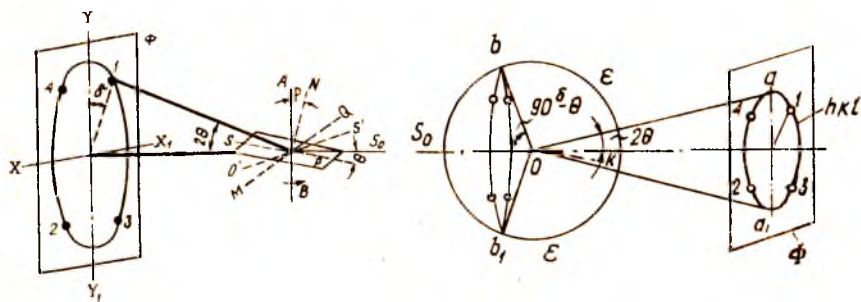
Хамма кристаллчалардаги маълум кристаллографик йўналиш қандайдир умумий йўналиш билан мос келгандаги жойлашишни *ўқли текстура*, бу умумий йўналишни эса *текстура ўқи* дейилади (XXX. 13- расм).

Қаттиқ жинсларнинг механик хоссалари (масалан, қаттиқлиги, мустаҳкамлиги, қуйиқувчанлиги) текстурага кучли боғлиқдир. Текстуранинг мавжудлиги рентгенограммалардаги дебай дифракцион ҳалқаларининг айрим жойларида жадалликнинг ортишига олиб келади. (XXX. 14- расм).



XXX. 13- расм. Симдаги кристаллчалар ориентацияланишининг схемаси.

XXX. 14- расм. Текстура максимумларининг дифракцион ҳалқаларда жойлашиш схемаси.



XXX. 15- расм. Дифракцион максимумларнинг жойлашиши билан текстура орасидаги боғланиш.

XXX. 16- расм. Текстура диаграммаларининг ҳосил бўлиш схемаси.

Кристаллчаларнинг катта қисми тахминан бир хил ориентациялангани сабабли, жадаллик кучайган жойлар ҳосил бўлади; шунинг учун кўпгина кристаллчалардан маълум

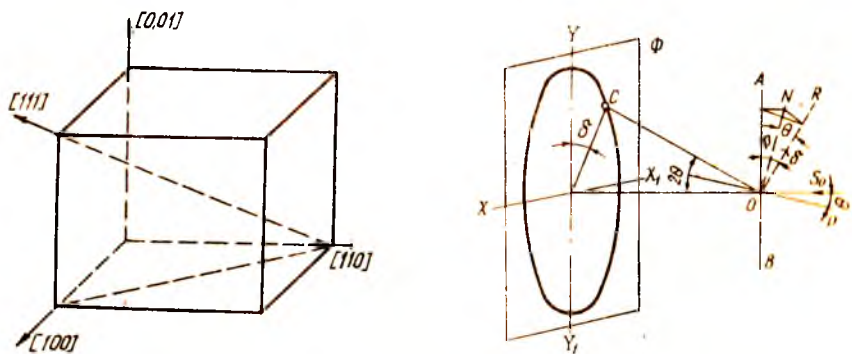
йўналишларда қайтган нурлар ўзаро қўшилиши ва шу жойда рентген плёнкасининг қорайишига олиб келади.

Рентгенограммадаги дифракцион максимумларнинг жойланиши ва кристаллчаларнинг ориентацияланиши (текстура) орасидаги боғланиш XXX. 15- расмда кўрсатилган.

Текстураларнинг рентгенограммасига проекциялар сферасининг маълум йўналишдаги текислик билан кесими сифатида қараши мумкин. Намунадаги кристаллчаларнинг томонларига нормаллар тузамиз. Бу нормалларнинг сфера билан кесишган нукталарининг кутблар деб атаймиз. Сферанинг экваториал текислигида кутбларнинг проекциялари кутбли фигурани ҳосил қилади. Кутбли фигура фақат бир хил индексли томонлар учун қурилади.  $bOb_1$  конусининг  $\varepsilon\varepsilon$  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  $4\theta$  бурчакка эга бўлган  $aOa_1$  конусини ҳосил қилади. Бу конуснинг фотопластинка текислиги  $\Phi$  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 асоҳан ҳамма қайтишларнинг ҳолатини топиш мумкин. Агар кўп сонли кристаллчалардан биз фикран биттасини ажратиб олиб, уни кристаллографик ўқ атрофида (масалан [111]) айлантира бошласак, унда бу кристаллча кристаллчалардан бир вақтнинг ўзида ҳосил бўладиган доғларни бирин-кетин бера бошлайди.

Кристаллчада  $AB$  симнинг ўқи билан  $\rho$  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.  $\theta$ ,  $\delta$  ва  $\rho$  бурчаклар орасидаги боғланиш ( $\angle AON = \rho$ ;  $\angle NOR = \theta$ ;  $\angle AOR = \delta$ ).

Кристаллчанинг  $AB$  ўқ атрофида бурилишида (XXX. 16-расм) кандайдир  $P$  текислик бурилади ва тушаётган  $s_0$  нурларнинг дастаси билан  $\Theta$  бурчакни ҳосил қилмайди. Кристаллчанинг  $AB$  ўқ атрофида  $360^\circ$  га бурганда  $P$  текислиги  $s_0$  нурларнинг дастаси билан тўрт марта  $\rho$  бурчакни ҳосил қилади.

$SO$  чизиғи  $AB$  ўқ атрофида айлангирилганда конусни тасвирлайди ва  $180^\circ$  га бурилгандан кейин 3- нуктада қайтиш содир бўлади. Худди шундай унинг иккита  $QM$  ва  $MQ$  ҳолатлари  $180^\circ$  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.  $360^\circ$  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 ўқига параллел йўналиш ва рентгенограмманинг марказидан дифракцион ҳалқадаги текстуранинг максимумига борувчи чизик орасидаги  $\delta$  бурчак (XXX. 18-расм)  $\rho$  бурчак билан қуйидаги муносабат орқали 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 кўриниб 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 фақат 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 пластишка 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 жилдди ерга улаш орқали изоляцияланади. Жилднинг ажратиб қўйилиши асбобнинг қопқоғини очганда юқори кучланишни узиб қўйилишини таъминлайди.

Рентген асбобининг иши пулт орқали бошқарилади. Пултнинг ҳамма қисмлари 220 В дан кўп бўлмаган кучланиш остида бўлади.

Айниқса рентген трубкасининг ойналаридан чиқадиган нурларнинг бирламчи дастаси хавфлидир. Бирламчи нурлар дастаси тушган моддалардан тарқалган иккиламчи нурланишдан ҳам сақланиш лозим.

Рентген структуравий анализ бўйича ишлар бажарилаётганда куйидаги 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 ҳимоя экранини камеранинг чикиш ойнасидан кейин жойлаштирилади. Фақат шундан кейингина рентген трубкасининг дарчасини очишга рухсат этилади.

4. Камера тахминан тўғри ўрнатилганда ва рентген асбобини ёққанда рентген нурларининг дастаси флюоресценцияловчи 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 ҳимоя экранни орқали кузатилади. Флюоресценцияловчи экранга кўрғошин кўшилаган шиша кўзойнаксиз кўз билан қараш ҳеч ҳам мумкин эмас.

5. Расм олингандан ва рентген асбоби ўчирилгандан кейин, камерани олмасдан туриб унинг ойналари бекитилади (камера бирламчи дастадан ҳимоя 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.

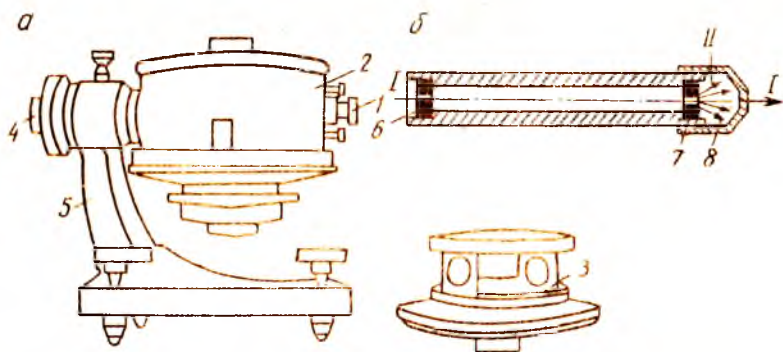
**Кубсимон сингонияли поликристал модданинг намунасини тайёрлаш**

*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 таъсирланган.



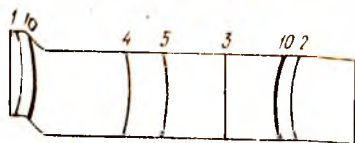
XXX. 19- расм. Кукунларнинг рентгенограммасини олишга мўлжалланган камера (а) ва рентген камерасининг коллиматори (б):

1 — диафрагмали коллиматор; 2 — намунани маҳкамлайдиган столчали корпус; 3 — пленкани маҳкамлайдиган хассетали қопқоқ; 4 — экран; 5 — асбоб ўрнагилладиган 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 тарқатилган 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-қопқоқ 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

антириб ва эҳтиётлик билан 1-мостамани босиб, намуна секин-камеранинг ўқиға келтирилади. **Камерани зарядлаш.** Намуна камеранинг ўртасига ўрнатиб, тухонада камерага плёнка жойлаштирилади. Найсимои нуқот билан реентен нуқлари бирламчи дастасининг ичиши учун плёнкада дарча ошмади ва плёнкани камера (плёнканинг ички цилиндрсимон аяртига жойлаштирилади кузатиб турилади); плёнканинг пластки киеми эса камера лар ва, билан маҳкамланади, коллиматорга калпоқча кийдирилади тухоят дуна экран билан аманштирилади.



