

К.С.АХМЕДОВ, Ҳ.Р.РАҲИМОВ

# КОЛЛОИД ХИМИЯ



К. С. АХМЕДОВ, Ҳ. Р. РАҲИМОВ

# КОЛЛОИД ХИМИЯ

II наشري

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

429

NAMANGAN DAVLAT  
UNIVERSITETI  
Axborot-resurs markazi

ТОШКЕНТ  
«ЎЗБЕКИСТОН»  
1992

24.6  
А. 98

6.3640

ISBN 5-645-01577-0

Λ  $\frac{1705000000-71}{M351(04)92}$  —92

© «ЎЗБЕКИСТОН» нашриёти, 1992.

## СУЗ БОШИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 1-§. КИРИШ. КОЛЛОИД ХИМИЯНИНГ РИВОЖЛАНИШ ТАРИХИ

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

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

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

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

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

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

Коллоид системаларнинг гетерогенлиги бу системадаги заррачалар орасида чегара сирти, сирт қавати борлигидир; коллоид зарраларни одатдаги микроскопда кўриб бўлмайди, чунки модда коллоид системаларда жуда кичик заррачаларга қадар майдаланган ҳолда бўлади. Уларни махсус оптик асбоблар билангина кўриш мумкин. Коллоид заррачалар филтёр қоғоз тешикларидан ўтиб кетади, лекин ўсимлик ёки хайвон организмдаги мембраналардан ўтмайди. Коллоид системанинг дисперс фазалари дисперсион муҳитдан маълум сиртлар билан ажралган мустақил фазани ташкил этади. Шунинг учун коллоид системалар *микрогоетероген, ҳатто ультрамикрогоетероген системалар* деб қаралади.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Айниқса Октябрь революциясидан кейин мамлакатимизда коллоид химия кенг миқёсда ривожланди.

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

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

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

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

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

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

## 2-§. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

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

1-жадвал

Дисперс системаларнинг заррачалар ўлчамига кўра классификацияси

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

Дисперсликни ўлчаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2-жадвал

Дисперс системаларнинг типлари

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

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

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

Суюқликнинг суюқликдаги дағал дисперс системаси *эмульсия*, каттик жисмнинг суюқликдаги дағал дисперс системаси *суспензия* дейилади.

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

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

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

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

Лиофоб коллоидларга олгин, платина, қумуш, олтингугурт золлари, металл сульфидларнинг гидрозоллари ва шу кабилар киради.

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

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

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

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

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

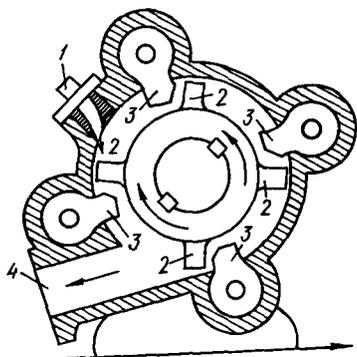
3. Юқори молекуляр моддалар ва уларнинг эритмалари (оксиллар, полисахаридлар, каучуклар, полиамидлар ва ҳоказо).

### 3- §. КОЛЛОИДЛАРНИНГ ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ

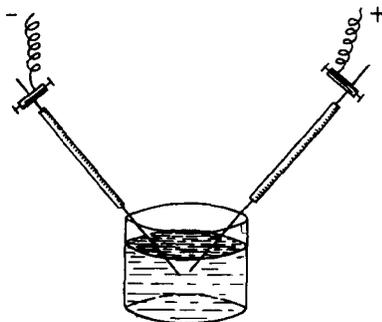
Коллоид эритмалар ҳосил қилиш усуллари бир-бирига қарама-қарши икки принципга асосланган. Бу принциплардан бири йирикрок заррачаларни майдалашдан, иккинчиси эса молекула ёки ионлардан йирикрок заррачалар ҳосил қилишдан (агрегатлашдан) иборат; биринчи хил усуллар *диспергация*, иккинчилари *конденсация*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

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

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



1-р а с м . Коллоид тегирмон.



2-р а с м .Металларни электр ёрдами билан чанглатиб, коллоид эритма ҳосил қилиш схемаси.

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

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

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

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

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

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

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

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

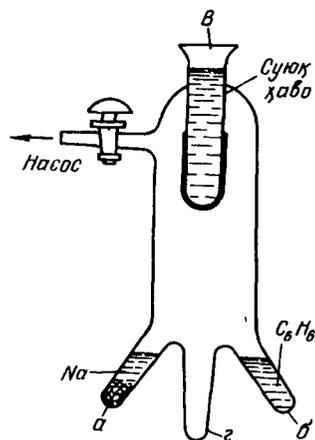
Пептизация мураккаб жараён бўлиб, у пептизаторнинг дисперсион муҳитга, чўкма сиртига адсорбиланишига, сольват қаватлар ҳосил бўлишига ва ҳоказоларга боғлиқ. Думанскийнинг фикрича пептизация вақтида чўкма билан пептизатор орасида комплекс бирикмалар типидagi бир қатор оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлади;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

## КОНДЕНСАЦИЯ УСУЛИ

Конденсация усули икки хил бўлади: физик конденсация ва химиявий конденсация

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

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



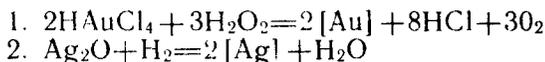
Асбобнинг *а* қисмига буғланувчи каттик модда (масалан, натрий), *б* қисмига дисперсион муҳит (масалан, бензол), *в* қисмига суюқ ҳаво солинади. Асбобнинг *а* ва *б* қисмлари киздирилганда Na ва бензол буғланиб, суюқ ҳаво солинган *в* идиш сиртида конденсатланади. Суюқ ҳаво олиб қўйилгач (буғланиб бўлгач),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

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

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

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

Қайтарилиш усулида дисперс фаза чин эритмада бирор қайтарувчи модда ёрдамида қайтарилади. Мисол тариқасида  $\text{HAuCl}_4$  эритмасини  $\text{H}_2\text{O}_2$  ёки формалин билан қайтариш, кумуш оксидни водород билан қайтариш реакцияларини кўрсатиш мумкин; бу реакциялар қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

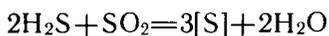


Бу тенгламаларда золь тарзида ҳосил бўладиган моддалар квадрат қавсларга олинган. Қайтарувчи сифатида, кўпинча гидразин, таннин, фенолгидразин, алкалоидлар ва бошқа моддалар ишлатилади. Қайтарилиш усули билан Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Hg, Bi, Cu, Te, Se золлари ҳосил қилинган.

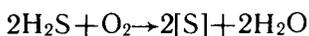
Олтин золини олишда  $AuCl_3$ ни чумоли альдегид билан қайтариш мумкин:



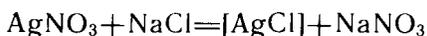
Шунингдек, водород сульфидни сульфит ангидрид билан қайтариш орқали олтингугуртни коллоид солатга ўтказиш мумкин:



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



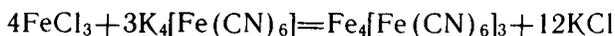
Алмашиниш усули эримайдиган моддалар ҳосил бўладиган алмашиниш реакцияларига асосланади. Бу усул билан масалан, кумуш хлорид гидрозоли ҳосил қилинади:



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



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



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

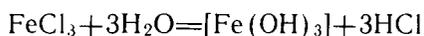
1. Агар темир (III)-хлориднинг 5 мл 0,005 н эритмасига 0,005 н сариқ кон тузи эритмасидан 5 мл куйиб, унинг устига 50 мл сув қўшсак, берлин зангорисининг тиник коллоид эритмаси ҳосил бўлади.

2. Агар 5 мл 0,1 н  $FeCl_3$  эритмасига  $K_4[Fe(CN)_6]$  нинг 0,1 н эритмасидан 5 мл куйиб, устига 50 мл сув қўшсак, лойқа эритма ҳосил бўлиб, берлин зангориси чўкмага тушади.

3. Агар  $FeCl_3$  нинг 5 мл тўйинган эритмасига  $K_4[Fe(CN)_6]$  нинг тўйинган эритмасидан 5 мл куйсак, берлин зангорисининг гели ҳосил бўлади. Унга сув қўшиб суюлтириш орқали берлин зангорисининг коллоид эритмасини ҳосил қилиш мумкин.

Демак, энг паст (1-тажриба) ва энг юкори (3-тажриба) концентрацияларда олинган  $\text{FeCl}_3$  ва  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  эритмалари ўзаро реакцияга киришиб, юкори дисперс коллоид системалар ҳосил қилади, лекин ўртача концентрацияда олинган эритмалар орасида содир бўладиган реакциядан (2-тажриба) коллоид система ҳосил бўлмайди, факат берлин зангори чўкмага тушиб, дағал дисперс система ҳосил бўлади. Бу тажрибаларни қандай тушунтириш мумкин? I ҳолда (яъни, ниҳоятда паст концентрациядаги реагентлар ишлатилганида) мавжуд реагентларнинг ҳаммаси сарфланиб, нисбатан кам маҳсулот заррачаларидан иборат майда кристалланиш марказлари ҳосил бўлади: маҳсулот заррачаларининг яна кўпайиши учун имконият қолмайди. Реагентлар юкори концентрацияларда олинганида бирданига жуда кўп маҳсулот заррачаларидан иборат кристалланиш марказлари пайдо бўлиб, реагентларнинг ҳаммаси сарфланиб кетади; майин коллоид система (гель) ҳосил бўлади. Ўртача концентрациядаги реагентлар эритмаларидан фойдаланилганида дастлаб ҳосил бўлган кристалланиш марказлари ўсишини давом эттириб, дағал дисперс система ҳосил қилади.

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



Сўнгра:



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

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

йириклашиб кетмайди. Системага стабилизатор кўшилганида эса ҳар иккала (агрегатив ва седиментацион) барқарорлик таъминланади.

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

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

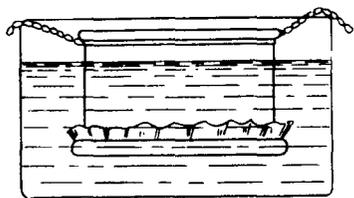
Юқори молекуляр бирикмаларнинг олиниш методлари VIII бобда баён этилади. Полимер моддаларни турли эритувчиларда эритиш орқали уларнинг эритмалари ҳосил қилинади. Юқори молекуляр моддаларда молекулалар ўртасидаги боғлар анча мустаҳкам бўлганлиги сабабли молекулаларо занжирлар уларнинг эритмаларида ҳам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

#### 4-§. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИ ТОЗАЛАШ

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

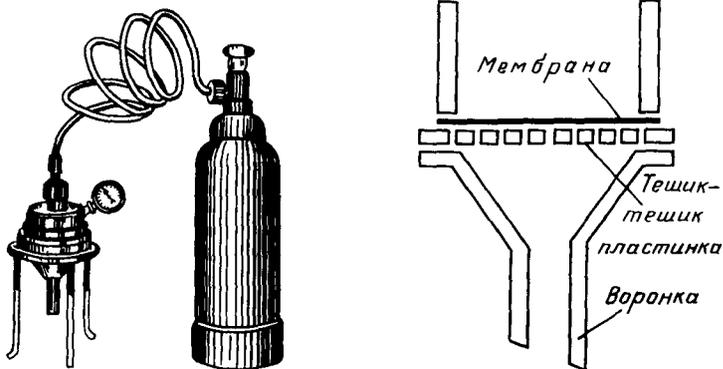
«электродиализ», «ультрацентрифугалаш» усулларидан фойдаланилади.

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

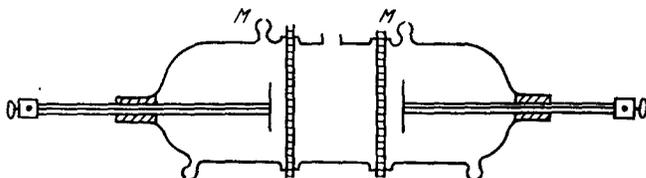


4-расм. Оддий диализатор.

\* Коллодий таркибида 11 % га яқин азот бўлган нитроцеллюлозанинг спирт билан эфир аралашмасидаги эритмаси. Коллодий парда тайёрлаш учун шиша идишга коллодий эритмаси солинади. Сўнгра идиш айлантрилиб туриб, коллодий эритмасидан бўшатлади. Идиш деворларида қолган коллодий эритмаси мумкин қалар текис тарқалиши керак. Сўнгра идиш тўнкарилиб, унинг ичидани спирт ва эфир тамомила буғлангунча кутиб турилади. Эфир хиди йўқолгандан кейин идиш тоза сув билан бир неча марта чайқалади. Сўнгра парданинг четлари кўчирилиб, парда билан шиша ўртасига сув қуйилади ва ҳосил бўлган парда шишадан кўчириб олинади.



5-расм Ультрафилтр.



6-расм Электродиализ схемаси.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## КОЛЛОИД ХИМИЯНИНГ АҲАМИЯТИ

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

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

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

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

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

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

### САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Коллоид системалар қаторига нималар киради?
2. Коллоид химиянинг мазмуни, мақсади ва аҳамияти нималардан иборат? Коллоид системаларга мисоллар келтиринг.
3. Дисперс системалар қандай принциплар асосида синфларга бўлинади? Юқори дисперс системани қандай тушуниш керак?
4. Золь, дисперс фаза, дисперсион муҳит, лиофиллик, лиофоблик тушунчаларига таъриф беринг.
5. 2 % ли  $\text{FeCl}_3$  эритмаси ва дистилланган сув берилган бўлса, қандай қилиб коллоид эритма тайёрлайсиз?
6. Фарадей 1857 йилда олтиннинг тузларини оқ фосфор билан қайтариб, олтин золини олишга муваффақ бўлган. Фарадей бажарган тажрибада содир бўлган реакция тенгламаларини ёзинг.
7. Агар  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  тузидан 0,1 г олиб, уни 100 мл сувда эритсангиз, неча процентли эритма ҳосил бўлади? Ҳосил қилинган эритманинг 100 мл га 1 % ли  $\text{CuSO}_4$  эритмасидан томчилаб қўшиб, жигар ранг тусли золь ҳосил қилиш мумкин. Реакция тенгламасини ёзинг.

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

### УМУМИЙ МАЪЛУМОТ

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

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

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

## 1-§. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР-КИНЕТИК ХОССАЛАРИ

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

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

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

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

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

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

СГС системада  $D$   $\text{см}^2/\text{сек}$ , СИ системасида  $\text{м}^2/\text{сек}$  билан ўлчанган Диффузия коэффиценти учун Эйнштейн томонидан 1905 йил қуйидаги формула чиқарилган:

$$D = \frac{RT}{\Lambda} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta} \quad \text{ёки} \quad D = \left( \dots \right)$$

бу ерда  $R$  — газ константаси,  $T$  — Авогадро сони,  $\eta$  — дисперсион муҳитини,  $r$  — заррача радиуси,  $k$  — Больцман ( $10^{-23} \frac{\text{Ж}}{\text{градус}}$ ).

Этан, силжиш, хақида ф. 1905 йил. (Броу, беҳабар)

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

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

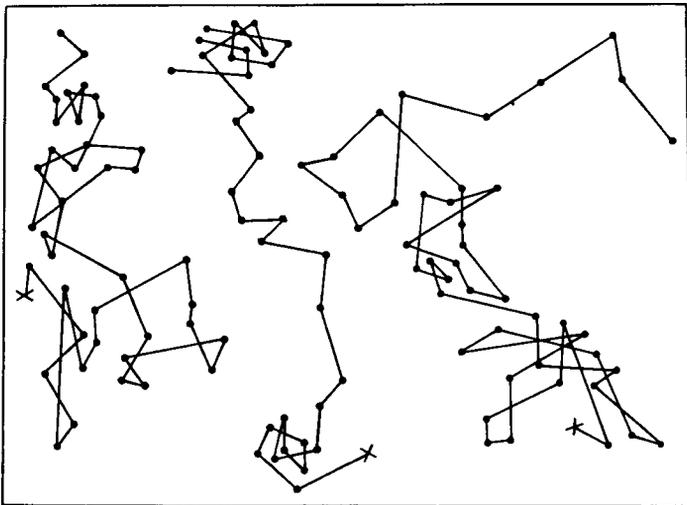
$\rho$  — заррача моддасининг зичлиги,  $M$  — коллоиднинг молекуляр массаси. Масалан, оксилларнинг ана шу усулда топилган молекуляр массаси (50 000—70 000) уларнинг криоскопик усулда топилган тақрибий молекуляр массасига яқин келади. Шундай қилиб, диффузия ҳодисаси коллоид заррачалар ўлчамларини ва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

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

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

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

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



7-р а с м Мастика суспензияси зарраларининг Броун ҳаракати проекцияси.

Эйнштейн Броун ҳаракатига газ конунларини татбик этиб, заррачанинг  $\Delta t$  вақт ичида ўртача силжишининг квадрат қийматини аниқлаш формуласини топди:

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

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

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

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

Эйнштейн — Смолуховский тенгламаси келиб чиқади.

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

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

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

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

Бу тенглама Перрен тенгламаси дейилади. Бу ерда  $\rho$  — дисперс заррача моддасининг зичлиги,  $\rho_0$  — дисперсион муҳит моддасининг зичлиги,  $h_1$  — пастроқдаги зона баландлиги,  $h_2$  — юқорирокдаги зона баландлиги,  $n_1$  — пастроқдаги зонанинг  $1 \text{ см}^3$  ҳажмида бўлган заррачалар сони,  $n_2$  — юқорирокдаги зонанинг  $1 \text{ см}^3$  ҳажмида бўлган заррачалар сони,  $N$  — Авогадро сони,  $g$  — Ернинг тортиш кучи тезланиши,  $r$  — заррача радиуси,  $R$  — универсал газ константаси,  $T$  — дисперс системасининг абсолют температураси.

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

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

Агар бу тенгламадан  $h$  ни топсак:

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

<sup>1</sup> Пьер Симон Лаплас (1749—1827) француз математиги ва физиги.

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

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

Демак, ҳаво босими  $27^\circ\text{C}$  да 6 км баландлиги кўтарилганидан кейин икки марта камаяди. Бу баландликни фақат ҳаво учун эмас, балки ҳар қандай молекуляр массага эга бўлган газ учун ҳам ҳисоблаб топиш мумкин.

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

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

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

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

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

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

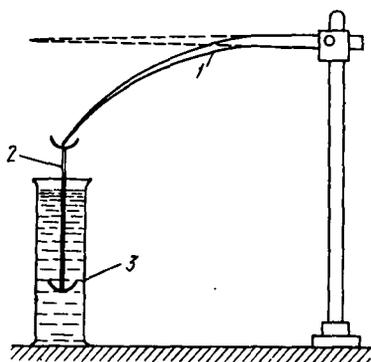
## 2-§. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИ АНАЛИЗ ҚИЛИШ МЕТОДЛАРИ

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

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

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

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



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

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

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

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

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

**2- мисол.** Кумуш йодид золида диффузия коэффициентини  $D = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ ; эритманинг ковушоклик коэффициентини  $\eta = 10^{-3} \frac{\text{Нс}}{\text{м}^2}$ ;

температура  $298^\circ \text{ К}$  бўлганида кумуш йодид заррачасининг радиуси топилсин.

Е ч и ш. Диффузия коэффициентини учун чиқарилган формула

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

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

ёки 1,8 нанометр.

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

Е ч и ш. Эйнштейн — Смолуховский тенгламаси

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

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

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

Е ч и ш. Диффузия коэффициентини  $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$  тенглама асосида топилади:

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

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

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

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

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

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

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

### 3- §. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ ОСМОТИК БОСИМИ

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

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

$$P \cdot v = \frac{v}{N} RT \text{ ёки } P = \frac{v}{v} \cdot \frac{RT}{N} \quad (\text{II.7})$$

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

**Масала.** Олтин золининг 1 литрида 10 г олтин бор; бу коллоид эритманинг  $27^\circ\text{C}$  даги осмотик босими топилсин. Золининг солиштирма массаси 2 га тенг деб, олтин заррачаларининг ҳар бир кирраси 20 нанометрга тенг куб деб олинсин.

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

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

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

лоид эритманинг осмотик босимини ҳисоблаб топамиз:

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

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

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

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

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

#### 4- §. КОЛЛОИДЛАРНИНГ ОПТИК ХОССАЛАРИ

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

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

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

3-жадвал

Қумуш золнинг дисперслик даражасига кўра ранги

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

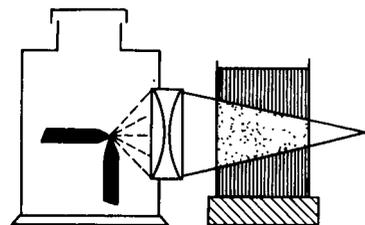
$As_2S_3$  золи — сарик,  $Sb_2S_3$  золи — ковок ранг,  $Fe(OH)_3$  золи жигар ранг тусларга эга.

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

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

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

Тиндаль-Фарадей эффектини кўриш учун тўрт киррали шиша идишга (куветага) дисперс система солинади-да, қора парда олдида кўйилиб, проекцион фонарь билан ёритилади (9-расм).



9-расм. Фарадей — Тиндаль эффекти.

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

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

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

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

Коллоид заррачалардан нурнинг ёйилиш ҳодисаси ўша нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ бўлади. *Рэлей<sup>1</sup> қонунига* мувофиқ коллоид система орқали ёруғлик ўтганида дифракция туфайли ёйилган ёруғликнинг интенсивлиги коллоид заррачаларнинг сонига, заррача ҳажмининг квадратига тўғри пропорционал, тушаётган нур тўлқин узунлигининг тўртинчи даражасига тескари пропорционалдир:

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

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

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

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

<sup>1</sup> Джон Уильям Рэлей (1842—1919) — инглиз физиги.

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

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

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

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

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

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

Иккала ярим доира бир хил ёритилганда золларнинг ёритилаётган

<sup>1</sup> Грекча *неφος* булут сўзидан келиб чиққан.

қисм баландликлари золларнинг концентрацияларига тескари пропорционал бўлади:  $\frac{h_1}{h_2} = \frac{C_1}{C_2}$ . Агар стандарт золнинг концентрацияси  $C_1$  маълум бўлса, синаладиган эритма концентрацияси  $C_2$  ҳисоблаб топилади ( $h_1$  — стандарт золнинг ёритилган қисми баландлиги,  $h_2$  — синаладиган золнинг ёритилаётган қисми баландлиги).

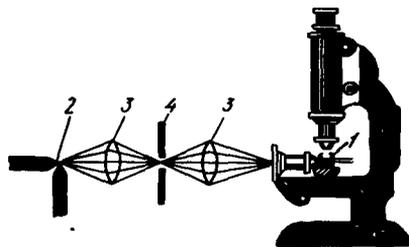
Агар нефелометр ёрдамида синаладиган золдаги коллоид заррачаларнинг катта-кичиклигини аниқлаш зарур бўлса, биринчи навбатда стандарт эритманинг концентрацияси синаладиган эритма концентрациясига тенг қилиб олинади; сўнгра окулярдаги иккала ярим доира бирдек ёритилгунча золларнинг ёритилаётган қисми баландликлари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

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

бу ерда  $v_1$  — стандарт золдаги коллоид заррача ҳажми.

**Ультрамикроскоп.** Коллоид эритма заррачаларининг ўлчами 100 нм дан кичик бўлганлиги сабабли уларни оддий микроскопда кўриб бўлмайди. Австриялик физик Р. Зигмонди<sup>1</sup> 1903 йилда Тиндаль-Фарадей эффектидан фойдаланиб ультрамикроскоп ясади. Оддий микроскоп билан ультрамикроскоп орасидаги фарқ шундаки, оддий микроскопда жисм ўтаётган ёруғликда кўрилади, ультрамикроскопда эса жисм ён томондан ёритилади, демак, унда коллоид заррачалар томонидан ёйилган ёруғликни кўрамиз (10-расм).

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



10-расм. Ультрамикроскоп схемаси.

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

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

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

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

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

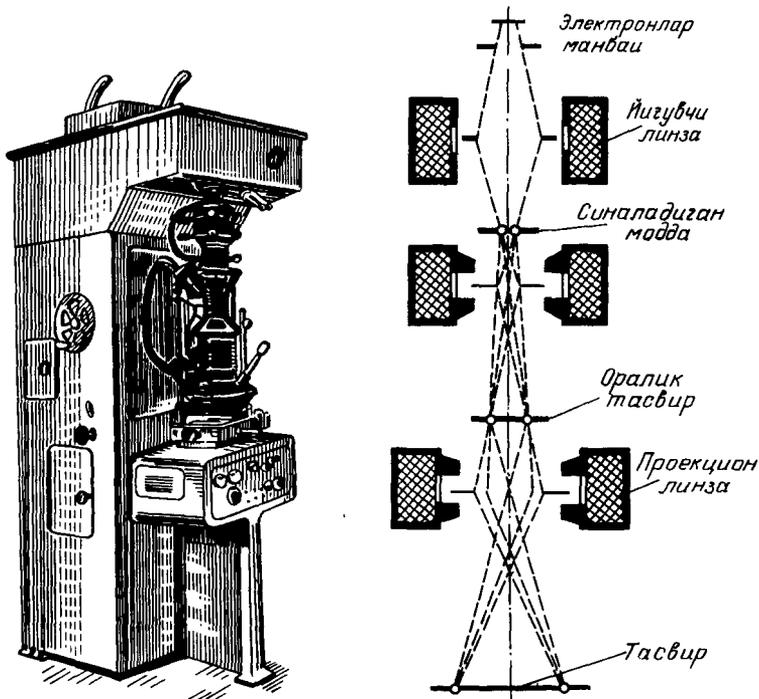
Электрон микроскоп 1934 йилда кашф этилди. Бу микроскопда катоддан чиққан электронлар оқими электромагнит ғалтакнинг магнит майдонига келади. Бу майдон электронларни йиғиб, текшириладиган жисмга юборади. Электронлар жисмнинг зич қисмларидан кам, зич бўлмаган қисмларидан эса кўп ўтиб, иккинчи ва учинчи магнит майдонларига боради: натижада флуоресцент экранда ёки фотопластинкада жисмнинг катталашган тасвири ҳосил бўлади. Электрон микроскоп жисми 100 000 ва ундан ҳам катта қилиб кўрсатади. Бу асбобдан фойдаланиб, коллоид заррачаларни ва ҳатто полимер молекулаларини, металл ҳамда кстишмаларнинг сирт гузилишини, вирус ва микробларни хуллас, 0,5—1 нм катталиқдаги заррачаларни кўриш мумкин. 11-расмда электрон микроскопнинг схемаси келтирилган. Коллоид заррачаларнинг ички структураси ва унинг турли жараёнлар вақтида ўзгариши рентгенография ва электронография методлари ёрдамида аниқланади.

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

килиш билан чегараланилади. Дебай-Шеррер диаграммаларини текшириш йўли билан хилма-хил коллоидларнинг кўпчилиги кристалл тузилишга эга эканлигини аниқлаш мумкин бўлди. Айниқса оғир металлларнинг золлари ва уларнинг бирикмаларидан ҳосил бўлган золларни текшириш самарали натижага берди. Бунинг сабаби шундаки, рентген нурлари оғир металл атомларига тушганида нур ниҳоятда кучли ёйилади: бу ходисага дисперсион муҳит у қадар ҳалал бермайди. Рентгенография методи юқори молекуляр моддаларни (айниқса, табиий ва синтетик полимерларни) ва бўқиш ходисасини текширишда катта аҳамият касб этади. Хусусан пенициллин, витамин В<sub>12</sub>, гемоглобин каби мураккаб моддаларнинг тузилиши фақат рентген-структур анализи методи асосида аниқланади. Рентгенографик методларни такомиллаштириш йўли билан оксил молекулаларининг ўлчамлари ва уларнинг гидратланиши ҳақида қимматли маълумотлар қўлга киритилди.

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

Электронларнинг тўлқин хоссалари қўлланиладиган воситалардан бири электрон микроскопиядир.



11-р а с м . Электрон микроскоп схемаси

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

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

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

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

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

Е ч и ш. Масалани СИ системасида ечамиз:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ ж. с.}; \quad m = 9,108 \cdot 10^{-31} \text{ кг};$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл. } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \text{ дан фойдалансак:}$$

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

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

### САВОЛ ВА МАШҚЛАР

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

7. Золларнинг осмотик босими билан заррача катта-кичиклиги орасида қандай боғланиш бор?
8. Коллоидларнинг оптик хоссаларини тасвирлаб беринг.
9. Коллоидларнинг ранглари нималарга боғлиқ?
10. Тиндаль-Фарадей эффекти нимадан иборат?
11. Рэлей формуласини талқин қилиб беринг.
12. Нефелометр, ультрамикроскоп ва электрон микроскоп ҳақида батафсил сўзлаб беринг.
13. Коллоид системаларни текширишда рентгенография ва электронография усулларининг моҳиятини айтиб беринг?
14.  $1,50 \cdot 10^8 \frac{\text{см}}{\text{с}}$  тезлик билан ҳаракатланаётган электрон учун тўлқин узунлик топилсин.

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

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

## 1- §. АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАР

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

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

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

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

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

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

бу ерда  $\sigma$  — сиртни  $1 \text{ см}^2$  катталаштириш учун сарфланадиган иш бўлиб, у *сирт таранглик коэффициенти* деб аталади.

## 2-§. СИРТ ХОДИСАЛАРНИНГ СИНФЛАРГА БЎЛИНИШИ

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

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

1. Газ — суюқлик; 2. Газ — қаттиқ жисм; 3. Суюқлик — суюқлик; 4. Суюқлик — қаттиқ жисм; 5. Қаттиқ жисм — қаттиқ жисм.

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

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

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

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

## 3-§. СИРТ ҚАВАТНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**2- мисол.** Ҳажми  $1 \text{ см}^3$  бўлган кубнинг умумий ва солиштирма сиртлари топилсин. Агар унинг ҳар қайси томони  $10$  га бўлинса, умумий ва солиштирма сиртлари қанчага тенг бўлади?

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

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

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

4-жадвал

1  $\text{см}^3$  жисм майдаланганда умумий ва солиштирма сиртнинг ортиши

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

#### 4- §. СУЮҚЛИКНИНГ СИРТ ТАРАНГЛИГИ ВА ТҶЛИҚ СИРТ ЭНЕРГИЯ

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

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

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

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

Сирт тарангликнинг ўлчамлиги сирт бирлигига тўғри келадиган энергия миқдори билан ифодаланади: СГС системасида эрг/ $\text{см}^2$  билан; СИ системада Жоуль/ $\text{м}^2$  билан ёки эрг-дина/ $\text{см}$  бўлганлиги учун сирт таранглик дина/ $\text{см}$  ёки ньютон/ $\text{м}$  билан ифодаланади. 1 Жоуль/ $\text{м}^2 = 1000$  эрг/ $\text{см}^2$ ; 1 Ньютон/ $\text{м} = 1000$  дина/ $\text{см}$  эканлигини ҳам назарда тутиш керак.

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

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

5-жадвал

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

Модда	$t', \text{C}$	$\sigma$	Модда	$t', \text{C}$	$\sigma$
Гелий	-270	0,22	Чумоли	25	36,8
Азот	-193	8,27	кислота		
Аммиак	10	24,25	Ош тузи	803	113,8
Гексан	25	17,9	Анилин	25	43,2
Углерод (IV)			Сув	25	71,95
хлорид	25	25,02	Симоб	25	473,5
Бензол	25	28,2	Қўроғошин	350	442,0
Углерод (IV)			Олтин	700	1207,6
сульфид	25	31,5	Платина	2000	1819,0
Этил					
спирт	25	22,1			

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

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

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

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

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

тенгламага мувофиқ тўғри чизик бўйлаб камая боради. Бу тенгламадан

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

келиб чиқади.

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

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

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

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

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

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

бу ерда  $\Delta S$  сиртнинг ўзгариши.

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

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

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

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

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

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

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

Сирт таранглик суюқликнинг қутбланишини ҳам характерлайди. Бу ерда қутбланиш деганда молекулалар куч майдони интенсивлигини тушунмоқ керак. Лекин суюқликларнинг қутбланишини характерловчи катталиклар (диполь момент  $M$ , қутбланувчанлик  $\alpha$ , мухитнинг диэлектрик константаси  $\epsilon$ ) билан  $\sigma$  орасида оддий ифода кўринишидаги боғланиш мавжуд эмас.

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

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

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

### 5-§. БИР-БИРИДА ТҶИЙИНГАН СУЮҚЛИК СИРТЛАРИ ОРАСИДАГИ СИРТ ТАРАНГЛИК Г. Н. АНТОНОВ ҚОЙДАСИ

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

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

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

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

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

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

Баъзи суюқликлар билан сув орасидаги фазаларо сирт таранглик қийматлари

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

### 6-§. ҚАТТИҚ ЖИСМЛАРНИНГ СИРТ ТАРАНГЛИГИ

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

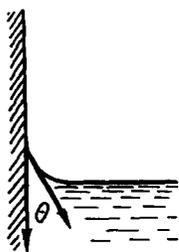
7-жадвалдаги  $\sigma$  қийматларини аниқлашда В Томсон (Кельвин) нинг эрувчанлиги методидан фойдаланилган.

Баъзи кристалл моддаларнинг сирт тарангликлари

Модда	Температура t°, C	$\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup>
CaF <sub>2</sub>	30	2500
SrSO <sub>4</sub>	30	1400
BaSO <sub>4</sub>	25	1250
PbF <sub>2</sub>	25	900
AgCrO <sub>4</sub>	26	575
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	30	270
PbJ <sub>2</sub>	30	130

### 7-§. ҚАТТИҚ ЖИСМ СИРТНИНГ СУЮҚЛИК БИЛАН ҲУЛЛАНИШИ

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



12-расм. Вертикал қаттиқ жисмни ҳўллаётган суюқлик ва бундай суюқликнинг горизонтал қаттиқ жисм сиртига туширилган томчиси

1. Агар суюқлик молекулаларининг ўзаро тортишиш кучи суюқлик молекулалари билан қаттиқ жисм молекулалари орасидаги тортишиш кучидан кам бўлса, суюқлик қаттиқ жисмни ҳўллайди.

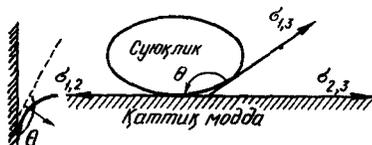
Суюқлик сиртига ўтказилган уринма билан қаттиқ жисм сиртига ўтказилган уринма орасидаги бурчак *чет бурчак* (ёки *ҳўлланиш бурчаги*) деб аталади ва  $\Theta$  ҳарфи билан ишораланади. Агар суюқлик қаттиқ жисмни ҳўлласса, чет бурчак ўткир, яъни  $\Theta \leq \pi/2$  бўлади. Агар  $\Theta = 0$  бўлса, суюқлик қаттиқ жисмни тўла ҳўллаган бўлади. 12-расмда вертикал қаттиқ жисмни ҳўллаётган суюқликнинг горизонтал қаттиқ жисм сиртига туширилган томчиси тасвирланган.

11. Агар суюқлик молекулаларининг ўзаро тортишиш кучи суюқлик молекулалари билан қаттиқ жисм молекулалари орасидаги тортишиш кучидан ортиқ бўлса, суюқлик қаттиқ жисмни ҳўлламайди. Қаттиқ жисмни ҳўлламайдиган суюқлик томчиси қаттиқ жисм сиртида эллипсоид шаклини олади. 13-расмда қаттиқ жисмни ҳўлламайдиган суюқлик томчиси ва суюқликнинг идиш девори ёнидаги сирти кўрсатилган. Бу ҳолда чет бурчак ўтмас (яъни  $\Theta > \pi/2$ ) эканлиги 13-расмда аниқ кўрсатилган.

Агар чет бурчак  $180^\circ$  га тенг (яъни  $\Theta = \pi$ ) бўлса, суюқлик қаттиқ жисмни сира ҳам ҳўлламайди. Лекин амалда бундай моддалар учрамайди; жуда оз бўлса ҳам суюқлик қаттиқ жисмни ҳўллайди. Шунини ҳам айтиб ўтиш керакки, ҳар бир суюқлик баъзи қаттиқ жисмларни ҳўллайди, баъзиларини ҳўлламайди. Масалан, сув тоза шиша сиртини ҳўллайди, аммо парафин сиртини ҳўлламайди; симоб шиша сиртини ҳўлламайди, лекин тоза темир сиртини ҳўллайди. Сув билан ҳўлланадиган қаттиқ жисм сирти *гидрофиль сирт* деб аталади; ҳўлланмайдиган жисмларнинг сиртлари эса *гидрофоб* ёки *олеофиль сиртлар* дейилади. Парафин, тальк, графит, олтингугурт сиртлари шулар жумласига киради.

Сиртларни сунъий равишда бирор суюқлик билан ҳўлланадиган ёки ҳўлланмайдиган қилиш мумкин. Масалан, бирор қаттиқ углеводороднинг сиртига сирт-актив модда суркаб, уни сув билан ҳўлланадиган ҳолатга келтириш мумкин.

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



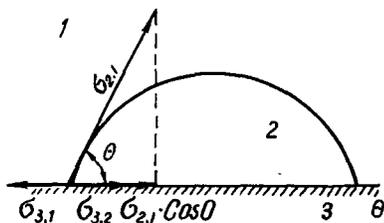
13-расм. Қаттиқ жисмни ҳўлламайдиган суюқлик.

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

## 8-§. ҲўЛЛАНИШНИНГ МИҚДОРИЙ ИФОДАСИ

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

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



14-расм. Чет бурчак билан  $\sigma_{3,1}$ ,  $\sigma_{1,2}$  ва  $\sigma_{2,1}$  орасидаги боғланиш  
1 — ҳаво, 2 суюклик, 3 қаттиқ жисм

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

Бу тенгламадан фойдаланиб, ҳўлланишнинг миқдори характери-каси чет бурчак косинуси эканлигини аниқлаймиз:

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

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

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

Ҳар қайси модда ўзининг чет бурчаги қийматига эга. Масалан:

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

Бу қаторда кварцдан парафинга ўтган сари сув билан хўлланилиш интенсивлиги камаё боради.

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

## 9-§. КОГЕЗИЯ ВА АДГЕЗИЯНИНГ МИҚДОРИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

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

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

формула билан ифодаланади (бу ерда  $\sigma$  синаладиган жисмнинг ҳаво билан чегарасидаги сирт таранглиги).

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

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

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

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

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

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

Агар

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

<sup>1</sup> Когезияни баъзан *аттракция* деб ҳам юритилади.

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

$$\frac{\Delta H_{\text{буг}}^0}{T_{\text{қайн}}} - \Delta S^0 \quad (111.19)$$

тенгламани оламиз (бунда  $\Delta H_{\text{буг}}^0$  суюкликнинг бугга айланиш энтальпияси,  $\Delta T_{\text{қайн}}$  — унинг абсолют қайнаш температураси,  $\Delta S^0$  бугга айланиш вақтида энтропия ўзгариши). Трутон коидасига мувофиқ  $\Delta S^0 = 87,86$  кЖ/моль (21 ккал/моль), (III,19) тенгламадан кўрамизки, когезияни суюкликнинг қайнаш температураси ва бугга айланиш иссиқлари қийматлари билан характерлаш мумкин.

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

$$A_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \quad (111.20)$$

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

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

$$A_a \geq \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} \quad (111.21)$$

эканлигини кўрамиз. Когезия энтальпияси  $2\sigma$  га тенглигини назарга олиб:

$$A_a \geq \frac{2\sigma_{2,1} + 2\sigma_{3,1}}{2} = \frac{A'_k + A''_k}{2} \quad (111.22)$$

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

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

Бу тенгламада асосида  $A_a$  ни суюкликнинг сирт таранглиги  $\sigma_{2,1}$  ва ҳўлланиш бурчагининг косинусидан ҳисоблаб чиқариш мумкин. Адгезия қанча кучли намоён бўлса,  $\cos\Theta$  шунча катта қийматга эга бўлади. (111,22) тенгламадан кўрамизки, ўзаро мувозанатда турган икки фаза бир-бирида эриб кетиши учун адгезияда бажариладиган ишнинг қиймати айни фазалар когезия энтальпиялари йиғиндисининг ярмига тенг ёки ундан катта бўлиши керак. Адгезия ҳодисаси фазалараро сирт тарангликнинг ўз-ўзича камайиши натижасида келиб чиқади; бинобарин, адгезия термодинамик жиҳатдан ўз-ўзича содир бўла оладиган процесслар жумласига киради. Адгезион ўзаро таъсирнинг катталиги Ван — дер — Ваальс кучлари қийматларидан тортиб, то соф химиявий боғланиш энергияларига қадар бўлиши мумкин.

### 10- §. ҲўЛЛАНИШ ИССИҚЛИГИ

Ҳўлланиш сирт энергиянинг камайиши билан содир бўладиган ўз-ўзича борувчи жараёнлиг. Бирор адсорбент суюкликка туширилганида ҳўлланиш иссиқлиги ажралиб чиқади. Унинг қиймати:

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

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

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

Интеграл ҳўлланиш  $Q_i$  иссиқлиги деганда сирт бирлигига  $x$  миқдор суюқлик берилганида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдорини тушунмоқ керак. Айни сирт билан қанча кўп миқдор суюқлик ўзаро таъсирлашса, шунча кўп интеграл иссиқлик ажралиб чиқади. Интеграл ҳўлланиш иссиқлиги билан дифференциал ҳўлланиш иссиқлиги орасида қуйидаги боғланиш бор:

$$Q_i = \int_0^x Q_d dx$$

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

Капилляр найчага ҳажми иссиқдан катталашадиган суюқлик (масалан, толуол) солинган ва найча даражаланган бўлади. Пробирка чайкатиладиган ҳўлловчи суюқликка ҳўлланивчи каттик жисм (одатда кукун ҳолатда) текканида ҳўлланиш иссиқлиги чиқиши туфайли капилляр найчадаги толуолнинг сатҳи баландлашади. Бу баландликни ўлчаб, ҳўлланиш иссиқлигини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Температура ортишини махсус термометр ёки термопара ёрдамида ўлчайдиган махсус калориметрлар ёрдами билан ҳам ҳўлланиш иссиқлигини аниқлаш мумкин.

Қуйидаги жадвалда флоридиннинг турли эритувчиларда ҳўлланиш иссиқликлари келтирилган.

8-жа д в а л

Флоридиннинг турли эритувчиларда ҳўлланиш иссиқликлари

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Лаплас тенгласининг кўрсатишича, ҳажмий фазалар орасида капилляр босим  $\Delta P$  сирт таранглик  $\sigma$  ортиши билан ортади, лекин сферик радиус ортганда  $\Delta P$  камаяди. Яна шуни ҳам айтиб ўтиш

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

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

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

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

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

### 11-§. КАПИЛЛЯРЛАРДА СУЮҚЛИК СИРТНИНГ УЗГАРИШИ

Агар капилляр шиша найча шишани ҳўллайдиган суюқлик ичига ботирилса, капиллярда суюқлик кўтарилиб, унинг сирти ботик шаклни олади. Ботик сирт тагидаги суюқлик босими текис сирт тагидаги суюқлик босимидан кичик бўлади. Бунинг натижасида кўтарувчи куч юзага чиқади; суюқлик устунининг оғирлик кучи кўтарувчи кучга тенглашгунча суюқлик най бўйлаб кўтарилиб,  $h$  баландликда кўтарилишдан тўхтади. Суюқлик сиртининг энг пастки нуктаси *мениск* деб аталади. Капилляр найча радиусини  $r$ , суюқлик мениски радиусини  $R$ , ҳўлланиш бурчагини  $\theta$ , сирт тарангликни  $\sigma$  ҳарфлари билан белгилаб (15-расм), бу катталиклар билан  $h$  орасидаги миқдорий боғланишни топайлик. Сферик сегмент билан бир-биридан ажралиб турадиган ҳажмий фаза  $\alpha$  (газ ёки суюқлик) ва ҳажмий фаза  $\beta$  (суюқлик) орасидаги мувозанат ҳолатини кўздан кечирсак, дастлабки ҳолатда иккала фазадаги босимлар бир-бирига тенг бўлади, уни  $P^0$  билан белгилаймиз.

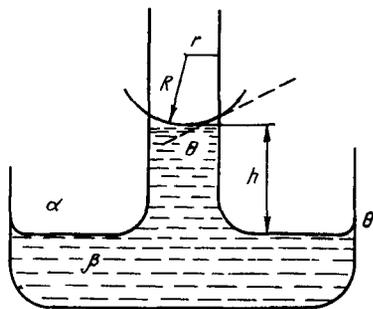
Суюқлик мениски  $h$  баландликка кўтарилганда  $\beta$  фазадаги босим  $P^\beta$  дастлабки босим  $P_0$  дан кичик бўлади. Улар орасидаги айрма  $h$  баландликка эга бўлган суюқлик устунининг оғирлик кучи босимига тенгдир:

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

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

Бинобарин:

$$P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = gh(d^{(\beta)} - d^{(\alpha)}) \quad (11.28)$$



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

14- расмда кўрамизки:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

бу ерда  $\sigma$  — аниқланиши керак бўлган суюқликнинг сирт таранглиги,  $h$  — унинг капилляр найча ичида кўтарилиш баландлиги,  $d$  — зичлиги,  $\sigma_0$  — сувнинг сирт таранглиги,  $h_0$  — сувнинг кўтарилиш баландлиги,  $d_0$  — сувнинг зичлиги.

## 12-§. СФЕРИК СИРТЛАРДА ХИМИЯВИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВА БУҒ БОСИМИ

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

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

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

Бундан

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

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

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

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

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

келиб чиқади (бу ерда,  $\mu_0$  — текис сиртдаги химиявий потенциал,  $\mu$  — сферик сиртдаги химиявий потенциал). Мувозанат ҳолатда  $\mu_{\text{суюқлик}} = \mu$  буғ бўлгани учун:

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

Бу қийматларни (III.33) тенгламага қўйиб:

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

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

### 13- §. СУЮҚЛИКЛАРНИНГ ЁЙИЛИБ КЕТИШИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

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

18. Суюқлик сирти капилляр найларда қандай кўринишларда бўлади? Жюрен тенгламасини ёзиб беринг

19. Томсон (Кельвин) тенгламаси нимадан иборат?

20. Юнг тенгламаси қандай катталиқлар орасидаги боғланишни кўрсатади?

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

22. Суюқликнинг ёйилиб кетиш коэффициентини деганда нима тушунилади?

23. Суюқликнинг сув сиртида ёйилишига сирт-актив моддалар қандай таъсир кўрсатади?

24. Қуйида келтирилган ҳўлланиш иссиқликлари қийматлари (10-жадвал) асосида Ребиндер усулига кўра сиртларнинг қайсылари гидрофил ва қайсилари гидрофоб эканлигини кўрсатинг

25. Капилляр шиша сувга ботирилса, капилляр ичида суюқлик  $h$  баландликка кўтарилади. Бу ҳолда суюқликнинг капилляр босими текис сирт тагидаги капилляр босимдан қаттами еки кичикми? Уша найча симобга ботирилганида суюқлик сирти  $h_1$  баландлик қадар пасаяди. Бу ҳолда суюқликнинг босими текис сирт тагидаги босимдан қаттами еки кичикми?

26. Аини суюқлик қайси сиртдан кўпроқ буғланади: ботиқ сиртданми, текис сиртданми еки дўнг сиртданми? Бу саволга жавоб беришда қуйидаги кўринишда ёзилган Томсон тенгламасидан фойдаланинг

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

Бу тенгламада  $p^0$  — суюқликнинг текис сиртдаги нормал босими,  $\Delta P$  — сферик сиртдаги суюқлик босими билан текис сиртдаги суюқлик босими орасидаги айирма,  $M$  — суюқликнинг молекуляр массаси,  $d$  — суюқликнинг зичлиги,  $r$  — капилляр радиуси (ёки суюқлик томчисининг радиуси),  $R$  — газ константаси

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

(Жавоби 14%)

10-жа д в а л

Баъзи сиртларнинг  $25^\circ C$  даги ҳўлланиш иссиқликлари (кал/см<sup>2</sup> ёки кал/г ҳисобида)

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

## IV. БОБ. АДСОРБЦИЯ

### 1-§. УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКА

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

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

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

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

Адсорбция ходисаси фақат кўмиргагина эмас, балки бошқа барча ғовақ моддаларга ҳам хосдир. Масалан, турли геллар ўз сиртига ҳар хил бўёқларни ютади.

---

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

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

Агар суюқлик адсорбент сиртини яхши ҳўлласа, адсорбентдаги капилляр ичида ботиқ мениск пайдо бўлади, сўнгра қолган буғ ана шу мениск устида суюқликка айланиб, адсорбентнинг барча ғовақларини суюқликка тўлдиради. Капилляр конденсация иккиламчи ҳодиса бўлиб, унинг вужудга келишида адсорбцион кучлар (яъни каттик сирт билан буғ молекулалари орасидаги таъсир кучлари) иштирок этмайди, балки суюқликнинг ботиқ менискига буғнинг тортилиши асосий роль ўйнайди. Капилляр конденсация катта тезликка эга; у бир неча минут давомнда тугайди.

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

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

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

Адсорбланиш даражаси ютувчи ва ютилувчи моддаларнинг табиатига, температурага, газнинг босимига (ёки эритманинг концентрациясига), шунингдек, адсорбентнинг солиштира сиртига боғлиқдир.

Эритмадан модданинг адсорбланишини аниқлаш учун

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

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

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

Адсорбциянинг иккинчи характеристикаси адсорбция вақтидан иборат.

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

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

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

## 2.5. АДсорбцион МУВОЗАНАТ

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

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

жараёнларининг тезликлари бараварлашиб, система *адсорбцион мувозанат ҳолатига* келади. Одатда, адсорбцион мувозанат жуда тез (секундлар ва баъзан минутлар давомида) қарор топади. Масалан, писта кўмир сиртида  $\text{CO}_2$  нинг адсорбланиш мувозанати 20 секунддан кейин,  $\text{O}_2$  ютилганида 2,5 соатдан сўнг қарор топади. Агар адсорбцион мувозанат узоқ вақт давомида қарор топмаса, адсорбция бошка хил жараёнлар билан мураккаблашган дейиш мумкин.

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

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

### 3-§. АДСОРБЦИЯ ИССИҚЛИГИ ВА ЭНТРОПИЯСИ

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

$$q_{\text{инт}} = Q/m$$

бунда:  $Q$  — ажралиб чиққан умумий иссиқлик микдори ( $J$ ),  $m$  — адсорбент массаси (г). Адсорбентга маълум микдорда модда ютилгандан кейин яна бир моль ютилганда ажралиб чиққан иссиқлик *адсорбциянинг дифференциал иссиқлиги* дейилади, яъни  $q_{\text{диф}} = dQ/dn$ . Адсорбция иссиқлиги айна газнинг конденсация иссиқлигидан анча катта бўлади. Адсорбция иссиқлиги билан газ босими орасида қуйидаги боғланиш бор:

$$\lg = \frac{P_2}{P_1} = \frac{q}{2,303 \cdot R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ ёки } q = \frac{2,303RT_1T_2}{T_1T_2} \lg \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{IV.3})$$

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

$B$ —универсал газ константаси.

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

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

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

бу ерда  $\theta$  — сиртнинг молекулалар билан банд бўлган қисми.

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

Дифференциал энтропия:

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

#### 4-§. ҚАТТИҚ ЖИСМ СИРТИДАГИ АДСОРБЦИЯ

Қаттиқ жисм ҳам, худди суюқлик каби, сирт энергия ва демак, сирт таранглигига эга бўлади. Лекин ҳозиргача қаттиқ жисмнинг сирт таранглигини аниқ ўлчаш усули маълум эмас. Дағал ва билвосита усуллар билан топилган натижаларнинг кўрсатишича, масалан,  $BaSO_4$  нинг сирт таранглиги  $1250 \text{ эрг/см}^2$  га,  $PbF_1$  ники  $900 \text{ эрг/см}^2$  га,  $CaF_2$  ники эса  $2500 \text{ эрг/см}$  га тенг.

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

Адсорбентнинг сирт бирлигига ( $1 \text{ м}^2$  га) ютилган модданинг моль ҳисобидаги миқдори *солиштирма адсорбция* дейилади. Солиштирма адсорбцияни топиш учун адсорбцион мувозанат вақтида ютилган модда миқдорини (моль ҳисобида) адсорбент сиртига бўлиш керак:

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

бу ерда  $\Gamma$  — солиштирма адсорбция;  $x$  — ютилган модда миқдори;  $s$  — адсорбент сирти.

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

$$\Gamma = x/m$$

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

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

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

Агар кутбланмаган адсорбент сиртида  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  ва шулар каби кутбланган группаси бўлган органик моддалар эритмалардан адсорбиланса, бу молекулаларнинг кутбланмаган радикаллари адсорбентга йўналгани ҳолда молекуланинг кутбланган группалари кутбланган суюқликка томон йўналади. Агар ютилиувчи моддада адсорбент таркибидаги атом ёки атомлар группаси бўлса, у модда яхши адсорбланади. Кутбланган ва гетероген адсорбентларнинг сирти сувни яхши, лекин бензолни (кутбланмаган) ёмон адсорблайди, булар *гидрофиль адсорбентлар* дейилади. Аксинча, адсорбент сувни ёмон, лекин бензолни яхши адсорблаган бўлса, у *гидрофоб* (ёки *лиофоб*) *адсорбент* дейилади. Масалан, кўмир гидрофоб адсорбентларнинг типик вакили, силикагель эса гидрофиль адсорбентларнинг вакилидир.

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

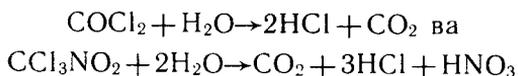
А. Н. Фрумкин фикрича, активланган кўмирда худди газ электрод хоссаи каби хосса бор; масалан, кислород иштирокида активланган кўмир худди кислород электрод вазифасини ўтаб, сув иштирокида ўз сиртиға  $\text{OH}^-$  ионларни ажратиб чиқаради. Бундай кўмир фақат кислоталарни адсорблаб, асосларни адсорбиламайди.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

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

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

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

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



да активланган кўмир катализатор сифатида ишлатилади.

### 5-§. ФРЕЙНДЛИХ ФОРМУЛАСИ

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

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

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

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

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

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

Ҳайвон кўмирида адсорбиланган баъзи моддалар учун  $k$  ва  $n$  қийматлари

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

Сирка кислотанинг 25%  $C$  да қон кўмирида адсорбланиши

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

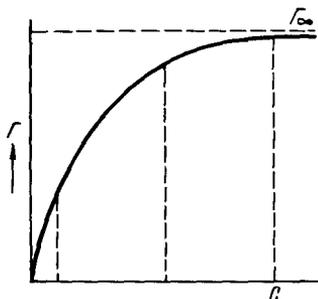
16-расмда адсорбция изотермасининг графиги кўрсатилган, бунда абсциссалар ўқига эритманинг концентрацияси, ординаталар ўқига эса тажрибада топилган солиштирма адсорбция қўйилган.

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

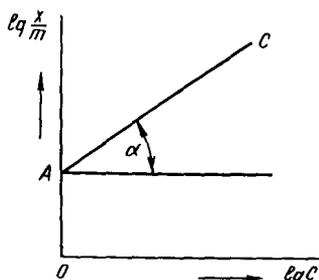
Фрейндлих формуласи асосида адсорбцияни ҳисоблашдан аввал бу формулага қирган  $k$  ва  $n$  константаларнинг сон қийматларини топиш керак бўлади. Уларни топиш учун, кўпинча, график усулидан фойдаланилади,  $k$  ва  $n$  ни график усулида топиш учун Фрейндлих формуласини логарифмик шаклда ёзамиз:

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

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



16-р а с м . Адсорбция изотер-  
масы.



17-р а с м . Фрейндлих фор-  
муласининг логарифмик ко-  
ординаталарда чизилган  
графикги.

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

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

## 6-§. ЛЕНГМЮРНИНГ МОНОМОЛЕКУЛЯР АДСОРБЦИЯ НАЗАРИЯСИ

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

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

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

3. Молекулаларнинг адсорбиланиш тезлиги уч факторга:

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

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

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

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

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

бу ерда  $\Gamma$  — адсорбиланган газ миқдори;  $a$  ҳамда  $v$  — шу изотермага ҳос ўзгармас катталиклар;  $P$  — газ босими.

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

$$m = k \cdot P$$

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

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

Эритмаларда содир бўладиган адсорбция учун Ленгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

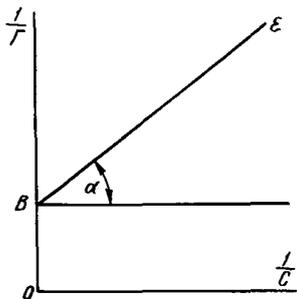
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C \cdot k}{1 + k \cdot C} \quad (\text{IV.8})$$

бу ерда  $\Gamma$  — солиштирма адсорбция;  $\Gamma_{\infty}$  — максимал солиштирма адсорбция;  $C$  — эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси;  $k$  — константа.

Баъзан бу формула қуйидагича ёзилади:

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

бу ерда  $v = 1/k$



18-ра с м. Ленгмюр тенгламасининг графиги

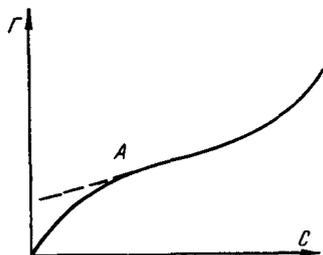
актив маркасларнинг ярми банд ва ярми бўш бўлганда)  $b$  эритманинг концентрациясига барабар бўлади.

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

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

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

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

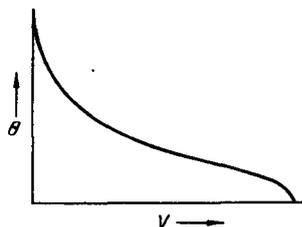


19-ра с м. Полимолекуляр адсорбцияни характерловчи изотерма чизиги

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

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

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



20-ра с м. Характеристик диаграмма

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

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

### **7- §. ПОЛЯНИНИНГ ПОЛИМОЛЕКУЛЯР АДСОРБИЛАНИШ НАЗАРИЯСИ**

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

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

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

Поляни куйидагича фикр юритиб, *характеристик диаграмма* чизиш мумкинлигини кўрсатди. Адсорбцион ҳажмнинг суюқлик билан газ чегарасида ётувчи  $i$  нуктасига мувофиқ келадиган потенциал  $\varphi_i$  ни 1 моль газнинг  $T$  температурада сиқилиши учун сарф қилинадиган иш деб қараш мумкин:

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

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

Агар  $v = \frac{RT}{P}$  деб фараз қилсак,  $\varphi_i$  учун куйидаги тенглама келиб

чиқади:

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

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

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

## 8-§. БЭТ НАЗАРИЯСИ

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

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

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



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

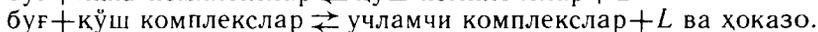
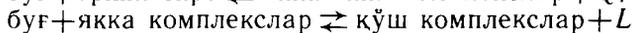
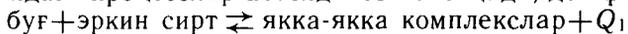
Демак, БЭТ назариясига кўра, адсорбланган фаза айрим-айрим молекулалар занжиридан иборат комплекслардан ташкил топади; биринчи қаватдаги молекулалар адсорбент билан бевосита бирикади; бир молекуляр занжир бошқа молекуляр занжирга энергетик жиҳатдан таъсир кўрсатмайди (21-расм).

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

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

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

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

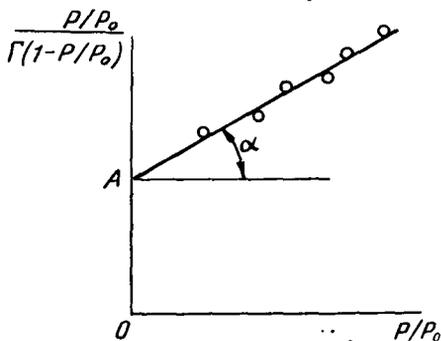


Полимолекуляр адсорбциянинг мувозанат константаси:

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

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

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



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

боғлиқлигини ифодалайдиган адсорбция изотермаси.

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

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

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

$P/P_0$  нинг қийматлари абсциссалар ўқига қўйилади. У ҳолда, масалан,  $\text{CaF}_2$  га  $\text{NH}_3$  нинг адсорбиланиши учун 22-расмдаги график ҳосил бўлади. Бу графикдаги ОА чизиги  $1/(\Gamma_{\max} \cdot K)$  га тенг.

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

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

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

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

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

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

## 9-§. КАПИЛЛЯР КОНДЕНСАТЛАНИШ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

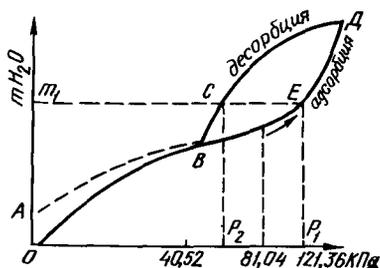
$$\Gamma = \frac{V_0}{V} \exp \left[ -k \frac{T^2}{V^2} \left( \lg \frac{P_0}{P} \right)^2 \right] \quad (\text{IV.18})$$

<sup>1</sup> Ульям Томсон (Лорд Кельвин) (1824—1907) англиялик машҳур физик, электростатика, электродинамика, гидродинамика ва математика соҳаларидаги кашфиётлари билан машҳур, у температуранинг абсолют шкаласини яратган ва ҳоказо.

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

## 10-§. АДСОРБИЛАНИШ ГИСТЕРЕЗИСИ

Капилляр конденсатланиш билан бирга борадиган адсорбцияда «адсорбланиш гистерезиси» ҳодисаси учрайди. Бу ҳолда адсорбланиш ва десорбланиш изотермалари бир чизикда ётмайди. 23-расмда сув буғининг силикагелга адсорбланиш ва десорбланиш изотермалари келтирилган. Абсциссалар ўқига сув буғининг мувозанат босимлари (кПа ҳисобида), ординаталар ўқига 1 г силикагелга ютилган сув миқдори (миллимоль ҳисобида) қўйилган. Диаграмманинг маълум участкасида десорбланиш изотермаси адсорбланиш изотермасидан юқорида ётади. Расмдан кўрамизки, адсорбция изотермаси диаграмманинг фақат АВ қисмида батамом қайтар тарзда содир бўлади. Изотерма В нуқтадан бошлаб қайтмас тарзда давом этади. Шу нуқтадан бошлаб миқдор  $m_1$  га тенг сув массасига иккита босим  $P_1$  ва  $P_2$  тўғри келади. Адсорбланишдаги босим  $P$  десорбланишдаги босим  $P_2$  дан катта бўлади:  $P_1 > P_2$ . Диаграммада ВЕДСВ билан кўрсатилган «сиртмок» ҳосил бўлади. Бу ҳодиса адсорбланиш гистерезиси деб аталади. Гистерезис ҳодисаси кўпинча, капилляр конденсатланишдан келиб чиқади. Адсорбланишда капилляр деворларида адсорбланган ҳаво қатлами бўлгани учун деворнинг ҳўлланиши қийинлашади. Капиллярнинг суюқлик билан тўлиши ва суюқлик менискининг ҳосил бўлиши кечикади. Десорбланишда эса ҳеч қандай кечикиш содир бўлмайди, чунки капиллярлар суюқлик билан тўла ҳўлланган бўлади (Зигмонди). Шу сабабли суюқлик билан капилляр деворлари орасида ҳосил бўладиган чет бурчаклар адсорбция вақтида десорбция вақтидагидан кўра доимо катта бўлади. Натижада капиллярни тўлдирган суюқлик менискларининг ботиклиги адсорбция вақтида десорбциядагидан доимо кам ва бир хил миқдор ютилган суюқликка тўғри келадиган буғ босими адсорбция вақтида десорбциядагидан катта бўлади.



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

## 11-§. АДСОРБЕНТЛАР ВА УЛАРНИНГ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

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

Эритмаларда содир бўладиган реакциялар натижасида чўкма ҳолида ажралиб чиқадиган (масалан, барий сульфат) ёки қаттиқ жисмларни майдалаб тайёрладиган ноғовак адсорбентларнинг солиштирма сиртлари кичик бўлади ( $1-10 \text{ м}^2/\text{г}$ ); улар кам ишлатилади. Кўпроқ ишлатиладиган ноғовак адсорбентлар жумласига органик ва кремний органик моддаларнинг чала ёниш маҳсулотлари (қора қурум, оқ қурум), шунингдек кремний галогенидлари ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ )нинг сув буғи билан гидролизланиш маҳсулотлари (аэросиллар) қиради. Бу адсорбентларнинг солиштирма сиртлари  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  га етади.

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

13-жадвал

Ғовак ва ноғовак адсорбентларнинг баъзи характеристикалари

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

<sup>1</sup> Аэросил —  $\text{SiCl}_4$  ва  $\text{SiF}_4$  нинг сув буғи иштирокида гидролизланиши натижасида ҳосил бўладиган қуқун модда.

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

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

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

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

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

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

## **12-§. ЭРИТМА СИРТИДА БЎЛАДИГАН АДСОРБЦИЯ**

Агар бирор суюқликка бошқа бир модда қўшсак, суюқликнинг сирт таранглиги ўзгаради, чунки потенциал энергиянинг минимумга интилиш қондасига мувофик, суюқлик ўзининг сирт энергиясини камайтиришга интилади. Шу сабабли, суюқликнинг сирт таранглигини камайтирадиган моддалар суюқлик сиртига йиғила бошлайди. Натижада суюқликка солинган модданинг сиртки қаватдаги концентрацияси суюқлик ичидаги концентрациясидан фарқ қилади. Бунинг натижасида эритма ичидаги осмотик кучлар ҳам ўзгаради, чунки эритма сиртки қаватда ҳам, ички қаватларда ҳам ўз концентрациясини баравар қилишга интилади. Демак, бу ерда ҳам динамик мувозанат қарор топади: бир томондан, адсорбция процесси эркин энергиянинг минимумга интилиш принципига мувофик эриган моддани суюқлик сиртига йиғади, иккинчи томондан, осмотик кучлар

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

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

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

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

### 13-§. ГИББС ТЕНГЛАМАСИ

Суюклик сиртидаги адсорбция билан суюкликнинг сирт таранглиги орасида миқдорий боғланиш борлигини 1876 йилда В. Гиббс<sup>1</sup> топди. Гиббс тенгламаси қуйидагича ёзилади:

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

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

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

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

<sup>1</sup> Джозаяя Виллард Гиббс (1839—1903) — америкалик физик, химиявий термодинамика ва статистик физикага асос солган олимлардан бири.

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

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

тенгламани оламиз.

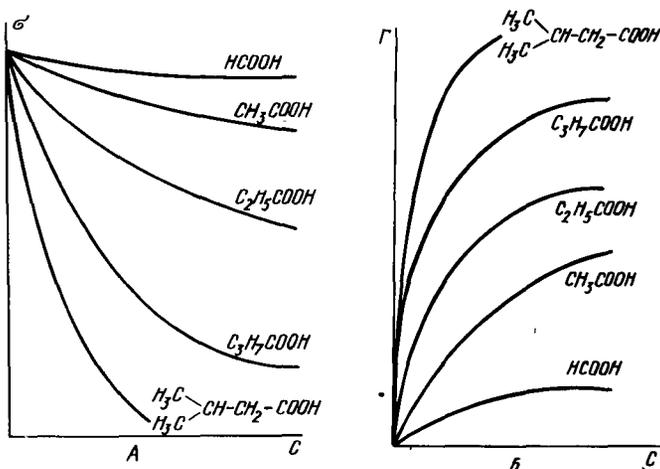
Бу тенглама худди идеал газнинг ҳолат тенгламасига ўхшайди. Ленгмюр бу тенгламадан фойдаланиб, турли сирт-актив моддаларнинг эритмалари билан ўтказган тажрибалари асосида газ константаси  $R$  ни аниқ ҳисоблай олди. Демак, эритма концентрацияси ниҳоятда кичик бўлганида сирт-актив модданинг молекулалари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

Суюкликка сирт актив моддалар адсорбиланганда суюкликнинг сирт таранглиги анчагина камаяди. Масалан, сувга органик кислота ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ва ҳоказо) кўшилганда сувнинг сирт таранглиги камаяди. 24-расмда сувнинг сирт таранглигига турли кислоталарнинг таъсирини кўрсатувчи диаграмма тасвирланган; улардан бири (25-расм, *A*) сувнинг сирт таранглиги кислота концентрациясининг ортиши билан камайишини кўрсатади; иккинчиси (24-расм, *B*) кислота концентрациясининг ортиши билан  $\Gamma$  нинг ўзгаришини кўрсатади. Диаграммадан кўринишича, чумоли кислота бошқа органик кислоталарга қараганда сувнинг сирт таранглигини энг кам пасайтиради. Чумоли кислота ҳамма кислоталарга қараганда кам адсорбиланади, лекин валериан кислота, аксинча, сувнинг сирт таранглигини энг кўп пасайтиради, демак, у энг кўп адсорбиланади. Сирка кислота, пропион кислота, ёғ кислоталар адсорбция жиҳатидан олганда, бу иккала кислота орасида туради.

Дюкло-Траубе<sup>1</sup> коидасига мувофиқ, кислота таркибида битта  $\text{CH}_2$  группанинг ортиши билан кислотанинг сув сиртидаги адсорбиланиши тахминан 3,2 марта ортади. Дюкло-Траубе коидаси кислоталар альдегидлар, аминлар, мураккаб эфирлар ва бошқа органик моддалар учун ҳам татбиқ қилиниши мумкин.

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

<sup>1</sup> Траубе Исидор (1860—1943) — немис физик-химиги.



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

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

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

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

бу ерда  $\sigma_0$  — тоза эритувчининг сирт таранглиги,  $\sigma$  — эритманинг сирт таранглиги, А ва В эмпирик константалар. Киевлик олим Б. А. Шишковский бу тенгламани эмпирик равишда 1909 йилда, Ленгмюрдан 8 йил аввал кашф этган.

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

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

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

<sup>1</sup> Шишковский Б. А. (1873—1931) — Поляк физик-химиги. Киев университетини тугатган. Кейинчалик Киев университетида профессор бўлиб ишлаган.

Адсорбиланган молекулаларга тўйинган  $1 \text{ см}^2$  сиртдаги молекулалар сони ( $N_0$ ) ни топиш учун  $\Gamma_\infty$  ни (яъни  $1 \text{ см}^2$  сиртга ютилган моддаларнинг моль сонини) Авогадро сонига кўпайтириш керак:

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

Бундан адсорбцион қаватда битта молекула эгаллаган сирт

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

бўлади.

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

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

бундан:

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

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

Лекин адсорбцион қаватнинг қалинлиги (яъни молекуланинг узунлиги) кислота таркибида  $\text{CH}_2$  группанинг кўпайиши билан ортиб боради. Кислота таркибидаги  $\text{CH}_2$  группа битта ошганда адсорбцион қаватнинг қалинлиги  $0,13$ — $0,15 \text{ нм}$  ортади.

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

#### 14-§. ГИББС ТЕНГЛАМАСИНИНГ КЕЛТИРИБ ЧИҚАРИЛИШИ

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

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

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

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

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

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

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

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

келиб чиқади

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

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

$G$  нинг тўлиқ дифференциалини топайлик:

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

иккинчи томондан,

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

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

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

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

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

қўлланилади. Тенглама (IV. 10) дан:

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

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

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

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

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

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

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

келиб чиқади.

### 15-§. ИККИ СУЮҚЛИК ЧЕГАРАСИДА БЎЛАДИГАН АДСОРБЦИЯ

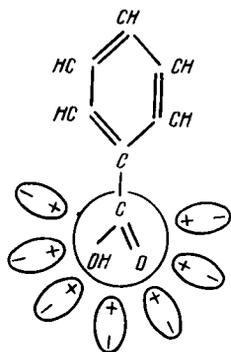
Агар бензой кислота эриган сувга бензол аралаштирсак, бензой кислота молекулаларининг адсорбцион қавати ҳосил бўлади (25-расм).

Бу вақтда бензой кислотанинг кутбланган группаси  $\text{COOH}$  сувга томон, кутбсиз радикали  $\text{C}_6\text{H}_5$  эса бензолга томон қараган бўлади. Натижада икки суюқлик чегарасида бензой кислота молекулаларининг барқарор қавати ҳосил бўлади.

Агар сув ва бензол аралашмасига кутбсиз радикали ҳамда  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  ва ҳоказо каби кутбли группалари бўлган органик моддалар қўшилса, бу модда молекулаларининг кутбли группалари сувга, углеводород радикаллари эса бензолга қараб жойлашади.

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

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



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

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

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

### 16-§. ИОНЛАР АДСОРБЦИЯСИ

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



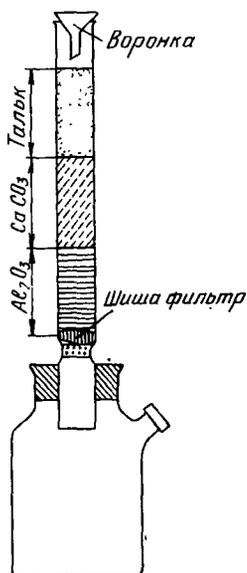
Бу қаторга анионлар суюқликнинг сирт қаватида манфий заряд бериш хусусиятининг пасайиши (гидратланиш хусусиятининг ортиши) тартибида қўйилган. Сувда электролитлар эритилса сувнинг сирт таранглиги ортади чунки аорганик тузлар сувга манфий адсорбланади.

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

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

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

Агар электролит эритмасидаги анион ва катион эквивалент миқдорида адсорбиланса, молекуляр адсорбция юзага чиқади. Агар таркибида бир неча модда аралашмаси бўлган эритма қалин



26-расм Хроматогра-  
фик адсорбцион колонка.

