

ФИЗИК ҚИМЁДАН АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

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

*ҚАЙТА ИШЛАНГАН ВА ТЎЛДИРИЛГАН ТЎРТИНЧИ НАШРИДАН
ТАРЖИМА*

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

ТОШКЕНТ «ЎЗБЕКИСТОН» 1998

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

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

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

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

Муҳаррир Р. С. Тоирова

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

ISBN 5—640—01918—2

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

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

24.5я73

№ 410—95

Алишер Навоий номидаги
Ўзбекистон Республикасининг
Давлат кутубхонаси

М $\frac{Г708000000-76}{М 351(04)-99}$ 99

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Китобхонларнинг фикрлари миннатдорчилик билан қабул
қилинади.

1. 1. ЎЛЧАШ ХАТОЛАРИ

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

Ўлчашларнинг аниқлигини баҳолашда хатоларнинг статистик (эҳтимоллик) назарияси қўлланилади.

Тасодифий хатоларнинг тақсимланиши

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Сериядаги бирлик ўлчашлар *ўртача квадратик хато* билан ифодаланади:

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

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

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

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

S_x^2 катталикни баҳолашда

$$S_x^2 = 1.25 \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n \sqrt{n-1}} \quad (1.3)$$

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

Ишончли оралик ва ўлчашнинг ишончли эҳтимоллиги

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

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

ораликда жойлашган бўлсин.

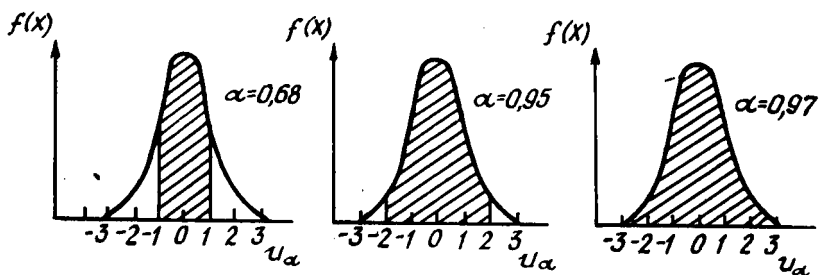
Бу оралик *ишончли оралик* дейилади, ўлчашлар натижасининг ишончли ораликдан *чиқмаслиги* эҳтимоллигини *ишончли эҳтимоллик* α дейилади (шунингдек ишончлилик коэффициентини ёки даражаси, содда қилиб ишончлилик ҳам дейишади). Ишончли оралик кенгайгани сари ишончлилик ортади. Шунинг учун тасодифий хатонинг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

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

1. 1-жадвал. Ўлчашларнинг ишончли эҳтимоллиги α нинг Гаусс тақсимотиغا биноан u_α бирликларида ифодаланган ишончли ораликда боғлиқлиги

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

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



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

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

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

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

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

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

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

Зарур ўлчашлар сонини танлаш

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

$$\sqrt{n} = S_n / S_{\bar{x}}$$

Қўпол хатоларни аниқлаш

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

Билвосита ўлчашлар хатоликлари

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

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

тенгламани ҳосил қиламиз.

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

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

(1. 2) шартни назарда тутиб, юқоридаги ифоданинг квадратидан квадрат илдизни аниқлаймиз:

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

Демак, натижанинг нисбий хатоси

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

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

Хатоликларни ҳисоблаш тартиби

Бевосита ўлчашлар:

ўлчашлар жадвали тузилади;

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

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

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

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

кўпол хатолар аниқланади;

кўпол хатолар йўқотилади;

ўртачасининг ўртача квадратик хатоси топилади:

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

ишончлилик қиймати α берилди (одатда 0,95);

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

ўлчов натижасидаги хатолик топилади:

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

ва якуний натижа $\bar{x} \pm \Delta x$ кўринишда ёзилади; нисбий хато аниқланади: $\varepsilon_x = \Delta x / \bar{x} \cdot 100\%$.

Билвосита ўлчашлар:

хар бир ўлчов қатори худди бевосита ўлчашлардаги каби ўшандай ишончлилик билан қайта ишланади; натижанинг функционал боғлиқлигига кўра хатоликнинг ифодаси тузилади;

охирги натижа $f(x) = f(\bar{r}, \bar{s}, t, \dots) \pm \Delta f$ кўринишда ёзилади; нисбий хато топилади: $\varepsilon_x = \Delta f / \bar{f} \cdot 100\%$.

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

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

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

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

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

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

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

Бундан:

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

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

Молекуляр рефракцияни ҳисоблаш учун керак бўлган ҳамма маълумотларни келтирамыз:

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

$$1,5022 \pm 0,0003$$

бўш $g_0 \pm \Delta g_0$

$$7,6152 \pm 0,0027$$

сув билан $g_{H_2O} \pm \Delta g_{H_2O}$

$$14,7244 \pm 0,0004$$

бензол билан $g_\delta \pm \Delta g_\delta$

$$13,8739 \pm 0,0063$$

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

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

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

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

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

Учинчи хонагача аниқликда такрибий ҳисобланган ҳатоликлар аниқ ҳисоблашлар билан мос келади. Ҳисоб рақамларини яхлитлаш натижасида кичик аниқлик охириги натижага деярли таъсир қилмайди. *Яхлитлашни шундай амалга оширилиши керакки, бунда сўнги қўйилган рақам такрибий, ундан олдингисининг эса аниқлиги таъминланган бўлсин.* Бунда:

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

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

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

Жадваллар бўйича 25°C да $\rho_\delta=0,874$ ва $n_\delta=1,4978$, натижада $R_\delta=26,14$.

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

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

Формула	Серия			
	I(n)	II(ξ_0)	III($\xi_{\text{H}_2\text{O}}$)	IV(ξ_6)
$\sum (\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$	10383	5363	1888	29343
n	7	7	7	7
$S_n \cdot 10^4 = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{n-1}}$	41,6	29,9	17,7	69,9
$2S_n \cdot 10^4$	83,2	59,8	35,4	139,8
$\Delta x_i > 2S_n$	6—№ қўпол хато	Йўқ	5—№ қўпол хато	Йўқ
$S_{\bar{x}} \cdot 10^4$	—	11,3	—	26,4
t_{an}	2,6	2,4	2,6	2,4
$\Delta x \cdot 10^4 = S_{\bar{x}} \cdot 10^4 t_{an}$	—	27,1	—	63,4
$e, \%$	—	0,04	—	0,04

1. 5-жадвал. Қўпол хатоларни чиқариб ташлаш

Тартиб №	I серия (n)			III серия ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$)		
	x_i	$\Delta x_i \cdot 10^4$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$	x_i	$\Delta x_i \cdot 10^4$	$(\Delta x_i)^2 \cdot 10^8$
1	1,5025	+3	9	14,7247	+3	9
2	5020	-2	4	244	0	0
3	5022	0	0	250	+6	36
4	5026	+4	16	239	-5	25
5	5018	-4	16	—	—	—
6	—	—	—	240	-4	16
7	5020	-2	4	243	-1	1
Σ	9,0131	+7	49	88,3463	+9	87
\bar{x}	1,5022	-8		14,7244	-10	
$S\bar{x} \cdot 10^4$	$\sqrt{49/(6 \cdot 5)} = 1,2780$			$\sqrt{87/(6 \cdot 5)} = 1,7029$		
$\Delta \bar{x} \cdot 10^4 = t_{\alpha n} S\bar{x} \cdot 10^4$	2,6 \cdot 1,2780 = 3,3228			2,6 \cdot 1,7029 = 4,4275		
$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	1,5022 \pm 0,0003			14,7244 \pm 0,0004		
$\varepsilon, \%$	$3 \cdot 10^{-4} \cdot 10^2 / 1,5022 = 0,02$			$4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^2 / 14,7244 = 0,003$		

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

H_3PO_4 концентратсияси, %	0	10	20	30	40	50	60
Зичлик, kg/m^3	998,2	1053,2	1113,4	1180,5	1254,0	1335,0	1426,0

Рақамларни яхлитлашда куйидаги қоидаларга риоя қилиш керак:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

тенглама ёрдамида ҳисобланади.

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

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

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

Графиклар тузиш

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

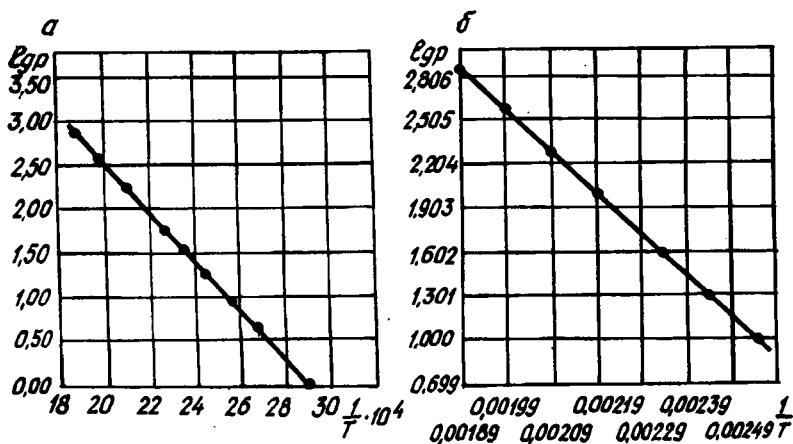
Графикларни тузишда қуйидаги қоидаларга амал қилинади:

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

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

Масштабни танлаш

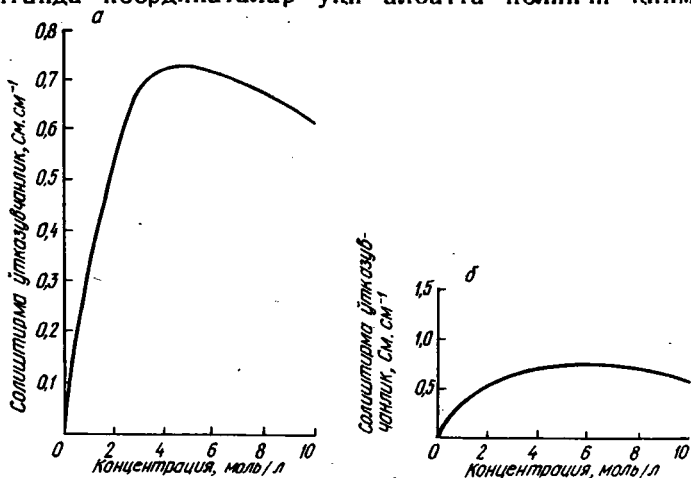
I. Масштаб графикдаги исталган нуқта координаталарининг тез ва осон аниқланишини таъминлайдиган қилиб танланиши керак. Агар миллиметр қоғозида иккита асосий чизиклар оралиғи ўнта тенг қисмга ажратилган бўлса, масштаб оралиғини 1,2 ёки 5 бирликка тенг ёки бу қийматларни $10^{\pm n}$ га (n — бутун сон)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



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

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

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



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

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

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

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

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

Нуқталар орқали эгри чизик ўтказиш

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

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

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

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

IV. Эгри чизикни иложи борича ингичка қилиб ўтказиш керак.

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

Тажриба натижаларини эмпирик тенгламалар орқали ифодалаш

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

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

кўринишидаги чизикли боғланишни кўриш билан чекланамиз.

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

Энг кичик квадратлар усулининг талаб қилишича, n та ўлчанган y катталиқларнинг четланиш квадратларининг йиғиндиси (I.4) тенглама бўйича ҳисобланган катталиқлар четланишлари квадратларининг йиғиндисидан анча кичик бўлиши керак:

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

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

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

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

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

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

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

Энг кичик квадратлар усулини қўллашга мисол тарикасида Клаузиус — Клапейрон тенгламасидаги $\lg p = A - B/T$ (IV боб) сув буғи учун A ва B доимийларни ҳисоблашни келтирамиз (I.8- жадвал).