XXX. 20-расм. Рентгенограмма масмаси (расмда турли жадалликдаги чизиклар ифодаланган).

Камерани трубка ёнида ўрнатиш. Суратга олиш учун таберланган камерани реентген трубкасининг ошкисдан чиқаётган реентген нуқларининг йўлига ўрнатилади, бунда флюоресценциялашкчи экраннинг марказида реентген дастаси ва унинг ўртасида намунанинг сояси кўришиб туриши керак.

Намунани суратга олиш вақти (экспозиция) реентген трубкасининг тузилиши ва сифати, унинг ишлаш тартибига, аноднинг табиатига ва бошқаларга боғлиқ. БСВ-2 каби мис бўлганда, металлларни ва содда бирикмаларни суратга олиш вақти 10—15 мин дан ошмайди.

Суратга олингандан сўнг плёнкадаги расм чикарилади, маҳкамланади, ювилади ва кўрилади.

### Рентгенограммани ўқиш учун тишунтиришлар

1. Рентгенограмманинг марказидан бошлаб, плёнканинг бир тарафидаги чизикларга тартиб соялари кўйилади (1, 2, ..., 12).
2. 1-баллик шкала бўйича чизикларнинг жадаллиги кўз билан баҳоланади (XXX. 20-расм). Масалан: жуда равшан — 10; ўрта — 6; жуда кучсиз — 1.
3. Рентгенограмманинг экваториал чизиги  $2l_{\text{сим}}$  бўйича симметрик чизиклар орасидаги масофа ўлчанади.
4. Намунадаги ютишга тузатма киритилди ва  $2l_{\text{сим}}$  топилади.
5. Намунадаги ютишга киритилган тузатмани ҳисобга олган ҳолда (XXX. 3а) тенглама бўйича сирнашнинг бурчаклари ҳисобланади.
6. бурчаклар бўйича  $\sin\theta$  топилади.
7. Рентгенограммадаги чизикларнинг  $K_{\alpha}$  — ёки  $K_{\beta}$  — суратга

тегишли эканлиги аниқланади: рентгенограмманинг жадал чизиклари  $\sin\theta$  сининг (5 дан 10 гача жадалликдаги) кучсизрок чизиклар  $\sin\theta$  сига (1 дан 5 гача жадалликдаги) нисбати бўйича  $\lambda_\beta$  чизиклари аниқланади ва кейинчалик улар ҳисобга олинмайди.

8.  $K_\alpha$  чизиклари учун (XXX. 2) тенглама бўйича  $d_\alpha$  текисликлар аро масофалар ҳисобланади. Сўнгра рентгенограммада учта энг жадал чизиклар танланади ва уларга мос келган текисликлар аро масофалар бўйича калит ва аниқловчи ёрдамида текшириляётган намунанинг таркиби топилади.

9. Жадвалга стандарт (эталон) текисликлар аро масофалар  $d_\alpha$  станд. ёзилади ва фазавий таркиб хақида хулоса қилинади (389- бетга қаранг).

10.  $\sin^2\theta_\alpha$  ҳисобланади.

11.  $\sin^2\theta_{\alpha_i}/\sin^2\theta_{\alpha_1} = Q_{\text{туюлувчи}}$  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  $HKL$  аниқланади.

14. (XXX. 5) тенглама бўйича кристалл панжаранинг доимийси аниқланади.

15. Кристалл панжара доимийсининг ўртача киймати бўйича элементар ячеядаги формула бирликларининг сони  $z$  аниқланади. Моддалар зичликларининг кийматлари XXVI иловада келтирилган.

$HKL$  ва  $a$  ларни ҳисоблаш учун логарифмик чизғичдан фойдаланса бўлади.

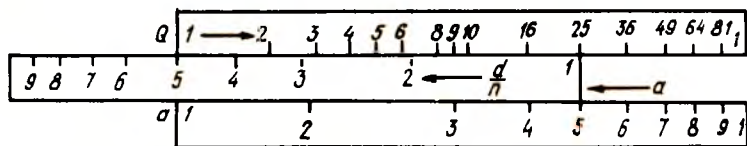
Кубсимон сингония учун ёзилган (XXX. 5) ифода:

$$d = a / \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = a / \sqrt{Q}$$

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



булганимизда куйидаги бутун сонни берсин:  $H^2 + K^2 + L^2 = Q$ .

$HKL$  ва  $a$  ларни логарифмик чизгич ёрдамида аниқлаш куйидагича олиб борилади (XXX. 21-расм). Логарифмик чизгичнинг тескари шкаласига рентнограмманинг  $K_a$  — сурати учун калам билан  $d_i$  нинг кийматлари ёзиб чиқилади. Тескари шкалага ёзилган  $d_i$  нинг энг катта киймати квадратлар шкаласидаги биринг қаршисига ўриатилади.

Агар бунда  $d_i$  нинг қолган кийматлари квадратлар шкаласининг бутун сонлари билан мос келса, унда  $H_1K_1L_1=100$ ,  $Q_i$  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 киймати топилади. Агар тескари шкалада белгиланган  $d_i$  нинг қолган кийматлари,  $d_i$  ни квадратлар шкаласидаги биринг қаршисига ўриатилганда, бутун сонларга тўғри келмаса, унда  $d_i$  ни квадратлар шкаласидаги 2 рақамга сурилади, кейин 3 рақамга ва бошқаларга, токи мосликка эришгунга қадар сурилади.

### *Ўртача сингонияли поликристалл моддани ўрганиш*

Ишнинг мақсади: рентнограммани олиш ва ҳисоблаш, модданинг таркибини, кристалл панжара доимийларини, ячейканинг турини ва ундаги формула бирликларининг сонини аниқлаш.

**Рентнограммани ҳисоблашга тушунтиришлар** (406-бетдаги ҳисоботга қаранг). Ўртача сингонияли рентнограмманинг ҳисоби кубсимон сингонияли кристаллар рентнограммасини ҳисоблашга ўхшашдир:

1. 6- ва 7-устунларни маълумотномаларининг\* бирдан тўлдирилади. Ушбу маълумотлар ёрдамида  $K_a$  — ва  $K_b$  — чизикларга тегишли дифракцион максимумлар аниқланади.

2. Аниқловчи бўйича (Иловадаги XXVI ва XXVII жадваллар) текшириладиган кукушининг кимёвий формуласи аниқланади.

3. Рентнограммани индекслаш Хелл эгрлари 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 тариқасида графит учун  $c$  ва  $a$  параметрларини аниқлашнинг икки ҳолини кўриб чиқамиз.

1. Рентнограммада  $00L$  ва  $NKO$  индексли дифракцион

---

Таблица межплоскостных расстояний, Металлургиздат, 1950; Толкачев С. С., Таблица межплоскостных расстояний. Л., Химия, 1968, с. 132.



максимумлар (чизиклар) бўлсин.  $c$  параметрини  $OOL$  индекслар бўйича топилади, масалан, 002:

$1/d^2 = L^2/c^2$ ,  $c = Ld = 2 \cdot 3,35 = 6,70 \text{ \AA}$  параметрини  $HKO$  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 | $d_{\alpha}$ | $\cdot_{HKL}$ | $H^2+HK+K^2-A$ | $L^2-B$ | 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:

$$1/a^2 = \frac{3 \cdot 4/2,03^2 - 1/1,798^2}{1 \cdot 4 - 1 \cdot 1}; a = 2,46 \text{ \AA}$$

$$1/c^2 = \frac{1/1,798^2 - 1/2,03^2}{1 \cdot 4 - 1 \cdot 1}; c = 6,70 \text{ \AA}$$

Иккинчи усул ҳамма турдаги рентгенограммалар учун умумий ҳисобланади.

## Симлардаги кристаллчаларнинг ориентациясини

(текстурасини) аниқлаш

И ш н и н г м а к с а д и: рентгенограммани олиш, қайта ишлаш ва ҳисоблаш, текстура ўқининг индексларини аниқлаш; элементар ячейканинг расмини чизиш ва кристаллда симнинг ўқига параллел бўлган йўналишни кўрсатиш.

Ориентацияланган (текстурали) кристаллчаларни суратга олувчи камера корпусдан, юпка кассетадан ва диафрагмали коллиматордан иборат бўлади.

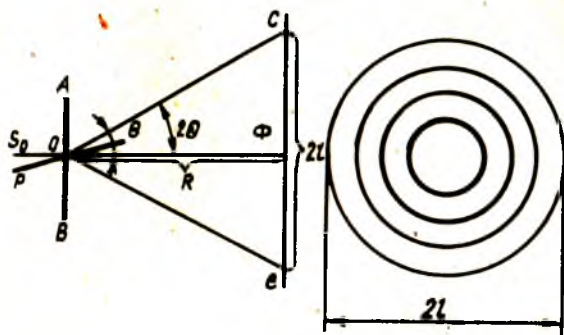
Плёнкани ёруғлик ўтмайдиған кассетага жойлаштирилади ва коллиматорнинг ўқига перпендикуляр ўрнатилади. Симни пластилин ёрдамида коллиматорнинг чиқиш дарчасининг ўртасига вертикал равишда ўрнатилади. Тексураларнинг рентгенограмма-

ларини олиш учун томонлари текисланган ва текисланмаган кристаллчаларнинг рентген суратини оладиган камерадан фойдаланиш қулайдир.