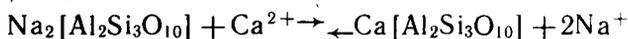
адсорбент устундан (масалан, адсорбент билан тўлдирилган найдан) ўтказилса, аралашмадаги ҳар қайси модда адсорбентнинг маълум қисмларига адсорбланади; натижада адсорбент каватида бир неча зона ҳосил бўлади (26-расм). Бу ҳодисани дастлаб рус ботаниги М. С. Цвет<sup>1</sup> кузатган эди. Цвет 1903 йилда хлорофиллни ана шу метод билан текширди. Рангли модда — хлорофилл адсорбент устундан ўтказилганда турли рангдаги зоналар ҳосил бўлади. Бу усул хроматографик адсорбцион анализ деб аталади. Шу усул ёрдамида аралашманинг компонентлари бир-биридан ажратиб олиниши мумкин. Хроматографик адсорбцион анализ моддаларнинг адсорбентга танлаб ва кетма-кет ютилишига асосланган. Ҳозирги вақтда рангсиз моддаларни ҳам хроматографик усулда бир-биридан ажратиб олиш мумкин. Бунда адсорбент сифатида, кўпинча махсус тайёрланган алюминий оксид,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , силикагель, крахмал, канд кукуни, тальк ва бошқа моддалар ишлатилади (26-расм). Ажратилиши керак бўлган эритма шундай адсорбентлар тўлдирилган колонкага солинганида (бунда сув насоси ёрдамида колонкадаги ҳаво пастдан сўриб турилади) унинг таркибий қисмлари ўзининг мойиллигига қараб турли адсорбентларга ютила-боради; кўпинча каватлар бир-биридан кескин ажралган бўлмай, бир-бирига жуда яқин жойлашади. Унда ҳар қайси каватни (хроматограмми) очиш учун мувофиқ эритувчилардан фойдаланилади. Шу тарика керакли модда ажратиб олинади; уни яна қайтадан адсорбентга юттириб, ютилиш зонаси кенгайтирилади. Зоналарни найчадан чиқариб ва чегара чизиқларидан кесиб, маълум эритувчи ёрдамида ажратиб олинади; бу процесс *элюция* дейилади. Хроматографик адсорбцион анализ жуда мураккаб органик аралашмаларни ва сийрак-ер металларнинг бирикмаларини бир-биридан ажратиб олишда катта аҳамиятга эга. Хроматографик адсорбцион анализ методи рус олимлари М. М. Дубинин, Е. Н. Гапон ва бошқалар мукамаллаштирдилар. Бу методнинг *радиохромотография* деб аталадиган ва нишонланган атомлардан фойдаланадиган тури тез ривожланмоқда. Радиохромотография методидан муҳим текширишларда фойдаланиш яхши натижа бермоқда. Ўзбекистон олимлари ғўзанинг химиявий таркибини аниқлашда бу методни биринчи бўлиб қўлладилар.

.. Ҳозир хромотографиянинг *тақсимланиш*, *қоғоз ёрдамида олиб*

<sup>1</sup> Цвет М. С. (1872—1919) — рус ботаниги ва биохимиги.

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

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



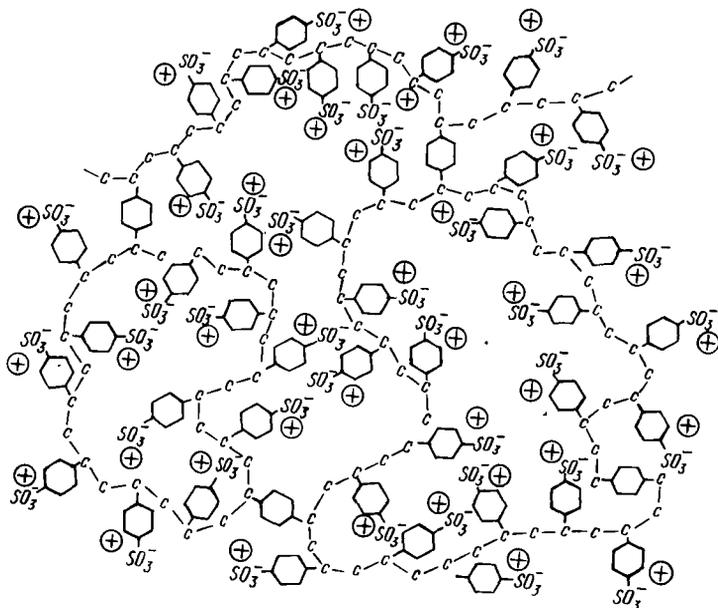
Сувни кальций тузларидан тозалаш учун сув цилиндрик найга жойланган пермутит доналаридан аста-секин ўтказилади. Пермутитнинг тозалаш хусусияти камайганида у ош тузининг тўйинган эритмаси билан ювилади; бу вақтда кальций ионларининг ўрнини натрий ионлари олади; шундан кейин пермутитни яна қайтадан ишлатиш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

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

$$\frac{\frac{1}{\Gamma_1} z_1}{\frac{1}{\Gamma_2} z_2} = K \frac{C_1^{z_1}}{C_2^{z_2}}$$

Бу ерда  $\Gamma_1$  ва  $\Gamma_2$  — адсорбент сиртига ютилган ионлар миқдори,  $z_1$ ,  $z_2$  — ионларнинг зарядлари,  $C_1$  ва  $C_2$  — алмашинувчи ионларнинг мувозанат концентрациялари,  $K$  — ионларнинг айни сорбентга адсорбиланиш қобилиятига боғлиқ бўлган алмашиниш константаси. Б. П. Никольский тенгламаси графикда тўғри чизик билан ифодаланади.

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



27-расм Ионитнинг тузилиш схемаси.

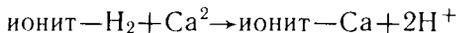
JR — 100, дауэкс — 50, совет катионитлари КБ-4, СБС, КУ-2 ва бошқалар мисол бўла олади.

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

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

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

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

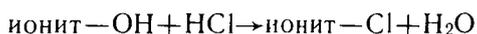


Катионлар ютилгандан кейин сувда кислота ҳосил бўлиб қолади. Уни анионитларга юттириш мумкин. Шундан кейин сув ҳамма минерал моддалардан тозаланади. Катионитни қайтадан ишга солиш учун уни 3—5 % ли HCl ёки суолтирилган H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> эритмаси билан ювиш керак.

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

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

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



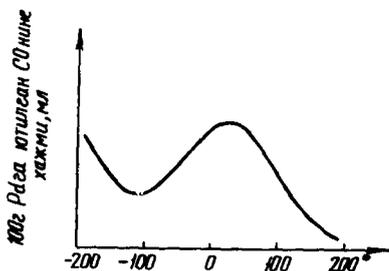
Анионитларни қайтадан ишга солиш учун  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ёки  $\text{NH}_4\text{OH}$  эритмалари билан ювиш керак. Ҳозирги вақтда анионитлар кислоталар аралашмаларини ажратиш, лимон кислотани тозалаш, қанд шарбатини тузлардан тозалаш, кислотали газ ва тузларни юттириш учун ҳамда катализатор сифатида ишлатилади.

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

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

## 17-§. ХИМИЯВИЙ АДСОРБЦИЯ

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



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

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

Химиявий адсорбция учун мисол тариқасида кислороднинг кўмирга адсорбиланишини келтириш мумкин. Кўмир сиртида валентликлари банд бўлмаган углерод атомлари кислород билан

икки модда орасида химиявий адсорбция кузатилиши мумкин. Кўпинча, аввал физик адсорбция содир бўлиб, кейин химиявий адсорбция юзага чиқади.

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

валент кучлар оркали бирикади. Н. А. Шилов<sup>1</sup> бу каби оралик махсулотларни *сирт бирикмалар* деб атади. Бу ерда мустақил янги фаза ҳам, мустақил янги модда ҳам ҳосил бўлмаганлиги аниқланди. Адсорбтив билан бириккан атом айни вақтда сиртнинг ички қисмларидаги атомлар билан ҳам бирикишиб туриши маълум бўлди. Ўзига кислород ютган кўмир қиздирилганида кислород десорбиланмади, балки углероднинг оксидлари ажралиб чиқди. Бу ҳол физик адсорбция билан химиявий адсорбция орасига кескин чегара қўйиш қийин эканлигидан дарак беради.

### МАСАЛА ЕЧИШГА ДОИР МИСОЛЛАР

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

Ечиш.

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

**2-мисол.** Радиуси  $r$  га тенг бўлган шарнинг солиштирма сирти топилсин.

Ечиш.

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

**3- мисол.** 2 г платина қирраларнинг узунлиги  $10^{-6}$  см бўлган мунтазам кублар шаклида майдаланган. Платинанинг солиштирма оғирлиги  $21,4$  г/см<sup>3</sup> эканлигини назарда тутиб, умумий сирт қатталиги топилсин.

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

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

Сўнгра 2 г платина эгаллаган ҳажми топамиз:

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

Шундан кейин умумий сиртни ҳисоблаймиз:

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

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

**4- мисол.** Таркиби  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$  бўлган кислотанинг  $50$  мг/л концентрациядаги эритмаси берилган. Бу эритманинг  $10^\circ\text{C}$  даги сирт таранглиги  $57,0 \cdot 10^{-3}$  н/м. Эритма сиртидаги ортқча кислота миқдори, яъни  $\Gamma$  топилсин (моль/м<sup>2</sup> ҳисобида).

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

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

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

$$\Gamma = \frac{C\Delta\sigma}{RT\Delta C} = \frac{0,05}{158 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 283} \cdot \frac{57,0 \cdot 10^{-5} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{0,05/158} = 7,318 \cdot 10^{-6}$$

моль/м<sup>2</sup>.  $\Gamma$  нинг қиймати 0 дан катта бўлганлиги учун мусбат адсорбция кузатилади.

**5- мисол.** 0,2 см<sup>3</sup> симоб кирраларининг узунлиги  $8 \cdot 10^{-6}$  см бўлган кублар ҳолида бўлинган. Симобнинг зичлиги 13,546 г/см<sup>3</sup> эканлигини назарда тутиб, шу симобдаги заррачалар сони топилсин.

Ечиш.  $m = V \cdot d$  дан фойдаланиб 0,2 см<sup>3</sup> симоб массасини топамиз:

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

бир заррача ҳажмини топамиз:

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

Битта заррача массаси  $m_0$  ни топамиз:

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

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

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

**6- мисол.** Турли концентрациялардаги сирка кислота эритмаларидан  $20^\circ\text{C}$  да 100 см<sup>3</sup> дан 3 та намуна олиб, уларнинг ҳар бирига 3 кг катталикдаги активланган кўмир парчаси солинди. Адсорбциядан аввал ва адсорбциядан кейин бу эритмаларнинг ҳар биридан 50 см<sup>3</sup> дан олиб, у 0,1 н NaOH эритмаси билан титрланди.  $x/m$  топилсин, бу ерда  $x$  — адсорбиланган кислота микдори (г),  $m$  — адсорбентнинг массаси, г.

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

Ечиш: Адсорбциядан аввал 100 см<sup>3</sup> эритманинг нормаллиги, титри ва СН<sub>3</sub>COOH нинг грамм ҳисобидаги микдорларини топамиз. Адсорбцияга қадар 1 намуна учун: нормаллиги:

$$N_1 = \frac{5,5 \cdot 0,1}{50} = 0,0111; \text{ титри } T_1 = \frac{60}{1000} = 0,0066 \text{ г/см}^3;$$

100 см<sup>3</sup> эритмадаги СН<sub>3</sub>СООН микдори  $a_1 = 100 \cdot T_1 = 0,066 \text{ г}$ .

II намуна учун:

$$\text{нормаллиги } N_2 = \frac{10,6 \cdot 0,1}{50} = 0,0212.$$

$$\text{титри } T_2 = \frac{N_2 \cdot 60}{1000} = 0,001272/\text{см}^3.$$

100 см<sup>3</sup> эритмадаги СН<sub>3</sub>СООН микдори  $a_2 = 100 \cdot T_2 = 0,1272 \text{ г}$ .

III намуна учун: нормаллиги  $N_3 = \frac{23 \cdot 0,1}{50} = 0,0460$ .

Титри  $T_3 = N_3 \cdot 60/1000 \text{ г/см}^3$ , 100 см эритмадаги СН<sub>3</sub>СООН нинг микдори  $a_3 = T_3 \cdot 100 = 0,2760 \text{ г}$ . Худди ана шундай катталикларни адсорбциядан кейин ҳам топамиз:

$$N_1^1 = 1,2 \cdot 0,1/50 = 0,024; T_1^1 = N_1^1 \cdot 60/1000 = 0,000144 \text{ г/см}^3;$$

$$a_1^1 = T_1^1 \cdot 100 = 0,144 \text{ г}.$$

$$N_2^1 = 3,65 \cdot 1/50 = 0,0073; T_2^1 = N_2^1 \cdot 60/1000 = 0,000438 \text{ г/см}^3$$

$$a_2^1 = T_2^1 \cdot 100 = 0,0438 \text{ г}.$$

$$N_3^1 = 10,2 \cdot 0,1/50 = 0,0204; T_3^1 = N_3^1 \cdot 60/1000 = 0,01224 \text{ г/см}^3$$

$$a_3^1 = T_3^1 \cdot 100 = 0,1224 \text{ г}.$$

Энди  $x/m$  ни, яъни 1 г кўмирга ютилган СН<sub>3</sub>СООН микдорини топамиз:

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

$$= \frac{0,066 - 0,0144}{3} = 0,0172 \text{ г}.$$

$$x_2 = a_2 - a_2^1; x_{2/m} = \frac{a_2 - a_2^1}{m} = \frac{0,1272 - 0,0438}{3} = 0,0278 \text{ г}.$$

$$x_3 = a_3 - a_3^1; x_{3/m} = \frac{a_3 - a_3^1}{m} = \frac{0,2760 - 0,1224}{3} = 0,0512 \text{ г}.$$

### САВОЯ ВА ТОПШИРИҚЛАР

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

- 5 Френкель формуласини ёзиб, унинг мазмунини тушунтириб беринг
- 6 Адсорбциянинг интеграл ва дифференциал иссиқликларига таъриф беринг
- Адсорбция иссиқлиги билан газ босими орасида қандай боғланиш бор?
- 7 Максимал солиштирма адсорбция деб нимага айтилади?
- 8 Фрейндлих формуласи билан Ленгмюр формуласи орасида қандай фарқ бор?
9. Ленгмюр формуласидаги константалар қандай аниқланади?
10. Полимолекуляр адсорбция учун Поляни назарияси нимадан иборат? Унинг афзаллик ва камчиликлари ҳақида нималарни айтиш мумкин?
11. М. М. Дубинин тенгламаси ҳақида қандай хулоса чиқариш мумкин?
12. Адсорбланиш гистерезиси нимадан иборат?
- 13 Адсорбентларни қандай синфларга бўлиш мумкин?
- 14 Активланган кўмир қандай тайёрланади?
15. Эритмаларда бўладиган адсорбциянинг характери ҳақида нималарни биласиз?
- 16 Мусбат ва манфий адсорбция тушунчаларига таъриф беринг.
17. Гиббс тенгламаси нимани ифодалайди? Бу тенгламани қандай қилиб келтириб чиқариш мумкин?
- 18 «Сирт активлик» нимадан иборат?
19. Дюкло-Траубе кондасига таъриф беринг.
- 20 Б. А. Шишковский тенгламаси нимани ифодалайди?
- 21 Фрумкиннинг лиотроп қатори нимадан иборат?
- 22 Ионитлар нима? Улар неча хил бўлади? Никольский тенгламаси нимани ифодалайди?
23. Химиявий адсорбция нимадан иборат? Хемосорбция физик адсорбциядан нималар билан фарқланади?
- 24 1 г олтинни майдалаб, қирраларининг узунлиги  $5 \cdot 10^{-7}$  см бўлган кубиклар ҳосил қилинган, олтиннинг зичлиги  $19,3 \text{ г/см}^3$  эканлигини назарда тутиб, умумий сирт қатталигини ҳисоблаб тоинг (Ж а в о б и 62,18 м<sup>2</sup>)
- 25 Симоб золи диаметри  $6 \cdot 10^{-6}$  см бўлган шарлардан иборат 0,5 см<sup>3</sup> симобдан ҳосил қилинган ана шундай заррачаларининг умумий сирти топилсин. Симобнинг зичлиги 13,546 г/см<sup>3</sup>

## У 6 0 6. СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАР

### 1-§. СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАРНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

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

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

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

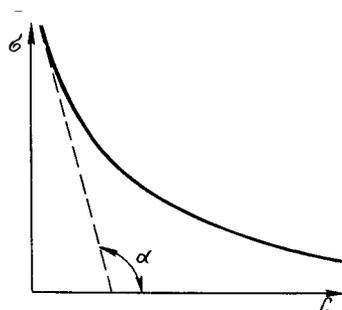
$\frac{d\sigma}{dC}$  ни аниқлаш учун аввал абсциссалар ўқида  $C$  ни, ординаталар ўқида  $\sigma$  ни кўйиб  $\sigma - C$  диаграмма тузилади (29-расм); сўнгра бу диаграммадаги  $\sigma - C$  қизиққа изотерманинг бошланиш нуктасидан уринма ўтказиб, уни  $C$  ўқида қадар етказилади; шундан кейин уринма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

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

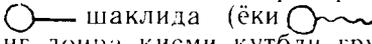
бу ерда  $g$  — сирт-активлик. Манфий  $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$  га эга бўлган моддалар

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

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



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

Лекин «сирт-актив модда» деган тушунча бу каби кенг маънода ишлатилмайди. У махсус, анча тор маънода ишлатилади. Умум томонидан қабул қилинган таърифга кўра сирт-актив модда молекулалари дифиль равишда тузилган ҳамда анча катта сирт активликка эга бўлган органик бирикмадан иборатдир. Бундай модда молекуласининг бир қисми сувга нисбатан каттароқ мойиллик намоён қилди; бу қисмини *гидрофиль группа* ташкил этади; иккинчи қисми углеводород радикали бўлиб, у *гидрофоб группадан* иборат. Спирт, фенол, карбон кислота, органик аминлар, сульфокислоталар ва уларнинг тузлари ва бошқа хил органик бирикмалар ана шундай дифиль молекулалардан тузилган. Уларнинг таркибидаги —ОН, —NH<sub>2</sub>, —COOH (карбоксил группа), —SO<sub>3</sub>H (сульфогруппа) ва хоказолар *қутбли группаларни* ташкил қилади. Сирт-актив моддалар асимметрик тузилишга эга; шунинг учун ҳам улар сув-ҳаво (сув-буғ), сув-углеводород (сув-ёғ), сув-каттик жисм каби сиртларга адсорбланилади. Сирт-актив моддани  шаклида (ёки  шаклда) белгилаш мумкин; бу шаклнинг донра қисми қутбли группаларни тўғри чизик қисми эса углеводород радикаллари билдиради. Сув молекулалари орасидаги когезия кучлари бу моддаларнинг сувдаги эритмаларидан уларнинг углеводород группаларини икки фаза орасидаги чегара сиртга йўналтиради. Молекуланинг гидрофиль қисми сувда, гидрофоб қисми қутбсиз фазада бўлганида изобар потенциал минимал қийматга эга бўлади.

## 2- §. СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАРНИНГ ТУРЛАРИ

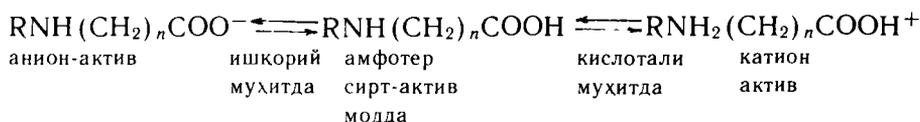
Барча сирт-актив моддалар сувдаги эритмаларида диссоциланиш қобилиятига қараб *ионоген* ва *ноионоген* сирт-актив моддаларга бўлинади. Ионоген сирт-актив моддалар-катион сирт-актив, анион сирт-актив ва амфотер (амфолит) сирт-актив, моддаларга ажратилади.

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

Анион сирт-актив моддалар сувда сирт-актив анионлар ҳосил қилади. Саноат микёсида кенг қўлланиладиган анион сирт-актив моддалар жумласига қуйидаги моддалар қиради: а) баъзи карбон кислоталар ва уларнинг тузлари (чунончи C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COONa — натрий стеарат (совун), C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COONa — натрий олеат, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COONa — натрий пальмитат) б) алкилсульфатлар (алкил-сульфат кислота тузлари) — ROSO<sub>2</sub>OMe, в) алкиларилсульфонатлар — RArSO<sub>2</sub>OMe, г) бошқа типдаги анион гидрофиль группалари бўлган моддалар (фосфатлар, тиофосфатлар ва хоказо) қиради.

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

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



**Ноионоген сирт-актив моддалар** сувда эриганида ионларға парчаланмайди. Ноионоген сирт-актив моддалар тайёрлаш учун этилен оксид  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  спиртларға, карбон кислоталарға, аминларға,



алкилфенолларға ва бошқа органик моддаларға таъсир эттирилади, Масалан, «ОП» маркали полиоксиэтиленланган алкил спиртларнинг хосил бўлишини қуйидаги тенглама шаклида ифодалаш мумкин:



Алкилфенолларнинг полиоксиэтиллиланган эфирлари кир ювишда кенг қўлланилади.

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

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

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

Коллоид сирт-актив моддалар кучли адсорбланиш хоссасига эга. Бундан аввалги бобда органик кислоталарнинг сув сиртида адсорбиланиши ва бу ходиса кислота таркибидаги  $\text{СН}_2$  — группалар сонига боғлиқ эканлигини (Дюкло-Траубе қондасига мувофиқ, модда таркибидаги  $\text{СН}_2$  — группа сони битта ошганида сирт-активлик 3,2 марта ортишини) кўриб чиқдик. Сирт-активликни аниқлашда чексиз суюлтирилган эритма асос қилиб олинади.

Органик кислота таркибида  $\text{СН}_2$  — группалар сони қанча кўп бўлса, у суюкликка адсорбланганда суюкликнинг сирт таранглиги шунча кўп камаяди, чунки  $\text{СН}_2$  группалар суюклик сиртида шунча кўп жойни эгаллайди. Лекин сиртнинг ҳаммаси сирт-актив модданинг мономер молекуляр қавати билан тўлганида Ленгмюр айтган тўйиниш содир бўлади. Бу вақтда кислота молекулаларнинг  $\text{COOH}$  қисми сувга ботиб, углеводород радикалларида иборат қисми суюклик сиртида худди тик таёқчалар каби жойлашади. Бу ҳолда адсорбция учун қуйидаги формулага асосланади:

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

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

Бу ҳолда Гиббс тенгламаси  $-\frac{\partial \sigma}{\partial C} = \frac{\Gamma}{C} RT$  ёки  $g = ART$  (V, 1) шаклида ёзилади (бу ерда  $g = \frac{\partial \sigma}{\partial C}$ ;  $A = \Gamma/C$ ). Сирт-актив моддалар (масалан, ювиш воситалари, совунлар) сувнинг сирт таранглигини 73 эрг/см<sup>2</sup> дан 27—30 эрг/см<sup>2</sup> га қадар камайтиради (бунда сирт-актив модда концентрацияси  $C \cong 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup> атрофида бўлади).

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

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

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

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

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

Тоғ жинсларини пармалашда сувга турли кўшимчалар аралаштириш яхши натижалар беради. Масалан, кварцли алюмосиликатларни пармалашда сувга  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$  каби ионлари бор моддалар кўшиш, карбонат тоғ жинслар (оҳактош; мергель) ни пармалашда эса  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  каби ионлар бор моддалар кўшиш яхши натижалар беради. Бу мақсадлар учун ушбу китоб муаллифла-

ридан бири (К. С. Ахмедов) раҳбарлигида яратилган полиэлектр-литлар ишлатиш ҳам катта фойда келтиради («Полиэлектролитлар» бобига қаранг).

Сирт-актив моддалар кўмир ва бошқа фойдали қазилмаларни брикетлашда ҳам катта аҳамиятга эга.

## 6- §. АДГЕЗИВЛАР

Суюқлик қаттиқ жисмга адсорбланганида бир қаттиқ сиртнинг иккинчи қаттиқ сирт билан ёпишиш (адгезион) таъсири ошиши мумкин. Қаттиқ сиртларнинг ўзаро ёпишишига ёрдам берувчи моддалар *адгезивлар* деб аталади. Улар қуйидагича синфларга бўлинади.

**I. Органик адгезивлар.** 1. Нефть асосида тайёрланган адгезивлар (нефть-битумлар, гудронлар ва мазут). 2. Қаттиқ ёнувчи қазилмалар асосида тайёрланган адгезивлар (смолалар, чирклар, кокслаш ва ярим-кокслаш қолдиқлари). Улар жумласига тошкўмир асосида тайёрланган адгезивлар, табиий газ асосида тайёрланган адгезивлар ҳам киради. 3. Ҳайвонлардан олинадиган моддалардан тайёрланган адгезивлар: казеин, желатина, альбумин ва ҳоказо. 4. Ўсимлик моддалар асосида тайёрланган адгезивлар: крахмал, ширач ва ҳоказо. 5. Юкори молекуляр бирикмалар асосида тайёрланган адгезивлар (эпоксид смолалар, полиакриламид ва ҳоказо).

**II. Аноорганик адгезивлар.** 1. Алюмосиликатлар (геллар). 2) Сульфатлар-кальций сульфат (гипс), магний сульфат. 3. Карбонатлар-кальций карбонат (оҳактош), магний карбонат (магнезит), кальций-магнийли карбонат (доломит). 4. Цементлар (портландцемент, роман-цемент ва бошқа цементлар). 5. Фосфатлар. 6. Эрувчи шиша. 7. Силикальцитлар. 8. Ишлаб чиқариш қолдиқлари (шлаклар, чўян кириндилари ва ҳоказо).

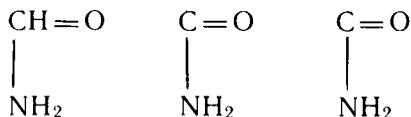
**III. Мураккаб адгезивлар.** 1. Органик моддалар билан минерал моддалар аралашмаси асосида тайёрланган адгезивлар. 2. Органик моддалар асосида тайёрланган мураккаб адгезивлар (сульфат-спирт, барда ва ҳоказо). 3. Аноорганик моддалар асосида тайёрланган мураккаб адгезивлар.

Моддаларни брикетлаш учун қуқун ҳолатдаги модда берк идишда катта босим остида сиқилади; босим таъсирида зичланиш содир бўлиб, модда брикетга айланади. Брикетлар турли шаклларда тайёрланиши мумкин.

Кўмирни брикетлаш ишида сирт-актив моддаларнинг ролини қараб чиқамиз. Кўпинча қўнғир кўмир брикетланади, бу билан унинг сифати яхшиланади. Баъзан кўмирни брикетлаш учун ёпиштирувчи модда сифатида кўмирнинг ўз таркибида мавжуд моддалардан фойдаланилади. Лекин юкори нав кўмирларни брикетлашда махсус турли ёпиштирувчи моддалар ишлатилади.

Кейинги вақтларда яхши нав кўмирларни брикетлаш учун нефть асосида тайёрланган адгезивлар билан бир қаторда синтетик полимерлар асосида тайёрланган ёпиштирувчи материаллардан ҳам фойдаланилмоқда. Мисол тариқасида полиакриламид (ПАА) нинг

кўмирга адсорбланиш таъсирини караб чиқамиз. Полиакриламиднинг



кўмирга адсорбланиш механизми куйидагича тушунтирилади: полиакриламид таркибида кутбли атом группалар мавжуд бўлиб, улар кўмирнинг ҳавода оксидланишидан ҳосил бўладиган актив марказларга адсорбланади (актив марказлар таркибида фенол, карбоксил, оксид ва пероксид группалар борлиги аниқланган). Бу жараёнда сувнинг роли ҳам катта. Сув молекулалари ҳам кўмирга адсорбланишга интилади. Улар бу жиҳатдан гўё полиакриламид молекулалари билан рақобатлашади. Шу сабабли полиакриламид кўмирга дарҳол эмас, маълум вақт ўтгандан кейин адсорбланади. Бирмунча вақт ўтгач, полиакриламиднинг полимер занжирлари узилиб, унинг кўмирга адсорбланиши жуда тезлашиб кетади.

Адсорбциянинг боришига айна системада бўлган газ ва суюқликларнинг табиати (уларнинг лиофиль ёки лиофоб моддалар эканлиги), шунингдек, каттик модданинг майдаланиш даражаси ва бошқа омиллар ҳам таъсир этади. Брикетларнинг сифатини ошириш мақсадида сирт-актив моддалар қўллаш анча унумли натижалар беради.

### САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

- 1 Сирт-актив модда ва сирт-активлик деганда нима тушунилади?
- 2 Сирт-активлик тушунчасига П. А. Ребиндер қандай таъриф берган?
- 3 Қандай шарт кониктирилганида модда сирт-ноактив ҳолатга айланади?
- 4 Сирт-актив моддаларнинг хоссаларида лиофиль ва лиофоб группалар қандай аҳамиятга эга?
- 5 Сирт-актив моддаларнинг турларини айтиб беринг. Улар жумласига қайси моддалар қиради?
- 6 Сирт-актив моддалар таъсир этишида муҳит рН нинг аҳамияти нимадан иборат?
7. Анион-актив ва катион-актив моддалар ҳақида нималар биласиз?
- 8 Ҳақикий эрувчан ва коллоид эрувчан дифиль сирт-актив моддалар ҳақида нималар биласиз?
9. Солюбилизация деганда қандай ҳодисани тушунасиз?
- 10 Коллоид сирт-актив моддаларнинг гидрофиль-липофиль баланси (ГЛБ) нимадан иборат?
- 11 Мицелла ҳосил қилувчи сирт-актив моддалар ҳақида нималар биласиз?
12. П. А. Ребиндер эффекти нимадан иборат?
13. Б. В. Дерягин ва И. И. Абрикосова қандай назария таклиф қилишган?
14. Адгезивлар деб нимага айтилади? Уларнинг тақрибий классификацияси ҳақида нималар биласиз?
- 15 Брикетлаш ва бунда адсорбциянинг аҳамияти ҳақида сўзлаб беринг.

# VI 606. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ХОССАЛАРИ

## 1-§. ҚЎШ ЭЛЕКТР ҚАВАТ ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Фазалараро сиртда содир бўладиган электр ходисаларни (худди адсорбциядаги сингари) ортикча сирт энергиясининг мавжудлик оқибати ва фазалар орасидаги ўзаро таъсирларнинг самараси деб қараш мумкин. Гетероген система ўзининг сирт энергиясини камайтиришга интилиши натижасида сирт қаватдаги қутбли молекула, ион ва электронларнинг ҳаракати маълум йўналишда ўзгаради, масалан, ионлар химиявий потенциали катта бўлган фазадан химиявий потенциали кичик бўлган фазага ўтади; оқибатда бир-бирига тегиб турган фазалар чегарасида катталиқ жихатидан ўзаро тенг, лекин қарама-қарши ишорали зарядлар ҳосил бўлади. Шунинг учун ўзининг потенциалига, зарядига ва бошқа хоссаларига эга бўлган *қўш электр қават* вужудга келади ва мувозанат ҳолат қарор топади (чунки ҳосил бўлган потенциал ионларнинг бир фазадан иккинчи фазага ўтишига қаршилик кўрсатади). Фазалараро электр ходисалар дисперс системаларнинг стабилланиш, коагулланиш, электрокапилляр ва электрокинетик ҳамда ион алмашилиш хоссаларини тушуниш учун аҳамиятга эга бўлганидан бу процессларнинг умумий назарияси коллоид химия курсида муфассал баён этилади, улар илм-фаннинг бошқа соҳаларида (масалан, электрод жараёнлар назариясида, яримўтказгичлар химиясида, каталитик жараёнлар ва биология соҳаларида) ҳам катта аҳамиятга эга.

Қўш электр қаватнинг ҳосил бўлиши ҳақида уч хил механизм таклиф қилинган. Улардан биринчиси-ион ёки электрон тарзидаги заряднинг бир фазадан иккинчи фазага ўтишидан иборат. Масалан, газ фаза билан чегараланиб турган металл ўз ионларини газ фазага бера олади. Бу жараён вақтида бажарилган ишнинг катталиги металлдан электронни чиқариб юбориш учун керакли иш қиймати билан ўлчанади. Металлдан электроннинг чиқиб кетиш интенсивлиги температура ортган сари орта боради; бу ходиса физика курсида *термоэлектрон эмиссия* деб аталади. Унинг оқибатида металл мусбат зарядга, газ фаза манфий зарядга эга бўлиб қолади. Чегара сиртда ҳосил бўлган электр потенциал электронларнинг металлдан янада чиқиб кетишига қаршилик кўрсатади ва системада мувозанат қарор топади. Газ фазада металл сиртидаги мусбат зарядга тенг манфий заряд пайдо бўлади; бинобарин, қўш электр қават ҳосил бўлади. Бир хил зарядли ионнинг бир фазадан иккинчи фазага кўпроқ ўтиши натижасида қўш электр қават ҳосил бўлиши учун сувда кам эрийдиган кумуш йодид чўкмаси билан сув орасидаги сирт қават мисол бўла олади. Кумуш ионлари йод ионларига қараганда кўпроқ

гидратланиши туфайли кумуш ионлари сув фазага нисбатан кўпроқ ўтади. Шунинг учун кумуш йодид сиртига манфий зарядли йод ионлари кўпроқ адсорбланиб қолади. Ана шу манфий ионлар чегара каватда мусбат зарядли кумуш ионларини ўзига тортиб нейтралланиб туради. Энди сувга кумуш нитрат (яъни сувда яхши эрийдиган кумуш тузи) қўшсак, кумуш ионларининг электрохимиявий потенциали ортиб кетади. Шунинг натижасида кумуш йодид сиртидан йод ионлар эритмага кўпроқ ўта бошлайди. Чўкма сирти мусбат зарядли бўлиб қолади, йод ионлар эса қарши ионлар вазифасини ўтай бошлайди; баъзан бу ҳодиса *автоадсорбция* дейилади, чунки бундай чегара сиртга ўша сирт моддаси таркибидаги элемент иони кўпроқ адсорбцияланади. Бунга асосланиб Фаянс ва Панет чегара сирт зарядини аниқлаш учун қуйидаги коидани таърифладилар:

*бирор эритмага бирор фаза туширилса, эритмадан ўша фаза моддаси таркибига кирган элемент ионлари биринчи навбатда адсорбланади.* Бинобарин, эритмага туширилган фаза чегарасининг заряди ўша ионларнинг заряди ишораси билан бир хил бўлиб қолади. Қўш электр қават ҳосил бўлишининг иккинчи механизми қаттиқ фаза таркибига кирмайдиган ионларнинг фазалараро сиртга *танланиб адсорбиланишидан* иборат. Бу ҳолда системага аралашиб қолган кўшимча моддалар таркибидаги ионлар адсорбланади. Масалан, металл — сув системасига NaCl эритмаси қўшилса, металл сиртига хлорид ионлар танлаб адсорбланади. Металл сиртида ортикча манфий заряд (хлорид ионлар қавати) ва эритманинг металл сиртига яқин қисмида натрий ионларидан иборат мусбат заряд қавати пайдо бўлади. Агар металл ва сувдан иборат системага ионоген сирт-актив модда қўшсак, бу модда молекуласининг органик қисми металл сиртига адсорбланиб, молекула таркибидаги иккинчи ион сув фазада қарши ион вазифасини ўтай бошлайди. Сирт-актив модда ўзаро аралашмайдиган икки суюқ фазалар сиртига (масалан, бензол-сув сиртига) ҳам адсорбиланиши мумкин. Бу ҳолда сирт-актив модданинг қутбли қисми сув фаза томонга йўналади; у ерда диссоциланиб, сув фаза сиртида маълум ишорали электр қават ҳосил қилади; сирт-актив модданинг қутбсиз қисми сиртнинг зарядланишини таъминлайди.

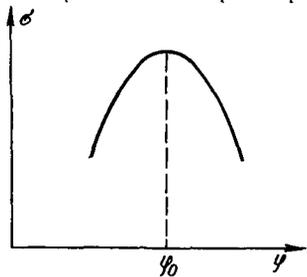
Қўш электр қават ҳосил бўлишининг учинчи механизмини қараб чиқамиз. Фараз қилайлик, икки фазадан иборат системага ионларга ажралмайдиган модда қўшилган бўлиб, у фазалар чегарасига адсорбилана олмасин. Бундай ҳолларда фазаларни ташкил этган моддалар таркибидаги қутбли молекулалар ўз вазиятини бирор фаза томон ўзгартириб, чегара сиртга мусбат ёки манфий ишорали заряд беради. Айни фаза зарядининг ишораси қуйида келтирилган Кён коидасига мувофиқ аниқлана олади: бир-бирига тегиб турган *икки фазадан қайси бирининг диэлектрик сингдирувчанлиги катта бўлса, ўша фаза мусбат зарядланади.* Сувнинг диэлектрик константаси (сингдирувчанлиги) ниҳоятда катта ( $\epsilon = 81$ ) бинобарин, сув ва қаттиқ жисмдан иборат системада ҳосил бўладиган қўш электр қаватда сувга туширилган қаттиқ модда сирти кўпинча манфий зарядга, сув сирти эса мусбат зарядга эга бўлади

## 2- §. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯР ҲОДИСАЛАР

Агар бирор суюқ фазанинг ҳеч қандай нарса билан банд бўлмаган бўш сиртига электр заряд берсак, суюқлик ўзининг сирт таранглигини камайтириб юборади. Бунинг сабаби шундаки, сиртдаги ўзаро қўшни заррачалар бир хил ишорали заряд қабул қилганидан кейин бир-биридан узоклашиб, улар орасидаги ўзаро тортишув кучлари (бинобарин, суюқликнинг сирт таранглиги), камайиб кетади. Агар суюқлик сирти бўш бўлмай, аввал, масалан, мусбат зарядга эга бўлган бўлса, бундай сиртга манфий заряд берганимизда суюқлик сирт таранглигининг камайиши қарама-қарши зарядлар миқдорлари орасидаги нисбатга боғлиқ бўлади.

*Фазалар чегарасида бўлган заряднинг (потенциаллар айирмасининг) сирт таранглигига таъсирини ифодаловчи ҳодисалар-электрокапилляр ҳодисалар* деб аталади. Улар қўш электр қаватда содир бўлади. Бу ҳодисаларни ўрганиш натижасида заряд қиймати билан сирт таранглик орасида боғлиқ борлиги аниқланади, ана шу боғлиқнинг график тасвири *электрокапилляр эгри чизиқлардан* иборат. Электрокапилляр ҳодисаларни энг аввал электролитларнинг сувдаги эритмалари билан симоб чегарасидаги сиртлар мисолида 1873 йилда Липпман ўзи яратган *капилляр электрометр* ёрдамида текширди. Кейинчалик унинг тадқиқотлари Гуй (1910 йил), А. Н. Фрумкин (1919 йил) ва бошқа олимларнинг ишларида ривожлантирилди.

Фараз қилайлик, симоб метали симоб тузининг суюлтирилган эритмасига тушириб қўйилган бўлсин. Симоб ионларини сувнинг қутбли молекулалари ўзига тортиб олиши сабабли симобнинг сирт таранглиги камайиб кетади. Энди симоб тузи эритмасидаги симоб сиртига манфий электр заряд бериб бу сиртни қутблай борсак, симобнинг сирт таранглиги билан симоб сиртининг заряди орасида боғлиқ борлигини кузата оламиз. Симоб сиртидаги мусбат заряд камайган сари симоб билан эритма чегарасида сирт таранглик орта беради. Симоб сиртидаги барча мусбат зарядлар нейтралланиб бўлганидан кейин, яъни симоб сиртининг заряди нолга тенг бўлганида сирт таранглик катталиги максимал қийматга эришади. Симоб сиртида манфий заряд оширилаверса, симоб билан эритма чегарасидаги сирт таранглик камай бошлайди.



30-расм. Электрокапилляр диаграмма.

Агар абсциссалар ўқиға симоб сиртидаги электр заряд қийматлари, ординаталар ўқиға симоб билан эритма орасидаги сирт таранглик қўйилса, парабола шаклидаги диаграмма ҳосил бўлади (30-расм).

Бу диаграммада симоб билан эритма орасидаги сирт тарангликнинг максимал қиймати кузатиладиган нуқтада симоб сиртининг электр заряди нолга тенг ( $\varphi_0$ ) бўлади. Бу нуқтада сирт таранглик зарядга боғлиқ бўлмайди, бинобарин, бу ерда

$\frac{d\sigma}{d\varphi} = 0$  бўлади. Лекин бу нуктада электр потенциалнинг хақиқий қиймати нолга тенг бўлмайди, бу ерда фақат сиртдаги потенциал қарама-қарши ташки потенциал билан тенглашади, холос.

### 3- §. ЛИППМАН ТЕНГЛАМАСИ

Фазалараро сиртнинг эркин энергияси камайиши натижасида унинг электр энергияси ортади. Термодинамика қонунлари асосида сирт энергия билан электр энергия орасидаги боғланишни топиш учун IV бобда Гиббс тенгламасини келтириб чиқарганимиз каби мулоҳаза юритамиз. У ерда биз сирт энергия билан химиявий энергия орасидаги боғланиш (Гиббс тенгламасини) чиқарган эдик. Энди сирт энергия билан электр энергия орасидаги боғланишни топамиз.

Электр энергияни  $\varphi dq$  орқали белгилайлик (бу ерда  $\varphi$  — электр потенциал,  $q$  — заряди); сўнгра химиявий энергияни эътиборга олмаган ҳолда термодинамиканинг I ва II қонунлари тенгламасини ёзайлик:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \varphi dq \quad (\text{VI. 1})$$

бу ерда  $S$  — энтропия,  $T$  — температура,  $V$  — ҳажм ва  $P$  — босим,  $s$  — сирт,  $\sigma$  — сирт таранглик.

Тенглама (VI. 1) даги  $\sigma ds$  сирт энергия ўзгаришини ифодалайди. Агар босим ва температура ўзгармас қийматга эга бўлса, тенглама (VI. 1) қуйидаги кўринишни олади:

$$dG = \sigma ds + \varphi dq \quad (\text{VI. 2})$$

$G$  нинг тўлиқ дифференциали:

$$dG = \sigma ds + s d\sigma + \varphi dq + q d\varphi \quad (\text{VI. 3})$$

дан иборат. Агар (VI.3) тенгламадан (VI.2) тенгламани айириб ташласак:

$$s d\sigma + q d\varphi = 0 \quad (\text{VI. 4})$$

ни оламиз. Агар (VI.4) тенгламадаги ҳадларнинг ҳар бирини қўш электр қават сирти катталиги  $s$  га бўлсак ва  $q/s$  нисбатни  $q_s$  билан ифодаласак:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q_s \quad (\text{VI. 5})$$

ифода келиб чиқади. Бу тенглама *Липпманнинг I тенгламаси* деб аталади. Бу тенгламадаги  $q_s$  катталиги  $1 \text{ см}^2$  сиртга тўғри келадиган сирт заряд катталигини кўрсатади; электрокапилляр эгри чизикка туширилган уринма билан эгри чизик орасидаги бурчакнинг тангенси  $q_s$  га тенг: *қўш электр қаватнинг дифференциал сифими (C)* ушбу нисбат билан аниқланади:  $C = \frac{dq_s}{d\varphi}$ . Бу қийматни (VI. 5) ифодага қўйсак, қуйидаги тенглама олинади:

$$C = -\frac{dq_s}{d\varphi} = \frac{d^2\sigma}{d\varphi^2}. \quad (\text{VI. 6})$$

Липпман тенгламаси кўрсатишича, электрокапилляр эгри чизикнинг кўтарилиш соҳаси (диаграмманинг чап қисми) учун  $\frac{d\sigma}{d\varphi} > 0$  унинг пасайиш (ўнг) қисми учун  $\frac{d\sigma}{d\varphi} < 0$  дир. Агар  $q_s = 0$  бўлса,

бундай нуқта *ноль зарядли нуқта* деб аталади; унинг жойлашиш нуктаси системанинг *изоэлектрик нуқтасига* яқин туради. Тенглама (VI. 6). *Липпмanning иккинчи тенгламаси* дейилади. Бу тенглама  $\sigma$  нинг  $\varphi$  га боғлиқлиги маълум бўлганда кўш электр қаватнинг сифimini аниқлашга имкон беради. Липпман тенгламаларини Гиббснинг адсорбция тенгламаси асосида ҳам келтириб чиқариш мумкин. Дарҳақиқат,  $\mu = \mu_0 + RT \ln C$  дан фойдаланиб Гиббс тенгламаси

$$\Gamma = \frac{Cd\sigma}{RTdc} \text{ ёки } RT\Gamma = \frac{d\sigma}{d \ln C} \text{ нинг ўрнига } -\frac{d\sigma}{dM} = \Gamma \quad (\text{VI. 7})$$

ни ёза оламиз. Адсорбланган ионлар  $1 \text{ см}^2$  сиртга  $q_s = \Gamma \cdot n \cdot F$  қадар заряд бера олади (бу ерда  $nF$  — бир моль ионнинг заряди). Агар (VI. 7) тенгламанинг иккала томонини  $F$  га кўпайтирсак,

$$-\frac{d\sigma}{\frac{d\mu}{nF}} = \Gamma \cdot nF = q_s$$

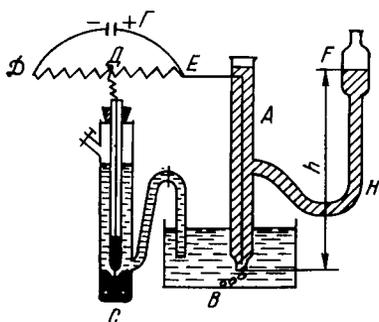
келиб чиқади. Агар  $d\mu$  нинг қиймати бир моль ион металлдан эритмага ўтганидаги эркин энергиянинг ўзгариши бўлиб,  $nFd\varphi = d\mu$  га тенг эканлигини назарга олсак:

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = g_s$$

#### 4-§. КАПИЛЛЯР ЭЛЕКТРОМЕТР

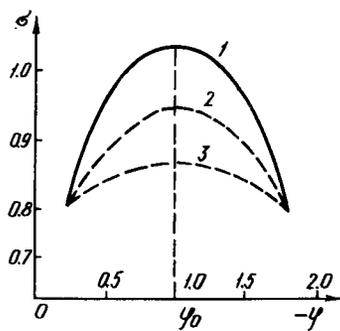
Илгари айтиб ўтилганидек, дастлабки капилляр электрометрини 1873 йилда Липпман яратди. Унинг схемаси 31-расмда кетирилган. Бу электрометрда симоб ишлатилишига сабаб, биринчидан унинг сирт таранглигини ўлчаш қулай; иккинчидан, симобдан фойдаланилганида ташки манба ёрдамида фазалараро электр потенциални ўзгартириш ҳам осон бўлади. Ундан ташқари, симоб кутбланувчан металл, симоб орқали ток ўтказилганида симобда ҳеч қандай электрод реакциялари содир бўлмайди. Бинобарин, симобга берилган заряд фақат симобдаги электр потенциални ўзгартириш учун сарфланади.

Капилляр электрометр қуйидагича тузилган. Ичига симоб солинган капилляр най А нинг бир учи ташки ток манбаининг бир кутбига уланади, иккинчи учи эса, электролит солинган идиш В га туширилади. Идиш В каломель электрод С орқали ташки манбанинг иккинчи кутби билан туташтирилади. Капилляр А даги симобнинг пастки қисми идиш В га солинган электролит эритмасига текканида икки фаза (симоб ва электролит) орасида потенциаллар айирмаси пайдо бўлади; натижада симобнинг сирт таранглиги камаяди. Шу



31-р а с м. Капилляр электрометр схемаси:

*A* — симоб солинган капилляр, *B* — эритма солинган идиш, *H* — резина най, *C* — каломель электрод, *E* ва *D* — клеммалар, *F* — симобли шар



32-р а с м. Электрокапилляр эгри чизикнинг нононоген сирт-актив модда иштирокида уз-гариши:

1 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эритмаси, 2 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эритмасига  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  кўшилган, 3 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эритмасига  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  кўшилган

вакда капилляр *A* даги симоб сиртининг баландлиги ўзгаради. Капилляр *A* нинг ўнг томонида турган симобли шарни юқорига кўтариб (ёки пастга тушириб), капилляр *A* даги симоб баландлиги аввалги ҳолига келтирилади. Сирт таранглик қийматини аниқлаш учун мувозанат қарор топганида сирт таранглик кучи симоб устунининг босим кучига тенг бўлиши кераклигидан фойдаланилади:

$$2\pi r\sigma = \pi r^2 h \cdot g \cdot d \text{ ёки } \sigma = \frac{h \cdot r \cdot g \cdot d}{2} \quad (\text{VI. 9})$$

бу ерда *r* капилляр *A* нинг пастки қисми айланасининг радиуси, *d* — симобнинг зичлиги, *g* — ер тортиш кучининг тезланиши.

Сўнгра *E*, *D* қисм клеммаларга ташки манбадан ЭЮК бериб, симоб кутбланади. Каломель электрод кутбланмайди. Яна капилляр *A* даги симоб баландлиги ўзгаради. Симобнинг пастки сиртининг вазияти лупа ёрдамида қаралади. Симобли шар *F* ни юқорига кўтариш ёки пастга тушириш натижасида капилляр *A* даги симоб баландлиги дастлабки ҳолатга келтирилади. Янги баландликни ўлчаб ўзгарган сирт таранглик ҳисоблаб чиқарилади. Топилган қийматларни ординаталар ўкига, зарядларни абсциссалар ўкига қўйиб электр капилляр эгри чизик диаграммаси ҳосил қилинади.

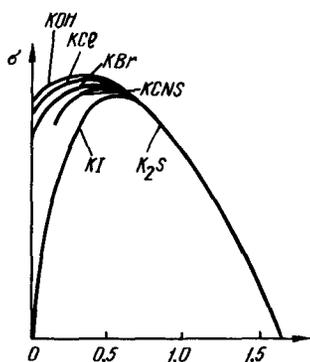
Ҳосил қилинган диаграмманинг маълум нуктасига уринма ўтказиб, заряд зичлиги  $q_s$  топилади:

$$q_s = \text{tg}\alpha = - \frac{d\sigma}{d\varphi}$$

Ҳосил қилинган натижалар Липпман тенгламасининг тўғри эканлигини тасдиқлади.

## 5-§. СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАР АДСОРБЛАНИШНИНГ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯР ЭГРИ ЧИЗИҚ КЎРИНИШИГА ТАЪСИРИ

Агар эритмада сирт актив модда иштирок этса, электрокапилляр эгри чизик ўз шаклини кескин ўзгартиради, чунки сирт-актив модда симобга адсорбиланиб (электр потенциал таъсирдан ташқари) қўшимча таъсир кўрсатади ва симобнинг сирт таранглигини ўзгартириб юборади. Бу ўзгаришларнинг катталиги сирт актив модданинг табиатига ва унинг концентрациясига боғлиқ. Ундан ташқари, икки фазанинг чегара сиртига адсорбиланадиган сирт-актив модда микдори Липпман тенгламаси йўл қўйган потенциал катталигига ҳам боғлиқ. Агар сирт-актив модда сезиларли даражада ионоген характерга эга бўлмаса, у сиртнинг электр потенциали кичик (сирт таранглиги катта) соҳаларига кўпроқ адсорбиланади. Бу хулосани тажрибада синаб кўриш учун қуйидаги уч хил шароитда электрокапилляр диаграммалар олинган (32-расм): 1) электролит сифатида тоза натрий сульфат эритмаси ишлатилган; 2) натрий сульфат эритмасига пропийон кислота  $C_2H_5COOH$  қўшилган; 3) натрий сульфат эритмасига ёғ кислота  $C_3H_7COOH$  қўшилган. Расмдан кўришиб турибдики, ноионоген сирт-актив модда иштирок этганида электрокапилляр эгри чизикнинг максимуми пасаяди, лекин абсциссалар ўқи бўйлаб силжимабди. Ионоген сирт-актив модда иштирок этганида максимум пасайибгина қолмасдан, абсциссалар ўқи бўйлаб силжийди ҳам.  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$  каби анионлар электрокапилляр эгри чизик шаклига деярли таъсир кўрсатмайди, чунки бу ионлар сувга нисбатан сирт-активлик намён қилмайди; улар кучли равишда гидратланади ва симоб сиртига адсорбиланмайди. Лекин  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CNS^-$ ,  $J^-$ ,  $S^-$  каби анионлар сирт-активлик кўрсатади; уларнинг симоб сиртига адсорбиланиши



33-расм. Анионлар адсорбиланган шароитда электрокапилляр диаграмма максимумларининг ўзгариши.



қаторида кучайиб боради. Бу ионлар иштирокида электрокапилляр эгри чизикнинг максимуми пасаяди ва манфий потенциаллар томонга силжийди. 33-расмда  $KOH$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KCNS$ ,  $KI$ ,  $K_2S$  лар иштирокида ҳосил қилинган электрокапилляр диаграммалар келтирилган. Сирт-актив анионлар адсорби-

ланганда фазалараро сирт таранглик камайибгина қолмай, эгри чизик максимумлари манфий потенциаллар томонига силжийди.

$Ti^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  каби сирт-актив катионлар иштирокида эса тескари боғлиқлик кузатилади, яъни электрокапилляр эгри чизик максимумлари пасайиб, мусбат потенциаллар томонга силжийди.

## 6- §. ҚҰШ ЭЛЕКТР ҚАВАТНИНГ ТУЗИЛИШИ ҲАҚИДАГИ НАЗАРИЯЛАР

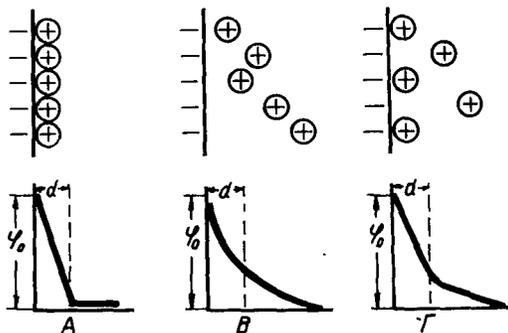
Қўш электр қаватнинг тузилиши ҳақида тасаввур яратилганига 100 йилдан ошди. Бу давр ичида қўш электр қават тузилиши ҳақидаги тасаввурлар асосли равишда ўзгариб борди. Қўш электр қават ҳосил бўлиши ҳақидаги тасаввурни дастлаб Квинке илгари сурди. Қўш электр қаватнинг тузилишини биринчи марта Гельмгольц ва Перрен тушунтириб бердилар. Уларнинг фикрича, қўш электр қават худди ясси конденсатор каби тузилган бўлиб, зарядлар фазалар чегарасида иккита қарама-қарши ионлар қатори шаклида жойлашади. Икки қаватнинг бири қаттиқ жисм сиртига бевосита ёпишиб туради, иккинчиси (яъни биринчига нисбатан қарама-қарши зарядли қават) эса суюқлик муҳитида бўлади. Қаватлар орасидаги масофа жуда кичик бўлиб, унинг калинлиги молекулаларнинг (ёки сольватланган ионларнинг) радиуслари катталигига яқин бўлади. Гельмгольц фикрича, қўш электр қават куйидаги тартибда келиб чиқади. Дастлаб, қаттиқ фаза сиртига мусбат ёки манфий ионлар адсорбиланади; улар сиртда плюс ёки минус ишорали ионлар қавати ҳосил қилади. Бу қават *потенциал белгиловчи қават* деб аталади. Эритмадаги қарама-қарши ишорали ионлар қаттиқ фаза сиртидаги аввал адсорбиланиб олган ионларга мумкин қадар яқин жойланишга интилади. Натижада оралиғи 1—2 молекула радиусига тенг бўлган қарама-қарши зарядли ионлардан иборат қўш электр қават пайдо бўлади. Уларнинг бири қаттиқ фаза сиртидан, иккинчи — эритма муҳитидан жой олади (34-расм А).

Бундай қўш электр қават ичида электр потенциалнинг қиймати худди конденсатордаги каби (тўғри чизиқ бўйлаб) кескин ўзгариши лозим; қўш электр қават сиртидаги электр қиймати  $q_s$  нинг катталиги ясси конденсатор назариясига мувофиқ ушбу тенглама:

$$q_s = \frac{\epsilon}{4\pi l} \cdot \varphi_0 \quad (\text{VI. 10})$$

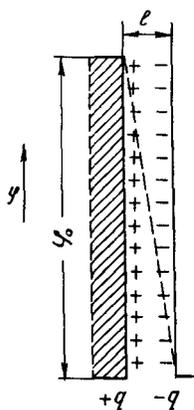
асосида аниқланиши мумкин. Бу тенгламада  $\epsilon$  — муҳитнинг диэлектрик

константаси,  $l$  — қарама-қарши зарядли қаватлар орасидаги масофа,  $\varphi_0$  — қаттиқ фаза билан эритма орасидаги потенциаллар айирмаси. 35-расмда Гельмгольц ва Перрен тасаввур қилган қўш электр қаватнинг тузилиш схемаси келтирилган.



34-расм

А — Гельмгольцнинг қўш электр қавати, В — Гуи ва Чепменнинг қўш электр қавати, Г — Штерннинг қўш электр қавати,  $\varphi_0$  — термодинамик потенциал,  $d$  — адсорбцион қават калинлиги



35-расм. Гельмгольц ва Перрен тасаввур қилган қўш электр қават схемаси:

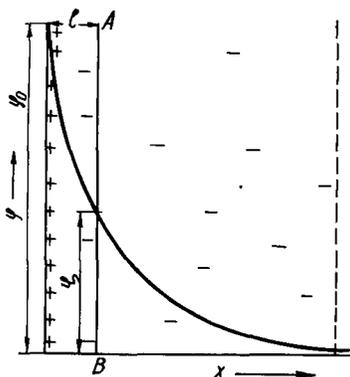
$e$  — қарама-қарши зарядлар орасидаги масофа,  
 $\phi_0$  — қаттиқ фаза билан эритма орасидаги потенциаллар айирмаси

Расмнинг штрихланган қисми эритмани ифодалайди (қават ичида ҳаракат қилиб турувчи ионлар расмда кўрсатилмаган). Расмда  $+q$  ва  $-q$  сиртлар орасидаги пунктир чизик электр потенциал қийматининг ўзгаришини кўрсатади. Бу қиймат қаттиқ фаза билан эритма орасидаги потенциаллар айирмасини ҳам ифодалайди.

Биринчи қарашдаёқ, агар ионлар суюқлик ичида доимо содир бўлиб турадиган Броун (иссиқлик) ҳаракатида иштирок этмасоғина, юқоридаги тенглама мақсадга мувофиқ бўлур эди, деган мулоҳаза келиб чиқади. Шунга ва бошқа камчиликлари борлигига кўра, Гельмгольц ва Перрен назарияси замонавий коллоид химияда энди фақат тарихий аҳамиятга эга бўлиб қолган. Бу схеманинг асосий камчилиги яна шундаки Гельмгольц ва Перрен қаватлар орасидаги масофани жуда кичик (молекула радиусига тенг) деб фараз қилганлар. Гидродинамик текширишлар қаттиқ фаза сиртига ёпишган суюқлик қаватининг қалинлиги Гельмгольц назариясидагига қараганда бир қанча марта катта эканлигини кўрсатди. Бу назарияга кўра қаттиқ фаза ва эритма орасидаги умумий потенциал билан электрокинетик потенциал бир-биридан фарқ қилмаслиги керак эди. Ваҳоланки, улар бир-биридан фарқ қилади. Гельмгольц — Перрен назарияси кейинчалик М. Смолуховский томонидан ривожлантирилди. У бу назариядан электр кинетик ходисаларни тавсифлаш учун фойдаланди.

**Гуи ва Чепмен назарияси.** Бир-биридан беҳабар ҳолда 1910 йилда Гуи ва 1913 йилда Чепмен қўш электр қават тузилиши ҳақида ўзларининг назарияларини таклиф қилдилар. Бу назарияга кўра, қўш электр қават ҳосил бўлишида бир томондан қарама-қарши зарядларни икки қават шаклида йиғишга интилган электростатик тортишув кучи ва, иккинчи томондан, ионларни суюқлик ичида тарқатувчи Броун (иссиқлик) ҳаракат кучи борлиги катта аҳамиятга эга. Гуи ва Чепмен қўш электр қават таркибидаги қарши ионлар қавати диффуз (ёйиқ) тузилишга эга деб фараз қилдилар (34-расм, В). Бу назария Гельмгольц ва Перрен таклиф этган фикрлардаги бир қанча камчиликларни бартараф қилишга муваффақ бўлди. Гуи ва Чепмен назариясига мувофиқ, қаттиқ фаза сиртидаги электр қават ўзига эквивалент микдорда эритмадан қарама-қарши ишорали зарядларни тортиб олиб, моноион қават ҳосил қилишга интилади, лекин суюқлик ичидаги иссиқлик ҳаракати бу ионларни эритма ҳажмига тарқатиб туради. Шу сабабли қаттиқ фазага бевосита яқин жойда қарама-қарши ионлар концентрацияси энг юқори қийматга эга бўлади, қаттиқ фазадан узоклашган сари қарши ионлар концентрацияси камай боради. Эритма билан қаттиқ фаза чегарасида қаттиқ фазадаги зарядлар қаватининг электр майдони ниҳоятда кучли

бўлади; каттик фаза сиртдан узоклашган сари бу электр майдоннинг кучи аста-секин заифлаша боради, кўш қаватнинг қарши ионлари иссиқлик ҳаракати таъсиридан кўпроқ ёйила бошлайди, ва, ниҳоят, уларнинг концентрацияси эритма ичидаги концентрацияга тенглашиб қолади. Шу тариқа каттик фаза билан боғланган қарши ионларнинг мувозанат ҳолатда турувчи *динамик диффуз ёйиқ қавати* вужудга келади. Диффуз қаватнинг қалинлиги ионларнинг кинетик энергияларига боғлиқ бўлиб, абсолют нолга яқин температураларда қарши ионларнинг ҳаммаси каттик фаза сиртига яқин жойлашади. Бинобарин, абсолют нолда кўш электр қават ясси конденсатор тузилишига эга бўлади. 36-расмда Гуи ва Чепмен назариясига мувофиқ кўш электр қаватнинг тузилиш схемаси кўрсатилган. Схемадан кўринадики, бу ҳолда потенциал Гельмгольц Перрен назариясидаги каби тик чизик бўйлаб эмас, балки эгри чизик бўйлаб пасаяди.



36-р а с м. Гуи-Чепменнинг кўш электр қават схемаси:

$e$  — адсорбион қават қалинлиги,  $AB$  — сийқаланиш текислиги,  $x$  — масофа

Гуи ва Чепмен ионларнинг диффуз қаватда каттик фазанинг потенциал майдони ва Броун ҳаракати таъсирида тарқалиши Больцман қонунига бўйсунди, деб фараз қилдилар. Шунга асосланиб, каттик фазадан  $x$  масофада қарши ионлар концентрацияси Больцман тенгламаси асосида қуйидагича топилади:

$$C_{xi} = C_{oi} \cdot \varphi^{\frac{W}{RT}} \quad (\text{VI. 11})$$

Бу ерда  $W = ZF\varphi$  — бир моль ионни эритма ичида каттик фаза сиртдан  $x$  масофага кўчириш учун зарур бўлган иш,  $F$  — Фарадей сони,  $Z$  — ион заряди;  $\varphi$  — масофа  $x$  бўлган жойдаги потенциал ( $x = 0$  бўлганида  $\varphi = \varphi_0$ ; агар  $x = \infty$  бўлса,  $\varphi = 0$  бўлади).

Каттик фаза чегарасидан  $x$  масофада эритманинг ҳажм бирлигидаги ионлар концентрацияси  $\rho_x$  қуйидаги тенглама асосида топилади:

$$\rho_x = F(Z_+ \cdot C_x + Z_- \cdot C_x) = F(Z_+ \cdot C_{o+} e^{-\frac{W_+}{RT}} + Z_- \cdot C_{o-} e^{-\frac{W_-}{RT}}), \text{ бу ерда } W_+ = \varphi \cdot Z_+ F; W_- = \varphi \cdot Z_- \cdot F \text{ ёки умумий кўринишда}$$

$$\rho_x = F \sum Z_i \cdot C_{oi} \cdot e^{\frac{\varphi Z_i F}{RT}} \quad (\text{VI. 12})$$

Физикадан маълумки, заряднинг ҳажмий зичлиги  $\rho$  билан потенциал  $\varphi$  орасидаги боғланиш Пуассон тенгламаси орқали ифодаланади:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (\text{IV.13})$$

бу ерда  $\epsilon$  — мухитнинг диэлектрик константаси,

$$\nabla^2 \omega = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \text{ бўлиб, } x, y, z \text{ — декарт координаталаридир.}$$

Текис шаклдаги диффуз қўш электр қават қалинлиги сиртнинг эгрилик радиусига нисбатан жуда кичик бўлганлигини назарга олсак, бу ҳолда заряд зичлигининг фақат  $x$  ўқи бўйлаб ўзгаришини эътиборга олиш билан чегаралана оламиз:

$$\frac{\partial \varphi^2}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (\text{VI. 14})$$

(VI. 13) ва (VI, 14) тенгламалардаги ифодаларни (12. VI) тенгламага қўйсак, қуйидаги Пуассон — Больцман тенгламасини ҳосил қиламиз:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^3} = -\frac{4\pi F}{\epsilon} \cdot \sum Z_i C_{\mu i} \cdot e^{-\frac{qz_i r}{RT}} \quad (\text{VI. 15})$$

Бу тенгламани интеграллаганимиздан кейин сиртдаги потенциалнинг масофага мувофик ўзгариши билан эритманинг хоссалари орасидаги боғланишни ифодалайдиган тенглама олишга муваффақ бўламиз. Гуи ва Чепмен ана шундай тенглама чиқариш учун қўш электр қават ҳақида қуйидаги фаразияларни қабул қилдилар: қўш электр қават текис (ясси) шаклга эга; ионлар фақат зарядли нукталардан иборат, уларнинг ҳажмини «йўк» деб қабул қилиш мумкин; ионлар эритма ҳажмидан қўш электр қаватга ўтганида фақат электростатик кучларга қарши иш бажаради.

Умуман, Пуассон — Больцман тенгламаси анча мураккаб тенглама ҳисобланади. Биз бу ерда уни фақат кучсиз зарядланган сиртлар учунгина ечамиз. Бу ҳолда Больцман функциясидаги экспоненциал факторини  $y$  билан ишоралаб:

$$e^y = 1 + y + \frac{y^2}{2!} + \frac{y^3}{3!} \dots \quad (\text{VI. 16})$$

дан дастлабки ҳадларни олиш билан чегараланиш мумкин. Биринчи интеграллашни  $x = \infty$  бўлганида  $\varphi = 0$  ва  $\frac{d\varphi}{dx} = 0$  шарт билан бажарамиз.

Пуассон — Больцман тенгламасининг ўнг ва чап қисмини  $\frac{2d\varphi}{dx}$  га кўпайтирайлик,  $y$  ҳолда

$$2 \frac{d\varphi}{dx} \cdot \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{8\pi F}{\epsilon} \sum z_i \cdot C_{oi} \cdot e^{-\frac{z_i F \varphi}{RT}} \frac{d\varphi}{dx} \quad (\text{VI. 17})$$

ёки

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi RT}{\epsilon} \sum C_{oi} \left(e^{-\frac{z_i F \varphi}{RT}} - 1\right) \quad (\text{VI.18})$$

ҳосил бўлади.

Ихтиёримизда бинар симметрик электролит эритмаси бор, деб фараз қиламиз: бу ҳолда  $C_{0+} = C_{0-} = C$  ва  $Z_+ = Z_- = Z$  (бу ерда  $Z$  доимо бирдан катта). Энди Пуассон-Больцман тенгламаси

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi RT}{\epsilon} \cdot C (e^{zF\varphi/RT} + e^{-zF\varphi/RT} - 2) \quad (\text{VI.19})$$

шаклга эга бўлади. Агар бу ифодадан квадрат ildиз чиқарсак,  $\frac{d\varphi}{dx}$  нинг  $x$  га мувофиқ ўзгариши учун ифода келиб чиқади:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\pi CRT}{\epsilon}} (e^{zF\varphi/2RT} - e^{-zF\varphi/2RT}) \quad (\text{VI.20})$$

(20. VI) тенглама *Гуи — Чепмен тенгламаси* дейилади. Унинг асосида қуйидаги хулосаларга келамиз:

а) сиртдан узоклашган сари қарши ионлар концентрацияси пасая боради. Унинг пасайиши  $\sqrt{C}$  га тескари пропорционал равишда содир бўлади (бу ерда  $C$  — эритма концентрацияси); б) диффуз қўш электр қават калинлигига валентлиги катта ион (бир хил концентрацияда олинган) валентлиги кичик ионга қараганда кучли таъсир кўрсатади.

**Қўш электр қават қалинлиги.** Бу тушунчани шартли тушунча деб қараш мумкин, чунки диффуз қўш қават доимо ўзгариб туради. Лекин шунга қарамадан қўш электр қават қалинлиги ўзига хос катталиқка эга. Қўш электр қаватдаги (яъни потенциал-белгиловчи) ионларнинг сирт зичлиги:

$$q_e = -\int_0^{\infty} \rho dx. \quad (\text{VI.21})$$

Бу формуладаги минус ишора потенциал-белгиловчи ионларнинг заряди диффуз қаватдаги ионлар зарядига қарама-қарши ишорали эканлигини билдиради. Агар

$$\rho = \frac{\epsilon d^2\varphi}{4\pi dx^2}$$

эканлигини эътиборга олсак,

$$q_e = \int_0^{\infty} \frac{\epsilon d^2\varphi}{4\pi dx^2} dx = -\frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} \quad (\text{VI.22})$$

ёки

$$q_e = \frac{e}{4\pi} \sqrt{\frac{8\pi F^2 z^2 C}{\epsilon RT}} \cdot \varphi_0 \quad (\text{VI.23})$$

Агар  $\sqrt{\frac{8\pi F^2 z^2 C}{\epsilon RT}}$  ни  $K$  билан белгиласак,  $q_e = \frac{eK}{4\pi} \varphi_0$  (VI. 24)

келиб чиқади. Бундан фойдаланиб, қўш электр қаватнинг дифференциал ва интеграл сифимларини топиш мумкин:

$\frac{dq_e}{d\varphi_0}$  — дифференциал сифим,  $\frac{q_e}{\varphi_0}$  интеграл сифим. Потенциал катта

бўлмаган холларда дифференциал ва интеграл сифимлар бир-бирига тенг бўлади:

$$C = \frac{dq_e}{d\varphi_0} = \frac{q_e}{\varphi_0}; C = \frac{\varepsilon K}{4\pi} \quad (\text{VI. 25})$$

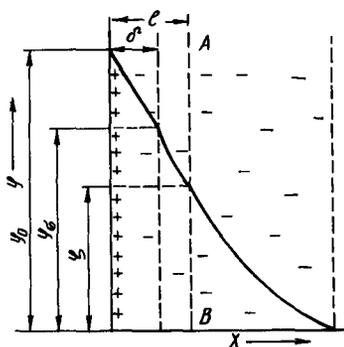
Хонá температурасида  $K = 3 \cdot 10^7 \sqrt{C}$  га тенг (агар  $z=1$  ва  $C = 1$  бўлса). Демак, бир валентли анион ва катиони бор электролитнинг 1 м эритмаси учун қўш электр қават сифими:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot K}{4\pi} = \frac{80 \cdot 3 \cdot 10^7}{4 \cdot 3,14} = 200 \text{ микрофарада/см}^2.$$

Гуи-Чепмен назарияси электрокинетик ходисаларни яхши изох қилишга имкон берди. Лекин у коллоидларнинг қайта зарядланиш ходисасини, валентлиги бир хил бўлса-да, табиатлари бошқа-бошқа бўлган анионлар таъсирини тушунтириб беролмади; у суюлтирилган коллоид эритмалар учунгина қўлланила олди; Гуи-Чепмен тенгламасини концентрланган коллоид эритмалар учун бутунлай қўллаб бўлмади. Бу қийинчиликларнинг ҳаммаси О. Штерн назариясида бартараф қилинди.

**Қўш электр қаватнинг тузилиши ҳақида О. Штерн назарияси.**

Қўш электр қаватнинг тузилиши ҳақидаги 1924 йилда Штерн таклиф қилган назарияда Гельмгольц-Перрен ва Гуи-Чепмен назариялари бирлаштирилади. Бу назарияни яратишда Штерн қуйида баён этилган икки фаразияни олдинга суради. Биринчидан, ҳар қандай ион ўзига хос аниқ ўлчамга эга. Иккинчидан, ионлар Ван-дер-Ваальс кучлари таъсирида ўзига хос равишда қаттиқ фаза сиртига адсорбилана олади. Лекин қарши ионлар қаттиқ фаза сиртига ион радиусидан каттарок масофага қадар яқинлаша олмайди, чунки Ван-дер-Ваальс кучлари электрик табиатга эга бўлмаганидан уларнинг таъсири масофа катталашини билан тезда сусайиб кетади; бу кучлар сиртдан тахминан 0,1—0,3 нм узоқ масофаларга қадаргина ўз таъсирини кўрсата олади. Штерн фикрига мувофиқ, қарши ионларнинг фақат бир қисми қаттиқ фаза яқинида



37-расм. О Штерннинг қўш электр қават схемаси:

AB — сийкалаш чегараси,  $a$  — бир-икки молекула диаметрига тенг текис конденсатор сиртлари орасидаги масофа (Гельмгольц-Перрен тасавури фараз қиладиган) Эритма суюлтирилганда диффуз қават кенгайиб,  $\delta$  — потенциал катталашади. Электролит қўшилганда аксинча диффуз қават тораяди,  $\varphi_0$  — потенциал кичиклашади

1—2 молекула радиусига тенг масофада (у  $\delta$  билан белгиланган) Гельмгольц (ёки адсорбцион) каватни ҳосил қилади. Сиртдаги (яъни потенциал белгиловчи) ионлар зарядини батамом компенсациялаш учун зарур бўлган қарши ионларнинг қолган қисми эса *диффуз* (ёйик) тартибда жойланади (37-расм, Г). Штерн диаграммасининг бу қисми Гуи-Чепмен диаграммасидаги каби бўлади.

Шундай қилиб, қўш электр каватнинг тузилиши каттик фаза сиртида заряднинг ҳосил бўлиш механизмига эмас, балки зарядларнинг сиртда жойланишига боғлиқ эканлигини кўради.

Штерн таклиф қилган қўш электр каватнинг тузилиш схемаси 37-расмда келтирилган. Бу ерда  $\varphi$  — каттик фаза сиртидаги барча ионлар потенциали,  $\varphi\delta$  — Гельмгольц кавати ичида  $\lambda_0$  нинг паайиши,  $(\varphi_x - \varphi\delta)$  эса  $\varphi_0$  нинг диффуз каватда пасайиши, бинобарин:

$$\varphi_0 = \varphi\delta + (\lambda_0 - \varphi\delta)$$

AB — «сийқалиш» текислиги.