Бундан:

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

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

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

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

1.8-жадвал. Кляузиус-Клапперон тенгламасидаги А ва В-доимийларни ҳисоблашда энг кичик квадратлар усулини қўллаш

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Тенгламалар жамланганда иккита тенгламадан иборат система ҳосил бўлади:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

МУВОЗАНАТДАГИ СИСТЕМАЛАР

ТЕРМОДИНАМИКА ВА ТЕРМОКИМЕ

II боб. ТЕРМОДИНАМИКА АСОСЛАРИ

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

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

II. 1. ТУШУНЧАЛАР ВА ТАЪРИФЛАР

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II. 2. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИРИНЧИ ҚОНУНИ

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

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

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

Ички энергия системага кирувчи заррачаларнинг кинетик ва потенциал энергияларининг йиғиндисидан иборат бўлади. Термодинамикада ички энергия фақат заррачаларнинг табиати ва ҳароратга боғлиқ бўлади деб қиёяланса бўлади. Лекин ички энергиянинг хоссаларини тушунтириш учун унда заррачаларнинг ички энергетик ҳолатларига боғлиқ ўлчаб бўлмайдиган мутлак кийматлар ҳам мавжудлигини қайд этиш лозим, яъни $U_{\text{ўла}} = U_T +$

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

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

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

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

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

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

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

Иссиқлик эффектлари

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

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

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

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

$$Q_p = \Delta H.$$

* Газнинг изотермик кенгайиш иши:

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

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

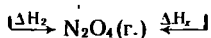
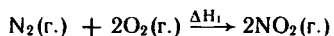
Ички энергиянинг камайиши ҳисобига (ёки анталяпиянинг) иссиқлик ажралиб чиқиши ва иссиқлик ютилиши ички энергиянинг ортиши билан содир бўлганлиги учун экзотермик реакцияларда $\Delta U < 0$ ёки $\Delta H < 0$, эндотермик реакцияларда эса $\Delta U > 0$ ёки $\Delta H > 0$ бўлади. Бундан кейин ΔU ва ΔH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

Гесс қонуни

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

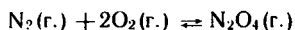
Бошланғич ва охириги моддалар ҳамда уларнинг ҳолатлари бир хил бўлган реакциялар танланса, уларда изланаётган иссиқлик эффектидан бошқа иссиқлик эффектлари ҳам маълум бўлса, номаълум ва тўғридан-тўғри ўлчаниши мумкин бўлмаган реакцияларнинг иссиқлик эффектларини ҳисоблаб топиш мумкин.

Масалан, қуйидаги реакцияларни кўриб чиқайлик:

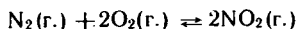


Бу ерда бошланғич моддалар — N_2 (г.) ва O_2 (г.), охириги модда (реакция маҳсулоти) — N_2O_4 (г.).

Реакция тўғридан-тўғри ΔH_2 иссиқлик эффекти билан бориши мумкин



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



Тесс конуни асосида

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

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

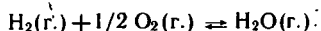
Бу ҳолат ҳамма реакциялар учун қўлланилиши мумкин ва умумий ҳолда куйидагича таърифланади:

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

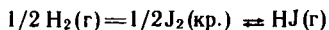
$$\Delta H_{\text{реакция}} = \sum \nu_i \Delta H_{i, \text{охири}} - \sum \nu_i \Delta H_{i, \text{бошл.}} \quad (11.6)$$

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

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



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



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

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

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

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\nu_i \Delta H_{f,i,298}^0)_{\text{охирги}} - \sum (\nu_i \Delta H_{f,i,298}^0)_{\text{бошла}} \quad (11.6a)$$

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

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

$$C_p = dH/dT$$

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

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

Дифференциал белгини кавсдан ташқарига чиқариб,

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

ни келтириб чиқарамиз.

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

Шундай қилиб,

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

Бу тенгламани $T=298$ К дан T ҳарорат оралиғида интеграллаб,

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

тенгламани оламиз.

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

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

Ўзгармас ҳажмда борувчи реакциялар учун иссиқлик эффектнинг ҳароратга боғлиқлиги

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

тенглама билан ифодаланади.

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

II. 3. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОНУНИ

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

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

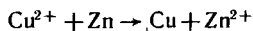
Қайтар ва қайтмас жараёнлар

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

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

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

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



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

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

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

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

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

Изобар жараёнда:

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

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

Кимёвий ва *термодинамик* қайтар жараёнлар тушунчаларини аралаштириб юбориш керак эмас. Биринчи ҳолда жараённинг *йўналиши* ҳақида, иккинчисида эса уни олиб бориш *усули* ҳақида сўз юритилади. Кимёвий қайтар жараён тўғри ва тескари йўналишларда бориши мумкин, лекин термодинамик нуктаи назардан қайтмас бўлади ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ реакция ҳақида ёзилган фикрларга қаранг). Термодинамик қайтар жараён фақат динамик мувозанат ҳолатларида олиб борилиши мумкин.

Иш, иссиқлик ва энтропия

Термодинамиканинг II қонунида таъкидланишича, қайтар

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Газларнинг кимёвий потенциали, активлиги ва активлик коэффициентлари

Ҳар қандай модданинг Гиббс энергияси босим ва ҳароратга қуйидагича боғланган:

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

$T = \text{const}$ да

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

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

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

тенгламани оламиз.

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

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

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

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

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

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

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

тенгламани оламиз.

Агар фақат *битта* модда қараб чиқиладиган бўлса,

$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = \mu$ ҳосиласи *кимёвий потенциал* дейилади, у ҳамма газга $p = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ бўлганида шу газдан 1 моль қўшилганда Гиббс энергиясининг ўзгаришини, яъни мольар иш қобилиятини билдиради.

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

Газ аралашмаси компонентининг кимёвий потенциали

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

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

ва бунга мос равишда

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

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

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

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

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

тенгламани олампиз.

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

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

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

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

(II.14) тенгламадаги босим ўрнига учувчанликни киритиб,

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

тенгламани оламиз.

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

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

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

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

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

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

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

Эритма компонентининг кимёвий потенциали, активлиги ва активлик коэффициенти

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

Буг билан мувозанатда турган якка i суюқ моддада

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

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

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

Айнан шу модданинг ўзи учун эритмада:

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

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

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

Бундан модданинг тўйинган ёки тўйинмаган эритмадаги кимёвий потенциали

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

га тенглиги келиб чиқади.

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

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

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

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

(II.22) ни (II.21) га қўйиб,

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

тенгламани оламиз ёки юқоридаги индексларни тушириб ёзсак:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Бир-бирида чекланмаган равишда эрувчи суюкликлардан ташкил топган эритманинг исталган *компонентининг стандарт ҳолати сифатида алоҳида суюқ модданинг айнан шу ҳароратдаги ҳолати қабул қилинган*.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ёки

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Унда эритмадаги электролитнинг кимёвий потенциаллари

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

тенглама орқали ифодаланади, бу тенгламада:

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

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

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

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

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

Ҳозирги вақтда электролит эритмаларида активлик коэффициентларини қуйидагича белгилаш қабул қилинган:

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

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

Маълумотномаларда эритмаларнинг ҳар хил концентрацияла-

ридаги ўртача ион активлик коэффициентлари келтирилади.

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

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

Реакциянинг изотерма тенгламаси

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

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

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

Тугалланган ўзгаришлар учун

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

деб ёзиш мумкин.

Масалан,



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

Шундай қилиб,

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

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

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

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

ёки

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

тенгламани оламиз, бу ерда

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

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

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

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

Қуйидаги белгилашларни

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

киритиб

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

ни оламиз.

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

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

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

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

ни оламиз.

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

Гиббс — Гельмгольц ва изобара тенгламалари

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

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

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

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

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

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

ёки

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

бундан (II.10) тенглама асосида:

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

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

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

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

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

бу ерда K_p — парциал босимларда ифодаланган мувозанат константаси.

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

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

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

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

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

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

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

ифода келиб чиқади.

(II.44) тенглама қуйидагиларни ҳисоблашга имкон беради:

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

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

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

II.4. ГИББСНИНГ ФАЗАЛАР ҚОИДАСИ

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

Ҳақиқий мувозанат ҳолатида бўлган берк системага термодинамиканинг 2-қонуни маҳсули бўлган *Гиббснинг фазалар қоидаси*ни қўллаш мумкин.

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

Қуйидаги таърифни киритамиз.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Умумий ҳолда:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ушбу тенглама Гиббснинг фазалар қондасининг тенгламасидир.

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

ларнинг сони бир хил камаяди ва улар ўртасидаги фарк ўзгармайди.

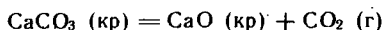
Энди фазалар қондасининг тенгламасини энг содда мувозанатларга қўллайлик.

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

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

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

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



реакцияси бориши мумкин.

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

Лекин кристалл моддаларнинг активлиги бирга тенг, шунинг учун $K_a = a_{\text{CO}_2} = f_{\text{CO}_2} / f^0$. Унча катта бўлмаган босимларда учувчанликни газ босими p билан алмаштириш мумкин (ўлчов бирлиги бўлмаган босимларда). Унда $K_p = p_{\text{CO}_2}$ яъни CO_2 нинг босими (концентрацияси ҳам) ҳар бир ҳароратда ўзгармас катталикдир.

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

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



мувозанат ташкил топади.

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

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

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

III боб. КАЛОРИМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

Калориметрик ўлчашларнинг асосида Гесс ва Кирхгоф қонунлари ётади.

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

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

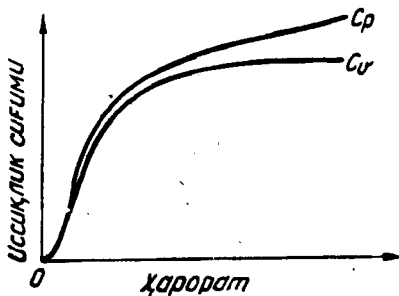
III. 1. ИССИҚЛИК СИФИМИ

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

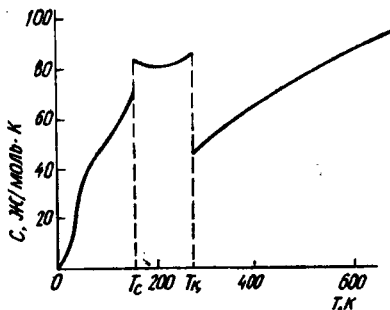
иссиқлик сифимларига ажратилади. Чин ва ўртача иссиқлик сифимлари фарқланади. Чин иссиқлик сифими ҳароратнинг чексиз кичик ўзгаришига $C = \delta Q/dT$, ўртача иссиқлик сифими — ҳароратнинг охириги ўзгаришига $\bar{C} = Q/\Delta T$ мос келади.

Иситиш шароитларига боғлиқ равишда қуйидаги иссиқлик сифимлари фарқланади:

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



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



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

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

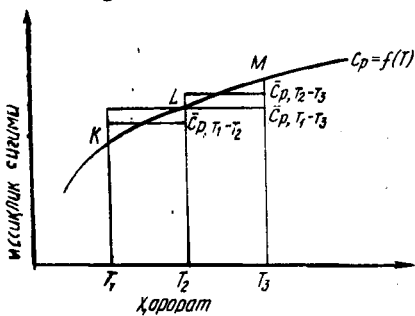
Суюқлик ва кристалларда ҳона ҳароратига яқин ҳароратларда C_p ва C_v орасидаги фарқ тажриба хатоси чегарасида ётади, юқори ҳароратларда ($> 1000 \text{ K}$) 5—10% га етади. 1 моль идеал газ учун $C_p - C_v = R$.