Агар юпка плёнкани рентген нурларининг бирламчи дастасига перпендикуляр қилиб қўйсақ, унда катор концентрик ҳалқалар ҳосил бўлади. Бу ҳалқалар дифракцион конуслар системасининг плёнка билан кесишиш натижасида ҳосил бўлган чизиқлардир (XXX. 22- расм). Бундан

$$\operatorname{tg} 2\theta = l/R \quad (\text{XXX. 13})$$

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).

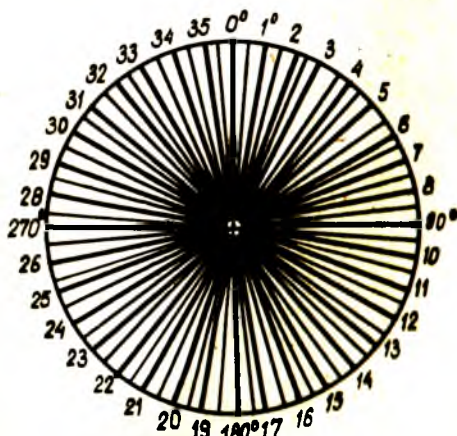
XXX. 23- расм. Бурчакларни аниқлаш учун мўлжалланган ўлчаш тўри.

3. (XXX. 13) тенглама бўйича сирпаниш бурчаги  $\theta$  аниқланади.

4. Текисликлараро  $d_a$  ва  $d_b$  масофалар жадваллардан олинади.

5.  $hkl$  индекслар (XXX. 5) тенгламадан топилади ёки логарифмик чизғич ёрдамида (XXX. 21- расм) аниқланади.

6. Симнинг ўкига параллел бўлган йўналиш текстуралар рентгенограммасининг марказидан плёнкадаги текс-



тура максимумига борувчи чизик орасидаги  $\delta$  — 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  $\rho$ -бурчак;  $\cos\rho$  ни (XXX. II) тенгламадан аникланади.

9. Текстура ўқининг  $[hkl]$  индекслари XXVIII илова бўйича аникланади.

### Ҳисобот намунаси

1. Кубсимон сингонияли поликристалл моддани ўрганиш.

| чизиқнинг тартиби                                       |  |
|---|--|
| J нисбий  |  |
| 2 $l_{\text{булч}}$ , мм                                |  |
| 2 $l_{\text{ҳақ}} = 2 l_{\text{булч}} = 0,5$ , мм       |  |
| $\theta = 0,5 \cdot 2 l_{\text{ҳақ}}$                   |  |
| $\sin \theta$   |  |
| $K_{\alpha}$ — ёки $K_{\beta}$ суратга тегишли эканлиги |  |
| $d_{\alpha} = \lambda / 2 \sin \theta_2$ , Å            |  |
| $d_{\alpha}$ , станд., Å                                |  |
| $\sin^2 \theta_{\alpha}$                                |  |
| $\sin^2 \theta_{\alpha} / \sin^2 \theta_{\alpha 1}$     |  |
| $Q = h^2 + k^2 + l^2$                                   |  |
| HKL   |  |
| $a = a\sqrt{Q}$ , Å                                     |  |
| Z   |  |

2. Уртача сингонияли поликристалл моддани ўрганиш.

| чизиқнинг тартиби                                 |  |
|---|--|
| J нисбий  |  |
| 2 $l_{\text{булч}}$ , мм                          |  |
| 2 $l_{\text{ҳақ}} = 2 l_{\text{булч}} = 0,5$ , мм |  |
| $\theta = 0,5 \cdot 2 l_{\text{ҳақ}}$             |  |
| $T = \lambda \alpha / 2 \sin \theta$              |  |
| $T\beta = 1,11 d_{\alpha}$                        |  |
| $d_{\alpha}$ , станд., Å                          |  |
| $h^2 + k^2 + l^2 = Q$                             |  |
| HKL   |  |
| $a = a\sqrt{Q}$ , Å                               |  |
| Z   |  |

3. Симнинг текстурасини аниқлаш.

| чизиқнинг тартиби       |  |
|-------------------------|--|
| J нисбий                |  |
| 2 $l$ , мм              |  |
| $\lg 2 \theta = 1/R$    |  |
| $\theta$                |  |
| $d_{\alpha}$ , Å        |  |
| $d\beta$ ,              |  |
| HKL                     |  |
| $(hkl)$                 |  |
| $\delta$                |  |
| $\cos \theta$           |  |
| $\cos \delta$           |  |
| $\cos \rho$             |  |
| $\rho$                  |  |
| текстуранинг индекслари |  |

## Қўшимча топшириқлар

Рентген структуравий анализ бўйича қўшимча топшириқларга кристалл панжара параметрларини аниқлаш киради. Топшириқлар мураккаблашган тартибда жойлаштирилган, лекин бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда бажарилиши мумкин. Ишларга махсус асбоблар талаб қилинади.

I. Сингонияли ва Лауэ синфини (дифракцион синфини) ва кристалларнинг 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, кристалларнинг дифракцион гуруҳини аниқлаш. Экспликацион усул (ОГНЕ).

**Асбоблар:** тескари 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;  $\beta$  — рефлексларни йўқотиш учун фильтрлар.

## Тавсия қилинадиган адабиётлар

*Шаскольская М. П.*, Кристаллография. М., Высшая школа, 1976.

*Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А.* Рентгеноструктурный анализ. 2-е изд., Т.1. 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 сифимлари

| Модда  | Солиштирма иссиқлик сифими, Ж/г·К | Модда       | Солиштирма иссиқлик сифими, Ж/г·К |
|--|-----------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| Латунь   | 0,389                             | Полиэтилен  | 2,301                             |
| Мис  | 0,381                             | Пробка      | 2,029                             |
| Оддий шиша                                     | 0,791                             | Резина      | 2,092                             |
| Электролитларнинг су-<br>юлтирилган эритмалари | 4,184                             | Симоб, шиша | 1,925<br>(Ж/см <sup>3</sup> ·К)   |

II. Сувнинг солиштирма иссиқлик сифими

| t°С | c <sub>p</sub> , Ж/г·К | t°С | c <sub>p</sub> , Ж/г·К | t°С | c <sub>p</sub> , 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 буг 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, °С | Суюқланиш ис-<br>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 (ҳисоблиб<br>топишган) |

V. 2,3 RT/F = 0,000198 T қўллайтирувчининг қийматлари

| t, °С | 0,000198 T, В | t, °С | 0,000198 T, В | t, °С | 0,000198 T, В |
|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|
| 18    | 0,0577        | 21    | 0,0583        | 25    | 0,0591        |
| 19    | 579           | 22    | 585           | 26    | 593           |
| 20    | 581           | 23    | 587           |       |               |
|       |               | 24    | 589           |       |               |

VI. 25°С да сувли эритмалардаги стандарт электрод потенциаллар E°<sub>эл</sub>

| Электрод | Реакция | E°, В |
|----------|---------|-------|
|----------|---------|-------|

Катионга нисбатан қайтар электродлар

|                                      |  |        |
|--------------------------------------|--|--------|
| Zn <sup>2+</sup> , Zn                | Zn <sup>2+</sup> +2e → Zn                  | -0,763 |
| Cd <sup>2+</sup> , Cd                | Cd <sup>2+</sup> +2e → Cd                  | -0,403 |
| Ni <sup>2+</sup> , Ni                | Ni <sup>2+</sup> +2e → Ni                  | -0,24  |
| Pb <sup>2+</sup> , Pb                | Pb <sup>2+</sup> +2e → Pb                  | -0,126 |
| H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> (г.) | H <sup>+</sup> +e → 1/2H <sub>2</sub> (г.) | 0,0    |
| Cu <sup>2+</sup> , Cu                | Cu <sup>2+</sup> +2e → Cu                  | 0,337  |
| Ag <sup>+</sup> , Ag                 | Ag <sup>+</sup> +e → Ag                    | 0,799  |

Анионга нисбатан қайтар электродлар

|                                      |  |       |
|--------------------------------------|--|-------|
| Cl <sub>2</sub> (г), Cl <sup>-</sup> | 1/2Cl <sub>2</sub> (г)+e → Cl <sup>-</sup> | 1,360 |
|--------------------------------------|--|-------|

Иккинчи тур электродлар

|  |  |       |
|--|--|-------|
| AgCl, Cl <sup>-</sup> , Ag                             | AgCl+e → Ag+Cl <sup>-</sup>                                | 0,222 |
| Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup> , Hg | Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> +2e → 2Hg+2Cl <sup>-</sup> | 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 электроднинг потенциаллари  $E, \text{В}$

|  |                        |
|--|------------------------|
| $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{KCl}(\text{тўйинган})$ | 0,2415                 |
| $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{KCl}(1, 0 \text{ M})$  | 0,2812 -<br>-E(н.к.э.) |
| $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{KCl}(0, 1 \text{ M})$  | 0,3341                 |