Штерн назарияси коллоид заррачаларнинг қайта зарядланиш ходисасини тушунтира олди, чунки Штерн фикрича, қўш электр каватнинг тузилишига қарши ионлар табиати катта таъсир кўрсатади. Агар эритмага электролит қўшилса, диффуз кават қисқариб, қарши ионлар адсорбция каватга кўпроқ йиғила бошлайди, бунинг натижасида қўш электр кават Гельмгольц — Перрен схемасига яқин тузилишга эга бўлиб қолади, бунда дзета-потенциал киймати камаяди<sup>1</sup>. Агар эритма суюлтирилса, диффуз кават, аксинча, катталашади ва дзета-потенциал кўпаяди.

Қўш электр кават тузилишига қарши ионларнинг хилма-хил валентликка эга эканлиги ҳам катта таъсир кўрсатади, чунки Штерн фикрича, диффуз каватнинг калинлиги ва адсорбция каватдаги қарши ионлар сони уларнинг валентлигига боғлиқдир. Бинобарин, қарши ионнинг валентлиги қанча катта бўлса, диффуз кават шунча юпка ва дзета-потенциал шу қадар кичик қийматга эга бўлади.

Агар барча қарши ионларнинг валентликлари бир хил бўлса, қўш каватнинг тузилишига бу ионларнинг *қутбланиш* ва *гидратланиш хоссалари* ўз таъсирини кўрсатади. Кўпроқ қутбланувчан қарши ионлар қўшимча адсорбцион кучларни пайдо қилиши сабабли қўш электр кават кўпроқ кичиклашади. Анионлар катионларга нисбатан катта радиусга эга бўлганлиги учун улар кўпроқ қутбланади. Масалан,  $\text{Na}^+$  нинг радиуси (0,096 нм)  $\text{Cl}^-$  ион радиуси (0,81 нм дан) анча кичик, шунга кўра  $\text{Na}^+$  нинг қутбланувчанлиги  $\alpha = 0,19 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ; хлорники  $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ . Шу сабабдан анионлар каттик фазага кўпроқ адсорбиланади. Дарҳақиқат, табиатда учрайдиган жуда кўп каттик жисмларнинг сирти манфий зарядга эга бўлади.

Ионнинг радиуси катталашган сари унинг гидратланиш хусусияти пасаяди. Бинобарин, кам гидратланадиган ион қўш электр кават калинлигини кўпроқ қисқартиради.

<sup>1</sup> Дзета-потенциалнинг таърифи кейинроқда берилган.

Энди Штерн назариясини микдорий жиҳатдан қараб чиқамиз. Штерн назариясига кўра, каттик фаза сиртидаги электр заряднинг абсолют қиймати  $q$  адсорбцион  $q_1$  ва диффузион  $q_2$  қаватлардаги зарядларнинг абсолют қийматлари йиғиндисига тенг:

$$q = q_1 + q_2 \quad (\text{VI. 26})$$

Штерн  $q_1$  ни ҳисоблаш учун худди Ленгмюр адсорбция изотермасини ҳисоблаш учун қўллаган методга яқин методдан фойдаланди. У 1—1, 2—2 каби симметрик электролитлар учун қуйидаги тенгламаларни ҳосил қилди:

$$\Gamma_+ = \Gamma_{\max} \frac{1}{1 + \frac{1}{c_\infty} \exp[(\Theta_+ + Fz\varphi_0)/RT]} \quad (\text{VI. 27})$$

$$\Gamma_- = \Gamma_{\max} \frac{1}{1 + \frac{1}{c_\infty} \exp[(\Theta_- - Fz\varphi_0)/RT]} \quad (\text{VI. 28})$$

Бу ерда  $\Theta_+$  ва  $\Theta_-$  мусбат ва манфий ионларнинг ўзига хос равишда адсорбиланиш потенциаллари. (27. VI) ва (28. VI) тенгламалардаги экспонентнинг сурати ионларнинг умумий адсорбиланиш потенциални, яъни 1 моль ионни эритма ҳажмидан адсорбент сиртига келтириш учун сарф қилиниши зарур бўлган иш микдорини ифодалайди. Адсорбцион қаватнинг заряди  $q_1$  адсорбцион сирт бирлигига тўғри келган мусбат ва манфий зарядлар айирмасига тенг:

$$q = F \cdot z(\Gamma_+ - \Gamma_-) \quad (\text{VI. 29})$$

Диффузион қават заряди  $q_2$  ни ҳисоблаш учун Гуи-Чепмен назарияси тенгламасидан фойдаланиш мумкин:

$$q_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon R/C_\infty}{2\pi}} \left[ \exp\left(\frac{Fz\varphi\delta}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{Fz\varphi\delta}{2RT}\right) \right] \quad (\text{VI. 30})$$

Энди (VI, 29) ва (VI, 30) ифодалардан фойдаланиб,  $q_1$  учун қуйидаги тенгламани оламиз:

$$q = Fz(\Gamma_+ \Gamma_-) + \sqrt{\frac{\varepsilon R/C_\infty}{2\pi}} \left[ \exp\left(\frac{Fz\varphi\delta}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{Fz\varphi\delta}{2RT}\right) \right] \quad (\text{VI. 31})$$

Эритма суюлтирилганда  $q_1$  тез пасаяди, натижада қўш электр қават тузилиши Гуи-Чепмен схемасига яқин шаклни олади. Агар эритма концентрацияси оширилса, қўш электр қават Гельмгольц моделига яқинлашади.

Қўш электр қаватнинг тўлик сиғими  $C$  қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$C = \frac{C_m \cdot C_D}{C_m + C_D} \quad (\text{VI. 32})$$

Бунда  $C_m$  — адсорбцион (молекуляр) конденсатор сиғими,  $C_D$  — диффуз қават сиғими.

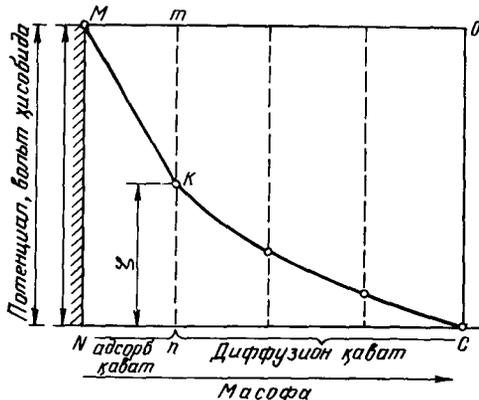
$$C_m = \frac{q}{\varphi_0 - \varphi_\delta} \quad (\text{VI. 33})$$

Молекуляр конденсатор сифимини Штерн ўзгармас қиймат деб қабул қилди.  $S_d$  эса электролит концентрациясига боғлиқ. Штерн назарияси асосида ҳисоблаб чиқарилган электр сифим қийматлари тажриба йўли билан топилган қийматларга жуда яқин бўлиб чиқди. Бинобарин, Штерн назарияси Гуи-Чепмен йўл қўйган камчиликлардан бири бўлган сифим масаласини тўғри ҳал қила олди.

Қўш электр қават тузилиши ҳақидаги назарияларни рус олимлари А. Н. Фрумкин ва Б. В. Дерягин янада ривожлантириб, янги назария яратдилар. Бу назарияга кўра, суюқ ва қаттиқ фазаларнинг бир-бирига нисбатан ҳаракатланиш сирти («сийқалиш текислиги») қаттиқ фазадан маълум масофа узоққа жойлашган бўлади (38-расмда  $m$  чизиги билан тасвирланган).

Қўш электр қаватнинг

тузилиши ҳақидаги ҳозирги назария асосида электр-кинетик, электр-капилляр ҳодисаларга ва лнѳоб коллоид заррачаларнинг тузилишига ҳамда барқарорлигига оид муаммолар қониқарли тарзда ечила олди.



38-расм Қўш электр қаватнинг ҳозирги замонда қабул қилинган схемаси.

## 7- §. ЭЛЕКТР-КИНЕТИК ПОТЕНЦИАЛ

Коллоид заррачаларнинг сирти катта бўлгани учун ионлар уларга осон ёпишади, яъни адсорбиланади. Адсорбиланган шу ионлар коллоид эритмаларнинг барқарорлигига таъсир этади. Коллоид эритма ичидаги барча заррачалар мусбат ёки манфий зарядга эга бўлиб, бу заррачалар бир-биридан қочади, бу эса коллоид эритманинг барқарор бўлишига олиб келади. Зарядланган коллоид заррача сирти эритмадан қарама-қарши зарядли ионларни тортиб олишга интилади, натижада заррача билан суюқлик орасида, худди конденсатордаги каби, қарама-қарши зарядли ионлар қавати, яъни қўш электр қават вужудга келади.

Илгари қўш электр қават бир-бирига параллел икки сиртдан иборат деб фараз қилинган (38- расм). Гельмгольц фикрича, бу икки қават орасидаги масофа 0,1—0,2 нм га яқин бўлиши керак эди. Гуи-Чепмен назариясига кўра заррачага икки хил куч таъсир этади: булардан бири электростатик куч бўлиб, коллоид заррачалар ионларни ана шу куч билан тортади, иккинчиси эса суюқлик заррачаларининг Броун (нессиклик) ҳаракат кучи бўлиб, бу куч қарама-қарши зарядли ионларни тарқатиб юборишга интилади. Бир-бирига қарама-қарши ана шу электростатик ва диффузион кучлар таъсири остида коллоид заррача яқинида қарама-қарши зарядли

ионларнинг диффузион атмосфераси ҳосил бўлади. Заррача сиртидан узоқлашган сари карама-қарши зарядли ионлар концентрацияси камаё боради.

38-расмдаги СО чизиги диффузион қават чегарасини, NC — каттик фаза сиртидан суюқлик ичкарасига қадар бўлган масофани кўрсатади. 2—3 молекула радиуслари калинлигидаги суюқ фаза каттик фаза билан бирга ҳаракатсиз қолади. Бу қаватдаги потенциал-белгилловчи ионлар ҳам ҳаракатсиз қолади. Гельмгольц қўш электр қавати ҳосил бўлишида иштирок этган қарши ионлар ҳам (суюқлик ҳаракат қилган пайтда) ҳаракатсиз қолади. Қарши ионларнинг қолган қисми диффуз қаватни ташкил этади. Уларнинг концентрацияси каттик фаза сиртидан узоқлашган сари камаё боради.

*Суюқлик қаттиқ заррачага нисбатан (ёки заррача суюқликка нисбатан) ҳаракат қилганида қўш электр қаватнинг адсорбцион ва диффузион қаватлари чегарасида ҳосил бўладиган потенциал электро-кинетик потенциал дейилади. У дзета ( $\zeta$ ) ҳарфи билан белгиланади ва дзета-потенциал деб юритилади.*

Электрокинетик потенциалдан ташқари яна термодинамик потенциал ҳам мавжуд; термодинамик потенциал каттик заррача сирти билан суюқлик ичидаги умумий потенциаллар айирмасини кўрсатади. 38-расмга қараб электрокинетик ва термодинамик потенциаллар бир-биридан нима билан фарқ қилишини тушуниб олиш қийин эмас. Масалан, каттик заррача сирти MN га маълум сондаги анионлар адсорбиланган бўлсин, бу сиртда анионлар бўлганлиги учун унга суюқлик ичидаги катионларнинг сиртдаги анионлар сонига тенг сони тортила бошлайди. Бу катионларнинг бир қисми адсорбцион қаватга ўтади, қолган қисми диффузион қаватни ҳосил қилади. Термодинамик потенциал катталиги сиртга адсорбиланган барча анионлар билан суюқликнинг адсорбцион ва диффузион қаватларидаги ўшанча катионлар орасидаги умумий потенциаллар айирмасини кўрсатади.

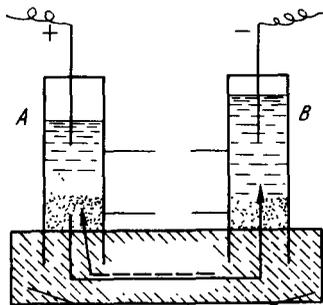
Электрокинетик потенциалнинг катталиги эса сиртга адсорбиланган анионлар сонидан адсорбцион қават таркибига кирган катионлар сонини олиб ташлаганда қоладиган катионлар сони билан сиртнинг анионлари орасидаги потенциаллар айирмасини кўрсатади. 38-расмдаги пунктир чизик *tkl* нинг чап гомонида (адсорбцион қаватда) анионлар сони катионлар сонига қараганда ортик бўлади; бу чизикнинг ўнг томонида диффузион қаватда ҳам катионлар мавжуд; бу иккала қаватдаги катионлар йиғиндиси заррачага ёпишган анионлар сонига тенг. Демак, электрокинетик потенциал термодинамик потенциалнинг фақат маълум қисмини ташкил этади. 38-расмда абсциссалар ўқига оралик масофа, яъни заррача сиртидан суюқлик ичкарасигача бўлган масофа, ординаталар ўқига эса потенциаллар айирмасининг катталиклари қўйилган. Расмдан кўриниб турибдики, масофа ортган сари потенциал қиймати камайиб боради. Сиртнинг ўзида потенциал энг катта қийматга эга; унинг қиймати MN га тенг; бу қиймат *e* ҳарфи билан кўрсатилган; *e* нинг қиймати термодинамик потенциалга тенг. Адсорбцион қават билан диффузион қават чегарасидаги потенциал катталиги *nk* га тенг; бу  $\zeta$  ҳарфи билан

кўрсатилган;  $\zeta$  нинг қиймати электрокинетик потенциални кўрсатади. Суюқликнинг  $C$  нуқтасида потенциал нолга тенг, чунки бу ерда қўш электр қаватнинг таъсири тугайди.

Эритмадаги барча ионлар концентрацияси электрокинетик потенциал катталигига таъсир этади; эритмада ионлар концентрацияси камайса, улар каттик заррача сиртидан узоқлашгани сабабли, қўш электр қаватнинг қалинлиги ортади. Қўш электр қават катталашганда қарши ионларнинг бир қисми адсорбцион қаватдан диффузион қаватга ўтади, натижада дзета-потенциал ортади. Агар диффузион қаватдаги ионларнинг ҳаммаси адсорбцион қаватга ўтса, у ҳолда қўш электр қават қалинлиги адсорбцион қават қалинлигига тенг бўлиб қолади. Бу вақтда дзета-потенциал нолга тенг бўлиб қолади, лекин термодинамик потенциал ўзгармайди. Дзета-потенциал қийматини ҳисоблаш ва коллоид заррача зарядининг ишорасини аниқлаш учун электрофорез ва электроосмос ходисаларини текшириш натижасида қўлга киритилган маълумотлардан фойдаланилади.

### 8-§. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ВА ЭЛЕКТРООСМОС

Коллоид заррачалар маълум зарядга эга бўлганлиги учун коллоид эритмага ташқаридан электр токи берилганда заррачалар бирор электродга томон ҳаракат қилади; манфий заррача мусбат электродга, мусбат заррача манфий электродга томон боради. Коллоид заррачаларнинг ташқи электр майдон таъсирида ҳаракат қилиш ходисаси *электрофорез* ёки *катафорез* дейилади. Бу ходисани 1807 йилда Москва университетининг профессори Рейсс биринчи бўлиб кашф этган. Рейсс бир парча лойга икки найни (А ва В найларни) ўрнатиб, бу найларга тозалаб ювилган кум солди ва иккала найга бир хил баландликда сув қуйди (39-расм). Сўнгра бу сувга ўша вақтда электрнинг бирдан-бир манбаи бўлган Вольт устуни электродларини туширди. Ток юборилгандан бир оз вақт ўтгач, мусбат электрод туширилган найдаги сув лойқаланди: лой заррачалари секин-аста кўтарилиб, сувда суспензия ҳосил қила бошлади. Лекин шу билан бир вақтда бу найдаги сув камая борди, манфий электрод туширилган найда эса сув кўтарилди бошлади. Рейсс бу тажрибаси билан лой заррачалари манфий зарядли эканлигини исботлади. Шу йўл билан электрофорез усулида коллоид заррачаларнинг зарядларини аниқлаш мумкин бўлди.



39-расм Рейсс тажрибасининг схемаси

Рейсс тажрибасида биз икки ходисани кўрамыз: булардан бири лой заррачаларининг мусбат электрод томон ҳаракати бўлса, иккинчиси суюқликнинг манфий электрод томон ҳаракат қилишидир. Суюқликнинг электр майдонида ғовак жисм (диафрагма) орқали электродлар томон ҳаракат қилиши электроосмос дейилади. Электро-

осмос йўналишига қараб суюқлик заряди ишорасини аниқлаш мумкин. Рус олимлари И. Жуков ва Б. Никольский электроосмос ҳодисасидан фойдаланиб сувни тозалаш усулини топдилар.

Электрофорезнинг чизиқли тезлиги:

$$u = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot \zeta}{\eta} \quad (\text{VI. 34})$$

бу ерда  $\varepsilon$  — диэлектрик константаси,  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\Phi}{\text{м}}$  ёки  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ кл}^2 \text{ м}^{-1} \text{ Жоуль}^{-1}$  бўлиб, диэлектрик константанинг вакуумдаги қийматини СИ системасида кўрсатади; СГС системасида  $\varepsilon_0$  нинг қиймати 1 га тенг.  $\eta$  — ковушоклик. Тенглама (34. VI) — Гельмгольц-Смолуховский тенгламаси деб аталади.

Электрофорез методидан фойдаланиб, коллоид системаларнинг дзета-потенциалини аниқлаш мумкин. Дзета-потенциални ҳисоблаб топиш учун қуйидаги формуладан фойдаланса бўлади:

$$\zeta = \frac{K\pi \cdot \eta ul}{\varepsilon \cdot E} \quad (\text{VI. 34a})$$

бу ерда  $\zeta$  — дзета-потенциал,  $\eta$  — суюқликнинг ковушоклиги,  $u$  — коллоид заррачанинг электрофорездаги чизиқли тезлиги,  $E$  — берилган потенциаллар айирмаси,  $l$  — икки электрод оралиғи, яъни капилляр узунлиги,  $K = 4$  (цилиндрик шаклдаги заррачалар учун),  $K = 6$  (кичик сферик заррачалар учун),  $\varepsilon$  суюқликнинг диэлектрик константаси.

Электрофорезни текшириш натижасида коллоид заррача қандай зарядга эга эканлигини ва дзета-потенциал қийматини аниқлаш мумкин. Цилиндрик шаклдаги заррачаларнинг дзета-потенциалини аниқлаш учун  $\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\varepsilon H}$  дан ёки сферик шаклдаги заррачалар учун

$\zeta = \frac{6\pi\eta u}{\varepsilon H}$  дан фойдаланамиз. Бу ерда  $H = E/l$  ( $E$  — потенциаллар айирмаси;  $l$  — электродлараро масофа,  $\eta$  — ковушоклик  $\text{ла} \cdot \text{с}$  ҳисобида;  $1\text{ла} \cdot \text{с} = 10$  пуаз). Дзета-потенциал қиймати эритмадаги электролит ионлари концентрациясига ва уларнинг зарядига боғлиқ. Электролит концентрацияси қанчалик катта бўлса, дзета-потенциал қиймати шунчалик кичик бўлади. Диффузион қаватдаги барча қарши ионлар адсорбцион қаватга ўтиб кетса, дзета-потенциал қиймати нолга тенг бўлиб қолади. Лаборатория ишларида дзета-потенциални аниқлаш учун солиштирама электр-ўтказувчанликни ўлчашдан фойдаланиш қулай бўлганлиги сабабли Гельмгольц-Смолуховский формуласини қуйидаги шаклга келтирилади:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \omega \cdot \kappa}{l \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (\text{VI. 35})$$

бу ерда  $\kappa$  — солиштирама электр-ўтказувчанлик,  $\omega$  — ҳажмий тезлик

$$\omega = \pi r^2 u$$

**Чўкиш ва оқиб чиқиш потенциаллари.** Кўпгина коллоид эритмаларни текшириш натижасида коллоид заррачаларнинг заряди золнинг табиатига боғлиқлиги аниқланди. Металл оксидлари ва гидроксидларининг золлари мусбат зарядли, кумуш, олтин, платина, олтингугурт, металл сульфид ва силикат кислота золлари манфий зарядли бўлади.

Коллоид заррачалар зарядининг ишораси золнинг қандай усулда олинишига ҳам боғлиқ. Масалан,  $\text{AgNO}_3$  га  $\text{KBr}$  таъсир эттириб,  $\text{AgBr}$  золи олишда  $\text{KBr}$  дан ортиқроқ микдорда қўшилса, ҳосил бўлган золь манфий зарядли,  $\text{AgNO}_3$  дан ортиқроқ микдорда қўшилганда эса золь мусбат зарядли бўлади. Коллоид заррачалар зарядининг ишораси қандай бўлишидан қатъи назар, коллоид эритма электронейтрал бўлади; коллоид заррачаларнинг заряди эритма ичидаги қарши ионларнинг заряди билан мувозанатланиб туради. Дисперс системаларда учрайдиган электрокинетик ҳодисалар жумласига электрофорез ва электроосмосдан ташқари яна қуйидаги икки ҳодисани киритиш мумкин: 1) оғирлик кучи таъсири остида каттик фаза коллоид эритмадан чўкканида каттик фаза билан суюқлик чегарасида электр потенциал пайдо бўлади (Дорн эффекти). У *чўкиш потенциалли* деб аталади. Бу ҳодиса электрофорезга қарама-қарши ҳодиса деб қаралади; электрофорезда электр потенциал таъсирдан каттик жисм заррачалари ҳаракатланган бўлса, чўкиш потенциал юзага чиқишида фазаларнинг бир-бирига нисбатан ҳаракати натижасида электр потенциал ҳосил бўлади; 2) агар суюқлик босим таъсири остида капилляр найдан оқиб чикса, суюқликнинг чиқиш жойида электр потенциал — «*оқиб чиқиш потенциалли*» пайдо бўлади (Жвинке эффекти). Бу ҳодиса электроосмосга қарама-қарши ҳодисадир: электроосмос ташқи электр майдон туфайли юзага чиқади: «*оқиб чиқиш потенциалли*» эса босим остидаги суюқлик ҳаракати туфайли ҳосил бўладиган электр потенциалдир.

Коллоидларда оқиб чиқиш потенциалли билан қўш электр қаватнинг тузилиши орасида маълум боғланиш бор: қўш электр қаватнинг диффузион қисмида ионлар концентрацияси қанча катта (бошқача айтганда, дзета-потенциал қанча катта) бўлса, оқиб чиқиш потенциалининг қиймати ҳам шунча катта бўлади. Оқиб чиқиш потенциалининг қиймати ташқаридан бериладиган босим катталигига ҳам пропорционал бўлади:

$$E_{\text{ок чик}} = \frac{P\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \zeta}{\eta \cdot k} \quad (\text{VI. 36})$$

бу ерда  $E_{\text{ок чик}}$  — оқиб чиқиш потенциалли (вольт),  $P$  — суюқликни ҳаракатга келтирувчи босим ( $\text{H}/\text{m}^2$ ),  $k$  — капиллярларни тўлдирувчи суюқликнинг солиштирма электр-ўтказучанлиги ( $\text{ом}^{-1} \text{M}^{-1}$ ),  $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$  ф/м.

Электрокинетик ҳодисалар геология, тупроқшунослик, агротехника ва техниканинг турли соҳаларида кенг қўлланилади. Масалан, улар суспензияларни сувдан тозалашда, ёғоч ва торфни қуритишда,

тоза каолин ҳосил қилишда, машиналар деталларини бўяшда катта аҳамиятга эга.

Электрокинетик ҳодисалар коллоид химиянинг ўзида ҳам катта роль ўйнайди. Коллоид системанинг дзета-потенциали катталиги аини системанинг агрегатив барқарорлиги учун характеристика бўла олади.

## 9- §. КОЛЛОИД ЗАРРАЧАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ ҲАҚИДА МИЦЕЛЛЯР НАЗАРИЯ

Рус олимлари А. В. Думанский, Н. П. Песков, С. М. Липатов, А. Н. Фрумкин ҳамда чет эллик олимлар Фаянс, Кройт ва бошқалар кўш электр кават назариялари асосида коллоид заррачаларнинг тузилиши ҳақида *мицелляр* назария яратишга муваффақ бўлдилар. Дастлаб бу назарияни коллоид химияда ўрганиладиган барча объектлар (шу жумладан, лиофиль золлар) учун татбиқ этиш мумкин, деб фараз қилинди. Лекин кейинчалик олиб борилган текширишлар мицелляр назариянинг фақат лиофоб коллоидларга тааллуқли эканлигини аниқ кўрсатди. Леофиль золлар, яъни юкори молекуляр ва полимер моддаларнинг эритмалари тамомила бошқа тузилишга эга эканлиги аниқланди.

Мицелляр назарияга мувофиқ, ҳар қандай лиофоб (гидрофоб) коллоид эритма икки қисмдан иборат: уларнинг бири — *мицеллалар* бўлиб, иккинчиси *интермицелляр суюқликдир*. Мицеллалар — алоҳида коллоид заррачалар бўлиб, улар золнинг дисперс фазасини ташкил этади. Интермицелляр суюқлик эса ўша золнинг дисперсион муҳитидан иборат; унинг таркибида эритувчидан ташқари яна бошқа эриган моддалар (электролит ва электролитмаслар, мицелла таркибида учрамайдиган бирикмалар) бўлади.

Мицелла — оддий молекулаларга қараганда анча мураккаб тузилишга эга. Унда икки қисм — нейтрал модда — ядро ва кўш қаватдан иборат сиртки *ионоген қисм мавжуд*. Мицелланинг ядроси жуда кўп атом ёки молекулалардан таркиб топган нейтрал модда бўлиб, уни ионлар қуршаб туради. Леофоб коллоид эритма таркибида бўлган электролит ионлари золни барқарор қилиб туради; шунинг учун ҳам улар *ионли стабилизаторлар* деб аталади. *Ядро ва унга адсорбиланган ионлар биргаликда гранула ёки коллоид заррача* дейилади. Гранула маълум зарядга эга бўлгани учун унинг атрофида қарама-қарши зарядли ионлар йиғилади, лекин бу ионлар заррачага заифроқ тортилиб туради ва дисперсион муҳитнинг бир қисмини ташкил қилади. Шундай қилиб мицелла — грануладан ва унинг атрофидаги қарама-қарши зарядли ионлардан иборат системадир. Мицелла электр майдон таъсир этмаган шароитда электронейтрал бўлади. Уни *интермицелляр суюқлик* қуршаб туради. Буларни қуйидагича схема шаклида ёзиш мумкин: гранула, яъни коллоид заррача = ядро + кўш адсорбцион қават, мицелла = гранула + қарама-қарши зарядли ионларнинг диффуз қавати, золь = мицелляр суюқлик; гранула (коллоид заррача) ва зольнинг ўзаро таъсирини кўрсатишдаги схема шаклида тасвирлаш мумкин:

аморф коллоид заррачалар ҳосил бўлади, сўнгра коллоид системанинг эскириши давомида бу заррачалар ичида майда кристаллчалар вужудга келади. Натижада аморф заррача ичида маълум кучланиш пайдо бўлиб, заррача кристалланади ва бу кристаллар мицелланинг ядросини ташкил этади.

Кристалланиш жараёни турли коллоид системаларда турлича тезлик билан боради. В. А. Қаргин ва З. Я. Берестнева олган натижаларга кўра, кристалланиш жараёни олтин золида (хона температурасида) золь тайёрланганидан 5 минутдан кейин, ванадий (V)- оксид золида 1 соатдан кейин, алюминий гидроксид золида тахминан 1 суткадан кейин, силикат кислота золида тахминан 2 йилдан кейин тамом бўлади.

## 10- §. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИГИ

Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги иккита таркибий қисмдан ташкил топади: бири — коллоид заррачаларнинг ҳаракатидан келиб чиққан электр ўтказувчанлик, иккинчиси — коллоид эритмада иштирок этувчи электролитлар туфайли вужудга келадиган электр ўтказувчанликдир. Шу сабабли коллоид эритманинг электр ўтказувчанлиги коллоид заррачаларнинг ҳамда золдаги ионларнинг заряди, сони ва ҳаракатчанлигига боғлиқ бўлади. Коллоид эритмада бегона ионлар ниҳоятда кам бўлса, (масалан, юқори даражада тозаланган оксил ва полиэлектролитларнинг коллоид эритмаларида) электр ўтказувчанлик натижаларидан фойдаланиб, заррачаларнинг солиштирма зарядини ёки ҳаракатчанлигини аниқлаш мумкин. Лекин бу йўл билан лиофоб коллоидларнинг электр ўтказувчанлигини аниқлаш қийин.

Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини юқори частотали электр майдонида текшириш орқали уларнинг диэлектрик хоссалари ҳақида фикр юритиш мумкин. Кўпчилик лиофоб коллоид эритмаларда заррачаларнинг электр зарядлари ассиметрик равишда тақсимланади. Шу сабабдан коллоид заррачалар деярли катта диполь момент қийматига эга бўлади ва электр майдонида ориентацияланади. Ана шундай коллоид эритмаларнинг диэлектрик константаси ниҳоятда катта бўлади. Масалан, тоза сув учун  $\epsilon = 81$ , лекин таркибида 1 %  $V_2O_5$  золи бўлган эритма учун  $\epsilon = 400$ . Аминокислота, оксил, нуклеин кислоталарнинг диэлектрик константалари ҳам анча катта; лекин кўпчилик лиофоб коллоид эритмалар учун  $\epsilon$  нинг қийматлари кичик бўлади.

Майдон частотасининг кенг интервалида диэлектрик константани ўрганиш натижаларидан коллоид химияда кўп фойдаланилади.

## VI БОБГА ДОИР МИСОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1- мисол. Кумуш хлориднинг коллоид эритмасини ҳосил қилиш учун  $25 \text{ см}^3 0,02 \text{ н}$  KCl эритмаси  $125 \text{ см}^3 0,005 \text{ н}$  AgNO<sub>3</sub> эритмаси билан аралаштирилади. Ҳосил қилинган золнинг ядроси, гранула ва мицелласининг формулаларини ёзинг.

**Ечиш.** Эритмалардан қайси бири ортиқча микдорда эканлигини аниқлаймиз.  $KCl$  нинг мг-эқв микдори  $-25 \cdot 0,02 = 0,05$  мг-эқв.  $AgNO_3$  нинг мг-эқв микдори  $-125 \cdot 0,005 = 0,625$  мг-эқв. Реакция учун 0,5 мг-эқв  $KCl$  га 0,5 мг-эқв  $AgNO_3$  керак бўлади. Демак,  $AgNO_3$  мўл олинган. Бу мисолда.  $m[AgCl]$  — коллоид заррача ядроси,  $\{m[AgCl] \cdot nAg^+ \text{ агрегат}, (n-x)NO_3^-\}^+$  — гранула,  $\{m[AgCl] \cdot nAg^+, (n-x)NO_3^-\}^+ + xNO_3^-$  — мицелладир.

Агар киска шаклда ёзсак, мицелланинг формуласи куйидагича бўлади:



**2- мисол.** Лой гидрозолли заррачаларининг электрокинетик потенциали 48,8 мВ га тенг. Электродларга берилган ташки потенциаллар айирмаси 220 В. Электродлараро масофа 44 см. Золнинг ковшоқлиги  $10^{-3}$  Па. с, диэлектрик константаси  $\epsilon = 81$ . Заррачалар сферик шаклга эга. Электрофорез тезлиги топилсин.

**Ечиш.** Масалани ечиш учун  $\zeta = \frac{6\pi\eta u}{\epsilon H}$  ва  $H = E/l$  формулардан фойдаланамиз:  $H = E:l = 220:0,44 = 500$  В/м. Сўнгра  $u$  ни хисоблаймиз:

$$u = \frac{\zeta H \epsilon}{6\pi\eta} = \frac{81 \cdot 500 \cdot 0,0488}{6 \cdot 3,14 \cdot 0,001} \cdot \frac{1}{9 \cdot 10^9} = 1,165 \cdot 10^{-5} \text{ м/с. (Бу ерда}$$

$\frac{1}{9 \cdot 10^9}$  «электрик константа», яъни  $\epsilon_0$  нинг киймати.)

**3- мисол.**  $As_2S_3$  золининг заррачалари 10 минут ичида 14,36 мм йўл босган. Ташки потенциаллар айирмаси 240 В. Заррачалар цилиндрик шаклга эга. Электродлараро масофа 30 см. Мухитнинг диэлектрик константаси 81; суспензиянинг ковшоқлиги  $1,005 \cdot 10^{-3}$  Па. с; дзета-потенциал топилсин.

**Ечиш.**  $H = E/l$  асосида  $H$  ни топамиз:  $H = 240,030 = 800$  В/м. Сўнгра  $\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\epsilon H}$  дан фойдаланамиз.

$$u = 14,36/1000 \cdot 10 \cdot 60 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ м/с; } \eta = 1,005 \cdot 10^{-3} \text{ Па.с,}$$

$$\epsilon = 81 \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ ф/м; } H = 800 \text{ В/м,}$$

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\epsilon H} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 1,005 \cdot 10^{-3} \cdot 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^9}{81 \cdot 800} = 41,95 \text{ мВ.}$$

## VI БОБГА ДОИР САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. Кўш электр қаватнинг ҳосил бўлиши ҳақида нималар биласиз? Унинг келиб чиқиш механизмлари ҳақида нима дея оласиз?
2. Гельмгольц, Гуи, Штерн назариялари нимадан иборат?
3. Фаянс ва Панет кондаси нимадан иборат?
4. Электрокапилляр ҳодисаларга мисоллар келтиринг. Электрокапилляр графиклар қандай чизилади?
5. Липпман тенгламалари нималар ҳақида маълумот беради? Липпманнинг биринчи ва иккинчи тенгламаларини тушунтириб беринг.

6. Электрокапилляр ходисаларни тажрибада текшириш натижалари ҳақида батафсил сўзлаб беринг.

7. Сирт-актив моддаларнинг адсорбиланиши электрокапилляр графикларда қандай акс этади?

8. Гуи-Чепмен назариясини айтиб беринг.

9. Термодинамик потенциал билан электрокинетик потенциал бир-бирдан нима билан фарқ қилади?

10. Электрокинетик потенциал қандай методлар билан ўлчанади; унинг катталигини қандай ҳисоблаб топиш мумкин?

11. Чўкиш ва оқиб чиқиш потенциаллари нимадан иборат?

12. Электрофорез ва электроосмос ҳақида нималар биласиз?

13. Коллоид заррачалар қандай тузилган? Ядро, агрегат, гранула, мицелла, адсорбцион кават, диффузион кават, интермицелляр суяқлик тушунчаларига таъриф беринг.

14. Темир (III)-гидроксид, мишьяк (III)-сульфид, кумуш бромид золларининг тузилиш схемаларини чизиб беринг.

15.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золига 200 В ташқи потенциаллар айирмаси берилган; электродлараро масофа 22 см, золь 15 минутда 2 см силжиган, диэлектрик константа  $\epsilon = 81$ , муҳитнинг қовушоклиги  $\eta = 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}$ ; заррача сферик шаклга эга. Ана шу маълумотлар асосида дзета-потенциални ҳисоблаб чиқаринг. (Жавоби: 51, 17 мВ.)

16. 0,02 л 0,01 н КJ эритмасига 0,028 л 0,005 н  $\text{AgNO}_3$  эритмаси қўшиб AgJ золи ҳосил қилинган. Бу золининг заррачаси мусбат зарядлими еки манфий зарядлими? Шу коллоид система мицелласининг формуласини ёзинг.

17.  $\text{AlCl}_3$  тузи эритмасига мўл миқдорда водород сульфид юбориб,  $\text{Al}_2\text{S}_3$  нинг золи ҳосил қилинган. Реакция шароитини назарга олиб, ҳосил бўлган золь мицелласининг заряди қандай ишорали эканлигини аниқланг, унинг тузилиш схемасини ёзинг.

18. 0,008 н KBr ва 0,009 н  $\text{AgNO}_3$  эритмаларидан баравар ҳажмда аралаштириш натижасида кумуш бромид золи ҳосил қилинган. Шу золь заррачасининг заряди ва мицелланинг формуласини ёзинг.

19.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  нинг 0,035 л 0,003 н эритмасига 0,0025 М KJ эритмасидан қанча қўшилганида кўрғошин йодид золи ҳосил бўлади? Шу золь мицелласининг формуласини ёзинг.

# У И Б О Б . Л И О Ф О Б З О Л Л А Р Н И Н Г Б А Р Қ А Р О Р Л И Г И ВА КОАГУЛЯЦИЯСИ

## 1- §. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ

Коллоид система дисперс фазасининг солиштирма сирти катта бўлганлиги сабабли система эркин сирт энергияси ҳам катта бўлади. Шунинг учун коллоид системалар термодинамик жиҳатдан барқарор бўлмайди. Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ, эркин энергия минимумга интилиши керак. Коллоид заррачалар билан суюқлик орасидаги чегара сирт камайганидагина коллоид системада эркин сирт энергия минимумга эриша олади.

Айниқса, дисперс фазаси билан дисперсион муҳити орасида кучсиз ўзаро таъсир мавжуд бўлган лиофоб коллоид системалар бекарор бўлиб, вақт ўтиши билан уларнинг дисперслик даражаси ўзгаради, яъни йириклашади. Йириклашиш процессининг тезлиги турли коллоид системаларда турлича бўлади. Мисол тариқасида дисперслик даражаси 20—30 йил давомида ўзгармайдиган олтин золларини ва бирор модда қўшилганида бир неча секунд мобайнида емирилиб, коллоид ҳолатини йўқотадиган системаларни келтириш мумкин.

Лиофоб золларда дисперслик даражанинг камайиши икки йўл билан содир бўлиши мумкин: бир қайта кристалланиш натижасида пайда заррачаларнинг йирик заррачаларга бирикиш ёки сингиш процесси бўлса, иккинчиси-дисперс фаза заррачаларининг бир-бирига ёпишиб йириклашувидир.

Коллоид заррачаларининг молекуляр кучлар таъсирида ўзаро бирлашиб йириклаша бориш процесси *коагуляция* дейилади. Йириклашиш процесси баъзи коллоидларда жуда тез, баъзиларида эса анча узок вақт давомида содир бўлади. Коагуляцияга учраган системада дисперс фаза заррачалари суюқлик ва каттик жисмнинг солиштирма массаларига қараб идиш тубига чўкиши (*седиментация*) ёки эмульсиядан иборат суюқ қават ҳолида ажралиб қолиши (*коацервация*) мумкин. Дисперс фазасининг заррачалари оғирлик кучи таъсири остида сезиларли даражада чўкмайдиган дисперс системалар *седиментацион барқарор системалар* дейилади. Профессор Н. П. Песков фикрича дисперс системаларнинг барқарорлиги икки хил: *агрегатив ва кинетик* (ёки *седиментацион*) бўлади.

Дисперс системаларнинг агрегатив барқарорлиги дисперс системанинг ўзига хос дисперслик даражасини сақлаш, яъни коагуляцияга учрамаслик хусусиятидир. Агрегатив барқарорликнинг сабаби иккита: биринчидан, коллоид заррачалар бир хил зарядга эга бўлади,

иккинчидан, коллоид заррачани эритувчининг молекулалари куршаб олиб, заррача атрофида сольват қобиклар ҳосил қилади. Системанинг агрегатив барқарорлиги золь таркибига, унинг заррачалари тузилишига ва коллоид эритма қандай ҳолатда эканлигига боғлиқдир.

Дисперс системанинг седиментацион барқарорлиги дисперс фаза заррачаларининг оғирлик кучи (ёки марказдан қочувчи куч) таъсирида дисперсион муҳитдан ажралмаслик қобилиятини кўрсатади. Седиментацион барқарорлик диффузияга ва броун ҳаракатига боғлиқ. Заррачаларнинг дисперсион муҳитдан ажралиб чиқиш тезлиги ҳам уларнинг броун ҳаракати интенсивлигига ва солиштирма массасига боғлиқ.

Суспензия ва эмульсияларда заррачаларнинг ўлчамлари анча катта бўлганлигидан улар ўз-ўзича ҳаракат қила олмайди, яъни уларда диффузия деярли содир бўлмайди. Шунинг учун *суспензия ва эмульсиялар седиментацион жиҳатдан барқарор эмас*. Демак, дағал дисперс системалар седиментацион жиҳатдан барқарор бўлмаган микрогетероген системалардир.

Коллоид эритмаларнинг дисперслик даражаси юқори бўлганидан уларнинг мицеллалари ўз-ўзича ҳаракат қила олади, яъни коллоид эритмаларда диффузия содир бўлади. Шунинг учун *коллоид эритмалар седиментацион жиҳатдан барқарордир*. Лекин коллоид эритмадаги заррачалар ҳар хил таъсиллар остида бир-бири билан бирикиб йириклаша олади ва коллоид системанинг дисперслик даражаси камаяди. Натижада, система ўз барқарорлигини йўқотади. Шунинг учун *коллоид системалар агрегатив барқарор бўлмаган микрогетероген системалардир*.

Чин (молекуляр) эритмаларда эриган модда заррачалари билан эритувчи ўртасида чегара сирт ҳосил бўлмайди. Шунинг учун бу системалар бир жинсли (гомоген) бўлади. Улар сифат жиҳатидан коллоид эритмалардан ҳам, дағал дисперс системалардан ҳам фарқ қилади. Чин эритмаларда заррачалар бир-бирига қўшилиб йириклашмайди, бу эритмаларда заррачалар ўз-ўзича ҳаракат ҳам қилади. Демак, *чин эритмалар агрегатив ва седиментацион барқарор гомоген системалардир*.

## **2- §. КОЛЛОИД ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ АГРЕГАТИВ БАРҚАРОРЛИК ФАКТОРЛАРИ**

Лиофоб коллоидларнинг агрегатив барқарорлиги ҳақидаги тасавурларни бешта гурпуга бўлиш мумкин:

1. Ионлар ёрдамида стабилланган лиофоб коллоидларнинг агрегатив барқарорлиги электролит ионининг зарядига боғлиқ. Шунга кўра Шульце-Гарди қондаси Б. В. Дерягин ва Л. П. Ландаунинг « $z^{\alpha}$  — конуни» шаклида ифодаланади (бу ерда  $Z^{\alpha}$  — ион заряди). Бу конун қуйидагича таърифланади: *коллоид заррачаларнинг электр потенциали ўртача қийматга эга бўлган ҳолларда электролит ионининг коагуляциялаш чегараси  $Z^{\alpha}$  га боғлиқ равишда ўзгаради*. Б. Дерягин ва Л. Ландау қуйидаги формулани таклиф қилдилар:

$$\gamma = \frac{\text{const} \cdot \varepsilon^2 \cdot (kT)^3}{A^2 e^6 z^6}$$

Бу формулада: const — маълум константа,  $\varepsilon$  — эритувчининг ди-электрик константаси,  $A$  — Ван-дер-Ваальс кучларига оид катталиқ (константа),  $z$  — коагуляцияни амалга оширувчи ионнинг заряди,  $k$  — Больцман константаси,  $T$  — электрон заряди,  $\gamma$  — электролитнинг коагуляция қилиш концентрацияси.

2. Лиофоб коллоидларнинг агрегатив барқарорлигига оид структура — механик факторлар ҳақидаги тасаввурлар (П. А. Ребиндер) қуйидагидан иборат: коллоид заррача сиртида ивиксимон структура қават ҳосил бўлиб, бу қават юпқаланишга каттик қаршилиқ кўрсатади: бунинг натижасида коллоид заррачаларнинг Ван-дер-Ваальс кучлари таъсир этадиган масофага қадар ўзаро яқинлашиши қийинлашади. Демак, структур — механик жиҳатдан қараганда коллоидларнинг коагуляцияси заррача сиртининг лиофиллигига ҳам боғлиқ.

3. Коллоид системанинг агрегатив барқарор бўлишига «кенгайтиручи  $p$ », суюқлик қовушоклигининг катта-кичиклиги, заррача сиртига яқин турган чегара суюқлик қаватининг полимолекуляр хоссалари катта таъсир кўрсатади. Агрегатив барқарорлик факторларидан бири заррачанинг сольватланишидир.

4. Агрегатив барқарорлик фактори системанинг термодинамик хоссаларидан келиб чиқади. Бунда асосий ролни системанинг энтропия фактори ўтайди. Дисперс системанинг маълум бир соҳасида энтропия фактори коагуляция процессига қаршилиқ кўрсатиши мумкин.

5. Стерик (фазовий) факторлар ҳақида қуйидагича мулоҳаза юритиш мумкин. Барқарор коллоид системалар ҳосил бўлиши учун дисперс фаза сиртида стабилизаторнинг адсорбцион қаватлари бўлиши керак. Бир заррачанинг адсорбцион қавати иккинчи заррачанинг адсорбцион қаватини қоплаши натижасида системанинг эркин энергияси ортади; бу ҳолда иккала заррача бир-бирига қаршилиқ кўрсатади — улар бирлашмайди. Агар стабилизатор сифатида полимер ишлатилган бўлса, ўзаро итарилишда энтропия фактори маълум аҳамиятга эга бўлади.

### 3- §. КОЛЛОИДЛАРНИНГ КОАГУЛЯЦИЯСИ

Модда коллоид ҳолатга ўтганида унинг сирти жуда ортиб кетиши ҳақида юқорида айтиб ўтилди. Шунинг учун коллоид эритмаларда дисперс фаза билан дисперсион муҳит ўртасида чегара сиртнинг потенциал энергияси катта бўлади. Эркин энергия минимумга интилади, деган принципга мувофиқ, коллоид эритма фазалар ўртасидаги сирт энергияни камайтиришга интилади. Шу сабабли коллоид заррачалар йириклашиб умумий сиртни камайтиради. Коллоид эритма заррачаларининг бир-бири билан қўшилиб, йириклашиш ҳодисаси *коагуляция* (коагулланиш) дейилади. Йириклашган заррачалар оғирлик кучи таъсири остида эритманинг юқори қисмларидан паст қисмларига туша бошлайди, ниҳоят заррачалар эритмадан ажралади. Ўз-ўзича бўладиган коагуляция анча узок вақт

давом этади. Коагуляцияни турли воситалар ёрдамида тезла-тиш мумкин. Коагуляция уч хил йўл билан: золга электролит қўшиш, золга бошка коллоид қўшиш ва золни киздириш йўли билан тезлаштирилади.

#### 4- §. ЗОЛГА ЭЛЕКТРОЛИТ ҚЎШИШ ЙЎЛИ БИЛАН ВУЖУДГА КЕЛТИРИЛАДИГАН КОАГУЛЯЦИЯ

Коллоид химия соҳасида дастлаб ишлаган олимлар Сельми, Грэм ва Фарадей металлларнинг гидрозолларига электролит қўшилганида коагуляция рўй беришини кузатганлар. Фарадей бу ходисани олтин гидрозолда кузатди. Электролит қўшилганда вужудга келадиган коагуляцияни мукамал ўрганиш куйидаги хулосаларга олиб келди:

1. Агар коллоид эритмага ҳар қандай электролитдан етарли микдорда қўшилса, коагуляция содир бўлади. Коагуляция содир бўлганлигини бевосита кўриш мумкин бўлса, у *очиқ коагуляция*, кўриш мумкин бўлмаса, *яширин коагуляция* дейилади.

2. Очиқ коагуляция бўлиши учун электролит концентрацияси коагуляция концентрацияси (коагуляция чегараси) қийматидан ортиқ бўлиши керак.

3. Коагуляцияга электролитнинг фақат бир иони (коллоид заррача зарядига карама-карши зарядли иони) сабаб бўлади. Мусбат зарядли коллоидлар анионлар таъсиридан, манфий зарядли коллоидлар эса катионлар таъсиридан коагуляцияланади.

4. Айни коллоиднинг коагуляция чегараси биринчи навбатда коагуляциялаётган ион валентлигига боғлиқ бўлади. Коагуляциялаётган ионнинг валентлиги катта бўлса, унинг коагуляциялаш хусусияти ҳам кучли бўлади. Тажриба кўрсатишича, агар бир валентли катионнинг коагуляциялаш хусусиятини 1 десак, икки валентли катионники тахминан 70, уч валентли катионники эса тахминан 550 бўлади. Электролитнинг коагуляция концентрацияси (коагуляция чегараси) 1 л золга қўшилган электролитнинг милли моль микдорлари билан ифодаланади. 15-жадвалда  $As_2S_3$  ва

15-жадвал

$As_2S_3$  золини (концентрацияси 1,86 г/л) ва  $Fe(OH)_3$  золини (концентрацияси 0,823 г/л) коагуляцияловчи электролитлар концентрацияси

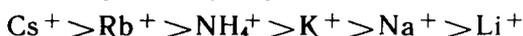
$As_2S_3$			$Fe(OH)_3$		
электролит	коагуляция-ловчи ион	электролит-нинг концен-трацияси	электролит	коагуляция-ловчи ион	электролит-нинг концен-трацияси
NaCl	$Na^+$	51,0 ммоль/л	KCl	$Cl^-$	9,0 моль/л
KCl	$K^+$	49,5 —←	$KNO_3$	$NO_3^-$	12,0 —←
$CaCl_2$	$Ca^{2+}$	0,65 —←	$K_2SO_4$	$SO_4^{2-}$	0,205 —←
$BaCl_2$	$Ba^{2+}$	0,69 —←	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$	0,195 —←
$AlCl_3$	$Al^{3+}$	0,093 —←			
$Ce(NO_3)_3$	$Ce^{3+}$	0,080 —←			

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  гидрозолларини коагуляцияловчи электролитларнинг концентрациялари кўрсатилган.

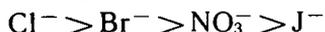
Шульце ва Гарди электролит ионининг валентлиги билан унинг коагуляциялаш кучи орасидаги боғлиқликни аниқладилар. Шульце — Гарди коидаси дейиладиган бу боғлиқлик қуйидагича таърифланади:

*коагуляцияловчи ионнинг валентлиги қанча катта бўлса, унинг коагуляциялаш кучи шунча кўп ва коагуляция концентрацияси шунча кам бўлади.*

Бу коида тақрибий характерга эга; масалан, баъзи бир валентли органик асослар ионларининг (морфин иони ва бошқа ионларнинг) коагуляциялаш таъсири икки валентли ионларникидан юқори бўлади; бир хил ионлар (масалан,  $\text{NO}_3^-$ ) билан бириккан  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  катионларнинг манфий коллоидларни коагуляциялаш таъсири қуйидаги тартибда ўзгаради:



$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{J}^-$  ионларнинг мусбат коллоидларни коагуляциялаш таъсири (катион бир хил бўлганида):



қаторга мувофиқ келади. Бу каби қаторлар коллоид химияда *лиотроп қаторлар* дейилади.

Илгари коллоид эритмага электролит қўшилганда коллоид заррачаларнинг заряди нолга тенг бўлиб қолади, деб фараз қилинар эди. Лекин Повис ва Эллис текширишларининг кўрсатишича, бу хулоса тажрибада тасдиқланмади. Повис коагуляция содир бўлиши учун грануланинг заряди ва дзета-потенциали батамом нолга тенг бўлиши шарт эмаслигини  $\text{As}_2\text{S}_3$  золи мисолида кўрсатди; дзета-потенциал маълум қийматга эга бўлганда ҳам коагуляция вужудга келавради. Золь сезиларли тезлик билан коагуляциялана бошлаган вақтдаги дзета-потенциал критик *дзета-потенциал* дейилади. Кўпчилик золлар учун критик дзета-потенциалнинг қиймати 25—30 милли-вольтга тенг. Кўпинча, дзета-потенциалнинг қиймати коагуляция вақтида 70 мв дан 30—25 мв гача пасаяди. Лекин дзета-потенциалнинг пасайиши коагуляциянинг асосий сабаби эмас: баъзан дзета-потенциал коагуляция вақтида кам ўзгаради.

## 5- §. КОЛЛОИДЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ ВА КОАГУЛЯЦИЯСИ ҲАҚИДА ФИЗИК НАЗАРИЯ

Коллоид системаларнинг агрегатив барқарорлиги ва коагуляцияси ҳақидаги ҳозирги назария 1945 йилда рус олимлари Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландау томонидан тақлиф қилинди. Бу назарияга мувофиқ, заррачалар орасида ўзаро тортишиш ва ўзаро итарилиш кучлари таъсир этади. Заррачаларо масофа ўзгарганида системадаги потенциал энергиянинг ўзгаришини аниқлаш учун абсциссалар ўқиға масофа, ординаталар ўқиға системанинг потенциал энергияси-ни қўйиб, «потенциал энергия диаграммаси» ҳосил қилинади. 41- расмда ана шундай диаграмма келтирилган. Бундай диаграмма

тузишда ўзаро итарилиш энергиялари мусбат, ўзаро тортилиш энергиялари эса манфий ишора билан олинади. Қайси масофадан бошлаб икки коллоид заррача ўзаро тортила бошлайди? Деган саволга: «Ван-ден-Ваальс кучлари туфайли тортилиш кучи броун ҳаракати кучидан ортган масофадан бошлаб заррачалар тортишад», деб жавоб бериш мумкин.

Ўзаро электростатик итарилиш кучларига келганда, Б. В. Дерягин кўрсатишича итарилиш  $A_1$  ва  $A_2$  коллоид заррачаларнинг ион атмосфералари бир-бирини қуршаб олган масофадан бошланади (42-расм). Коллоид заррача (мицелла)лар орасидаги ўзаро таъсир кучлари одатдаги кулон кучларидан фарқ қилади: Б. В. Дерягин бу зарралар орасида кенгайтирувчи  $P$  дейиладиган алоҳида кучлар таъсир этишини кўрсатишга муваффақ бўлди<sup>1</sup>.

Кенгайтирувчи босим келтириб чиқарувчи итарилиш кучларини жуда катта резервуарга туширилган иккита параллел пластинкалар мисолида кўриб чиқамиз. Фараз қилайлик, суюқлик ичига ботирилган икки пластинка орасида юпка суюқлик қавати бор ва бу пластинкалар босим  $P$  таъсирида ўз вазиятини сақлаб турган бўлсин (43-расм). Суюқликнинг иккита қавати бир-бири билан механик мувозанатда туриши учун қуйидаги шарт бажарилиши лозим: кенгайтирувчи  $P$  кучи  $dP$  сирт бирлиги учун ҳисобланган электростатик ўзаро таъсир кучи —  $qd\varphi$  га тенг бўлиши керак (минус ишора қўйилишининг сабаби шундаки, бу иккала куч карама-карши йўналишга эга):

$$dP = -qd\varphi \text{ ёки } dp + qd\varphi = 0 \quad (\text{VII.1})$$

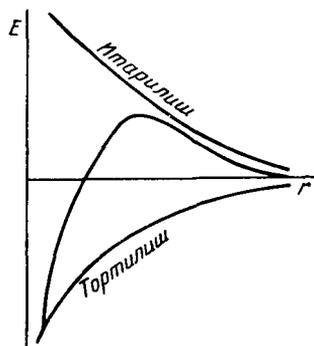
(бу ерда  $q$  — заряд зичлиги,  $\varphi$  — потенциал). Пластинкалар орасидаги ҳар бир пластинкадан  $l$  масофада турувчи текисликдаги босимни  $P_1$  билан, пластинкалар ташқарисидаги суюқлик ҳажмининг босимини  $P_0$  билан белгилайлик. Бу ҳолда кенгайтирувчи  $P$  бу иккала босим орасидаги айирмага тенг бўлади:

$$p = P_1 - P_0 \quad (\text{VII.2})$$

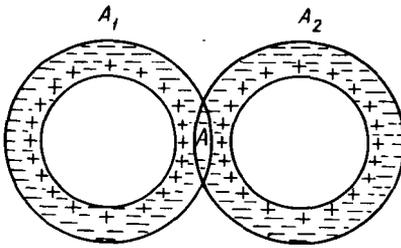
Ўрта қаватдаги электр потенциаллар  $\varphi_e$  га; пластинкалардан ташқарида электр потенциал эса нолга тенг бўлсин. Энди (УП.1) тенгламани интегралласак, қуйидаги ифодага эга бўламиз:

$$p = P_1 - P_0 = \int_0^{\varphi_e} qd\varphi \quad (\text{VII.3})$$

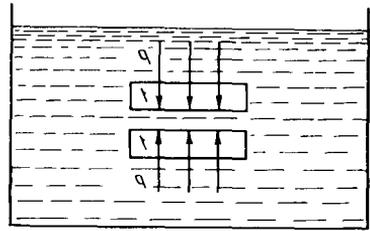
<sup>1</sup>Кенгайтирувчи босимни қуйидагича тушунмоқ керак. Ораларида сольват қаватлари мавжуд бўлган икки заррачани бир-бирга яқинлаштириш учун уларни бир-бириндан ажратиб турган «кенгайтирувчи» босимни енгишга етарли иш бажариш керак, бу ажратиб турган босим — суюқлик (сув) билан заррача сирти орасида молекуляр тутуниш кучлари борлиги туфайли заррачалар орасидаги масофа қисқартирилганда фазалараро сиртлар бир-бирини қоплаши натижасида бунёдга келади. Демак, уни заррачалар орасидаги масофани мувозанат ҳолатда сақлаб қолиш учун системага ташқаридан берилиши керак бўлган ортқича босим деб қараш мумкин, акс ҳолда бу куч ташқаридан қўйилмаса, заррачалар бир-бири билан епишиб кетади.



41-расм. Потенциал энергия диаграммаси.



42-р а с м. Коллоид заррачалар орасида ўзаро итариш кучларининг бунёдга келиш схемаси.



43-р а с м. Сольват қават билан бир-биридан ажралган икки пластинка орасидаги масофа кискартирилганда ерувчи босимнинг бунёдга келиши.

Заряд зичлиги  $q$  ни топиш учун Гуи ва Чепмен тенгламаси

$$q = F \cdot z (C_+ - C_-) = F \cdot C_\infty \cdot z \left( e^{-\frac{F\psi}{RT}} - e^{+\frac{F\psi}{RT}} \right) \quad (\text{VII.4})$$

дан фойдаланиш мумкин. Агар суюкликни ион зарядлари  $z$  га тенг бинар электролит эритмаси деб фараз килсак, Гуи ва Чепмен тенгламаси куйидаги кўринишни олади:

$$q = -2zF \cdot C_\infty \cdot \frac{ZF}{RT} \psi \quad (\text{VII.5})$$

$U$  холда ёрувчи босим учун

$$\pi = - \int_0^{\psi} 2Z \cdot F \cdot C_\infty \frac{zF}{RT} d\psi = \left( \frac{zF\psi}{RT} \right)^2 \cdot C_\infty \quad (\text{VII.6})$$

келиб чиқади. Ўзаро итарилиш энергияси  $U_0$  ни эса:

$$U_0 = 2 \int_0^{\psi} \pi dl \quad (\text{VII.7})$$

га мувофиқ ҳисоблаш мумкин.

Б. В. Дерягин ва унинг шогирдлари электролитларнинг сувдаги эритмалари билан олиб борган тажрибаларида (УП.6) тенгламани суюлтирилган эритмалар учунгина татбиқ этиш мумкинлигини кўрсатдилар. Б. В. Дерягин иккита сферик заррача орасидаги ўзаро итарилиш энергиясини ҳисоблаб топишга ҳам муваффақ бўлди.

Золнинг барқарорлигига таъсир кўрсатувчи иккинчи куч — заррачалар орасида ўзаро тортилиш кучларидир. Бу кучлар табиати жиҳатидан худди икки нейтрал заррача орасида таъсир этувчи кучларга ўхшайди. Молекулалараро кучларнинг келиб чиқиш сабабларидан бири диполлар орасидаги ўзаро таъсир (Дебай эффекти), иккинчиси бир молекуланинг иккинчи молекула таъсирида кутбланиши (Кеезом эффекти) ва учинчиси — махсус дисперсион кучларнинг (Ф. Лондон кучларининг) пайдо бўлишидир.

## 6- §. ВАН-ДЕР-ВААЛЬС КУЧЛАРИ ЁКИ МОЛЕКУЛАЛАРАРО КУЧЛАР

Нейтрал атомлараро ёки молекулалараро (уларнинг радиусларидан каттароқ масофаларда) таъсир этадиган жуда заиф ўзаро тортишув кучлари *Ван-дер-Ваальс кучлари ёки заррачалараро кучлар* деб аталади. Битта модда молекулалари ёки атомлари орасида ўзаро тортишиш кучларининг намоён бўлиши *когезия*, турли хил моддаларнинг молекулалари орасидаги тортишиш кучларининг намоён бўлиши эса *адгезия* деб аталади.

Молекулалараро кучлар уч хил: *ориентацион, индукцион* ва *дисперсион* кучлар кўринишида бўлади; молекулалараро таъсирнинг умумий энергияси бу уч эффект энергиялари йиғиндисига тенг:

$$U = U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дис}} \quad (\text{VII.8})$$

Ориентацион эффект факат кутбли молекулалари орасида юзага чиқади. Кутбли молекулалари бир-бирига яқинлашганида уларнинг бир хил ишорали кутблари бир-бирдан кочади, қарама-қарши ишорали кутблари бир-бирига тортилади. Натижада кутбли молекулалар фазода маълум тартибда жойлашади (ориентацияланади). Ориентацион эффект энергияси айни модданинг кутбланувчанлигига ва молекулалараро масофага тўғри пропорционал бўлади; температура кўтарилганида заррачаларнинг тартибсиз ҳаракати кучайиб, кутбли заррачаларнинг батартиб ориентацион вазияти ўзгаради ва ориентацион эффект камаяди. Кезом (1912 й) оддий ориентацион эффект энергиясини ҳисоблаш учун қуйидаги формулани таклиф қилди:

$$U_{\text{ор}} = -\frac{2\mu^4 \cdot N}{3R \cdot T \cdot r^6} = -\frac{A}{r^6} \quad (\text{VII.9})$$

$\mu$  — диполь момент,  $U_{\text{ор}}$  — ориентацион таъсир энергияси,  $r$  — диполларнинг марказлараро масофаси,  $N$  — Авогадро сони,  $R$  — газ доимийси,  $T$  — абсолют температура. Ориентацион эффект энергияси катта диполь моментга эга бўлган моддалар (масалан, сув, аммиак) орасида кучли намоён бўлиб, углерод (II)-оксид каби моддалар заррачалари орасида (уларнинг диполь моменти кичик бўлганлиги сабабли) кучсиздир.

Индукцион кучлар кутбли ва кутбсиз молекулалар орасида вужудга келади. Кутбсиз молекула яқинига кутбли молекула келганида кутбсиз молекула кутбланади. Унинг кутбли молекулага яқин қисмида қарама-қарши, узок қисмида эса бир хил ишорали зарядлар ҳосил бўлади. Натижада кутбсиз молекула индукцион диполга айланади. Иккита кутбли молекула орасида ҳам индукцион эффект вужудга келиши мумкин, чунки улар бир-бирига яқинлашганда ўзаро индукция туфайли уларнинг кутбланувчанлиги ортади. Кутбланувчанликлари бир-бириникига тенг бўлган икки молекула орасида вужудга келадиган индукцион эффект энергиясини Дебай таклиф этган қуйидаги формула билан ҳисоблаш мумкин:

$$U_{\text{инд}} = -\frac{2\mu^2 \cdot \alpha}{r^6} = -\frac{B}{r^6} \quad (\text{VII.10})$$

бу ерда  $\alpha$  — молекуланинг кутбланувчанлиги (деформацияланувчанлиги),  $r$  — молекулалараро масофа,  $\mu$  — диполь момент,  $U_{\text{инд}}$  — индукцион эффект энергияси.

Индукцион эффект энергияси ориентацион эффект энергиясидан деярли 10—20 марта кам. Дебай формуласига кўра индукцион таъсир энергияси температурага боғлиқ эмас, бу формулани чиқаришда иккинчи молекула изотроп деб фараз қилинган.

Дисперсион кучлар. Кутбсиз, кам кутблн ва кутблн модаларнинг молекулалари орасида дисперсион кучлар ҳам вужудга келади. Шу туфайли масалан, азот, водород, метан каби кутбсиз молекулалар ҳатто инерт газларнинг атомлари ҳам ўзаро тортишади. Бу кучларнинг табиатини 1930 йилда инглиз олими Ф. Лондон аниқлади. Унинг фикрича, молекулани атомлардаги электрон булутлар зичлигининг флуктуацияси туфайли бир лахзада ўзининг катталиқ ва йўналишини ўзгартириб турадиган микродиполь деб тасаввур қилиш мумкин. Бир молекулада вужудга келган микродиполь қўшни молекула микродиполи билан ўзаро тортишиши мумкин. Шунинг учун заррачалар ўзаро яқинлашганда бир-бири билан тортишади.

Дисперсион ўзаро таъсир энергиясини ҳисоблаш учун қуйидаги тақрибий формула таклиф қилинган:

$$U_{\text{ис}} = -\frac{3\alpha^2 h \cdot \gamma_0}{4r^6} = -\frac{C}{r^6} \quad (\text{III.11})$$

Бу ерда  $h$  — Планк доимийси,  $\gamma_0$  — «нолинчи» энергияга мувофиқ келадиган тебраниш частотаси,  $\alpha$  — кутбланувчанлик. Агар  $h\gamma_0 = J$  эканлигини назарга олсак (бу ерда  $J$  — молекуланинг ионланиш потенциали):

$$U_{\text{дис}} = -\frac{3\alpha^2 J}{4r^6} = -\frac{C}{r^6} \quad (\text{VII.11a})$$

Дисперсион кучлар аддитивлик хоссага эга. Масалан, адсорбент ва адсорбтив молекулаларида пайдо бўлган дисперсион кучлар ўзаро жамланиб адсорбент ва адсорбтив молекулаларининг бир-бирига кўпроқ тортилишини таъминлайди. Дисперсион кучлар аддитивлигини эътиборга олиб, адсорбентда  $x$  масофа узокда бўлган газ молекулаларининг потенциал энергиясини ҳисоблаш учун қуйидаги формула чиқарилган:

$$U_r = -\frac{\pi \cdot N_A \cdot A_1}{6V_m \cdot x^3} \quad (\text{VII.12})$$

бу ерда  $U_r$  — потенциал энергия,  $N_A$  — Авогадро сони,  $V_m$  — адсорбентнинг моляр ҳажми,  $A_1$  — константа (у адсорбтив ва адсорбент молекулалараро дастлабки ўзаро таъсирни ифодалайди). Полимолекуляр адсорбцион қават ҳосил бўлишини талқин қилишда,  $U_r$  эътиборга олинади.

Агар ориентацион, индукцион ва дисперсион кучлар учун таклиф қилинган ифодаларни бир-бирига қўшсак, икки молекула орасидаги тортишиш кучлар энергияси  $U$  учун қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$U = -\frac{2\mu^4 N}{3RT r^6} - \frac{2\mu^2 \alpha}{r^6} - \frac{3\alpha^2 J}{4r^6} = -\frac{D}{r^6} \quad (\text{VII.13})$$

ёки  $U = -\frac{A}{r^6} - \frac{B}{r^6} - \frac{C}{r^6} = -\frac{D}{r^6}$  бу ерда  $D = A + B + C$ . Моле-

кулаларо кучлар физик ва коллоид химияда катта аҳамиятга эга, чунки моддаларнинг физик хоссалари (суюкланиш температураси, катталиги, исикдан кенгайиш коэффициенти, мустаҳкамлиги ва ҳоказо) молекулаларо кучларга боғлиқ.

Молекулаларо кучлар фақат тортишиш кучлари эканлигини алоҳида таъкидлаб ўтамиз. Улар химиявий таъсир кучларидан принципиал фарқ қилади (химиявий кучларда тортишиш ва итаришиш мавжуд). Молекулаларо таъсир энергияси кичиклиги (0,4—4,2) кЖ/моль) билан ҳам химиявий боғланиш энергияси (80—1500 кЖ/моль) дан кескин фарқ қилади. Молекулалар орасида ўзаро итарилиш кучлари ҳам мавжуд. Уларнинг энергияси  $\frac{1}{r^{12}}$  га пропорционал равишда ўзагаради.

## 7-§. УЗАРО МАЪЛУМ МАСОФАДА ТУРГАН ИККИ ЗАРРАЧАНИНГ БИР-БИРИГА ТОРТИЛИШИ

Агар молекулаларо кучларни  $F_m$  билан белгиласак,  $U = -D/r^6$  тенгламани дифференциаллаб ва  $D$  ни  $a$  билан алмаштириб,  $F_m$  учун қуйидаги ифодани ҳосил қиламиз:

$$F_m = -\frac{\partial U}{\partial r} = -6a \cdot r^{-7} \quad (\text{VII.14})$$

(VII.13) тенгламадаги минус ишора молекулалар ўзаро тортилганида энергия камайишини ифодалайди. Тенглама (VII.14) даги минус ишораси эса масофа  $r$  камайганида заррачалар орасидаги тортилиш кучи ортишини кўрсатади. Бу тенгламадаги константа  $a$  ўзаро тортилаётган молекулаларнинг табиати қандай эканлигига боғлиқ ҳолда кенг чегарада ўзгаради. (VII.13) ва (VII.14) тенгламалар ўзаро тортишувчи молекулалар орасидаги масофа ўша молекулаларнинг радиусларига нисбатан кўп марта катта бўлган (масалан, газлардаги каби) ҳоллардагина қўлланила олади. Бу ҳолда системадаги барча жуфт молекулаларнинг ўзаро тортилиш энергияларини жамлаб, ҳамма молекулаларнинг тўлиқ энергиясини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Ундан ташқари, Ван-ден-Ваальс тенгламаси  $(P + a:V^2)(V - b) = RT$  даги тузатма қийматидан фойдаланиб ҳам константа  $a$  ни аниқлаш мумкин.

Ўзаро  $l$  масофадаги икки заррачанинг бир-бири билан тортилиш энергиясини ҳисоблашда ҳам юқорида келтирилган мулоҳазалар қўлланилади. Бу борада болгар олими Шелудко қуйидаги формулани келтириб чиқаришга муваффақ бўлди:

$$U = -\frac{\pi}{12} \cdot \frac{q^2 a}{l^2} \quad (\text{VII.15})$$

$$F_m = -\frac{\partial u}{\partial l} = -\frac{\pi q^2 \cdot a}{6l^3} = -\frac{A}{6\pi \cdot l^3} \quad (\text{VII.16})$$

бу ерда  $q$  — ҳажм бирлигидаги заррачалар сони,  $A$  — Гамакер константаси:

$$A = \pi^2 q^2 a \quad (\text{VII.17})$$

Минус ишора билан олинган  $F_m$  нинг қиймати Б. В. Дерягин таклиф қилган кенгайтирувчи  $p$  ифодасига молекулалараро тортилишни ҳисобга олувчи ҳад сифатида киритилган, Б. В. Дерягин ва И. И. Абрикосова  $F_m$  нинг қийматини аниқлашга муваффақ бўлдилар. Улар топган қийматлар тўғри эканлигини инглиз олими Китченер, голланд олимлари Спарнет, Овербек ва бошқалар тасдиқладилар.

Лекин (VII.16) формула заррачалар орасидаги масофа 20 нм гача бўлган ҳоллардагина тўғри келади. Шунга кўра рус олими Е. М. Лившин янги назария таклиф қилди. Унинг назариясига мувофиқ ҳар қандай муҳитда фақат вақт ва фазо бўйлаб флукуацияланиб турадиган электромагнит майдон мавжуддир. Бу майдон тўлқинлари фазода тарқалиб, қўшни жисмларга ўтади ва уларнинг молекулалари билан ўзаро таъсирлашади. Ана шу ўзаро таъсир натижасида икки қўшни модда орасида ўзаро тортилиш юзага чиқади; ҳатто бу икки модда бир-биридан у қадар катта бўлмаган бўшлиқ билан ажралган бўлса-да, тортилиш кучлари пайдо бўлаверади. 30 нм дан кам масофа билан ажралган икки қўшни модда учун тортилиш кучи қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$F_m = -\frac{B}{l^4} \quad (\text{VII.18})$$

бу ерда  $B$  — модданинг фақат диэлектрик коэффицентига боғлиқ бўлган константа.

Коллоид химияда текшириладиган объектлар бир-биридан суюқлик кавати билан ажралган сиртлар бўлганлиги учун (VII.16) ва (VII.18) тенгламалардан коллоид химия мақсадлари учун тўлиқ фойдаланиш мумкин: бу ҳолда фақат  $A$  ва  $B$  константаларнинг қийматлари моддаларнинг ҳамда шу моддалар орасидаги суюқликнинг табиатига боғлиқ эканлигини назарда тутиш керак бўлади. Шу сабабдан кенгайтирувчи  $P$  кучининг молекулалараро тортилишни ҳисобга олувчи ҳади баъзан мусбат, баъзан манфий қийматга эга бўлиши мумкин.

## 8- §. КОАГУЛЯЦИЯ ТЕЗЛИГИ

Коагуляция процесси, худди химиявий реакциялар каби, маълум вакт ичида содир бўлади; шунинг учун у кинетик характерга эга.

Коагуляция тезлиги коллоид система заррачаларининг броун харакатига, уларнинг ўзаро таъсирига (бошқача айтганда заррачаларнинг ўзаро тортишиш сфераси радиуси катталигига ва диффузия коэффициенти  $D$  га) ва системадаги заррачаларнинг дастлабки концентрацияси  $n_0$  га боғлиқ.

Коагуляция содир бўлишининг назарий жихатдан энг содда жараёнини куйидагича тасаввур қилиш мумкин: агар иккита заррача бир-бири билан бир марта тўқнашгандаёқ ўзаро бирикиб, йирикрок заррача ҳосил қилса бундай коагуляция *тез коагуляция* дейилади ва унинг тезлиги коллоид заррачаларнинг броун харакати интенсивлигига боғлиқ бўлади, лекин қўшиладиган коагуляцияловчи электролит концентрациясига боғлиқ эмас. Агар коагуляция тезлиги коагуляцияловчи электролит концентрациясига боғлиқ бўлса, бундай коагуляция — *суст коагуляция* дейилади. Тез коагуляция назарияси 1916 йилда М. Смолуховский томонидан яратилган.

Смолуховский назариясига мувофиқ, коллоид заррачалар ўртасида ўзаро итарилиш кучи борлигидан бу заррачалар бир-бири билан бирика олмайди. Лекин улар бир-бирига жуда яқинлашган пайтда бу заррачалар ўзаро тортишади. Электролит қўшилмаган золда коллоид заррачалар бир-биридан хийла узок турганлиги сабабли, коллоид эритма барқарор бўлади.