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

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

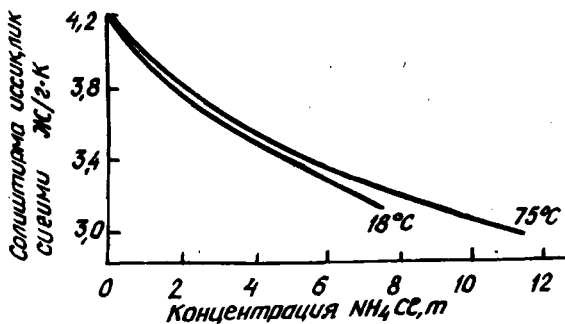
сифимларини $\bar{C}_p = 1/(T_2 - T_1) \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$ тенглама бўйича

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



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

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



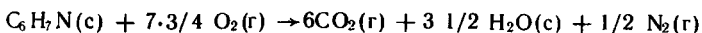
III. 4-расм. NH_4Cl эритмаси солиштирма иссиқлик сиғимининг концентрация ва ҳароратга боғлиқлиги.

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

III. 2. ИССИҚЛИК ЭФФЕКТЛАРИ

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

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



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

Алоҳида модданинг суюқ ҳолатдаги иссиқлик сиғими кристалл ҳолатидан доимо катта ва ҳароратга боғлиқлиги нисбатан кам бўлади. Нормал қайнаш ҳароратига яқин ҳароратда газнинг иссиқлик сиғими суюқликниқидан анча кам ва,

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

реакция энтальпиясининг ўзгариши тўғри келади.

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

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

Мисоллар.

I. Газсимон метаннинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқлаш.

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

Гесс қонунига биноан:

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

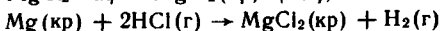
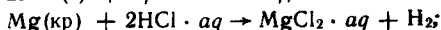
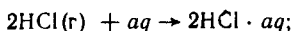
Бундан:

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

CO_2 ва H_2O (с) ларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги — тажрибада аниқланиши мумкин бўлган углерод ва водородларнинг ёниш иссиқлигидир.

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

Қуйидаги реакцияларни ёзамиз:



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

ΔH_2 — Mg нинг HCl нинг сувдаги эритмасида эриш энтальпияси;

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

ΔH_4 — магний кристалларининг газсимон водород хлорид билан таъсирланиш энтальпияси.

Реакцияларнинг ва уларга мос келувчи иссиқлик эффектларининг йиғиндиси

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

Гесс қонуни бўйича:

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

Бундан:

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

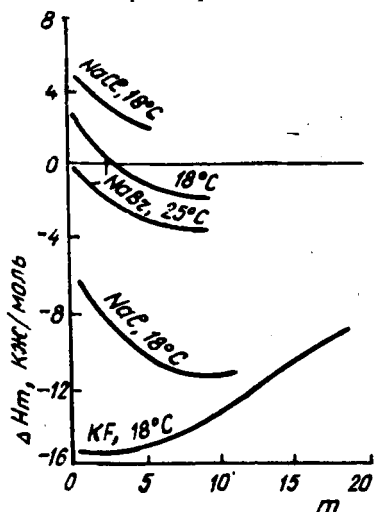
HCl нинг ҳосил бўлиш иссиқлигини махсус калориметрик қурилмада (бомбада) аниқланади ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$). Оддий моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари нолга тенг.

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

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

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

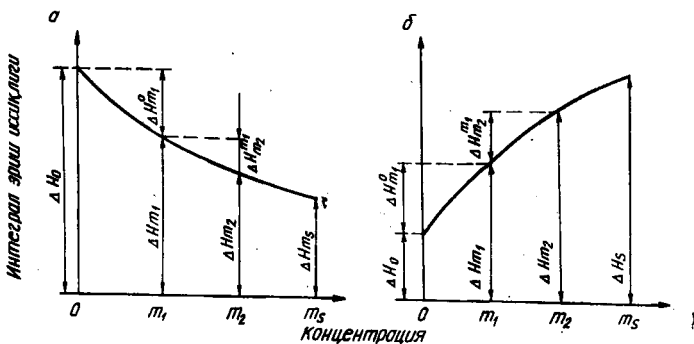
Интеграл эриш иссиқлиги ҳосил бўлган эритма концентрациясига боғлиқ. $\Delta H_m = f(m)$ боғланишларнинг хиллари турличадир (III. 5-расм). Концентрация m ортиши билан (сувда) эриш экзотермиклигининг ортиши ҳам (NaCl, NaBr, NaJ), камайиши ҳам (KF) содир бўлади, айрим ҳолларда эса, иссиқлик эффектнинг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



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

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

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



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

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

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

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

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

Қуйида суюлтириш иссиқликларининг бир-биридан фарқи келтирилган:

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

Суюлтириш иссиқликлари билан эриш иссиқликлари орасидаги муносабатлар

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

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

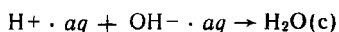
тенгламалар орқали ифодаланadi.

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

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

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

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



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

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

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

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

иссиқлиги қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

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

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

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

III.3. КАЛОРИМЕТРИК ҲАМЛАЛАР

Қалориметрлар ва уларнинг қўлланилиши

Иссиқлик эффектлари қалориметрлар (ёки қалориметрик системалар) ёрдамида ўлчанади. Қалориметрик система бу устки қобиғга эга бўлган реактордир. Қалориметрик системаларда қуйидаги икки хил ҳолат фарқланади: қобиғ реактор билан ташқи муҳит орасида иссиқлик алмашиши ҳолатининг олдини олади (ташқи муҳитдан ажратилган система) ёки иссиқлик алмашишини ҳисобга олиш жараёнини осонлаштиради (ёпиқ система).

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

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

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

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

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

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

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

Калориметрик системанинг иссиқлик сиғимини ўлчаш

Калориметрик системанинг иссиқлик сиғими C_k деб, уни бир градус иситиш учун талаб қилинган иссиқлик микдорига айтилади:

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

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

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

Симоб билан шиша бир-бирига яқин ҳажмий солиштира иссиқлик сиғимларига эга бўлганлиги учун (1,966 ва 1,883 Ж/см³·К), термометрнинг иссиқлик сиғими унинг калориметрик суюқликка тушаётган ҳажмини ўртача иссиқлик сиғими 1,925 Ж/см³·К га кўпайтириш билан ҳисобланади. Термометрнинг суюқликка тушириладиган ҳажми ўлчов цилиндрида топилади. Термометрнинг иссиқлик сиғимини аниқлаётгандаги нисбий хатолик бир неча фозни ташкил қилади, лекин унинг C_k га қўшган хиссаси оз бўлади. Материалларнинг солиштира иссиқлик сиғимлари *1-иловада* берилган.

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

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

Тажрибани тайёрлаш

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

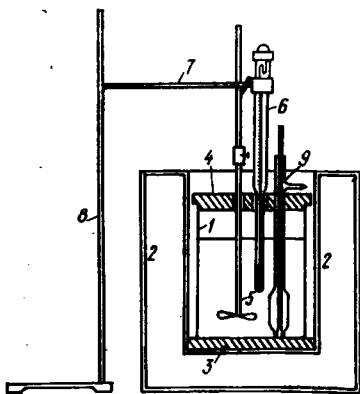
2. Худди шу аниқлик билан реактордаги суюқликни ёки эритма ва реакторга киритилаётган таъсирлашувчи моддалар идишлари билан бирга тортилади.

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

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

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

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



III. 7 - расм. Изотермик устки қаватли калориметр:

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

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

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

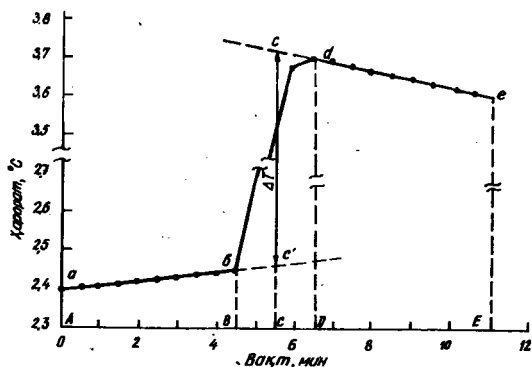
қилинғач мотор қисқа вақтга уланади, сўнгра яна текшириб кўрилади.

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

Тажрибани ўтказиш ва ҳароратнинг ўзгаришини аниқлаш

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

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



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

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

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

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

Ҳарорат ўзгаришининг вақтга боғлиқлиги чизмаси

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

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

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

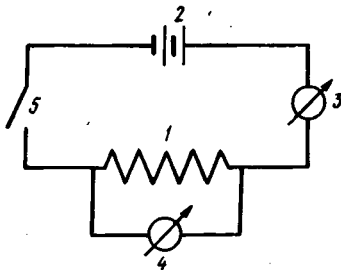
d нуктада охири давр бошланиб, ҳарорат тўғри чизик бўйича камая бошлайди. Асосий даврнинг биринчи ярмида тўғри чизикнинг ётиқлиги дастлабки даврнинг иссиқлик узатилиши қонунига, иккинчи ярмида эса охири давр қонунига жавоб беради, деб ҳисобланади. Шунинг учун *ab* ва *de* тўғри чизиклар *c* ва *c'* нукталарда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

III. 4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Сууюқликнинг иссиқлик сифимини ўлчаш

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

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



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

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

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

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

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

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

Калориметрик системанинг сув билан биргаликдаги иссиқлик сифимини

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

аниқлаб,

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

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

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

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

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

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

Реакторнинг аввалги тажрибада ўлчанган ҳароратидан бошлаб ҳар бир аниқлаш 2—3 марта такрорланади. Солиштирма иссиқлик сифимининг қиймати $J/g \cdot K$ да ифодаланади.

Тузнинг сувда эриш интеграл иссиқлигини ўлчаш

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

Интеграл эриш иссиқлиги

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

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

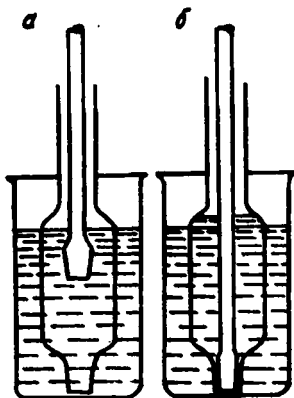
Агар тузнинг иккинчи ва ундан кейинги тортилган миқдорини тоза сувга эмас, балки эритмага солинса, (III.10) тенглама ёрдамида ҳисобланган эриш иссиқлиги оралик эриш иссиқлиги бўлади (53-бет). Оралик эриш иссиқлигидан (III.1) тенглама ёрдамида интеграл эриш иссиқлиги ҳисобланади. ΔH_m иссиқликни 2—3 ўлчашлардан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

Кристаллогидратларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини ўлчаш

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

Нейтраллаш иссиқлигини ўлчаш

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



III. 10- расм. Пипеткани кислота билан тўлдириш:

а — пипетка очик; б — пипетка тўлдирилган.

Ишқор стехиометрик микдорга нисбатан кўпроқ олинди. 100 см³ микдордаги 10 % ли NaOH эритмасини ўлчов колбасида 500 см³ гача суюлтириш билан тайёрланади. Қалориметрдаги ишқор эритмасининг массаси қалориметрик стаканни бўш ва тўлдирилган ҳолатида 0,1 г аниқликгача тортиш билан топилади. Пипеткани тўлдириш учун унинг очик шлифланган томонини кислота солинган тор стаканга тушираман (III.10-расм). Пипетканинг шлифланган учи шлифланган шиша таёкча билан ёпилади. Пипетка учи сув билан тозалаб ювилади ва қуригунча артилади. (Пипетканинг учини ёпган ҳолда юкори тарафдан ҳам кислотани қуйиш мумкин). Пипетканинг кенг қисми тўла бўлиши керак. Кислота массаси g_{HA} массалар фарқи бўйича топилади (0,05 г гача аниқликда). Пипеткани қалориметрик суюқликка (ишқор эритмасига) туширилади.