VII. 25°C да сувли эритмалардаги электролит ионларининг ўртача активлик коэффициентлари  $\gamma_{\pm}$

| Электролит                         | Концентрация $m$ моль/1000 г $\text{H}_2\text{O}$ |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                    | 0,01  | 0,02  | 0,05  | 0,1   | 0,2   | 0,5   | 1,0   |
| $\text{AgNO}_3$                    | 0,90  | 0,86  | 0,79  | 0,73  | 0,66  | 0,54  | 0,43  |
| $\text{CdBr}_2$                    |   |       |       | 0,19  | 0,13  | 0,08  | 0,05  |
| $\text{CdI}_2$                     | 0,38  | 0,28  | 0,17  | 0,11  | 0,07  | 0,04  | 0,02  |
| $\text{CdSO}_4$                    | 0,40  | 0,31  | 0,21  | 0,15  | 0,10  | 0,06  | 0,04  |
| $\text{CuSO}_4$                    | 0,44  | 0,32  | 0,22  | 0,15  | 0,10  | 0,06  | 0,04  |
| $\text{HCl}$                       | 0,90  | 0,88  | 0,83  | 0,80  | 0,77  | 0,76  | 0,81  |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$            | 0,544   | 0,453 | 0,340 | 0,265 | 0,209 | 0,156 | 0,132 |
| $\text{KCl}$                       | 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  |       |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$             | 0,90  | 0,86  | 0,81  | 0,77  | 0,72  | 0,65  | 0,60  |
| $\text{NaOH}$                      | 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  |
| $\text{ZnSO}_4$                    | 0,39  | 0,30  | 0,20  | 0,15  | 0,10  | 0,06  | 0,04  |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$           |   |       |       | 0,99  | 0,98  | 0,95  | 0,90  |
| $\text{CH}_3\text{COONa}$          |   |       |       | 0,79  | 0,76  | 0,74  | 0,76  |

VIII. Турли ҳароратлардаги суяминг кон қушайтмаси

$K_{\text{сув}} = \text{ант} \cdot \text{дон}$

| $t, ^\circ\text{C}$ | $K_{\text{сув}} \cdot 10^{14}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $K_{\text{сув}} \cdot 10^{14}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $K_{\text{сув}} \cdot 10^{14}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $K_{\text{сув}} \cdot 10^{14}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $K_{\text{сув}} \cdot 10^{14}$ |
|---------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| 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 <sup>3</sup> 0,2 M KCl+5,3 см <sup>3</sup> 0,2 M HCl+H <sub>2</sub> O (100 см <sup>3</sup> гача)   | 2,00     |
| 50 "0,2 M CH <sub>3</sub> COONa+50 см <sup>3</sup> 0,2 M CH <sub>3</sub> COOH  | 4,62     |
| 94 "0,2 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +6 см <sup>3</sup> 0,05 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 10H <sub>2</sub> O                    | 7,09     |
| 20 "0,2 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +80 см <sup>3</sup> 0,05 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 10H <sub>2</sub> O                   | 8,98     |
| 60 "0,005 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 10 H <sub>2</sub> O+40 см <sup>3</sup> 0,1 M KOH+H <sub>2</sub> O (100 см <sup>3</sup> гача) | 9,97     |
| 50 "0,1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +3 см <sup>3</sup> 0,1 M HCl+H <sub>2</sub> O (100 см <sup>3</sup> гача)                                     | 11,04    |

X. Хлорид кислота эритмаларининг 20°C даги зичликлари

| Кислотанинг<br>концентрацияси,<br>моль/кг | 0     | 0,05  | 0,10  | 0,15  | 0,20  | 0,30  | 0,40  | 0,50  |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Зичлик, г/см <sup>3</sup>                 | 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

$$f_{\pm}(x) = \gamma_{\pm} (1 + 0,01\nu M_0 m); f_{\pm}(x) = y_{\pm} \frac{\rho + 0,001c(\nu M_0 - M)}{\rho_0}$$

$$\gamma_{\pm}(m) = \frac{c}{m\rho_0} y_{\pm}; y_{\pm}(c) = \frac{m\rho_0}{c} \gamma_{\pm}$$

$M_0, M, \rho_0$  ва  $\rho$  белгилашлар — эритувчи ва эриган моддаларнинг мольяр массалари  
ва уларнинг зичликлари  
 $\nu$  — молекуладаги ионлар сони

## XII. Рангли индикаторлар

| Индикатор               | Индикаторнинг рК см | Рангнинг ўтиш зонаси, рН | Рангнинг ўзгариши |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|-------------------|
| <i>Икки рангли</i>      |                     |                          |                   |
| Метилоранж              | 3,7                 | 3,1—4,4                  | Қизил — сариқ     |
| Метил қизил             | 5,1                 | 4,2—6,3                  | — " —             |
| Бромрезол қизил         | 6,3                 | 5,2—6,8                  | Сариқ — тўқ қизил |
| Фенол қизил             | 7,9                 |                          | Сариқ — қизил     |
| Крезол қизил            | 8,3                 | 6,8—8,4<br>7,2*—8,8      | — " —             |
| <i>Бир рангли</i>       |                     |                          |                   |
| $\beta$ — Динитрофенол  | 3,7                 | 2,2—4,0                  | Рангсиз — сариқ   |
| $\alpha$ — Динитрофенол | 4,0                 | 2,8—4,5                  |                   |
| $\gamma$ — Динитрофенол | 5,15                | 4,0—5,5                  |                   |
| $\eta$ — Нитрофенол     | 7,15                | 5,6—7,6                  |                   |
| $\mu$ — 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 $\chi$ . (См·см<sup>-1</sup> 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

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_{25}} \frac{d\lambda}{dt}; \quad \lambda_0 = \lambda_{+(0)} + \lambda_{-(0)}$$

| Катионлар                    | $\lambda_{25}$ | $\alpha$ | Анионлар                     | $\lambda_{25}$ | $\alpha$ |
|------------------------------|----------------|----------|------------------------------|----------------|----------|
| H <sup>+</sup>               | 349,8          | 0,014    | OH <sup>-</sup>              | 197,6          | 0,018    |
| Ag <sup>+</sup>              | 61,9           | 0,018    | Br <sup>-</sup>              | 78,14          | 0,019    |
| K <sup>+</sup>               | 73,5           | 0,017    | Cl <sup>-</sup>              | 76,35          | 0,020    |
| Na <sup>+</sup>              | 50,1           | 0,019    | Γ                            | 76,85          | 0,020    |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 73,7           | 0,018    | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 71,4           | 0,019    |

| Катионлар            | $\lambda_{25}$ | $\alpha$ | Анионлар  | $\lambda_{25}$ | $\alpha$ |
|----------------------|----------------|----------|---|----------------|----------|
| 1/2 Ba <sup>2+</sup> | 63,6           | 0,019    | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                   | 44,5           | 0,020    |
| 1/2 Ca <sup>2+</sup> | 59,5           | 0,018    | 1/2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | 69,3           | 0,019    |
| 1/2 Cu <sup>2+</sup> | 55,0           | 0,024    | 1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | 80,0           | 0,021    |
| 1/2 Zn <sup>2+</sup> | 54,0           | 0,018    | 1/2 Cr <sub>4</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 83,0           | 0,021    |
|                      |                |          | HCOO <sup>-</sup>                               | 54,6           | 0,020    |
|                      |                |          | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>                | 40,9           | 0,021    |
|                      |                |          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>  | 35,8           | 0,020    |
|                      |                |          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>  | 32,3           | 0,020    |

### XV. Сувнинг тўйинган буғ босими

| $t, ^\circ\text{C}$ | $p, \text{мм. с.и.м. уст.}$ | $p, \text{кПа}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $p, \text{мм. с.и.м. уст.}$ | $p, \text{кПа}$ |
|---------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|-----------------------------|-----------------|
| 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

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt; \operatorname{erfc} x = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

| 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 va NaCl сувли эритмаларининг 25°C даги  
диффузия коэффициентлари**

| Элект-ролит | моль/л концентрациядаги $D : 10$ ( $m^2/c$ ) |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|             | 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 |  |
| $K_2SO_4$  | 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 |  |
| $NH_4Cl$   | 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 тенгламасининг  
A ва B параметрлари**

| $t, ^\circ C$ | A      | $B \cdot 10^{-8}$ | $t, ^\circ C$ | A      | $B \cdot 10^{-8}$ |
|---------------|--------|-------------------|---------------|--------|-------------------|
| 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**

$\epsilon$  нинг ҳарорат бўйича интерполяцияси учун тенглама:  $\lg \epsilon = a - bt$ , бу ерда  $t^\circ C$  ларда

| Ацетон-нинг таркиби % (ҳажмий) | ҳарорат, $^\circ C$ |       |       |       | a      | $b \cdot 10^3$ |
|--------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|--------|----------------|
|                                | 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 гуруппаларининг) рефракциялари**  
 $R_D$  см<sup>3</sup>/моль

|                         |        |                                 |       |
|-------------------------|--------|---------------------------------|-------|
| Водород                 | 1,100  | Азот                            |       |
| Углерод                 | 2,418  | алифатик аминларда              |       |
| CH <sub>2</sub> гуруппа | 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  | аммиакда                        | 2,48  |
| Карбонилдаги хлор       | 6,336  | Нитрогуруппа (алкилнитратларда) | 7,59  |
| Бром                    | 8,865  | Нитрогуруппа (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 <sub>8</sub> —C <sub>15</sub> 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-<br>пор-<br>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                    |
| 32   | 1984 | 1989 | 1995 | 2001 | 2006 | 2012 | 2018 | 2023 | 2029 | 2034 | 2                    |
| 33   | 2040 | 2046 | 2051 | 2057 | 2063 | 2068 | 2074 | 2079 | 2085 | 2090 | 3                    |
| 34   | 2096 | 2102 | 2107 | 2113 | 2118 | 2124 | 2130 | 2135 | 2141 | 2146 | 4                    |
| 35   | 2152 | 2157 | 2163 | 2168 | 2174 | 2179 | 2185 | 2190 | 2196 | 2202 | 5                    |
| 36   | 2207 | 2212 | 2218 | 2224 | 2229 | 2234 | 2240 | 2245 | 2251 | 2256 | 6                    |

| $n$ | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | Про-<br>пори,<br>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 | 2852 | 3856 | 3861 |                       |     |