Коллоид эритмага электролит қўшилганидан кейин заррачалар бир-бирига яқинлашиб, ўзаро тортиша бошлайди; бунинг натижасида коллоид суст коагуляцияланади. Электролитдан яна қўшилса, коагуляция тезлашиб кетади-да, заррачалар бир-бири билан бирлаша бошлайди.

Энди Смолуховскийнинг тез борадиган коагуляция кинетикаси ҳақидаги математик назариясини кўриб чиқамиз. Коллоид эритманинг барча заррачалари бир хил радиусли шарлардан иборат ва бу заррачалар броун харакати таъсири остида бир-бири билан тўқнашиб коагуляцияланади, деб фараз қилайлик. Коагуляция процессини бимолекуляр реакция деб қараймиз:  $A + B = AB$  (бу ерда  $A$  ва  $B$  тамомила бир хил заррачалар).

Бимолекуляр реакция тезлиги куйидаги конунга бўлсунади:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^2 \quad (\text{VII.19})$$

бу ерда  $a$  — дастлаб олинган заррачалар сони,  $x$  — коагуляцияланган заррачалар сони,  $t$  — вақт,  $k$  — реакциянинг тезлик константаси.

Агар формуладаги  $a$  ўрнига  $n_0$  ни (дастлаб коллоид эритмада бўлган заррачалар сонини) кўйсак:

$$\frac{dx}{(n_0 - x)^2} = kdt$$

ифода ҳосил бўлади. Бу ифодадаги  $n_0$  —  $x$  ўрнига  $n_t$  ни қўямиз ( $n_t$  — коллоид заррачаларнинг  $t$  вақт ўтганидан кейинги сони) ва  $-dx = -dn_0$  эканлигидан фойдаланиб, юқоридаги ифодани интеграллаймиз:

$$-\int_{n_0}^{n_t} \frac{dn_t}{n^2} = \int_0^t k dt$$

бундан  $\frac{1}{n_t} - \frac{1}{n_0} = kt$  ёки  $n_t = \frac{n_0}{1 + n_0 kt}$  (VII.20)

бу ерда  $k$  — «кўшалок» заррачаларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллигига пропорционал катталиқ (тезлик константаси);  $k$  ни топиш учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз:

$$k = 4\pi D l$$

бу ерда  $D$  — диффузия константаси,  $l$  — заррачалар ўртасида тортишиш кучлари таъсир этадиган масофа.

Агар барча заррачалар ярим коагуляцияланиб бўлган вақтни  $\tau$  ҳарфи билан белгиласак, у ҳолда  $n_t = \frac{n_0}{2}$  бўлади; бундан

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1 + n_0 k \tau} \text{ ёки } k = \frac{1}{n_0 \tau}; \tau = \frac{1}{k \cdot n_0} \quad (\text{VII.21})$$

Бу қийматни  $n_t$  формулага қўйсақ:

$$n_t = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\tau}} \text{ ёки } \sum n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\tau}} \quad (\text{VII.22})$$

Албатта коагуляция вақтида «кўшалок» заррача яна битта заррачани қўшиб олиб уч қават заррача, бошқа «кўшалок» заррача билан қўшилиб «тўрт қават» заррача ҳосил қилиши мумкин. Коагуляция давомида заррачаларнинг умумий сони  $\sum n$  тезда камаяди.  $t$  вақт ўтганидан кейин барча тартибдаги заррачаларнинг умумий сони:

$$\sum n = n_0 \frac{1}{1 + 4\pi D l n_0 t} \quad (\text{VII.23})$$

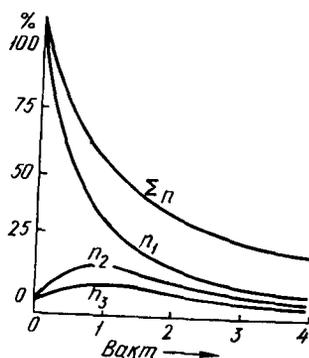
44-расмда  $\sum n$  нинг ўзгариши  $\sum n$  чизиғи билан, «якка» заррачаларнинг камайиши  $n_1$  чизиғи билан, «кўшалок» заррачалар сонининг камайиши  $n_2$  чизиғи билан, «уч қават» заррачалар сонининг камайиши эса  $n_3$  чизиғи билан кўрсатилган. Расмда  $n_3$  чизиғи аввал кўтариллади, сўнгра пасаяди, яъни «кўшалок» заррачалар сони аввал максимумга етиб, сўнгра камаяди, чунки «уч қават», «тўрт қават» ва ҳоказо заррачалар ҳосил бўла бошлайди. М. Смолуховский  $i$  тартибдаги заррачаларнинг  $t$  вақт ўтганидан кейинги сонини қуйидаги формула билан ҳисоблаш мумкинлигини кўрсатди:

$$n_t = \frac{n_0 \left(\frac{t}{\tau}\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{i+1}} \quad (\text{VII.24})$$

Шундай қилиб, «якка», «қўшалок», «уч қават» заррачалар сонининг коагуляция жараёни мобайнида ўзгариш динамикаси қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$n_1 = \frac{n_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^2};$$

$$n_2 = \frac{n_0 \frac{t}{\tau}}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^3}; \quad n_3 = \frac{n_0 \left(\frac{t}{\tau}\right)^2}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^4} \quad (\text{VII.25})$$



44-расм Коагуляция вақтида коллоид заррачалар сонининг ўзгариш диаграммаси.

ва хоказо.

44-расмдан кўрамизки,  $n_2$ ,  $n_3$  заррачалар сонининг  $t$  билан ўзгариш диаграммаси максимумга эга, лекин «якка» заррачалар ва энг «йирик» заррачалар диаграммасида максимум учрамайди. Бундан гашқари, «якка» заррачаларнинг сони барча заррачаларнинг йиғиндиси  $\sum n$  га қараганда тезроқ камаяди, заррача йириклашган сари унинг диаграммасида максимум пасая боради. Смолуховский назарияси тажрибада (заррачалар сонини ультрамикроскопда санаш орқали) бир неча марта текшириб қўрилди ва унинг тўғри эканлиги тасдиқланди.

Суст коагуляция. М. Смолуховский фикрича, заррачалар орасида содир бўладиган тўқнашувларнинг етарли даражада самаралор эмаслигидан (яъни энергетик ғовни енгаолмаганидан) суст коагуляция келиб чиқиши керак. Шунини учун Смолуховский «тез коагуляция учун яратилган назарияни суст коагуляцияга ҳам қўллаш мумкин, бироқ бу ҳолда эффектив тўқнашувлар хиссасини ҳисобга оладиган коэффициент  $\alpha$  ни киритиш керак», деган фикрни майдонга ташлади. У ҳолда суст коагуляция учун тезлик константаси:

$$k = 4\pi D l \alpha \quad (\text{VII.26})$$

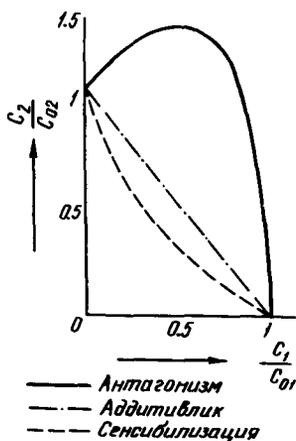
тенглама билан ифодаланади; бошқа формулаларга ҳам  $\alpha$  коэффициент киритилган ҳолда улар ўз шаклини сақлаб қолади. Смолуховскийнинг суст коагуляция хақидаги фикрлари тасдиқланмади.

Суст коагуляция кинетикаси хақидаги мукамал назария 1934 йилда рус олими Н. А. Фуке томонидан яратилди. Бу масалани биз кейинроқ қўлиб чиқамиз.

## 9-§. ЭЛЕКТРОЛИТЛАР АРАЛАШМАЛАРИ ТАЪСИРИДА БЎЛАДИГАН КОАГУЛЯЦИЯ

Коллоид эритмаларга электролитлар аралашмаси қўшилганда уч ҳол бўлиши мумкин:

1. Бир электролитнинг коагуляциялаш қобилияти иккинчи электролитникига қўшилади. Бу ҳодиса электролит таъсирининг



45-расм. Электролитлар аралашмаси таъсири остида бўладиган коагуляция.

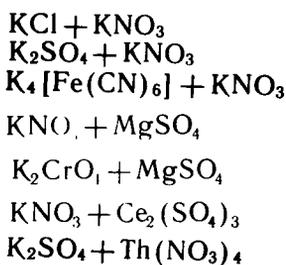
аддитивлиги дейилади. Масалан, бир золни коагуляциялаш учун биринчи электролитдан  $C_{01}$  миллимоль/л, иккинчи электролитдан  $\frac{C_{01}}{2}$  миллимоль/л керак бўлса, бу иккала электролит аралашмасидан  $\left(\frac{C_{01}}{2} + \frac{C_{02}}{2}\right) \frac{\text{миллимоль}}{\text{л}}$  керак бўлади.

2. Бир электролитга иккинчи электролит қўшилганда биринчи электролитнинг коагуляцион таъсири кучаяди. Бу ҳодиса *сенсibiliзация* дейилади. Бунда золга биринчи электролитдан  $\frac{C_{01}}{2}$  ммоль/л

қўшилган бўлса, коагуляцияни вужудга келтириш учун иккинчи электролитдан  $\frac{C_{02}}{2}$  ммоль/л эмас, масалан,

$$\frac{C_{02}}{3} \frac{\text{ммоль}}{\text{л}} \text{ қўшиш керак бўлади.}$$

3. Бир электролитнинг коагуляциялаш таъсири бошқа электролит қўшилганида камаяди. Бу ҳодиса *антагонизм* деб аталади. Электролитлар аралашмаси таъсирида коагуляция вужудга келиши 45-расмда кўрсатилган (расмдаги  $C_{01}$  аралашмадаги биринчи электролитнинг,  $C_{02}$  иккинчи электролитнинг концентрацияси). Л. К. Лепинь ва А. В. Бромберг AgJ гидрозолнинг электролитлар аралашмаси таъсирида коагуляцияланишини текшириб



аралашмалар таъсиридан *аддитивлик*,

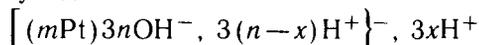
аралашмалар таъсиридан *антагонизм* содир бўлишини топдилар.

Ю. М. Глазман HgS гидрозолнинг электролитлар аралашмаси таъсиридан коагуляцияланишини текшириб,  $\text{LiCl} + \text{CaCl}_2$  аралашма таъсиридан *сенсibiliзация* (ёки синергизм),  $\text{LiCl} + \text{CoCl}_2$  аралашма таъсиридан *антагонизм*,  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SrCl}_2$  аралашма таъсиридан эса *аддитивлик* бўлишини кузатди. Золлар коагуляцияланганида, кўпинча, сенсibiliзация ва антагонизм ҳодисалари содир бўлади. Аддитивлик ҳодисаси кам учрайди.

## 10- §. КОЛЛОИДЛАРНИНГ ҚАЙТА ЗАРЯДЛАНИШИ

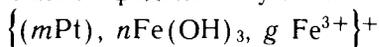
Коллоид эритмаларнинг электролитлар таъсиридан коагуляция-ланишини ўрганиш натижасида коллоидларнинг қайта зарядланиши деб аталган ходиса аниқланди. Биз бу ходисани платина золининг темир (III)- хлорид таъсиридан коагуляцияланиши мисолида кўриб чиқамиз.

Платина гидрозолни манфий зарядли; унинг тузилишини қуйидагича тасвирласа бўлади:



Ана шу золга темир (III)- хлорид эритмасидан кўшиб борамиз. Агар кўшилган электролитнинг концентрацияси 0,0833 ммоль/л дан кам бўлса, золда коагуляция бўлмайди, у манфий зарядлигича қолади. Агар кўшилган электролитнинг концентрацияси 0,0833 ммоль/ л дан ортик (масалан, 0,2222 ммоль/ л) бўлса, платина золи батамом коагуляцияланади.

Агар кўшилган электролитнинг концентрацияси янада катта масалан, 0,3333 ммоль/л ёки 6,667 ммоль/л бўлса, золда коагуляция тамомила содир бўлмайди. Бунда золь мусбат зарядли бўлиб қолади, чунки коагуляция чегарасидан ортик миқдорда кўшилган мусбат зарядли  $Fe^{3+}$  ионлари коллоид заррача сиртига адсорбиланиб олади. Темир ионлари уч валентли бўлганлиги учун адсорбция жуда тез содир бўлади. Натижада платина золининг заррачалари мусбат зарядга эга бўлиб қолади. Энди золь заррачасининг тузилишини қуйидаги формула билан ифодалаш мумкин:



бу ерда  $m$ ,  $n$  ва  $g$  маъlum сонлар. Агар кўшилган  $FeCl_3$  нинг концентрацияси 16,3300 ммоль/л га етса, золь яна коагуляцияланади ва электр майдонининг ҳеч қайси қутбига томон ҳаракат қилмайди; энди коагуляция манфий зарядли  $Cl^{-}$  ионлар таъсиридан вужудга келади (16- жадвал).

16-жа двал

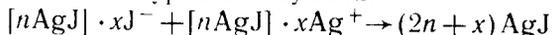
Платина золининг темир (III)-хлорид таъсирида коагуляцияланиши

$FeCl_3$ нинг концентрацияси, ммоль/л ҳисобида	Коагуляциянинг содир бўлиш-бўлмалиги	Электрофорез вақтида золининг ҳаракати
0,0208	Содир бўлмайди	Анодга томон
0,0557	Содир бўлмайди	Анодга томон
0,0883	Тўла содир бўлади	Ҳаракат кузатилмайди
0,2222	Тўла содир бўлади	Ҳаракат кузатилмайди
0,3333	Содир бўлмайди	Катодга томон
6,6670	Содир бўлмайди	Катодга томон
16,3300	Тўла содир бўлади	Ҳаракат кузатилмайди

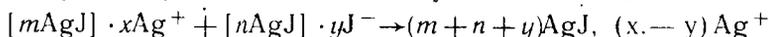
Золга кўшиладиган электролит концентрацияси ошириб борилганида коагуляция содир бўлиши билан бўлмаслигининг алмашилини келиши коагуляция зоналари, бошқача айтганда, нотўғри қаторлар деб аталади.

**Коллоидларнинг коллоидлар таъсиридан коагуляцияланиши.** Коллоид эритманинг қарама-қарши зарядли бошқа коллоид билан ҳам коагуляцияланиши юқорида айтиб ўтилди. Коллоидларнинг коллоидлар билан коагуляцияланиши (ўзаро коагуляция) уларнинг зарядига ва концентрациясига боғлиқ бўлади.

Масалан,  $\text{AgJ}$  нинг мусбат ва манфий золлари ўртасида (улар эквивалент миқдорда олинганда) бўладиган ўзаро коагуляцияни куйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



Агар мусбат зарядли золдан ортик миқдорда кўшилган бўлса, золь мусбат зарядли бўлиб қолади ва коагуляцияланмайди:



Биллигер  $\text{As}_2\text{S}_3$  золи билан  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золининг ўзаро коагуляциясини текшириб, уларнинг зарядни электрофорез ёрдами билан аниқлади. 17-жадвалда бу текшириш натижалари кўрсатилган.

17-жадвал

$\text{As}_2\text{S}_3$  ва  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золларининг ўзаро коагуляцияси

10 мл аралашмадаги модда миқдори (мг ҳисобида)		Натижа	Золнинг электрофорездаги ҳаракати
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{As}_2\text{S}_3$		
0,61	20,30	Лойқаланади	Анодга томон
6,08	16,60	Тез чўкади	Анодга томон
9,12	14,50	Тўлиқ чўкади	Ҳаракат кузатилмайди
15,30	10,40	Тез чўкади	Катодга томон
24,30	4,14	Бир оз вақтдан кейин лойқаланади	Катодга томон
27,40	2,07	Ўзгариш кузатилмайди	Катодга томон

**Коллоидларнинг қиздириш таъсиридан коагуляцияланиши.** Коллоид эритмалар қиздирилса, баъзан тез коагуляцияланади, баъзан қиздириш кам таъсир этади. Умуман, коллоидлар қайнатилганда коагуляция тезлашади. Бунинг сабаби шундаки, эритма қайнатилганда золнинг заряди камаяди, эритмада заррача ва ионлар ўртасидаги мувозанат бузилади; эритма қиздирилганда коллоид заррачалар ионларни ёмон адсорбилайди, натижада уларнинг заряди камаяди ва бундай заррачалар бир-бири билан учрашиб, золь коагуляцияланади.

### 11-§. ЗОЛНИНГ КОАГУЛЯЦИЯ ЧЕГАРАСИНИ АНИҚЛАШ

Коллоид эритманинг лойқаланиши кейинчалик чўкмага тушиши ва золь рангининг ўзгариши коагуляция содир бўлганлигининг белгилари ҳисобланади. Айни золи коагуляцияга учратиш учун керак бўладиган электролитнинг минимал миқдори айни золнинг

коагуляция чегараси деб аталади. Уни аниклаш учун пробиркаларга қўйилган золь турли концентрациядаги электролит эритмаларидан баравар ҳажмда кетма-кет қўшиб борилади. Қўшиш тартиби қуйидагича.

Аввал пробиркаларга сув солиб, унинг ҳажми бир пробиркадан иккинчи пробиркага ўтганда ошириб борилади. Сўнгра пробиркалардаги суюкликларнинг ҳажми бир хил бўладиган қилиб электролит эритмаси қўшилади. Шундан кейин бирида лойқаланиш борлиги сезиладиган, иккинчисида лойқаланиш сезилмайдиган икки қўшни пробиркани олиб, қуйидагича мулоҳаза юритилади. Фараз қилайлик, электролитнинг дастлабки концентрацияси  $C$ , унинг коагуляцияни пайдо қилган ҳажми  $v$  бўлсин. Унда айти ҳажмдаги электролитнинг миллимоллар сони  $\frac{c \cdot v \cdot 1000}{1000} = c \cdot v$  га тенг бўлади. Коагуляция

чегараси одатда 1 литр золь учун ҳисобланади. Агар тажриба учун  $\omega$  мл золь олинган бўлса, зольнинг коагулланиш чегараси

$\gamma = \frac{c \cdot v \cdot 1000}{\omega}$  формула билан ҳисоблаб топилади. Одатда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$\gamma = \frac{N v_{эл} \cdot 1000}{v_{эл} + W}$$

Бу ерда  $N$  — электролитнинг  $\frac{\Gamma \cdot \text{ЭКВ}}{л}$  лар билан ифодаланган концентрацияси,  $v_{эл}$  — электролит эритмасининг ҳажми,  $W$  — зольнинг литрлар билан ифодаланган ҳажми.  $\gamma$  — электролитнинг коагуляциялаш «чегараси».

Б. В. Дерягин зольнинг коагулланиш чегараси билан коагуллолчи ионнинг валентлиги ( $Z$ ) орасида қуйидаги боғланиш борлигини топди:  $\gamma = \frac{A \epsilon^2 T^5}{Z^6}$ ; бунда  $A$  — умумий константа,  $\epsilon$  — диэлектрик константа,  $T$  — абсолют температура.

**Мисол.** Манфий зарядланган  $As_2S_3$  золига 0,0025н  $BaCl_2$  эритмаси таъсир этириб коагуляцияга учратилганда 10 мл - золь + 2,5 мл электролит эритмаси солинган пробиркада коагуляция сезилмади, лекин унинг ёнидаги (10 мл золь + 3 мл электролит эритмаси + 2 мл сув) пробиркада лойқаланиш кузатилди. Шунга асосланиб  $As_2S_3$  золининг коагуляцияланиш чегараси  $\gamma$  топилсин.

Е ч и ш .  $\gamma = \frac{c \cdot v \cdot 1000}{\omega}$  формуладан фойдаланамиз:

$$\gamma = \frac{0,0025 \cdot 2,75 \cdot 1000}{10} = 0,7 \text{ ммоль/л ёки } 7 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

## 12- §. КОАГУЛЯЦИЯГА ОИД ЭНГ МУҲИМ ҚОИДАЛАР

«Коагуляция коидалари» дейиладиган конуниятлар куйидаги-лардан иборат:

1. Золга маълум микдор электролит қўшилганида коллоид системалар коагуляцияланади.

2. Ҳар қайси коллоид эритма «коагуляция чегараси» деб аталадиган микдордаги электролит таъсиридан коагуляцияга уч-райди.

3. Коагуляция коллоид системанинг «изоэлектрик ҳолатига» яқин шароитдан бошлаб содир бўлади.

4. Коллоид заррача ишорасига қарама-қарши зарядли ион коагуляцияни пайдо қилувчи ион ҳисобланади.

5. Ионларнинг валентлиги ортиши билан коагуллаш таъсири кучаяди. Бу муносабат Шульце-Гарди коидасига бўйсунди. Агар бир валентли ионнинг коагуляциялаш чегара концентрациясини бир деб ( $C_{эл}^+ = 1$ ) қабул қилсақ,  $As_2S_3$  золи учун Шульце-Гарди коидаси куйидаги нисбат шаклида ёзилади:

$$C_{эл}^+ \cdot C_{эл}^{2+} : C_{эл}^{3+} = 1 : \frac{1}{70} : \frac{1}{500}$$

бу ерда  $C_{эл}^+$ ,  $C_{эл}^{2+}$  ва  $C_{эл}^{3+}$  электролит эритмасидаги бир, икки ва уч валентли ионларнинг золини коагуляциялаш чегарасига мувофик келадиган концентрациялари. Ионнинг валентлиги ошганида унинг золни коагуляциялаш таъсирининг кучайишини юкори валентли ионлар таъсирида коллоид заррачалардаги қўш электр каватнинг сиқилиш эффекти ортиши билан изоҳлаш мумкин.

18- жадвалда турли электролит эритмалари таъсиридан  $As_2S_3$  зо-лининг турли коагуляция чегараси қийматлари Фрейндлих иши асосида келтирилган.

18- ж а д в а л

$As_2S_3$  золининг коагуляцияланиш чегаралари

Электролит	$\gamma$ (ммоль/л)	Электролит	$\gamma$ (ммоль/л)
$CH_3COOK$	110,0	$BaCl_2$	0,69
$LiCl$	58,0	$ZnCl_2$	0,68
$NaCl$	51,0	$CaCl_2$	0,65
$KNO_3$	50,0	$UO_2(NO_3)_2$	0,64
$KCl$	49,5	$SrCl_2$	0,68
$HCl$	31,0	$Al(NO_3)_3$	0,095
$MgSO_4$	0,81	$AlCl_3$	0,093
$MgCl_2$	0,71	$Ce(NO_3)_3$	0,080

### 13- §. ДЕРЯГИН — ЛАНДАУ — ФЕРВЕЙ — ОВЕРБЕК (ДЛФО) НАЗАРИЯСИ

Электролитлар таъсиридан содир бўладиган коагуляция ҳақида илгари яратилган турли-туман назариялар — Дюкло назарияси (фаазалар чегарасида химиявий реакция содир бўлиб, сиртдаги заряд нейтралланади), Фрейндлих назарияси, Мюллер, Рабинович ва Қаргинларнинг электростатик назариялари эндиликда фақат тарихий ахамиятга эга бўлиб қолди. Ҳозирги пайтда электролитлар таъсирида содир бўладиган коагуляция статистик физика, эритмалар назариялари ва молекулалараро кучларга асосланган физик назария асосида талқин қилинади.

Бу соҳада дастлабки микдорий ҳисоблашлар 1941 йилда Дерягин ва Ландау томонидан бажарилди. Худди шу каби ҳисоблашларни бир вақтнинг ўзида Голландия олимлари Фервей ва Овербек ҳам бажардилар. Ана шу тўрт олим фамилияларининг биринчи ҳарфлари билан коагуляциянинг физик назарияси *ДЛФО* (DLVO) *назарияси* деган ном берилди. Бу назариянинг дастлабки вариантга мувофиқ коагуляциянинг содир бўлиши икки кучга боғлиқ: бири Ван-дер-Ваальс (тортишиш) кучлари бўлса, иккинчиси заррачалар орасидаги ўзаро электростатик итарилиш кучларидир; бу икки куч икки коллоид заррача орасидаги юпка суюқлик каватида биргалашиб таъсир этиб, «кенгайтирувчини» вужудга келтиради. Агар уларнинг таъсирлашуви натижасида мусбат кенгайтирувчи  $P$  пайдо бўлса, бу босим заррачаларнинг бир-бири билан бирлашиб кетишига йўл қўймайди, бинобарин коагуляция содир бўлмайди. Агар манфий кенгайтирувчи  $P$  пайдо бўлса, заррачалар орасидаги суюқлик кавати торайиб, заррачалар бир-бири билан бирлашиб кетади; бинобарин коагуляция содир бўлади. ДЛФО назариясига мувофиқ Шульце-Гарди коидаси қуйидаги нисбат кўринишини олади:

$$C_{эл}^+ : C_{эл}^{2+} : C_{эл}^{3+} = 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} \text{ ёки } C_{эл}^+ : C_{эл}^{2+} : C_{эл}^{3+} = 729 : 11 : 1$$

( $\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$  ҳисобида). Бу нисбат тажрибада топилган нисбатга яқин келади.

Электролитлар таъсиридан содир бўладиган коагуляцияни кўздан кечирар эканмиз, бу ерда икки чекка ҳолат мавжудлигини назарда тутишимиз керак; булардан биринчиси *нейтрализация коагуляция* бўлиб, бунда коагуляция коллоид заррачаларнинг зарядсизланиши ва  $\phi =$  потенциалнинг камайиши натижасида содир бўлади; иккинчиси — *концентрацион коагуляция*, бунда коагуляция диффузион кўш каватнинг торайиши натижасида содир бўлади. Нейтрализация коагуляцияда қўшилган электролит заррача зарядини нейтраллаб заррачани қайта зарядлай олганида кузатилади. Концентрацион коагуляция юқори концентрациядаги электролит қўшиш натижасида содир бўлади.

Бунда кўш электр каватининг диффузион қисми кичиклашади.

## 14-§. ЗАРРАЧАЛАРНИНГ СОЛЬВАТЛАНИШИ ВА КОЛЛОИД СИСТЕМА БАРҚАРОРЛИГИНИНГ СТРУКТУРА-МЕХАНИК ҲАМДА ЭНТРОПИЯ ФАКТОРЛАРИ

Биз юқорида ионли стабилизатор таъсиридаги коллоид системаларнинг барқарор бўлиш ва коагуляцияланиш сабаблари молекулалараро тортилиш кучлари ҳамда электростатик ўзаро итарилиш кучлари эканлигини айтиб ўтдик. Лекин коллоид заррача барқарор бўлишининг бошқа сабаблари ҳам бор. Масалан, коллоид заррача сиртида дисперсион муҳит молекулалари сольват қават ҳосил қилганида ҳам золь барқарорланади. Ана шундай сольват қобиклар коллоид заррачаларнинг бир-бирига ёпишиб кетишига йўл қўймайди, чунки П. А. Ребиндер таълимотига кўра, бирор заррачанинг заррачалар орасидаги «тиркишдан» суриб чиқарилишига сольват қаватлар қаршилиқ кўрсатади; бунда сольват қават билан дисперсион муҳит орасидаги чегарада сирт таранглик йўқлигини ҳам эътиборга олиш керак. Б. В. Дерягин фикрича, сольват қаватга эга бўлган икки заррачанинг ўзаро бирлашиб кетмаслигининг асосий сабаби кенгайтирувчи Р нинг ҳосил бўлишидир, бундай босим сольват қаватнинг тузилиши дисперсион муҳитнинг тузилишидан фарқ қилиши туфайли пайдо бўлади.

Сольват қаватга эга бўлган заррачалар бир-бири билан бирлашиб кетиши учун аввал сольват қават йўқотилиши керак: бунинг учун маълум микдор энергия (десорбция энергияси) сарфланиши лозим. Пухта сольват қават ҳосил бўлиши учун коллоид заррача сиртида дисперсион муҳит моддаси билан химиявий ёки водород боғланиш ҳосил қилишга қобилиятли таркибий қисмлар бўлиши керак.

Сольватланиш туфайли барқарор бўладиган системаларга  $\text{SiO}_2$  нинг, шунингдек баъзи кўп валентли металл гидроксидларининг гидрозоллари мисол бўла олади. Дарҳақиқат, бу системалар лиофоб коллоидларнинг коагуляцияланиш қонуниятларига бўйсунмайди, улар ҳатто ионли стабилизатор иштирокисиз ҳосил бўла олади. Шу жиҳатдан бундай гидрозолларни лиофиль коллоидлар жумласига киритиш ҳам мумкин. Шунга ўхшаш ҳол сирт-актив моддаларнинг эритмаларида тайёрланган юқори дисперс системаларда ҳам учрайди. Г. И. Фукс кўрсатишича, бу системаларнинг барқарорлиги углеводород молекуласининг тузилишига, бу молекуланинг тузилиши билан дисперс фаза заррачасининг тузилиши орасида уйғунлик борлигига, шунингдек дисперсион муҳитнинг диэлектрик константасига ва унда кутбли (ёки дифиль) молекулали моддалар бўлишига боғлиқ. Овербек бундай системаларда қўш электр қават ва электростатик ўзаро таъсир борлигини ҳам эътироф этади.

Юқорида келтирилган фактлар асосида, сольватланиш лиофоб, хусусан, гидрофоб коллоид системалар учун фақат айрим ҳоллардагина барқарорлик фактори (ёки электр кучлар таъсирига қўшимча фактор) бўла олади, деган хулоса чиқарамиз. Коллоид системаларнинг барқарорлигига бундан ташқари яна бирор сабабга кўра коллоид заррача сиртида вужудга келадиган структура — механик ғовнинг мустаҳкамлиги ҳам таъсир кўрсатади. П. А. Ребин-

дер фикрича, бу факторни термодинамик фактор деб бўлмайди, чунки агар структура механик ғов бўлиб турган парда йўқотилса, у ўз-ўзича қайта ҳосил бўлмайди. Ундан ташқари, бу парда билан атроф-муҳит орасида динамик мувозанат ҳам қарор топмайди.

П. А. Ребиндер таълимотига кўра, сирт-актив моддаларнинг икки ўлчамли структура ҳосил қилувчи тўйинган ва тўйинишга яқин адсорбцион қаватлари стабилловчи хоссаларга эга. Айниқса кучли даражада сольватланган пардасимон (икки ўлчамли) ивик-лиогеллардан иборат коллоид адсорбцион қаватлар ниҳоятда кучли стабилловчи таъсир кўрсатади. Агар шундай қават ҳосил қилувчи моддалар жумласига гидрозолларда оксиллар, ишқорий совунлар, олеозолларда смолалар, ўзгарувчан валентли металлларнинг совунлари ва липоидлар кирилади.

Ниҳоят Симх, Эйрих, Фриш ва бошқа олимлар таклиф қилган «беқарорликнинг энтропия фактори» ҳақида тўхталиб ўтамиз. Бу олимларнинг фикрича, сирт-актив моддалар ва полимерларнинг етарли даражада узун ва майин молекулалари қаттиқ жисм сиртида ўзининг айрим-айрим звенолари орқали адсорбилана олади. Шу билан бирга, адсорбиланган молекулалар ҳосил қилган занжирларнинг учлари ва ҳалқалари дисперсион муҳит ичида микроброун ҳаракат қилиб, системанинг барқарорлигини оширади: адсорбиланган «занжир» молекулаларнинг суюклик ичида ҳаракат қилиб турган майин қисмлари бир-бирини «итаради», натижада системанинг энтропияси камайиб, унинг эркин энергияси ортади. Бундай таъсир туфайли коллоид заррачаларнинг алоҳида-алоҳида мавжуд бўлишига имконият туғилади, оқибатда коллоид эритманинг агрегатив барқарорлиги таъминланади.

## 15- §. КОАГУЛЯЦИЯНИНГ АҲАМИЯТИ

Коагуляция ходисалари табиатда ва турмушда кенг тарқалган. Қанд саноатида қанд лавлаги шарбатини (яъни диффузион шарбатни) тозалашда коллоидларнинг коагуляция процессида фойдаланилади. Диффузион шарбат таркибида шакар ва сувдан ташқари, кўпинча, шакармас моддалар ҳам учрайди; улар коллоид дисперс ҳолатда бўлади. Диффузион шарбатни шакармас моддалардан тозалаш мақсадида шарбатга 2—2,5 % кальций оксид кўшилади. Бунда баъзи шакармас моддалар коагуляцияга учрайди. Шарбат иккинчи марта сатурация процесси натижасида тозаланади. Сатурация жараёнининг моҳияти шундаки, шарбатга карбонат ангидрид юборилади. Бу вақтда кальций оксид билан  $\text{CO}_2$  орасида реакция содир бўлиб, кальций карбонат чўка бошлайди. Бу модда ўзининг чўкиш жараёнида эрувчан шакармас ва рангдор моддаларни ўзига ютиб, шарбатни тозалайди. Коагуляциянинг қўлланилишига доир иккинчи мисол сифатида тупрок ҳосил бўлишини қараб чиқамиз. Тупрок жуда мураккаб коллоид система деб қаралади. Тупрок заррачаларининг катта-кичиклиги, уларнинг шакли, табиати тупрокнинг ютиш қобилиятига, бинобарин экин унумига катта таъсир кўрсатади.

Тупрок тоғ жинсларнинг нураши, ювилиши, гидролизланиши каби ходисалар натижасида ҳосил бўлади. Бундай жараёнлар оқибатида  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  каби сувда эримайдиган оксидлар (аниқроғи уларнинг гидроксидлари) ва  $\text{MO}$  ҳамда  $\text{M}_2\text{O}$  (бу ерда  $\text{M}$  — металл) таркибли эрувчан оксидлар ҳосил бўлади. Тупрокдаги сувда эримайдиган таркибий қисмларнинг гидролизланиши ва улар орасида содир бўладиган узоқ муддат давом этадиган ўзаро коагуляция жараёнлари туфайли структураланган коагулянтлар, яъни ўз хоссалари билан коагелларга яқин геллар (ивик моддалар) ҳосил бўлади. Ана шундай коллоид химиявий процессларнинг турлича содир бўлиши сабабли хилма-хил тупроқлар пайдо бўлади.

Коагуляциянинг аҳамиятига доир учинчи мисол сифатида дарё сувлари ўзанларининг қуйилиши жойларида балчиклар ҳосил бўлишини кўрсатиш мумкин. Иккита дарё — Оқ Нил ва Зангори Нил дарёларининг қўшилишидан пайдо бўлган Нил дарёсини қараб чикайлик. Оқ Нил Марказий Африканин оқичкли ерларидан бошланиб, унинг сувида жуда кўп органик гумин моддалар бўлади; улар минераллардан келиб чиққан заррачаларни дарё тубига чўкиб кетишидан саклаб туради. Шу сабабдан Оқ Нил суви анча лойқа бўлади. Зангори Нил Эфиопия тоғларидан бошланади; тоғ жинслар ювилиши туфайли Зангори Нил сувига жуда кўп миқдорда минерал тузлар ўтиб, бу тузлар коагуляцияга сабаб бўлади, натижада гидрофоб минераллар заррачалари чўкиб кетади. Бу эса Зангори Нил сувига тиниклик беради. Лекин Зангори Нил Оқ Нил билан учрашганида ундаги тузларнинг концентрацияси Оқ Нилни тинитиш учун етишмайди. Шунинг учун Нил дарёсининг суви лойқалигича қолади. Ўрта денгизга етганда Нил сувида денгизнинг шўр суви таъсиридан коагуляция содир бўлади. Натижада экин учун жуда зарурий серунум тупрок ҳосил бўлади. Катта дарёларнинг (Нил, Ефрат, Тигр, Волга, Днепр, Амударё, Дунай ва бошқа дарёларнинг) қуйилиши жойларида ана шундай унумдор тупроқларнинг ҳосил бўлганлиги фикримизнинг далилидир.

Ичиладиган сувни тозалаш учун ҳам коллоидларнинг ўзаро коагуляцияланиш ходисасидан фойдаланилади. Сувдаги органик моддалар, одатда манфий зарядли бўлади. Сувга хлор қўшилиб сувдаги бактериялар йўқотилганидан кейин, сувга оз миқдорда темир сульфат ёки алюминий сульфат қўшилади. Ҳосил бўлган гидроксидларнинг мусбат зарядли коллоидлари сувдаги органик моддаларнинг манфий зарядли коллоидларини коагуляциялайди. Натижада ҳосил бўлган коагулятлар чўкади ва сув тинийди.

## **16- §. ЗОЛНИНГ ЭЛЕКТРОЛИТ ТАЪСИРИДАН КОАГУЛЯЦИЯЛАНИШ ЧЕҒАРАСИНИ ҲИСОБЛАБ ТОПИШГА ОИД МАСАЛАЛАР ЕЧИШ**

**1- масала.** Учта колбанинг ҳар бирига 0,01 дан кумуш хлорид золи солинган. Колбалардаги золларни коагуляциялаш учун биринчи колбага 1 н  $\text{NaNO}_3$  дан 0,002 л, иккинчи колбага 0,01 н  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  эритмасидан (0,012 л, учинчи колбага 0,001 н  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  эритмасидан 0,007 л қўшилган. Учала колбада ҳам коагуляция содир бўлган.

Электролитлар таъсирида золларнинг коагуляцияланиш чегаралари топилсин. Золь заррачалари зарядининг ишораси аниқлансин.

Е ч и ш. Золни коагуляциялаш учун етарли бўлган электролитнинг минимал концентрацияси миллимоль/л ёки мг-эквлар билан ифодаланади. Уни ҳисоблаш учун

$$\gamma = \frac{N \cdot v_{э,1} \cdot 1000}{v_{э,1} + \omega}$$

формуладан фойдаланилади. Ишлатилган учала электролит учун  $\gamma$  ларни ҳисоблаймиз:

$$\text{NaNO}_3 \text{ учун } \gamma = \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,01} = \frac{2}{0,012} = 166,7 \text{ мг-экв/л.}$$

$$\text{Ca(NO}_3)_2 \text{ учун } \gamma = \frac{0,01 \cdot 0,0012 \cdot 1000}{0,012 + 0,01} = \frac{0,12}{0,022} = 5,45 \frac{\text{мг-экв}}{\text{л}}$$

$$\text{Al(NO}_3)_3 \text{ учун } \gamma = \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,007 + 0,01} = \frac{0,007}{0,017} = 0,41 \frac{\text{мг-экв}}{\text{л}}$$

Демак, золни коагуляциялаш учун  $\text{Al(NO}_3)_3$  дан энг кам миқдорда талаб қилинади. Ишлатилган учала электролит таркибида бир хил анион  $\text{NO}_3^-$  ва уч хил катион  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  борлигини назарда тутиб, золь мицелласининг заряди манфий ишорали, деган хулосага келамиз.

**2- масала.** Заррачалари мусбат ишорага эга бўлган алюминий гидроксид золини коагуляцияловчи  $\text{KNO}_3$  эритмасининг минимал концентрацияси (золнинг коагуляцияланиш «чегараси») 60,0 ммоль/л га тенг бўлса,  $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$  эритмаси таъсирдан ана шу золнинг коагуляцияланиш чегараси топилсин.

Е ч и ш. Коагуляцияни вужудга келтирадиган ионнинг заряд ишораси золь заррачасининг заряд ишорасига қарама-қарши бўлиши керак. Коагуляцияловчи ионнинг заряди катталашганида унинг коагуляциялаш кучи ортади. Бир, икки ва уч зарядли коагуляцияловчи электролитлар золнинг коагуляцияланиш чегаралари орасида қуйидагича нисбат бор:

$$C_{эл}^+ : C_{эл}^{2+} : C_{эл}^{3+} = 729 : 11 : 1$$

Бинобарин,  $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$  таъсирдан золнинг коагуляцияланиш чегараси  $\text{KNO}_3$  ишлатилган ҳолдагидан 729 марта кичикдир:

$$\gamma = \frac{60}{729} = 0,082 \text{ ммоль/л.}$$

## 17-§. ЛИОФИЛЬ КОЛЛОИДЛАРНИНГ КОАГУЛЯЦИЯСИ

Лиофиль (сувдаги коллоидларда — гидрофиль) коллоидларнинг коагуляцияси ўзининг бир неча хусусиятлари билан лиофоб коллоидлар коагуляциясидан фарқ қилади. Гидрофиль коллоид гидрофоб коллоидга қараганда электролитлар таъсирига кам берилади. 1 л гидрофоб коллоидни чўктириш учун бир неча миллимоль электролит сарф этилса етарли, лекин 1 л гидрофиль коллоидни чўктириш учун бир неча моль электролит керак бўлади. Бу

вакtdа электролитнинг фақат биргина иони эмас, балки иккала иони ҳам коагуляция учун хизмат қилади.

Умуман гидрофил коллоидларнинг барқарорлиги икки омилга боғлиқ: биринчи омил—коллоид заррачанинг электр заряди; иккинчиси — коллоид заррачанинг сольват қават билан қопланганлиги. Демак, бу ҳолда коагуляцияни амалга ошириш учун коллоидни зарядсизлаш ва сольват қобикни емириш зарур бўлади. Буни амалга ошириш учун аввал коллоидга электролит қуйиб, уни нейтрал ҳолатга келтирилади; бу ҳолда чўкма ҳосил бўлмайди (яъни коагуляция аён бўлмайди); сўнгра сольват қобикни емириш учун спирт, ацетон ёки таннин каби моддалар қўшилади, фақат шундан кейингина лиофил коллоид чўкмага тушиши мумкин.

Гидрофил коллоидларнинг коагуляцияси шу тарзда содир бўлиши ҳам мумкин; чўкмага тушган лиофил золь қўшимча эритувчи қўшилганида қайтадан эритма ҳолатига айланади. Лекин оксиллардан келиб чиққан баъзи лиофил коллоидлардан чўкмага тушган оксил қайта эримаслиги мумкин. Бундай коагуляция қайтмас коагуляция деб юритилади.

### САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1. Лиофоб коллоид эритмаларнинг агрегатив ва кинетик барқарорлиги нимадан иборат?
2. Седиментацион барқарор системаларга мисоллар келтиринг
3. Шульце-Гарди коидаси нимадан иборат?
4. Золнинг «коагуляция чегараси» деганда нимани тушунасиш? Электролит таъсиридан коллоид эритманинг коагуляцияланиш чегарасини қайси формула асосида ҳисоблаш мумкин?
5. Коллоид эритмаларнинг коагуляциясини қандай усуллар билан тезлатиш мумкин?
6. Критик дзета-потенциал нимадан иборат?
7. Коллоидларнинг барқарорлиги ва коагуляциясига онд қандай физик назарияларни биласиз?
8. «Кенгайтирувчи» тушунчасини таърифлаб беринг
9. Коагуляция тезлиги ҳақида Смохуловский назариясини айтиб беринг.
10. Суст коагуляция ҳақида Фукс назариясини айтиб беринг.
11. «Сенсибилизация», «антагонизм» ва «аддитивлик» тушунчаларини изохлаб беринг. Уларнинг қайсиси кўп ва қайсиси кам учрайди?
12. ДЛФО назарияси нимадан иборат?
13. Табиатдан ва турмушдан коагуляцияга мисоллар келтиринг
14. Бир золнинг  $\text{NaNO}_3$  таъсирида коагуляцияланиш чегараси  $\gamma = 250,0$ ;  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  таъсирида  $\gamma = 20,0$ ;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  таъсирида  $\gamma = 0,5$  мг-экв/л га тенг. Бу электролитларнинг қайси ионлари коагуляцияловчи ионлар эканлигини аниқланг. Золь заррачасининг зарядини топинг.
15. Агар бир золнинг 0,015 литрига 0,1 н  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эритмасидан 0,003 л қўшилса, коагуляция содир бўлади.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  иштирокида золнинг коагуляцияланиш чегараси топилсин. (Жавоб:  $\gamma = 16,67$  мг-экв).
16. Заррачалари манфий зарядга эга бўлган силикат кислота золини коагуляциялаш учун  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  каби тузлардан фойдаланиш мумкин. Бу электролитлар таъсирида золнинг коагуляцияланиш чегаралари  $\gamma_1$ ;  $\gamma_2$  ва  $\gamma_3$  орасидаги нисбатларнинг сон қийматлари топилсин.
17. 0,025 л  $\text{As}_2\text{S}_3$  золини коагуляциялаш учун 0,0002 М  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  эритмасидан фойдаланилган. Агар  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  иштирокида золнинг коагуляцияланиш чегараси  $\gamma = 0,067$  мг-экв/л бўлса, коагуляция содир бўлиши учун эритмадан қанча ҳажм керак бўлади? (Жавоби: 0,003 л).
18. Учта колба олиб, уларнинг ҳар бирига 0,1 л дан темир (III) — гидроксид золи солинган. Коагуляция содир бўлиши учун биринчи колбага 1 н  $\text{NH}_4\text{Cl}$  эритмасидан

0,01 л, иккинчи колбага 0,01 н  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эритмасидан 0,063 л ва учинчи колбага 0,001 н  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  эритмасидан 0,037 л қўшилади. Ҳар қайси электролитнинг золни коагуляциялаш чегараси ү топилсин, золь заррачасининг заряд ишораси аниқлансин. (Ж а в о б и: 1) 90,9 мг-экв/л, 2) 3,86 мг-экв/л; 3) 0,27 мг-экв/л.

19. Мис (II)-гидроксид золи ҳосил қилиш учун 0,001 н  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  эритмасидан 0,25 л олиб, унга 0,05 н  $\text{NaOH}$  эритмасидан 0,1 л қўшилган. Бу золда коагуляция содир бўлиши учун  $\text{KBr}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  каби электролитлардан фойдаланиш мумкин. Ана шу электролитларнинг қайси бири энг кичик коагуляциялаш чегарасига эга эканлиги аниқлансин.

20. Заррачалари манфий зарядга эга бўлган кумуш йодид золини коагуляцияга учратиш учун  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ва  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  каби электролитлардан фойдаланиш мумкин. Литий нитрат ишлатилганида  $\gamma = 165$  ммоль/л эканлиги топилган. Шунга асосланиб,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ва  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  иштирокида золнинг коагуляцияланиш чегаралари топилсин. (Ж а в о б и: 0,226 ммоль/л, 2,486 ммоль/л).

21. Заррачалари мусбат ишорага эга бўлган кумуш бромид золида коагуляция содир бўлиши учун бу золнинг 0,1 литрига 0,1 н  $\text{K}_2\text{SO}_4$  эритмасидан 0,0015 л қўшишга тўғри келди. Унинг коагуляциялаш чегараси топилсин. (Ж а в о б и:  $1,48 \frac{\text{мг-экв}}{\text{л}}$ )

22. Мишьяк сульфид золининг 0,05 литрини коагуляцияга учратиш учун 2 н  $\text{NaCl}$  эритмасидан 0,005 л, 0,03 н  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эритмасидан 0,005 л, 0,0005 н  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  эритмасидан 0,004 л қўшилди. Шу электролитлардан қайси бири иштирокида золнинг чегараси ( $\gamma$ ) энг кичик қийматга эга?

23. Мишьяк (III) - оксид золида коагуляция содир бўлиши учун  $\text{AlCl}_3$  эритмасидан фойдаланилганида  $\gamma = 0,093$  мг-экв/л эканлиги аниқланган. 0,125 л золни коагуляциялаш учун номаълум концентрациядаги  $\text{AlCl}_3$  эритмасидан 0,0008 л қўшишга тўғри келган. Шу эритманинг концентрацияси топилсин. (Ж а в о б и: 0,015 н).

24. Лиофиль коллондларнинг коагуляцияси ҳақида нималар биласиз?

# **VIII б о б. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ ҲАҚИДАГИ ТАЪЛИМОТ**

## **1-§. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ**

Юқори молекуляр моддалар эритмаларининг лиофоб коллоид системалардан асосий фарқи шундаки, улар худди қуйи молекуляр модда (масалан, қанд) эритмалари каби, термодинамик жиҳатдан барқарор бўлади. Шунга мувофиқ, юқори молекуляр моддаларнинг эритмаларида ҳақиқий мувозанат қарор топа олади. Бирок бу мувозанат аста-секин (хафталар ва юқори концентрацияли эритмаларда ойлар давомида) қарор топади. Бу жиҳатдан юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари қуйи молекуляр моддаларнинг эритмаларидан фарқ қилади.

Юқори молекуляр моддалар эритмалари учун фазалар қондасини татиқ этиш мумкин. Галеоти, Зеренсен, Мак — Бен ва бошқа олимлар оксил моддалар эритмалари учун фазалар қондаси ўз кучини сақлаб қолишини тажрибада исбот қилдилар. Акад. В. А. Қаргин ва унинг шогирдлари фазалар қондаси юқори молекуляр модда эритмалари учун қўлланилишини ва бу эритмаларнинг чин эритмалар деб қаралиши мумкинлигини жуда кўп мисолларда кўрсатдилар. Масалан, В. А. Қаргин, З. А. Роговин ва С. П. Папков ацетилцеллюлозанинг дихлорэтандаги ва хлороформдаги эритмаларини текшириб, бу системаларнинг ҳолат диаграммаси чин эритмаларнинг (масалан, фенолнинг сувдаги эритмаси) диаграммаларига батамом ўхшаш эканлигини аниқладилар.

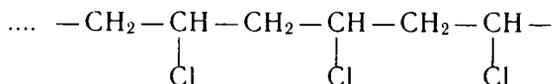
Замонавий текширишлар кўрсатишича, полимерларнинг эритмалари, умуман барча лиозоллар каби, ҳақиқий микрогетероген системалар билан ҳақиқий эритмалар ўртасидаги оралик ҳолатни эгаллайди.

## **2-§. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР**

Молекулалари таркибида ўзаро ковалент боғланишлар орқали бириккан юз, минг ва ўн мингларча атомлар бўладиган бирикмалар юқори молекуляр бирикмалар деб аталади. Ҳақиқатан ҳам полимерларнинг молекуляр массалари ўн минг углерод бирлигидан тортиб, то бир неча миллионларгача бўлади. Масалан, табиий полимер целлюлозанинг молекуляр массаси бир миллион углерод бирлигидан ортиқдир. Табиатда целлюлоза, оксил, гликоген (гўшт таркибидаги полимер модда), крахмал, каучук ва бошқа полимерлар кўп тарқалган. Ҳозирги вақтда полимерларнинг жуда кўп тури сунъий

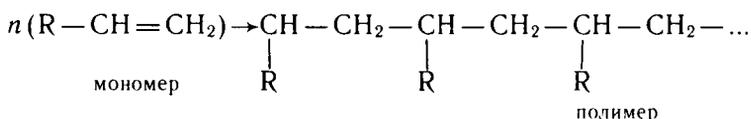
йўл билан олинмоқда; саноатда полимерлар ишлаб чиқариш тез суръатлар билан тараққий қилмоқда. Капрон, нейлон, лавсан, вискоза ва ацетат ипаклар, нитрон ва бошқа сунъий жунлар синтетик йўл билан олинади. Полимерлардан ҳар турли буюмлар ясашнинг осонлиги полимер ишлаб чиқаришни саноатнинг муҳим тармоғига айлантирди. Полимерлар қора, айникса, рангдор металлари кўп миқдорда тежашга ёрдам беради.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг молекулалари таркибида маълум сондаги атомлар группаси — звенолар бўлади, масалан, поливинил хлорид молекуласининг

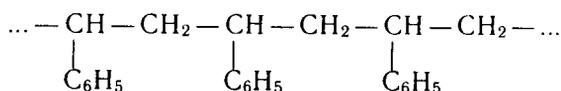


таркибида  $-\text{CH}_2 - \text{CH} - \dots$  группа ҳатто 3000 га етиши мумкин.

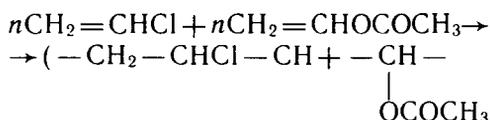
Юқори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) қуйи молекуляр моддаларнинг — мономерларнинг полимерланишидан ҳосил бўлади. Полимерланиш вақтида мономер молекулалари бир-бири билан валентлик кучлари орқали бирикиб, янги бирикма ҳосил қилади. Полимерланиш содир бўлиши учун мономер молекуласи таркибида бириктириб олиш реакциясига кириша оладиган группалар (масалан,  $>C=C<$  қўшбоғ) бўлиши керак. Полимерланиш вақтида мономер молекуласининг ана шундай группаларида каррали боғланишлар узилиб янги боғланишлар вужудга келади. Бундай янги боғланишларнинг ҳосил бўлиш механизмини қуйидаги схема билан тасвирлаш мумкин:



Агар  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  таркибли мономернинг  $n$  та молекуласи полимерланса, таркибида  $n$  та звеноси бор полимер макромолекуласи ҳосил бўлиши схемадан очик кўриниб турибди. Масалан, тўйинмаган углеводород — стирол  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}=\text{CH}_2$  полимерланганда полистирол ҳосил бўлади:

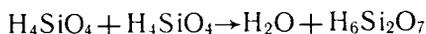


Турли хил мономерларнинг бирга полимерланиш маҳсулотлари сополимерлар деб аталади: масалан, винилхлорид билан винилацетат қуйидагича сополимер беради:



Агар мономерлардан полимерларнинг ҳосил бўлиш процесси сув; спирт ва бошқа куйи молекуляр моддалар ажралиб чиқиши билан содир бўлса, бу жараён поликонденсатланиш дейилади. Масалан, аминокислоталар поликонденсатланганда полипептидлар ҳосил бўлади ва сув ажралиб чиқади.

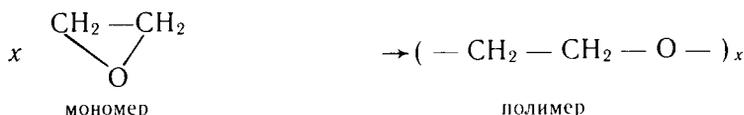
Поликонденсатланиш реакциясига мисол тариқасида полисиликат кислоталар ҳосил бўлишини келтириш мумкин:



(бу ерда яна мураккабланиш давом этиб, охирида силикат кислота гели ҳосил бўлади).

Баъзи ЮМБлар ҳам полимерланиш, ҳам конденсатланиш усуллари билан ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, полиэтилен оксид иккала йўл билан ҳам олинади.

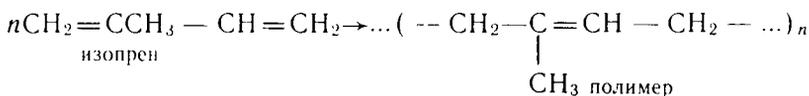
1) Этилен оксидни полимерлаш:



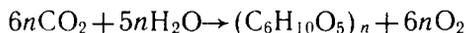
2) Этилен гликолни поликонденсатлаш:



ЮМБлар очик занжирли ва ёпик (ҳалқа) занжирли бўлиши мумкин. Очик занжирли юкори молекуляр бирикмаларга каучук мисол бўла олади; каучукнинг эмпирик формуласи  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ . Каучукнинг асосий структура звеноси иккита қўшбоғли углеводород — изопрендан иборат. Изопреннинг полимерланиш схемаси куйидагича:



Ҳалқали занжирлардан иборат юкори полимер моддаларга целлюлоза мисол бўла олади. Целлюлозанинг эмпирик формуласини  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  шаклида ёзиш мумкин. Целлюлоза юкори молекуляр полисахарид бўлиб, ўсимликларнинг ҳужайра деворларининг асосий таркибий қисмини ташкил қилади. Табиатда целлюлоза ўсимликларда бўладиган мураккаб биохимиявий жараёнлар натижасида ҳосил бўлади. Бу жараёнларни куйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:



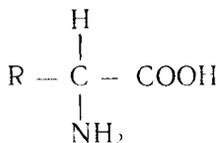
Целлюлоза табиатда тоза ҳолда бўлмайди. Масалан, пахта толалари таркибида 92—99 % целлюлоза бўлади. Тоза целлюлоза олиш учун пахта толаларига тегишли шароитда органик эритувчи ва ишқор эритмаси билан ишлов бериш керак.

Целлюлозага минерал кислоталар қўшиб узок вақт қайнатилса, охирида глюкоза  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ҳосил бўлади. Целлюлоза парчаланганда оралик маҳсулот сифатида глюкоза молекуласининг иккита қолдигидан иборат бирикма — целлобиоза ҳам ҳосил бўлади.

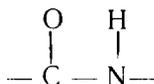
Целлюлоза сувда эримайди, молекуляр массаси 250 000 дан 1 000 000 гача, ундан ҳам катта бўлади. Целлюлозага ишлов беришнинг энг муҳим усуллари уни эфирларга айлантиришга асосланган. Бунда ҳосил бўладиган целлюлоза нитратларни, ацетатларни ацетонда, хлороформда ва бошқа эритувчиларда эрийди. Целлюлоза эфирларидан фотоплёнка ва толалар (ацетагли ипак) олишда фойдаланилади.

Целлюлозага онд илмий-текшириш ишлари республикамизда Фанлар академиясининг пахта целлюлозаси институтида кенг кўламда олиб борилмоқда. Бу ерда целлюлозанинг физик-химиявий ва механик хоссаларини текшириш соҳасида яхши натижалар олинди. Ғўза ривожининг жуда эрта даврларида унда целлюлоза ҳосил бўлиши кўрсатилди, целлюлозанинг механик хоссаларига онд янги маълумотлар ҳам кўлга киритилди.

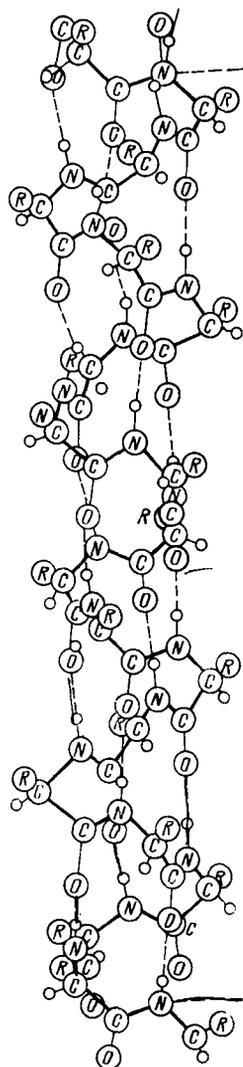
Ҳаёт учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга бўлган оксиллар (протеинлар) ҳам юкори молекуляр бирикмалардир. Оксиллар аминокислоталардан тузилган бўлиб, сувда гидролизланганда охириги маҳсулот сифатида  $\alpha$ -аминокислоталар (умумий формуласи  $RCHNH_2COOH$  бунда R — радикал) ҳосил бўлади:



Оксилнинг мураккаб молекулалари парчаланганда  $\alpha$ -аминокислоталар ҳосил бўлишига асосланиб, оксил молекуласи кўндан-кўп  $\alpha$ -аминокислоталарнинг конденсатланиш маҳсулотидир, деган фикрга келинди. Икки аминокислота молекулалари конденсатланганида бир молекула сув чиқиб кетади-да, бир аминокислотанинг карбоксил группаси иккинчи кислотанинг аминогруппаси билан пептид боғланиши:



оркали бирикади.



46-расм Оксил молекуласи  $\alpha$ -спиралнинг йўли қалин чизик билан, водород боғланишлар пунктир чизиклар билан тасвирланган

Бир-бири билан боғланишлар орқали бириккан бир неча аминокислота полипептидлар деб аталади. Демак, оксиллар юқори молекуляр полипептидлардир. Оксилларда аминокислоталарнинг қолдиқлари ўзаро водород боғлар орқали бириккан бўлади. Оксил таркибида азот, углерод, кислород ва бошқа (олтингурт, фосфор, баъзиларида темир, мис ва ҳоказо) элементлар бўлади. Оксил таркибининг 16 % часини азот ташқил қилади. Аминокислоталарнинг метил ионлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмалари медицина ва кишлок хўжалик учун зарурий препаратлар эканлиги аниқланди (Муфтахов, Раҳимов, Ҳамидов, Алиев ва бошқалар).

Оксиллар таркибига кирувчи  $\alpha$ -аминокислоталарнинг сони 20 та. Инсон ҳаёти учун 9 та  $\alpha$ -аминокислота (гистидин, лизин, триптофан, фенилаланин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, валин) албатта зарур. Булар организмда синтез қилинмайди (ёки жуда сустлик билан синтез қилиниб, организмнинг физиологик эҳтиёжини таъминлай олмайди). Инсон организми ўзи учун керакли аминокислоталарни овқат орқали қабул қилади.

Фақат оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг макромолекулаларигина спираль конфигурацияга эга: улар шу жиҳатдан барча бошқа типдаги юқори молекуляр бирикмалардан фарқ қилади. 46-расмда оксил молекуласи — спиралининг фрагменти келтирилган. (Полинг ва Корей назариясига мувофиқ). Расмда валент боғланишлар қалин чизиклар билан, водород боғланишлар пунктир чизиклар билан тасвирланган.

Полимерлар чизиксимон-тармоқланган ва фазовий структурага эга бўлади. Чизиксимон полимерлар эластик ва яхши эрийдиган, фазовий структурага эга бўлганлари анча қаттиқ ва фақат бўкадиган бўлади. Тармоқланган полимерлар оралик ҳолатни эгаллайди.

Маълум бир полимернинг ҳамма молекулалари бир хил катталиқда бўлмайди, чунки молекулани ҳосил қиладиган звеноларнинг таркиби бир хил бўлса-да, уларнинг сони ҳамма молекулаларда ҳам бир хил бўлавермайди. Бу жиҳатдан қараганда полимерлар бир жинсли эмас: бу ходиса полидисперслик деб аталади. Табиий ва сунъий полимерлар полидисперс бўлганлиги учун баъзан уларни фракцияларга ажратишга тўғри келади. Фракцияларга ажратишда полимерларнинг эрувчанлик, диффузия ва седиментацион хоссаларидаги фарқдан фойдаланилади.

### 3-§. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МЕХАНИК ХОССАЛАРИ ВА АГРЕГАТ ҲОЛАТИ

Юқори молекуляр бирикмаларнинг энг муҳим механик хоссалари молекулалараро боғларнинг характерига ва уларнинг пухталигига боғлиқ бўлади.

Полимер материалларнинг механик хоссалари температура ўзгариши билан кучли ўзгаради. Температуранинг паст-юқориликка қараб, полимерлар шишасимон (эластик қаттиқ), юқори эластик (каучуксимон) ва қуюқ оқувчан (қиёмсимон) ҳолатларда бўлади. Полимерлар паст температураларда шишасимон ҳолатда бў

Баъзи полимерларнинг шишаланиш температуралари

Полимерларнинг номи	$T_{ш}$ , °C	Полимерларнинг номи	$T_{ш}$ , °C
Полиэтилен	-80	Бутадиен-нитрил каучук	-23
Полиизобутилен	-47	Поливинилацетат	+28
Табий каучук	-73	Полимид (нейлон)	+47
Бутадиен-стирол каучук	-61	Поливинилхлорид	+75
Полибутадиен	-60	Полистирол	+80

ташки куч остида уларда тез ва тўла қайтувчан, яъни ташки куч олиниши биланок тўла йўқоладиган эластик деформация рўй беради.

Температура кўтарилганида полимер юкори эластик ҳолатга ўтади. Шишасимон ҳолатдан юкори эластик ҳолатга ўтиш температураси полимернинг шишаланиш (ёки юмшалиш) температураси ( $T_{ш}$ ) дейилади. 19- жадвалда баъзи полимерларнинг шишаланиш температуралари келтирилган.

Юкори эластик ҳолатдаги полимер ташки куч таъсир қилганда унда эластик ва юкори эластик деформация рўй беради. Ташки куч таъсири йўқолиши билан, аввало, эластик деформация, сўнгра эса аста-секин юкори-эластик деформация йўқолади. Юкори-эластик ҳолатда бўлиш маълум бир температурагача давом этади, сўнгра полимер куюк қиёмсимон ҳолатга ўтади. Қиёмсимон ҳолатдаги полимерга ташки куч таъсир этганда қайтмас, яъни пластик деформация рўй беради.

Полимернинг юкори эластик ҳолатдан қиёмсимон ҳолатга ўтиш температураси полимернинг оқувчанлик температураси ( $T_{ок}$ ) деб аталади.

Қаттиқ полимерлар асосан аморф ва қисман кристалл ҳолатларда бўлади. Полимер моддаларнинг кристаллида оддий кристаллардаги каби кристалл панжара бўлмайди. Шунга қарамасдан полимер модданинг кристалл ҳолати унинг аморф ҳолатидан ўз хоссалари, айниқса, механик хоссалари билан фарк қилади.

Температура оширилганида полимер занжирлари звеноларининг тебранма ҳаракати кучайиб, полимернинг кристаллик даражаси пасаяди. Маълум температура  $T_c$  га етгандан кейин полимерда кристаллик тамомила йўқолади. Бу температура полимернинг суюқланиш температураси ( $T_c$ ) дейилади. Полимернинг суюқланиш температураси деган тушунча шартли бўлиб, шу температурага етганда полимер заррачаларнинг батартиб жойланиши йўқолади, лекин ҳали оқувчанлик рўй бермайди.

Куйидаги жадвалда баъзи полимерларнинг суюқланиш температуралари ( $T_c$ ) суюқланиш иссиқликлари ( $\Delta H$ ) ва суюқланиш вақтида энтропиянинг ўзгариши  $\Delta S$  келтирилган. Полимернинг суюқланиш температураси ҳар доим унинг шишаланиш температурасидан юкори бўлади.

Баъзи полимерларнинг сууюқланиш температуралари, сууюқланиш энтропиянинг иссиқликлари ва сууюқланиш вақтида энтропиянинг ўзгариши

Полимернинг номи	Tс°С	Δ Н (кЖ)	Δ S $\frac{\text{Ж}}{\text{моль градус}}$
Табий каучук	28	4,39	14,6
Полиэтиленоксид	66	8,25	24,5
Полихлорпрен (1,4-транс)	80	8,40	23,5
Целлюлозанинг трибутирати	207	12,06	25,6
Полихлордифтор- этилен	210	5,0	10,1

## ПОЛИМЕРЛАРНИ ПЛАСТИФИКАЦИЯ ҚИЛИШ

Полимерларнинг мўртлигини камайтириш, уларнинг эластиклигини ошириш ва совуқка чидамлилигини кучайтириш мақсадида полимерлар сунъий равишда пластификация қилинади. Пластификация натижасида полимернинг шишаланиш ва оқувчанлик температуралари пасаяди.

Пластификация қуйидагича:

- 1) полимер таркибига юқори температурада қайнайдиган, полимерни бўктира оладиган қуйи молекуляр суюқлик қўшиш,
- 2) сополимерлаш йўли билан полимернинг химиявий таркибини ўзгартириш орқали амалга оширилади.

Полимерлар баъзи суюқликларни юта олади. Полимерга ютилган суюқлик полимерни бўктириб, полимер занжирларининг ўзаро боғланиш кучларини камайтиради. Шу сабабли полимернинг шишаланиш температураси пасаяди, ковушоклиги камаяди. Полимерга қўшилганида унга ана шундай хоссалар бахш этадиган суюқ органик моддалар *пластификаторлар* дейилади. Масалан, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза ва поливинил-хлорид каби полимерлар учун пластификатор сифатида дибутилфталат ёки трикрезолфосфатлар ишлатилади. Агар нитроцеллюлозага 40 % трикрезолфосфат киритилса, полимернинг шишаланиш температураси 40° дан —30° гача пасаяди; ацетилцеллюлозаники эса 60° дан —30° гача камаяди.

Пластификациянинг иккинчи усулда амалга оширилишини кўрсатиш учун қуйидаги мисолни келтирамиз. Стиролдан тайёрланган полимер полистиролнинг шишаланиш температураси +81°С. Агар сополимерлаш методи билан таркибда 66,66 % стирол ва 33,34 % бутадиеи бўлган полимер ҳосил қилинса, унинг шишаланиш температураси —30° га тенг бўлади.

Полимерлар таркибидаги молекуляр занжирларнинг ташки шароит ўзгартирилганда ўз конфигурациясини ўзгартириш хусусияти, яъни уларнинг эгилувчан ёки каттик бўлиши макромолекуланинг асосий характеристикасини ташкил қилади. Ана шу жиҳатдан қараганда барча макромолекулалар қуйидаги бешта асосий типга бўлинади.

① Чизиксимон эгилувчан макромолекулалар. Бу типдаги полимерларни ташкил қилган макромолекулаларнинг звенолари эркин равишда айлана олади ва занжирлар бир-бирига кучли ўзаро таъсир кўрсатмайди. Бундай макромолекулали полимерларга табиий каучук, каучуксимон синтетик моддалар (полиизобутилен, бутадиеен каучук) мисол бўла олади. Улар ниҳоятда эластик бўлади. Агар бу полимерни ташкил қилувчи занжирлар сони катталашиб кетса, уларнинг макромолекулалари ниҳоятда эгилувчан бўлганлиги учун макромолекулалари ўралашиб «молекуляр ўрамлар» ҳосил қилади. Ташки куч таъсир этганда молекуляр ўрамлар ёзилиши ёки яна зичланиши мумкин. Ташки куч таъсири тўхтатилганда чўзилган ёки зичлашган ўрамлар яна ўзининг эски ҳолатига қайтади, яъни кайтар деформация рўй беради.

Каучукда учрайдиган эластик деформация кристалл жисмларда ва металлларда бўладиган эластик деформациядан кескин фарқ қилади. Деформацияни юзага чиқариш учун материалга қўйилиши керак бўлган кучланишларнинг катталигида ҳам фарқ бор. Материалга қўйилган кучланиш билан материалнинг нисбий узайиши орасидаги нисбат эластиклик модули (ёки Юнг модули)  $E$  билан характерланади. Масалан, пўлат учун Юнг модули  $20\,000\text{ кг/мм}^2$  ни, шиша учун  $6000\text{ кг/мм}^2$  ни ташкил этгани ҳолда каучук учун Юнг модули  $0,1\text{ кг/мм}^2$  гагина тенгдир.

② Узунчоқ каттик макромолекулалар. Узунчоқ каттик макромолекулалардан тузилган полимерлар қаторига целлюлоза ва унинг эфирлари қиради. Бу гурппадаги полимерларнинг барчаси кутбли полимерлардир. Кутбли полимерлар макромолекулалари занжирларининг звенолари фақат чекланган даражадагина айлана олади ва занжирлар бир-бирига кучли таъсир кўрсатади. Шунинг учун кутбли полимерларга ташки кучланиш қўйилганида нисбий узайиш каучукдаги каби катта бўлмайди. Улар учун Юнг модули  $100\text{—}200\text{ кг/мм}^2$  ни ташкил қилади.

③ Спиралсимон макромолекулалар. Оксиллар ва нуклеин кислоталарнинг макромолекулалари спиралсимон молекулалар жумласига қиради. Оксил молекулаларининг спираль конфигурацияси молекулани анчагина каттик қилиб қўяди. Масалан, альбуминнинг эластиклик модули  $15\text{—}40\text{ кг/мм}^2$  га тенг.

④ Тармоқланган макромолекулалар. Тармоқланган макромолекулалардан тузилган полимерлар қаторига крахмал, гликоген ва баъзи бошқа полисахаридлар қиради. Крахмал таркибининг  $10\text{—}20\%$  ини сувда эрувчан ва молекуляр массаси  $10\,000\text{—}60\,000$  у. б. га тенг бўлган узунчоқ каттик молекулалардан

иборат амилаза ташкил қилади; крахмалнинг қолган асосий қисмини молекуляр массаси 1 000 000 у. б. га яқин амилопектин ташкил қилади; амилопектин кучли тармоқланган молекулалардан тузилган. Амилопектин сувда эримайди, фақат бўка олади. Крахмал совук сувда эримайди. Қайноқ сувда крахмал донлари бўкиб, крахмал елимини ҳосил қилади. Крахмални гидролиз қилиш натижасида эрувчан крахмал, декстрин (сирач), патока ва глюкоза олинади.

⑤ Фазовий (уч ўлчамли) макромолекулалар. Фазовий полимерлар техникада катта аҳамиятга эга. Фазовий полимерларнинг чизиксимон молекулалардан ҳосил бўлиш ҳоллари жуда кўп учрайди (масалан, гелларда, каучукнинг вулканизация маҳсулотларида). Каучук ва коллагенлар фақат уч ўлчамли полимерлар ҳолида ишлатилади. Жун табиий фазовий полимер бўлиб, унда пептид занжирлар дисульфид боғланишлар орқали бирлашган. Чизиксимон полимерларга актив тўлдиригичлар (масалан, каучукка курум) қўшилганида фазовий макромолекулалар ҳосил бўлади.

Фазовий полимерлар фақат маълум чегарага қадар бўка олади. Уларда оқувчанлик ҳодисаси мутлақо кузатилмайди. Агар фазовий макромолекуланинг чизиксимон молекулалари орасидаги боғланишлар сони ортиб кетса, макромолекула занжирларининг эркин ҳаракат қиладиган қисми қисқаради, полимернинг эгилувчанлиги пасаяди, каттиклиги ортади (масалан, эбонитда) ва, ниҳоят, полимернинг каучук каби эластиклиги тамомила йўқолиб, у одатдаги каттик жисмга ўхшаб қолади.

Фенолформальдегид, мочевиноформальдегид ва бошқа смолалар ҳам фазовий полимерлар жумласига киради.

## 5- §. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЭРИШ ЖАРАЁНИ

Полимернинг эриши унинг бўкишидан бошланади. Бўкиш ҳодисаси қуйи молекуляр моддаларда учрамайди.

Юқори молекуляр моддалар ҳақидаги назария полимерларнинг бўкиш ва эриш ҳодисасини суюқликларнинг ўзаро аралашуш процесси деб қарайди (чунки кўп полимерлар кристалл ҳолатда бўлмаганлиги учун уларни ўта совитилган суюқлик деб қараш мумкин).

Полимер эритувчига туширилганида фақат эритувчининг молекулалари полимер молекулалари орасига киради. Полимернинг макромолекулалари ниҳоятда салмоқли бўлганлиги учун суст ҳаракатланади. Шунинг учун полимерларнинг эриш процесси суст боради.