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

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

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

Солиштирма нейтралланиш иссиқлигини

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

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

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

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

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

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

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

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

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

кўринишда ёзиш мумкин.

Бундай соддалаштириш натижасида келиб чиккан хато 6 % дан ошмайди.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

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

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

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

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

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

тенглама ёрдамида баҳолаш мумкин, бу ерда $\Delta C_{к. суюк}$ ва $C_{суб}$ — калориметрнинг суюқлик билан биргаликдаги иссиқлик сифминини аниқлашдаги мутлак ҳато ва сув сони ($\Delta C_{суб}/C_{суб} \approx \Delta C_{к. суюк}/C_{к. суюк}$).

Интеграл эриш иссиқлиги ёки нейтралланиш иссиқлигини ўлчашдаги хатолик:

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

бу ерда g — туз ёки кислота массаси.

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

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

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

Топшириқлар

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

Ҳисобот намунаси

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

Ўлчаш №	Бекман термометрининг кўрсатиши	Шкала бўлимларида амперметрнинг кўрсатиши*	Шкала бўлимларида вольтметрнинг кўрсатиши*	Секундомернинг кўрсатиши* мин ва с
	$\Delta T = \dots$	$J_{\text{ур}} = \dots$ $J_{\text{др}} = \dots \text{ A}$	$U_{\text{ур}} = \dots$ $U_{\text{др}} = \dots \text{ B}$	$t = \dots$ $t = \dots \text{ c}$

3. Калориметрик системанинг иссиқлик сифимини ҳисоблаш*;

Системанинг қисмлари	Масса, г	Иссиқлик сифими	
		солиштирма, Ж/г·К	умумий, Ж/К
			$C_K = \dots \text{ Ж/К}$

4. Чизмадан ΔT ни топш.
5. Урганилаётган иссиқлик эффектини ёки иссиқлик сифимини ҳисоблаш.
6. Ўлчаш хатолигини баҳолаш.

III. 5. МАШҚЛАР

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

Ж а в о б: $C_K = 2400 \text{ Ж/К}$.

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

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

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

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

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

* Сууюқликнинг иссиқлик сифимини ўлчаш учун.

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

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

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

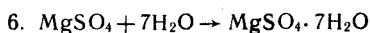
Ж а в о б: $\Delta T=1,155^\circ$; $\Delta H_m=17520$ Ж/моль.

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

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

Эритманинг солиштира иссиқлик сифимини топинг.

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



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

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

БИР ВА ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР

IV боб. ТҮЙИНГАН БУҒ БОСИМИ

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

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

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

Ҳарорат билан суюқликнинг тўйинган буғ босими ўртасидаги муносабатини келтириб чиқарамиз.

(II.17) тенглама асосида тўйинган буғнинг кимёвий потенциали

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

га тенг.

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

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

Унда:

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

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

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

бундан:

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

(II.41) тенглама асосида

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

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

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

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

ни олаемиз.

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

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

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

(IV.1a) ёки (IV.1б) тенгламалар тўйинган буғ босимининг ҳароратга боғлиқлигини ифода қилади. Суюқликнинг қайнашида (ёки қаттиқ жисмни буғ ҳолатига ўтишида) тўйинган буғ босими ташқи босимга тенг бўлади: шунинг учун шу тенгламаларнинг ўзи қайнаш (ҳайдаш) ҳароратининг ташқи босимга боғлиқлигини ифода қилади.

(IV.1a) ва (IV.1б) тенгламалар

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

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

мувозанатларига тегишли.

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

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

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

ва

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

кўринишига эга бўлади.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

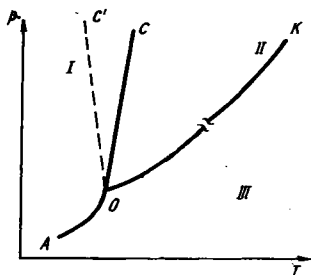
тенгламани келтириб чиқарамиз.

Унга кўпинча

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

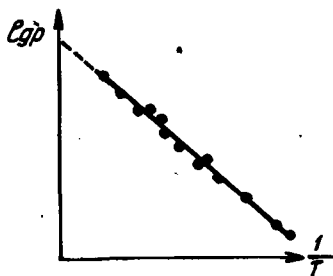
кўриниш берилади, бу ерда $A = \text{const}/2,303$; $B = \Delta H_{\text{буғл}}/2,303R = \Delta H_{\text{буғл}}/19,15$; $R = 8,314 \text{ Ж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

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



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

I — кристалл; II — суюқ; III — буғ соҳалари. АО — ҳайдаш; ОК — буғланиш; ОС (ОС') — суюқланиш эгрилари. О — учламчи; К — критик нуқталар.



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

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

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

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

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

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

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

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

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

ни оламин.

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

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

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

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

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

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

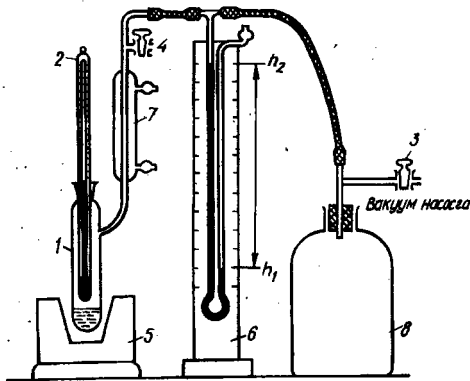
Ўртача учувчанликка эга бўлган моддаларга қайнаш ҳароратида тўйинган буғ босими ташки босимга тенг эканлигига асосланувчи *динамик усул* қўлланилади. p ва T орасидаги боғланишни олиш учун турли ташки босимларда суюқлик қайнагунча киздирилади ва қайнаш ҳароратлари аниқланади. Бу ҳолда босим мустақил ўзгарувчи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

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

IV.2. ИШЛАРНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Буғ босимини ўлчаш

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



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

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

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

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

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

$$p = P_{\text{атм}} - (h_2 - h_1).$$

Ишнинг аниқлиги, асосан, суюқликнинг қайнаш ҳолатига боғлиқ: қайнаш секин бўлиши керак, суюқликнинг сачраб кетишига йўл қўймаслик керак (сачраш, кўпинча, системада босим юқори бўлганида, шунингдек, ковшоқ ва юқори, ҳароратда қайновчи суюқликларда кузатилади). Сачраш кузатилганда суюқликка янги капилляр тушириш фойдалидир. Ўлчовлар термометрда 0,5°, манометр ва барометрларда 0,5 мм *симоб устуни* да аниқлик билан олиб борилади.

Суюқликнинг буғланиш иссиқлигини аниқлаш

Суюқликнинг буғланиш иссиқлигини аниқлаш *қайнаб турган* суюқликка берилган иссиқлик миқдорини ўлчашга ва олинган конденсатни тортишга асосланган. Иситгич орқали берилган иссиқлик суюқликнинг буғланишига ва нурланишига сарфланади:

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

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

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

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

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

Бундан солиштирма буғланиш иссиқлиги ($Ж/g$)

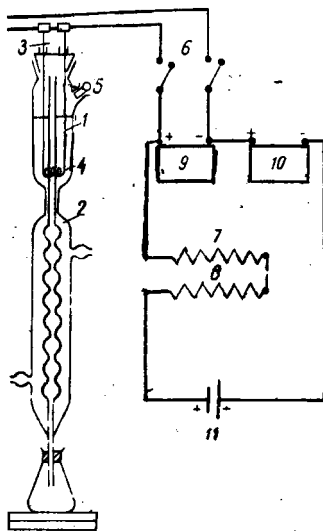
$$\Delta h = (J_2 U_2 - J_1 U_1) t / (g_2 - g_1) \quad (IV.5)$$

га тенг.

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

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

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



IV. 4- расм. Буғланиш иссиқлигини ўлчайдиган мослама:

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

копкокга эга бўлган конуссимон қолбачалар 0,01 г аниқликкача тортилади. Агар қолбачалар қучланиш берилгунга қадар аввалдан тортилган бўлса, қиздиришни тезлаштириш учун қучланишни 6—10 В га ошириш мумкин. Суюқлик жадал қайнай бошлаши билан қўпол (7) ва аниқ (8) реостатлар ёрдамида қучланиш. 1-тажрибада берилган қийматгача қамайтиради.

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

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

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

Илова. Тажриба охирида суюқликнинг сатҳи иситгичдан 3 см юқорида бўлиши керак. Агар бирон сабабга кўра жуда кўп миқдордаги суюқлик қайнаш жараёнида йўқолса, токни ўчириш ва тажрибани тўхтатиш лозим.

Бўғланиш иссиқлигини (IV.5) тенглама ёрдамида ҳисобланади.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

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

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

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

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

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

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{0,5}{313} + \frac{0,5}{323} + \frac{0,5+0,5}{10} + \frac{0,5 \cdot 133}{2,303 \cdot 2,87 \cdot 10^4 \cdot 4,458} +$$

$$+ \frac{0,5 \cdot 133}{2,303 \cdot 4,22 \cdot 10^4 \cdot 4,626} = 0,0016 + 0,0015 + 0,1 + 0,0002 + 0,0002 \approx 0,1$$

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

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

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

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

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

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

Топшириқлар

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

Ҳисобот намунаси

1. Буғ босимининг ҳароратта боғлиқлиги: Атмосфера босими P_v , мм сим. уст...

Тажриба тартиби	t (термометр бўйича), °C	T, K	1/T·10 ³	h ₁	h ₂	p	lg p

2. Буғланиш иссиқлигини ўлчаш

Тажриба натижалари	1-тажриба	2-тажриба
Шкала бўлинмалари бўйича вольтметрнинг кўрсатишлари		
Кучланиш U, В		
Шкала бўлинмалари бўйича амперметрнинг кўрсатиши		
Ток кучи J, А		
Қувват W=UJ, Вт		
Колбанинг конденсат билан биргаликдаги массаси, г		
Буш колбанинг массаси, г		
Конденсатнинг массаси g, г		
$\Delta t =$ $\Delta H_{буғл.}$		

3. Ўлчаш хатолиқларини баҳолаш

IV. 3. МАШҚЛАР

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

Турли моддалар қайнаш ҳароратларининг (°C) босимга боғлиқлиги:

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

V 000. ДИССОЦИЛАНИШ БОСИМИ

V. 1. ҚАТТИҚ ЖИСМ — ГАЗ СИСТЕМАДАГИ МУВОЗАНАТ

Қаттиқ кимёвий бирикмаларни қиздириш уларни фақат газсимон ёки қаттиқ ва газсимон моддаларга парчаланишига олиб келади. Ҳар қайси ҳароратда дастлабки моддалар ва реакция маҳсулотлари орасида термик мувозанат қарор топади. Мувозанатнинг термодинамик константаси охириги газсимон маҳсулотларнинг стехиометрик коэффициентларига тенг бўлган даражадаги активларнинг қўпайтмасига эга, чунки алоҳида ҳолдаги кристалл ва суюқ моддаларнинг активликлари бирга тенгдир (II бобга қarang). Унча катта бўлмаган босимларда активликни парциал босим билан алмаштириш мумкин. Газларнинг умумий босими ҳароратга боғлиқ бўлади, уни диссоциация босими дейишади.

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

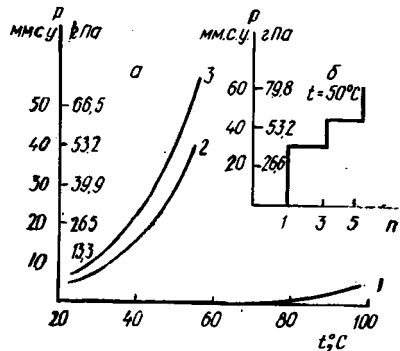
Сис-тем	Реакция	Сон					Мувозанат константаси, K_p
		Мувозанатдаги моддалар сони	Боғловчи тенгламалар сони	Компонентлар сони, k	Фазалар сони, f	Эркинлик даражалари сони, S	
1	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{NH}_3$	3	2	1	2	1	$P_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{NH}_3}$
2	$\text{CaCO}_3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

Илова: Мувозанатнинг термодинамик константалари ифодасида барча парциал босимларнинг ўлчов бирлиги $\mu\text{к}$ (II боб); $s = k + 2 - f$ (II боб).