XXIV. Вектор схема бўйича молекулаларнинг диполь моментларини ҳисоблаш учун группа моментларининг (D дарда) қийматлари (бензол, 25°C)

| Група (X)          | ${}^{\mu}\text{C}_6\text{H}_5\text{-X}$ | $\epsilon^{\circ}$ | ${}^{\mu}\text{CH}_3\text{-X}$ | $\theta^{\circ}$ |
|--------------------|---|--------------------|--------------------------------|------------------|
| CN                 | -4,05                                   | 0                  | -3,47                          | 0                |
| NO <sub>2</sub>    | -4,01                                   | 0                  | -3,10                          | 0                |
| CHO                | -2,96                                   | 146                | -2,49                          | 125              |
| COCH <sub>3</sub>  | -2,96                                   | 132                | -2,75                          | 120              |
| COOCH <sub>3</sub> | -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 <sub>3</sub>                  | 0,37  | 0    | -0    | 0   |
| OCH <sub>3</sub>                 | 1,28  | 72   | 1,28  | 124 |
| NH <sub>2</sub>                  | 1,53  | 48,5 | 1,46  | 91  |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1,58  | 30   | 0,86  | 71  |

XXV. К-сериянинг тўлқин узунликлари

| Атом номери | Элемент | $\lambda, \text{Å}$ |            |                      |         |
|-------------|---------|---------------------|------------|----------------------|---------|
|             |         | $\alpha_1$          | $\alpha_1$ | $\alpha_{\text{ур}}$ | $\beta$ |
| 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 қалити

| $d$  | $I$ | $d$  | $I$ | $d$   | $I$ | Модда               |     | Зичлик,<br>г/см <sup>3</sup> | XXVIII<br>Иловада-<br>ги № |
|------|-----|------|-----|-------|-----|---------------------|-----|------------------------------|----------------------------|
| 4,75 | 8   | 2,35 | 10  | 1,790 | 7   | Mg(OH) <sub>2</sub> | 1 г | 2,39                         | 19                         |
| 4,25 | 8   | 3,35 | 10  | 1,375 | 7   | SiO <sub>2</sub>    | 3 г | 2,19                         | 19                         |
| 3,86 | 10  | 2,72 | 10  | 1,568 | 6   | NH <sub>4</sub> Cl  | 2 к | 1,54                         | 2                          |
| 3,77 | 9   | 2,94 | 10  | 1,83  | 7   | CdCO <sub>3</sub>   | 2 г | 3,54                         | 9                          |
| 3,35 | 10  | 2,23 | 6   | 2,03  | 6   | C                   | 4 г | 2,26                         | 30                         |
| 3,28 | 10  | 2,27 | 9   | 1,440 | 9   | Bi                  | 2 г | 9,78                         | 5                          |
| 3,27 | 10  | 2,32 | 9   | 1,465 | 7   | KBr                 | 4 к | 2,75                         | 10                         |
| 3,16 | 5   | 1,93 | 10  | 1,65  | 5   | CaF <sub>2</sub>    | 4 к | 3,17                         | 13                         |
| 3,13 | 10  | 1,93 | 9   | 1,64  | 8   | Si                  | 8 к | 2,32                         | 14                         |

| <i>d</i> | <i>l</i> | <i>d</i> | <i>l</i> | <i>d</i> | <i>l</i> | Модда               | Ячейкадаги<br>бирликларнинг<br>сони<br>ва унинг тури* | Зичлик,<br>г/см <sup>3</sup> | XXVIII<br>Иловада-<br>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 <sub>2</sub>    | 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) <sub>2</sub> | 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 <sub>2</sub> 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 —  $l$

2. Аммоний хлорид NH<sub>4</sub>Cl

|             |    |       |    |
|-------------|----|-------|----|
| 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 <sub>2</sub> | 2,57               | 3                 |
|                        |                  | 2,33               | 10                |
| 3,58                   | 6                | 1,89               | 4                 |
| 3,09                   | 7                | 1,51               | 4                 |
| 2,19                   | 10               | 1,486              | 4                 |
| 1,860                  | 9                | 1,400              | 2                 |
| 1,780                  | 1                | 1,310              | 8                 |
| 1,550                  | 3                | 1,286              | 1                 |
| 1,420                  | 4                | 1,252              | 1                 |
| 1,380                  | 5                | 1,228              | 1                 |
| 1,262                  | 2                | 1,170              | 1                 |
| 1,190                  | 4                |                    |                   |
| 1,045                  | 3                |                    |                   |
|                        |                  | 8. Кадмий оксиды   | CdO               |
| 4. Бериллий оксиды BeO |                  | 2,70               | 10                |
|                        |                  | 2,34               | 10                |
| 2,34                   | 10               | 1,65               | 10                |
| 2,19                   | 9                | 1,412              | 10                |
| 2,06                   | 10               | 1,352              | 7                 |
| 1,59                   | 5                | 1,171              | 2                 |
| 1,35                   | 6                | 1,075              | 7                 |
| 1,239                  | 5                | 1,045              | 8                 |
| 1,270                  | 1                |                    |                   |
| 1,150                  | 4                |                    |                   |
| 1,130                  | 1                | 9. Кадмий карбонат | CdCO <sub>3</sub> |
| 1,032                  | 1                | 3,77               | 9                 |
|                        |                  | 2,94               | 10                |
| 5. Висмут              | Bi               | 2,46               | 5                 |
|                        |                  | 2,23               | 1                 |
| 3,28                   | 10               | 2,06               | 4                 |
| 2,35                   | 8                | 1,88               | 4                 |
| 2,27                   | 9                | 1,83               | 7                 |
| 2,01                   | 7                | 1,58               | 4                 |
| 1,960                  | 7                | 1,50               | 3                 |
| 1,860                  | 8                | 1,647              | 1                 |
| 1,630                  | 8                | 1,120              | 4                 |
| 1,540                  | 1                | 1,419              | 2                 |
| 1,490                  | 5                | 1,355              | 2                 |
| 1,440                  | 9                | 1,295              | 1                 |
| 1,327                  | 6                | 1,260              | 3                 |
|                        |                  | 1,230              | 1                 |
| 6. Вольфрам            | W                | 1,190              | 2                 |
|                        |                  | 1,142              | 2                 |
| 2,23                   | 10               | 1,120              | 4                 |
| 1,58                   | 4                | 1,022              | 4                 |
| 1,290                  | 10               |                    |                   |

|                       |                           |                   |                  |
|-----------------------|---------------------------|-------------------|------------------|
| 10. Калий бромид      | <b>KBr</b>                | 1,370             | 5                |
| 3,78                  | 5                         | 1,256             | 3                |
| 3,27                  | 10                        | 1,117             | 4                |
| 2,32                  | 9                         | 1,050             | 3                |
| 1,975                 | 3                         |                   |                  |
| 1,895                 | 6                         | 14. Кремний       | Si               |
| 1,638                 | 5                         | 3,13              | 10               |
| 1,510                 | 1                         | 1,93              | 9                |
| 1,465                 | 7                         | 1,64              | 8                |
| 1,343                 | 6                         | 1,36              | 5                |
| 1,162                 | 3                         | 1,25              | 7                |
| 1,096                 | 5                         | 1,11              | 7                |
|                       |                           | 1,05              | 7                |
| 11. Калий хлорид      | <b>KCl</b>                |                   |                  |
| 3,12                  | 10                        | 15. Кремний оксид | SiO <sub>2</sub> |
| 2,21                  | 9                         | 4,25              | 8                |
| 1,812                 | 6                         | 3,35              | 10               |
| 1,567                 | 4                         | 2,45              | 5                |
| 1,403                 | 7                         | 2,29              | 5                |
| 1,281                 | 6                         | 2,23              | 3                |
| 1,110                 | 1                         | 2,12              | 5                |
| 1,045                 | 4                         | 1,97              | 3                |
| 0,991                 | 3                         | 1,82              | 8                |
| 0,944                 | 2                         | 1,66              | 5                |
| 0,905                 | 1                         | 1,54              | 6                |
| 0,869                 | 3                         | 1,450             | 2                |
|                       |                           | 1,365             | 7                |
| 12. Кальций гидроксид | <b>Ca(OH)<sub>2</sub></b> | 1,229             | 2                |
| 4,90                  | 2                         | 1,256             | 3                |
| 3,11                  | 1                         | 1,228             | 4                |
| 2,62                  | 10                        | 1,200             | 5                |
| 2,44                  | 1                         | 1,180             | 5                |
| 1,93                  | 6                         | 1,155             | 3                |
| 1,79                  | 5                         | 1,080             | 4                |
| 1,68                  | 3                         | 1,048             | 3                |
| 1,63                  | 1                         | 1,035             | 3                |
| 1,55                  | 1                         | 1,015             | 3                |
| 1,48                  | 3                         |                   |                  |
| 1,449                 | 3                         | 16. Литий фторид  | LiF              |
| 1,314                 | 3                         | 2,32              | 9                |
| 1,229                 | 1                         | 2,00              | 10               |
| 1,271                 | 1                         | 1,421             | 10               |
| 1,176                 | 3                         | 1,211             | 5                |
| 1,143                 | 3                         | 1,160             | 5                |
|                       |                           | 1,045             | 3                |
| 13. Кальций фторид    | <b>CaF<sub>2</sub></b>    |                   |                  |
| 3,16                  | 5                         | 17. Магний        | Mg               |
| 1,93                  | 10                        | 2,77              | 4                |
| 1,65                  | 5                         | 2,60              | 4                |