Эритувчига тушган полимер бўка бошлайди. Бу вақтда эритувчи молекулалари макромолекулалар орасидаги бўш фазоларни тўлатиб, полимерга ютилади. Полимерга ютилган эритувчининг молекулалари полимер занжирлари звеноларини бир-бирдан узоклаштириб улар орасидаги ўзаро таъсир кучларини камайтиради. Натижада полимер ғоваклашади. Полимер ичида ҳосил бўлган ғовак — бўш жойларни эритувчининг янги-янги молекулалари банд эта бошлайди. Шундай қилиб, бўкаётган полимернинг ҳажми катталашади. Бўккан

полимер макромолекулалари бир-биридан анча узоклашади; бўқиш ана шу тарика давом этаверса, полимер макромолекулалари полимер жисмдан узилиб, эритмага ўта бошлайди, яъни полимер эрий бошлайди. Лекин полимернинг бўқиши ҳамма вақт ҳам эриш билан тугайвермайди, бўккан полимер эримай қолиши ҳам мумкин. Суюқликлар каби полимерлар ҳам чексиз бўкадиган ва чекли бўкадиган бўлади. Чексиз бўкадиган полимерларгина аввал суюқликни ютиб бўкканидан кейин эрий бошлайди ва гомоген система ҳосил қилади. Масалан, табиий ва синтетик каучук бензолда, нитроцеллюлоза эса ацетонда ана шу тарика эрийди.

Полимернинг бўқиш ва эриш процесслари ўз-ўзича борадиган процесслардир.

## 6-§. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЭРИШ ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Юқори молекуляр моддалар эритмаларининг термодинамик жиҳатдан барқарор, бошқача айтганда термодинамик мувозанат ҳолатда бўлган системалар эканлиги юқорида айтиб ўтилди. Эркин энергия запасининг камайиши билан ҳосил бўладиган системаларгина термодинамик жиҳатдан барқарор бўлади.

Юқори молекуляр моддалар эриган вақтда эркин энергиянинг камайиши, яъни  $\Delta G < 0$  бўлишини куйидагича кўрсатиш мумкин:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{VIII}, 1)$$

бунда  $\Delta G$  — эркин энергиянинг ўзгармас босим ва ўзгармас температурадаги ўзгариши,  $\Delta H$  — энтальпиянинг ўзгариши, уни энергетик фактор деб атаймиз,  $\Delta S$  — энтропиянинг ўзгариши,  $T$  — абсолют температура;  $T \Delta S$  — энтропия фактори.

Маълумки, энтальпиянинг ўзгариши сон жиҳатидан реакциянинг тесқари ишора билан олинган иссиқлик эффектига тенг. Агар модда эриганда иссиқлик чиқса, энтальпия камаяди, демак, экзотермик жараёнда  $\Delta H < 0$  бўлади. Агар модда эриганда иссиқ ютилса, энтальпия кўпаяди, демак, эндотермик процессда  $\Delta H > 0$  бўлади. Юқори молекуляр моддалар эриганда баъзан иссиқлик чиқади, баъзан иссиқлик ютилади. Юқори молекуляр моддалар эритилганда содир бўладиган иссиқлик эффекти икки жараёнга боғлиқ; бу жараёнлардан бири қаттиқ полимер молекулалари ўртасидаги боғланишларнинг узилиши (бунда энергия сарф бўлади) ва иккинчиси сольватларнинг ҳосил бўлиши (бунда энергия ажралиб чиқади). Агар сольват ҳосил бўлганда ажралиб чиққан иссиқлик миқдори қаттиқ полимер макромолекулалари ўртасидаги боғланишнинг узилишига кетадиган иссиқликдан катта бўлса, полимер эриганда иссиқлик чиқади, яъни  $\Delta H < 0$  бўлади, акс ҳолда иссиқлик ютилади, яъни  $\Delta H > 0$  бўлади. Сольватлар ҳосил бўлишида чиққан иссиқлик билан молекулалараро боғланишнинг узилишида ютилган иссиқлик бир-бирига тенг бўлса, эриш вақтида иссиқлик эффекти кузатилмайди. Агар полимер эриганида иссиқлик чиқса, бу процессда эркин энергия камаяди, чунки  $\Delta H$  нинг камайиши  $\Delta G$  нинг ҳам камайишини кўрсатади, бу ҳолда  $\Delta G < 0$  бўлади ва процесс ўз-ўзича бора олади.

Лекин полимерлар эриганда иссиқлик ютиладиган ҳолларнинг мавжудлиги биринчи қарашда тушунмовчиликка олиб келади: агар  $\Delta H > 0$  бўлса,  $\Delta G > 0$  бўлади деб нотўғри ўйлаш мумкин. Эндотермик ва иссиқлик эффектисиз эриш ҳолларининг мавжудлиги тадқиқотчиларни

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

тенгламанинг иккинчи ҳадига ҳам эътибор беришга, яъни энтропиянинг ўзгаришини ўрганишга мажбур қилди.

Тенгламадан кўришиб турибдики, энтропия ортганида, яъни  $\Delta S > 0$  бўлганда ҳам эркин энергия камайиши мумкин. Ваҳоланки, бу вақтда  $\Delta H$  тамомила ўзгармай қолиши ва, ҳатто, камайиши ҳам мумкин.

Эластик иплар шаклидаги макромолекулалардан тузилган полимер эриганда энтропиянинг ўзгаришини кўриб чиқайлик. Полимер макромолекуласини ҳосил қилган айрим звеноларда макромолекула-нинг илгарилама ҳаракатидан ташқари, тебранма ҳаракат ҳам бўлади. Полимер эриганда унинг айрим макромолекулалари янги конфигурацияларга кириш имкониятига эга бўлади. Статистик термодинамиканинг асосий қондасига мувофиқ, энтропиянинг ўсиши янги конфигурацияларга кириш эҳтимоллигига пропорционалдир:

$$\Delta S = k \ln w \quad (\text{VIII}, 2)$$

бу ерда  $\Delta S$  — энтропиянинг ўсиши,  $k$  — Больцман константаси,  $w$  — янги конфигурацияларнинг кўпайиши эҳтимоллиги.

Шунинг учун полимерлар эриганда содир бўладиган энтропия факторини назарга олиб, термодинамик барқарор системаларнинг иссиқлик чиқмайдиган ва, ҳатто, иссиқлик ютиладиган ҳолларда ҳам ҳосил бўлиш сабабини тушунтириш мумкин. Дарҳақиқат,  $\Delta S$  ошганда,  $T \Delta S$  нинг сон қиймати  $\Delta H$  нинг сон қийматидан ортик бўлса,  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  тенгламага мувофиқ  $\Delta G$  камаяди.

Шундай қилиб, кутбсиз полимерларнинг кутбсиз эритувчиларда эриш сабабини статистик термодинамикадан фойдаланиб, мукамал тушунтириб бериш мумкин бўлди. Шунга кўра, В. А. Қаргин ва унинг шогирдлари полимерларнинг иссиқлик эффектисиз эрий олишига асосланиб юқори молекуляр моддаларнинг эритмаларини чин эритмалар деб қарайдиган бўлдилар.

## 7- §. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ДЕФОРМАЦИЯЛАНИШИ

Узун занжирсимон полимер макромолекуласи ўзининг конформациясини механик юк, температура, эритувчи ва ҳоказо таъсирлар натижасида ўзгартириши мумкин. Лекин полимер шаклининг бундай ўзгаришлари сустлик билан амалга ошади. Бунинг сабаби шундаки, полимер макромолекуласининг ўлчами жуда катта ва улар бири-бирига таъсир кўрсатиб туради. Шунга кўра полимерга ташқи таъсир кўрсатилганида унинг структурасининг ўзгариш жараёни аста-секин маълум (баъзан анча узок) вақт ичида содир бўлади, натижада полимер муносиб мувозанат ҳолатга келади. Аввал кўрсатилган ташқи таъсир натижасида полимер ҳолатининг кечикиб ўзгариши *релаксация* деб аталади. Бу ҳодиса, масалан, полимернинг механик

хоссалари ўзгаришида намоён бўлади. Полимерга ташки механик таъсир кўрсатилганида полимер материали ҳолатининг ўзгариши бу таъсир қанча вақт давом этишига боғлиқ. Бир бўлак полимер материал олиб, унинг тепа томонини тахтага маҳкамлаб, паст томонига юк осилса, аввал полимер парчаси озгина узаяди, юк узок вақт шу ҳолда қолдирилганида узайиш кўпаяди. Полимер ёйилувчанлик намоён қилади.

Буни 47-расмда келтирилган диаграмма шаклида кўрсатиш мумкин.

Эластик деформация ( $\gamma_e$ ), юкори эластик деформация ( $\gamma_{юэ}$ ) ва қолдик деформация ( $\gamma_k$ ) лар полимернинг умумий деформацияси ( $\gamma_y$ ) ни ташкил этади:

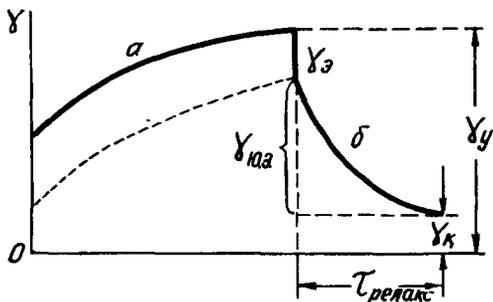
$$(\gamma_y) = (\gamma_e) + (\gamma_{юэ}) + (\gamma_k)$$

Эластик деформация полимер занжирида бўлган ва ўзининг дастлабки ҳолатига қайтаётган атомлараро валент бурчакларнинг ўзгариши туфайли вужудга келади. Шунинг учун ҳам полимернинг айни вақтдаги ҳаракати пружина ҳаракатини эслатади.

Макромолекула занжирлари бир-бирига нисбатан силжимаган ҳолда тўғриланганида юкори эластик деформация келиб чиқади.

Қолдик деформация макромолекулаларнинг бир-бирига нисбатан силжиши («сийқаланиши») натижасида вужудга келади, бунда полимер худди суюқлик каби оқа бошлайди, шу сабабдан қолдик деформация баъзан «оқувчи деформация» деб ҳам аталади. Демак, эластик ва юкори эластик деформациялар қайтар деформациялар бўлиб, биринчиси бир лаҳзада, иккинчиси маълум вақт мобайнида содир бўлади. Лекин қолдик деформация қайтмас процесслар жумласига киради.

Полимер деформацияланганида унинг ҳажмида ички кучланишлар (тортилиш ёки сиқилишлар) вужудга келади. Полимер парчаси тез чўзилса, унинг макромолекуласи занжирлари қайта жойланишга улгуролмагани сабабли полимерда катта ички кучланишлар ҳосил бўлади. Чўзилиб турган полимерда чўзувчи куч таъсирида макромолекулалар қайта жойлана бошлайди, маълум вақт ўтгандан кейин полимердаги ички кучланишлар қамая боради. Агар полимер аста-секин чўзилса, макромолекула занжирлари қайта жойланишга улгуради, жуда ҳам тез чўзилса, полимерда юкори эластик ва қолдик деформациялар ривожланишга улгурмайди,



47-р а с м . Полимер парчасининг ўзгармас юк таъсирида чўзилиши

а) ва юк олингандан кейинги (б) релаксацияси  $v_e$  — эластик деформация,  $v_{юэ}$  — юкори эластик деформация,  $v_k$  — қолдик деформация,  $v_y$  — умумий деформация,  $\tau$  — юк,  $\tau$  — релакс., — релаксацияга мувофиқ келадиган юкнинг киймати

полимерда мўртлик пайдо бўлиб, полимер материал ҳатто емирилиб кетади. Полимерлардан буюмлар тайёрлашда уларнинг деформацияланиш хусусиятлари ҳисобга олинади.

### 8-§. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАР ЭРИТМАЛАРИДА СОЛЬВАТЛАНИШ ҲОДИСАСИ

В. А. Қаргин, А. А. Тагер, С. М. Липатов ва бошқа олимларнинг тажрибада топган натижаларига кўра, кутбли группалари бўлган полимер кутбли эритувчида эриганида системанинг эриш иссиқлик эффекти ҳар доим мусбат ишорага эга бўлади ( $\Delta H < 0$ ), яъни бунда сольватланиш иссиқлиги чиқади.

Сольватланишда эриган модда молекулалари эритувчи молекулалари билан ўзаро таъсирлашиб, бу жараён оқибатида эриган модда молекулаларини қуршаб олган эритувчи молекулалари соф эритувчи молекулаларига караганда ўзининг активлигини анча пасайтиради. Эритувчи сув бўлганида ўзаро таъсир гидратланиш деб аталади. Эритувчи молекулалари активлигининг камайиши, асосан, эриган модда молекуласи сиртидаги биринчи сольват қаватда рўй беради.

Сольват қаватдаги эритувчининг буғ босими аслида камроқ, эритиш хусусияти заифроқ, диэлектрик константаси киймати пастроқ, лекин зичлиги ортироқ, музлаши кийинроқ бўлади. Бу кийматларни ўлчаш йўли билан сольватланиш катталигини аниқлаш мумкин.

Сольватланишни ўлчашнинг энг яхши усули — маълум микдор полимернинг маълум микдор эритувчида эриш иссиқлик эффектини ўлчашдан иборат (бунда эритувчини айни полимерга таъсир кўрсатмайдиган бирор индифферент суюқликнинг маълум микдори билан аралаштириш тавсия этилади). В. А. Қаргин ва С. П. Папковнинг текширишларига кўра, нитроцеллюлоза ацетон ва пиридинда шундай сольватланадики, полимер таркибидаги ҳар бир кутбли группа —  $\text{ONO}_2 \rightarrow$  га битта эритувчи молекуласи тўғри келади.

А. В. Думанский ва унинг шогирдлари турли полимерларнинг ҳўлланиш иссиқлигини ўлчаш натижасида сольватланишни аниқлашга муваффақ бўлдилар. Уларнинг фикрига кўра крахмал гидратланганида унинг ҳар бир глюкоза қолдиғига боғланган сув молекуласининг учтаси тўғри келади. А. В. Думанский 1 г боғланган сув турли моддалар билан бириканида жараённинг иссиқлик эффекти 334,92 Жоулни ташкил этишини аниқлади.

Сольватланишни аниқлашда яна бошқа усуллар ҳам бор. Турли методлар берган кийматлар бир-бирига яқин келади. Сольватланишни характерловчи баъзи маълумотлар 21-жадвалда келтирилган.

Полимерларнинг кутбли группаларига (ёки звеноларига) тўғри келадиган сольватланиш сонлари, паст молекуляр моддалардаги сольватланиш сонларидан фарқ қилмайди: иккала ҳолда ҳам битта сольват қават вужудга келади. Баъзан фазовий (стерик) факторлар тўлиқ сольватланишга имконият бермайди. Шунинг учун ҳам оксил таркибидаги ҳар қайси пептид группа —  $\text{CONH}$  факат биргина сув молекуласи билан сольватланади. Лекин —  $\text{COOH}$ , —  $\text{OH}$  каби эркин

## Полимер таркибидаги баъзи қутбли группа ва звеноларнинг сольватланиши

Полимернинг қутбли группаси ёки звеноси	Эритувчи	Бир группага тўғри келадиган эритувчи молекулалари сони
— OH	сув	3
— COOH	сув	4
— CO; — NH; — CON	сув	2
— NH <sub>2</sub>	сув	2—3
— CONH (оқсилларда)	сув	1
— ONO <sub>2</sub> (нитроцеллюлозада)	ацетон, пиридин	1
Глюкоза қолдиғи (крахмалда)	сув	3
Изопрен (каучукда)	бензол	0,5
— OS <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (этилцеллюлозада)	ацетон	0,5
Дивинил (каучукда)	CCl <sub>4</sub>	0,1 га яқин

гидрофиль группалар карбон кислоталарда неча молекула сув билан сольватланадиган бўлса, полимер таркибида бўлганида ҳам худди ўшанча сув молекуласи билан сольватланади.

Жадвалда келтирилган маълумотларга асосланиб, сольватланиш натижасида эритувчи молекулалари полимер таркибидаги қутбли группалар атрофида фақат биргина қават ҳосил қилиб жойлашади, сольватланишда иштирок этадиган эритувчининг миқдори полимердаги қутбли группалар сонига пропорционал бўлади, деган хулоса чиқариш мумкин; полимердаги қутбсиз группалар эритувчи молекулалари билан банд бўлмай бўш қолади, сольватланиш полимернинг айрим-айрим марказларида содир бўлади. Ана шундай сольватланиш марказларига жойлашган эритувчи молекулалари у ерда маълум вақт бўлиб сўнгра уларнинг бир қисми сиртдан ажралади, ўрнини эритувчининг бошқа молекулалари эгаллайди; бошқача айтганда, бу ерда ҳам махсус сольватацион мувозанат қарор топади.

*Қутбли полимерларнинг эриш иссиқлик эффектида асосий улушни сольватланиш энергияси ташкил қилади.*

*Полимерни бир йўла катта ҳажм эритувчида эритиб топиладиган тўлиқ иссиқлик эффекти-полимернинг интеграл эриш иссиқлиги деб аталади.* Агар полимер эритмасини маълум миқдор эритувчи билан суюлтириб, шу жараён вақтида кузатиладиган иссиқлик эффекти топилса, у полимернинг суюлтириш иссиқлиги дейилади, унинг қиймати катта эмас.  $\Delta H$  ни калориметрда бевосита топишдан ташқари уни қуйидаги формула асосида чиқариш ҳам мумкин:

$$\Delta H = \frac{T_1 \Delta G_2 - T_2 \Delta G_1}{T_1 - T_2} \quad (\text{VIII.3})$$

бу ерда  $\Delta G_1$  ва  $\Delta G_2$   $T_1$  ва  $T_2$  температуралардаги изобар потенциаллар; уларни полимер эритмасининг буғ босими қийматларидан ҳисоблаб топиш мумкин:

$$\Delta G_1 = RT_1 \ln \frac{P_1}{P_1^0}$$

бу ерда  $P_1$  — эритма устидаги буғ босими,  $P_1^0$  — тоза эритувчининг буғ босими.

Агар  $\Delta H$  эритмадаги айрим компонентнинг моляр микдорига нисбатан ҳисобланса, у ҳолда эриш энтальпиясини парциал-моляр қийматларига эга бўламыз:  
эритувчи учун:

$$\overline{\Delta H}_1 = \frac{\partial \Delta H}{\partial n_1}$$

эриган модда учун

$$\Delta H_2 = \frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}$$

$\Delta H_2$  полимернинг парциал ёки дифференциал эриш иссиқлиги деб аталади.

Кутбсиз полимерлар эритмаларида эрувчи модда билан эритувчи орасидаги ўзаро таъсир ниҳоятда кучсиз ифодаланган бўлади: бинобарин, бу ҳолда сольватланиш асосий ролни ўйнамайди. Кутбсиз полиметрларнинг эришида иссиқлик ютилади. Бу ерда эришнинг энтропия фактори асосий роль ўйнайди.

ЮМБ эритмаларида энтропиянинг ўзгариши  $\Delta S$  деганда тоза компонентларнинг аралашшдан аввалги энтропиялари йиғиндиси билан аралашма (эритма) энтропияси орасидаги айирмани тушуниш керак. Идеал эритма ҳосил бўлганида энтропиянинг ўзгариши қуйидаги формула асосида топилади:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) \quad (\text{VIII. 4})$$

Бу ерда  $R$  — универсал газ доимийси,  $n_1$  а  $n_2$  эритувчи ва эрувчининг моль сонлари,  $N_1$  ва  $N_2$  — эритувчи ва эрувчининг моляр қисмлари.

Юқоридаги формуладан фойдаланиб, эритувчи ва эрувчи моддаларнинг парциал-моляр энтропиялари учун қуйидаги ифодаларни оламыз:

$$\Delta S_{1,uq} = \frac{\partial \Delta S}{\partial n_2} = -R \ln N_1$$

$$\Delta S_{2,uq} = \frac{\partial \Delta S}{\partial n_2} = -R \ln N_2$$

Энтропия ўзгаришини

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

асосида

$$\overline{\Delta S}_1 = \frac{\overline{\Delta H}_1 - \overline{\Delta N}_1}{T}; \quad \overline{\Delta S}_2 = \frac{\overline{\Delta H}_2 - \overline{\Delta G}_2}{T}$$

бўйича тажрибада аниқлаш ҳам мумкин.

Тажрибада топилган  $\overline{\Delta S}_2$  қийматлари ҳамма вақт идеал қиймат  $\overline{\Delta S}_{2,уг}$  лардан катта бўлади (айниқса кутбсиз полимерлар учун). Масалан, К. Мейер (ва бошқалар) аниқлашига кўра, каучук толуол системаси учун  $\overline{\Delta S}_2$  қийматлари  $\Delta S_{2,уг}$  дан бир неча юз марта ортиқдир.  $\overline{\Delta S}_2$  эритма суюлтирилганида кескин равишда катталашади.

Бу фактлар занжирсимон полимерларнинг ўзига хос химиявий тузилиши билан изоҳланади. Узун ва эластик полимер молекуласи эритма ичида бир неча тур конфигурациялар ҳосил қилади: бу конфигурациялар ички энергиялари жиҳатидан бир-биридан жуда кам фарқ қилсада, айти системанинг макроҳолати жуда кўп микроҳолатлар, яъни жуда кўп усуллар натижасида амалга ошишини кўрсатади.

Термодинамик тасаввурларга кўра, ҳар қандай системанинг кўп усуллар билан амалга ошадиган ҳолати термодинамик эҳтимоллик  $W$  билан, бинобарин  $S = k \ln W$  формулага мувофиқ, катта энтропия қиймати билан характерланади. Агар занжирсимон полимер молекуласидаги звенолар сони  $x$  бўлиб, ҳар қайси звенонинг ўзгардиган усуллари сони  $v$  га тенг десак, макромолекуланинг конфигурациялари сони жуда тез  $\frac{(v-1)^{x-1}}{x}$  нисбатда ортиб боради. Шунинг учун ҳам

$\overline{\Delta S}_2$  нинг сон қиймати эритма суюлтирилганида тез ортади. Яна шуни айтиб ўтиш керакки, занжирсимон полимер эритмада бўлганидаги конфигурациялари сони, ўша полимер каттик ҳолатда бўлганидаги конфигурациялар сонидан анча кўп бўлади. Энтропиянинг аралашмада ўзгаришига оид статистик назария П. Флори, М. Хэггинс ва А. А. Жуховицкийлар томонидан яратилган.

## 22-жадвал

### Айрим бинар системалар учун термодинамик параметрларнинг ўзгариши

Система	Аралаштиришдаги иссиқлик эффекти $\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
Нитроцеллюлоза-целлогексан	экзотермик $< 0$	$\geq 0$	$< 0$
Тухум альбумини — сув	экзотермик $< 0$	$< 0$	$< 0$
Полиизобутилен-изооктан	иссиқлик эффектсиз $= 0$	$> 0$ ( $\Delta H > T \Delta S$ бўлганида)	$< 0$
Каучук-толуол	эндотермик $> 0$	$> 0$ ( $\Delta H < T \Delta S$ бўлганида)	$< 0$

Анча катта энтропия эффектлари эластик молекулалардан тузилган кутбсиз полимерларда (масалан, каучук ва поливинилацетатда) учрайди. Кутбли полимерлар (поливинил спирт, оксиллар)

таркибида каттик занжирлар бўлади. Улар эритилганида содир бўладиган конфигурациялар сони жуда кичик бўлгани учун уларнинг аралашуш энтропиялари идеал эритмаларнинг энтропияларига яқин туради.

Юқоридаги жадвалда полимер ва эритувчидан иборат бир неча бинар системалар учун термодинамик параметрларнинг ўзгариши келтирилган.

### **9-§. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР (ЮМБ) ЭРИТМАЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ**

Юқори молекуляр модда эритмалари паст молекуляр модда эритмаларидан асосан жуда қовушоқлиги билан фарқ қилади. ЮМБ эритмалари қовушоқлигининг катталигига сабаб шуки, эриган модда молекулалари катта ва улар ипсимон тузилган бўлади. Бу каби молекулалар эритувчи ҳаракатига кўндаланг жойлашиб қолса, у ҳаракатга катта қаршилиқ кўрсатади.

Полимер эритмасининг концентрацияси ортиши билан эритманинг қовушоқлиги жуда тез ортади. Бу ҳодисанинг сабаби шундаки, полимерларнинг концентрланган эритмаларида айрим-айрим молекулалар билан бир қаторда уларнинг ассоциланиш маҳсулотлари ҳам бўлади. Бундан ташқари, концентрация ошганда ЮМБ эритмасида ички структура ҳосил бўлиш ҳодисаси рўй беради. Ички структура тўрлари орасига жойлашган суюқлик имобилизацияланган бўлади, яъни ўзининг оқувчанлигини йўқотади. Шунинг учун ҳам ЮМБ нинг концентрланган эритмалари жуда қовушоқ бўлади.

Лекин тўрсимон тузилишга эга бўлмаган ЮМБ эритмаларида полимернинг узунчоқ молекулалари суюқликнинг оқиш йўналишига параллел жойлашганида эритманинг қовушоқлиги камаяди.

ЮМБ эритмаларидаги заррачалар бир хил молекуляр массага эга бўлган молекулалардангина тузилган эмас, унинг таркибига турли даражада полимерланган фракциялар кириши мумкин. Агар заррача таркибига қирадиган, юқори молекуляр массага эга бўлган фракциялар ажратиб олинса, бу фракциялар айни суюқликда эримайди. Лекин бу фракциялар молекуляр массаси кичик фракциялар билан аралаштирилиб ўша суюқликда эритилса, иккала фракция ҳам эритмага ўтади. С. М. Липатов фикрича, бунда молекуляр массаси кичик бўлган фракция молекуляр массаси катта ва эримайдиган фракция учун пептизаторлик вазифасини бажаради.

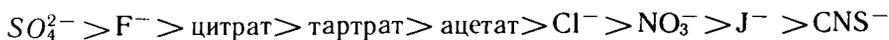
### **10-§. ЮМБ ЭРИТМАЛАРИГА ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ТАЪСИРИ**

Агар ЮМБ эритмасига лиофоб коллоидни коагуляциялайдиган микдорда (баъзан ҳатто эритмани тўйинтириш учун етарли микдорда) электролит қўшилса, эриган модда ажралиб чиқмайди. Лекин электролитдан яна кўпроқ микдорда қўшилса, эриган модда электролит таъсиридан ажралиб чиқади.

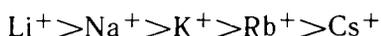
ЮМБ эритмаларига кўп микдорда электролит қўшилганида эриган модданинг ажралиб чиқиши «тузланиш» («электролит таъсирдан ҳайдаб чиқарилиши») дейилади.

Бу ҳодиса фақат кўп микдордаги электролитлар таъсиридангина эмас, масалан, спирт, ацетон ва бошқа нейтрал моддалар воситаси билан ҳам вужудга келтирилиши мумкин.

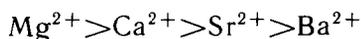
Барча анионларнинг «тузлаш» таъсирига қараб, уларни бир қаторга териш мумкин (бу қаторда чапдан ўнгга томон анионларнинг «тузлаш» таъсири камайиб боради).



Бу қатор анионларнинг *лиотроп қатори* дейилади. Ишқорий металллар сульфатларининг «тузлаш» хусусияти текшириб кўрилгандан кейин, ишқорий металл катионларини ҳам қуйидаги лиотроп қаторга териш мумкин бўлди:



Ишқорий-ер металллар катионларининг лиотроп қатори қуйидагидан иборат:



Ионнинг лиотроп қатордаги ўрни унинг гидратланиш даражасига боғлиқ: бирор туз ионлари қанча кучли гидратланса, у туз (электролит) сувни шунча кўп тартиб олади ва бошқа моддаларни эрита оладиган сув шунча кам қолади. Оксил эритмасига электролит қўшилганида оксилнинг ажралиб чиқишига сабаб шуки, системада эркин сув микдори камайди, электролитни эритган сув эса оксил учун эритувчи бўла олмайди. Шунинг учун ҳам юқорида келтирилган лиотроп қаторларнинг биринчи аъзолари бўлган  $SO_4^{2-}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ионлар энг кучли гидратланувчи ионлардир.

Электролит полимерларнинг (оксилларнинг) эритмаларида муҳит рНи «тузланишга» катта таъсир кўрсатади (айниқса изоэлектрик нуқтада). Масалан, ишқорий муҳитда оксилларнинг «тузланиши» юқоридаги лиотроп қаторларга мувофиқ келади; кислотали муҳитда оксилнинг «тузланиши» юқоридаги қаторларнинг тескари тартибига мувофиқ келади. Кучли кислотали муҳитда оксиллар электролитлар таъсирида қайтмас тарзда «тузланади»; бу шароитда оксилда денатурация рўй беради.

«Тузланиш» кўпгина технологик процессларда катта аҳамиятга эга. Масалан, елим ҳолатига келтирилган совун эритмасига кўп микдорда ош тузи қўшиб, каттик совун ҳосил қилинади.

**Коацервация.** ЮМБ эритмаларининг температураси ўзгартирилса ёки унга паст молекуляр модда эритмаси қўшилса, коацервация (қаватланиш) деб аталадиган ҳодиса рўй беради. Коацервация қуйидагича намоён бўлади: аввал эритмада жуда кичик, лекин микроскопда кўринадиган томчилар ҳосил бўлади; бу томчилар

килади. Бунинг натижасида эритма икки қаватга ажралади: юкорида молекуляр модданинг концентрланган эритмаси, пастда унинг суюлтирилган эритмаси бўлади. Коацерватларнинг физик-химиявий хоссалари кўп жиҳатдан протоплазма хоссаларини эслатади.

## 11-§. ЮМБ ЭРИТМАСИНИНГ ОСМОТИК БОСИМИ

ЮМБ эритмаларининг ҳам осмотик босими бўлади. Полимерлар эритмаларининг осмотик босими лиофоб коллоид золларининг осмотик босимига қараганда бирмунча катта, лекин худди ўшандай оғирлик кичикдир. Полимер эритмаларида баъзи аномал ҳодисалар кузатилади.

Полимер эритмаларидаги осмотик босим идеал эритмалардаги осмотик босимдан катта бўлади. Бунинг сабабини текшириб чиқайлик; маълумки осмотик босим эритмадаги заррачалар сонига пропорционал, яъни заррачалар, масалан, молекулалар сони қанча кўп бўлса, осмотик босим ҳам шунча катта бўлади. Агар биз полимер модда билан қуйи молекуляр модданинг заррачалари тенг бўлган эритмасини олиб, уларнинг осмотик босимларини ўлчасак, полимер эритмасининг осмотик босими бир неча марта ортиқ чиқади. Бунинг сабаби шундаки, полимернинг занжирсимон йирик молекулалари эгилувчан, яъни унинг турли қисмлари мустақил ҳаракатланиши ва, бинобарин, бу битта катта молекула қуйи молекуляр модда молекулаларидан бир қанчасининг кинетик ишини бажариши мумкин.

Шунингдек, полимер эритмасининг буғ босими ҳам ниҳоятда кичик. Полимер суюлтирилган эритмасининг буғ босими худди қуйи молекуляр моддаларнинг юкори концентрацияли эритмаларининг буғ босими кабир. Бундай аномал ҳодисанинг сабаби ҳам полимер макромолекуласининг эгилувчанлигидан келиб чиқади.

Полимер эритмаларининг осмотик босими температура ўзгариши билан Вант-Гофф қонуни кўрсатишига қараганда кўпроқ ўзгаради.

ЮМБ концентрланган эритмаларининг осмотик босимини ўлчаш натижасида ҳисоблаб чиқарилган молекуляр массаларнинг қийматлари бошқа усуллар билан топилган қийматларга яқин келади. Бундай эритмалар Вант-Гофф қонунига бўйсунмайди. Уларнинг осмотик босимини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$P = \frac{RT}{M} C + \beta C^2$$

бу ерда  $P$  — осмотик босим,  $C$  — концентрация,  $\beta$  — молекуляр тутиниш кучларини ҳисобга олиш учун киритилган катталиқ.

Полимернинг бир неча хил концентрациядаги эритмаларининг осмотик босимлари ўлчанади: олинган натижалардан фойдаланиб, график тузилади: абсциссалар ўкига  $C$ , ординаталар ўкига  $P/C$  қўйилади. Натижада тўғри чизик ҳосил бўлади. Бу тўғри чизик кесиб

ўтган ордината чизигининг узунлиги  $RT/M$  га тенг бўлишидан фойдаланиб  $M$  ҳисоблаб чиқарилади.

Полимерлар молекуляр массасини топишнинг иккинчи усули полимер эритмаларининг ковшоқлигини ўлчашга асосланган.

## 12-§. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР ЭЛЕКТРОЛИТЛАР

ЮМБ эритмалари ҳам қуйи молекуляр моддаларнинг эритмалари каби электролитларга ва электролитмасларга бўлинади. Юқори молекуляр электролитлар эритмада ионларга ажралади: уларнинг ўзига хос диссоциланиш даражаси бўлади.

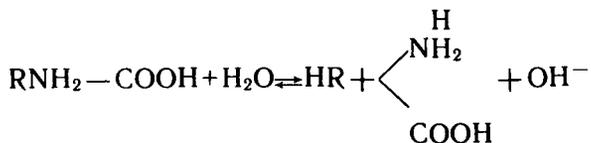
Таркибида аминокислоталар қолдиғи бўладиган оксиллар юқори молекуляр электролитларга мисол бўла олади. Аминокислоталар таркибидаги карбоксил группа —  $\text{COOH}$  кислота хоссаларини, аминогруппа —  $\text{NH}_2$  эса асос хоссаларини намоён қилади. Шу сабабдан аминокислоталар ва, демак, оксиллар ҳам амфотер хоссаларга эга.

Аминокислоталарнинг кислотали функциясини қуйидагича тушуштириш мумкин. Аминокислота молекуласи сувдаги эритмада диссоциланади:



бу ерда  $\text{R}$  — углеводород радикали. Диссоциланиш натижасида водород иони ва катта ўлчамли анион  $\text{RNH}_2\text{COO}^-$  ҳосил бўлади.

Аминокислоталарнинг асос хоссалари қуйидагича тушуштирилади: аминокислота таркибига кирувчи аминогруппа сувдаги водород ионлари билан бирикиб, эритмада гидроксил ионларини ҳосил қилади:



Текширишларнинг кўрсатишича, аминокислоталарнинг кислота хоссалари асос хоссаларидан кучлидир. (I) ва (II) мувозанат ҳолатлари эритманинг  $\text{pH}$  қийматига боғлиқ бўлади. Тоза сувга солинганда оксил иони манфий зарядга эга бўлади. Бунинг сабаби шундаки, оксил сувда кислота тарзида кўпроқ диссоциланганлиги учун жуда кўп водород ионлари ҳосил бўлади. Водород ионлари билан бирга оксилнинг манфий зарядли жуда кўп ионлари ҳам ҳосил бўлади.

Аммо кислотали муҳитда, яъни водород ионлари кўп бўлган шароитда оксилнинг водород ионлари ҳосил қилиш билан борадиган диссоциланиши заифлашади: (I) мувозанат чапга силжийди ва аминокислоталарнинг водород ионларини бириктириб олиш процесси кучаяди, (II) мувозанат ўнгга силжийди. Эритмадаги водород ионларининг концентрацияси маълум бир қийматга етганда бу икки жараён ўзаро мувозанатга келади, яъни оксил молекулалари

бириктириб оладиган водород ионларининг сони улар ажралганда ҳосил бўладиган водород ионлари сонига тенг бўлади. Шунинг учун оксил заррачалари сиртида мусбат зарядларнинг миқдори манфий зарядларнинг миқдори билан бараварлашади, яъни оксил нейтрал ҳолатга келади. Барча зарядларнинг йиғиндиси нолга тенг бўлиб, система изоэлектрик ҳолатга келади. Изоэлектрик нуктада оксил молекуласи  $\text{RNH}_2\text{COOH}$  ёки  $\text{OOC} - \text{R} - \text{NH}_3^+$  таркибли бўлади.

*Системанинг изоэлектрик ҳолатга келган вақтидаги рН қиймати айни юқори молекуляр модданинг изоэлектрик нуқтаси дейилади* Масалан, тухум альбумининг изоэлектрик нуқтаси 4,8 га, гемоглобинники эса 6,7 га тенг.

Оксиллар водород ионларини ҳам, гидроксил ионларини ҳам бириктириб олиш хоссасига эга бўлганлигидан уларнинг эритмалари буфер эритмалар вазифасини ўтайди. Қоннинг буферлик хоссаси унда, асосан оксил-гемоглобин борлигидан келиб чиқади, қондаги анорганик буферлар, яъни карбонат ва фосфатлар иккинчи ўринда туради.

### 13-§. ПОЛИМЕРЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ИСТИҚБОЛЛАРИ

Ҳозирги пайтда полимерлар ишлаб чиқариш йил сайин ортиб бормокда. Бутун дунёда ишлаб чиқариладиган пластмассаларнинг таҳминан учдан икки қисмини полиэтилен, поливинилхлорид ва полистрол ташкил қилади. Улар курилиш, электротехника, машина-созлик, транспортда ва ўров материал сифатида ишлатилади. Бундай моддаларнинг бу қадар кенг қўламда ишлатилишининг сабаби биринчидан, уларнинг нисбатан арзонлиги бўлса, иккинчидан уларни ишлатиш қулайлигидир.

Бутун дунёда ҳосил қилинадиган полимернинг 1/3 қисмини полиэфир смолалар, полиуретанлар, поливинилацетат, фенолпласт, полиакрилат, аминопласт ва полиметакрилатлар ташкил қилади. Махсус полимер (масалан, полиформальдегид, поликарбонат, фтор-полимер, силикон, полиамид ва эпоксид смолалар) эса фақат икки процентни ташкил қилади. Олимларнинг фикрларига қараганда 2000 йилларда ҳам, полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиуретан, полипропилен, полиэфир, аминопласт ва фенолпластларнинг ўзгартирилган ва яхшиланган типлари катта аҳамият қозониб қолишига шубҳа йўқ. Шу билан бирга акрилонитрил, бутадиен, стирол каби мономерлар асосида олинган АБС-полимерлар каби ажойиб хусусиятли моддалар янада кўп яратилади. Бундай полимерлар турли конструкция ва аппаратларда металл ўрнини боса олади. Айниқса қайтар равишда қотиб-суюқланадиган пластмассалар (улар термопластлар деб аталади) келажақда ҳам кўплаб ишлатилади. Термопластлар жумласига полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол ва АБС — полимерлар киради.

Келажақ давр полимерлар химиясида қуйидаги уч проблемани ҳал қилиш йўлида ривожланишини талаб қилади:

1. Пластмассаларнинг механик хоссаларини яхшилаш.

2. Уларни иссиққа чидамли қилиш ва

3. Полимерларга эскирмайдиган хоссалар бериш.

Юқори температураларда ишлатилиши мумкин бўлган пластмассалар яратиш ҳам катта истиқболга эга. Мавжуд полимерларни тайёрлашда махсус қўшимча мономерлар киритиш йўли билан hozirdaёк бу соҳада анча муваффақиятлар қўлга киритилган. Чунончи, полифениленсульфид, ароматик полиамид, полиимид, ароматик полиэфир ва фторполимерлар қўшиш йўли билан тайёрланган полимер буюмлар 200—400°С температураларда ишлатилиши мумкин. Бу соҳада қўлга киритилажак янги маълумотлар пластмассаларнинг авиация, ракета-техника, автомобиль саноати, станоксозлик ва электротехникада янада кенг ишлатилишига йўл очади.

Азот, фосфор, бор, олтингугурт ва оралик металлларнинг (*d*-элементларнинг) бирикмалари асосида резина ёки пластмассалар хоссаларига эга бўлган янги аорганик полимерлар яратиш проблемаси ҳам ўзининг актуаллигини сақлаб қолади.

#### **14-§. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ СТРУКТУРА-МЕХАНИК ХОССАЛАРИ**

##### **РЕОЛОГИЯНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧА ВА ҚОНУНЛАРИ**

Реология материалларнинг деформацияланиш хоссалари, деформация билан куч, деформация билан вақт орасидаги мавжуд қонуниятлар ҳақидаги фандир. Реологик хоссалар жумласига қовушоклик, эластиклик, мустаҳкамлик ва бошқа хоссалар киради. Реологиянинг вазифаси оддий (суюқ ва қаттиқ) ҳамда мураккаб материалларга ташқаридан куч берилганида уларнинг реологик хоссалари қай тартибда ўзгаришини аниқлашдан, материалнинг таркиби ва тузилиши билан унинг реологик, бошқача айтганда, структура-механик хоссалари орасида қандай боғланиш борлигини кўрсатишдан иборат. Коллоид химияда реология методларидан дисперс системаларнинг структурасини ва қовушоклик-оқувчанлик хоссаларини баён қилишда фойдаланилади. Коллоид системаларда қўш электр қавватнинг потенциал қиймати ҳам, унинг ҳолати ҳам коллоид система моддаларининг таркибига қараб ўзгаради. Қоллоид системаларнинг структураси, бинобарин, уларнинг реологик хоссалари заррачаларо таъсир этувчи кучларга, заррачалар концентрациясига ва, қўпинча, коллоид эритманинг янги-эскилигига боғлиқ бўлади. Шунинг учун ҳам сирт ходисалар ҳақидаги таълимот ва дисперс системаларнинг барқарорлик назариялари билан танишиб ўтилганидан кейингина коллоид системаларнинг реологик хоссаларини ўрганиш мақсадга мувофиқдир. Жисм шаклининг бирор куч таъсирида ўзгариши деформация деб юрилади.



характерловчи катталик сифатида модда ҳаракати (оқиш) тезлигининг узунлик билан ўзгариши — *тезлик градиенти*  $\gamma = \frac{du}{dx}$  аҳамиятга эга бўлиб қолади.

*И. Ньютон қонунига мувофиқ, ташқи куч таъсирида вужудга келган кучланиш силжиш тезлиги градиентига пропорционал бўлиб, суюқлик қаватлари орасидаги қовушоқликни енгиш учун сарфланади:*

$$\tau = \eta \gamma \cdot \text{ёки} \quad \tau = \eta \frac{du}{dx}$$

Бу ерда  $\eta = \tau : \gamma$  суюқликнинг қовушоқлиги (ёки ички ишқаланиши).

Моддаларнинг қовушоқлиги бир-биридан кескин фарқ қилади. Масалан, сувнинг қовушоқлиги 20°C да  $10^{-2}$  пуазга ( $\frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}}$  га) ёки  $10^{-3}$  Па·с га тенг. Каттиқ жисмларнинг қовушоқлиги  $10^{15}$  —  $10^{20}$  Па·с га қадар катта бўлиши мумкин.

**Реологик моделлар.** Моддалар пластик ҳолатда ҳам бўлиши мумкин. Бундай моддаларга таъсир эттирилган куч олингандан кейин жисм ўзининг асл шаклига келмайди; унда қолдиқ деформация ҳосил бўлади. Бинобарин, модданинг пластик оқиши (худди қовушоқ оқим каби) механик жиҳатдан ҳам қайтмас жараёнлар жумласига киради. Ташқаридан берилаётган кучланиш пластик оқиш учун зарур бўлган *чегара қиймат*  $\tau_c$  га етмагунча пластик оқиш содир бўлмайди.  $\tau = \tau_c$  бўлганда пластик оқиш бошланади ва давом этади.

Дисперс ва полимер материалда қовушоқ қаршилиқ билан бир вақтда пластик қаршилиқ ҳам бўлади. Шу сабабли модданинг деформацияланишига кўрсатадиган умумий қаршилиги Шведов ва Бингам қондасига мувофиқ қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\tau = \tau_c + \eta^* \cdot \gamma$$

Бу тенгламадаги  $\eta^*$  — *пластик қовушоқлик* деб аталади; унинг қиймати  $\eta^* = \frac{\tau - \tau_c}{\gamma}$ .

Юқорида биз кўриб ўтган уч модель (эластик, қовушоқ ва пластик моделлар) — реологиянинг асосий ва энг содда механик моделларини ташкил қилади. Улар бир-бири билан қўшилганида мураккаб моделлар келиб чиқади. Масалан, Максвелл моделида эластиклик билан қовушоқлик аста-секин бир-бирига қўшилиб боради. Бингам моделида қовушоқлик билан электростатик ишқаланиш бир-бирига қўшилади.

## 15- §. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ РЕОЛОГИК ХОССАЛАРИ ВА УЛАРДА СТРУКТУРАЛАР ҲОСИЛ БЎЛИШИ

Дисперс системаларнинг структура-механик хоссалари, юқорида айтиб ўтилгандек, айни системани ҳосил қилувчи моддаларнинг химиявий табиатига, агрегат ҳолатига, заррачаларнинг концентраци-

ясига, уларнинг шаклига, дисперсион муҳит заррачаси билан дисперс фаза заррачаси орасидаги молекуляр ва электростатик ўзаро таъсир кучларига боғлиқ. Агар дисперс фаза заррачалари бир-бири билан бўш боғланган бўлса, дисперсион муҳитнинг механик хоссалари дисперс фаза иштирок этишидан кам ўзгаради. Шунга кўра барча дисперс системалар: 1) структураланган ва 2) структураланмаган системалар деб икки туркумга бўлинади. Структураланмаган системалар жумласига одатдаги суолтирилган золлар, суспензия ва эмульсиялар кириди. Бу системалар механик мустақкамликка эга эмас. Лекин уларнинг ковушоқлиги тоза дисперсион муҳит моддасининг ковушоқлигидан салгина ортик: уни Эйнштейн тенгламаси асосида ҳисоблаб топиш мумкин.

$$\eta = \eta_0(1 + k\varphi) \quad (\text{VIII.4})$$

бу ерда:  $\varphi$  — дисперс фазанинг ҳажмий концентрацияси,  $\varphi = \frac{v}{v_0}$  бун-

да:  $v$  — дисперс фаза заррачаларининг ҳажми,  $v_0$  — дисперсион муҳит ҳажми,  $\eta_0$  — муҳит ковушоқлиги,  $k$  — заррача шаклига боғлиқ бўлган коэффициент. Сферик заррачалар учун  $k$  нинг қиймати 2,5 га тенг. Дисперс система ковушоқлигининг дисперс фаза концентрациясига пропорционал эканлиги тенглама (УШ.4) дан кўришиб турибди.

Структураланган системалар (масалан, концентрланган суспензия, конц. золь, конц. эмульсия, анизодиаметрик заррачалардан тузилган дисперс система, узунчоқ макромолекулалар эритмалари) эластиклик ва пластиклик хоссалар намоён қилади. Бу системаларда дисперс фаза заррачалари молекулалараро кучлар ҳисобига, сольват каватлар орқали фазаларнинг ўзаро ёндашиши орқали бир-бири билан боғланиб, бутун система ҳажмига тарқаладиган ягона умумий структура ҳосил қилади. Полимерларнинг эритмалари Эйнштейн қонунига бўйсунмайди.

П. А. Ребиндер таълимотига кўра, тутиниш кучлари табиатига қараб, барча структуралар икки туркумга бўлинади: 1) *коагуляцион структуралар* ва 2) *конденсацион-кристаллизацион структуралар*. Коагуляцион структуралар коагуляция жараёни вақтида заррачаларнинг суюқ каватлар орқали Ван-дер-Ваальс кучлари ҳисобига бир-бири билан тортишуви натижасида вужудга келади. Коагуляцион структуралар ҳосил бўлишининг асосий шarti — сиртнинг бир жинсли эмаслиги, заррачаларнинг лиофиллашган сиртларида нисбатан лиофоб соҳаларнинг (полимерларнинг эритмаларида гидрофоб соҳалар) бўлишидир. Ана шундай соҳаларда структуранинг дастлабки звенолари — *нуктавий контактлар* пайдо бўла бошлайди. Нуктавий контактлар заррачанинг чеккаларида пайдо бўлади, чунки заррача чеккаларида каттик фазанинг куч майдони заифлашган бўлади. Нуктавий контактларнинг пайдо бўлишига айниқса, анизодиаметрик шаклдаги узунчоқ ёки занжирсимон заррачалар ( $V_2O_5$  золи, узунчоқ полимерлар эритмалари) яхши шароит яратади. Нуктавий контактлар ўзаро бирилашиб, структуралар ҳосил қилади. Бундай жараён ҳатто 0,1 % дисперс фазаси бўлган системаларда ҳам амалга ошади.

Системага сиртни модификация килувчи моддалар (сирт-актив моддалар ёки электролитлар) кўшиш йўли билан системанинг хоссаларини ўзгартириб, структуралар хосил бўлишини кучайтириш ёки сусайтириш мумкин. Масалан, сувда хосил қилинган дисперс системага электролит қўшилганида заррача сирти қисман дегидратланиб, структураланиш кучаяди. Электролитдан яна ортиқча миқдорда қўшилганида заррачалар сирти батамом дегидратланади, натижада золь коагуляцияга учрайди ва структуралар хосил бўлмай қолади. Электролит миқдорининг кескин кўпайиши баъзан структуралар хосил бўлишига ёрдам беради.

Агар дастлабки системадаги заррачалар аморф тузилишига эга бўлса, бундай дисперс системаларда (метастабил эритма ёки қотишмаларда) конденсация туфайли янги фаза ажралиб чиқиши ҳисобига хосил бўладиган структуралар *конденсацион структуралар* деб аталади. Кристалл заррачалардан иборат дисперс системаларда содир бўладиган структуралар *кристаллизацион структуралар* дейилади. Агар структураланиш айна системадаги заррачаларнинг бир-бири билан бевосита қўшилиши ҳисобига содир бўлса, системанинг аввалги ва кейинги механик хоссаларида деярли ўзгариш юз бермайди.

Турмушда ишлатиладиган кўпчилик қаттиқ материаллар конденсацион-кристаллизацион структураларга эга. Булар жумласига металллар, қотишмалар, кулоллик буюмлари, бетон ва ҳоказолар киради. Саноатнинг хом ашё ва оралик маҳсулотлари кўпинча, суюқ ва қуюқ моддалардан иборат бўлиб, улар коагуляцион структурага эга. Хом ашё ва оралик моддалардан асосий буюм тайёрлаш жараёнида коагуляцион структуралар конденсацион-кристаллизацион структураларга айланиб кетади.

Моддаларни реологик хоссалар асосида ҳам синфларга бўлиш мумкин. Шунга кўра, барча ҳақиқий жисмлар *суюқсимон* (яъни оқиши учун берилиши керак бўлган кучланишнинг чегара қиймати нолга тенг) ва *қаттиқсимон* (яъни оқиши учун берилиши керак бўлган кучланишнинг қиймати нолдан катта) моддаларга бўлинади. Суюқсимон моддалар *ньютонча суюқлик* ва *ноньютонча суюқликлар* деб икки туркумга ажратилади.

Ньютонча суюқликлар Ньютон қонунига бўйсунмади; уларнинг қовушоқлиги силжитувчи кучланишга боғлиқ эмас ва ўзгармасдир. Ноньютонча суюқликлар Ньютон қонунига бўйсунмайди; уларнинг қовушоқлиги силжитувчи кучланиш ўзгариши билан ўзгаради, булар ҳам ўз навбатида *стационар* ва ностационар суюқликларга бўлинади; стационар суюқликларнинг реологик хоссалари вақт ўтиши билан ўзгармайди; ностационар суюқликларнинг реологик хоссалари вақт ўтиши билан ўзгариб кетади.

Кучланишнинг релаксация вақти (даври) ҳақида тушунча. Моддий системаларнинг молекулалари ёки бошқа структура бирликлари ҳаракатчанлик билан тавсифланади. Улар бир-бирига нисбатан силжий олади. Шу сабабли жисмда деформация туфайли вужудга келган кучланиш жисмдан юк олиб ташлангандан кейин камайиб кетади. Кучланишнинг маълум вақт ичида тарқалиб

йўқолиб кетиш ходисаси *релаксация* деб аталади. Релаксация заррачаларнинг иссиқлик (броун) ҳаракати туфайли содир бўлади; шунинг учун бу ходиса барча моддаларда учрайди. Максвелл бу ходисани эластик қовушоқ жисмларда ўрганиш натижасида қуйидаги тенгламани чиқаришга муваффақ бўлди:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right) = G \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\tau}{\tau^*} \quad (\text{VIII.5})$$

Бу тенгламадаги  $\tau^*$  релаксация вақти ёки *релаксация даври* деб аталади. Максвеллнинг бу тенгламасидан ўзгармас температурадаги-на фойдаланиш мумкин. Агар жисмнинг деформацияланишини бир қийматда ўзгармас бўлишига ( $d\gamma=0$ ) эришсак,  $\frac{d\tau}{dt}=0$  бўлади. У ҳолда Максвелл тенгламаси қуйидаги шаклни олади:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right) + \frac{\tau}{\tau^*} = 0$$

Бу тенглама интегралланганида қуйидаги формула келиб чиқади:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau^*}} \quad (\text{VIII.6})$$

Бу формуладан кўрамизки, деформацияланган жисмда кучланиш экспоненциал конунга мувофиқ равишда камайиб боради; формуладаги константа  $t^*$  релаксация тезлигини характерлайди. Унинг қиймати айни жисмда кучланиш  $e$  (яъни 2,72) марта камайдиган вақтга тенг.

Қовушоқлиги кам бўлган суюқликларда кучланишнинг релаксация даври жуда кичик вақтлар билан ўлчанади, чунки бундай суюқлик молекулалари ниҳоятда ҳаракатчандир. Суюқлик қовушоқлиги ортган сари унинг релаксация даври катталаша боради, ниҳоят, қаттиқ жисмлардаги кучланиш даврига яқинлашади. Кристалларда релаксация процесси ниҳоятда суст боради. Қуйида баъзи моддаларнинг релаксация константалари келтирилган.

Модда	$t^*$ , сек	Модда	$t^*$ , сек
Сув	$3 \cdot 10^{-6}$	Желатин (0,5% ли эритма)	$8 \cdot 10^2$
Касторка мой	$2 \cdot 10^{-3}$	Канифоль (12°C да)	$4 \cdot 10^6$
Канифоль (55°C да)	$5 \cdot 10$	Идеал қаттиқ жисм	$\infty$

Қўпчилик моддаларда релаксация ходисасидан ташқари яна *эластикланишнинг кечикиши* дейиладиган ходиса ҳам рўй беради. Релаксация жараёнида модда эластик деформацияланган ҳолатдан пластик ҳолатга ўтади; эластикланишнинг кечикиши ходисасида эса эластик деформацияланиш бир онда содир бўлмасдан, унинг бир қисми кечикиб қолади. Бу қисмнинг эластик деформацияланиши берилган кучланишга қараб маълум вақт давомида амалга ошади.

## 16- §. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ ҚОВУШОҚЛИГИ

Кўпгина лиофоб коллоидларнинг қовушоқлиги дисперсион муҳит қовушоқлигидан кам фарқ қилади. Ag, Au, Pt, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, AgJ ва бошқа коллоидларнинг золлари бунга мисол бўла олади. Лекин ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги тоза эритувчиникига қараганда бир неча марта катта бўлади.

Дисперс системаларнинг қовушоқлиги дисперсион муҳит қовушоқлигига қараганда ортиқ бўлишининг сабаби шундаки, бундай системаларда дисперс фаза заррачалари суюкликнинг оқимиға халал беради. Шунинг учун ҳам дисперс фаза концентрациясининг ортиши билан дисперс системанинг қовушоқлиги ортади.

23-жадвалда баъзи эритмаларнинг қовушоқлиги кўрсатилган, таққослаш мақсадида ош тузи эритмаси билан қамиш шакари эритмасининг қовушоқлиги ҳам келтирилган.

23-жа д в а л

Баъзи эритмаларнинг нисбий қовушоқлиги

Эритма	Температура, °С	Концентрация %	$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}}$
Ош тузи	20	20	1,5
Қамиш шакари	20	20	1,9
Тухум альбумини	20	28	10,6
Гуммиарабик	18	20	23,2
Псевдоглобулин	20	20	38,7

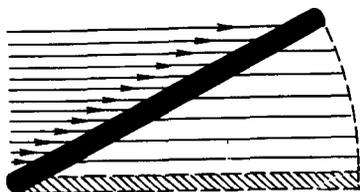
Эйнштейн 1906 йилда гидродинамик мулоҳазалар асосида ва эриган модда молекулалари шарсимон тузилган деб фараз қилиб, эритмаларнинг қовушоқлиги ( $\eta$ ) билан тоза эритувчининг қовушоқлиги ( $\eta_0$ ) ўртасида қуйидагича боғлиқ борлигини топди:

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi) \quad (\text{VIII.7})$$

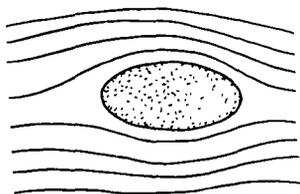
**Структура қовушоқлиги.** Одатдаги «нормал» суюкликларнинг қовушоқлиги босимға боғлиқ эмас, яъни босим ошганда ҳам суюкликнинг қовушоқлиги ўзгармай қолаверади. Ag, Au, Pt ва бошқа типик лиофоб коллоид золлари кичик босимларда Пуазель қонуни:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \rho \cdot r^4 \cdot t}{8v \cdot l}$$

ға бўйсунди ва ламинар ҳаракатда бўлади (бу ерда  $l$  — капилляр узунлиги,  $r$  — унинг радиуси,  $t$  — вақт,  $\pi=3,14$ ,  $v$  — капиллярдан  $t$  вақт ичида оқиб чиққан суюклик ҳажми,  $\rho$  — босим). Босим оширилганида ламинар ҳаракат турбулент ҳаракатга айланади. Аммо кўпчилик юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари (кисман баъзи лиофоб коллоидларнинг эритмалари ҳам) ҳатто паст босимда ҳам Пуазель қонунига бўйсунмайди. Пуазель қонунига мувофиқ,



49-расм. Чўзикрок заррача суюкликнинг оқишига кўндаланг жойлашганида суюклик ҳаракатига ҳалал беради



50-расм. Босим ортганда заррачалар суюкликнинг оқиш йўлига параллел вазиятни эгаллайди

босимнинг вақтга кўпайтмаси  $P \cdot t$  ўзгармас қиймат бўлиши керак. ЮМБ эритмаларида босим ортиши билан суюкликнинг оқиш вақти шу қадар камайдик, бунинг натижасида  $P \cdot t$  нинг қиймати ўзгариб кетади.

Дисперс системаларнинг босим ўзгариши билан ўзгарадиган қовушоқлиги уларнинг *структура қовушоқлиги* деб аталади. Структура қовушоқлигининг келиб чиқиш сабаби шундаки, эритмада ҳосил бўладиган ички структуралар суюкликнинг оқишини қийинлаштиради. Дисперс фаза заррачалари суюклик қаватларининг йўлини тўсиб, бу ҳаракатни сусайтиради; агар суюкликнинг оқишига чўзикрок шаклдаги заррачалар кўндаланг жойлашиб қолса, суюклик ҳаракатига айниқса, катта ҳалал беради (49-расм).

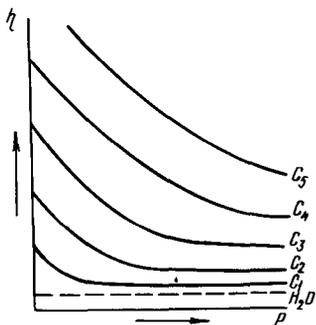
Босим ортган вақтда заррачалар суюкликнинг оқиш йўлига параллел вазиятни олади (50-расм); шу сабабли босим ортганда, дастлаб золнинг қовушоқлиги Пуазель қонунида кўрсатилгандан кўпроқ камайд.

51-расмда турли концентрациядаги золлар қовушоқлигининг босимга қараб ўзгариш диаграммаси кўрсатилган.

Бу диаграммада  $C_1$  чизиғи суюлтирилган золь қовушоқлигининг босимга қараб ўзгаришини кўрсатади.

Бу диаграммада  $C_1$  чизиғи суюлтирилган золь қовушоқлиги босимга қараб ўзгаришини кўрсатади.

Диаграммадан кўриниб турибдики, золнинг қовушоқлиги аввал тез камайд; босим яна оширилса золнинг қовушоқлиги кам ўзгаради, чизик абсциссалар ўқиға параллел бўлиб қолади. Бу соҳада золнинг қовушоқлиги Пуазель қонунига бўйсунмади, чунки суюлтирилган золда ҳосил бўлган структуралар бузилиб, золь озгина босим таъсиридан барқарор ҳолатга ўтади. Лекин золнинг концентрацияси ортган сари золда бўладиган структуралар мустаҳкамлаша боради; шу сабабдан бундай структураларни бузиш учун концентрация ошган сари кўпроқ босим керак бўлади.



51-расм. Турли концентрациядаги золь қовушоқлигининг босимга қараб ўзгариш диаграммаси.

Коллоидларнинг структура қовушоқлиги золнинг қачон тай-ёрланганига ҳам боғлиқ. Золнинг қовушоқлигини ўлчаш орқали золда бўладиган структураларнинг ўзгариши ҳақида фикр юритиш мумкин. Механик таъсир остида ҳам (масалан, силкитилганда ёки чайқатилганда) золнинг ички структуралари бузилиб кетиши мумкин.

ЮМБ эритмаларига Эйнштейн формуласи тўғри келмайди, чунки полимер макромолекулаларининг шакли шарсимон эмас, балки ипсимондир. Улар ҳатто суюлтирилган эритмаларда ҳам бир-бири билан бирлашиб, структура агрегатлари ҳосил қилади. Полимер эритмаларининг тажрибада топилган қовушоқлиги уларнинг Эйнштейн формуласи бўйича ҳисоблаб чиқарилган қовушоқлигидан катта бўлади. Бундан ташқари, полимер эритмасининг концентрацияси ортиши билан қовушоқлиги тез ортиб кетади. Бунинг сабаби ҳам структура агрегатларининг ҳосил бўлишидадир. Полимернинг молекуляр массаси ортганида макромолекуланинг узунлиги ортиб, у кўпроқ эгилувчан бўлиб қолади; макромолекула кўпроқ букилиб тўғриланадиганлиги туфайли суюқликнинг оқишига камроқ қаршилик кўрсатади.

Штаудингер<sup>1</sup> полимер эритмасининг концентрацияси билан қовушоқлиги орасида куйидаги боғланиш борлигини кўрсатади:

$$\eta_c = \eta_0 (1 + K \cdot M \cdot C) \quad (IX.8)$$

бу ерда  $M$  — полимернинг молекуляр массаси,  $C$  — полимер эритмасининг оғирлик концентрацияси,  $K$  — доимий катталиқ бўлиб, у эритувчи табиатига боғлиқ эмас. Штаудингер формуласидан фойдаланиб полимерларнинг молекуляр массасини топиш мумкин.

ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги температура кўтарилиши билан ҳақиқий эритмаларнинг қовушоқлигига қараганда тезроқ пасаяди, чунки температура кўтарилганда эритмада ички структураларнинг мустақамлиги заифлашади. ЮМБ эритмаларининг қовушоқлигини характерлаш учун куйидаги катталиқлардан фойдаланилади:

$\eta_{\text{нисбий}}$  — полимер эритмасининг нисбий қовушоқлиги; уни ҳисоблаш учун полимер эритмасининг қовушоқлиги  $\eta$  ни соф эритувчи қовушоқлиги  $\eta_0$  га бўлиш керак:

$$\eta_{\text{нисбий}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

$\eta_{\text{сол}}$  — солиштирма қовушоқлик:

$$\eta_{\text{сол}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

$\eta_{\text{келт}}$  — «келтирилган» қовушоқлик-солиштирма қовушоқликнинг эритма концентрациясига нисбати:

$$\eta_{\text{келт}} = \frac{\eta_{\text{сол}}}{C}$$

<sup>1</sup> Герман Штаудингер (1881—1965) немис химиги, Нобель мукофоти лауреати (1953 йилда).

$[\eta]$  — характеристик ковушоклик-полимер эритмасининг концентрацияси нолга интилаётган шароитдаги «келтирилган» ковушоклиги полимер эритмасининг *характеристик қовушоқлиги* деб аталади:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{сол}}}{C}$$

Полимер эритмасининг характеристик ковушоклиги билан унинг молекуляр массаси ( $M$ ) орасида куйидаги боғланиш мавжуд:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

Бу ерда  $K$  — айни полимер-гомологик қаторнинг ҳамма аъзоларига хос константа;  $K$  ни аниқлаш учун айни гомологик қаторнинг паст молекуляр массага эга бўлган аъзолари эритмаларида олиб бориладиган криоскопик ўлчашлардан фойдаланилади.  $\alpha$  — полимер гомологик қатори учун доимий константа: унинг қиймати 0,55—0,85.

Полимер эритмасининг характеристик ковушоклигини топниш учун аввало эритманинг солиштирма ковушоклиги  $\eta_{\text{сол}}$  топилади, сўнгра  $\eta_{\text{келт}}$  ҳисобланади.

Шундан кейин абсциссалар ўқига эритма концентрациясини, ординаталар ўқига  $\eta_{\text{келт}}$  қийматларини қўйиб, диаграмма ҳосил қилинади. Бу диаграммадаги чизикни  $C=0$  га қадар экстраполяция қилиш натижасида  $[\eta]$  топилади.

Юқорида келтирилган  $[\eta] = KM^\alpha$  тенглама,  $\alpha=1$  бўлганида Штаудингер тенгласига ўхшаш тенгламага айланади:

$$\frac{\eta_{\text{сол}}}{C \rightarrow 0} = KM$$

$\alpha=0$  бўлганида эса Эйнштейннинг сферик заррачалардан иборат системалар учун чиқарган тенгласига айланади: бундай эритмалар учун ковушоклик заррача радиуси катталигига боғлиқ бўлмайди.

Куйидаги жадвалда баъзи полимерларнинг эритмалари учун  $K$  ва  $\alpha$  нинг  $25^\circ$  даги қийматлари келтирилган.

24-жадвал

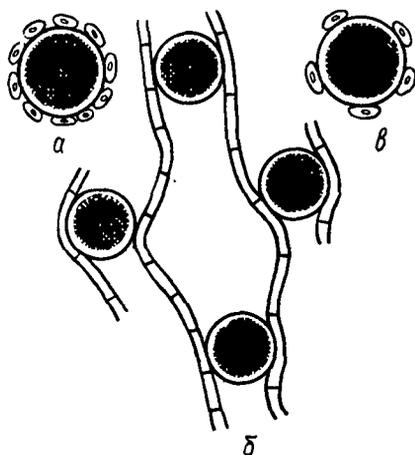
Баъзи полимерларнинг эритмалари учун  $K$  ва  $\alpha$  қийматлари ( $25^\circ\text{C}$  да)

Полимер	Эритувчи	$K \cdot 10^4$	$\alpha$	$[\eta] = KM$ қўлланиладиган молекуляр массалар соҳаси
Целлюлоза	Мис-аммиак эритмаси	0,85	0,81	
Целлюлоза ацетати	Ацетон	1,49	0,82	$3 \cdot 10^4 - 3,9 \cdot 10^5$
Полистирол	Бензол	3,7	0,62	$5,5 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$
Поливинил спирт	Сув	5,9	0,67	$4,4 \cdot 10^4 - 1,1 \cdot 10^5$
Натурал каучук	Толуол	5,02	0,67	
Нейлон	Чумоли кислота	11	0,72	$5,0 \cdot 10^3 - 2,5 \cdot 10^4$
Полибутадиен	Толуол	2,6	0,64	

## 17- §. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАРНИНГ ҲИМОЯВИЙ ТАЪСИРИ

Типик коллоид системаларга электролит қўшилганда уларнинг барқарорлиги камайиб коллоид коагуляцияланади. Золнинг барқарор бўлишига ёрдам берадиган бир қанча факторлар ҳам маълум. Коллоидларнинг барқарорлигини ошириш ҳодисаси *стабилланиш* дейилади. Коллоидларнинг стабиллигини оширувчи факторлар қаторига: а) золь концентрациясини камайтириш, б) температурани пасайтириш, в) дисперсион муҳит қовушоклигини ошириш, г) коллоид заррача атрофида сольват қобик ҳосил бўлиши, ЮМБ қўшилиши каби факторлар кирди. ЮМБ қўйиши билан *лиофоб золлар барқарорлигининг оширилиши ҳимоявий таъсир деб аталади*, чунки ЮМБ макромолекуласи коллоид заррача сиртида адсорбцион (ва сольватацион) қават ҳосил қилиб, системанинг барқарорлигини оширади. Бундай моддалар қаторига желатина, оксил, углевод, пектин, елим, альбумин, сапонин (етмак, декстрин ширач) эритмалари, тупроқдаги гумус коллоид моддалар ва хоказолар кирди. Зигмонди назариясига мувофиқ, ЮМБ ҳимоявий таъсир этишининг сабаби шундаки, лиофоб золь заррачаси сиртида ЮМБ макромолекуласи (сольват қавати билан биргаликда) адсорбиланади. Натижада лиофоб золь заррачалари ўзаро бирлашиш хоссасини йўқотиб, золнинг барқарорлигини таъминлайди. Бу ерда уч хол бўлиши мумкин. а) ЮМБ нинг кичик макромолекулалари лиофоб коллоиднинг йирик заррачаси сиртига адсорбиланиб, ҳимоявий таъсир кўрсатади (52-расм, а), б) бир макромолекула ўзининг айрим

звенолари билан бир неча заррачаларга таъсир этиб, структураланган тўрлар ҳосил қилиши мумкин (52-расм, б). Олиmlар ЮМБ нинг ҳимоявий таъсирини электрон микроскоп ёрдамида текшириб, бу фикрнинг тўғри эканлигини тасдиқладилар. в) Баъзан лиофоб золга оз миқдорда лиофиль золь қўшилганида лиофоб золнинг барқарорлиги кескин пасайиб кетади. Бу ҳодиса коллоид эритманинг *сенсбилизацияси* ёки *астабиллизацияси* дейилади. Н. П. Песков ва Л. Д. Ландау фикрича астабиллизациянинг сабаби қўшилган ЮМБ миқдорининг лиофоб коллоид заррачалар сиртларини батамом қоплаш учун етишмаслигидир (52-расм, в).



52-расм. ЮМБ нинг ҳимоявий таъсири:

а -- лиофоб коллоиднинг йирик заррачаси ўз сиртига ЮМБ нинг кичик макромолекулаларини адсорбилайди б -- бир неча лиофоб золь заррачаларининг ЮМБ молекуласи звенолари қуршовида структур тўрлар билан ўрлашиш в -- астабиллизация

ЮМБ ларнинг химоявий таъсири химоя қилинадиган золда бу моддалар маълум концентрацияда бўлганидагина амалга ошади. Тадқиқотларнинг кўрсатишича, бу концентрация система ҳажмининг ҳаммасида адсорбиланиш ва ички структураланиш ходисаларининг вужудга келиши учун етарли бўлиши керак.

Химоя қилинган золь химоя қилинмаган золдан ўз барқарорлиги билангина эмас, балки юқорироқ концентрацияда олиниши мумкинлиги билан ҳам фарқ қилади. Химоя қилинган золь *қайтар коллоид* бўлиб қолади, яъни буғлатилгандан сўнг қолган коллоид эритувчига солинса, яна золь ҳосил бўлади.

Химоя қилиш ходисаси турли моддаларнинг золларини сунъий йўл билан ҳосил қилишда ҳам кенг қўлланилади. Кумуш, олтин ва платина металлларнинг золлари кичик концентрациядагина бир оз барқарор бўла олади. Агар бу золларга химоя қилувчи моддалар қўшилса, уларнинг барқарорлиги ортади: бу металлларнинг концентранган золларини ана шу йўл билан ҳосил қилиш мумкин. Б. Г. Запрометов ва Ф. Н. Нурмухамедов коллоидларни ва турли суспензияларни химоя қилиш учун мева дарахтларининг танасидан чиқадиган елимдан фойдаланиш мумкинлигини кўрсатдилар.

ЮМБ нинг химоя қилиш қобиляти ҳар хил бўлади: желатина энг яхши химоя қилувчи модда бўлгани ҳолда крахмалнинг химоя қилиш хусусияти энг паст. Аноорганик коллоидлардан станнат кислота энг кучли химоя қилувчи моддадир, силикат кислота золи эса химоя қилиш хусусиятига эга эмас.

ЮМБ нинг химоявий таъсирини миқдорий жиҳатдан характерлаш учун *олтиннинг 10 мл стандарт золига NaCl нинг 10 % ли эритмасидан 1 мл қўшилган эритмани коагуляциядан сақлайдиган қуруқ ҳолатдаги ЮМБ нинг мг ҳисобидаги энг кичик миқдори қабул қилинган*; бу миқдор Р. Зигмонди таклифи бўйича «*олтин сони*» деб аталади.

ЮМБ нинг «олтин сони» қанча катта бўлса, унинг химоя қилувчи таъсири шунча паст бўлади. Шу сабабдан проф. Песков моддаларнинг химоя қилиш таъсирини характерлаш учун «олтин сони» нинг тескари қийматидан фойдаланишни таклиф қилди. Агар модданинг «олтин сони»  $a$  дейилса, унинг химоя қилиш таъсири  $1/a$  билан ўлчанади. Қуйидаги жадвалда баъзи ЮМБ учун  $a$  ва  $1/a$  нинг қийматлари кўрсатилган.

25-ж а д в а л

Баъзи ЮМБ нинг «олтин сони»

Полимернинг номи	$a$	$1/a$
Желатина	0,008	125
Натрий казеинат	0,01	100
Гемоглобин	0,05	20
Альбумин	0,15	6,7
Гуммиарабик	0,15—0,5	6,7—2,0
Крахмал	25	0,04

Моддаларнинг ҳимоя қилиш таъсирини ўлчашда олтин золидан фойдаланишнинг сабаби шундаки, олтин золи монодисперс ҳолатда тайёрланиши мумкин: бундан ташқари, олтин золи жуда осон коагуляцияланади ва коагуляция бошланиши билан золнинг ранги турланади, масалан, қизил ранги бинафша тусга сўнгра эса кўк тусга айланади.

10 мл 0,01 % ли қизил конго (конгорубин) эритмасининг 1 мл 10 % ли NaCl эритмасидан барқарор қилиш учун керак бўладиган ЮМБ нинг минимал миллиграмм миқдори «рубин сони» деб аталади.

Кейинчалик олтин ва рубин сонлари ўрнига оддийроқ бўлган «темир сони» кўпроқ ишлатиладиган бўлди.

10 мл темир гидрозоллини 1 мл 0,005 н Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> эритмасига нисбатан барқарор қиладиган ЮМБ нинг миллиграммлар ҳисобидаги минимал миқдори айни ЮМБ нинг темир сони дейилади. Турли ЮМБ ларнинг рубин ва темир сонлари қуйидаги жадвалда берилган.