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

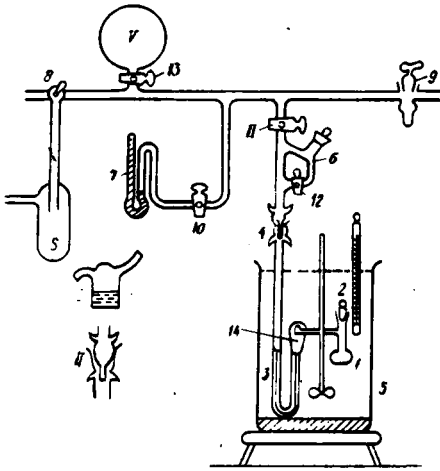
Диссоциланиш босимининг мувозанатнинг турли ҳолатларида ҳароратдан боғлиқлиги (а):

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



Биринчи системадан ташқари барча системалар икки компонентлидир. Биринчи

V. 2- расм. Диссоциланиш босимини ўл-
чаш учун мослама:



1 — реактор; 2 — моддани реакторга киритиш учун мўлжалланган шифлини копоқ; 3 — ноль-асбоб, унинг ўзи беркитувчи (U — симои капилляр най); 4 — реакторни улаш учун шиф; 5 — термостат; 6 — беркитувчини симоб билан тўлдириш учун чиқарилган шифлини копоқни бор қисм; 7 — берк-маио-метр; 8 — ҳавони сўриб олиш ва киргизиш учун мўлжалланган уч йўлли жўмрак; 9 — ҳавони улуш-лар билан киргизиш учун мўлжалланган жўмрак; 10, 11, 12 ва 13 — бўлиб ўтказувчи жўмрақлар; 14 — симобни тутиб олувчи; V — ҳаво киритилаёт-ганда компенсацияловчи босимни керакли аниқлик билан ўзгаришини таъминловчи 1—2 л ҳажмли идиш; S — насосдаги мой чиқиб кетганда ушлаб қолиш учун мўлжалланган ~ 1л ҳажмли сепаратор; I — симобни сажлаш учун ва чиқарилган қисмини тўл-дириш учун идиш; II — 4 — шифининг тузилиши.

Жўмраклар очилишининг ҳолатлари системанинг ҳавосини сўриш; насос-нинг ҳаво билан бирлашиши; система-га ҳаво кириш тилиши (8- жўмрак); компенсацияловчи ҳаво улушини кири-тиш; компенсациялаш (9- жўмрак). Си-стемани квази бир компонентли дейиш керак (48- бет). Иккинчи боғловчи

тенглама газсимои моддалар стехиомертик нисбатларда (тўртинчи системада йўналишда ҳар қандай $\rho_{\text{HCl}}/\rho_{\text{NH}_3}$ нисбатда мувозанат қарор топади; мувозанат константаси бу нисбатга боғлиқ эмас ва тўғри реакциянинг мувозанат константаси-нинг тескарисига тенг. Диссоциланиш босимларини аниқлашда реакторда барча каттик жисмларнинг аралашмаси бўлиши керак.

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

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

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

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

Ўлчаш учун статик компенсациялаш усули қўлланилади: диссоциланувчи модда ва газлардан иборат бўлган берк системадаги диссоциланиш босими асбобнинг ўлчовчи қисмида аниқланувчи ҳавонинг ташқи босими билан тенглаштирилади. Тенглаштирилган ҳолат симоб билан тўлдирилган U -симои капилляр найча ноль-асбоб ёрдамида аниқланади. Ноль-асбоб реактор учун гидравлик беркитувчи сифатида ҳам хизмат қилади. Ўлчаш мосламасининг асосий қисмлари (V. 2-расм): ноль-асбобга ва ноль-асбобни симоб билан тўлдириш учун чиқарилган қисмдан иборат реактор; кўзгули шкаласи бўлган берк симобли манометр ва V. 2-расмда кўрсатилмаган катетометр ёки дурбин (микроскоп МИР-10).

V. 2 ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Диссоциланиш босимини ўлчаш

1-ҳажмдан чиқарилган қисм (6) белгисигача симоб билан тўлдирилади ва туртиб чиққан қисмини шифланган копоқ билан беркитилади. 2-найча орқали реакторга майдаланган туз киритилади ва йўлни шифли копоққа мос келувчи

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

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

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

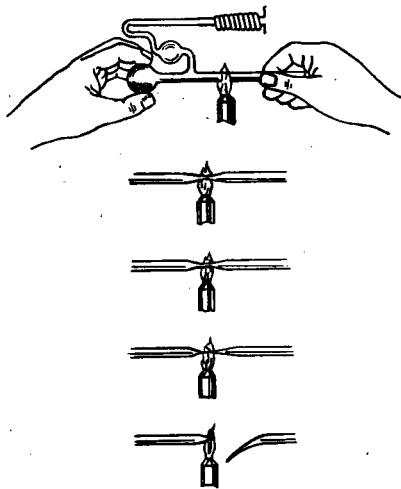
(Агар ҳаво сўриб олиниши билан насос тўхтатилса, ундаги мой мосламага ўтиб кетади!).

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

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

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

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



V. 3-расм. Реактор найини узиш босқичлари.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Иш охирагач юқорида қайд этилган амаллар бажарилади.

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

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

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Мувозанат константасини аниқлашдаги нисбий хатолик

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

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

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

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

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

энг кичик қиймати:

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

бўлади.

Топшириқлар

1. $p=f(t)$ чизмани тузиш.
2. $\lg K_p = \varphi(1/T)$ чизмани тузиш.
3. $\lg K_p = A - B/T$ тенгламанинг коэффициентларини топиш.
4. Модданинг диссоцилариш иссиқлигини топиш.
5. NaHCO_3 ёки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ларнинг диссоциланиш босимини ўлчаш (5—7 марта). Иккита ҳароратда мувозанат константаларини статистик қайта ишлаш ва диссоциланиш иссиқлигини ҳисоблаш. Олинган натижани термодинамик жадваллар ёрдамида текшириш.
6. Диссоциланишнинг турли босқичлари учун диссоциланиш босими эгриларини тузиш. $p=f(t)$ эгрилардан фойдаланиб, иккита ҳарорат учун $p=f(n_{\text{H}_2\text{O}})$ чизмасини тузиш (V.1, б-расмга қаранг).

Ҳисобот намунаси

1. Диссоциланиш босимининг ҳароратга боғлиқлиги:

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

2. Ўлчашлар хатоликларини баҳолаш.

V.3. МАШҚЛАР

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

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

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

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

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

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

4. Худди шу реакциянинг иссиқлигини куйидаги маълумотлар асосида топинг:

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кПа}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$p_1, \text{кПа}$
15	1,200	25	2,560
20	1,724	30	3,606

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

VI боб. КРИОМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

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

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

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

VI.1. ЭРИТМА УСТИДАГИ ЭРИТУВЧИ БУҒ БОСИМИНИНГ ҚАМАЙИШИ

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

эритмадаги моляр қисмлар кўринишида ифодаланувчи микдорига пропорционалдир.

Икки компонентли эритмада

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

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

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

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

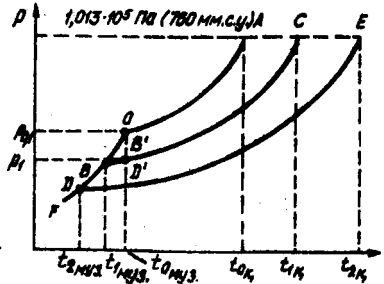
тенгламани X_2 га нисбатан ечиб, қуйидагини оламиз:

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

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

VI. 2. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМА ҚАЙНАШ ҲАРОРАТИНИНГ КЎТАРИЛИШИ

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



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

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

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

VI. 3. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМА МУЗЛАШ ХАРОРАТИНИНГ ПАСАЙИШИ

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

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

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

Эритувчи кристалларининг ажралиши билан эритмада эритилган модданинг концентрацияси ортиб боради, эритманинг музлаш харорати эса пасайиб боради.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

бу ерда $R = 8,314 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$.

Ушбу боғланишни ҳисоблаш қуйида келтирилган.

Чексиз суюлтирилган эритмада эритувчининг кимёвий потенциалли $\mu_1^{эритувчи} = \mu_{0,1}^{суюқлик} + RT \ln X_1$ га тенг. Музлаш нуктасида эритма билан мувозанатда

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

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

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

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

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

Бундан.

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

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

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

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

Ҳарорат бўйича дифференциаллаб (II бобга қаранг) қуйидагини оламиз:

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

ёки

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

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

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

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

ни келтириб чиқарамиз.

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

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

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

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

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

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

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

эканлигини топамиз.

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

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

тенгламани ҳосил қиламиз.

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

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

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

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

га тенг бўлади.

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

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

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

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

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

Бир хил моддалар диэлектрик сингдирувчанлиги паст бўлган

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

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

Реал эритманинг идеал ҳолатдан четланишининг ўлчови сифатида *осмотик коэффициент* φ қабул қилиниб, у тўла диссоциланиш ва ионлараро таъсир кучларининг йўқ бўлиши шарти билан i нинг ҳақиқий қиймати ва чегара қиймати ν нинг нисбатига тенг бўлади:

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

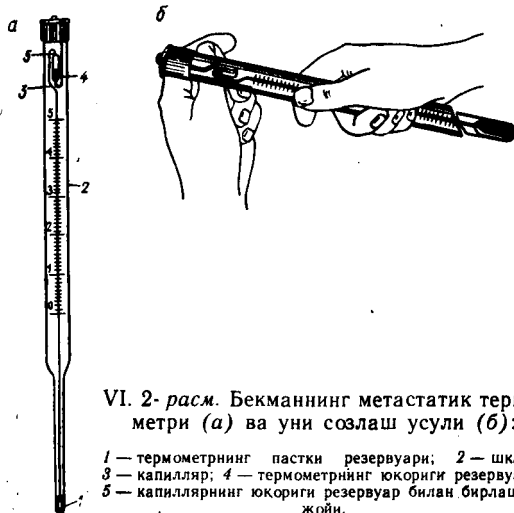
Эритмани суюлтириш билан (суюлтирилган эритмалар соҳасида) осмотик коэффициент бирга интилади.

VI. 4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Бекман термометри

Ҳароратнинг унчалик катта бўлмаган ўзгаришларини аниқлашда Бекманнинг метастатик* термометридан фойдаланилади (VI.2, а расм). У оддий термометрдан капиллярининг (3) юқори қисмидаги симоб учун қўшимча уланган резервуари (4) билан фарқ қилади. Бу мослама термометрнинг пастки резервуаридаги (1) симоб микдорини ўзгартиришга ва шу сабабли термометр ҳароратларнинг ўзгаришини кенг соҳада ўлчашга имкон беради. Бундай термометрнинг шкаласи, одатда, 5—6 градусга бўлинган бўлиб, бўлимларнинг қиймати 0,01 градусга тенг, шунинг учун лупадан (катталаштирувчи шишадан) фойдаланиб ўлчовларни 0,002—0,003 градусгача аниқлик билан олиб бориш мумкин.

Ишдан аввал термометр шундай созланиши керакки, тажриба олиб борилаётган ҳароратларда капиллярдаги симоб сатҳи термометр шкаласи чегараларида бўлсин. Криометрик ўлчовларда ўлчаниши керак бўлган энг юқори ҳарорат эритувчининг музлаш ҳароратидир. Шунинг учун термометрнинг пастки резервуаридаги симоб микдори шу ҳароратда капиллярдаги симоб сатҳи шкаланинг юқори қисмида тўхташини таъминлаши керак.