|                      |                     |                        |     |
|----------------------|---------------------|------------------------|-----|
| 2,45                 | 10                  | 1,57                   | 5   |
| 1,90                 | 6                   | 1,281                  | 9   |
| 1,60                 | 7                   | 1,114                  | 4   |
| 1,471                | 8                   |                        |     |
| 1,378                | 6                   | 23. Натрий фторид NaF  |     |
| 1,341                | 5                   | 2,67                   | 1   |
| 1,303                | 2                   | 2,32                   | 10  |
| 1,225                | 2                   | 1,639                  | 9   |
| 1,180                | 3                   | 1,397                  | 1   |
| 1,084                | 1                   | 1,338                  | 7   |
| 1,030                | 3                   | 1,159                  | 5   |
| 1,010                | 2                   | 1,037                  | 8   |
| 18. Магний оксиди    | MgO                 |                        |     |
| 2,42                 | 3                   | 24. Натрий хлорид NaCl |     |
| 2,10                 | 10                  | 3,25                   | 3   |
| 1,485                | 9                   | 2,814                  | 10  |
| 1,266                | 5                   | 1,990                  | 9   |
| 1,213                | 6                   | 1,625                  | 4   |
| 1,050                | 5                   | 1,407                  | 1   |
| 19. Магний гидроксид | Mg(OH) <sub>2</sub> | 1,259                  | 8   |
| 4,75                 | 8                   | 1,149                  | 7   |
| 2,35                 | 10                  | 1,089                  | 1   |
| 1,79                 | 7                   | 25. Кумуш              | Ag  |
| 1,57                 | 6                   | 2,35                   | 10  |
| 1,490                | 4                   | 2,04                   | 5   |
| 1,370                | 5                   | 1,442                  | 6   |
| 1,306                | 4                   | 1,229                  | 7   |
| 1,183                | 3                   | 1,177                  | 2   |
| 1,031                | 1                   | 1,019                  | 1   |
| 1,005                | 3                   |                        |     |
| 20. Мис              | Си                  | 26. Қурғошин оксиди    | PbO |
| 2,08                 | 10                  | 3,06                   | 4   |
| 1,81                 | 9                   | 2,93                   | 7   |
| 1,277                | 7                   | 2,72                   | 4   |
| 1,089                | 8                   | 2,36                   | 2   |
| 1,043                | 3                   | 1,99                   | 2   |
| 21. Мис (I) оксиди   | Cu <sub>2</sub> O   | 1,84                   | 10  |
| 2,46                 | 10                  | 1,79                   | 1   |
| 2,13                 | 5                   | 1,71                   | 1   |
| 1,506                | 6                   | 1,63                   | 1   |
| 1,28                 | 6                   | 1,52                   | 6   |
| 1,23                 | 1                   | 1,467                  | 7   |
| 1,065                | 1                   | 1,288                  | 2   |
| 22. Молибден         | Мо                  | 1,245                  | 3   |
| 2,22                 | 10                  | 1,200                  | 1   |
|                      |                     | 1,170                  | 1   |
|                      |                     | 1,135                  | 1   |
|                      |                     | 1,115                  | 5   |

|                          |                  |                      |     |
|--------------------------|------------------|----------------------|-----|
| 1,160                    | 3                | 29. Рух оксиди       | ZnO |
| 1,050                    | 4                | 2,81                 | 5   |
| 1,020                    | 1                | 2,61                 | 4   |
| 27. Титан оксиди (рутил) | TiO <sub>2</sub> | 2,46                 | 10  |
|                          |                  | 1,91                 | 4   |
| 3,24                     | 5                | 1,61                 | 8   |
| 2,49                     | 4                | 1,474                | 9   |
| 2,19                     | 3                | 1,402                | 1   |
| 1,69                     | 10               | 1,378                | 8   |
| 1,62                     | 4                | 1,353                | 5   |
| 1,485                    | 2                | 1,302                | 1   |
| 1,449                    | 1                | 1,236                | 2   |
| 1,355                    | 8                | 1,179                | 1   |
| 1,170                    | 2                | 1,093                | 3   |
| 1,091                    | 1                | 1,063                | 1   |
| 1,040                    | 1                | 1,042                | 3   |
|                          |                  | 1,016                | 1   |
| 28. Рух                  | Zn               | 30. Углерод (графит) | C   |
|                          |                  | 3,35                 | 10  |
| 2,47                     | 5                | 2,23                 | 6   |
| 2,30                     | 5                | 2,13                 | 2   |
| 2,088                    | 10               | 2,03                 | 6   |
| 1,684                    | 1                | 1,798                | 2   |
| 1,330                    | 6                | 1,675                | 2   |
| 1,170                    | 7                | 1,542                | 4   |
| 1,122                    | 7                | 1,320                | 1   |
| 1,040                    | 2                | 1,146                | 2   |

XXVIII. Атом текисликларига ўтказилган нормаллар орасидаги бурчаклар

| Текислик<br>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'; 63°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'     | 48°6'; 68°35'          |
| (311)                  | 25°14'; 70°27'          | 31°29'; 64°47'; 90°        | 29°30'; 58°30'; 79°38' |

## А. Термистор (терморезистор)

Хароратни ўлчаш ҳамда уни бошқариб туриш учун муҳажаланган яримўтказгич қаршиликлари. Кичик ўлчамлари туфайли уларнинг 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 чиқармай диган қувват, Вт | Ўлчамлари, мм |          |
|--------|--------------------------------------|--|----------------------------|--|---------------|----------|
|        |                                      |  |                            |  | бўлиниши      | 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 лацолишларнинг қотишмаси.

*Шлифлар учун суртма мой.* Уч қисм вазелин ва бир қисм асалари парафинининг қотишмаси.

*Менделеев суртма мойи.* Сургични қўйидагича тайёрланади (масса) қисмларда:

|               |       |               |    |
|---------------|-------|---------------|----|
| Канифоль      | 100   | Канифоль      | 30 |
| Сарик парафин | 25    | Сарик парафин | 8  |
| Мумиё         | 40    | Мумиё         | 10 |
| Каноп алифи   | 0,1—1 | Каноп мойи    | 1  |

*Рамзай суртми мойи* — вакуумда ишлаш учун. 10—30 г майда лаб қирқилган 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;

$t = -78^{\circ}\text{C}$ : қурук муз (каттик  $\text{CO}_2$ ) + ацетон (диэтил эфир, этанол).

Бундан пастроқ ҳароратларни олиш учун суяқ азот қўлланилади.

## Г. Электродларни тайёрлаш

*Электродларни платиналаш.* Платиналаш учун қуйидаги таркибли эритма қўлланилади, граммларда:

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| Платина хлорид кислотаси | 3           |
| Қўрғошин ацетат          | 0,02 — 0,03 |
| Сув                      | 100         |

Концентрацияларни ифдалаш усуллари ва улар орасидаги муносабатлар.

Молярлик ( $c$ ) — 1 л эритмада эритилган модданинг моляр сони:

$$c = \frac{1000\rho m}{1000 + mM}; \quad c = \frac{\rho/M}{100} \quad 1000\rho = \frac{10\rho\rho}{M}$$

Молярлик ( $m$ ) — 1 кг эритувчида эритилган модданинг моляр сони

$$m = \frac{1000c}{1000\rho - cM}; \quad m = \frac{1000\rho}{M(100 - \rho)}$$

Моляр қисм ( $X$ ) — 1 моль эритмада эритилган модданинг моляр 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;  $\rho$  — эритманинг зичлиги,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Фонз (масса бўйича,  $\rho$ ) — эритилган модданинг граммлар сони ва 100 г эритма.

Лаборатория асбоблари ҳақида муфассал маълумотларни қуйидаги китоблардан топиш мумкин:

А. П. Мусакин, Ф. Ю. Рачинский, К. Д. Суглобова. Оборудование химических лабораторий. Л., Химия, 1978, с. 480.