26-жа двал

Баъзи ЮМБ нинг «рубин сони» ва «темир сони»

ЮМБ	Рубин сони, мг	Темир сони, мг
Желатина	2,50	5,00
Гемоглобин	0,80	—
Натрий казеинат	0,40	—
Тухум альбумини	2,00	15,00
Гуммиарабик	—	25,00
Крахмал	20,00	20,00

## 18- §. ПЛАСТМАССАЛАР

Асосан юқори молекуляр бирикмалардан тузилган, маълум пластикликка эга бўлган, шароит ўзгариши билан ўз пластиклигини тўла ёки қисман йўқотадиган моддалар *пластмассалар* дейилади. Баъзан пластмассалар фақат ЮМБ нинг ўзидан тузилган бўлади: лекин, кўпинча, пластмасса таркибига юқори молекуляр бирикмадан ташқари, турли қўшимчалар (тўлдирувчи моддалар, бўёқлар, пластик қилувчи моддалар) қўшилади.

Қандай қўшимча қўшилиши ва унинг миқдори пластмасса хоссаларига таъсир кўрсатади. Шунинг учун қўшимча модда киритиш билан пластмассанинг механик пишиқлигини ошириш, юқорироқ температураларга бардош бера оладиган қилиш керак. Қўшимчалар сифатида кукун, тола қатламли органик ва минерал моддалар ишлатилади. Масалан, ёғоч кукуни, кипик, асбест, шиша тола, қоғоз шишадан тайёрланадиган мато ва хоказолар қўшимча сифатида ишлатилади. Газ қўшимчалар билан тўлдирилган *пенопласт* ва *поропластлар* пластмассаларнинг айрим группасини ташкил қилади. Қўшимча сифатида ва қатламли моддалар ишлатилганда пластмассанинг пишиқлиги айниқса ортади.

Полимер молекулалари қўшимча модда заррачалари сиртига адсорбиланиб, молекулаларнинг ўзаро жойланиш ҳолатларини ўзгартиради, натижада тартибсиз жойлашган молекулалар тартиблироқ жойлашиб қолади. Шундан кейин пластмассанинг пишиқлиги ортади. Агар қўшимча моддadan кўпроқ қўшилса, пластмасса пишиқлигининг ортиши маълум даражага қадар давом этади, сўнгра тўхтайд.

Пластмассаларнинг механик хоссалари асосан: 1) ишлатилган полимернинг турига, унинг полимерланиш даражасига, полимер занжирлари тузилишига, улар орасидаги боғланишларга, полимернинг кристалланиш даражасига; 2) қўшимча моддаларнинг (пластификаторларнинг) турига, уларнинг тузилишига ва пластмассадаги нисбий миқдорига; 3) қолипга қуйиш шароитига (босим, температура ва қолиплаш вақти» га) боғлиқ.

Пластмассалар кенг қўламда ишлатилади. Уларнинг баъзилари иссиқ ўтказмайдиган, баъзилари товуш ўтказмайдиган материал сифатида ва бошқа мақсадларда ишлатилади. Пластмассаларни етарли даражада пластик бўладиган шароитда қолипларда пресслаб, улардан турли хил буюмлар тайёрланади.

### **19- §. ЮМБ ЭРИТМАЛАРИНИНГ КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРГА ЎХШАШЛИГИ ВА ФАРҚЛАРИ**

Агар ЮМБ айна эритувчида чексиз эрувчан бўлса, унда эриб барқарор эритма ҳосил қилади. Бу эритма ўзининг бир қатор хоссалари билан лиофоб коллоид эритмаларга ўхшайди. ЮМБ эритмаси билан лиофоб коллоид эритма орасида ўхшашлик борлигининг асосий сабаби шундаки, ЮМБ молекулаларининг диаметрлари лиофоб коллоид заррача диаметрига катталик жиҳатидан яқиндир. Қўпинча, ЮМБ молекуласи чўзиқ шаклга эга, унинг узунлиги энига нисбатан анча катта бўлади. Бу молекула эритмада ўралиб, чўзиқ айланма эллипсоид шаклини олади, унинг қиёфаси лиофоб коллоид заррачаси қиёфасига яқин бўлади. Ана шунинг учун ҳам бу икки тур дисперс системаларнинг бир қатор хоссаларида ўхшашлик кузатилади. Чунончи, худди лиофоб эритмалардаги каби ЮМБ эритмаларидаги заррачалр ҳам секин диффузияланади, ярим ўтказгич пардалардан ўтмайди. Шу сабабли илгари ЮМБ эритмаларини коллоид эритмалар жумласига киритишган эди. Лекин бир қатор хусусиятлари билан ЮМБ эритмалари коллоидлардан кескин фарқ қилади. Қуйида уларнинг хоссаларини таққослаб кўрамиз.

1. ЮМБ нинг эриш жараёни худди қуйи молекуляр моддаларники каби ўз-ўзича содир бўлади. Лекин типик коллоид эритма ҳосил қилиш учун кўпчилик ҳолларда махсус методларга мурожаат қилишга тўғри келади, чунки коллоид эритма ҳосил бўлишида системанинг сирти, бинобарин сирт энергияси ортади.

2. ЮМБ эритмалари (у қадар юқори бўлмаган концентрацияларда) гомоген системаларни ташкил этади. Коллоид эритма эса ҳар доим гетероген (микрогетероген) системадир.

3. Полимерларнинг эритмалари етарли даражада барқарор, вақт ўтиши билан ўзгармайди. Лекин коллоид эритмалар эса аслида беқарор, коллоид заррачалар бир-бири билан бирлашиб йириклашишга интилади, яъни улар ўзининг сирт энергиясини камайтириб, оқибатда барқарорроқ ҳолатга ўтади. Бинобарин, ЮМБ эритмалари барқарор термодинамик ҳолатда мавжуд бўлиб, коллоид эритмалар термодинамик жиҳатдан беқарор системалардир.

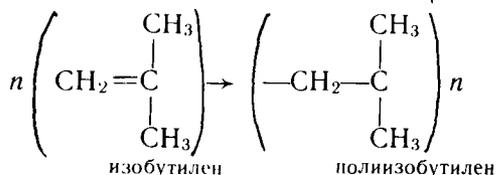
4. ЮМБ нинг барқарор эритмасини ҳосил қилиш учун ҳеч қандай стабилизаторнинг ҳожати йўқ, лекин золь ҳосил қилиш ва уни барқарор ҳолатда сақлаш учун, албатта, стабилизатор зарур.

5. Коллоид системада дисперс система моддаси кичик концентрацияда бўлади; бу эритманинг осмотик босими ҳам катта бўлмайди: унинг қовушоқлиги сувнинг (эритувчининг) қовушоқлигидан кам фарқ қилади. Лекин ЮМБ эритмасини жуда юқори концентрацияда тайёрлаш мумкин: у анча катта осмотик босимга эга бўла олади. Полимер эритмасининг қовушоқлиги эритувчининг (сувнинг) қовушоқлигидан анча катта бўлади.

### VIII БОБГА ДОИР МАСАЛАЛАР ЕЧИШ

**1- масала.** Изобутилендан молекуляр массаси 56 280 га тенг бўлган полиизобутилен ҳосил қилинган. Полимерланиш коэффициенти топилсин.

Е ч и ш. Изобутилен (мономер) полимерланганида полиизобутилен (полимер) ҳосил бўлиш реакциясини қуйидаги схема тарзида ёзиш мумкин:

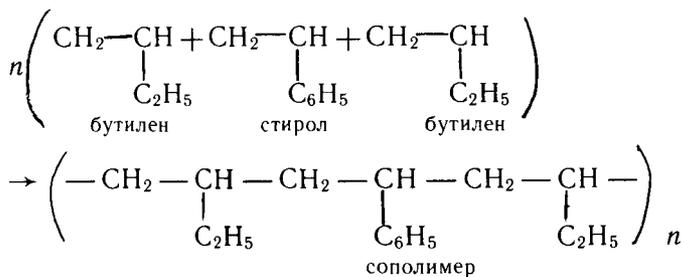


Полимерланиш коэффициенти  $n$  деганда полимерланиш вақтида мономернинг неча молекуласидан полимернинг битта макромолекуласи ҳосил бўлишини кўрсатувчи сон тушунилади. Бутиленнинг молекуляр массаси 56 га тенг. Полимернинг ўртача молекуляр массаси эса 56 280. Бинобарин, полимерланиш коэффициенти  $n$  қуйидагича топилади:

$$n = \frac{56280}{56} = 1005$$

**2- масала.** Стирол ва бутиленни 2 : 1 моляр нисбатда бир-бирига қўшиб, сополимер ҳосил қилинган. Реакция тенгламаси ёзилсин. Агар реакциянинг унуми 75 % бўлса, 125 кг сополимер ҳосил қилиш учун неча кг бутилен ва неча кг стирол керак бўлади?

Е ч и ш. Агар турли мономер моддалар полимерланиш реакциясига киришса, бундай реакция *сополимерланиш* реакцияси деб аталади. Берилган масалада бутилен стиролнинг сополимерланиш реакциясининг тенгламаси қуйидагича:



Реакцияга киришувчи моддаларнинг моляр массаларини ҳисоблаймиз: стирол  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$  учун  $M=104$ ; бутилен  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$  учун  $M=56$ . Икки моль бутилен ва бир моль стиролдан иборат «звено» нинг молекуляр массаси  $M=2 \cdot 56 + 104 = 216$ . Назарий жиҳатдан 125 кг сополимер ҳосил қилиш учун керак бўладиган стирол миқдорини топамиз.

$$\frac{216-104}{125-x} \quad x = \frac{104 \cdot 125}{216} = 60,17 \text{ кг}$$

Реакция унуми 75 % бўлгани учун стиролдан назарий миқдорга қараганда кўпроқ бўлиши керак:

$$60,17 \cdot \frac{100}{75} = 80,23 \text{ кг.}$$

Назарий жиҳатдан бутилен миқдори:

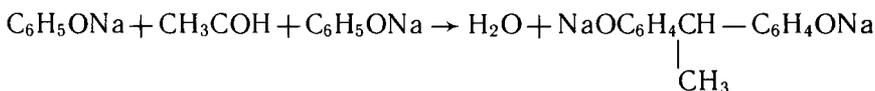
$$\frac{216-112}{125-y} \quad y = \frac{25 \cdot 112}{216} = 64,83 \text{ кг бўлиши керак.}$$

Реакциянинг унуми 75 % эканлигини назарга олсак, бутилендан

$$64,83 \cdot \frac{100}{75} = 86,44 \text{ кг керак бўлади.}$$

**3- масала.** Ацетальдегид ва натрий фенолят орасида содир бўладиган поликонденсатланиш реакциясининг схемасини тузинг. Икки моль натрий фенолят учун бир моль ацетальдегид кераклигини назарда тутиб, 300 кг смола ҳосил қилиш учун  $\text{CH}_3\text{COH}$  нинг 35 % ли эритмасидан қанча керак бўлишини ҳисоблаб чиқаринг.

Е ч и ш. Поликонденсатланиш реакциясини қуйидаги схема тарзида ёзиш мумкин:



Ҳосил бўлган ЮМБ «звеноси» икки молекула натрий фенолят ва бир молекула ацетальдегиддан ташкил топади. «Звенонинг» молекуляр массасини топиш учун натрий фенолятнинг иккита молекуляр

массасига ацетальдегиднинг молекуляр массасини қўшиб, йиғиндидан сувнинг молекуляр массасини айириб ташлаш керак. Натрий фенолятнинг молекуляр массаси 116, ацетальдегидники — 44. Бинобарин, «звено» нинг молекуляр массаси:

$$116 + 116 + 44 = 258$$

Энди «звено» лар сонини топамиз:

$$n = \frac{300000}{258} = 1161$$

$C_6H_5ONa$  нинг моль сони  $2 \cdot 1161 = 2322$ ,  $CH_3COH$  нинг моль сони 1161, ацетальдегиднинг миқдори  $44 \cdot 1161 = 51,08$  кг. Ацетальдегид 35 % ли эритма ҳолида эканлиги учун унинг реакция учун керакли миқдори:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ кг} - 35 \text{ кг} \\ x - 51,08 \text{ кг} \end{array} \quad x = \frac{100 \cdot 51,08}{35} = 145,52 \text{ кг}$$

**4-масала.** Стирол полимерланганида энтальпия ўзгариши топилсин. Масалани ечишда — $C=C$ — боғланиш энтальпияси — 587,8 кЖ/моль;

— $C_{sp^2} + C_{sp^2}$  боғланиш энтальпияси — 410,0 кЖ/моль

$C_{sp^2} - H_{(CH_2)}$  боғланиш энтальпияси — 423,4 кЖ/моль

— $C_{sp^2} - H_{(CH)}$  боғланиш энтальпияси — 420,5 кЖ/моль

— $C_{sp^3} - C_{sp^3}$  боғланиш энтальпияси — 347,3 кЖ/моль

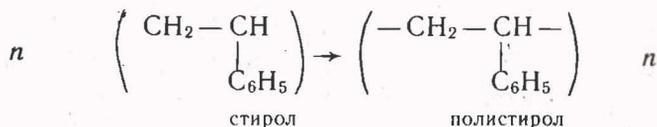
— $C_{sp^3} - C_{sp^2}$  боғланиш энтальпияси — 376,1 кЖ/моль

— $C_{sp^3} - H_{иккил.}$  боғланиш энтальпияси — 407,9 кЖ/моль

— $C_{sp^3} - H_{учл.}$  боғланиш энтальпияси — 404,2 кЖ/моль

эканлигини назарда тутинг (бу ерда  $H_{иккил}$  иккиламчи углерод атоми билан бириккан водород атоми,  $H_{учл.}$  учламчи углерод атоми билан бириккан водород атоми).

Ечиш. Стирол (винилбензол) нинг полимерланиш реакцияси схемаси қуйидагича:



Стирол полимерланганида унинг ҳар қайси молекуласидаги қўшроғ — $C=C$ — узилиб, унинг ўрнига иккита янги — $C-C$ — боғланиш вужудга келади. — $C_{sp^2} - C_{sp^2}$  боғланиш эса — $C_{sp^2} - C_{sp^2}$  боғланишга айланади.  $C_{sp^2} - H_{CH}$  боғланиш — $C_{sp^2} - H_{учл.}$  боғла-

нишга ўтади. Шуларни назарда тутиб, стиролнинг полимерланиш реакцияси энтальпиясини Гесс қонуни асосида қуйидагича ҳисоблаб топамиз.

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= E_{C=C} + E_{C_{sp^2}-C_{sp^2}} + 2E_{C_{sp^2}-H_{(CH_2)}} + E_{C_{sp^2}-H_{(CH)}} - \\ &- 2E_{C_{sp^2}-C_{sp^3}} - E_{C_{sp^2}-C_{sp^2}} - 2E_{C_{sp^2}-H_{\text{нккил}}} - E_{C_{sp^2}-H_{\text{уил}}} = \\ &= -587,8 + (-410,0) + 2(-423,4) + (-420,5) - \\ &- 2(-347,3) - (-376,1) - (-407,9) - (-404,2) = 25,6 \text{ кЖ/моль.} \end{aligned}$$

**5- масала.** Синтетик каучук хлороформда эритилиб, унинг молекуляр массаси  $M=3 \cdot 10^5$  эканлиги топилган. Молекуляр масса  $3 \cdot 10^5$  га тенг бўлган каучук намунасининг характеристик ковушоклигини топинг.

Ечиш. Масалани ечиш учун  $[\eta] = KM^\alpha$  тенгламадан фойдаланамиз. Масала шартига кўра  $M=3 \cdot 10^5$ . Жадвалдан синтетик каучукнинг хлороформдаги эритмаси учун  $\alpha=0,56$ ,  $K=1,85 \cdot 10^{-5}$  эканлигини топамиз:

$$[\eta] = KM^\alpha = 1,85 \cdot 10^{-5} / (3 \cdot 10^5)^{0,56} = 0,0215$$

$$[\eta] = 0,0215$$

**6- масала.** Поливинил спиртнинг сувдаги эритмаси учун топилган  $[\eta]=0,15=4,53 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,74}$  тенгламадан фойдаланиб, поливинил спиртнинг молекуляр массасини топинг.

Ечиш. Масалани ечиш учун  $0,15=4,53 \cdot 10^{-5} M^{0,74}$  ни логарифмлаймиз:

$$\lg 0,15 = \lg 4,53 - 5 + 0,74 \lg M$$

бундан  $\lg M = 4,7567$  ва  $M = 5,71 \cdot 10^4$  эканлигини топамиз.

### САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Полимерланиш коэффициенти, сополимерланиш, поликонденсатланиш тушунчаларига таъриф беринг.
2. Полимерлар эритмаларининг барқарорлиги ҳақида нималар айта оласиз? Полимерлар эритмалари барқарорлиги билан паст молекуляр лиофоб коллоид эритмаларининг барқарорлиги орасида қандай фарқ бор?
3. Полимерларнинг эритмалари учун фазалар қондасини қўллаш мумкинми?
4. Полимер эритилганида у билан эритувчи орасида қандай ўзаро таъсир содир бўлади?
5. Полимерларнинг эриш энергетикаси ҳақида нималар биласиз?
6. Полимер эритилганида эриш (аралашиш) энтропияси қандай ўзгаради? Энтропия ўзгариши полимернинг эгиловчанлигига боғлиқми?
7. Қандай шароитда полимер ўз-ўзича эрий олади?  $\Delta S$  билан  $\Delta H$  орасида қандай муносабат бўлганида полимер ўз-ўзича эрий олади?
8. ЮМБ эритмаларига электролитлар қандай таъсир кўрсатади? Бу ерда қандай лиотроп каторлар учрайди?
9. Коацервация нимадан иборат? Унинг юзага чиқиш шартларини айтиб беринг.
10. ЮМБ эритмаларининг осмотик босими қандай ҳисоблаб топилади?
11. Оксилларнинг эритмаларига электролитлар қандай таъсир кўрсатади?
12. Полимерларнинг молекуляр массаларини қандай методлар билан аниқлаш мумкин?
13. Структура ковушоклиги, характеристик ковушоклик нимадан иборат?

14. Штаудингер тенгламасини ёзиб беринг.
15. ЮМБ нинг химоявий таъсири нимадан иборат? У қандай бирликларда ифодаланади?
16. ЮМБ нинг «олтин сони», «рубин сони», «темир сони» деган терминларни тушунтириб беринг.
17. Пластмассалар ҳақида нималар биласиз?
18. Полимерларнинг агрегат ҳолатлари ҳақида нималар биласиз?
19. Макромолекулаларнинг асосий типларини айтиб беринг.
20. Эйнштейн формуласи нимадан иборат?
21. Формальдегидни полимерлаш натижасида ўртача молекуляр массаси 45 000 бўлган полимер ҳосил бўлган. Полимерланиш коэффициентини ҳисоблаб чиқаринг.
22. Дивинил (бутадиен) каучук совукда вулканизация қилинган, вулканизация тенгламасини ёзиб беринг. Вулканланган каучук таркибида 5 % олтингугурт борлиги аниқланган. 200 кг каучукни вулканизация қилиш учун қанча  $\text{SCl}_2$  керак бўлишини ҳисоблаб чиқаринг.

(Жавоби: 32,18 кг)

23. Политетрафторэтил (фторпласт — 4) нинг ҳосил бўлиш реакцияси тенгламасини ёзинг. Агар полимерланиш коэффициенти  $n = 1200$  га тенг бўлса, полимернинг ўртача молекуляр массаси қанчага тенг бўлади?

(Жавоби: 120 000).

24. Бутадиен-нитрил каучукнинг ўртача молекуляр массаси 395 000 га тенг. Полимерланиш реакцияси тенгламасини ёзинг ва полимерланиш коэффициентини аниқланг. (Жавоби: 500).

25. Бутадиен-стирол каучукнинг 0,274 грамини титрлаш учун 0,173 г  $\text{Br}_2$  кетган. Бу каучук таркибида неча процент стирол занжирлар борлигини аниқланг. (Жавоби: 78,6 %).

26. Полихлорвинил ҳосил қилиш учун дастлабки модда сифатида ацетилендан фойдаланилган. Реакция тенгламасини ёзинг.

27. Формальдегиднинг полимерланиш реакцияси тенгламасини ёзинг. Агар реакция учун формальдегиднинг 40 % ли эритмасидан 250 кг ишлатилган бўлса, қанча полимер ҳосил бўлади? (Жавоби: 90 кг).

### 1-§. ИВИШ ЖАРАЕНИ, ИВИҚЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ

Структуралар ҳосил қилиш процесси дисперс системанинг барча ҳажмига тарқалса, система алоҳида бир ҳолатга ўтади. Система бундай ҳолатда чексиз катта ковушокликка эга бўлиб қолади: унда каттиқ жисмнинг ҳам, суюкликнинг ҳам хоссалари бўлади. Коллоид заррачалараро ёки полимерларнинг макромолекулалари орасида молекуляр тутиниш кучлари таъсир этиши туфайли ички структуралар ҳосил қилиш натижасида ўз оқувчанлигини батамом йўқотган ва ички қисмига суюклик тарқалган каттиқсимон (қуюқ) дисперс система ивиқ ёки гель деб аталади (латинча *gelatus* — музлаган сўзидан келиб чиққан).

Гель ҳосил бўлганида системадаги дисперс фаза ва дисперсион муҳит миқдорлари орасидаги нисбат ўзгармай қолади. Қўпинча «гель» термини коллоид системаларда ишлатилади, «ивиқ» эса полимер эритмаларининг ички структуралар ҳосил бўлиши натижасида ўз оқувчанлигини йўқотган маҳсулотларидир. Коллоид системаларда гелга айланиш ва полимер эритмаларининг ивиш жараёнларига 1) коллоид заррача ёки полимер макромолекуласининг шакли ва катта-кичиклиги; 2) дисперс фаза ва дисперсион муҳит миқдорлари орасидаги нисбат (яъни дисперс фазанинг концентрацияси); 3) температура; 4) вақт ва 5) электролит қўшилиши катта таъсир кўрсатади.

Дисперс фазасининг заррачалари асимметрик шаклда бўлган системалардагина ивиш жараёни вужудга келади. Бундай системалар қаторига баъзи коллоидлар, суспензиялар ва кўпчилик ЮМБ эритмалари киради. Бу системаларда бир заррачанинг айрим қисмлари бошқа заррачанинг айрим қисмлари билан бирлашиб, ивишни вужудга келтирувчи тўрсимон ёппа структура ҳосил қилади.

Бутун суюкликни ивитиш учун етарли тўрсимон структура ҳосил қилиш учун системада эриган модданинг концентрацияси етарли даражада бўлиши лозим. Масалан, желатина эритмасининг хона температурасида ивиши учун унинг энг паст концентрацияси тахминан 1 % га тенг бўлиши керак. Агар эритманинг концентрацияси ундан кам бўлса, ивиш процесси содир бўлмайди.

Системадаги заррачаларнинг асимметрия даражаси ивиш процессида асосий роль ўйнайди. Макромолекула қанча чўзиқ бўлса, эритманинг ивиш концентрацияси шунча паст бўлади.

Эритманинг концентрацияси ивиш тезлигига ҳам таъсир этади. Концентрация ортиши билан ивиш тезлашади. Температура кўтаририлганида молекулаларнинг ҳаракат тезлиги ортади ва молекулалар орасидаги боғланиш заифлашади. Шу сабабдан ҳар қандай гелнинг ҳосил бўлиши учун ўзига хос энг паст температура керак. Бу температурадан юқорида ивиш процесси содир бўлмайди. Масалан, желатиннинг 5% ли эритмаси 5°C да, 15% ли эритмаси 4°C да ивиққа айланади.



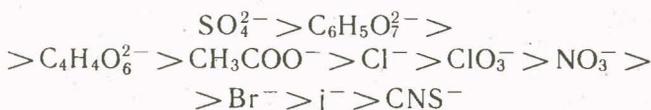
53-р а с м. Гелнинг тузилиш схемаси.

Геллар ва ивиқлар ҳосил бўлишида вақтнинг роли ҳам катта. Ивиш ва гелга айланиш жараёнлари ҳатто етарли концентрацияга эга бўлган системаларда ҳам бир онда содир бўлмайди. Коллоид эритмаларда дисперс фаза заррачаларининг ва полимер эритмаларида макромолукулаларнинг қайта группаланиши ҳамда тўрсимон ғовак структуралар ҳосил бўлиши учун маълум вақт талаб қилинади. Структураларнинг ҳосил бўлиши баъзи системаларда бир неча ҳафта ва ойлар давом этади. Баъзан гел ёки ивиқ тайёр бўлганидан кейин ҳам системада структуралар ҳосил бўлиши давом этаверади. Бунинг натижасида гел ва ивиқнинг мустаҳкамлиги ҳамда эластиклиги ортиб боради. Ивиқнинг тўрсимон тузилиши 53-расмда тасвирланган.

Гелга айланиш ва ивиш жараёнларига электролитлар катта таъсир кўрсатади. Баъзи электролитлар, аниқроқ айтганда уларнинг ионлари ивиш процессини тезлатади, баъзилари сусайтиради, айримлари золнинг гелга айланишини ёки полимер эритмасининг ивишини тамомила йўқ қилиб қўяди.

Текширишлар ивиш ва гелга айланиш процессларига катионларнинг кам таъсир этишини кўрсатди. Натрийнинг сульфат, карбонат, хлорид, йодид ва роданид тузлари билан ўтказилган тажрибалар сульфат ва карбонат тузлари желатина эритмасининг ивишини тезлатишини, хлорид ва йодидлар эса ивишни сусайтиришини кўрсатди; роданид кўшилганда эса желатина эритмаси мутлақо ивимади.

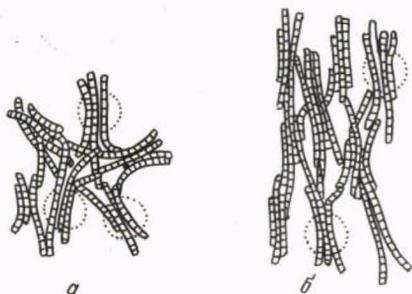
Турли анионларнинг ивиш тезлигига таъсирини текшириш натижасида анионларнинг қуйидаги лиотроп қатори тузилган:



Хлор ва ундан кейинги анионлар ивиш жараёнини сусайтиради.

Ивиш жараёнига анионларнинг таъсир этиш тартиби электролит концентрацияси оширилиши билан ўзгармайди, фақат таъсир кучаяди, холос.

Анионларнинг юқорида келтирилган лиотроп қатори — юқори молекуляр моддалар эритмаларининг «тузланиш» жараёнидаги анионлар қаторини эслатади.



54-расм. Эластик ивик:  
 а — чўзилмаган ҳолати, б — чўзилган ҳолати.

Қац ва Ф. Г. Гернгросс желатина ивиғини рентген нурлари ёрдамида текшириш натижасида макромолекуланинг айрим занжирлари ўзаро бирикиб тутам ҳосил қилади, деган фикрга келдилар. Молекулаларнинг ана шундай тутамларида фақат занжирнинг ўрта қисмлари ўзаро бирлашиб, унинг уч томонлари бўш қолади ва бир занжир бошқа занжирга ўзининг уч томонлари билан бирлашади (54-расм, а). Эластик ивикларда занжирларнинг ўрта қисмлари ҳаракатсиз нукталар бўлиб,

занжирнинг уч томонлари ҳаракатчандир. Шунинг учун бундай ивиклар эластик ва қаттиқ бўлади. Агар ивик чўзилса, занжирлар бир-бирига нисбатан параллел ҳолатга келади (54-расм, б).

Гель гарчи оқувчан бўлмаслиги билан золдан фарқ қилса-да, гель билан золь ўртасида катта фарқ йўқ, деса бўлади. Масалан, золь гелга айланганда система котади, лекин унинг кўпчилик физик хоссалари кам ўзгаради. Маълум бир модда золи ва гелининг электр ўтказувчанлиги бир хил бўлади; шунингдек, бирор эриган модда гелда ҳам, золда ҳам бир хил тезлик билан диффузияланади. Баъзи гелларнинг таркибида дисперс фаза жуда оз (1—2% ча) бўлади. Таркибида суюқлик кўп бўлган ана шундай геллар *лиогеллар* деб аталади. Улар ЮМБ эритмаларининг ивишидан ҳосил бўлади. Булар қаторига кисель, қатиқ ва бошқалар қиради. Қуруқ ҳолатда олинган ЮМБ ҳам ивиклар (геллер) қаторига қиради; уларнинг таркибида суюқлик жуда оз бўлади; буларга дурадгорлик елими, крахмал, каучук ва бошқаларни мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Таркибида суюқлик оз бўладиган ана шундай қуруқ геллар *ксерогеллар* деб аталади (латинча «ксеро» — қуруқ сўздан келиб чиққан). Ун, қуриган елим ва бошқа моддалар ксерогеллар учун мисол бўла олади.

Кўпинча «тузланиш» ёки коагуляция ходисалари натижасида ҳам геллар ҳосил бўлади. Коагуляция натижасида ҳосил бўлган геллар *коагеллар* дейилади. Агар ксерогель суюқликка солинса, суюқликни ютиб, ўз ҳажмини ошира боради, яъни бўка бошлайди. Қуруқ желатина бўкиб, секин-аста ивиққа ва сўнгра золга айланади.

Бўкканда ўз ҳажмини оширадиган ксерогеллар *эластик геллар*, бўкмайдиган геллар эса *мўрт геллар* деб аталади. Баъзи геллар бу икки группа ўртасидаги оралик вазиятни эгаллайди. Желатина, каучук эластик геллар қаторига қиради, желатина сувни шимганида ҳажми 12—13 марта катталашади. Силикат кислота, темир (III)-гидроксид, алюминий гидроксид геллари мўрт геллардир.

Мўрт геллар суюқлик бўғларини юта олади; бунинг натижасида гель адсорбцион сольват қават билан копланди ва унда капилляр конденсация содир бўлади.

Эластик гелларнинг ўзи ҳам икки гурпачага: *маълум чегаригача бўкадиган геллар ва чексиз бўкадиган геллар гурпаларига бўлинади*. Маълум чегаригача бўкадиган курук геллар дисперсион мухитни маълум микдордагина шимади. Бу геллар шу температурада суюкликни бошқа шима олмайди, лекин температура кўтарилганда суюкликни яна шимиши мумкин. Масалан, желатина гелини 40°C дан юқорида чексиз бўкадиган гел деса бўлади.

Гуммиарабик (елим) гели чексиз бўкадиган гелдир. Бу гел сувни жуда кўп шимиб, охирида золга айланади. Хом каучук ҳам бензолда чексиз бўкадиган гелдир. Эластик геллар қуриганда уларнинг ҳажми жуда кичрайиб, зич қаттиқ модда ҳосил бўлади, лекин улар ўз эластиклигини сақлаб қолади.

Мўрт гелларнинг ўзига хос хусусияти шундаки, уларнинг ҳажми жуда оз ўзгаради; масалан, силикат кислота гели қуриганда унинг ҳажми унча ўзгармайди. Бу вақтда силикат кислота гелидан сув чиқиб кетади, лекин гелнинг асосий скелети ўзгармайди ва гел ғовак бўлиб қолади. Агар қуриган ҳолатдаги гелга сув қўшилса, сув гелга шимилиб; унинг ғовак жойларини тўлдирди; лекин бу вақтда гелнинг ҳажми катталашмайди. Шунинг учун силикат кислота гели катта сиртга эга бўлади ва адсорбент сифатида ишлатилади.

## 25. ТИКСОТРОПИЯ

Агар темир (III)-гидроксид золига тўлиқ коагуляция содир бўлиши учун етарли бўлмаган микдорда коагулятор (масалан, ош тузи) қўшилса, золнинг қовушоклиги ортиб кетади. Бирмунча вақт ўтганидан кейин золнинг ҳаммаси гелга айланиб қолади. Уни қаттиқ силкитилса, гелнинг қовушоклиги камайиб, яна қайтадан дастлабки ҳолатига (яъни золга) ўтади. Тинч қолдирилса, бир оздан кейин яна гелга айланади. Башарти, желатина, агар-агар геллари ҳамда бошқа геллар ёки баъзи полимерларнинг ивиқлари чайқатилса, улар суюлади ва золга айланади: ҳосил бўлган золь тинч қўйилса, яна гелга айланади, яна чайқатилса, яна суюлиб, золга айланади. Бу процесс вақтида температура ўзгармайди. *Структуралар ҳосил қилган системанинг (гелнинг) структуралар ҳосил қилмаган системага (золга) изотермик айланиши тиксотропия дейилади.*

Тиксотропияни схема тарзида қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Тиксотропия ҳодисаси жуда кўп учрайди. Тиксотропия ҳодисаси кузатиладиган геллар *тиксотроп геллар* дейилади. Булар каторига алюминий гидроксид, хром гидроксид, ванадат ангидрид геллари, лой, тирик ҳужайранинг протоплазмалари ва бошқалар қиради.

Текширишларнинг кўрсатишича, тиксотропия ҳодисаси заррачалари шар шаклида бўлмай, балки узунчок ва пластинкачалардан иборат (асимметрик тузилишдаги) гелларда кўп учрайди; бундан ташқари, тиксотропия ҳодисасида идишнинг шакли ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, золь тор цилиндрда кенг идишдагига қараганда тез гелга айланади.

28.9. Заррачалари узунчоқ ва пластинкасимон шаклда бўлган система-ларда тиксотропиянинг келиб чиқиш сабаби шундаки, бундай системаларда ички структуралар Ван-дер-Ваальс кучлари (ёки водород боғланиш энергияси) ҳисобига ҳосил бўлади. Гелларда тиксотропик ўзгариш бўлишининг сабаби шундаки, ~~гель~~ золь процессининг активланиш энергияси (потенциал ғови) жуда кичик қийматга эга бўлиб, унинг амалга ошиши учун силкитиш вақтида берилган энергия етарлидир. Химиявий системаларнинг активланиш энергияси (яъни потенциал ғови) катта қийматга эга. Шу сабабли химиявий боғланишлар иштирок этадиган системаларда тиксотропия амалга ошмайди: силкитишда берилган энергия потенциал ғовни енгиб ўтиш учун етарли бўлмайди.

Ҳар бир тиксотроп система ўзининг золь  $\rightleftharpoons$  гел мувозанатини маълум вақт ичида амалга оширади. Ҳар бир тиксотропик коллоид системанинг золи фақат маълум вақт ўтганидан кейингина гелга айланади. Бу вақт *гелга айланиш даври* дейилади.

Тиксотропик ўзгаришлар вақтида дисперс фаза заррачалари ўзаро бирикмайди, йириклашмайди, яъни системанинг дисперслик даражаси тиксотропик ўзгаришлар вақтида ўзгармайди. Тиксотропияни миқдор жиҳатидан характерлаш учун системанинг қотиш тезлиги ва ҳосил бўлган гелнинг маҳкамлиги тушунчаларидан фойдаланилади. Тиксотропияга системадаги рН, температура ва электролит кўшилиши таъсир этади.

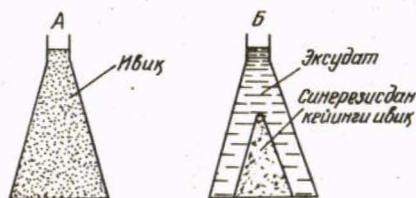
Тиксотропия ҳодисаси катта амалий аҳамиятга эга. Масалан, ернинг чуқур қаватларидан нефть қидириш ишида кўпдан бери тиксотропия ҳодисасидан фойдаланиб келинади. Ерни бурғиладда бурғи лой, кварц ва бошқа тоғ жинслари қаватидан ўтади. Ер тоза сув қуйиб пармаланганда тоғ жинслари қуюқ массага айланиб, бурғиладда қийинлаштириши мумкин. Агар сув ўрнига тиксотроп лой эритмаси (масалан, бентонит суспензияси) ишлатилса, бу эритма тоғ жинси билан аралашиб, тиксотроп система ҳосил қилади ва бурғиладда осонлашади. Мой бўёқлар тайёрладда ҳам тиксотропия ҳодисасини ҳисобга олиш керак бўлади. Яхши бўёқ чўтка билан аралаштирилганда суюқлашади ва бўялган сиртда чўтка толаларининг изи (сирт таранглик таъсири остида) йўқолиб кетгунча суюқлигича қолади ва сўнг бўёқ тезда қотади. Агар тиксотропия ҳодисаси бўлмаганда эди, бўёқ оқиб тушар ва бўялган сирт гадир-будур бўлиб қолар эди.

### 3-§. СИНЕРЕЗИС

Геллар бир қанча вақт ўтгач, қариганида ҳажми кичрайиб дисперсион муҳитни сиқиб чиқара бошлайди. Гелнинг ўз-ўзича икки қаватга (суюқ эритма ва зич гел қаватларига) ажралиш процесси *синерезис* дейилади. Синерезис натижасида гел қайси идишда турган бўлса, ўша идиш шаклини олади (55-расм).

Синерезис ҳодисасини, масалан, силикат кислота, ванадий (V)-оксид гелларида ва бензопурпурин деб аталадиган бўёқ гелида ва бошқаларда кузатиш мумкин. Синерезис вақтида ажралиб

чиқадиган суюқлик микдори кўп сабабларга боғлиқ ва турли системалар учун турлича бўлади. Баъзи гелларда (масалан, силикат кислота гелида) концентрациянинг ортиши синерезисни кучайтиради: айримларида (масалан, крахмал, агар-агар, ацетилцеллюлоза гелларида) концентрация ортиши билан синерезис сусаяди. Синерезис тезлиги ҳам турлича бўлади: у, одатда концентрация ва температура ортиши билан ортади. Оксил ивиқларида синерезис тезлиги рН га ҳам боғлиқ. Кўпинча, бошқа моддаларнинг кўшилиши ва механик таъсир натижасида синерезис кучаяди.



55-расм. Синерезис ҳодисаси.

Синерезис вақтида ажралиб чиқадиган суюқ фаза (эксудат) тоза эритувчи эмас, балки ўша гелнинг ёки полимер ивиғининг пастрок концентрацияли эритмасидир. Юқори молекуляр модданинг гели синерезисга учраганида ажралиб чиққан суюқ фаза — полимернинг эритувчидаги эритмасидан иборат бўлиб, каттик фаза эритувчининг юқори молекуляр моддадаги эритмасидир.

ЮМБ ивиқларининг синерезис процесси кўпинча қайтар тарзда содир бўлади. Баъзан температурани салгина кўтариш билан синерезисга йўлиққан гелни ўзининг дастлабки ҳолига қайтариш мумкин. Агар гел ёки ивиқ сақланганда унинг ичида бирор химиявий процесс юзага чиқса, бундай ҳолларда синерезис мураккаблашади ва ўзининг қайтарлигини йўқотади.

Синерезис ҳодисаси саноят моллари ва озик-овқат маҳсулотлари ишлаб чиқариш технологиясида кўп учрайди. Синерезис ҳодисасининг келиб чиқиш сабаби шундаки, заррачаларнинг ўзаро тортишув кучи гелда тўрсимон структуралар ҳосил бўлгандан кейин ҳам таъсир этаверади.

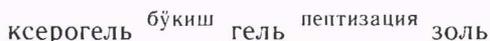
Синерезис ҳодисасини С. М. Липатов мукамал текширган: унинг фикрича желатиналаниш (ивиш) ва синерезис жараёнлари бир хил процесслар бўлиб, улар коллоидларнинг «эскириш» ҳодисасида айрим-айрим босқичлардир. Агар дисперс фазасининг заррачалари асимметрик тузилишга эга бўлган геллар ўзгармас температурада сақланса, уларнинг қовушоқлиги ўз-ўзидан ортади. Золларнинг вақт ўтиши билан ўз-ўзича ўзгариши золнинг «эскириши» деб аталади. Эскириш жараёни фақат золлардагина эмас, гелларда ҳам юз беради. Гель эскирганда унинг тиксотропик хоссаси йўқола бошлайди.

Золнинг эскиришида унга ташқаридан ҳеч қандай модда қўшилмайди. Золь эскириш жараёнида гелга айланади; кўпчилик геллар синерезис ҳодисаси натижасида ўз ҳажмини кичрайтириб, ксерогелларга ўтади. Шунинг учун золларнинг эскириш жараёни куйидаги схема билан кўрсатилади:

золь желатиналаниш гель синерезис ксерогель

Агар қуруқ ксерогель эритувчига солинса, суюқликни шимиб олиб гелга, гел эса пептизация жараёни натижасида золга айланиши

мумкин. Шунинг учун ксерогелдан золь ҳосил бўлиш жараёнини қуйидаги схема билан тасвирлай оламиз:



ЮМБ гелларида синерезис жараёни қайтар тарзда содир бўлади. Баъзан синерезисга учраган системани салгина киздириш билан эски ҳолатига қайтариш мумкин. Коллоидларнинг эскириш жараёнида баъзан хилма-хил химиявий ўзгаришлар рўй беради. Бундай ҳолларда синерезис жараёни қайтар тарзда содир бўлмайди.

#### 4-§. БЎКИШ

Ксерогелни бўктириш учун унинг бир бўлагини суюқлик буғига тутиш ёки суюқликка ботириб қўйиш керак. Ҳар бир ксерогель турли эритувчиларда турлича бўкади. Масалан, желатина сувда яхши бўккани ҳолда, органик эритувчиларда сира бўкмайди. Каучук эса эфир, бензол ва хлороформда яхши бўкади, аммо сув ва спиртда бўкмайди. Бўкиш жараёнининг интенсивлиги ҳақида фикр юритиш учун ксерогелнинг массаси ёки ҳажми ўлчанади.

Бўкиш вақтда ксерогель массасининг ортишидан фойдаланиб 1 г ксерогель бўкканда қанча суюқлик шимилганлигини топиш мумкин. 1 г ксерогель бўкканда шимиллаган суюқлик миқдори *бўкиш даражаси* (бўкиш коэффиценти) дейилади ва *i* ҳарфи билан белгиланади:

$$i = \frac{\text{шимилган суюқлик миқдори (г)}}{\text{курук модда миқдори (г)}}$$

Агар полимернинг бўкишга қадар (яъни курук модда) массасини  $m_0$  билан, бўккандан кейинги массасини  $m$  билан белгиласак, бўкиш даражаси  $i = \frac{m - m_0}{m_0}$  бўлади.

Каучукнинг турли органик суюқликларда бўкиш қуйидаги жадвалда кўрсатилган.

27-жа д в а л

1 г каучукнинг турли органик эритувчиларда бўкиши

Суюқлик	Каучукнинг массаси		
	1 соатдан кейин	2 соатдан кейин	3 соатдан кейин
Хлороформ	4,217	5,556	6,48
Толуол	2,637	3,432	3,936
Этил эфир	1,189	2,118	2,284
Этил спирт (96% ли)	1,00	1,000	1,000

Ксерогелнинг бўкишини ҳажмий усул билан аниқлаш учун бўкишдан аввал ҳам, бўкишдан кейин ҳам гелнинг ҳажми ўлчанади. Бунинг учун 1949 йилда К. С. Аҳмедов ва С. Н. Набихўжаев жуда қулай асбоб таклиф қилдилар (56-расм). (Бўкиш даражасини ўлчашда яна Б. А. Догадкин ва Ленинград университети таклиф қилган асбоблар ҳам кўп



56-расм. Бўкишни ўлчаш учун ишлатиладиган асбоб.

ишлатилади). Бу асбоб икки най оркали бир-бири билан уланган икки қисмдан иборат. Қисмларни бирлаштирувчи шиша найлар даражаларга бўлинган Бўкадиган модданинг ҳажмини ўлчаш учун асбобга шу ксерогелни бўктира олмайдиган суюқлик солиниб, асбоб тик ҳолатга келтирилади ва суюқлик ҳажми ўлчанади; сўнгра унинг устига маълум миқдорда ксерогель солинади-да, ҳажмнинг қанча ортганлигига қараб, бу модданинг ҳажми топилади. Шундан кейин суюқлик тўкиб ташланади ва унинг ўрнига бўктирадиган суюқлик солиниб, ксерогелнинг бўкиш даражаси аниқланади:

$$i = \frac{V - V_0}{V_0} 100 \%$$

бу ерда  $V_0$  ва  $V$  ЮМБ ҳажмлари.

Бўкиш жараёни кўпинча, экзотермик жараён бўлиб, бу жараён вақтида иссиқлик чиқади. Масалан, 1 г желатина бўктирилса, 23,85 жоуль, 1 г крахмал бўктирилса, 27,61 жоуль иссиқлик чиқади.

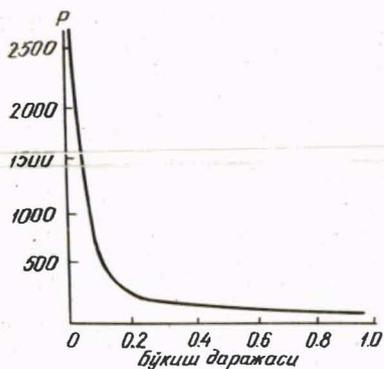
Бўкиш иссиқлиги, биринчидан, модданинг сольватация иссиқлик эффектига ва, иккинчидан, қаттик модда структураларининг парчаланиш иссиқлик эффектига боғлиқдир:

$$Q = q + (-q_1) \quad (\text{IX. I})$$

бу ерда  $Q$  — бўкиш иссиқлиги,  $q$  — сольватация иссиқлиги,  $-q_1$  — қаттик жисм структураларининг парчаланиш иссиқлиги (бу жараён вақтида иссиқлик ютилгани учун  $q_1$  нинг олдига минус ишораси кўйилган).

Полимернинг бўкиш процесси умуман икки босқич билан боради. Биринчи босқичда озгина суюқлик ютилиб, иссиқлик чиқади. Бўккан полимернинг ҳажми ўзининг аввалги ҳажми билан ютилган эритувчи ҳажми йиғиндисидан кичик бўлади. Бўкиш вақтида қаттик модда ва суюқлик умумий ҳажмининг камайиш ҳодисаси *контракция* ёки *қиришим* дейилади. Қиришим жараёни фақат бўкишнинг биринчи босқичидагина юз беради.

Бўкишнинг биринчи босқичида ютилган суюқлик полмердаги кутбли группаларнинг сольватланиши учун сарф бўлади. Илмий тадқиқотлар шуни кўрсатдики, полимер билан энергетик жиҳатдан



57-расм. Бўкиш босими билан бўкиш даражаси орасидаги боғланиш.

яъни ЮМБ заррачаси атрофида бир неча молекуляр каватлардан иборат сольват кобиклар ҳосил бўлади деб нотўғри хулоса чиқарилган эди. Эндиликда эса полимернинг сольват кавати мономолекуляр каватдир, деган хулосага келинди.

Бўкишнинг иккинчи босқичида иссиқлик чиқмайди, жуда кўп эритувчи ютилади. Лекин ютилган суюқлик полимернинг макромолекуллари билан бирикмайди, фақат чигалланган макромолекулалар ўртасидаги бўш жойларига шимилади, холос.

Бўкаётган модда ўз ҳажмининг ортисига халал берувчи жисмга қарши катта босим кўрсатади. Масалан, бир идишга нўхат солиниб, унинг устига сув қуйилгандан кейин идишнинг оғзи маҳкам бекитиб қўйилса, бўкаётган нўхат идишни ёриб юбориши ҳам мумкин. Бўкаётган гелнинг гель билан суюқлик чегарасига қўйилган ғовак пардага кўрсатган босими бўкиш босими дейилади.

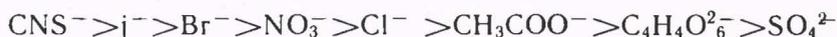
Ксерогелда нам қанчалик кам бўлса, унинг бўкиш босими шунчалик катта бўлади. Бўкиш босими бўкишнинг дастлабки босқичида жуда катта бўлади, сўнгра гель суюқликни шимгани сари тез пасайиб кетади. Бўкишнинг дастлабки босқичидаги босимни ўлчаш методи ҳозирча топилган эмас. Шунинг учун олимлар бўкишнинг дастлабки босқичидаги босимни эмпирик формулалар ёрдами билан ёки билвосита усуллар билан ҳисоблаб топишади. Масалан, Кац гель устидаги буғ босими билан гелнинг бўкиш босими ўртасидаги боғланишдан фойдаланиб, казеиннинг бўкиш босимини ҳисоблаб чиқарган ва бу босим бўкишнинг дастлабки босқичида 1000 атм дан ортиқ эканлигини ҳисоблаб топган. 57-расмда бўкиш босими билан бўкиш даражаси ўртасидаги боғланишни кўрсатадиган диаграмма берилган (абсциссалар ўқига бўкиш даражаси, ординаталар ўқига эса бўкиш босими қўйилган).

Бўкиш босими билан осмотик босим ўртасида маълум даражада ўхшашлик бор. Худди осмотик босим каби бўкиш босими ҳам температуранинг кўтарилиши билан ортади.

Бўкиш даражасига бир қанча факторлар таъсир этади. Масалан,

оксил моддаларнинг бўқиш даражасига суюкликдаги водород ионларининг концентрацияси, суюкликда ҳар хил тузларнинг бор-йўқлиги ҳам катта таъсир этади. Желатинанинг бўқиш даражаси энг паст бўладиган рН қиймати 4,7 га тенг, чунки рН қиймати 4,7 бўлганда желатина изоэлектрик ҳолатда туради. рН маълум бир қийматга эга бўлганда желатинанинг бўқиш даражаси максимумга этади, сўнгра эса пасаяди.

ЮМБнинг сувда бўқишига нейтрал тузлар катта таъсир кўрсатади. Бу ерда ҳам худди «тузланиш» ҳодисасидаги каби анионлар катта роль ўйнайди. Юкорида айтилган лиотроп қатор бу ерда тесқари тартибда ёзилади:



Бу қаторда хлор ионидан чапда турган ионлар бўқиш даражасини тоза сувдагига қараганда анча қучайтиради. Хлор ионининг ўнг томонида турган анионлар эса, аксинча, бўқиш даражасини пасайтиради. Ионларнинг бўқиш даражасига бу хилда таъсир этиши ҳар қайси ионнинг гидратланиш хусусияти турлича бўлганидан келиб чиқади.

**Бўқиш кинетикаси.** ЮМБ нинг бўқиш даражаси

$$i = \frac{m - m_0}{m_0}$$

формула билан ифодаланишини юкорида кўриб ўтдик. Энди бўқиш кинетикасини кўриб чиқамиз.

Бўққан модда массаси  $m$  икки масса йиғиндисига тенг; бири қурук модда массаси  $m_0$  ва иккинчиси бўқиш вақтида полимер ютган суюклик массаси  $q$  дир:

$$m = m_0 + q$$

$q$  эса ўз навбатида

$$q = v \cdot d \quad \text{га тенг}$$

(бу ерда  $v$  — суюклик ҳажми,  $d$  — унинг зичлиги). Энди бўқиш даражаси учун қуйидаги формулага эга бўламиз:

$$i = \frac{m_0 + v \cdot d - m_0}{m_0} = \frac{v \cdot d}{m_0} \quad (\text{IX. 2})$$

Полимернинг бўқиш жараёни маълум вақт ичида содир бўлади. Бўқиш тезлиги  $\frac{di}{dt}$  учун қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$\frac{di}{dt} = k(i_{\text{max}} - i) \quad (\text{IX. 3})$$

бу ерда  $i_{\text{max}}$  — максимал бўқиш даражаси  $i$  — айни вақтдаги бўқиш даражаси. Бу тенглама интегралланганида қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$-\lg(i_{\text{max}} - i) = kt + \text{const}$$

ёки

$$-\lg(i_{\max} - i) = \frac{k}{2,303} \cdot t + \text{const}$$

$t=0$  бўлганда  $i=0$ . Бинобарин,  $-\lg i_{\max} = \text{const}$ ,

$$\text{ёки} \quad -\lg(i_{\max} - i) = -\lg i_{\max} + \frac{k}{2,303} \cdot t$$

$$\text{ёхуд} \quad \lg \frac{i_{\max}}{i_{\max} - i} = \frac{k}{2,303} \cdot t \quad (\text{IX.4})$$

Бу тенглама тўғри чизик тенгламасидан иборат. Тажрибада  $t$  ўзгариши билан  $\lg \frac{i_{\max}}{i_{\max} - i}$  нинг ўзгаришидан фойдаланиб, диаграмма тузилади. Хосил қилинган диаграммада тўғри чизикнинг оғиш бурчаги тангенсга  $\frac{k}{2,303}$  га тенг бўлади. Бундан фойдаланиб, бўкиш жараёнининг тезлик константаси  $k$  ни ҳисоблаб топиш мумкин.

### 5-§. ГЕЛЛАРДА СОДИР БУЛАДИГАН ДИФФУЗИЯ ҲОДИСАСИ

Гель ва ивиқлар тўрсимон тузилганидан, уларни ташкил қилган модда кўпинча (таркибида сув кўп бўлган гелларда) жуда оз ҳажми эгаллайди, чунки ҳажмининг асосий қисмини дисперсион муҳит олади. Шунинг учун гелларда молекула ва ионлар (масалан,  $K^+$  ва  $Cl^-$  ионлари) худди дисперсион муҳитдаги каби диффузияланади. Бу ҳодисадан фойдаланиб, электрохимияда  $KCl$  ли сифонлар тайёрлашда  $KCl$  қўшилган агар-агар эритмаса ишлатилади. Гелларда диффузия тезлиги гелнинг концентрациясига, заррачаларнинг катта-кичиклигига, диффузияланувчи модда табиатига ва гелнинг «янги-эски» лигига боғлиқ. Агар гелда (ёки ивиқда) бораётган диффузия бирор бошқа ҳодиса (масалан, диффузияланувчи модда билан гель орасидаги ўзаро таъсир ёки адсорбция) туфайли мураккаблашмаса, гелдаги диффузия тезлиги Фик конунига бўйсунди. Бу конунга мувофиқ, диффузия тезлиги (яъни вақт бирлиги ичида системанинг сирт бирлиги орқали ўтадиган модда микдори) концентрациялар градиентига (яъни диффузия содир бўлаётган йўналишнинг узунлик бирлигида концентрациянинг ўзгаришига) пропорционалдир:

$$\frac{1}{s} \frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{IX.5})$$

бу ерда  $\frac{1}{s} \frac{dm}{dt}$  — диффузия тезлиги,  $dc/dx$  — концентрациялар градиенти,  $D$  — диффузия коэффициенти,  $s$  — сирт юзи. Бундай шароитда диффузияланувчи модданинг концентрацияси гель ичида аста-секин ўзгариб боради.

Агар гелда бораётган диффузия адсорбция ёки химиявий реакциялар туфайли мураккаблашса бунда диффузияланувчи модданинг концентрацияси гелда кескин ўзгариб кетади. Масалан, желатина ивиғида хлорид кислота диффузияланганида ивик билан кислота орасида химиявий реакция юзага чикиб, желатина хлорид тузи ҳосил бўлади.

Гель концентрациясининг ортиши билан заррачаларнинг гелда диффузияланиш тезлиги пасаяди. Масалан, 10 % ли желатина ивиғида электролитларнинг диффузия тезлиги сувдагига қараганда 50 % бўлиб, 30 % ли ивиқда 90 % пастдир.

Гелларда бўладиган диффузия ҳодисаси бўёкчилик ва тери пишириш саноатида аҳамиятга эга.

### **6-§. ГЕЛЛАРДА СОДИР БЎЛАДИГАН ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАР. ЛИЗЕГАНГ ҲОДИСАСИ**

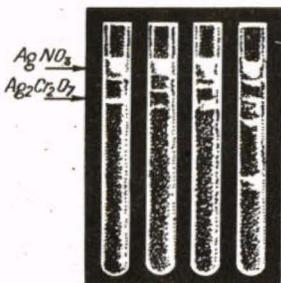
Одатдаги эритмаларда бўладиган диффузия вақтида эритма аралашади ва эритма ичида конвекцион оқимлар вужудга келади: гелларда бўладиган диффузия ҳодисасида эса суюқлик аралашмайди ва суюқлик ичида конвекцион оқимлар ҳосил бўлмайди. Шунинг учун ҳам электролитларнинг сувдаги эритмаларида содир бўладиган реакциялар жуда тез, гелларда содир бўладиган реакция эса суст боради. Баъзан гелнинг турли қисмларида бошқа-бошқа реакциялар содир бўлади.

Гель ва ивиқларда борадиган реакцияларнинг характери реакция маҳсулотининг эрувчан-эримаслигига ҳам боғлиқ. Агар маҳсулот эрувчан бўлса, унинг диффузияси икки тарафлама бўлади. Масалан, таркибида мис сульфат бўлган елим гелида аммиак эритмаси диффузияланганида аммиак гелга ўтади, мис сульфат эса аммиак эритмасига ўтади; улар орасидаги реакция маҳсулоти эса яхши эрувчан комплекс туз бўлгани учун иккала томонга ҳам диффузияланади.

Агар гелда ёки ивиқда бораётган реакция натижасида эримайдиган модда ҳосил бўлса, у модда гелнинг ёки ивиқнинг сиртида ёки унинг ички қисмларида чўкиши мумкин. Эримайдиган маҳсулот гелнинг (ивиқнинг) ҳамма ҳажмида бир текисда чўкмайди, балки ҳалқалар шаклида тарқалади: бу ҳалқалар орасида тиник гель (ёки ивик) ҳалқалари ётади. Мисол тариқасида қуйидаги реакцияни кўрсатиб ўтамыз.  $K_2Cr_2O_7$  эритмасига желатина қўшиб, желатинанинг  $K_2Cr_2O_7$  эритмасидаги суюқ ивиғи тайёрланади. Бу ивик иссиқ ҳолда пробиркага қуйилади. Унинг устига  $AgNO_3$  нинг концентранган эритмасидан озгина қўшилади. Ивик қаватида  $AgNO_3$  секин-аста диффузияланади ва  $K_2Cr_2O_7$  билан учрашиб реакцияга киришади:



Бу вақтда қизил тусли  $Ag_2Cr_2O_7$  чўкмаси ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган чўкма ивиқда бир текис бўлмай, қаватма-қават жойлашади (58-расм). Бу ҳодиса *Лизеганг ҳодисаси* дейилади.



58-ра с м. Лизеганг ходисасининг пробиркада кўриниши.

59-ра с м. Лизеганг ҳалқалари.

Худди шу тажрибанинг ўзини шиша пластинкада ҳам ўтказиш мумкин. Бунинг учун желатинанинг  $K_2Cr_2O_7$  эритмасида тайёрланган ивик иссиқ ҳолда шиша пластинкага солинади ва котгунча кутиб турилади; котгандан кейин унинг устига  $AgNO_3$  нинг концентрланган эритмасидан бир неча томчи томзилади.  $AgNO_3$  томчиси тушган ерда ва унинг яқинида дарҳол  $Ag_2Cr_2O_7$  нинг қизил тусли қават-қават ҳалқасимон чўкмалари пайдо бўлади.  $Ag_2Cr_2O_7$  чўкмасининг ҳалқалари шундай тарқаладики, ҳар бир шундай ҳалқадан кейин желатина ҳалқаси келади, унинг кетидан яна  $Ag_2Cr_2O_7$  ҳалқаси, ундан кейин эса яна желатина ҳалқаси келади ва ҳоказо.  $Ag_2Cr_2O_7$  ҳалқалари марказда зич бўлиб, марказдан узоқлашган сари сийраклаша боради: ҳалқаларнинг қалинлиги ортиб, ранги оч бўла боради (59-расм). Бу ҳалқалар *Лизеганг ҳалқалари* дейилади. Лизеганг ҳалқалари гелларда бошқа моддалар чўкканда ҳам пайдо бўлади.

Кўпчилик материалларнинг (масалан, агат, яшим ва бошқаларнинг) ва капалак қанотларининг рангдор бўлишига сабаб Лизеганг ҳодисасидир.

#### IX БОБГА ДОИР САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. «Гель» (ёки ивик) тушунчасига таъриф беринг.
2. Мўрт гель билан эластик гель орасидаги фарқни айтиб беринг.
3. Чекли ва чексиз бўкиш орасида қандай фарқ бор?
4. Коллоид системаларда гелга айланиш, полимер эритмаларнинг ивик ҳосил қилиш жараёнлари нималарга боғлиқ?
5. Анионлар ивик ҳосил бўлишига қандай таъсир кўрсатади? Бу борада анионлар қандай лиотроп каторга жойлашади?
6. Тузланиш нимадан иборат?
7. Тиксотропия ҳодисаси нимадан иборат? Қандай геллар тиксотропик геллар дейилади?
8. Синерезис ҳодисаси нимадан иборат? Золнинг гелга ва ксерогелга айланишида синерезис қандай роль ўйнайди?
9. Пептизация нима?
10. Бўкиш даражаси нимадан иборат? Бўкиш иссиқлиги нима? Бўкиш босими нима? Бўкиш кинетикасига таъриф беринг.
11. Контракция учун мисол келтиринг.
12. Анионлар полимерларнинг бўкишига қандай таъсир кўрсатади? Бу ерда қандай лиотроп катор мавжуд?
13. Гелларда содир бўладиган диффузия ҳақида нималар биласиз?
14. Гелларда содир бўладиган химиявий реакцияларга мисол келтиринг.

# Х 6 0 6 МИКРОГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАР. КЎПИКЛАР. СУСПЕНЗИЯЛАР. АЭРОЗОЛЛАР. ЭМУЛЬСИЯЛАР КУКУНЛАР

## 1-§. СУСПЕНЗИЯЛАР

Дисперс системаларнинг учинчи хили дағал дисперс системалардир. Дағал дисперс системаларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 100 нм дан катта бўлади. Дисперс фаза ва дисперсион мухитнинг агрегат ҳолатига қараб дағал дисперс системалар бир неча хил бўлиши мумкин. Турмуш ва техникада энг кўп учрайдиган дағал дисперс системалар куйидагилардир:

1. Қаттиқ дисперс фаза ва суюқ дисперсион мухитдан иборат дағал дисперс системалар; улар *суспензиялар* деб аталади. Масалан, сувга тупроқ солиб чайқатилса, суспензия ҳосил бўлади.

2. Суюқ дисперс фаза ва суюқ дисперсион мухитдан иборат системалар; булар *эмульсиялар* дейилади. Сут эмульсияга мисол бўла олади, чунки майда-майда ёғ заррачалари сув ичига тарқалган бўлади. Агар дисперс фаза газ бўлса, бундай системалар газсимон эмульсиялар, бошқача айтганда *кўпиклар* деб аталади.

3. Бир неча хил қаттиқ жисмлардан тузилган системалар тўғридан-тўғри *аралашмалар* дейилади.

Суспензия ва эмульсиялар коллоид эритмалардан куйидаги хоссалари билан фарқ қилади:

1) суспензия билан эмульсия оптик жиҳатдан бир жинсли эмас; улар ёруғлик нуруни тарқатиб юборади, ҳамма вақт лойқа ва полидисперс бўлади, седиментацион жиҳатдан барқарор эмас;

2) суспензия билан эмульсия икки ва уч қаватга бўлиниши ва уларнинг таркибий қисмлари бир-биридан ажралиши мумкин, дисперс системаларнинг бу хоссаларидан фойдаланиб техникада бир модда бошқа моддалардан ажратиш олинади.

Агар система эмульсиядан иборат бўлса, у ҳолда дисперс фазани дисперсион мухитдан ажратиш учун система узок вақт тиндирилади ёки центрифугаланади. Бунда бир-бири билан аралашмайдиган иккита суюқлик қавати ҳосил бўлади ва улар бир-биридан ажратиш олинади.

Агар система суспензиядан иборат бўлса, бу система тиндирилган вақтда оғир модда идиш тубига чўқади. Дисперсион мухит ичида дисперс фазанинг чўқиш процесси седиментация дейилади. Седиментация ходисасини ҳамма суспензияларда ҳам кузатиш мумкин, лекин ҳамма суспензияларнинг седиментация тезлиги ҳар хил бўлади. Суспензияларнинг чўқиш тезлиги дисперсион мухитнинг зичлигига, ковшоқлигига ва дисперс фаза заррачаларининг

зичлигига ҳамда уларнинг радиусига боғлиқдир. Агар  $t$  вақт ичида заррачанинг босган йўли  $H$  бўлса, седиментация тезлиги  $V = H/t$  бўлади.

Седиментация тезлиги билан муҳитнинг қовушоқлиги ва зичлиги орасидаги боғланиш қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$V = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(D-d)g}{\eta} \quad (\text{X. 1})$$

бу ерда  $r$  — заррача радиуси,  $\eta$  — дисперсион муҳитнинг қовушоқлиги,  $D$  — заррача моддасининг зичлиги,  $d$  — дисперсион муҳит зичлиги,  $g$  — оғирлик кучи тезланиши.

Седиментация тезлигининг дисперсион муҳит қовушоқлигига тескари пропорционаллиги формуладан кўриниб турибди. Бир хил дисперсион муҳитда бўлган турли модда суспензияларининг седиментация тезлиги ўша дисперс фазанинг радиуси квадратига, дисперс фаза ва дисперсион муҳит моддаларининг зичликлари айирмасига тўғри пропорционалдор; аввал йирик заррачалар, ундан кейин эса майда заррачалар чўкади. Албатта,  $D > d$  бўлган ҳоллардагина чўкиш кузатилади. Агар  $D < d$  бўлса, аксинча дисперс фаза суюқлик сиртига қалқиб чиқади.

Седиментация тезлигини аниқлаш учун Н. А. Фигуровскийнинг седиментатор деб аталадиган асбобидан фойдаланилади. Бу методнинг моҳияти шундаки, суспензия ичига жойлашган паллачага  $t$  вақт ичида чўккан модда массаси ( $q$ ) аниқланади. Абсциссалар ўқига  $t$  ни, ординаталар ўқига  $q$  ни қўйиб *седиментация диаграммаси* ҳосил қилинади. Седиментация диаграммасининг чизиклари турли суспензиялар учун турлича бўлади. Бу чизиклардан фойдаланиб, суспензиядаги заррачаларнинг ўртача радиусларини аниқлаш мумкин. Шунингдек, агар суспензия полидисперс бўлса, седиментация диаграммасидан фойдаланиб, суспензияларнинг қанча проценти қандай дисперсликка эга эканлигини ҳамда суспензия функцияларининг нисбий миқдорларини аниқлаш олампиз.

## 2-§. МИКРОГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАР

Коллоид химияда заррачаларининг катта-кичиклиги фақат 1—100 нм ( $10^{-9}$ — $10^{-7}$  м) бўлган дисперс системаларгина ўрганилмай, анча йирикроқ заррачалардан тузилган системалар ҳам ўрганилади. *Дисперс фазаси заррачаларининг катта-кичиклиги оддий микроскопда кўринадиган дисперс системалар микрогетероген системалар* деб аталади. Улар жумласига кукунлар, суспензиялар, эмульсиялар, кўпиклар ва аэрозоллар қиради. Буларга микрогетероген системалар номи берилганидан кейин коллоид системалар ультрамикрогетероген системалар деб аталадиган бўлди.

Микрогетероген системаларнинг заррачалари нисбатан тез чўкиши (ёки суюқлик юзасига қалқиб чиқиши) мумкин. Улар, кўпинча тиник бўлмайди. Микрогетероген системалар табиатда, кишлок

хўжалигида, озиқ-овқат саноатида ва бошқа соҳаларда кенг тарқалган.

Коллоид системалар заррачаларининг диаметри турлича бўлиши мумкин. Қуйидаги жадвалда олтин золи заррачаларининг диаметри оддий ва мураккаб моддалар молекулаларининг диаметри билан солиштириб кўрилган.

Модданинг номи	Молекуласининг диаметри	Олтин золи заррачаларининг диаметри (d)	
Водород	0,1 нм	кичик заррачалар	1—3 нм
Хлороформ	0,8 нм	йирик заррачалар	10—15 нм
Гемоглобин	2—5 нм		

### 3-§. ЭМУЛЬСИЯЛАР

Эмульсиялар дағал дисперс системалар қаторига киради.

*Бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқликдан иборат суюқ микрогетероген дисперс система эмульсия деб аталади.* Демак, эмульсия ҳосил бўлиши учун суюқликлар бир-бирида жуда оз эриши керак; масалан, эмульсия ҳосил қилувчи суюқликлардан бири сифатида сув олинса, сувда оз эрийдиган суюқлик шартли равишда «мой» («ёғ») деб аталади. Суюқликларнинг қайси бири дисперс фаза бўлишига қараб, эмульсиялар икки турга бўлинади. Агар «мой» томчилари сув ичига тарқалган бўлса (яъни «мой» дисперс фаза бўлса), бундай эмульсия мойнинг сувдаги эмульсияси дейилади; агар, аксинча, сув томчилари «мой» ичида тарқалган бўлса, ундай эмульсия сувнинг мойдаги эмульсияси деб аталади. Биринчи тур эмульсиялар М/С билан, иккинчи тур эмульсиялар эса С/ М билан белгиланади.

Эмульсияда дисперс фаза томчиларининг диаметри ҳар хил (0,1 микрондан 50 микронгача) бўлиши мумкин<sup>1</sup>.

Агар эмульсияда дисперс фазанинг ҳажми эмульсия ҳажмининг 1/1000—1/10 000 қисмини ёки дисперс фазанинг миқдори 0,1 % ни ташкил этса, бу эмульсия суюлтирилган эмульсия деб аталади. Дисперс фаза миқдори 74 % гача бўлса, концентрланган, 74 % дан ортиқ бўлса, ўта концентрланган эмульсияга эга бўлаемиз.

Икки тоза суюқликни бир-бири билан аралаштириб, суюлтирилган эмульсияларнигина ҳосил қилиш мумкин. Икки тоза суюқликдан ҳосил қилинган эмульсияда дисперс фазанинг энг кўп миқдори (ҳажм жиҳатидан) 2 % дан ортиқ бўлмайди. Бундай эмульсия бир оз вақт тургандан кейин дисперс фаза томчилари бири-бири билан бирлашиб, (к о а л е с ц е н ц и я), икки қаватга ажралади. Эмульсиялар олиш учун биринчидан, эмульсия таркибига кирувчи суюқликларни етарли даражада дисперс ҳолатга ўтказиш ва

<sup>1</sup> микрон — 1000 нм.

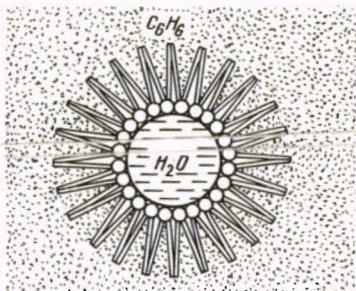
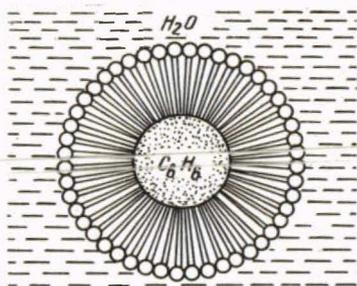
иккинчидан, ҳосил қилинган дисперс системани барқарор қилиш керак. Суюкликларнинг етарли даражада дисперланиши учун уларни механик чайқатиш, махсус куракчали аралаштиргичлар билан аралаштириш, майда тешиклардан ўтказиш, ультратовуш таъсирида аралаштириш каби методлардан фойдаланилади.

Шу тарика ҳосил қилинган дисперс система термодинамик жиҳатдан барқарор эмас, чунки унинг эркин сирт энергияси жуда каттадир. Бундай системани барқарор ҳолатга ўтказиш учун икки йўл бор: биринчиси заррачаларнинг сиртларини камайтириш ва иккинчиси сирт тарангликни камайтириш йўли билан эркин сирт энергиясини камайтиришдир. Ўз-ўзида қолдирилган системада заррачалар ўзаро бирлашиб йириклашади ва юқорида баён этилган коалесценция содир бўлади.

Концентрланган (суюкликларнинг ҳажмий концентрациялари 50 % га яқин) барқарор эмульсиялар ҳосил қилиш учун системага суюкликларнинг сирт таранглигини камайтирадиган, суюкликлар сиртида мустаҳкам парда ҳосил қилиб дисперс фаза томчиларининг бир-бири билан ёпишиб кетишига йўл қўймайдиган учинчи модда — *эмульгатор* қўшиш керак. Акад. П. А. Ребиндер текширишларига кўра эмульгаторнинг вазифаси фақат фазалараро сирт тарангликни камайтириш эмас, балки асосан, эмульсия томчилари сиртида механик жиҳатдан мустаҳкам, коалесценцияга қаршилиқ кўрсата оладиган химоя пардалар ҳосил қилишдан иборат. Эмульгатор бу ерда стабилизаторлик вазифасини бажаради. Эмульгаторларни уларнинг дисперслик даражасига қараб уч гурпуга бўлиш мумкин: 1) дағал дисперс эмульгаторлар, масалан, лой, темир (III)-гидроксид ва бошқалар, 2) коллоид дисперс эмульгаторлар, масалан, желатина, казеин, альбумин, декстрин, елим ва бошқалар, 3) молекуляр дисперс эмульгаторлар, масалан, совун, бўёқлар, электролитлар ва шу кабилар. Коллоид дисперс эмульгаторлар айниқса катта аҳамиятга эга, чунки улар жуда яхши химоя пардалар ҳосил қила олади. Эмульсиялар концентрация жиҳатидан уч синфга: *суюлтирилган, концентрланган ва юқори концентрациядаги эмульсияларга* бўлинади; агар эмульсия таркибида дисперс фаза микдори 0,1 % гача бўлса, бундай эмульсия суюлтирилган эмульсия дейилади (масалан, буғ машина ишлашдан ҳосил бўладиган конденсатда машина мойи микдори 0,1 % га яқин бўлади). Суюлтирилган эмульсия таркибида дисперс фаза томчиларининг диаметри  $10^{-7}$  м (тахминан ультрамикрөгетероген системалардаги заррачалар диаметрига яқин) бўлади. Бундай эмульсиялар ниҳоятда барқарордир; уларни ҳосил қилиш учун махсус эмульгатор ишлатилмаса ҳам бўлади.

Концентрланган эмульсия таркибида ҳажми жиҳатидан 74 % га қадар дисперс фаза бўлади. Бундай эмульсиядаги заррачаларни оддий микроскоп билан кўриш мумкин.

Юқори концентрациядаги эмульсияларда дисперс фаза микдори 74 % дан ортиқ (то 99 % гача) бўлиши мумкин. Бундай эмульсиядаги томчилар ўз шаклини ўзгартириб, кўп бурчак (полиэдр) шаклига ўтиши мумкин. Агар бу эмульсия микроскоп билан кузатилса, унинг ичидаги суюклик томчилари худди асалари инини эслатади; улар



60-расм. М/С ва С/М типдаги эмульсия томчиларининг тузилиши.

ўз хоссалари билан, кўпинча, гелларга якин туради. Эмульгатор сифатида ишлатиладиган сирт-актив модданинг таркибида (унинг диперслик даражасидан қатъи назар) гидрофиль ва гидрофоб қисмлари бўлиши керак. Кучли гидрофиль хусусиятга эга бўлган эмульгатор М/ С типдаги эмульсиялар олиш учун хизмат қилади. Гидрофоб хоссалари кучли бўлган эмульгаторлар эса С/М типдаги эмульсиялар ҳосил қилишда ишлатилади.