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

1 — термометрнинг пастки резервуари; 2 — шкала;
 3 — капилляр; 4 — термометрнинг юқориги резервуари;
 5 — капиллярнинг юқориги резервуар билан бирлашган жойи.

Сувли эритмалар билан ишлаганда симоб менискининг термометрнинг юқори қисмида тўхтаб қолган ҳолати 0°C га жавоб бериши керак. Ноль нуқтани ўрнатиш учун термометр эриётган музга жойлаштирилади ва капиллярдаги симоб сатҳи белгиланади. Агар у шкаланинг пастки қисмида ёки шкала бўлимларидан пастда туриб қолса, юқори резервуардан пастдагига симоб қўшиб қўйилади.

Бунинг учун термометрни тескари айлантириб, унинг юқори қисмини қафт орасида сиқиб турган ҳолда уни столга секин-аста уриш керак, бунда термометрнинг пастки қисми иккинчи қўл билан ушлаб турилиши лозим. Бунда симоб пастки резервуардан юқоридагига оқиб ўта бошлайди. Симоб капиллярни тўлдириб юқори резервуар билан бирлашганда, термометрни эҳтиётлик билан ўнгига айлантирилади, бунда резервуар (4) пастдаги резервуар (1) дан бир оз юқори бўлиши керак ва капилляр (5) билан резервуар (4) уланган ерида симобнинг узилиб қолишига йўл қўймай керак. Бу ҳолатда симоб юқори резервуардан пастқисига оқиб ўта бошлайди. Бу жараёни тезлаштириш мақсадида пастки резервуар (1) ни совитиш мумкин (масалан, жўмақдан оқиб турган сув билан), кейин эса резервуар (4) да озгина симоб қолганда, термометрни эҳтиётлик билан тик ҳолатга келтирилади ва музга туширилади.

*Таржимонлардан: берилган шароитда мувозанат ҳолати узок вақт мавжуд бўла оладиган термометр.

Бир неча минутлардан сўнг термометр муздан чиқарилади ва ўнг қўл билан унинг ўрта қисмидан ушлаб турган ҳолда юқориги қисмини чап қўлнинг бош ёки кўрсаткич бармоғига кучсиз қискариш билан (VI.2, б-расм) симоб устуни капилляр (5) билан резервуар (4) уланган еридан узилади. Кейин термометр яна музга туширилади ва симобнинг капиллярдаги мувозанат ҳолати кузатилади. Агар бу гал симоб шкала бўлимларидан юқорида бўлса, термометр муздан чиқарилади, пастки резервуар бир оз қўл билан қиздирилади ва 5-нуктада йиғилиб қолган симоб томчиларини 4-резервуарга, юқорида айтилган усул бўйича, тушириб юборилади. Бу амаллар баъзан термометр шкаласида симобнинг керакли ҳолатига эришиш мақсадида бир неча марта қайтарилиши ҳам мумкин.

Термометрни созлашнинг ҳар қандай эритувчи билан ишлашга имкон берувчи бошқа бир усулини ҳам тавсия қилиш мумкин. Капиллярдаги симобни юқоридаги ёрдамчи резервуар билан олдиндан туташтириб, термометрни танланган эритувчининг музлаш ҳароратидан 2—3 градус юқори бўлган муҳитга туширилади ва бир неча минутдан сўнг ортикча симоб ёрдамчи резервуарга чертиб туширилади. Бу ҳолда эритувчининг музлаш ҳароратида симоб шкаланинг юқориги қисмида тўхтаб қолади, чунки 5-нукта билан шкаланинг юқори бўлими оралиғидаги капиллярнинг узунлиги $\sim 1,5$ градусга тўғри келади.

Бензол билан ишлашда Бекман термометри водопровод сувига жойлаштирилади ва ҳароратни $8-9^{\circ}\text{C}$ гача пасайтириш учун унга муз бўлақлари қўшилади (ҳарорат оддий термометр билан текширилади), сўнгра юқори резервуардаги ортикча симоб силкитиб узилади. Шунда бензолнинг музлаш ҳарорати ($5,5^{\circ}\text{C}$) да симоб шкаланинг юқори қисмида тўхтайтиди.

Термометр муздан чиқарилганда у хона ҳароратигача исийди ва симоб устуни капиллярда ёрдамчи резервуар билан уланган 5-нуктагача кўтарилади. Симоб томчисининг узилиб ёрдамчи резервуарга тушиб кетмаслиги кузатиб турилиши керак, чунки акс ҳолда термометр сози бузилади. Бунга йўл қўймаслик мақсадида термометрни музли сувда сақлаш тавсия қилинади.

Музлаш ҳароратини аниқлаш

Эритувчи ва эритмаларнинг музлаш ҳароратларини аниқлашда криостат қўлланилади, унинг энг содда кўриниши VI.3-расмда келтирилган. Олдиндан куртилган ва техник тарозида тортилган ($0,02$ г аниқликда) 100 см^3 ҳажмли пробирка (3) га Бекман термометрининг пастки резервуари тўлик қўмилгунга қадар дистилланган сув (ёки бошқа эритувчи) солинади, бунда Бекман термометри пробирка тубига тегмаслиги керак ($20-25\text{ см}^3$), сўнгра худди шундай аниқликда яна тортилади.

Агар учувчан эритувчи (масалан, бензол) билан ишланадиган бўлса, пробирка тоза эритувчининг музлаш ҳарорати аниқ-

лангандан кейин, эриган моддани киритиш олдидан тортилгани маъкул. Бунда пробиркани пўкак билан беркитиш лозим (бўш пробирка шу пўкак билан бирга тортилиши керак).

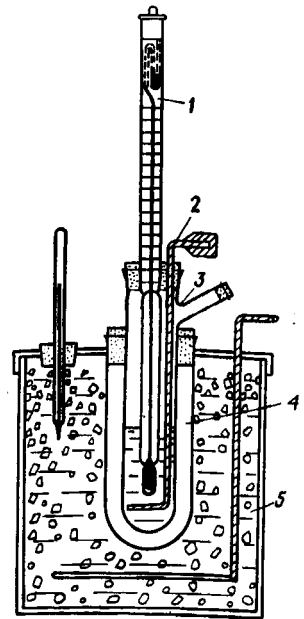
Термометр артилади ва олдидан совитилган текширилаётган суюкликка олиб ўтилади. Кейин пробирка (3) термометр (1) ва аралаштиргич (2) билан бирга кенгрок пробирка (4) га жойланади ва совитувчи (5) аралашмага қўйилади. VI.3- расмда тасвирланган механик аралаштиргич (2) ўрнига магнит аралаштиргичдан фойдаланса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

3 ва 4-пробиркалар орасидаги ҳаво қатлами бир текисда совиши учун хизмат қилади. Сувли эритмалар билан ишлаганда совитувчи аралашмаси сифатида майдаланган муз бўлаклари ва ош тузи қўлланади, бензол билан ишлаганда муз ҳамда сув аралашмаси ишлатилади.

Совитувчи аралашма ҳароратини доимий сақлаш учун (ўлчаётган музлаш ҳароратидан 2—3 градус паст), унга муз ёки туз солиб турилади.

Аралаштиргични ҳаракатга келтириб, капиллярдаги симоб сатҳининг пасайиши кузатиб турилади. Айрим ҳолларда, айниқса, сувли эритмалар билан ишлаганда, совитилаётган суюкликнинг ҳарорати ҳақиқий музлаш ҳароратидан пасайиб кетиши мумкин (ўта совитиш), сўнгра унинг кристалланиши бошланади (совитишнинг бориши ҳақида... -бетга ва кейинги бетларга қаранг). Кристалланиш иссиқлиги ажралиб чиқинши натижасида ҳарорат ҳақиқий музлаш ҳароратигача кўтарилади ва бир қанча вақт ўзгармай қолади. Шу температура ёзиб олинади, кейин ташқи пробирка (4) дан пробирка (3) чиқарилади ва муз кристалларини эритиш учун қўл билан иситилади, сўнгра музлаш ҳароратини қайта аниқлаш учун пробирка яна совитувчи аралашмага жойлаштирилади. Агар ҳароратлардаги фарқ 0,003 градусдан катта бўлса, тажриба яна қайтарилади.

Эритувчининг музлаш ҳарорати аниқланганидан кейин пробиркага олдидан тортилган эритиладиган модданинг олдидан ясалган кулчаси (таблеткаси) киритилади. Эритиладиган модда юқори концентрацияли эритма ҳосил қилмайдиган миқдорда (0,1—0,2 *m*) олинishi керак. Агар эритиладиган модданинг олдидан тайёрланган кулчаси бўлмаса, ушбу модда тўғридан-тўғри тортилган идишчасидан солиниши мумкин; идишча



VI. 3- расм. Криостат:

1 — Бекман термометри; 2 — аралаштиргич; 3 — эритувчи пробирка (эритмали); 4 — ташқи пробирка; 5 — совитувчи аралашма-ли идиш.

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

Кирилган модда эригандан кейин пробирка совитувчи аралашмага жойлаштирилади ва аралаштириб турган ҳолда эритманинг ҳарорати кузатилади. Эритувчининг эритмадан кристалланиши кристалланиш иссиқлиги ажралиши билан кузатилиши туфайли совитиш тезлиги камайди. Кўп ҳолларда ҳароратнинг ўзгариши бир оз тўхтаб қолади. Бу ҳарорат берилган концентрацияли эритмадаги эритувчининг музлаш ҳарорати деб ҳисобланади. Эритувчининг кристалланиши натижасида эритма концентрацияси ортиб боради, бу эса музлаш ҳароратининг пасайишига олиб келади. Эритма узок вақт музлатилса (бунга йўл қўйиш керак эмас!), эритувчи кўп миқдорда кристалланади ва термометр муз орасида қолиши мумкин. Бундай ҳолда муз эритилганидан кейингина термометрни эритмадан чиқариш мумкин.

Агар кристалланиш эритма ўта совитилгандан кейин бошланса, унда ҳарорат тез кўтарила бошлайди ва у берилган концентрацияли эритманинг ҳақиқий музлаш ҳароратига тенглашади, эритма концентрацияси ортиши билан эса пасая бошлайди. Эритувчининг кўп миқдори тез кристалланиши ва эритма концентрациясининг сезиларли ўзгариши туфайли кучли ўта совитиш керак эмас.

Музлаш ҳарорати икки ёки уч марта (бир хил натижалар олингунга қадар) аниқланади, бунда муз кристаллари эритилади ва эритма яна совитилади. Бир неча концентрациядаги эритманинг музлаш ҳароратини аниқлаш учун эритмага модданинг янги миқдорлари қўшилади. Бу маълум бир чегарагача мумкин, чунки келтириб чиқарилган боғланиш концентрланган эритмаларда бажарилмайди.

Тасвирланган криостат ўрнига ТЛМ типдаги яримўтказгич микросовитгичдан фойдаланиш кулайроқдир. У Пельтье эффектига асосланган: икки тур ўтказгичларнинг уланган жойидан электр токи ўтаётганда, уланган ердан иссиқлик* (ток йўналишига боғлиқ равишда) чиқади ёки ютилади. ТЛМнинг асосий қисми электрон ва тешик ўтказувчанликка эга бўлган икки хил яримўтказгичдан тузилган; ўтказгичлар металл улагич ёрдамида бириктирилган бўлади.

Термоэлемент ишлаётганда (иссиқликнинг) паст ҳароратдан (совуқ пайвандланган) нисбатан юқори даражага (иссиқ қалайланган) «ҳайдалади». Иссиқликни термоэлементнинг ёки термобатареянинг иссиқ пайвандланган қисмидан бошқа жойга кўчиришда оқарсув билан совутиладиган иссиқлик алмаштиргичдан (теплообменник) фойдаланилади.