## ПРЕДМЕТ КЎРСАТКИЧИ

- Адсорбция маъсус (контактли) 138, 338  
Алмашиниш токи 139  
Айланувчи диск 305  
Активланиш комплекс 257, 321  
Активлик 36, 38, 261  
    ўртача ион 38  
Аррениус тенгламаси 255, 257, 261  
Ассоциланиш  
    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 потенциаллари 143
- Гальвани** потенциал 143, 148  
Гальваник элемент 140  
    Вестоннинг нормал 158, 159  
    ёшилғили 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 — Гельмгольд тенгламаси 43, 142  
Гитторф усули 217  
Гун электрометри 338
- Дебай**  
    тенгламаси 346, 356  
    усули 356, 357, 359
- Дебай** — Хюккель тенгламаси 285  
Диполь моменти 344  
    гуруҳий 354  
    индуктив 344  
    хусусий 344
- Диссоциланиш  
    босими 70  
    даражаси 130, 195, 200  
    иссиқлиги 367, 376  
    константаси 164, 176, 207
- Дифракция** 384  
    индекси 390  
    тартиби 385  
    чизиқлари 387, 388
- Диффузия** 225, 226  
    дифференциал 226  
    интеграл 226  
    коллектив 302  
    коэффициенти 193, 225  
    по стационар 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 кайтар 32  
    термодинамик кайтмас 31  
    ўз-ўзидан борувчи 31
- Зичлик**  
    оптик 186  
    рентген 395
- Иккиламчи электр қават 138, 322  
    дифференциал сизим 339
- Импеданс 204  
Индикаторлар 185  
Индукция даври 239  
Инконгруэнт суяқланиш 116  
Ион атмосфераси 199, 285  
Ион қучи 178, 262, 286  
Ион қупайтмаси  
    сувиниғ 165
- Ионларнинг ҳаракатчанлиги 196  
Ион мувозанати 163  
Иссиқлик сизими 48  
    изобар 30, 49, 60  
    изохор 49  
    калориметрик системанинғ 56  
    мольяр 30, 48  
    солиштирма 48  
    чин 49  
    ўртача 49
- Иссиқлик**  
    биринчи эриш 52  
    интеграл эриш 52  
    конденсатланиш (буғланиш) 68, 72  
    кристаллигидратлар 55, 61  
    нейтралланиш 54, 61  
    оралиқ сувланиш 53  
    охирги эриш 54  
    парциал мольяр 54

- эрши 51
- хосил бўлиш 29
- максимал фойдали 32
- электр 111, 151
- Катодиметр** 55
- Катализтик захарлар** 313
- Катализ**
  - гетероген 313
  - гомоген 314
  - кислота — асосли 216, 270
  - механизми 313
- Катализаторлар**
  - каттик 313
- Бирхгофф қонуни** 30
- Кислоталик**
  - актив 165
  - умумий 165
  - электрод яқинидаги каватнинг 334
- Клаузиус — Клапейрон тенгламаси** 21
- Клаузиус — Мосотти тенгламаси** 346
- Қўйраш қонуни** 200
- Қўйраш қуриғи** 203
- Компонент** 35, 45
- Қоноватов қонуни** 97, 102
- Константа**
  - активланган комплекстинг 259
  - диссоциланиш 164
  - кислота ассоциланишининг 135
  - музлаш 85
  - реакция тезлигининг 239, 242
  - ўлчан идишининг 206
- Концентрация**
  - ўлчов бирлигисиз 40
  - ўртача нон 36
  - шкаланинг 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 нон 40, 165
  - кўтбланиш 345
- Криоскопик доимий** 85
- Кристалл пайжара** 381
- мураккаб 382
- содда 381
- тавсифлари 382
- фазовий 381
- Кулометрлар** 218
- Ламинар ҳаракат**
  - суюқликнинг 304
- салиштирма 73
- стандарт ҳожила бўлиш 51
- стандарт ешиш 50
- суқлтиришининг парциал моляр 51
- тула эриш 52
- Лаплас тенгламаси** 339
- Лауэ усули** 385
- Леден усули** 179
- Ликвидус** 114
- Лимитловчи босқич** 317
- Липпман тенгламаси** 338
- Лоренц — Лоренц тенгламаси** 346
- Магнит моменти**
  - электроннинг 370
- Максвелл муносабати** 346
- Менделеев — Клапейрон тенгламаси** 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
  - бушанштирувчи 371, 373
  - молекуляр 371
- Осциллятор** 374
  - ангармоник 374
- Параметрлар**
  - кинетик 242
  - холот 25
- Пикнометр** 348
- Поляриметр** 271
- Потенциал**
  - диффузион 145
  - нонланиш 370
  - ички 143, 322
  - кимёвий 34, 36, 45, 193, 226, 301
  - контакт 143
  - сиртки 143
  - стандарт 147
  - ташки 143
  - электроднинг 321
  - электрокимёвий 146
  - яримтулқин 331
- Рассел — Саундерс қондаси** 371
- Рауль қонуни** 37, 96

Реакцион ўзгарувчи 234

Реакция

аралаш соҳада 302, 308  
бирламчи 293  
бир томонли 235  
босқичи 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  
солиштирма тезлик 236  
суммар 250  
тартиби 242, 250  
тескари 240  
тўғри 292  
фотохимёвий 292  
элементар акт 237, 238, 321  
эндотермик, экзотермик 28  
яримдаври 252  
ўтганлик даражаси 236  
ўтиш чуқурлиги 234

Рейнольдс сони 305

Релаксация 289

Рефрактометр 349, 350

Рефракция 346

аддитивлик 374

моляр 346

солиштирма 348

Розебом усули 125

Ротатор каттик 373

Синдириш кўрсаткичи 346

Синглет 370

Сингония 382

Система 25

гетероген 45

элик 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

Табель тенгламаси 323

Текстура 385

Терм 371

Текисликлараро масофалар 383

Тенглама

реакция изобараси 43

реакция изотермаси 41

ҳолат 25

Тормозланиш

релаксацион 199

электрофоретик (катафоре-  
тик) 199

Туз эффекти 244

Учувчанлик 35

Усул

айланувчи диск 305, 332

айланиш 385

колориметрик 164

кондуктометрик 164, 209

кукун 385

оқим 289

полярографик 329

потенциометрик 164, 166

харакатланувчи чегара 217

Фаза 44

Фазавий таркиб 389

Фарадей қонуни 317

Фик қонуни 193, 225, 303

Фольмер — Фрумкин тенгламаси 323

Франк — Кондон принципи 376

Фрумкин изотермаси 342

Функция

комплексланганлик 180

ҳолатнинг 26, 27, 33

Хелл эгриси 392

Хунд қондаси 371

Чегаравий қават

гидродинамик 304

диффузион 304

Шредер тенгламаси 115

Штарк усули 356

Эгри

буғланиш 70

суюқланиш 70

электрокапилляр 338

каттик ҳайдаш 70

кутбланиш 324

Электрод

- айланувчи диск 332, 334  
водород 167  
ёрдамчи 319  
зондли 334  
инерт 140  
металла 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
- Электромтр капилляр 338  
Электр ўтказувчанлик 194
- Энергия  
активланиш 254  
активлаштирилган комплекс  
хосил бўлиши 261, 285  
Гиббс 33, 41, 43, 146, 149  
нон реакцияси 286  
ички 26  
нолинчи 374  
сақланиш қонуни 26
- Энтальпия 27, 255  
активлаштирилган комплекс  
хосил бўлиши 261, 286
- Энтропия 33  
активлаштирилган комплекс  
хосил бўлиши 261, 286
- Электр занжири 144  
тўғри ажратилган 144
- Электрод сиртининг заряди 338
- Элементар ячейка 383, 384  
Электр ўтказувчанлик 194  
моляр 198  
солиштирма 195  
чегараний 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 галаёнланиши 368
- Қоида  
пишанг 99  
фазалар 44
- Қонун  
таксимланиш 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  |
| <b>I боб. Ўлчаш натижалари устида ишлаш.</b>                                       | 5  |
| I.1. Ўлчаш хатолари  | 5  |
| I.2. Ўлчаш натижаларини жадваллар, графиклар ва тенгламалар<br>кўринишида ифодалаш | 15 |
| Биринчи қисм. МУВОЗАНАТДАГИ СИСТЕМАЛАР   | 25 |
| ТЕРМОДИНАМИКА ВА ТЕРМОҚИМЕ   | 25 |
| <b>II боб. Термодинамика асослари.</b>   | 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 |
| <b>III боб. Калориметрик ўлчашлар.</b>   | 48 |
| III.1. Иссиқлик сизими.  | 48 |
| III.2. Иссиқлик эффектлари.  | 50 |
| III.3. Калориметрик ўлчашлар   | 55 |
| III.4. Ишнинг бажарилиши   | 59 |
| III.5. Масҳқлар  | 65 |