Агар 10 мл сувга 10 мл бензол кўшиб чайқатилса, икки хил эмульсия олиниши мумкин: бензол томчилари сувга ва сув томчилари бензолга таркалади (60-расм). Агар системага гидрофиль эмульгатор қўшилса, эмульгатор молекуласининг кутбсиз қисми (углеводород) мой (бензол) томчиларига, кутбли қисми (—COOH,—OH,—NH<sub>2</sub> группалар) эса сув томчиларига ботади, лекин гидрофиль эмульгаторни сув кўпроқ хўллайди, натижада эмульгатор ҳажмининг кўп қисми сувга ва оз қисми бензолга ботади. Натижада бензол томчисини эмульгатор яхши қуршаб олади. Унинг фазалараро таранглиги камайди ва бу ерда эмульгаторнинг гидратланган мустаҳкам химоя пардаси ҳосил бўлади, бу парда мой томчиларини коалесценциядан сақлайди. Сув томчисини гидрофиль эмульгатор батамом қуршаб ололмайди, бундай сув томчилари бир-бири билан учрашганида ўзаро бирлашиб кетади; бензол томчилари эса бир-бири билан бирлашиб кетмайди. Демак, гидрофиль эмульгатор ишлатиб, фақат М/С типдаги барқарор эмульсия олишимиз мумкин. Агар гидрофоб эмульгатор ишлатилса, бу эмульгатор сув томчиларини яхши қуршаб олади (чунки бензол эмульгаторни яхши хўллайди), натижада С/М типдаги барқарор эмульсия ҳосил бўлади. Эмульсияларнинг барқарорлиги томчи сиртидаги эмульгатор каватининг сольватланишига ҳам боғлиқ.

Совун энг кўп ишлатиладиган эмульгатор ҳисобланади. Ишкорий металлларнинг совунлари кўпроқ гидрофиль хоссага эга бўлганидан, М/С типдаги эмульсиялар олишда эмульгатор сифатида ишлатилади. Кўп валентли металлларнинг совунлари кўпроқ гидрофоб хоссага эга бўлганлиги учун С/М типдаги эмульсиялар олишда ишлатилади.

Эмульгаторларни мукамал текшириш натижасида қуйидаги қоидага келинган: *эмульсияни ташкил қилувчи суюқликлардан қайси бири эмульгаторни яхши эритса, ўша суюқлик дисперсион муҳит бўлиб қолади.*

Агар М/С типдаги эмульсияда гидрофиль эмульгатор (масалан, натрий олеат) гидрофоб эмульгаторга (масалан, кальций олеатга)

алмаштирилса, С/М типдаги эмульсия ҳосил бўлиши мумкин. Бир типдаги эмульсиянинг иккинчи типдаги эмульсияга ўтиш ҳодисаси эмульсия фазаларининг алмашинуви деб аталади.

Эмульсия қайси типга оид эканлигини аниқлаш учун бир неча методлардан фойдаланиш мумкин. Масалан, эмульсияларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаб, унинг типини аниқлаш мумкин (фақат М/С типдаги эмульсияларгина сезиларли электр ўтказувчанликка эга). Эмульсиянинг рангига асосланиб ҳам унинг типини аниқласа бўлади. Бунинг учун эмульсияни ташкил қилган суюқликлардан фақат бирида эрийдиган бўёқ олиниб, бу бўёқ эмульсияга кўшилади ва эмульсиянинг бир томчиси микроскоп остида қаралади. Агар олинган томчида бўёқ эриса, ўша суюқлик дисперс фаза, иккинчи суюқлик эса дисперсион муҳит бўлади. Эмульсияларнинг типини аниқлашнинг яна бир усули эмульсияни суюлтиришга асосланган. Агар М/С типдаги эмульсияни микроскоп остига кўйиб, унга сув қўшсак, эмульсияда «мой» томчиларининг бир-биридан узоқлашувини кўрамиз. Эмульсия типини флюоресценция методи ёрдамида ҳам аниқлаш мумкин. Агар С/М типдаги эмульсияга ультрабинафша нур берилса, эмульсия қоронғи камерада кўзга кўринувчан ранг касб этади. Бу билан С/М типдаги эмульсия М/С типдаги эмульсиядан фарқ қилади. М/С типдаги эмульсия ҳеч қандай флюоресценцияга учрамайди. Бу метод паст ва ўртача концентрациядаги эмульсиялар учун қўлланилади.

Яна бир энг оддий методни кўрсатиб ўтамиз. Бир парча фильтр қоғоз олиб, унинг устига озгина эмульсия кўйилади. Агар ўртада бир томчи суюқлик қолиб, барча суюқлик фильтр қоғозга ёйилиб кетса, сигналган эмульсия М/С типга мансуб бўлади. Лекин бу метод билан сув ва бензолдан ташкил топган эмульсияларнинг типини аниқлаб бўлмайди.

**Эмульсияларнинг қовушоқлиги.** Эмульсиянинг қовушоқлиги уни ташкил қилган дисперс фаза қовушоқлиги  $\eta_1$  га, дисперсион муҳит қовушоқлиги  $\eta_0$  га дисперс фазанинг ҳажмий концентрацияси  $\varphi$  га ва эмульгаторнинг хоссаларига боғлиқ. Дисперс фазаси қаттиқ моддадан иборат дисперс системалар қовушоқлигини ифодаловчи Эйнштейн тенгламаси:

$$\eta_c = \eta_0 (1 + 2,5\varphi) \quad (X. 2)$$

фақат дисперс фазасининг қовушоқлиги дисперсион муҳит қовушоқлигидан катта бўлган эмульсиялар учун қўлланила олади. Г. Тейлор 1932 йилда эмульсиялар қовушоқлигини текшириб, Эйнштейн тенгламасига ўхшаш тенгламани таклиф қилди:

$$\eta_c = \eta_0 \left[ 1 + 2,5\varphi \left( \frac{\eta_1 + 2\eta_0/5}{\eta_1 + \eta_0} \right) \right] \quad (X. 3)$$

Бу тенглама Эйнштейн тенгламасидан фақат  $\frac{\eta_1 + 2\eta_0/5}{\eta_1 + \eta_0}$

кўпайтирувчиси борлиги билан фарк қилади. Тейлор бу тенгламани чиқаришда заррачалар орасида ўзаро таъсир йўқ, деб фараз қилган. Д. Сибри эмульсияларнинг қовушоқлигини ҳисоблаб топиш учун қуйидаги тенгламани таклиф қилди:

$$\eta_0 = \eta_0 \left[ \frac{1}{1 - (K\varphi)^{\frac{1}{3}}} \right] \quad (\text{X.4})$$

бу ерда  $K$  — «хажмий фактор» дейиладиган доимий катталиқ, унинг қиймати кўпчилик эмульсиялар учун 1,3 га яқин; умуман  $K$  нинг қиймати эмульсия типига, дисперс фаза ва эмульгатор моддаларининг хоссаларига боғлиқ.

Эмульсия таркибидаги дисперс фаза концентрацияси оширилганда эмульсиянинг қовушоқлиги ортибгина қолмай, балки у каттик мустаҳкам ҳолатни касб этади. Шу сабабли юқори концентрацияга эга бўлган эмульсияни ҳатто синдириш ва кесиш ҳам мумкин. Эмульсияларнинг каттик ва мустаҳкам ҳолатини (бошқача айтганда силжиш кучланишининг чегара қиймати) олишига сабаб иккита: 1) эмульсия концентрацияси ошганида дисперс фаза томчиларини бирлаштирувчи структуралар ҳосил бўлади; 2) таркибида эмульгатор бор фазалараро қаватлар эластик хоссаларга эга. Юқори концентрацияга эга бўлган эмульсияларнинг ташқи кўриниши қуюқ желатина эритмаларини эслатади.

**Эмульсияларнинг молекуляр-кинетик хоссалари.** Дисперс системаларнинг бошқа кўринишларидаги каби юқори дисперсликка эга бўлган эмульсияларнинг суюлтирилган эритмаларида ҳам броун ҳаракати кузатилади. Дисперс фаза ва дисперсион муҳит моддаларининг зичликлари орасида фарк бўлишига қараб эмульсиянинг йирик томчилари суюқлик сиртига қалқиб чиқади ёки идиш тубига чўқади. Эмульсия сферик томчиларини чўқиш тезлиги  $\omega$  учун В. Рибчинский ва И. Гадамард қуйидаги тенгламани таклиф қилганлар:

$$\omega = \frac{2gr^2(d_1 - d_0)}{3\eta_0} \cdot \frac{\eta_1 + \eta_0}{3\eta_1 + 2\eta_0} \quad (\text{X.5})$$

бу ерда  $r$  — томчи радиуси,  $d_1$  — дисперс фаза моддасининг зичлиги,  $d_0$  — дисперсион муҳит моддасининг зичлиги,  $\eta_1$  — дисперс фаза моддасининг қовушоқлиги,  $\eta_0$  — дисперсион муҳит моддасининг қовушоқлиги.

Бу тенглама ҳамма вақт тажрибада тасдиқланавермайди; бунга сабаб шуки, фазалар орасида ўзига хос механик хоссаларга эга бўлган учинчи қават ҳосил бўлиши мумкин.

Эмульсия фазаларининг бир-биридан ажралишига эришиш учун кўпинча эмульсия тиндирилади. Бу жараёни тезлатиш учун центрифугадан фойдаланиш мумкин. Ҳозирги вақтда центрифугалар нефтни тозалашда, лаборатория шаронтида суюқликларни бир-биридан ажратишда кенг қўлланилади.

**Эмульсиянинг олиниш усуллари.** Бошқа дисперс системалар

сингари, эмульсиялар ҳам диспергация ва конденсация усуллари билан олинади. Диспергация методи қўлланилганида қандай типдаги эмульсия ҳосил бўлиши фазаларнинг аралаштирилиш тартибига, уларнинг табиатига, эмульгаторни қўшиш усулига ва эмульсияни тайёрлаш техникасига боғлиқ. М/С типдаги эмульсия фазалар бир-бирига қуйидаги тартибда қўшилганда ҳосил бўлади: аввал эмульгатор сувда ёки «мойда» эритилади, сўнгра эмульгатор қўшилган сувга оз-оздан «мой» қўшиб борилади. С/М типдаги эмульсия ҳосил қилиш учун эмульгатор қўшилган «мой» устига тўғридан-тўғри сув солинади. Албатта, бу усулдан фақат дисперс фаза концентрацияси кичик бўлган эмульсиялар олишда фойдаланилади. Акс ҳолда эмульсия фазаларнинг алмашилиш ҳодисаси рўй бериши мумкин.

Совун ёрдамида эмульсия ҳосил қилиш учун зарурий ёғ кислотани мойда эритиб, бу эритма ишқорнинг сувдаги эритмаси билан аралаштирилади. Бунда совун ҳосил бўлиш реакцияси фазалар сиртида содир бўлади. Ўзаро қўшиладиган моддаларнинг микдорлари орасидаги нисбатга қараб бу усул ёрдамида М/С ёки С/М типдаги эмульсиялар тайёрлаш мумкин. Эмульсия тайёрлаш учун икки суюқлик махсус конструкцияли асбобларда аралаштирилади. Энг оддий конструкциядаги асбобда бир суюқликка маълум тезликда иккинчи суюқлик оқими юборилади. Бу ишни унумли бажаришда суюқлик оқимининг тезлиги ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Агар суюқлик оқимининг тезлиги *критик тезликдан* паст бўлса, ҳеч қандай эмульсия ҳосил бўлмайди. Саноатда ва лабораторияда фазаларни бир-бирига қўшиш турли кўринишдаги аралаштиргичи бор аппаратларда бажарилади. Лекин бу метод ёрдамида юқори концентрацияли эмульсиялар ҳосил қилиб бўлмайди. Бу мақсад учун коллоид тегирмон жуда ҳам қўл келади.

Эмульсиялар техникада ва турмушда жуда катта аҳамиятга эга. Масалан, маргарин ишлаб чиқаришда эмульсия олиш процессидан фойдаланилади. Қўпинча, масалан, табиий эмульсиялардан қимматли мойлар олишда эмульсияларни емириш зарурияти туғилади. Бу процесс *деэмульгация* деб аталади. Деэмульгацияни, яъни эмульсияда коалесценцияни юзага чиқариш учун деэмульгаторлар ишлатилади. Кичик концентрациядаги эмульсияларни емиришда деэмульгатор сифатида электролитлардан фойдаланилади. Масалан, буғ машиналарида сув конденсатланганидан ҳосил бўладиган мой эмульсияларига оз микдорда алюминий сульфат қўшиш билан коалесценция вужудга келтирилади. Тиниқ эмульгаторлар таъсири натижасида стабилланган концентранган эмульсияларни емириш учун қуйидаги методлар қўлланилади: 1) химоя пардаларни химиявий реагентлар (масалан, кучли кислоталар) таъсири билан емириш, 2) эмульгаторни кучлироқ (лекин ўзи эмульгатор бўлмаган) сирт-актив модда билан сиқиб чиқариш, 3) эмульсия фазаларини алмаштири оладиган моддалар таъсир эттириш, 4) эмульсияларни узоқ вақт тинитиш ёки центрифуглаш ёрдамида каватлар ҳосил қилиш, 5) химоя пардаларни механик усулда емириш, 6) эмульсияларни кучли электр майдонида емириш, 7) эмульсияларни қиздириш ёрдамида емириш.

#### 4- §. КУКУНЛАР

Кукунлар табиатига ва заррачаларининг катта-кичиклигига қараб кўп сохаларла қўлланилади. Қуйидаги жадвалда саноат аҳамиятига эга бўлган кукунлар берилган.

Кукунлар жумласига чанг ҳолатига қадар майдаланган кўмир (чанг ҳолатидаги ёқилғи), курум, турли қурилиш, абразив материаллар ва дисперс ҳолатдаги моддалар киради. Агар бирор модда коллоид ҳолатгача майдаланган бўлса, у чанг ҳолатда бўлса ҳам, барибир коллоид система ҳисобланаверади, чунки бу ҳолда дисперсион муҳит родини ҳаво бажаради. Яна шуни айтиш керакки, модда масалан, кўмир кукун ҳолатига ўтганида унинг ғоваклиги

28-жа д в а л

Саноат аҳамиятига эга бўлган кукунлар

Кукуннинг номи	Кукун заррачасининг диаметри, м·10 <sup>-6</sup>	Қандай системага кириши
<b>Қурумлар:</b>		ультрамикродисперс
газ-канал қуяси (курум)	0,03—0,09	— « —
газ-печь қуяси	0,10—0,30	— « —
лампа қуяси	0,30—0,60	— « —
<b>Оксидлар:</b>		
магний оксид	0,3—0,5	
титан оксид	0,2—0,7	
рух оксид	0,2—0,8	
темир оксид	0,3—1,5	
<b>Бўр (СаСО<sub>3</sub>)</b>		
чўктирилган бўр	1—5	микродисперс
янчилган бўр	5—50	
<b>Каолин</b>	2—20	
<b>Крахмал:</b>		
гуруч крахмали	6—10	
жўхори крахмали	15—25	
картошка крахмали	100—150	
<b>Ун</b>		
I сорт буғдой уни	50—200	
II сорт буғдой уни	800 га қадар	

ортиб, адсорбиловчи хоссаси кучаяди. Кукун бир-бирига ёпишиб, муштлашиб қолиши ҳам мумкин; бу ҳодиса коллоидларнинг коагуляциясини эслатади. Баъзан кукун муштлашиб, шар кўринишига эга бўлиб қолади; бунда кукундан гранулалар ҳосил бўлади. Саноатда ишлаб чиқариладиган баъзи моддалар (масалан, фойдали қазилмалар, минерал ўғитлар, оҳак ва бошқа моддалар) гранулалар ҳолатига ўтказиб ишлатилади.

Кукунлар гранулалар ҳолатига ўтганида системанинг сирт энергияси камаяди, шу сабабли грануляция ҳодисаси ўз-ўзича содир бўладиган ҳодисалар жумласига киради. Лекин кукун хўлланганида бу жараён активлашади, чунки бунинг натижасида катта ковушокликка эга бўлган чегара қават пайдо бўлади-да, заррачалар орасидаги ўзаро адгезион таъсир кучайиб, заррачалар бир-бири билан бирлашиб кетади. Бунинг учун жуда озгина суюқлик талаб қилинади. Агар суюқлик кўп қўшилса, турли катталиқка эга бўлган хилма-хил доналар ҳосил бўлади.

## **5- §. ДИСПЕРСИОН МУҲИТИ ҚАТТИҚ МОДДАДАН ИБОРАТ БЎЛГАН КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАР**

*Дисперсион муҳити қаттиқ моддадан иборат бўлган ультрамикрөгетероген системалар қаттиқ золлар деб аталади.* Бундай системаларнинг дисперс фазаси газ, суюқ ва қаттиқ моддадан иборат бўлиши мумкин. Дисперсион муҳити қаттиқ ва дисперс фазаси газдан иборат бўлган системалар — *қаттиқ кўпиклар* деб аталади; газ фаза пуфакчаларининг катта-кичиклигига қараб, қаттиқ кўпиклар микрогетероген (ёки дағал) дисперс системалар жумласига ҳам киритилади. Масалан, пемза — табиий қаттиқ кўпик; лекин кўпикбетон, кўпикшиша — сунъий қаттиқ кўпиклардир.

Қаттиқ дисперсион муҳитли ва суюқ дисперс фазали системалар *қаттиқ эмульсиялар* дейилади. Агар суюқлантирилган ва совитилган фосфорга дисперс симоб қўшиб, дисперс система ҳосил қилинса, бу система қаттиқ эмульсияга мисол бўла олади.

Қаттиқ дисперсион муҳитли ва қаттиқ дисперс фазали ультрамикрөгетероген ва гетероген системалар айниқса тоғ жинслар орасида кўп учрайди. Мисол тариқасида қимматбаҳо тошларни келтириш мумкин. Уларни к/к система белгиланади. К/к системалар жумласига магматик, чўкинди тоғ жинслар киради. Масалан, зангори тош туз к/к системага мансуб моддадир, чунки бу системада натрий хлорид дисперсион муҳитни ва 0,0001% аралашган натрий метали — дисперс фазани ташкил қилади. Гетероген қотишмалар ҳам к/к системаларга мансубдир, чунки бундай қотишмалар суюқ ҳолатга келтирилган моддалар аралашмасидан тайёрланади. Суюқ қотишма совиғанида дисперс фаза ажралиб, у қотишма ичида заррачалар сифатида қолади. Рангдор шишалар ҳам к/к типдаги дисперс системалар жумласига киради. М. В. Ломоносов тайёрлаган ёқут шиша таркибида жуда оз миқдор коллоид ҳолатдаги олтин бўлган. Ёқут шишаларда олтиндан бошқа металлар ҳам коллоид ҳолатда бўлиши мумкин.

К/к типдаги коллоид системалар кам ўрганилган. Улар каторига тошкўмирлар ҳам киради. Кўмир таркибидаги ўсимлик колдигидан тошкўмир ҳосил бўлиш вақтида органик модда турли-туман физик ва химиявий ўзгаришларга учрайди; масалан, торфдан тошкўмир ҳосил бўлишида органик модда торф → кўнғир кўмир → тошкўмир схема-сига мувофиқ равишда ўзгаради. Бу процесслар вақтида анчагина газ чиқиб кетиб, система таркибида углероднинг нисбий миқдори ортиб боради. Умум томондан эътироф қилинган ҳозирги тасаввурларга кўра, тошкўмирни табиий юқори молекуляр полимер модда деб қараш мумкин; кўнғир кўмир эса — дисперсион муҳити қисман қаттиқ моддадан иборат коллоид системадир.

## 6-§. ЯРИМ КОЛЛОИДЛАР

Совун ҳамда кир ювишда ишлатиладиган моддаларнинг эритмалари шунингдек, баъзи бўёқ ва танидларнинг эритмалари ярим коллоидлар жумласига киради. Ярим коллоидларнинг асосий хусусияти шундаки, бу системалар кўп суюлтирилганида чин эритма хоссаларига эга бўлиб қолади; лекин модданинг концентрацияси ортиб, температура пасайса, эритмада мицеллалар ҳосил бўлади. Бу мицеллалар «қайтар мицеллалардир», чунки эритма суюлтирилиб температура оширилса, яна чин (молекуляр) эритма ҳосил бўлаверади.

Ярим коллоидлар шундай кўп компонентли системаларки, улардаги дисперс фаза моддаси: молекуляр эритма  $\rightleftharpoons$  коллоид эритма  $\rightleftharpoons$  гел мувозанат ҳолатида туради.

Демак, ярим коллоидларни аралаш эритмалар деб тушуниш керак: дисперс фаза моддасининг молекулалари бир томондан ионлар билан мувозанатда бўлса, икинчи томондан коллоид заррачалар билан мувозанатдадир. Шунинг учун ярим коллоидлар чин эритмалар билан коллоид эритмалар ўртасидаги оралик ҳолатни эгаллайди.

Ярим коллоидларда эриган модда молекулаларидан мицеллаларнинг ҳосил бўлиш сабаби шундаки, молекула таркибидаги кутбсиз радикаллар (масалан, углеводород радикаллари) ўзаро молекуляр тутиниш кучлари орқали бирикади, чунки кутбсиз радикалларнинг бир-бирига тортилиш кучи уларнинг сувга тортилиш кучидан ортиқдир. Шундай қилиб, ярим коллоид мицеллаларнинг ядролари углеводородлардан ҳосил бўлади. Бу ядролар ўзига углеводород радикаллари ва сувда оз эрувчан ёки эримайдиган моддаларнинг кутбли группаларини ҳам тортиб олади. Шу тариқа ҳосил бўлган коллоид заррачаларнинг ташки сирти кутбли ва гидрофил группалар билан қопланади. Бу группалар сувда гидролизланиб, мицеллаларнинг ўз-ўзича ҳосил бўлишини таъминлайди.

Ярим коллоидларда ионлар, молекулалар ва турли дисперслик даражасига эга мицеллалар борлиги учун улар полидисперс системалар ҳисобланади.

Кўпчилик ярим коллоидлар электролитлар бўлиб, улар якка ионларга ва ассоциланган (мураккаб) ионларга ажрала олади. Агар

ярим коллоидларнинг ассоциланган иони анион бўлса, бундай ярим коллоид *анион-актив ярим коллоид* дейилади; агар ассоциланган ион катион бўлса, у ҳолда, *катион-актив ярим коллоидга* эга бўламиз. Масалан, совун эритмаси анион-актив ярим коллоид, алкалоидларнинг эритмалари эса катион-актив ярим коллоидлардир. Ярим коллоидлар ниҳоятда яхши эмульгаторлар ҳисобланади.

## 7- §. КЎПИКЛАР

Агар эмульсиядаги бир суюқлик ўрнига газ олинса, кўпик ҳосил бўлади. Кўпикда дисперсион муҳит сифатида ҳамма вақт суюқлик хизмат қилади, лекин суюқлик кўпик ҳажмининг жуда оз қисмини ташкил этади. *Кўпик — газ ва суюқликдан иборат юқори концентрациядаги микрогетероген системадир.* Кўпикнинг дисперслик даражаси жуда паст бўлгани учун кўпиклар дағал дисперс системалар жумласига киритилади.

Концентрланган кўпиклар ҳосил қилиш учун худди эмульсиялардаги каби стабилизатор керак бўлади. Масалан, сув ва ҳаводан иборат барқарор кўпик олиш учун совун, етмак ва оксиллар стабилизатор сифатида ишлатилади. Худди эмульсиялардаги каби бу ерда ҳам, стабилизаторлик вазифасини сирт-актив моддалар бажаради. Стабилизатор суюқликнинг сирт таранглигини камайтириб, механик жиҳатдан мустаҳкам пардалар ҳосил бўлишини таъминлайди. Кўпик пардаси пишиқ бўлгандагина кўпик барқарор бўлади. Фақат эластик пардалардан иборат кўпиклар узок вақт тура олади.

Ҳар қандай кўпикни микдорий жиҳатдан характерлаш учун *кўпикнинг кўпаяувчанлиги (карралилиги)* номли катталиқ «*K*» киритилган:

$$K = \frac{V_K}{V_C}$$

бу ерда  $V_K$  — кўпик ҳажми,  $V_C$  — суюқлик (парда ҳолатидаги суюқлик) ҳажми.

Кўпикларни характерлашда яна дисперслик (яъни кўпик пуфакчаларининг ўртача диаметри), суюқлик пардаларининг ўртача қалинлиги, кўпикнинг мустаҳкамлиги (ўз-ўзича емирилиш вақти), кўпик пардаларининг юқаланиш тезлиги каби кўрсаткичлардан ҳам фойдаланилади. Албатта, амалий жиҳатдан қараганда кўпикнинг икки кўрсаткичи, яъни стабилланиши ва *емирилиш* вақти катта аҳамиятга эга. Кўпикка турли моддалар қўшиш билан бу икки процесс тезлигига катта таъсир кўрсатиш мумкин. Масалан, Дьюар совун эритмасига турли моддалар қўшиш ва тайёрлаш усулини танлаш натижасида совун кўпиғи умрини 3 йилга етказа олган (вахоланки совун кўпигининг умри одатда бир неча секунд билан ўлчанади). Кўпик умрининг узок-қисқалигига температура ва эритмадаги рН қиймати ҳам катта таъсир кўрсатади.

Кўпиклар ҳам турмуш ва техникада катта аҳамиятга эга.

Масалан, рудаларни бойтишда ишлатиладиган флотация усули кўпик ҳосил қилиш процессига асосланган.

Ҳозирги вақтда структура тўрлари қаттиқ моддалардан иборат бўлган қаттиқ кўпиклар (аэрогеллар) ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Улардан изоляцион материаллар, микроғовак чармлар, пенопласт, кўпикшиша ва бошқа материаллар тайёрланади. Қаттиқ кўпик (масалан, пенопласт) ҳосил қилиш учун пластмассаларга баъзи моддалар (масалан, аммоний бикарбонат, мочевина ва бошқалар) қўшиб, аралашма 150—180° да парчаланеди; бу вақтда газ муҳсулотлар (азот, карбонат ангидрид, сув буғи ва бошқалар) ажралиб чиқиб, системада микроғовакли структура ҳосил бўлади.

Кондитер кўпиклар (торт ва бошқа ноз-неъматлар) ҳам қаттиқ кўпиклар жумласига киради.

## 8-§. АЭРОЗОЛЛАР

*Суюқлик ёки қаттиқ жисм заррачаларининг газ муҳитда (масалан, ҳавода) тарқалиши натижасида ҳосил бўлган микрогетероген дисперс системалар аэрозоллар деб аталади.* Барча аэрозоллар табиий аэрозоллар ва техник аэрозоллар дейиладиган икки гурпуага бўлинади. Табиий аэрозоллар Ер атмосферасида содир бўладиган турли-туман жараёнлар натижасида келиб чиқади. Техник аэрозоллар инсоннинг ишлаб чиқариш фаолияти (руда қазилар ва уни қайта ишлаш, кўмир қазилар, турли материалларни майдалаш, цемент ишлаб чиқариш, ёқилғи ёқиш ва ҳоказо ишлар) туфайли пайдо бўлади. Саноатда пайдо бўладиган аэрозоллар, кўпинча инсон саломатлигига салбий таъсир кўрсатади. Улар табиатга ҳам зарар етказилади. Шу сабабли техник аэрозолларни йўқотиш жамият олдида турган актуал масалалардан бири ҳисобланади.

Лекин қишлоқ хўжалигида (масалан, экинларга сепиладиган инсектицидлар), саноатда (бўёқ сифатида) ишлатиладиган сунъий аэрозоллар кўпчилик ҳолларда меҳнат унумдорлигини оширади. Масалан, сунъий аэрозоллар баъзи касалликларни инголяция йўли билан даволашда қарийб 100 йилдан бери ишлатилиб келади. Хилма-хил дориларни аэрозоллар ҳолида ишлатиб ўпка шамоллаши, бронх, томоқ ва бошқа органларда учрайдиган юқумли ва аллергия касалликлар даволанади.

Аэрозоллар ҳам худди бошқа дисперс системалар сингари диспергация ва конденсация усуллари билан ҳосил қилинади. Энг кўп қўлланиладиган диспергация усуллари билан танишиб ўтамир.

1. Моддани электр майдонида сачратиш усули. Бу усулда аэрозоль ҳосил қилиш учун электр кучланиш манба кутбларининг бирига уланган пульверизатор ёрдами билан модда сачратилади. Бу усул билан деярли барқарор аэрозоль олиш мумкин.

2. Эритмани босим остида ҳаво ёрдамида сачратиш усули. Бу усулда аэрозоль ҳосил қилиш учун турли конструкциядаги пульверизаторлар ишлатилади. 3. Моддани ультратовуш ёрдамида майдалаш. Бу метод деярли юқори

концентрациядаги дисперс фазага эга бўлган аэрозоль тайёрлашга имкон беради. Бу методдан антибиотикларнинг сувдаги эритмаларини ҳосил қилишда фойдаланилади. 4. Суюқ моддани ультрацентрифуга ёрдамида сачратиш. Дисперс фаза моддасининг сувдаги эритмасидан кўп миқдорда тайёрлаш керак бўлган ҳолларда бу усулдан кенг фойдаланилади.

**Аэрозолларнинг молекуляр-кинетик хоссалари.** Аэрозолларни суюқ коллоид системалардан ажратиб турадиган асосий кўрсаткич шундан иборатки, газ муҳитда молекулаларнинг эркин ҳаракат узунлиги аэрозоль дисперс фаза заррачалари диаметридан катта бўлиши мумкин. Молекуляр-кинетик назарияга мувофиқ, газ молекулаларининг эркин ҳаракат узунлиги  $\lambda$  қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\pi d^2 n} \quad (\text{X.6})$$

бу ерда  $d$  — молекула диаметри,  $n$  — ҳажм бирлигидаги молекулалар сони,  $\pi = 3,14$ . Агар  $n$  нинг ўрнига  $kT/\rho$  қўйсак:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\pi d^2 \rho} \quad (\text{X.7})$$

ҳосил бўлади (бу ерда  $k$  — Больцман константаси,  $T$  — абсолют температура,  $\rho$  — босим). Газлар учун  $\lambda$  нинг қиймати 100 нм атрофида бўлади. Суюқликларда эса  $\lambda \cong 10$  нм га яқин, яъни молекулалар радиусига жуда яқин қийматга эга.

Аэрозолларнинг молекуляр-кинетик хоссаларини ўрганиш натижасида улар икки синфга бўлинишини кўрамыз. Биринчи синфга  $\frac{\lambda}{r} \gg 1$ , яъни заррачаси эркин ҳаракат узунлигининг заррача радиусига нисбати 1 дан анча катта бўлган аэрозоллар киради.

Иккинчи синфга  $\frac{\lambda}{r} \ll 1$  бўлган аэрозоллар киради.  $\frac{\lambda}{r} \ll 1$  бўлган

аэрозоллар сферик шаклдаги дисперс фаза заррачаларининг идиш тубига чўкиши Стокс қонуни  $F = 6\pi\eta r v$  га бўйсунди (бу ерда  $F$  — суюқликнинг заррача ҳаракатига кўрсатадиган қаршилик кучи,  $\eta$  — суюқликнинг қовушоклиги,  $v$  — заррачанинг суюқлик ичида ҳаракатланиш тезлиги,  $r$  — заррача радиуси,  $\pi = 3,14$ ); Стокс қонуни қуйидагича таърифланади: Қовушок суюқлик ичида пайдо бўладиган қовушок қаршилик кучи заррача ҳаракати тезлигига пропорционал бўлади.

$F = Bv$ ; бу ерда  $B$  — пропорционаллик коэффиценти бўлиб, унинг қиймати  $6\pi\eta r$  га тенг; бинобарин  $F = 6\pi\eta r v$  дир.

Агар дисперс фазаси қаттиқ моддadan иборат аэрозоль заррачасининг эркин ҳаракат узунлиги заррача радиусидан катта бўлса, Стокс қонунининг қуйидаги ўзгарган тенгламасидан фойдаланиш мумкин:

$$F = \frac{6\pi\eta r v}{1 + A \frac{\lambda}{r}} \quad (\text{X.8})$$

Милликен кўрсатишича, (X.8) формуладаги доимий коэффициент  $A$  нинг қиймати 0,864 га тенг. Жуда майда ва жуда йирик заррачаларга ( $r=20-30$  нм) эга бўлган аэрозоллар Стокс қонунига бўйсунмайди. Дисперс фазаси суюқ моддадан иборат аэрозоллар учун юқорида келтирилган тенгламалардан фойдаланиб бўлмайди. Ундай аэрозолларнинг хоссаларини тавсифлаш учун махсус тенгламалар мавжуд (бундай тенгламаларда суюқликнинг қовушоқлиги эътиборга олинади). Ҳавода (газда) ҳосил қилинган аэрозолларнинг қовушоқлиги суюқлик ичида ҳосил қилинган коллоид эритма қовушоқлигидан кичик бўлгани учун заррачаларнинг броун ҳаракати аэрозолларда кучлироқ ифодаланган бўлади. Масалан, заррачаларнинг ҳавода ўртача квадратик силжиши худди ўша модда заррачасининг сувдаги эритмада силжишидан 5000 марта ортиқдир.

Эйнштейн ва Смолуховскийнинг броун ҳаракатига оид назариялари аэрозоллар учун ҳам қўлланила олади. Бу ерда ҳам  $\frac{\lambda}{r}$  нинг ғо-

ли катта. Агар аэрозоль учун  $\frac{\lambda}{r} < 1$  бўлса, Эйнштейн ва Смолуховский назариясидан қуйидаги формула келиб чиқади:

$$\overline{x^2} = \frac{kTt}{3\pi\eta r} \quad (X.9)$$

Агар аэрозоль заррачалари жуда кичик бўлса,

$$\overline{x^2} = \frac{kT(1+A\lambda/r)}{3\pi\eta r} \quad (X.10)$$

формула мувофиқ келади (бу ерда  $x^2$  — заррачанинг ўртача квадратик силжиши,  $t$  — вақт).

**Аэрозолларнинг электр хоссалари.** Кутбли суюқлик ҳавода сачратилганида унинг майда томчилари ҳаводаги мусбат ёки манфий ионларни ҳам ўзига қамраб олиб, томчи мусбат ёки манфий зарядли бўлиб қолади.

Лекин атмосферадаги ионлар миқдори саноат мақсадлари учун зарур бўлган зарядли аэрозоллар ҳосил қилиш учун етарли концентрацияда эмас. Бундай ҳолларда ҳавони турли методлар ёрдамида ионлашга тўғри келади. Масалан, бирор газни аэрозоль заррачаларидан тозалаш учун аэрозолни электр ёрдамида сунғий йўл билан зарядлашдан фойдаланилади, чунки зарядли заррачалар қарама-қарши зарядли кутбга осон чўқади. Бундай асбоблар «чанг тутувчи электр филтрлар» деб аталади. 63-расмда ана шундай электр филтр схемаси келтирилган.

Аэрозоллар оптик хоссаларга эга. Улар оптик хоссалари жиҳатидан лиозоллар бўйсунган қонунларга бўйсунмади. Аэрозолларнинг дисперсион муҳити (газ муҳит) билан лиозолларнинг дисперсион муҳити (суюқлик) зичлиги ва ёруғликни синдириш коэффициенти жиҳатидан бир-биридан кескин фарқ қилади. Шу сабабли аэрозолларда ёруғлик кучли ёйилади. Шунга асосланиб, аэрозоллардан тутун пардалар сифатида кенг фойдаланилади. Барча аэрозоллар ичида фосфат ангидрид ( $P_2O_5$ ) аэрозоли ёруғликни энг кўп ёйиш ва

кайтариш хоссасига эга,  $P_2O_5$  нинг ниқоблаш таъсирини бирга тенг деб қабул қилинган.

**Аэрозоль заррачаларида учрайдиган термофорез ва фотофорез ходисалари.** Аэрозоль заррачаларининг иссиқ жисм атрофида содир бўладиган ҳаракати термофорез деб аталади. Аэрозолни ён томондан ёритганда термофорез ходисаси жуда яққол кўринади. Агар ён томондан ёритилган аэрозоль яқинига бирор иссиқ жисм келтириб қўйилса, бу жисм яқинидаги зонада дисперс фаза заррачалари учрамаслигини пайкаш мумкин. Бундай зонада ёруғлик ёйилмайди; шунинг учун бу зона қоронғи (ёки чангдан тозаланган) зона деб аталади. Дисперс фаза заррачалари учрамайдиган бу зонанинг қалинлиги иссиқ жисм температураси  $T_1$  билан газ фаза температураси  $T_2$  орасидаги айирмага боғлиқ. Уотсон кўрсатишича, қоронғи зонанинг қалинлиги қуйидаги формула асосида топилиши мумкин:

$$H = k(T_1 - T_2) Q^{-b} \quad (X.11)$$

бу ерда  $k, b$  — доимий катталиқлар,  $Q$  — сирт бирлигидан конвекция туфайли чиқиб кетиб йўқоладиган иссиқлик микдори.

*Аэрозоль кучли равшанда ёритилганда содир бўладиган ҳодиса фотофорез деб аталади.* Фотофорез мусбат ва манфий бўлиши мумкин. Мусбат фотофорезда заррачаларнинг ҳаракати ёруғлик манбаидан бошланади, манфий фотофорезда эса аксинча, заррачалар ҳаракати ёруғлик манбаи томон йўналган бўлади.

Аэрозоль дисперс фазаси заррачаларининг совуқ жисмлар сиртига камралиб қолиши *термопреципитация* деб аталади. Ана шу ҳодиса туфайли печь, радиатор яқинидаги деворларда чанг-тўзон ўтириб қолади.

## 9-§. ТУПРОҚ КОЛЛОИДЛАРИ

Тупроқ коллоидлари ернинг сирт қаватида учрайдиган коллоидлар бўлиб, уларда дисперс фаза родини диаметри 1 нм дан 100—200 нм гача бўлган жуда майда тупроқ заррачалари, дисперсион муҳит родини эса тупроқ эритмаси бажаради. Тупроқ коллоидлари ҳосил бўлишида тупроқ эритмасининг роли катта. Тупроқ эритмаси тупроқнинг суюқ фазаси бўлиб, у ўзида турли моддаларни эритган сувдан иборат. Тупроқ эритмасининг таркиби тупроқ ҳосил қилувчи тоғ жинсларининг хоссаларига, тупроқнинг типига, ерга ўғит солинган-солинмаганлигига боғлиқ. Шўрмас тупроқларнинг тупроқ эритмасида кальций бикарбонат анча микдорда бўлади, лекин сульфат, нитрат, фосфатлар оз микдорда учрайди. Бундай эритманинг осмотик босими 10 атмдан ошмайди. Шўр тупроқлардаги тупроқ эритмасида сульфат, хлорид ва соданинг микдори жуда кўп бўлгани учун бундай эритманинг осмотик босими 30—40 атм га етади. Агар тупроқ эритмасининг осмотик босими ўсимлик организмдаги осмотик босимдан ортиқ бўлса, тупроқдан ўсимликларга сувнинг чиқиши қийинлашади. Бундай тупроқда экин қуриб қолади.

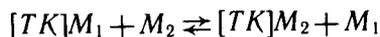
Тупрок эритмасидаги коллоид заррачаларининг умумий миқдори турли хил тупрокларда турлича бўлади. Енгил тупрокларда коллоидлар кам, оғир тупрокларда кўп учрайди.

Тупрок коллоидлари куйидаги уч гурпуага бўлинади: 1) минерал коллоидлар (тупрокнинг коллоид-дисперс ҳолатдаги минераллари), 2) органик коллоидлар (чириш натижасида ҳосил бўладиган гумус кислоталар) ва 3) органик-минерал коллоидлар (минерал-органик моддалардан иборат мураккаб дисперс системалар). Тупрок коллоидларининг агрономик аҳамияти ниҳоятда катта. Тупрок коллоидларининг миқдори ва таркиби тупрокнинг шимиш қобилятига, тупрокда кумок-кумок зарурий структуралар ҳосил бўлишига ҳамда тупрокнинг бошқа хоссаларига катта таъсир кўрсатади.

Тупрокнинг шимиш хусусияти деганда тупрокнинг газларни, суюкликларни, эриган моддаларни ва тупрок орқали ўтган сувдаги каттик заррачаларни ушлаб қолиш хусусиятини тушуниш керак. Украин олими академик К. К. Гедройц XX асрнинг бошларида ривожлантирган таълимотига мувофиқ тупрокнинг шимиш хусусияти ўз ичига биологик, химиявий, физик-химиявий, физик ва механик шимиш хусусиятларни олади.

Тупрокнинг биологик шимиш хусусияти тупрокдаги микроорганизмлар фаолиятдан келиб чиқади. Химиявий шимилишда эриган модда тупрокдаги турли компонентлар билан химиявий реакцияларга киришиб, ёмон эрувчан моддалар ҳосил қилади, ҳосил бўлган моддалар эса тупрокнинг каттик фазаси таркибига ўтади.

Физик-химиявий шимиш тупрок коллоидлари иштирокида содир бўлади. Тупрок коллоидлари ўз катионларини алмаштира олади. Тупрок коллоидига бирор эрувчан туз таъсир этганида катионларнинг алмашиниши куйидаги схема бўйича боради:



бу ерда  $[TK]$  — тупрок коллоид заррачаси,  $M_1$  ва  $M_2$  — катионлар. Шу тариха алмашина оладиган катионлар *алмашинувчан ёки шимилувчан* катионлар дейилади. Таркибида шимилувчан катион бор майда тупрок заррачаларининг жами тупрокнинг *шимилувчан комплекси* деб аталади. Кальций ва қисман магний иони тупрокка энг кўп шимиладиган катионлардир. Шўр тупрокларда кальций ва магний ионларидан ташқари, натрий ионлари ҳам анча миқдорда бўлади. Кислотали тупрокларда эса кальций ва магний ионларидан ташқари алюминий ҳамда водород ионлари бўлади. Маълум миқдор, масалан, 100 г тупрокка шимилган катионларнинг миллиэквивалентлар билан ифодаланган умумий миқдори тупрокнинг *шимиш* (алмаштириш) *сиғими* дейилади. Масалан, қора тупрокнинг шимиш сиғими 100 г тупрок учун 25—50 миллиэквивалентни ташкил қилади.

Тупрокда содир бўладиган физик шимилишда эриган модда молекулалари тупрокнинг майда дисперс заррачалари сиртига адсорбиланади. Механик шимилишда эса тупрокдан ўтадиган сувдаги каттик заррачалар тупрокда тутилиб қолади.

Тупрок коллоидлари туфайли тупрокда структура агрегатлар ҳосил бўлади, яъни таркибида шимилган кальций иони бўлган ва

судда эримайдиган чиринди модда тупроқ заррачаларини қовуштириб, диаметри 1—10 мм бўлган кумоқ-кумоқ доналар ҳосил қилади; тупроқнинг структура агрегатлари сув таъсиридан ёйилиб кетмайди. Тупроқда структура агрегатларнинг бўлиши экиннинг ўсишига катта ёрдам беради.

Табиатда тупроқ коллоидлари фақат тоғ жинслар бўлган минералларнинг емирилишидангина эмас, балки тупроқда мавжуд бўлган органик ва анорганик моддалар орасида амалга ошадиган химиявий реакциялар натижасида ҳам ҳосил бўлади. Тупроқнинг юқори дисперс қисми сифат ва микдор жиҳатидан ҳамма ерда бирдек эмас: баъзиларида кўп ва баъзиларида кам бўлиши мумкин. Масалан, «семиз» ерларда коллоид-дисперс заррачалар 50 % ни, соғтупроқда 30 %, кумли тупроқларда 3 % ни ташкил қилади.

Баъзан шўрхоқ ерларга гипс солиш, яъни натрий ионларини кальций ионлари билан алмаштириш тупроқнинг сифатини оширади. Бунда ионларнинг коллоидларни коагуляциялаш қобилияти ортади, тупроқнинг структураси мустаҳкамланади.

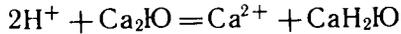
Бу жиҳатдан ушбу китоб муаллифларидан бири, акад. Қ. С. Ахмедов тақриф қилган сувда эрувчан юқори полимер моддалар (масалан, К-4 препарат) катта аҳамиятга эга. Тупроқ коллоидига адсорбиланган катионлар тупроқнинг физик-химиявий хоссаларини ўзгартиради ва ўсимликка бевосита таъсир кўрсатади. Масалан, тупроқда оз микдорда  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ва  $\text{NH}_4^+$  ионлари бўлса, ўсимлик яхши ривожланади. Агар тупроқнинг ютувчи комплекси бу ионларга батамом тўйинган бўлса, бундай тупроқда ўсимлик нобуд бўлади. Шу сабабли ерга нормадан ортиқ минерал ўғит солиш тупроққа катта зарар келтиради. Шунингдек тупроқнинг  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ионлар билан тўйиниши ҳам экинни захарлайди.

Катионларнинг тупроқ коллоидларига адсорбиланиш жараёни қайтар жараёндир, шу сабабли катион алмаштириш орқали тупроқни керакли катионлар билан таъминлаш ва тупроқдаги ютувчи комплекслар таркибини ўзгартириш мумкин.

Анионларнинг тупроқ коллоидларига адсорбиланиш характери катионларникидан тамомила фарқ қилади. Масалан,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  каби анионлар тупроқ коллоидларига ютилмайди. Улар тупроқ эритмасида эркин ҳаракат қилади. Лекин фосфат  $\text{PO}_4^{3-}$  анионлар тупроқ коллоид заррачаларининг бевосита сиртига адсорбиланади. Кам кислотали, нейтрал ва ишқорий тупроқларда эса  $\text{PO}_4^{3-}$  анионлар тупроқ коллоидларига чуқурроқ адсорбиланади. Тупроқ коллоидларида  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ва  $\text{Fe}^{3+}$  катионлари билан  $\text{PO}_4^{3-}$  ионлар реакцияларга киришиб, сувда кам эрувчан кальций, алюминий ва темир фосфат чўкмаларини ҳосил қилади. Демак,  $\text{PO}_4^{3-}$  анионларнинг тупроқ коллоидларига адсорбиланиши қайтмас процесс тарзида боради.

Тупроқда коллоидларнинг мавжудлиги туфайли тупроқ буферлик хусусиятига эга: тупроққа бир оз кислота ёки ишқор қўшилса, тупроқ ўзининг рН қийматини сақлаб қолишга интилади. Фараз қилайлик, тупроқда органик модда емирилиши натижасида ёки унга кислотали ўғит солиш орқали тупроқ эритмасида водород ионлар ( $\text{H}^+$ ) концентрацияси ошириб юборилган бўлсин. Бунда тупроқнинг ютувчи

комплекси тупрок эритмасидаги водород ионларини ўзидаги бошқа катионларга (масалан,  $\text{Ca}^{2+}$  ионларига) алмаштиришга интилади, у ҳолда ютувчи комплекс билан водород ионлар орасида:



реакция содир бўлади (бу ерда Ю — ютувчи комплекс). Тупрок эритмасидаги водород ионлар концентрацияси камайиб, тупрок аввалги рН қийматига эришади. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, ҳамма тупроқлар ҳам бирдек буферликка эга эмас. Минерал ва органик коллоидларга бой соз тупроқларнинг буферлик кучи катта бўлгани ҳолда, кумли «озғин» ерларнинг буферлиги жуда кичик. Шу жиҳатдан ҳам «озғин» ерларни «семиртириш» (алмашлаб экиш ёки етарли миқдорда ўғитлаш йўли билан) катта аҳамиятга эга.

### **Х БОБГА ОИД САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР**

1. Микрогетероген системалар, суспензия, аэрозоль ва эмульсия тушунчаларига аниқ таъриф беринг.
2. Суспензия билан эмульсия орасидаги фарқ нимадан иборат? Улар қайси хоссалари билан бир-бирига ўхшайди?
3. Сидементация, унинг тезлиги, седиментацион диаграмма тушунчаларига таъриф беринг.
4. Микрогетероген ва ультрамикрогетероген системаларга мисоллар келтиринг.
5. Эмульсияларнинг типлари, эмульсия фазаларининг ўзгариши, коалесценция тушунчаларини таърифлаб беринг. Эмульсиялар қандай ҳосил қилинади?
6. Эмульгатор ва унинг роли ҳақида акад. П. А. Ребиндер таълимотини айтиб беринг. Мисоллар келтиринг.
7. Эмульсияларнинг қовушоқлиги. Эйнштейн, Тейлор ва Сибрининг тенгнамаларига характеристика беринг.
8. Эмульсияларнинг молекуляр-кинетик хоссалари ҳақида нималар биласиз?
9. Эмульсияларни емириш усулларини бирма-бир айтиб беринг.
10. Ярим коллоидлар ва уларнинг аҳамияти ҳақида нималар биласиз?
11. Анион-актив ва катион-актив ярим коллоидлар ҳақида сўзлаб беринг.
12. Концентрланган кўпиклар қандай ҳосил қилинади? Кўпикларнинг аҳамияти ҳақида нималар биласиз?
13. Аэрозолларнинг фойда ва зарарлари ҳақида сўзлаб беринг.
14. Аэрозолларнинг молекуляр-кинетик хоссалари асосида икки синфга бўлиниши ҳақида нималар биласиз? Стокс қонуни нимадан иборат?
15. Эйнштейн ва Смолуховскийнинг броун ҳаракатига оид назарияси аэрозоллар учун қандай қўлланилади?
16. Аэрозолларнинг электр, оптик хоссалари, термофорез ва фотофорез ходисалари ҳақида сўзлаб беринг.
17. Тупрок коллоидлари нимадан иборат ва уларнинг қандай аҳамияти бор?

## XI 6 o 6. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР КИРИШ

Биз IX бобда кўздан кечирган табиий ва синтетик каучук, полиизобутилен, целлюлоза каби полимерлар таркибида ион (ёки ионоген) группалар учрамади. Лекин таркибида турли ионоген группалар учрайдиган жуда кўп юкори молекуляр бирикмалар бор, бундай ЮМБ лар сувда эритилганида ўзидан ионлар ажратади. Ана шундай ЮМБ лар *полиэлектродитлар* деб аталади. Улар таркибидаги ионоген группа табиатига қараб куйидаги уч категорияга бўлинади:

1) таркибида  $\text{COO}^-$  ёки  $\text{OSO}_3^-$  группалари бўлган полиэлектролитлар. Масалан, эрувчан крахмал таркибида  $\text{COO}^-$  группа, агар-агар таркибида  $\text{OSO}_3^-$  группа мавжуд.

2) таркибида асос группача (масалан,  $\text{NH}_4^+$  — группа) бўлган полиэлектролитлар. Бундай моддалар табиатда учрамайди, аммо сунъий йўл билан синтез қилиниши мумкин.

3) таркибида ҳам кислота, ҳам асос группалари бўлган полиэлектролитлар (булар полиамфолитлар дейилади).

Улар жумласига таркибида  $\text{COO}^-$  ва  $\text{NH}_3^+$  группалар бўлган оксиллар, синтетик пиаамфолитлар, акрил ҳамда винилпиридиннинг сополимерлари, глютамин кислота ва лизинлар киради.

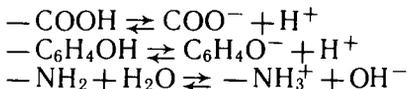
Полиэлектролитларнинг кўпчилиги сувда эрийди. Шунга кўра улар «сувда эрувчан полимерлар» деб ҳам аталади.

### 1- §. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

Оксиллардан ташқари барча полиэлектролитлар таркибида ионоген группалар ниҳоятда зич жойлашган бўлиб, ЮМБ нинг ҳар қайси звеносига биттадан ионоген группа тўғри келади. Оксилларда эса 6 та ёки 8 та аминокислота колдиғига битта карбоксил группа ёки битта аминокруппа тўғри келади. Полиэлектролит таркибида ионоген группалар деярли зич жойлашганлиги сабабли бу модда сувда эритилганида яхшигина электростатик таъсирлар юзага чиқиб, эластик полиэлектролит молекуласидаги занжирлар кучли даражада деформацияга учрайди. Бундай деформация ионоген группаларнинг диссоциланиш даражасига, эритмада бошқа куйи молекуляр электролит бор-йўқлигига ва эритманинг рН катталигига боғлиқ бўлади. Качальский кўрсатишича, бу модда ўз-ўзича бир неча марта чўзилиб, бир неча марта қисқарар экан.

Полиэлектролитлар кутбли эритувчиларда яхши эрийди; бунинг сабаби шундаки, ионоген группаларга эга бўлган макромолекулалар кутбсиз суюқликлардан кўра, кутбли суюқликлар билан ўзаро кучлироқ таъсирлашади. Шунинг учун ҳам, бир вақтлар полиэлектролитларни (жумладан, оксилларни) лиофиль коллоидлар деб аташган.

Полиэлектролитлар жумласига табиий моддалардан оксиллар, гепарин (қорамолларнинг ўпка ва жигаридан олинадиган модда) ва альгинатлар (альгинат кислоталарнинг тузлари) киради. Оксиллар сувдаги эритмаларининг хоссалари ниҳоятда яхши ўрганилган. Оксил сувда эритилганида унинг ионоген группалари ионларга диссоциланади, чунончи;



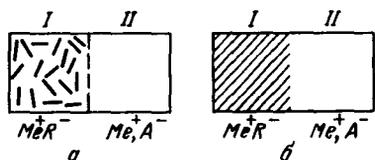
ҳар қайси ионоген группанинг диссоциланиш даражаси эритма рНига боғлиқ бўлади.

Оксил моллекулалари таркибида кислота ва асос хоссаларга эга бўлган ионоген группалар борлиги сабабли оксиллар амфотер моддалар хоссаларини намоён қилади. Шунга кўра оксилнинг макроиони кислотали муҳитда мусбат, ишқорий муҳитда манфий зарядга эга. Эритмада неча мусбат зарядли полиион бўлса, худди ўшанча манфий зарядли полиион бўлади. Бинобарин, эритмада макроионлардан иборат система умуман олганда электронейтралдир. Лекин эритмада қўшимча электролитлар борлиги ва ионоген группаларнинг диссоциланиши туфайли турли ионлар концентрацияларининг қийматига ҳам эътибор беришга тўғри келади. Бинобарин, полиэлектролит эритмасининг хоссалари эритмадаги қуйи молекуляр электролитлар концентрациясига боғлиқ бўлади.

Полиэлектролитлар икки ҳолатда бўлади: бири суюқ полиэлектролитлар — золлар бўлса, иккинчиси қуюқ ҳолатдаги геллардир.

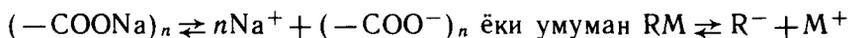
## 2-§. ДОННАНИНГ МЕМБРАНА МУВОЗАНАТИ

Термодинамик жиҳатдан полиэлектролитларни биринчи бўлиб Доннан талқин қилишга муваффақ бўлди. У Гиббс тасаввурларига асосланди. Доннанинг иши натижасида иккала синф полиэлектролитларига оид умумий қонуниятлар топилди. Шу билан бирга «хужайра — ташқи муҳит» номи билан аталадиган биологик система-ни моделлаш имконияти яратилди. 6I- расмда биринчи ва иккинчи тур полиионлар системасининг модели тасвирланган. Улардан бирида (6I- расм, а) полиионлар идишнинг I қисмида эркин ҳаракат қилади, лекин идишнинг II қисмига ўта олмайди; идишнинг бу қисмига қуйи молекуляр электролит  $M^+A^-$  нинг эритмаси жойланган (унда катион  $M^+$  ва анион  $A^-$  лар бор). Идишнинг I ва II қисмлари бир-биридан ярим ўтказгич парда (мембрана) билан ажратилган;  $M^+$ ,  $A^-$  ионлар ва сув мембрана орқали биринчи томондан иккинчи томонга ва



61-р а с м. Полиэлектролит (I) ва ташқи эритма (II) дан иборат система модели.

иккинчи томондан биринчи томонга бемалол ўтаверади, аммо полиионлар ўта олмайди. Фараз қилайлик, полиион манфий зарядга, ЮМБ ва куйи молекуляр бирикма учун умумий бўлган катион  $M^+$  мусбат зарядга эга бўлсин. Масалани конкретлашиб қарамоқчи бўлсак, идишнинг I қисмига оксил жойлашган деб фараз қилишимиз мумкин. Фараз қилайлик, оксил:



схемага мувофиқ диссоцилансин, идишнинг иккинчи қисмига  $MCl$  эритмаси солинган бўлсин, у ҳам диссоциланади:  $MCl \rightleftharpoons M^+ + Cl^-$ . Бу модель «золь — ташқи эритма» номли системанинг схемасини ифодалайди.

Иккинчи модель (61-рasm, б) «ивик — ташқи эритма» системанинг схемаси; унда идишнинг I ва II қисмлари орасида ярим ўтказгич мембрана йўқ. Бу ерда ҳам идишнинг I қисмига полиион  $R^-$  ва ҳаракатчан анион  $A^-$  бир текисда тарқалган. б моделнинг а моделдан фарқи шундаки, ивик таркибидаги полиионлар ҳаракатчан эмас, улар ивикқа маҳкам боғланган; «а» ва «б» моделлар орасидаги умумийлик шундаки, полиионлар фақат идишнинг I қисмида бўлади, II қисмга ўта олмайди, лекин  $M^+$  ва  $A^-$  лар I қисмидан II қисмга ва II қисмдан I қисмга бемалол ўтаверади.  $M^+$  ва  $A^-$  ионлар идишнинг I ва II қисмларига тарқалади. Энди уларнинг I ва II қисмларга мувозанат пайтида тарқалиш қонуниятини топишга уриниб кўрамиз.

Мувозанат қарор топгандан кейин ҳар қайси тур (уни  $i$  билан белгилаймиз) ионларнинг электрохимиявий потенциаллари мембрананинг I ва II томонларида бир-бирига тенг бўлади:

$$\bar{\mu}_i + zF\bar{\psi} = \mu_i + zF\psi \quad (XI,1)$$

бу ерда  $\bar{\mu}_i$  — дисперс системанинг химиявий потенциаллари;  $\mu_i$  — мембрананинг II томонидаги эритманинг химиявий потенциаллари,  $F$  — Фарадей сони,  $z$  — ион заряди,  $\bar{\psi}$  — дисперс фаза сиртидаги потенциал,  $\psi$  — эритмадаги потенциал. Бу ерда  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$  (XI,2) Мувозанат вақтида ( $C \rightarrow 0$  бўлганида  $a_i = c_i$ ) мембрананинг I томонидаги стандарт химиявий потенциал унинг II томонидаги стандарт химиявий потенциалга тенг бўлади:

$$\bar{\mu}_0 = \mu_0 \quad (XI,3)$$

Бинар симметрик электролит учун  $z_+ = -z_- = z$ . (XI,1) ва (XI,2) дан фойдаланиб қуйидагиларни ҳосил қиламиз.

$$RT \ln \bar{a}_+ + zF\bar{\psi} = RT \ln a_+ + zF\psi \quad (XI,4)$$

$$RT \ln \bar{a}_- - zF\bar{\psi} = RT \ln a_- - zF\psi \quad (XI,4a)$$

Бу икки тенглама бир-бирига қўшилганида ионлар орасидаги мувозанатни ифодаловчи ушбу тенглама чиқади:

$$\bar{a}_+ \cdot \bar{a}_- = a_+ \cdot a_- \quad (XI,5)$$

Бу ифода мембрана мувозанати ёки доннанча мувозанат тенгламаси дейилади. Лекин етарли исботи бўлмаса ҳам, кўпинча мембрананинг I ва II томонларидаги ҳаракатчан электролитларнинг активлик коэффициентлари бир-бирига тенг, деб қабул қилинади:  $\bar{f}_i = f_i$ , у ҳолда

$$\bar{C}_+ \cdot C_- = C^2 \quad (\text{XI.6})$$

Мембрананинг I ва II томонларида ионлар тақсимланишини кўрсатиш учун ана шу (XI.6) тенгламадан фойдаланилади. Бу ифода тақрибий ифода, лекин ихтиёримизда бундан кўра аниқроқ бошқа ифода ҳам йўқ; (XI.5) тенгламадан фойдаланиш имкониятига эга ҳам эмасмиз, чунки айрим ионларнинг (айниқса, дисперс системалардаги) активликлари номаълум. Лекин (XI.5) тенгламани

$$\bar{C}_+ \bar{C}_- \cdot f_{\pm}^2 = C^2 f_{\pm}^2$$

шаклига келтириш мумкин.  $f_{\pm}$  — қийматлар барча электролитлар учун маълум. Мембрананинг I томонидаги ионлар концентрациялари  $C_+$  ва  $C_-$  ни II қисмидаги концентрацияларни тажрибада мувозанат қарор топгандан кейин ўлчаш йўли билан (XI.5) тенгламани текшириб кўриш мумкин.

Бу каби тажрибалар оксилларнинг паст концентрациялардаги эритмалари устида олиб борилганида назария билан тажриба орасида мувофиқлик борлиги аниқ бўлди.

Энди, мембрананинг II томонига солинган электролит МА нинг ионлари полиион турли концентрацияларда бўлганида мембрананинг I ва II томонларига қандай тақсимланишини кўриб чиқамиз. Ҳажм бирлигидаги полиионлар концентрациясини  $[R^-]$  билан белгилайлик; мембрананинг I томонидаги полиионлар концентрацияси  $C_1$  га тенг бўлсин; ундан ташқари  $z_+ = z_- = z = 1$  деб қабул қилайлик. Дастлаб мембрананинг I томонида  $RM$  коллоид (полиионли) бирикма бўлсин; II томонидаги тоза эритувчиға (сувға) МА таркибли туз солайлик. Бу тузнинг II томонидаги дастлабки концентрацияси  $C_2$  бўлсин. Дастлабки ҳолат:



Тақсимланиш жараёнида мембрананинг II томонидан унинг I томонига  $M^+$  ва  $Cl^-$  ионлар ўта бошлайди. Фараз қилайлик.  $x$  моль  $MCl$  ўтганида мувозанат қарор топсин. У ҳолда қуйидагига эга бўламиз:



Агар мувозанат ҳолатидаги қийматларни (XI.6) тенгламага қўйсак:

$(C_1 + x)x = (C_2 - x)^2$  ни оламиз. Бундан

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \quad \text{ёки} \quad \frac{x}{C_1 + 2C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2} \quad (\text{XI.7})$$

Бу тенглама Доннан тенгламаси дейилади.

Бундан кўрамизки: 1) куйи молекуляр массага эга бўлган МА электролит мембрананинг иккала томонига бир хилда тарқалмайди; 2) коллоид эритма жойлашган томонда электролит МА нинг концентрацияси камроқ бўлади. 3) МА мембрананинг иккала томонида (баравар тақсимланмагани учун эритмада қўшимча осмотик босим (Доннанинг осмотик босими) ва электр потенциаллар айирмаси (мембрана потенциали) вужудга келади. Электролитнинг тақсимланиши  $C_1$  ва  $C_2$  орасидаги нисбатга боғлиқ. Агар  $C_2 \geq C_1$  бўлса, (XI, 7) тенгламага мувофиқ  $x = C_2/2$  га эга бўламиз. Демак, фақат полиион концентрацияси кичик бўлиб,  $M^+$  ва  $Cl^-$  — ионлар концентрациялари катта бўлган ҳоллардагина электролит мембрананинг I ва II томонларига баравар тарқалади.

Агар  $C_1 \gg C_2$  бўлса, (XI,7) тенгламадан кўрамизки,  $x$  нинг қиймати 0 га яқин бўлади. Бу ҳолда электролит мембрананинг II томонидан I томонига деярли ўтмайди.

Агар  $C_1 = C_2$  бўлса, у ҳолда  $x = C_2/3$  га тенг. Демак,  $C_2 = C_1$  бўлганида мембрананинг II томонидан I томонига дастлаб олинган электролит ионларининг учдан бир қисми ўтади. *Электролит ионларининг I ва II томонларга баравар тақсимланмаслиги Донан эффекти деб аталади.*

Биологик ҳужайра суюқлигида 10 % чамасида полиэлектролит бўлади. Унда  $C_1 = 1$  моль-ион/л га тенг, деб фараз қилайлик. Қонда ҳужайрани қуршаган муҳитдаги модданинг концентрацияси ( $C_2$ ) тахминан 0,1 моль-ион/л га тенг.

Агар бу қийматларни (XI,7) тенгламага қўйсақ,  $x = 0,01$  бўлади; бинобарин, ҳужайра муҳитига киритилган тузнинг озгина қисмигина ҳужайра ичига ўтади. Бундан Доннан эффекти туфайли ҳужайра ичидаги туз режими (ташки муҳитда туз миқдори ўзгарганида ҳам) деярли бир текисда қолаверади деган хулоса чиқариш мумкин.

Биология учун муҳим масалалардан бирига — ҳужайранинг ўзи бирор мембрана билан ажралган золми ёки маълум чегарага қадар бўқадиган гелми, деган саволга термодинамик метод жавоб беришга ожиз. Протоплазмани структура-механик усуллар билан текшириш натижасида протоплазмада ҳам золлик, ҳам геллик ҳолатлар мавжудлиги аниқланди. Электрон микроскоп ва электронлар дифракцияси методлари ёрдамида олиб борилган текширишлар ҳужайра мембранасининг қалинлиги 8—10 нм чамасида эканлигини кўрсатди. Унинг таркибида биомолекуляр қаватлар мавжуд бўлиб, уларнинг бири фосфолипид, иккинчиси протеин қаватлардир.

Мембрана мувозанатнинг мавжудлиги полиэлектролитлар эритмасидаги осмотик босим катталигига ҳам таъсир кўрсатади. Фараз қилайлик, полиэлектролит эритмасининг ўзига хос осмотик босими бўлсин. Унинг қиймати

$$P_0 = C_1 RT \quad (XI,8)$$

формула билан ифодаланади. Эритмада куйи молекуляр электролитлар иштирок этса, кузатиладиган осмотик босим  $P_1$  мембрананинг I ва II томонларидаги ионлар концентрациялари айирмасига боғлиқ бўлади; бу айирма  $2(C_1 + x) - 2(C_2 - x)$  га тенг. Шунинг учун кузатиладиган осмотик босим:

$$P_1 = 2RT(C_1 + x) - 2RT(C_2 - x)$$

Агар (XI,7) тенгламадан фойдалансак, осмотик босимлар орасидаги нисбат учун қуйидаги ифодани оламиз:

$$\frac{P_1}{P_2} = 2 \frac{C_1 + C_2}{C_1 + 2C_2} \quad (\text{XI,9})$$

Агар  $C_2 \gg C_1$  бўлса,  $P_1 = P_0$  га эга бўламиз. Агар  $C_2 \ll C_1$  бўлса, у ҳолда  $P_1 = 2P_0$  бўлади.  $C_1 = C_2$  бўлганида эса  $P_1 = 4P_0/3$  бўлади.

Бинобарин, мембрана мувозанати мавжудлиги туфайли кузатиладиган осмотик босим полиионнинг ёлғиз ўзи вужудга келтирадиган осмотик босимдан ҳамма вақт ортиқ бўлади. Шунга кўра бундай системаларда осмотик босимни  $C_2$  катта бўлган ҳолларда ўлчаш мақсадга мувофиқдир. Яна шуни ҳам айтиб ўтамизки, (XI,9) тенглама тақрибий тенгламадир, чунки уни чиқаришда биз активлик коэффициентларини эътиборга олмадик.

### 3-§. ДОННАН ПОТЕНЦИАЛИ

Мембрананинг I ва II томонларидаги мувозанатда турган фазалар орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади. У *Доннан потенциали* дейилади. Бу потенциалнинг келиби чиқиш сабаби шундаки, дисперс системанинг катионлари мембрананинг I томонидан II томонига диффузияланади, анионлари эса, аксинча, II томонидан I томонга ҳаракат қилади. Натижада мембрананинг II томонида мусбат, I томонида манфий зарядлар орасида потенциаллар айирмаси  $\Delta\psi$  вужудга келади. Қарама-қарши оқимлар тезлиги бараварлашганида Доннан потенциали ўзининг мувозанат қиймати га эга бўлади. Уни миқдорий жиҳатдан ҳисоблаш учун (XI.1) тенгламадан фойдаланиб, қуйидаги ифодага келинган:

$$\Delta\psi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{a}_+}{a_+} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{a}_-}{a_-} \cong \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{C}_{\text{анион}}}{C_{\text{(анион)}}} \quad (\text{XI,10})$$

Бу тенгламада  $\bar{C}_{\text{анион}}$  — анионларнинг мембранадаги концентрацияси,  $\bar{C}_{\text{—анион}}$  уларнинг эритмадаги концентрацияси.

### 4-§. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ИШЛАТИЛИШИ

Полиэлектродитлар халқ хўжалигининг турли соҳаларида кенг қўламда ишлатилади. Улардан биринчи навбатда флокулянт (коагулловчи) сифатида фойдаланилади. Етарли даражада юқори молекуляр массага эга бўлган полиэлектролитлардан флокулянт сифатида фойдаланиш мумкинлигини биринчи бўлиб Ла Мер кўрсатиб берди. Бу мақсад учун полиэлектролитдан жуда оз миқдорда ишлатиш мумкин, кўп қўшилганида полиэлектролит таъсиридан суспензия барқарор бўлиб қолади.

Флокуляциянинг содир бўлиш сабаби шундаки, узун занжирдан иборат полиэлектролит молекуласи ўзининг бир учи билан суспензиянинг бир заррачасига, бошқа бир учи билан — иккинчи заррача-

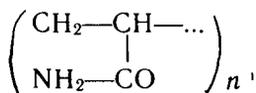
сига адсорбиланади. Бунинг натижасида суспензия заррачалари ўртасида маҳкам боғланиш вужудга келиб, улар флокулалар холида йириклашади. Флокула суспензиянинг фақат иккита заррачасидан эмас, балки бир қанча заррачаларидан ҳам ташкил топади.

Флокуляция содир бўлиши ҳақидаги иккинчи тасаввурга мувофиқ флокуляция механизми қуйидагича талқин қилинади: полиэлектродит молекуласида мавжуд бўлган актив группалар бир томондан айрим суспензия заррачалари билан, иккинчи томондан бир-бирлари билан боғланади; натижада йирик флокулалар ҳосил бўлиб, улар тезда сувдан ажралиб чиқади.

Айрим флокулалар ўзаро бирлашиб паға-паға чўкма холида идиш тубига чўқади ёки сувдан энгил бўлса, суюқлик бетига қалқиб чиқади. Агар флокуляцияни вужудга келтира оладиган полиэлектродит эритмасида кукун ёки толалар ҳолатидаги модда суспензияга қўшилса, полиэлектродит айрим кукун ёки айрим толаларни бир-бири билан боғлаб йирик массалар ҳосил қилади; улар қуритилганидан кейин амалий аҳамиятга эга бўлган моддалар олишга муваффақ бўламиз. Полиэлектродитлар одатдаги электродитларга қўшиб ишлатилса, уларнинг самарадорлиги анча ортади. Бундай ҳолларда суспензияга биринчи навбатда полиэлектродит, кейин оддий электродит қўшиб тавсия этилади. Акс ҳолда флокулалар кеч ҳосил бўлиб, чўкма пептизацияга учраб қолади.

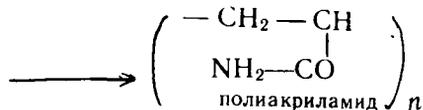
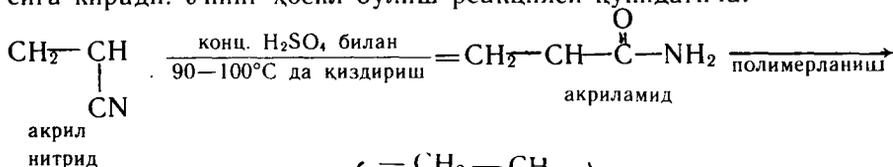
Флокуляциянинг амалга ошишида полиэлектродит молекуласининг тузилиши, унинг таркибидаги актив группаларнинг табиати ва полиэлектродит молекуласининг сув муҳитидаги вазияти ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Агар полиэлектродит молекуласи сув муҳитида кўлча шаклида ўралиб қолса, бундай полиэлектродит флокуляция учун кам фойда келтиради, чунки унинг актив группалари ўзаро ички молекуляр боғланишлар ҳосил қилиб, суспензия заррачаларини адсорбилай олмайди.

Ҳозир кўпгина чет мамлакатларда хилма-хил флокулянтлар саноат микёсида ишлаб чиқарилмоқда. Булар ичида энг кўп ишлатиладигани гидролизланган полиакриламиддир. Унинг таркиби



дан иборат.

Полиакриламид сувда яхши эрувчан полиэлектродитлар жумла-сига киради. Унинг ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича:



Полиэлектролитлар сувни коагуляция йўли билан қайта тозалашда, олтин ишлаб чиқариш саноатида, ювинди ва оқава сувлардан олтин ажратиб олишда, қоғоз саноатида қоғозга тўлдиргичлар киритишда ва бошқа мақсадларда ишлатилади. Полиэлектролитлар қишлоқ хўжалигида тупроққа зарурий хоссалар бериб, унинг сифатини яхшилаш мақсадида энг кўп ишлатилади. Агар тупроққа (15 см чуқурликда) 0,02—0,05 % полиэлектролит киритилса, у тупрокни емирилишдан химоя қилади, тупроқда нам сақланиб қолишини таъминлайди. Тупроққа солинган полиэлектролит 3 йил давомида ўз таъсирини йўқотмайди.

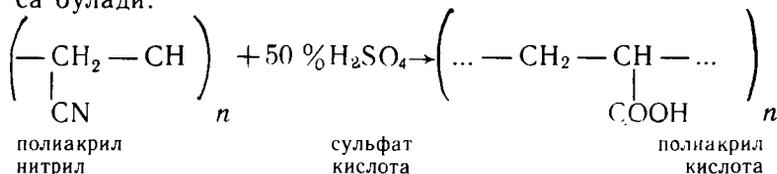
ЎзССР Фанлар академиясининг ҳақиқий аъзоси Қ. С. Аҳмедов раҳбарлигида синтез қилинаётган янги-янги полиэлектролитлар тупроқ структурасини яхшилашда, унумдорликни оширишда, ер қатқалокларини йўқотишда, тупроқ сувини тежашда, тупроқ эрозиясига қарши курашда, ернинг шўрини ювишда, кўчма кум ҳаракатини тўхтатишда, донадор ўғитлар олишда, рангли металлларни (руҳ, қалай, алюминий, мис ва ҳоказоларни) бошқа жинслардан ажратишда, пармалаш ишларида ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилмоқда.