Микросовитгичнинг ишчи ҳажми 120 см³ бўлиб, ўзгармас ток манбаидан озуқа олади (асбобга тўғрилагич ўрнатилган).

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

*Термопара орқали ҳароратни ўлчаш асосида карама-қарши ходиса (Зеебек эффекти) ётади (IX. 6-қисмга қаранг).

Ўрнига ҳажми $\sim 100 \text{ см}^3$ бўлган стаканча олинади ва унга $\sim 50 \text{ см}^3$ эритувчи қуйилади. Тортиш техник тарозида $0,05 \text{ г}$ аниқликгача бажарилади.

Топшириқлар

Эритма музлаш ҳароратининг пасайиши $\Delta T_{\text{муз}}$ ҳақидаги маълумотлари асосида қуйидаги катталиқлардан бирини ҳисоблаш мумкин:

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

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

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

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

III. α киймати унчалик кичик бўлмаган кучсиз электролитларнинг Вант—Гофф коэффиценти i ва диссоциланиш даражаси α —

Ҳисобот намунаси

	Масса, г	Музлаш ҳарорати, Θ (Бекман термометри бўйича)
<i>Эритувчи</i>		
Эритувчили стакан (пробирка)		1 ўлчаш
Бўш стакан (пробирка)		2 —→—
Тортилган модда миқдори		3 —→—
Тортилган модда		ўртача Θ_0
<i>Эритма</i>		
1-тажриба		
Моддали пробирка		1 ўлчаш
Пробирка 1-солингандан кейин		2 —→—
Тортилган модда миқдори		3 —→—
		ўртача Θ_1 $\Delta T_1 - \Theta_0 - \Theta_1$
2-тажриба		
Пробирка 2-солишдан кейин		1 ўлчаш
Тортилган модда (умумий) миқдори		2 ўлчаш
		3 —→—
		ўртача Θ_2 $\Delta T_2 - \Theta_0 - \Theta_2$

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

IV. Кучли электролит эритмасидаги осмотик коэффициент

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

V. Нозлектролит эриган модданинг моляр концентрацияси —

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

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

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

тенглама ёрдамида аниқланаётганда нисбий хатолик

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \frac{2\Delta g_2}{g_2} + \frac{2\Delta g_1}{g_1} + \frac{2(\Delta T)'}{\Delta T_{\text{муз}}}$$

га тенг. Бу ерда $(\Delta T)'$ термометр кўрсатишларининг аниқ ҳисоби.

Эриган модданинг миқдори $g_2 \approx 0,3$ г ва эритувчининг миқдори $g_1 \approx 25$ г бўлганда, $\Delta T_{\text{муз}} 0,3^{\circ}$ (бу эриган модданинг моляр массасига мос келади ~ 75)

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

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

Энг катта хатолик ҳароратни ўлчаш даврида содир этилади. Тортилган модда миқдорини ошириш билан нисбий хатолик камаяди, чунки бунда ҳароратлар фарқи ортади. Лекин, юқорида кўрсатилгандек, (VI.1) — (VI.9) тенгламалар фақат суюлтирилган эритмалар учун ҳосил, шунинг учун концентрацияни сезиларли даражада ошириш ($m=0,3$ дан юқори) тавсия қилинмайди.

VI.5. МАШҚЛАР

1. Бекман термометрининг кўрсатишига кўра тоза сувнинг музлашида $\theta_0=4,443^{\circ}$ га тенг, 25,65 г сув таркибида 0,2835 г эриган модда бўлган эритманинг музлашида эса термометрнинг кўрсатиши $\theta_1=4,220^{\circ}$ га тенг. Сувда эриган нозлектролит модданинг моляр массасини ҳисобланг.

Сувнинг музлаш константасини ҳисоблашда маълум бўлган музнинг эриш иссиқлиги ($\Delta h=333,3$ Ж/г) ва сувнинг музлаш ҳарорати (273,15 К) қийматларидан фойдаланинг.

Ж а в о б: $M=92,3$.

2. Тоза бензолнинг музлаш ҳарорати $t_0=5,5^{\circ}\text{C}$ ва 20,0 г бензолда 0,3120 г нафталин C_{10}H_8 тутган эритманинг музлаш ҳарорати $t = 4,88^{\circ}\text{C}$ бўлганда, бензолнинг музлаш константасини аниқланг.

Ж а в о б: $K_{\text{муз}}=5,07$.

3. Шакарқамишнинг сувдаги 5% ли эритмасининг музлаш ҳароратини аниқланг: $K_{\text{муз}}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$.

Ж а в о б: $t = - 0,29^\circ\text{C}$.

4. Эритманинг музлаш ҳарорати $- 0,5^\circ\text{C}$ га тенг бўлиши учун 100 г H_2O га неча грамм глицерин қўшиш керак?

Ж а в о б: 2,48 г.

5. 23,50 г H_2O да 0,2752 г KCl тутган эритманинг изотоник ва осмотик коэффициентларини аниқланг. Музлаш ҳароратининг пасайиши $\Delta T_{\text{муз}}=0,536^\circ$ га тенг.

Ж а в о б: $i=1,84$; $\varphi=0,92$.

6. Концентрацияси $m = 0,1$ бўлган сувли эритмадаги KNO_3 нинг осмотик коэффициентини аниқланг. Музлаш ҳароратининг пасайиши $T_{\text{муз}}=0,336^\circ$ га тенг.

Ж а в о б: $\varphi=0,905$.

7. 100 г H_2O да 0,945 г CH_2ClCOOH тутган эритмадаги хлорисирка кислотасининг диссоциланиш даражасини аниқланг. Музлаш ҳароратининг пасайиши $\Delta T_{\text{муз}}=0,206^\circ$ га тенг.

Ж а в о б: $\alpha=0,11$.

8. Музлаш ҳароратининг пасайиши $\Delta T_{\text{муз}}=0,279^\circ$ бўлса, нозлектролит модданинг сувли эритмасининг моляр концентрациясини аниқланг.

Ж а в о б: $m=0,15$.

VII боб. ЧЕКСИЗ АРАЛАШУВЧИ СУЮҚЛИКЛАР

VII. 1. ТАРҚИБ — ХОССА ДИАГРАММАЛАРИ

Ҳолат диаграммаси — бу қандайдир хоссанинг система таркибига боғлиқлигини чизмада ифодалашдир.

Икки компонентли система учун Гибснинг фазалар қоидаси тенгламасига (46- бет) тўртга ўзгарувчи киради: босим, ҳарорат ва иккита компонентнинг концентрацияси. Агар концентрацияларни моль/ дм^3 ларда эмас, балки масса ва моляр қисм фоизларида ифодаласак, учта ўзгарувчиси бўлган тенгламани оламиз (босим, ҳарорат ва таркиб), бу тенглама p , T , c координатларида тузилган уч ўлчамли чизмада кўрсатилиши мумкин.

Лекин ҳар доим тўлиқ ҳолат диаграммасини тузиш талаб қилинмайди. Агар жараёнлар ўзгармас босимда (масалан, кристалланиш ёки буғланиш жараёнлари) ўрганилаётган бўлса, текисликда ҳарорат-концентрация координатларидаги диаграмма тузилади, бу эса чизманинг босим ўқига перпендикуляр бўлган кесимини ифодалайди. Эритмалар устидаги тўйинган буғ босимини

ўрганаётганда ўзгармас ҳароратда босим — концентрация координатларида текис диаграммалар тузилади. Концентрациялар ўқи чегара қийматларга эга, чунки ҳар бир компонентнинг таркиби 0 дан 100% гача ўзгаради.

Охирги ҳолатда фазалар қондасининг тенгламаси $s = k + 1 - f$ (ўзгарувчилар сони биттага камайтирилган) кўринишда ёзилади ва бу тенглама ёрдамида системанинг *шартли вариантлилиги* ҳисобланади.

VII. 2. ИДЕАЛ ЭРИТМАЛАР

Агар A ва B суюқликлар кимёвий хоссалари бўйича яқин бўлсалар (масалан, изомерлар ёки гомологлар аралашмалари), унда бир турдаги заррачалар орасидаги таъсир кучлари ($A - A$, $B - B$) ҳар хил турдаги заррачалар орасидаги ($A - B$) таъсир кучлари тартиби билан бир хил бўлади. Бу ҳолда эритманинг ҳосил бўлиши ҳажм ўзгариши ва сезилари иссиқлик эффеќти билан бормайди, система энтропиясининг ўзгаришини эса худди идеал газлар аралашгандаги каби, деб ҳисоблаш мумкин: $\Delta S = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$ бу ерда X_1 ва X_2 — эритма компонентларининг моляр қисмлари.

Ҳосил қилинган эритма *идеал* дейилади ва концентрацияларнинг ҳамма соҳасида Рауль қонунига бўйсунди, яъни ҳар бир компонентнинг парциал буғ босими истаган ҳароратда унинг эритмадаги моляр қисмига пропорционалдир (37-бет).

$$p_A = p_{O,A} X_A \quad (\text{VII.1a})$$

$$p_B = p_{O,B} X_B \quad (\text{VII.1б})$$

бу ерда $p_{O,A}$ ва $p_{O,B}$ — тоза моддалар устидаги буғ босимлари.

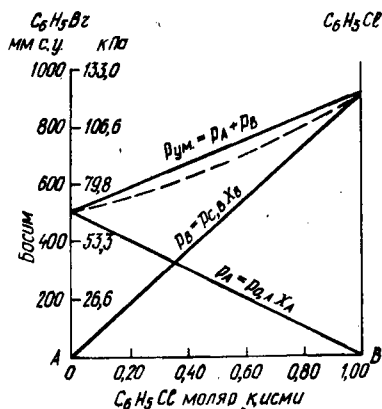
Эритма устидаги буғнинг умумий босими парциал босимлар йиғиндисига тенг:

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

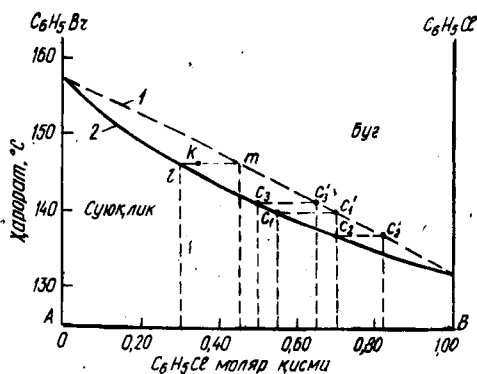
VII.1- расмда идеалга яқин бўлган $C_6H_5Br - C_6H_5Cl$ система учун, доимий ҳароратда парциал босимлар ва умумий босимнинг эритма таркибига боғлиқлиги келтирилган.

Бромбензолнинг (A компонент) парциал босими $p_{O,A}$ дан (тоза бромбензол, $X_A=1$) нолгача ($X_A=0$ бўлганда) деярли чизикли ўзгаради. Хлорбензолнинг (B компонент) парциал босими ҳам $p_{O,B}$ дан ($X_B=1$) нолгача ($X_B=0$) худди шундай ўзгаради. Шуларга мос равишда буғнинг умумий босими ҳам чизикли ўзгаради.

Буғларга идеал газлар қонунларини қўллаб (унча катта бўлмаган босимлар учун мумкин), компонентлар буғларининг парциал босимларидан *буғ таркибини* ҳисоблаб чиқариш ва шу йўл билан суюқликдан ва буғ таркиблари орасидаги боғланишни аниқлаш мумкин.



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



VII.2-расм. $C_6H_5Br - C_6H_5Cl$ системанинг атмосфера босимидаги қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммасы:

1 — конденсатланиш эгриси; 2 — буғланиш эгриси.

Буғсимон фазадаги (газ) i компонентнинг моляр қисми Y_i , унинг парциал босимини аралашмадаги ҳамма газларнинг умумий босими нисбатига тенг

$$Y_i = p_i/p \quad (VII.3)$$

ёки (VII.1) тенглама ҳисобга олинса:

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

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

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

ни оламир.