|   |     |
|---|-----|
| БҲР ВА ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР             | 67  |
| <b>IV боб. Тўйинган буг босими.</b>                                       | 67  |
| IV.1. Каттик жисм суюқлик-буг системасидаги мувозанат                     | 67  |
| IV.2. Ишнинг бажарилиши   | 71  |
| IV.3. Машқлар   | 76  |
| <b>V боб. Диссоциланиш босими</b>   | 77  |
| V.1. Каттик жисм-газ системасидаги мувозанат.                             | 77  |
| V.2. Ишнинг бажарилиши.   | 78  |
| V.3. Машқлар.   | 81  |
| <b>VI. боб Криометрик ўлчашлар</b>  | 82  |
| VI.1. Эритма устидаги эритувчи буг босимининг камайиши.                   | 82  |
| VI.2. Суюлтирилган эритма қайнаш ҳароратиининг кўтарилиши.                | 83  |
| VI.3. Суюлтирилган эритма музлаш ҳароратиининг пасайиши.                  | 84  |
| VI.4. Ишнинг бажарилиши   | 89  |
| VI.5. Машқлар   | 94  |
| <b>VII боб. Чексиз аралашувчи суюқликлар</b>                              | 95  |
| VII.1. Таркиб-хосса диаграммалари   | 95  |
| VII.2. Идеал эритмалар  | 96  |
| VII.3. Нонидеал эритмалар.  | 100 |
| VII.4. Ишнинг бажарилиши.   | 103 |
| <b>VIII боб Чекланган миқдорда аралашувчи суюқликлар</b>                  | 107 |
| VIII.1. Суюқликларнинг ўзаро эрувчанлиги.                                 | 107 |
| VIII.2. Ишнинг бажарилиши   | 110 |
| <b>IX боб. Котишмалар. Термик анализ</b>                                  | 110 |
| IX.1. Суюқ ҳолатда чоксиз эрувчи ва кристалл ҳолатда эримайдиган моддалар | 114 |
| IX.2. Барқарор кимёвий бирикмалар ҳосил қилувчи моддалар.                 | 115 |
| IX.3. Беқарор кимёвий бирикмалар ҳосил қилувчи моддалар.                  | 116 |
| IX.4. Суюқ ва кристалл ҳолатларда чексиз эрувчи моддалар.                 | 118 |
| IX.5. Суюқ ҳолатда чексиз ва кристалл ҳолатда чекли эрийдиган моддалар    | 119 |
| IX.6. Ишнинг бажарилиши   | 121 |
| <b>УЧ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР</b>               | 125 |
| <b>X боб. Чекли аралашувчи суюқликлар.</b>                                | 125 |
| X.1. Таркибларни ифодалаш усуллари.                                       | 125 |
| X.2. Ишнинг бажарилиши.   | 127 |
| <b>XI боб. Таксимланиш қонуни.</b>  | 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 |
| <b>ЗАРЯДЛАНГАН ЗАРРАЧАЛАР ТУТГАН СИСТЕМАЛАРДАГИ МУВОЗАНАТЛАР</b>          | 138 |
| <b>XII боб. Электр юритувчи кучлар</b>                                    | 138 |
| XII.1. Электрод потенциалининг пайдо бўлиши.                              | 138 |
| XII.2. Газваттик элементлар термодинамикаси.                              | 140 |

|  |     |
|--|-----|
| XII.3. Электр юритувчи куйларни ўлчаш асослари   | 144 |
| XII.4. Электрокимёвий потенциал ва алоҳида электроднинг потенциали                       | 146 |
| XII.5. Нернст тенгламаси   | 147 |
| XII.6. Гальваник элемент схематик ифодалани  | 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, Қ ни ўлчашнинг компенсациялаш усули  | 157 |
| XII.11. Ишнинг бажарилиши  | 160 |
| XII.12. Машқлар  | 162 |
| <b>XIII боб. Ион мувозанатлар</b>  | 163 |
| XIII.1. Кислота ишкор мувозанатлари  | 163 |
| XIII.2. Водород кўрсаткичи (рН)  | 164 |
| XIII.3. Буфер эритмалар  | 165 |
| XIII.4. Потенциометрик ўлчашлар  | 166 |
| XIII.5. Фотоколориметрик ўлчашлар  | 185 |
| XIII.6. Машқлар  | 190 |
| <b>Иккинчи қисм. НОМУВОЗАНАТ ҲОЛАТДАГИ СИСТЕМАЛАР</b>                                    |     |
| <b>ТАШИШ ҲОДИСАЛАРИ</b>  | 192 |
| <b>XIV боб. Электродлит эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги</b>                          | 194 |
| XIV.1. Солиштирама 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 ўтказувчанлигини ўлчаш усуллари  | 203 |
| XIV.6. Ишларнинг бажарилиши  | 205 |
| XIV.7. Машқлар   | 213 |
| <b>XV боб. Ташиш сонлари</b>   | 214 |
| XV.1. Электролиз ва ташиш сонлари  | 214 |
| XV.2. Ишнинг бажарилиши  | 218 |
| XV.3. Машқлар  | 224 |
| <b>XVI боб. Эритмалардаги диффузия коэффициентлари</b>                                   | 225 |
| XVI.1. Ностационар диффузия қонуниятлари   | 225 |
| XVI.2. Ўзаро диффузия коэффициентларини ўлчаш  | 228 |
| XVI.3. Электродлитларнинг диффузия коэффициентларини ҳисоблаш                            | 232 |
| XVI.4. Машқлар   | 233 |
| <b>КИНЕТИКА</b>  | 234 |
| <b>XVII боб. Кимёвий жараёнларнинг кинетикаси</b>  | 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 орасидagi муносабат | 239 |
| XVII.5. Стационар ҳолатлар усулининг қўлланиши   | 242 |
| XVII.6. Эритмалардаги реакциялар   | 244 |
| XVII.7. Кислота асос катализи  | 246 |
| XVII.8. Кинетик триггичлар ва уларни математик ифодалани                                 | 248 |
| XVII.9. Реакция тартибини аниқлаш  | 249 |
| XVII.10. Биринчи ва иккинчи тартибли реакциялар тезликларининг константаларини ҳисоблаш  | 251 |
| XVII.11. Синтез натижасига оидан асосий мотла фактори                                    | 252 |
| XVII.12. Элементар реакциялар ва тартиби   | 254 |
| XVII.13. Мономолекуляр ва биомолекуляр реакциялар  | 262 |
| <b>ГАЗ ВА ЭРИТМАЛАРДАГИ ГОМОГЕН РЕАКЦИЯЛАР</b>   | 263 |
| <b>XVIII боб. Айрим органик моддаларнинг буғларини парчалаш</b>                          | 263 |

|   |     |
|---|-----|
| XVIII.1. Парчалан реакцияларининг турлари   | 263 |
| XVIII.2. Ишларнинг бажарилиши   | 265 |
| <b>XIX боб. Ўзга ҳок кислота-асосли катализ</b>   | 270 |
| XIX.1. Шакаркамиш (сахароза)нинг инверсия тезлик константасини аниқлаш  | 270 |
| XIX.2. Мураккаб эфирнинг совуланиш реакциясининг тезлик константасини аниқлаш   | 276 |
| XIX.3. Ацетонни йодлаш реакциясининг тезлик константасини аниқлаш   | 280 |
| XIX.4. Машқлар  | 284 |
| <b>XX боб. Эритмалардаги ион реакцияларининг кинетикасига муҳитнинг таъсири</b>   | 285 |
| XX.1. Активлаштирилган комплекс назариясининг эритмалардаги ионларaro реакцияларга қўлланилиши                          | 285 |
| XX.2. Ион реакцияларининг кинетикасига ион кучи ва диэлектрик синдирувчанликларнинг таъсирини ўрганиш                   | 287 |
| <b>XXI боб. Эритмаларда тез боровчи реакциялар</b>  | 289 |
| XXI.1. Эритмаларда тез боровчи реакцияларнинг кинетикасини ўрганиш  | 289 |
| XXI.2. Малахит яшили бўғи карбинолли асоси эфирларининг ҳосил бўлиш тезлик константасини аниқлаш                        | 290 |
| XXI.3. Ишнинг бажарилиши  | 291 |
| <b>ФОТОКИМЕВИЙ РЕАКЦИЯЛАР</b>   | 292 |
| <b>XXII боб. Фотохимёвий реакциянинг квант чиқиши.</b>  | 292 |
| XXII.1. Фотохимёвий ўтиш конунлари  | 292 |
| XXII.2. Ишнинг бажарилиши   | 294 |
| XXII.3. Машқлар   | 300 |
| <b>ГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ.</b>   | 301 |
| <b>XXIII. боб. Гетероген жараёнлар.</b>   | 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. Қаттик кислоталарнинг сувда эриши  | 311 |
| XXIII.6. Машқлар  | 312 |
| <b>XXIV боб. Платина корасида водород пероксидининг каталитик парчаланиши</b>   | 313 |
| XXIV.1. Водород пероксидининг сувли эритмалардаги оксидлаш ва кайтариш хоссалари  | 313 |
| XXIV.2. Ишнинг бажарилиши   | 314 |
| <b>XXV боб. Электрохимёвий реакцияларнинг кинетикаси.</b>   | 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 яқинидаги каватнинг рН ини ўлчаш  | 334 |
| <b>XXVI боб. Электрод сиртида органик моддаларнинг адсорбцияси.</b>   | 338 |
| XXVI.1. Электрокапилляр ўлчаш   | 338 |
| XXVI.2. Дифференциал сигмни ўлчаш   | 340 |
| XXVI.3. Томувчи симоб электродида сиртга актив моддалар иштирокидати 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. Хўжамқулова  
Мусаҳҳиҳ М. Мажитхўжаева

Теришга берилди 20.06.94. Босишга рухсат этилди 25.09.98. Бичими 60x90<sup>1/16</sup>. «Литературная» гарнитурда терилди. Юқори босма усулида босилди. Шартли босма табоғи 27,0. Нашр табоғи 28,76.  
Нусхаси 2000. Буюртма № 593.

«Ўзбекистон» нашриёти, 700129, Тошкент, Навоий 30. Нашр. № 29—93.