### 5-§. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ К-4

Синтетик полимерлардан сувда эрувчан полимерлар олиш учун одатда, «полимернинг мувофик ўзгариши реакцияси» /полимераналогик ўзгаришлар/ дан фойдаланилади. Бу реакцияга кўра, полимер молекуласи чизиксимон тузилишини сақлангани ҳолда функционал группаларда химиявий ўзгариш бўлади.

Ана шу реакция асосида сувда эрувчан бир қатор полимерлар олинди. Бунинг учун асосан макромолекуласи реакцион актив функционал группага эга бўлган полимерлар «хомашё» сифатида ишлатилди. Бундай полимерларга полиамидлар, поликетонлар, полиалдегидлар, поливинилсульфоҳлорид, поливинилсульфофторид, полиакрилнитрил ва бошқалар қиради.

Масалан, полиакрилнитрил 50 процентли сульфат кислота билан қиздирилса, аввал сувда эримайдиган оқ кукун полиакрилнитрил-сувда эрийдиган полиакрил кислотага ўтади. Буни шундай тасвирлаша бўлади:



Полиакрилнитрилни ишқор билан ишлаб, гидролизланган полиакрилнитрил (HPAN —) кўплаб олинади, HPAN сувда яхши эрийди.

Акад. Қ. С. Аҳмедов ва унинг шогирдлари полиакрилнитрилга ишқор ёки ишқорий тузлар (натрий силикат, натрий фосфат)

Полиэлектролитлар ва сирт-актив моддаларнинг шартли номлари,  
структура формулалари ва баъзи хоссалари

Модданинг шартли номи	Структура формуласи	Молекуляр мас-саси	1%ли эрит-мадаги рН
ПАН полиакрил-нитрил	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	$40 \cdot 10^3 - 70 \cdot 10^3$	сувда кам эрийди
Полиэлектролит ГИПАН-07	$\left[ -\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{CN} \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{COONa} \end{array} \right]_n$	$1,85 \cdot 10^5$	9
Полиэлектролит К - 6	$\left[ \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \dots \\   \\ \text{COONH}_2 \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CO} - \text{NH} - \text{CO} \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{COONa} \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{NO} \dots \text{SiO}_2 \text{Na} \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CONa} \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	$1,45 \cdot 10^5$	7,4
Полиэлектролит К - 7	$\left[ \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CO} - \text{NH} - \text{CO} \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{COONa} \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CONH}_2 \dots \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$ $\text{HOPO}_3\text{Na}$	$2,25 \cdot 10^5$	7,7
Полиэлектролит К - 8	$\left[ -\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CO} - \text{NH} - \text{CO} \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CONH}_4 \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	-	7,3

Давоми

Полиэлектролит КФПАН	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CO-NH-CO}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOC C}_6\text{CN}_5}{\text{CH}} - \text{CH} - \text{CH} \right]_n$	$2,20 \cdot 10^5$	8,3
Полиэлектролит К-9	$\left[ -\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CO-NH-CO}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}- \right]_n$	$1,62 \cdot 10^5$	8,5
АСС сирт-актив модда	$\left[ \text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{Na} + \text{SO}_3\text{Na} - \text{R} \right]_n$ <p style="text-align: center;">(бу ерда: R = C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>; R' = C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)</p>	300-400,0	-
Э-4 сирт-актив модда	$\left[ \text{R} - \underset{\text{Ar}}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{N}} \left( \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \right] \text{Cl}$ <p style="text-align: center;">(бу ерда R = C<sub>9</sub> - C<sub>13</sub>; Ar - бензол, нафталин, антрацен ҳосилаларидаги ароматик ядро)</p>	410,0	-
ОП-10 сирт-ак- тив модда	$\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{H}$ <p style="text-align: center;">бу ерда n = 10-12</p>	690,0	-



полиэлектродитлар ҳосил қилинди. Чунончи, К-9 ва КО-1 деб белгиланган полиэлектролитлар нефть, газ ва каттик тоғ жинслар қазиб чиқариш учун зарурий термостабил бурғулаш суюқликлари яратишда қўлланилди. К-4 ва К-9 полиэлектролитлар Тошкент яқинида — Келесдаги бентонит конларни пармалашда қўлланилди. ВИКК-1 деб белгиланган полиэлектролит Ўзбекистон геология ва ўғит ишлаб чиқариш министрликлари корхоналарида қўлланилди.

Халқ хўжалигида ва илм-фан соҳасида қўлланила бошланган ана шундай янги хил сирт-актив моддалар ва сувда эрувчан полиэлектролитларнинг баъзи хоссалари 29-жадвалда келтирилган.

### 7-§. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР ВА ОҚСИЛЛАРНИНГ ГЕЛЛАРИ. МЕМБРАНАЛАР

Таркибида кўп микдорда ионоген группалари бўлган геллар, шу жумладан турли полиэлектролитларнинг геллари муҳим группани ташкил қилади. Улар электрохимиявий ҳодисаларда ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Юқори заряд зичлигига эга бўлган эгилувчан — майин макромолекулалардан ташкил топган полиэлектролитларнинг геллари айниқса катта аҳамият касб этмоқда. Бундай гелларда бир хил ишорали зарядлар бир-бирига қаршилик кўрсатиб, ионоген группаларнинг диссоциланиш даражасини ўзгартириб юборади, натижада гелнинг ҳажми ҳам ўзгаради. Масалан, полиакрил кислотанинг ҳар қайси звеносида биттадан  $\text{COO}^-$  группаси бўлган гелида рН қийматини ўзгартириш йўли билан полимер занжири узунлигини 8—10 марта узайтириш мумкин. Ўша кислотанинг натрий тузларини барий тузларига алмаштириш йўли билан ҳам ана шундай натижага эришиш мумкин. Кирквуд ва Риземаннинг фикрича, шунга ўхшаш ҳодисалар организм мушакларининг қисқариш-узайишида ҳам содир бўлиб туради; организмда бундай ҳодисаларнинг содир бўлишида ферментларнинг фосфорланиш ва дефосфорланиши катта роль ўйнайди. Шуни ҳам айтиш керакки, бу каби ҳодисаларда химиявий энергия тўғридан-тўғри механик энергияга айланади.

Полиэлектролитларнинг гели ион-алмашилиш хроматографияда ҳам катта аҳамиятга эга. Бир қатор органик ионларнинг гел билан ўзаро таъсирлашиш ва гел тўрига кира олиш имконияти гелнинг бўқиш даражасига боғлиқ. Лекин бу ерда ҳам танлаб таъсир этиш намоён бўлади. Гельга ионларнинг ютилиши *танланиш коэффициенти*  $K_D$  билан характерланади:

$$K_D = \frac{n_{1,t}}{n_{1,0}} : \frac{n_{2,t}}{n_{2,0}} \quad (X, 1)$$

бу ерда  $n_1$ , ва  $n_2$  — турли катионларнинг ионитдаги ( $n_i$ ) ва эритмадаги ( $n_0$ ) моляр микдори.

Бўкадиган ионитларда ион алмашилиш назарияси Т. И. Самсонов, Грегор ва бошқалар хизматлари натижасида яратилган. С. Е. Бреслер ва Т. И. Самсоновлар стрептомицинни ажратиб олиш ва тозалаш учун бўкувчи ионитлардан фойдаланганлар.

Юпқа мембрана шаклига эга бўлган эластик геллар ҳам катта аҳамиятга эга. Тирик организмда турли-туман оксил мембрана, оксил-липид (оксил ёғ) мембрана ва бошқа тур мембраналарнинг мавжудлиги туфайли турли моддалар организмга танланиб ютилиши,

организмнинг бир қисмидан бошқа қисмига кўчиши, организмда бир тур энергиянинг бошқа тур энергияга айланиши содир бўлиб туради.

Тирик организмлардаги биологик мембраналар ўзи орқали электрוליит моддаларнинг ионларини ёмон ўтказидади. Уларни рентген структур анализ методида ва поляризацияцион ҳамда электрон микроскоплар ёрдамида текшириш натижасида биологик мембраналарнинг қандай тузилганлиги аниқланди. Биологик мембраналар липопротеидлар комплексидан тузилган бўлиб, унда умумий қалинлиги 5,5 нм га тенг иккита липид қават бор, ундан кейин оксил молекулаларидан иборат иккита оксил қават (қалинлиги  $2 \times 1,2$  нм) оралаб келади; оксил қаватлар липид қаватларга нисбатан тик бурчак ҳосил қилади. Ана шундай «элементар» («ибтидон») мембрананинг умумий қалинлиги 7—8 нм га яқин. Химиявий жиҳатдан липид қаватлар таркибида холестерин, фосфатид ва бошқа моддалар бўлади. Оксил билан липидлар орасидаги боғланиш энергияси катта эмас, унинг қиймати адсорбция типидagi боғланишлар энергияси қийматига барабар келади. Ўсимликларнинг яшил қисмида хлорофилл молекулалари моноқават шаклида оксил қават билан липид қават орасига жойлашади.

Барча хужайралар (хатто одамларнинг асаб хужайралари ҳам) худди биологик мембраналар каби тузилган бўлади. Организм билан ташқи муҳит ўртасида модда алмашинув жараёни ҳам хужайра структураларининг бевосита иштирокида содир бўлади. Бирок организм мембраналари бирмунча мураккаб тузилган; аниқроқ айтганда, организм мембраналарида маълум микдор ғоваклар (радиуси 0,4—0,8 нм га яқин) бор. Бу ғовакларнинг деворлари кутбли молекулалар каби тузилган бўлади. Шу сабабдан улар кутбли моддаларнинг организмга келиб киришига ёрдам кўрсатади.

Митохондрияларнинг мембраналари нафас ферментлари системаси билан бевосита алоқадор бўлиб, мембраналарнинг қисқартирувчанлик хоссалари ана шу ферментларнинг оксидланганлик даражасига боғлиқ. Демак, нафас мембраналари асли ферментатив-хемомеханик системалардир. Организмдаги мембраналар эса танлаб эрувчан (гомоген) мембраналар билан ғовак мембраналар йиғиндисидан иборат.

Ғовак мембраналар жумласига — коллодийли, керамик, пергамент ва ион алмашинув мембраналари қиради. Ғовак мембраналар илма-тешик структурага эга. Бу мембраналар орқали баъзи моддаларнинг ўтиши, баъзиларнинг ўтмаслиги фақат модда заррачаларининг катта-кичиклигигагина боғлиқ бўлиб қолмай, балки модданинг адсорбилана олиш қобилияти ва заррачаларнинг электр зарядлари ҳам катта роль ўйнайди. Ғовак мембраналари қуйидаги икки асосий гуруппага бўлиш мумкин: биринчиси — диализловчи мембраналар, иккинчиси — молекуляр элақлардир. Молекуляр элақлар — цеолитларнинг иккинчи номидир, чунки цеолитларга диаметрлари 0,4—1,1 нм атрофида бўлган заррачаларгина адсорбилана олади; бу ҳол цеолитлардаги «дарчаларнинг» диаметрлари 0,4—1,1 нм га яқин эканлигидан дарак беради. Цеолитлар сувни яхши адсорбилайди; цеолит қиздирилганида ютилган сув буғлана бошлай-

ди; «цеолит» сўзининг келиб чиқиши ҳам ана шу ходисага асосланган (цеоқайнаш, литос — тош); бинобарин «цеолит» — «қайнар тош» демакдир. 1948 йилдан бошлаб цеолитлар сунъий усулда тайёрланадиган бўлди. Цеолитлар тайёрлаш асосида алюмосиликагель ҳосил бўлиш жараёни ётади.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  нинг сувдаги эритмасини киздириб, унинг устига қайноқ  $\text{NaAlO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  эритмаси солинади. Ҳосил бўлган гель  $100^\circ\text{C}$  да бир соат сақланганида оқ тусли кристаллар чўкади; бу кристалларни фильтрлаб, совук сув билан ювилади. Сўнгра  $125^\circ\text{C}$  да 2 соат қуритилади. Натижада тақрибий таркиби  $\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$  бўлган маҳсулот олинади. Шундай қилиб, молекуляр элак (ёки «цеолит 5А») тайёрланади. Молекуляр элакнинг тузилиши олтита томони орқали бир-бири билан бирлашган «қуш уяларига» ўхшайди. Ҳар қайси уянинг ўртасида қўшни уяга томон очик «дарчаси» бор бўлиб, бу тешиқдан — сув молекуласи (ёки узунчоқ шаклдаги углеводород молекуласи) бемалол ўта олади. Бундай мембраналар катион алмаштириш хоссасига ҳам эга. Ундан ташқари, молекуляр элаклардан турли катализаторлар ҳам тайёрланади.

Диализловчи ғовак мембраналар диализ, ультрафилтрация, электрдиализ ва бошқаларда қўлланилади. Бундай мембрананинг ғоваклари 2 нм дан 2000 нм гача бўлади. Маълум ўлчамдаги ғовакларга эга бўлган диализловчи мембрана тайёрлаш учун аввал мувофиқ таркибли эритувчи ишлатиб коллодий парда (плёнка) ҳосил қилинади; сўнгра пардадан эритувчини буғлатиб, маълум ўлчамли ғовак мембраналар тайёрланади. Агар ғовакларнинг диаметри жуда кичик бўлиб чиқса, кучлироқ эритувчи қўшиб, тешиқлар каттароқ қилинади. Мембрана ғовакларининг диаметрини ўлчаш учун босим остида мембрана ғовакларидан сув ўтиш тезлиги ўлчанади; бунда аввал мембранани изобутил спирт (ёки сув билан аралаштириб кетмайдиган бирор суюклик) билан артиш керак бўлади. Ғовакларнинг радиусини ҳисоблаш учун ушбу формулалардан фойдаланилади.

$$\eta = \frac{\pi r^4 p \cdot t}{8Vl} \quad \text{ва} \quad P = \frac{2\sigma}{r}$$

### XI БОБГА ДОИР САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Қандай юқори молекуляр моддалар полиэлектрولитлар деб аталади? Уларнинг таркибида қандай функционал группалар бўлади?
2. Полиэлектрولитларнинг эритмалари қандай хоссаларга эга?
3. Доннаннинг мембрана мувозанати, Доннан эффекти, Доннан потенциали нимадан иборат?
4. Полиэлектрولитларнинг ишлатилиши ҳақида нималар биласиз?
5. Полиэлектрولит К-4 ҳақида нималар биласиз?
6. Полиэлектрولитларнинг уч категорияси бир-биридан нима билан фарқ қилади?
7. Полиэлектрولитларнинг геллари қандай хоссаларга эга?
8. Полиэлектрولит гелларига ионларнинг танланиб ютилиш ходисаси қандай тушунтирилади?
9. Полиэлектрولит гелларнинг биологик аҳамияти ҳақида сўзлаб беринг.
10. «Бўқадиган» ионитлар нимадан иборат?
11. Мембраналарнинг қандай турлари бўлади?
12. Биологик мембраналар қандай тузилишга эга?
13. Организмда мавжуд мембраналар нималардан ташкил топади?
14. Диализловчи мембраналар ва молекуляр элаклар ҳақида нималар биласиз?

# **ХИ БОБ. ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ЖАРАЁНЛАРИДА ВА ТАБИАТНИ МУҲОФАЗА ҚИЛИШДА ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ РОЛИ**

## **1-§. КИРИШ**

Техникага ва табиатни муҳофаза қилишга оид масалаларни ечишда қатор дисперс системаларга дуч келамиз. Масалан, флотацион пульпага эътибор берсак, унда ҳам суспензия, ҳам эмульсия, ҳам коллоид-дисперс система ва, ниҳоят, одатдаги эритма борлигини кўрамиз. Ишлаб чиқариш объектлари билан алоқадор системаларда (хаво муҳитида ва оқар сув) ҳам юқорида келтирилган микрогетероген, ультрамикрогетероген, коллоид-дисперс ва молекуляр эритмалар мажмуини учратамиз. Барча ишлаб чиқариш муассасаларида аэрозоллар муҳим аҳамият касб этади. Аэрозоллар коинотда кенг тарқалган. Масалан, кометалар аэрозоллардан ташкил топган (комета газ — чанг — булутдан иборат; ундаги заррачалар куёш нури тушганидан ёруғ бўлиб кўринади). Табиатдаги барча объектларда ҳам қаттик-қаттик, суюк-газ, суюк-қаттик, газ-қаттик типдаги дисперс системалар бор. Шу сабабли дисперс системаларнинг ролини билиш ва уларни бошқариш масаласи ишлаб чиқаришда учрайдиган конкрет масалаларни ҳал қилишда ва табиатни муҳофаза қилишда катта аҳамиятга эга.

## **2-§. АЭРОЗОЛЛАРНИНГ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ОБЪЕКТЛАРИДАГИ РОЛИ**

Саноатнинг деярли барча соҳаларида турли хил ишлаб чиқариш процессларида аэрозоллар ҳосил бўлади. Масалан, казиб чиқаришда бурғулаш, портлатиш, комбайн ёрдамида рудани машинага ортиш каби ишлар бажарилаётганида аэрозоллар ҳосил бўлади. Руда бойитилаётганида ҳам аэрозоллар ҳосил бўлади. Кўмир, торф ва бошқа ёкилгиларни брикетловчи фабрикаларда ҳам аэрозоллар ҳосил бўлишини кўрамиз. Оғир ишларни механизациялаш кучайган сари чанг ҳосил бўлиши ҳам кучаймоқда. Шу сабабли чангга қарши курашиш борасида бажариладиган тадбирлар муҳим аҳамиятга эга. Чанг турли касалликлар (силикоз, пневмокониоз ва бошқалар) келтириб чиқаришидан ташқари, унинг портлаш хавфи ҳам бор. Лекин чанг тутиб тўпланилса, қўшимча маҳсулот ҳосил бўлади. Масалан, кўмир шахталарида чангнинг миқдори 170--500 мг/ м<sup>3</sup> га этади; ротор типдаги комбайн билан кўмир қазилганида чангнинг миқдори 1300 мг/ м<sup>3</sup> га, фрезер типдаги комбайн қўлланилганида

3000 мг/ м<sup>3</sup> га етади. Агар кўмир қазишдан аввал суғорилса, ҳавода чангнинг концентрацияси 200—300 мг/ м<sup>3</sup> кадар камаяди.

Кўмир шахталарида қўлланиладиган вентиляцияон курилмаларнинг иши натижасида 1 минутда 1200 м<sup>3</sup> чанг ташқари ҳавога чиқариб турилади; бунинг натижасида шахта ичидаги ҳавода чангнинг миқдори 30—40 мг/ м<sup>3</sup> чамасида сакланиб туради. Бу тадбир туфайли жуда кўп маҳсулот йўқотилади ва ташқаридаги ҳаво (атмосфера) ифлосланади.

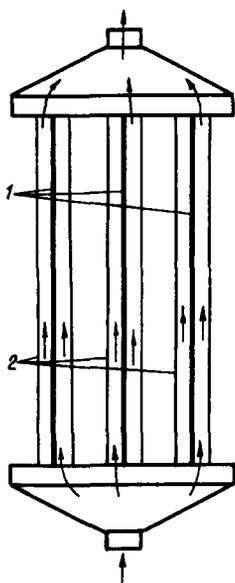
Цемент заводидан чиққан чанг завод атрофидаги жойларга (2—3 км масофага) тарқалади. Баъзан цемент аэрозолларини заводдан бир неча ўн километр масофада ҳам пайқаш мумкин. Бу мисоллардан кўрамизки, ишлаб чиқариш шароитида аэрозоллар ҳаракатини бошқариш ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Аэрозолларни тутиб қолишда адсорбция ва ҳўлланиш жараёнларидан кенг фойдаланилади. Масалан, руда қазиш ишида массивларга (қазилиши керак бўлган жойларга) олдиндан сув бериш, яъни «хўл усулда руда қазиш» кенг масштабда қўлланилмоқда. Бу ишларнинг самарадорлиги сирт-актив моддалар иштирокида ва коллоид химиянинг бошқа усуллари қўлланилганида анча юқори даражага кўтарилади.

### **3-§. РУДА КОНЛАРИДАГИ ВА БОЙИТИШ ФАБРИКАЛАРИДАГИ ҲАВОНИ ЗАРАРЛИ ҚЎШИМЧАЛАРДАН ТОЗАЛАШ ЖАРАЁНЛАРИНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ**

Атмосферадаги зарарли газ ва чанг ҳолидаги (аэрозоль) қўшимчалардан ҳавони тозалаш икки усул билан: 1) таркибида зарарли қўшимчаси бўлган аэрозолнинг ҳосил бўлишини тўхтатиш; 2) аэрозолни емирилишга мажбур қилиш орқали амалга оширилиши мумкин.

Масалан, тоғ жинсларни қазишда олдиндан массивларни сув билан суғориш орқали аэрозоллар ҳосил бўлиши камайтиради. Суғориш учун бериладиган сув таркибига сирт-актив модда, кўпик ҳосил қилувчи воситалар қўшилади. Фойдали қазилма рудаларни бойитишдан аввал техник ишлаш йўли билан зарарли моддаларнинг атмосферага чиқиб кетишининг олдини олиш мумкин. Масалан, кўмир таркибида бўлган олтингугурт миқдори (кўмир ёқилишидан аввал) бирор химиявий ёки механик усулда камайтирилса, кўмир ёнганида атмосферага чиқиб кетадиган SO<sub>2</sub> ни ушлаб қолиш осонлашади.

Ҳаводаги чангни йўқотиш ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Кон ҳавосидаги чанг турли мамлакатларда турлича йўллар билан камайтиради. Масалан, Англияда кон ҳавосидаги чангни камайтириш мақсадида сув бериш усулидан ташқари махсус чанг йиғувчи асбоблар қўлланилади; Германияда кальций хлоридли пастадан фойдаланилади, чунки кальций хлорид гигроскопик модда бўлганлиги учун ҳаводаги намни тортиб, рудани ҳўллаб туради. Ҳаво ва сувдаги қўшимча моддаларнинг қандай концентрацияда учрашига йўл қўйиш мумкинлиги учун чегара нормаларни ПДК (ПДК —



62-р а с м. Электрофильтр  
схемаси:

1 — катод, 2 — най шаклидаги  
анод

предельно допустимые концентрации) қабул қилинган. Жуда кўп моддалар учун ПДК аниқланган; Кўпдан-кўп шаҳарларда ҳаво тозалигини текшириб турадиган махсус станциялар ишлаб турибди.

Кон атмосферасидаги аэрозолларни йўқотиш ишига айниқса катта эътибор берилляпти. Қазиладиган жойларни олдиндан суғориш методи такомиллаштириляпти. Сирт-актив моддалар бу ишда кенг қўлланилмоқда.

Ҳавони тозалашнинг иккинчи усули аэрозолни емиришдан иборат. «Аэрозолнинг емирилиши» деганда аэрозолни ташкил этган кўп фазали моддалар системасининг бир фазали газлар системасига айланишини тушунмоқ керак.

Буни амалга оширишда турли методлардан фойдаланилади; бунда асосан, аэрозолнинг электр хоссалари катта аҳамият касб этади. Аэрозол заррачалари баъзан ўзининг ҳосил бўлиш жараёнида, лекин асосан, муаллақ ҳолатда зарядлана олади. Масалан, муаллақ ҳолатдаги аэрозолга кутбли суюқлик пуркалганда аэрозоль заррачалари газ

ҳолатдаги ионларни ютиб зарядланиб қолади. Демак, аэрозолларнинг зарядланишида газ ҳолатдаги ионлар маълум роль ўйнашини кўрамиз.

Маълумки, атмосферада табиий радиация таъсири туфайли ҳар доим газ ионлар ҳосил бўлиб туради. Лекин аэрозоль заррачаларини ишлаб чиқариш масштабида зарядлаш учун атмосферадаги мавжуд ионларнинг концентрацияси камлик қилади. Шу сабабли аэрозолларни емириш учун зарур концентрациядаги ионлар ҳосил қилишда ҳавони ионлаштиришнинг турли методларидан фойдаланишга тўғри келади. Аэрозолларни техникада емириш учун қўлланиладиган асбобларда (62-расм) ҳавода электр разряд яратиш методидан кенг фойдаланилади. Бундай асбоблар *электр фильтрлар* деб аталади. Саноатда кенг қўлланиладиган электр фильтрларнинг бир турида катод вазифасини бажарувчи металл таёқчага бир неча минг вольт юқори кучланиш берилганида катод яқинидаги ҳаво кучли равишда ионланади. Бу аппарат орқали аэрозоль ўтказилганда аэрозоль заррачалари манфий зарядланади. Аппаратнинг трубаларига мусбат заряд берилади. Аэрозолнинг манфий зарядли заррачалари труба деворларига урилиб, ўзининг зарядини йўқотади ва нейтрал зарядли кукун шаклида аппарат деворларига ўтиради. Аэрозолнинг емирилишидан ҳосил бўлган газлар аралашмаси эса газларни тозалашда қўлланиладиган методлар билан айрим-айрим компонентларга ажратилади.

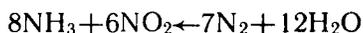
Ўқилги саноатида газларни тозалаш методлари адсорбция ва

абсорбция принципларига, шунингдек у ёки бу модданинг ютилиши ҳамда қўлланиш хоссаларига асосланади. Бу мақсад учун sanoatда курук ва қаттиқ адсорбент (активланган кўмир) ёки махсус катализаторлар иштирокида тайёрланган «суёқ ютувчилардан» фойдаланилади.

Рудаларни бойитиш ва брикетлаш фабрикаларида чангни тутиб қолиш учун махсус «чанг сўрувчи аппаратлар» қўлланилади.

Таркибида учувчан моддалари кам бўлган «дудсиз ёкилғи» тайёрлаш ҳам катта эътиборга сазовор бўлмоқда.

Захарли радиоактив моддаларнинг аэрозолларини тутиб қоладиган махсус филтрлардан (Петрянов филтридан) фойдаланиш — чиқиндиларни камайтириш йўлида қилинаётган чоралар учун мисол бўла олади; (баъзан химиявий реакциялар ёрдамида захарли моддалар захарсиз моддаларга айлантирилади. Масалан, газларни SO<sub>2</sub> дан тозалаш учун газ натрий сульфит, натрий бисульфит, темир (II)-сульфат эритмалари орқали ўтказилади. NO<sub>2</sub> ни ютириш учун натрий карбонат эритмасидан фойдаланилади. Адсорбцион методда газларни тозалаш турли газларнинг қаттиқ жисмга (адсорбентга) танланиб (селектив) ютилишига асосланган. Масалан, газни SO<sub>2</sub> дан тозалаш учун адсорбент сифатида алюминий оксид, NO<sub>2</sub> дан тозалашда эса силикагель ишлатилади. Газни қўшимчалардан ниҳоятда пухта тозалаш учун химия sanoatида каталитик метод қўлланилади. Масалан, газни NO<sub>2</sub> дан тозалаш учун алюминий-ванадий катализатор иштирокида NO<sub>2</sub> нинг аммиак билан қайтарилиш реакциясидан фойдаланилади:



#### 4-§. ҲАВОНИ ГАЗ ҲОЛАТИДАГИ ЧИҚИНДИЛАРДАН ТОЗАЛАШ

Табиий тоза ҳаво бир неча газдан иборат аралашма бўлиб, деярли ўзгармас таркибга эга: унда ҳажм жиҳатидан 78,09 % азот, 20,95 % кислород, 0,93 % аргон, 0,03—0,06 % углерод (IV)-оксид, 0,0018 % неон, 0,0005 % гелий бор. Бу асосий таркибий қисмлардан ташқари ҳавода сув буғи, жуда оз миқдорда метан CH<sub>4</sub>, криптон Kr, азот (I)-оксид N<sub>2</sub>O, водород H<sub>2</sub>, ксенон Xe, азот (IV)-оксид NO<sub>2</sub>, озон O<sub>3</sub>, аммиак NH<sub>3</sub> ҳам бўлади (уларнинг миқдори метан CH<sub>4</sub> дан аммиак NH<sub>3</sub> га томон ўтган сари камайиб боради).

Атмосферани тоза сақлаш табиатни муҳофаза қилишнинг ажралмас қисмидир. Атмосфера ифлосланишининг турли сабаблари бор: 1) табиий ифлосланиш (минераллар, ўсимлик, жонивор ва микроорганизмларнинг атмосферага ўтиши); 2) sanoat тармоқларида, транспортда, турар жойларни иситишда ёкилғи ёнишидан чиққан газ, сув буғи, чанг, тутунларнинг ҳавога тарқалиши; 3) sanoat чиқиндилари ва маиший-хўжалик чиқиндиларини ёкиш туфайли ифлосланиши.

Газ ҳолатидаги чиқинди асосан тутун ва туман ҳолида бўлади. *Тутун* — ичида қаттиқ модда заррачалари бўлган газлар аралашма-

сидан иборат система. *Туман* — ичида суюклик томчилари бўлган газлар аралашмасидан иборат системадир. Чиқинди газлар таркибида зарарсиз моддалар (масалан,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) ва захарли моддалар (масалан,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $HCN$  лар) бўлиши мумкин.

Газ ҳолатидаги чиқиндиларни тозалаш учун *қуруқ* ва *ҳўл* методлар қўлланилади. Қуруқ методлар билан ишлаганда турли конструкциядаги филтрлар, махсус аппаратдан фойдаланилади. Чиқинди газлар захарли моддалардан махсус адсорбентлар (активланган кўмир, синтетик ва табиий материаллар) ёрдамида тозаланади. Адсорбент газ мухитидаги моддалардан айрим компонентларни ўзига танлаб ютади. Кейин адсорбентдан ютилган моддаларни ажратиб олиб, адсорбентни қайтадан ишлатиш мумкин. Шу йўл билан газларни азот оксидларидан, олтингугурт (IV)-оксидидан ва цианид кислотадан тозалаш мумкин.

Газлар аралашмасини тозалашда *ҳўл методлар* газ аралашмадаги турли компонентларнинг суюкликларда турлича эришига асосланади. Эритувчи сифатида сув, ишқорларнинг эритмалари, оҳакли сув, марганец оксидлари суспензияларидан фойдаланилади. Газлар аралашмасидаги айрим компонентлар шу суюкликларга ютилгандан (абсорбция) кейин эритувчиларни қиздириш йўли билан ютилган газлар чиқариб олинади. Эритувчини тозалаб, қайтадан ишга туширилади.

Қаттиқ ва суюқ кўшимчалардан озод бўлган газ аралашмани энди, химиявий усуллар билан тозалаш мумкин. Бу мақсадда нейтраллаш, оксидлаш, қайтариш методлари кенг қўлланилади. Масалан, азот оксидлари ва  $SO_2$  ни оксидлаш, кислота ва асос моддаларни нейтраллаш, хлор ва баъзи оксидларни қайтариш йўллари билан газ аралашмадан йўқотилади. Газларни тозалаш учун қўлланиладиган оксидланиш ва қайтарилиш реакцияларини амалга оширишда катализаторлардан кенг фойдаланилади.

## **5-§. СУВ, УНИНГ ИФЛОСЛАНИШИ ВА СУВНИ МУҲОФАЗА ҚИЛИШ**

Сув — Ерда энг кўп тарқалган модда бўлиб, ер юзининг 3/4 қисмини қоплайди. Сув Ерда содир бўладиган деярли барча жараёнларда иштирок этади. Ернинг сувли пўстлоғи (гидросфера) ҳажми 1379 млн  $км^3$  га тенг, чўқинди ва кристалл ҳолатдаги тоғ жинслар таркибидаги боғланган сув микдори ҳам жуда катта қийматга тенг. Лекин ичишга ва уй-рўзғор ишларига яроқли чучук сув қадар кўп эмас. Унинг микдори барча сув запасларининг 1 % ига ҳам етмайди. Олимларнинг фикрича инсоният келажақда сув танқислигига учраши мумкин. Демографлар ҳисоблашларига кўра, 2000-йилга келиб, ер юзиде одамларнинг сони  $6 \cdot 10^9$  кишига етиши керак; шунда ичимлик сув ҳозиргига қараганда 5 марта кўп сарфланадиган бўлади. Шу сабабли сув запасларини тежаш, уларни муҳофаза қилиш инсоният олдида турган муҳим вазифалардан бирдир.

Сувнинг муҳим хоссаларидан бири эритувчилик бўлса, иккинчиси — дисперсион муҳит вазифасини ўташдан иборат. Дарё ва бошқа сув ҳавзаларига ишлаб чиқариш ва уй-рўзғор ишлари туфайли ҳосил бўлган оқава сувларни оқизиш натижасида оқар сувлар ифлосланади. Сувда учрайдиган (ва уни булғатувчи) моддаларнинг ҳаммасини қуйидаги уч гурппага бўлиш мумкин:

1. Оксидланиши учун кислород истеъмол қиладиган моддалар. Улар жумласига турли касалликлар тарқатувчи бактерия ҳамда вируслар, органик моддалар, ҳайвонот ва ўсимлик қолдиқлари, ўсимликлар истеъмол қилиши мумкин бўлган озуқа моддалар (нитридлар, фосфидлар, ўғит саноатининг чиқиндилари, детергентлар) ювиш воситалари, инсектицидлар, гербицидлар кирази.

2. Оксидланмайдиган моддалар. Улар жумласига минераллар, турли химиявий реагентлар (химикатлар), кислота, асос, тузлар, шахталардан чиқадиган оқава сувлар, анорганик химия саноатининг чиқиндилари, радиоактив моддалар (радиоактив изотоплар) ва чўқиндилар кирази.

3. Микрогетероген ва ультрамикрогетероген дисперс системалар (коллоидлар); балчиклар (устидаги лойка суспензиялар) ҳам сувни ифлос қилувчилар жумласига кирази.

Мутагенлар, яъни наслга салбий таъсир кўрсатувчи биологик актив моддалар ҳам биосферада (бинобарин, сувда ҳам) учрайди. Барча мутаген — булғатувчилар қуйидаги уч гурппага бўлинади: физик мутагенлар (масалан, ионловчи радиация), биологик мутагенлар (масалан, вируслар) ва химиявий мутагенлар (табiiй анорганик моддалар — азот оксидлари, нитратлар, нитритлар, кўрғошин, кадмий, радиоактив моддалар, алкалоидлар, гормонлар, нефтдан ҳосил бўладиган баъзи маҳсулотлар, оғир металллар, овқат қолдиқлари, баъзи органик моддалар — уретан, этилен оксид, углерод (IV)-хлорид, хлоропрен, табиатда учрамайдиган баъзи химиявий бирикмалар, фармацевтик ишлаб чиқариш қолдиқлари, баъзи дори моддалар, пестицидлар ва хоказолар). Сувда химиявий мутагенлар миқдорининг кўп бўлиши айниқса хавфлидир.

Сувда яшайдиган жониворлар (айниқса балиқлар) сувда эриган ҳолатдаги кислородни истеъмол қилиб кун кечирази. Агар сувда эриган кислороднинг миқдори етарли бўлмаса, улар яшай олмайди. Лекин сувга қўшилиб қолган биринчи тур моддалар сувда эриган кислородни ўзининг оксидланиши учун сарф қилади. Демак, сувга кўп ташландиқ моддалар қўшилганида сувдаги табиий ҳаёт режими бузилиб, ўсимлик ва ҳайвонлар нобуд бўлади.

*Сувдаги барча оксидланувчи моддаларнинг парчаланиши учун зарур бўлган кислород миқдори сувнинг кислородга нисбатан биохимиявий эҳтиёжи (биохимическая потребность в кислороде (БПК) деб аталади. Маълум миқдордаги сувда бўлган кислород миқдорини 20°C да дастлаб ва унга қўшимча моддалар солинган пайтдан 5 сутка ўтганидан кейин аниқлаш орқали сувнинг БПК си топилади. Унинг қиймати 5 суткада сарф бўлиб кетган кислород миқдори билан ўлчанади. Масалан, тоза ичимлик сувнинг БПК си дастлабки кислород миқдорининг 1,5/ 10<sup>6</sup> қисмига тенг. Канализа-*

ция сувининг БПК си дастлабки кислород микдорининг  $400/10^6$  қисмига яқин бўлади. Агар сувда ташландик моддалар кўпайиб кетса, табиий сувда бўладиган оксидланиш маҳсулотлари ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ва  $\text{HNO}_3$ ) ўрнида қангарилиш маҳсулотлари ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ва  $\text{NH}_3$ ) бўлади, чунки кислород етишмаслигидан оксидланиш реакциялари содир бўлмай қолади. Шу сабабли кемалар тўхтайдиган портларнинг сувидан нохуш ҳидлар келиб туради. Агар ташландик моддалар ичида ўсимликлар учун зарур озуқа моддалар, шунингдек нитрат ва фосфатлар бор бўлса, бундай сув ҳавзаларида ўсимликлар тез ўсади ва унда турли жониворлар ҳам пайдо бўлади. Ўсимлик ва ҳайвон организмларининг қолдиқлари сув тубига чўкиб, сув ҳавзасини саёзлаб қўяди, ҳавза тубида боткоқлик ҳосил бўлади; кейинчалик у ердан дарахтлар ўса бошлайди. Айниқса сувга озуқа моддалар кўп ташланса, бу жараён жуда тезлашади. Шу сабабли кемалар юрадиган дарёларга озуқа моддалар ташлашга руҳсат этилмайди.

Ифлос сувларга хлор юборилганида кислородга бўлган эҳтиёж камаяди, чунки хлор сув билан реакцияга киришиб гипохлорит кислота ( $\text{HClO}$ ) ҳосил қилади. Бу модда ниҳоятда кучли оксидловчи бўлганлиги учун ташландик моддаларнинг емирилишини тезлаштиради.

Водопровод учун керакли ичимлик сув тайёрлашда оқар сувни 5 та кетма-кет процесс ёрдамида тозаланади. Булар механик филтрлаш, тиндириш, шағал ва қум орқали аста-секин филтрлаш, аэрация/ яъни аэроб бактериялар ёрдамида органик моддаларни емириш/ ниҳоят хлор қўшиб сувни стериллашдан иборат. Сув механик филтрлаганидан кейин ундаги лой, қум заррачалари сув тагига батамом чўқсин учун сувга оҳак ( $\text{CaO}$ ) қўшиб, сувда асосли муҳит ҳосил қилинади, сўнгра сувга  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (алюминий сульфат) солиб  $\text{Al}(\text{OH})_3$  таркибли желатинсимон чўкма ҳосил қилинади. Бунда  $\text{Al}^{3+}$  ионлари  $\text{OH}^-$  ионлар билан бирикади. Ҳосил бўлган гел аста-секин чўкиб қум ва ҳоказоларни ўзи билан бирга илаштириб сув тубига олиб кетади. Сув тинганидан кейин уни аэрациядан ўтказиб, хлор қўшиб, микроблардан батамом тозаланади. Шундай тайёрланган сувда ҳам баъзи моддалар, масалан тузлар,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  каби бирикмалар/ учрайди. Сув қайнатилганида  $\text{CCl}_4$  ва  $\text{CHCl}_3$  лар буғланиб сувдан чиқиб кетади, лекин совуқ сувда улар оз микдорда қолади.

Чучук сувни тежаш ва уни муҳофаза қилиш йўлида қатор тадбирлар қўрилмоқда.

Оқава сувларни сув ҳавзаларга ташлашдан аввал сувга ишлов бериш.

Оқава сувларга уч қайта ишлов бериш тавсия этилади. Бирламчи ишловда оқава сувни филтрлаб йирик ахлат ва қаттиқ моддалардан тозаланади, сўнгра сув тиндирилади, бунда балчик ҳосил қилувчи моддалар сув тубига чўқади. Агар сувга иккиламчи ишлов бериш зарурати бўлмаса, унга хлор қўшиб сўнгра оқар сувга ёки бошқа сув ҳавзасига тушириб юборилади. Биринчи ишлов натижасида сувдаги қаттиқ моддаларнинг деярли 60 % и йўқотилади, сувнинг БПК си 35 % камаяди.

Иккиламчи ишлов бирламчи ишловдан чиққан сувни аэрация қилишдан иборат. У кўпинча, «актив балчик» усули билан амалга оширилади. Бунинг учун бирламчи ишловдан чиққан сув тагидан ҳаво бериб туриладиган аэрация камераси орқали ўтказилади. Бунинг натижасида сувда аэроб бактериялар ривожланади, улар сувдаги органик моддаларни истеъмол қилиб, «актив балчик» ҳосил қилади. Балчик сув тубига чўқади. Сўнгра тозаланган сувга озгина (кўшимча) хлор қўшиб, оқар сувга тушириб юборилади. «Актив балчик» нинг бир қисми аэрация камерасига қайтарилади. Иккиламчи ишлов натижасида сувдаги қаттиқ моддаларнинг деярли 90 проценти йўқотилади. Сувнинг БПК си ҳам деярли 90 % камаяди.

Бирламчи ва иккиламчи ишлов берилгандан кейин ҳам айрим оқав сувларда заҳарли моддалар — мишьяк, селен, симоб ва бошқа металлларнинг заҳарли бирикмалари қолади. Уларни йўқотиш учун сувга турли усуллар билан учинчи ишлов берилади. Шундан кейингина оқав сув хавзаларига тушириб юборилади. Оқав сувларни тозалашда ионитлардан кенг фойдаланилади.

Сувни тежаш мақсадида, кўпинча, берк технологик циклар яратилади. Циклик системада сувни қайта-қайта тозалаб ундан бир неча марта фойдаланиш имконияти яратилади. Оқав сувларда дисперс (коллоид) системалар ҳосил бўлишига келганда шу нарсани эътиборда тутиш керакки, сувда яхши эрийдиган моддалар одатдаги шароитда ҳеч қачон коллоид системалар ҳосил қилмайди; фақат сувда оз эрийдиган моддаларгина барқарор коллоид эритмалар ҳосил қила олади. Қуйидаги жадвалда баъзи минералларнинг «коллоидал» эрувчанлиги билан ҳақиқий эрувчанлиги келтирилган.

30-ж а д в а л

Баъзи минералларнинг «коллоидал» ва «ҳақиқий» эрувчанликлари (г/л ҳисобида)

Минерал	Ҳақиқий эрувчанлиги	Коллоидал эрувчанлиги
Рух сульфид	$3,3 \cdot 10^{-10}$	0,16
Темир (III)-оксид $Fe_2O_3$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	28
Сурьма сульфид $Sb_2S_3$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	44
$SiO_2$	ҳеч эрмайди	32

Бу жадвалдан кўрамизки, баъзи моддалар (масалан  $SiO_2$ ) сувда ҳақиқий эритма ҳосил қилмаса ҳам, коллоид эритма ҳосил қила олади. Моддаларда коллоид эрувчанликнинг мавжудлиги баъзи амалий ишларда (минерал қазилар ва ҳоказоларда) катта аҳамиятга эга.

Саноатнинг оқав сувларнинг оқар сувга тушиши юқорида айтилганидек икки жиҳатдан хавфли ҳисобланади: биричидан, уларнинг таркибида заҳарли кўшимчалар бор бўлиши мумкин, иккинчидан оқар сувдаги кислород оқав сувда бўлган органик

моддаларни оксидлаш учун сарфланиб кетиб, сувдаги ўсимлик ва балиқлар учун кислород етишмай қолади. Натижада улар ҳалок бўлиши мумкин. Шу сабабли оқова сувларни доимо тозалаб туриш лозим. Бу мақсад учун амалда механик, адсорбцион, термик, химиявий ва биохимиявий усуллардан фойдаланилади.

*Механик усул* асосан, сувни тинитиш ва филътрашдан иборат. *Адсорбцион* усулда сувни тозалаш учун катта сиртга эга бўлган махсус сорбентлар қўлланилади. Масалан, сувни металл ионларидан тозалаш учун махсус органик смола — катионитлардан фойдаланилади. *Термик* метод ифлос сувни қайнатиб бўғлантириш ва чўкмада қолган каттик моддани ажратиб олишдан иборат. Химиявий усуллар негизида турли процесслар (нейтраллаш, оксидлаш, қайтариш реакциялари) ётади. *Биохимиявий* усуллар — органик моддаларнинг микроорганизмлар воситасида емирилишига асосланган. Микроорганизмлар таъсирида органик модда оксидланиб кетади; шу сабабли сувни биохимиявий тозалаш вақтида сув орқали ҳаво оқими ўтказиб туришга тўғри келади.

## **6-§. ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ЖАРАЁНИДА УЧРАЙДИГАН ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАР**

Турли ишлаб чиқариш жараёнларида кўпинча, дисперс системалар ҳосил бўлади. Масалан, руда бойитувчи фабрика пульпаси, асосан суспензиядан иборат; унинг таркибида эмульсияга айланган ва эритмага ўтган моддалар ҳам ҳосил бўлади. Рудани бойитувчи фабрикаларда флотацион реагентларнинг, брикет фабрикаларда ёпиштирувчи (адгезив) моддаларнинг эмульсияга айланиши айни корхонанинг технологик схемасини амалга оширишда энг муҳим босқичлардан бири ҳисобланади.

Рудаларни бойитувчи ва брикетловчи фабрикаларнинг оқова сувларидан қайта фойдаланишда коагуляция ва пептизация айниқса муҳим аҳамиятга эга. Сувни қувур орқали узок масофаларга юборишда ҳам сувга пептизатор қўшишга тўғри келади, акс ҳолда қувур ичида чўкмалар ҳосил бўлиб, сувнинг ўтиши қийинлашади.

Ишлаб чиқариш жараёнида гелъ ҳосил бўлиши ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, руда қазиш ишида массивни таркибида гелъ ҳосил қилувчи модда бўлган махсус эритма билан суғориш ишининг самардорлигини оширади, чунки ҳосил бўлган гелъ руда қазилган жойдаги дарзларни бекитиб қўйиб, газ чиқишига йўл қўймайди (бу ҳодиса айниқса кўмир қазишда ҳам катта аҳамиятга эга). Гелъ ҳосил бўлишига ёрдам берувчи қўшимча сифатида дифиль молекулалардан тузилган моддалар қўлланилади. Бундай молекула ўзининг қутбли группасини сув томонга қаратиб, гидрофоб радикалли қисми билан минерал сиртига адсорбланган ҳолда жойлашади. Кўмир қазиб чиқаришда дифиль моддали эритма ишлатилса, дифиль модда молекуласи кўмир сиртига адсорбланиб, кўмир ғовақларида йиғилган газларни ҳайдаб чиқаради. Қазилма массивларини суғориш учун қўлланиладиган эритмага эрувчан шиша (натрий силикат) қўшилса, гелъ ҳосил бўлиши анча яхшиланади, чунки кўмир қатламларида

ҳосил бўлган гел кўмир қаватларидаги дарзларни беркитиб, намни узоқ вақт сақлайди, кўмир қатламларидаги чангни тутиб қолади, метаннинг адсорбиланишини пасайтиради ва кислороднинг кўмир қатламлари томон диффузияланишини сусайтиради. Эритмада гел ҳосил бўлиши учун натрий силикат миқдори 2—2,5 % чамасида бўлиши керак.

Фойдали қазилмаларда борадиган коагуляция ва гел ҳосил бўлиш жараёнларининг самарадорлигига шахта сувида бўлган ионларро алмашиниш ходисалари ҳам катта таъсир кўрсатади. Масалан, таркибида ош тузи бўлган тошкўмир эритмага ботириб қўйилса, кальций ионлар кўмирдан эритмага, натрий ионлар эса эритмадан кўмирга ўтади:



Аксинча, таркибида  $\text{CaCl}_2$  бўлган эритмага тошкўмир солиб қўйилса, кальций ионлар кўмирга, натрий ионлар кўмирдан эритмага ўтади. 2—5 % ли ош тузи ёки  $\text{CaCl}_2$  эритмалари қўлланилганида энг яхши натижага эришилади.

### **7-§. ХИМИЯ САНОАТИ КОРХОНАЛАРИНИНГ ҚУШИМЧА ЧИҚИНДИ МАҲСУЛОТЛАРИДАН ФОЙДАЛАНИШ**

Ер юзид аҳоли сонининг тез ўсиши туфайли табиий хом ашёнинг барча турларидан рационал ва тежамли фойдаланиш ҳамда саноат чиқиндиларидан фойдаланиш масаласи тобора муҳим масалалардан бирига айланиб бормоқда. Мисол тариқасида Хибиндан олинган апатит — нефелин рудасидан комплекс фойдаланиш қай тарзда олиб борилаётганлигини қараб чиқайлик. Апатит минерали таркибида фтор-apatит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  ва хлор — апатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$  лар бор. Бу апатитларда кальций метали қисман стронций, марганец ва нодир-ер элементлар ионлари билан алмашинган бўлади. Нефелин минерали  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (ёки  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) таркибли алюмосиликатдан иборат. Апатит ва нефелиндан ташқари, Хибин апатитларида яна темир, титан, ванадий каби металларнинг алюмосиликатлари ҳам учрайди. Шунга кўра Хибин апатит-нефелин рудасини ишлашда у энг аввал икки фракцияга ажратиб олинади: булардан бири — апатитлар ва иккинчиси нефелинлардир.

Апатит фракциядан фосфат кислота, унинг тузлари, суперфосфат, бошқа ўғитлар, фторид тузлар, гипс, цемент ва нодир-ер металларнинг концентратлари олинади. Нефелин фракциясини ишлаш натижасида алюминий метали, цемент, сода, галлий, ванадий ва бошқа қимматбаҳо маҳсулотлар олинади. Бу фракциядан сода олиш аммиакли методдагига нисбатан 3 марта арзон тушади. Сода олиш вақтида калий сульфат ва поташ ҳам олинади.

Химия саноати ривожланган сари чиқинди моддаларнинг миқдори кўпайиб бормоқда. Шу сабабли ишлаб чиқариш чиқиндиларини қайта ишлаш ва улардан фойдаланиш халқ хўжалигидаги муҳим масалалардан биридир. Бу йўлда олиб борилаётган ишларнинг

бири металлургия заводи чиқиндиларидан цемент тайёрлашди. Бундай цемент ҳосил қилиш учун чўғ ҳолидаги шлакка оҳак ва бошқа қўшимча моддалар аралаштириб, совитилади, сўнгра ҳосил бўлган қаттиқ моддани майдалаб цемент ҳосил қилинади. 1 тонна шлакдан 2 тонна портландцемент ҳосил бўлади.

Газ чиқиндилари ва қўмир билан ишлайдиган электр станциялар шлакларига оз миқдор натрий силикат қўшиб, шлак-блокчи ғиштлар тайёрланади. Таркибида темир фосфати бор темир рудалардан чўян олишда ҳосил бўладиган томас-шлаклар таркибида 14—16 %  $P_2O_5$  бўлади. Шунинг учун бундай шлакларни майдалаб, фосфорли ўғит сифатида ишлатилади.

Кейинги вақтларда саноатнинг турли соҳаларида ёғоч, темир ва бошқа конструкция материаллари ўрнида пластмассалар тобора кўп ишлатилмоқда. Шу сабабли пластмасса чиқиндиларидан фойдаланиш табиий маблағларни тежашда ва атроф-муҳитни ифлосланишдан сақлашда катта аҳамиятга эга. Мутахассисларнинг фикрига кўра 2000 йилларга келиб конструктив материалларнинг 85 процентини полимерлар ташкил этиши кутилади, бунда пластмасса чиқиндиларининг миқдори ҳам кўпайиб кетади. Иқтисодчиларнинг ҳисоблашларига кўра, пластмасса қолдиқларини йўқ қилиш учун кетадиган маблағ, улардан фойдаланиш учун сарф қилинадиган маблағдан 8 марта ортиқ бўлиши керак. Пластмасса чиқиндилари ерда чирмайди, бу чиқитларни ташлаш учун ҳам жуда катта жой керак бўлади. Пластмасса чиқитлари ёқилганида водород галогенид, цианид кислота, азот оксидлари каби заҳарли моддалар ҳосил бўлиб, улар атмосферага чиқарилиб юборилганда ҳаво ифлосланади. Шу сабабдан пластмасса чиқитларини каталитик крекинг ва пиролиз йўллари билан қайта ишлаб, улардан конструктив материаллар тайёрлаш мақсадга мувофиқдир.

Қозғистон ССР нинг Темиртов шаҳрида бир неча йиллардан бери сунъий чарм, кабеллар учун пластика ва пенопласт ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган поливинил хлорид чиқитларидан линолеум ва пол учун плиталар тайёрлаш йўлга қўйилган бўлиб, у корхоналар самарадорлик билан ишламоқда.

## ХОТИМА

Ушбу китобда ўқув материални баён қилишда авторлар «оддийдан — мураккабга ўтиш» методини асос қилиб олиб, аввал дисперс системаларнинг ҳосил бўлиш ва емирилишлари ҳақидаги маълумотлар билан таништириб, кейинчалик дисперс системаларда структуралар ҳосил бўлиши каби мураккаб масалаларга ўтдилар. Дарҳақиқат авторлар ўқувчининг кўз олдида «коллоид химия» курсини ягона билимлар системаси тарзида намоён қилишга ҳаракат қилдилар. Китобда ҳозирги замон коллоид химиясининг энг муҳим назарий ва амалий проблемаларидан бири — таркибида полифункционал группаларни бўлган паст ва юқори молекуляр сирт-актив моддалардан иборат дисперс системалар хоссаларини бошқаришга оид масала Ўзбекистон коллоид-химиклари томонидан батафсил ҳал қилинаётганлиги баён этилди. Ишлаб чиқариш, қурилиш ва қишлоқ хўжалигида муҳим аҳамиятга эга бўлган ана шундай дисперс системаларнинг хоссаларини бошқариш замонавий коллоид химиянинг асосий вазифаларидан бири эканлиги яққол кўрсатиб ўтилди. Бу соҳада муваффақиятли олиб борилган илмий-тадқиқот ва амалий ишлар туфайли дисперс системаларда содир бўладиган коллоид процессларнинг самарадорлигини ошириш йўллари белгиланганга, узок вақт ишлатиш учун яроқли пишиқ материаллар ҳосил қилишга, тупрокнинг агрономик хоссаларини ва қазилма ерлар структурасини бошқаришга имконият яратилганлиги, дисперс системаларга бошқа «бегона» қўшимчалар киритиш катта аҳамиятга эга эканлиги баён этилди.

Дарсликда коллоид химиянинг айрим соҳаларини яратишда атоқли физик ва химик олимларнинг қўшган ҳиссалари ҳам батафсил кўрсатиб ўтилди. Дастлаб коллоид химиянинг фан сифатида таркиб топишида Грэм, Берцелиус, Сельми, Фарадей ва бошқа чет эллик олимларгина эмас, балки мамлакатимиз олимлари Т. Е. Ловиц, Ф. Ф. Рейсс, И. Г. Боршчов ва бошқалар ҳам ўз хиссаларини қўшдилар. Д. И. Менделеев ўша замонда химиянинг янги соҳаси бўлмиш коллоид химиянинг барпо этилганлигини ва унинг биология учун катта аҳамиятга эга бўлиши кераклигини кўрсатиб берди. XIX асрнинг 70-йилларида В. Гиббс сирт ходисаларнинг термодинамик

назариясини яратди. Шундан кейин Пуазель, Стокс (улардан илгари Ньютон) суюқликларнинг оқиш қонуниятларини кашф этдилар, Максвелл, Шведов ва Эйнштейн суюқликларнинг реологиясига оид назариялар яратдилар. XIX асрнинг охири ва XX аср бошларида Рэлей, Мандельштам, Дебай бир жинсли бўлмаган мухитларда ёруғликнинг ёйилиш назариясининг асосларини яратдилар. 1903 йилда Зигмонди ультрамикроскоп яратишга муваффақ бўлди. М. С. Цвет адсорбцион хроматографияга асос солди. А. В. Думанский биринчи бўлиб коллоид системалар учун центрифуга ишлатди, Сведберг ультрацентрифугаларнинг турли конструкцияларини яратди, Эйнштейн ва Смолуховский коллоид заррачалар броун ҳаракати ва флюктуациялар назариясини яратдилар, Перрен ва Сведберг бу назарияларни амалда текшириб, уларнинг тўғрилигини исботладилар ва шу тажрибалар асосида Авогадро сонини ҳисоблай олдилар. Бир оз вақт ўтгач, И. Лэнгмюр ўз экспериментлари самарасида икки ўлчамли сирт қават назариясини яратди. Биринчи жаҳон уруши даврида Н. Д. Зелинский биринчи бўлиб противогаз яратишга муваффақ бўлди. Адсорбция ҳақидаги таълимот рус олимлари Н. А. Шилов, М. М. Дубинин, Б. П. Никольский, А. В. Киселевларнинг ишларида ўз таракқиётларини топди. 1919 йилдан бошлаб А. Н. Фрумкин сирт ходисаларнинг физика-химиясини ривожлантирди. Эндиликда унинг ишларини Я. М. Колотиркин, И. Л. Розенфельд ва бошқа олимлар давом эттирмоқда.

Замонавий коллоид химиянинг шаклланишида П. А. Ребиндернинг ишлари жуда муҳим аҳамиятга эга бўлди. У сирт-актив моддаларнинг таъсир этиш механизмлари ҳақидаги, дисперс системаларнинг стабилланишида механик-структура ғов ҳақида, қаттик моддаларнинг механик хоссаларига мухитнинг таъсир этиши ҳақида ўзининг назарияларини яратди. П. А. Ребиндер ғояларининг ривожланиш самараларидан бири материалларнинг структураривожаник хоссаларини (ўз навбатида химия-технология процессларининг боришини) бошқариш ҳақида янги фан соҳасининг яратилиши бўлди. Н. А. Фукс, И. В. Петрянов-Соколов, Б. В. Дерягин, А. Г. Амелин аэродисперс системалар ҳақидаги билимга асос солдилар. Бу таълимот атроф мухитни булғанишдан химоя қилиш методларини яратишда катта аҳамиятга эга.

Коллоид-химиклар (И. И. Жуков, О. Н. Григоров, Д. А. Фридрихсберг ва бошқалар) электр-кинетик ходисалар ҳақидаги таълимотни ривожлантиришда ўз ҳиссаларини қўшмоқдалар. В. А. Каргин ишларини давом эттиришда П. В. Козлов, В. А. Кабанов, Н. Ф. Бакеев, Н. А. Платэ, С. С. Воюцкий ва бошқалар ЮМБ ларнинг коллоид хоссаларини ўрганиш ишларини ривожлантирмоқдалар. Бу борада ЮМБ моддалар билан металл ионлар орасида содир бўладиган ўзаро таъсир табиатини ўрганишга қаратилган, Ўзбекистонда олиб борилаётган ишлар ҳам катта самара бермоқда.

К. С. Ахмедов раҳбарлигида Ўзбекистон коллоид-химиклари (химия фанлари докторлари Э. О. Орипов, С. С. Ҳамраев, Ф. Л. Глеккель, С. Зайниддинов, И. Сатаев ва бошқалар) олиб бораётган табиий ва

сунъий дисперс системаларнинг физик-химиявий ва механик хоссаларини бошқаришга қаратилган ишлар ҳам халқ хўжалигига татбиқ этилиб, катта самара бермоқда.

Еғсимон коллоид (олеоколлоид) системаларнинг хоссалари А. А. Трапезников ишларида, аорганик коллоид системалар ҳақидаги тадқиқотлар Ю. Г. Фролов ишларида ривож топмоқда.

Юкорида айтилганлардан коллоид химия фани келажакда янада кўпроқ ривожланади ва унинг ютуқлари халқ хўжалигининг барча тармоқларида қўлланилаверади, деб ишонч билан айтиш мумкин.

## ФЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТ

- 1 Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии, Л 1974, 1984
- 2 Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии, М, 1976
- 3 Пасинский А. Г. Коллоидная химия, М., 1968.
4. Поспелова К. А. , Ребиндер П. А. Конспект общего курса коллоидной химии Изд-ва МГУ, 1950
- 5 Фролова Ю. Г. Курс коллоидной химии. М , 1982.
6. Щукин Е. Д. , Перцов А. В. , Амелина Е. А. Коллоидная химия, Изд-во, МГУ, 1982.
- 7 Захарченко В. Н. Коллоидная химия, М , 1974.
8. Практикум по коллоидной химии, под редакцией Лаврова И. С. , М 1983
- 9 Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ, под редакцией Арипова Э. А. Аскарлова М. А. , Ахмедова К. С. , Глекеля Ф. Л. , Таубмана А. Б. , Ташкент, 1977.
10. Захарченко В. Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии, М. , 1978.
- 11 Адамсон А. Физическая химия поверхностей. «Мир», М. , 1979.
12. Менковский М. А. , Шварцман Л. А. Физическая и коллоидная химия, М. , 1981
13. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам перевод с англ. Издат «Мир» 1980
- 14 Рахимов Х. Р. Физик ва коллоид химия, 1978, Тошкент «Ўқитувчи» нашриети

## М У Н Д А Р И Ж А

Сўз боши . . . . .	3
<b>I б о б. Модданинг коллоид ҳолати ва коллоид эритмаларнинг олиниши</b>	
1- §. Кириш. Коллоид химиянинг ривожланиш тарихи . . . . .	5
2- §. Коллоид системаларнинг классификацияси . . . . .	8
3- §. Коллоидларнинг олиниш усуллари . . . . .	12
4- §. Коллоид эритмаларни тозалаш . . . . .	18
<i>Савол ва топшириқлар . . . . .</i>	<i>21</i>
<b>II б о б. Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик ва оптик хоссалари</b>	
Умумий маълумот . . . . .	22
1- §. Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари . . . . .	23
2- §. Дисперс системаларни анализ қилиш методлари . . . . .	28
3- §. Коллоид эритмаларнинг осмотик босими . . . . .	30
4- §. Коллоидларнинг оптик хоссалари . . . . .	31
<i>Савол ва топшириқлар . . . . .</i>	<i>38</i>
<b>III б о б. Сирт ҳодисалар ва уларнинг коллоид химиядаги аҳамияти</b>	
1- §. Асосий тушунчалар . . . . .	40
2- §. Сирт ҳодисаларнинг синфларга бўлиниши . . . . .	41
3- §. Сирт қаватнинг умумий характеристикаси . . . . .	41
✓ 4- §. Суюкликнинг сирт таранглиги ва тўлик сирт энергия . . . . .	43
5- §. Бир-бирида тўйинган суюклик сиртлари орасидаги таранглик Г. Н. Антонов қондаси . . . . .	46
6- §. Қаттиқ жисмларнинг сирт таранглиги . . . . .	47
7- §. Қаттиқ жисм сиртининг суюклик билан ҳўлланиши . . . . .	47
8- §. Ҳўлланишнинг миқдорий ифодаси . . . . .	49
9- §. Когезия ва адгезиянинг миқдорий характеристикаси . . . . .	50
10- §. Ҳўлланиш иссиқлиги . . . . .	52
11- §. Капилляр босим . . . . .	55
12- §. Капиллярларда суюклик сиртининг ўзгариши . . . . .	56
13- §. Сферик сиртларда химиявий потенциал ва буг босими . . . . .	57
14- §. Суюкликларнинг ёйилиб кетиши . . . . .	58
<i>Савол ва топшириқлар . . . . .</i>	<i>58</i>

#### IV б о б . Адсорбция

1- §.	Умумий характеристика . . . . .	60
2- §	Адсорбцион мувозанат . . . . .	62
3- §	Адсорбция иссиқлиги ва энтропияси . . . . .	63
4- §	Қаттиқ жисм сиртидаги адсорбция . . . . .	64
5- §	Фрейндлих формуласи . . . . .	66
6- §	Ленгмюрнинг мономолекуляр адсорбция назарияси . . . . .	68
7- §.	Полянининг полимоллекуляр адсорбиланиш назарияси . . . . .	71
8- §	БЭМ назарияси . . . . .	72
9- §	Капилляр конденсатланиш . . . . .	74
10- §	Адсорбиланиш гистерезиси . . . . .	76
11- §	Адсорбентлар ва уларнинг характеристикаси . . . . .	77
12- §	Эритма сиртида бўладиган адсорбция . . . . .	78
13- §	Гиббс тенгламаси . . . . .	79
14- §	Гиббс тенгламасининг 'келтириб чиқарилиши . . . . .	82
15- §.	Икки суюклик чегарасида бўладиган адсорбция . . . . .	84
16- §	Ионлар адсорбцияси . . . . .	85
17- §.	Химиявий адсорбция . . . . .	89
	<i>Масала ечишга доир мисоллар</i> . . . . .	91
	<i>Савол ва топшириқлар</i> . . . . .	93

#### V б о б . Сирт-актив моддалар

1- §.	Сирт-актив моддаларнинг умумий характеристикаси . . . . .	95
2- §.	Сирт-актив моддаларнинг турлари . . . . .	96
3- §.	Коллоид сирт-актив моддалар гидрофилъ-липофилъ баланси (ГЛБ) . . . . .	98
4- §.	Мицелляр эритмалар ва мицелла ҳосил қилувчи сирт-актив моддалар . . . . .	99
5- §	Қаттиқ жисм мустақкамлигининг адсорбция туфайли пасайиши . П А Ребиндер эффекти . . . . .	100
6- §.	Адгезивлар . . . . .	102
	<i>Савол ва топшириқлар</i> . . . . .	103

#### VI б о б . Коллоид системаларининг электр хоссалари

1- §.	Қўш электр қават ҳақида тушунча . . . . .	104
2- §.	Электрокапилляр ҳодисалар . . . . .	106
3- §.	Липпман тенгламаси . . . . .	107
4- §	Капилляр электрометр . . . . .	108
5- §	Сирт-актив моддалар адсорбиланишининг электрокапилляр эгри чизик кўринишига таъсири . . . . .	110
6- §.	Қўш электр қаватнинг тузилиши ҳақидаги назариялар . . . . .	111
7- §.	Электр-кинетик потенциал . . . . .	119
8- §	Электрофорез ва электроосмос . . . . .	121
9- §.	Коллоид заррачаларнинг тузилиши ҳақида мицелляр назария . . . . .	124
10- §	Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги . . . . .	127
	<i>VI бобга доир мисол ва масалалар</i> . . . . .	127
	<i>Савол ва машқлар</i> . . . . .	128

## VII боб. Лиофоб золларнинг барқарорлиги ва коагуляцияси

1- §	Коллоид системаларнинг барқарорлиги	130
2- §	Коллоид дисперс системаларнинг агрегатив барқарорлик факторлари	131
3- §	Коллоидларнинг коагуляцияси	132
4- §	Золга электролит қўшиш йўли билан вужудга келтирил- диган коагуляция	133
5- §	Коллоидларнинг барқарорлиги ва коагуляцияси ҳақида фи- зик назария	134
6- §	Ван-дер-Ваальс кучлари еки молекулалараро кучлар	137
7- §	Ўзаро маълум масофада турган икки заррачанинг бир-бири- га тортилиши	139
8- §	Коагуляция тезлиги	141
9- §	Электролитлар аралашмалари таъсирида бўладиган коагу- ляция	143
10- §	Коллоидларнинг қайта зарядланиши	145
11- §	Золнинг коагуляция чегарасини аниқлаш	146
12- §	Коагуляцияга оид энг муҳим коидалар	148
13- §	Дерягин — Ландау — Фервей — Овербек (ДЛФО) наза- рияси	149
14- §	Заррачаларнинг сольватланиши ва коллоид система барқарорлигининг структура-механик ҳамда энтропия фак- торлари	150
15- §	Коагуляциянинг аҳамияти	151
16- §	Золнинг электролитик таъсирдан коагуляцияланиш чегар- расини ҳисоблаб топишга оид масалалар ечиш	152
17- §	Лиофиль коллоидларнинг коагуляцияси	153
	<i>Савол ва топшириқлар</i>	154

## VIII боб Юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари ҳақидаги таълимот

1- §	Юқори молекуляр моддалар эритмаларининг умумий ха- рактеристикаси	156
2- §	Юқори молекуляр бирикмалар	156
3- §	Полимерларнинг механик хоссалари ва агрегат ҳолати	160
4- §	Макромолекулаларнинг асосий типлари	163
5- §	Полимерларнинг эриш жараёни	164
6- §	Полимерларнинг эриш термодинамикаси	165
7- §	Полимерларнинг деформацияланиши	166
8- §	Юқори молекуляр моддалар эритмаларида сольватланиш ҳодисаси	168
9- §	Юқори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) эритмаларининг хос- салари	172
10- §	ЮМБ эритмаларига электролитларнинг таъсири	172
11- §	ЮМБ эритмасининг осмотик босими	174
12- §	Юқори молекуляр электролитлар	175
13- §	Полимерлар ишлаб чиқариш истиқболлари	176
14- §	Дисперс системаларнинг структура — механик хоссалари. Реологиянинг асосий гушунча ва қонунлари	177

15- §	Дисперс системаларнинг реологик хоссалари ва уларда структуралар ҳосил бўлиши	179
16- §	Дисперс системаларнинг қўвчиликни	183
17- §	Юқори молекуляр моддаларнинг химиявий таъсири	187
18- §	Пластмассага	189
19- §	ЮМБ эритмаларининг коллоид эритмаларга ўхшашлиги ва фарқлари	190
	VIII бобга доир масалалар ечиш	191
	Савол ва топшириқлар	194

#### IX б о б Геллар ва ивиқлар

1- §	Ивиш, ивиқларнинг хоссалари	196
2- §	Тиксотропия	199
3- §	Синерезис	200
4- §	Бўкиш	202
5- §	Гелларда содир бўладиган диффузия ҳодисаси	206
6- §	Гелларда содир бўладиган химиявий реакциялар. Лизеганг ҳодисаси	207
	IX бобга доир савол ва топшириқлар	208

#### X б о б . Микрогетероген системалар. Кўпиклар. Суспензиялар. Аэрозоллар. Эмульсиялар. Кукуллар

1- §	Суспензиялар	209
2- §	Микрогетероген системалар	210
3- §	Эмульсиялар	211
4- §	Кукуллар	217
5- §	Дисперсион муҳити қаттиқ моддадан иборат бўлган коллоид системалар	218
6- §	Ярим коллоидлар	219
7- §	Кўпиклар	220
8- §	Аэрозоллар	221
9- §	Тупрок коллоидлари	224
	X бобга доир савол ва топшириқлар	227

#### XI б о б Полиэлектролитлар. Кириш

1- §	Полиэлектролит эритмаларининг хоссалари	228
2- §	Доннаннинг мембрана мувозанати	229
3- §	Доннан потенциали	233
4- §	Полиэлектролитларнинг ишлайтилиши	233
5- §	Полиэлектролит $K \rightarrow 4$	235
6- §	Сувда эрийдиган полиэлектролитлар ва сирт-актив моддалар синтези	238
7- §	Полиэлектролитлар ва оксилларнинг геллари. Мембраналар	239
	XI бобга доир савол ва топшириқлар	241

**ХП б о б Ишлаб чиқариш жараёнида ва табиатни муҳофаза қилишда  
дисперс системаларнинг роли**

1- §	Кириш . . . . .	242
2- §	Аэрозолларнинг ишлаб чиқариш объектларидаги роли . . . . .	242
3- §	Руда конлари ва бойитиш фабрикаларидаги ҳавонинг зарарли қўшимчалардан тозалаш жараёнларининг назарий асослари . . . . .	243
4- §	Ҳавони газ ҳолатдаги чиқиндилардан тозалаш . . . . .	245
5- §	Сув, унинг ифлосланиши ва сувни муҳофаза қилиш . . . . .	246
6- §	Ишлаб чиқариш жараёнида учрайдиган дисперс системалар . . . . .	250
7- §	Химия саноати корхоналарининг қўшимча чиқинди маҳсулотларидан фойдаланиш . . . . .	251
<b>Хотима</b>		<b>253</b>
<b>Фойдаланилган адабиёт</b>		<b>256</b>

*Карим Садыкович Ахмедов  
Хаким Рахимович Рахимов*

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

*Учебник для студентов химических  
специальностей вузов*

*2-издание*

*На узбекском языке*

*Издательство «Узбекистон» 1993  
700129, Тошкент. Навоий, 30*

Мухаррир М ОДИЛОВА  
Бадний мухаррир И Е МИТИРЕВ  
Техник мухаррир С СОБИРОВА  
Мусаххих Г АЗИЗОВА

ИБ № 5875

Теришга берилди 03 02 92 Босишга рухсат этилди 12 06 92 Формати  
60×90 1/16 «Литературная» гарнитурда юкори босма усулида босилди  
Шартли бос л 16,5 Нашр л 17,25 Тиражи 3000 Буюртма № 386 Бахоси,  
шартнома асосида

«Ўзбекистон» нашриёти 700129 Тошкент, Навоий кўчаси, 30 Нашр № 6—92

Ўзбекистон Республикаси Матбуот давлат кўмитаси Тошкент матбаа комби-  
натининг ижарадаги корхонасида босилди 700129 Тошкент, Навоий  
кўчаси, 30

**Аҳмедов К. С., Раҳимов Х. Р.**

Коллоид химия: Ҷлий ўқув юрт. химия ихтисослигига ўқийдиган талабалари учун дарслик.— 2- нашри.— Т.: Ўзбекистон, 1992.— 262 б.

Й. Автордош.

ISBN 5-645-01577-0

«Коллоид химия» дарслигининг 11 наشري коллоид химия соҳасида қўлга киритилган ютуқларни ҳисобга олган ҳолда қайта кўриб чиқилди. Китобда дисперс системаларга ва сирт ходисаларга оид асосий қонуниятлар, юқори молекуляр бирикмалар, полиэлектролитларнинг физикавий ва химиявий хоссалари, қуқун, суспензия, эмульсия, аэрозоль каби моддаларнинг хоссалари ҳамда уларнинг ҳалқ ҳўжалигининг турли соҳаларида қўлланилиши, экологик муаммолар баён этилди.

Дарслик олий ўқув юртларининг химия, биология, озик-овқат, фармацевтика, тиббиёт ва бошқа соҳаларида таълим олувчи талабалар учун мўлжалланган. Ундан олий ўқув юртлари ва ўрта мактабларнинг ўқитувчилари, аспирантлар, илмий ходимлар ҳам фойдаланишлари мумкин.

**Аҳмедов К. С., Раҳимов Х. Р.** Коллоидная химия: Учебник для студентов химических специальностей вузов.

ББК 24.6я73

№ 481—92  
Навоий номли ўзЖ  
Давлат кутубхонаси

1705000000—71  
А ————— 92  
М351(04)92

„УЗБЕКИСТОН“