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

Бир неча эритмалар учун буғ босими ва таркибини ҳисоблаб чиқиб, VII.1-расмда узлукли (штрихланган) эгрини ўтказиш мумкин. У буғ таркиби билан система устидаги буғнинг умумий босими орасидаги боғланишни кўрсатади.

Ҳар қандай суюқ аралашмаларға (идеал ва ноидеал) Коноваловнинг биринчи қонунини қўллаш мумкин: буғ ўзи билан мувозанатда турган суюқликка нисбатан шу суюқликка қўшилганда унинг умумий буғ босимини оширувчи (ёки берилган босимда эритманинг қайнаш ҳароратини пасайтирувчи) компонент билан бойиган бўлади.

Икки компонентли системаларда буғ ва суюқлик таркибининг турличалигига асосланган ҳолда улар ҳайдаш йўли билан ажратилади. Бир маротаба буғлатиш йўли билан икки учувчан модданинг аралашмасини ажратиш мумкин эмас, чунки буғда икки компонент ҳам мавжуддир. Аралашмани ажратиш учун, одатда, ўзгармас босимда фракциялаб ҳайдаш усулидан фойдаланиш лозим.

VII.2- расмда худди ўша C_6H_5Br — C_6H_5Cl идеал система учун атмосфера босимидаги эритма қайнаш ҳароратининг унинг таркибига боғлиқлиги кўрсатилган. Агар ҳар бир тоза суюқлик учун уларнинг нормал қайнаш нукталари орасидаги буғ босимининг ҳароратга боғлиқлиги маълум бўлса, бу диаграммани назарий келтириб чиқариш мумкин.

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

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

Охирги устундаги сонлар нормал қайнаш ҳароратларига мос келади.

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

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

Кейин танланган ҳароратларда ва атмосфера босимида қайнайдиган эритмаларнинг таркиблари (компонентлардан бирининг, масалан, C_6H_5Cl нинг моляр қисмини) топилади. Буни икки усул билан бажариш мумкин:

аналитик усулда, (VII.2) тенгламадан фойдаланиб ва умумий босим $P=101,33$ кПа деб ҳисоблаб [$X_B = (P - p_{O,A}) / (p_{O,B} - p_{O,A})$];

чизма усулида, худди VII,1- расмда тасвирлангандек, берилган ҳароратларда умумий буғ босими изотермаларини тузиб, изобараларнинг ($P = 101,33$ кПа) ушбу изотермалар билан кесишган нуқталари 138,144 ва $150^\circ C$ да қайнайдиган эритмалар таркибларини кўрсатади.

Эритмалар билан 138,144 ва $150^\circ C$ да мувозанатда бўлган C_6H_5Cl нинг буғдаги моляр қисмини аниқлаш учун, ушбу ҳароратларнинг ҳар бирида C_6H_5Cl нинг парциал босимлари (VII.16) тенглама бўйича ёки чизмадан топилади ва уларнинг умумий босимга нисбати олинади [(VII.3) тенглама].

Ҳисоблар ва қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммасини тузиш учун керак бўлган катталикларнинг қийматлари жадвалга йиғилади:

Ҳарорат, $^\circ C$	132,2	138	144	150	156,2
X_B	1,0	0,65	0,40	0,18	0
$p_B - X_B$ $p_{O,B}$, кПа	101,33	79,9	56,5	29,9	0
$u_B - p_B / P$	1,0	0,79	0,56	0,30	0

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

Учувчанлиги юқорирок бўлган компонент (бу ҳолда C_6H_5Cl)нинг қайнаш ҳарорати кичик бўлади. Ҳар қандай ҳароратда суюклик билан мувозанатда турган буғ таркиби 1-эгри орқали тасвирланапти, 2-эгри эса қайнаш ҳароратининг суюк фазанинг* таркибига боғлиқлигини ифодалапти. Бу икки эгри орасидаги соҳа суюклик — буғ гетероген мувозанатига мос келади. Бу соҳада жойлашган исталган нуқтага (масалан, k нуқтага) суюкликнинг l ва буғнинг m таркиби жавоб беради. Суюк ва буғсимон фазаларнинг нисбий миқдорини пишанг (ричаг) қондаси бўйича ҳисоблаш мумкин:

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

Суюкликнинг қайнашида олинаётган буғ аста-секин совитилади, натижада, буғ учувчанлиги юқорирок компонент билан бойийди.

*Барча расмларда суюклик таркиби узлуксиз чизиклар билан белгиланган, буғ таркиби эса-узлукли чизиклар орқали кўрсатилган.

Фараз қилайлик, C_6H_5Cl (B компонент) нинг бошланғич суюкликдаги моляр, қисми $X_B=0,55$ (c_1 нукта). Бу эритма $t_1=141^\circ C$ да қайнайди. Ҳосил бўлган буғнинг биринчи улуши c_1 нукта билан белгиланган эритманинг дастлаб олинган таркибига ($y_B=0,70$) нисбатан C_6H_5Cl нинг микдори кўпроқ бўлган таркибга эга бўлади. Буғ ажратилади ва совитилади, бунинг натижасида у конденсатланади (c_2 нукта). Олинган конденсат бошланғич эритмага нисбатан пастроқ ҳароратда ($t_2=137^\circ C$) қайнайди. Бу ҳароратда янада C_6H_5Cl билан бойиган буғ ажралиб чиқади (c_2 нукта, $y_B=0,82$).

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

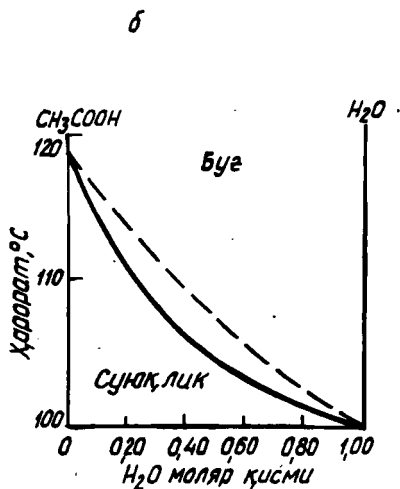
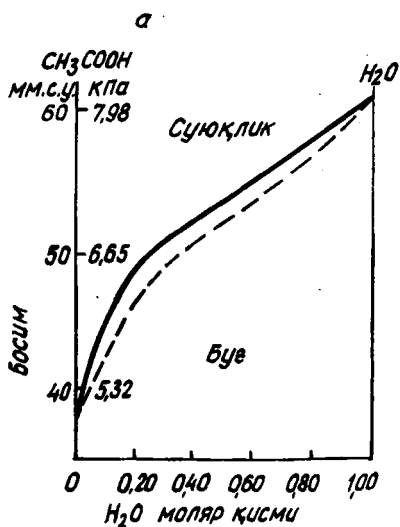
Буғ ажратиб олингандан сўнг суюкликда C_6H_5Br нинг нисбий таркиби ортади (масалан, c_3 нукта, $X_A=0,5$), оқибатда суюкликнинг қайнаш ҳарорати бошланғич эритманикига нисбатан ортади ($t_3=142^\circ C$). Буғни кетма-кет ажратиш натижасида ҳайдаш қолбасидаги суюклик секин-аста тоза компонентга яқинлашгунча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

Аралашмаларни бундай ажратиш усулидан ректификацион колонкаларда фойдаланилади. Бунда юқорига кўтарилаётган буғ учувчанлиги юқорироқ компонент билан бойиб борган ҳолда совитувчи мослама (таксимча)ларда конденсатланади, камроқ учувчан компонент билан бойиган суюклик эса пастга оқиб тушади ва ҳайдаш идиши кубида ййгилади. Ажратиш даражаси икки компонент (суюклик ва буғ) нинг қайнаш ҳароратлари орасидаги фарқларга, шунингдек ҳароратга ва совитувчи мосламаларнинг сиртига (таксимчалар сонига) боғлиқ бўлади.

VII.3 НОИДЕАЛ ЭРИТМАЛАР

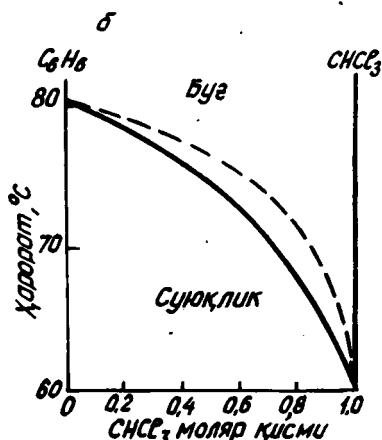
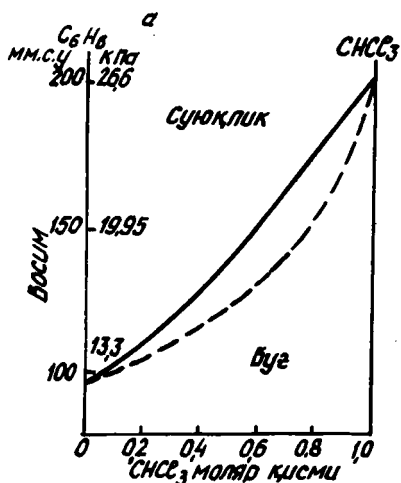
Эритмани ташкил қилган заррачалар орасидаги у ёки бу даражадаги ўзаро таъсирлар, эритмаларда идеал ҳолатдан четланишни келтириб чиқаради. Рауль қонунидан мусбат четланишлар бир турдаги заррачалар орасидаги таъсир кучлари ($A - A$ ёки $B - B$) турли хил заррачалар орасидаги таъсирлардан ($A - B$) катта бўлган тақдирдагина кузатилади. Бу ҳол эритма компонентлари турли кутбликка эга бўлганда, айниқса, моддаларнинг бирида ассоциланиш кузатилганда содир бўлади. Унда эритманинг ҳосил бўлиши, одатда, иссиқлик ютилиши билан боради; натижада эритмада компонентларнинг буғланиш иссиқлиги камаяди, бу эса буғланишни осонлаштиради. Шунинг учун система устидаги буғ босими Рауль қонуни бўйича ҳисобланган қийматдан катта бўлади. Рауль қонунидан мусбат четланишлар кўпгина гомоген суюқ системаларга хосдир (VII.3-расм).

Рауль қонунидан манфий четланишлар анча кам учрайди. Бундай четланишлар бир турдаги зарралар орасидаги таъсир кучлари ($A - A$ ёки $B - B$) турли хил зарраларникидан ($A - B$) кичик бўлгандагина кузатилади. Бунда эритманинг ҳосил



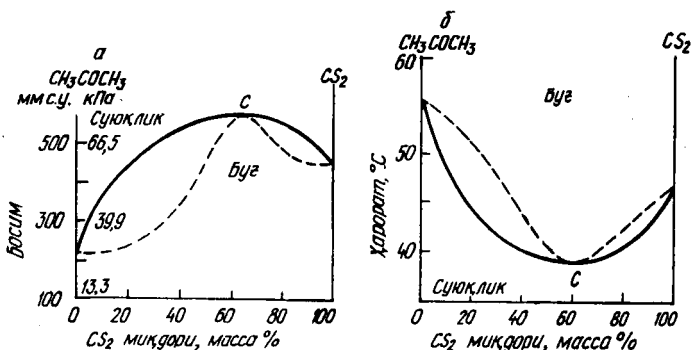
VII. 3- расм. CH₃COOH — H₂O системаси устида 42°C даги умумий буғ босими (а) ва атмосфера босимидаги қайнаш харорати — таркиб диаграммаси (б).

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



VII. 4- расм. C₆H₆ — CHCl₃ системаси устида 25°C даги умумий буғ босими (а) ва атмосфера босимидаги қайнаш харорати — таркиб диаграммаси (б).

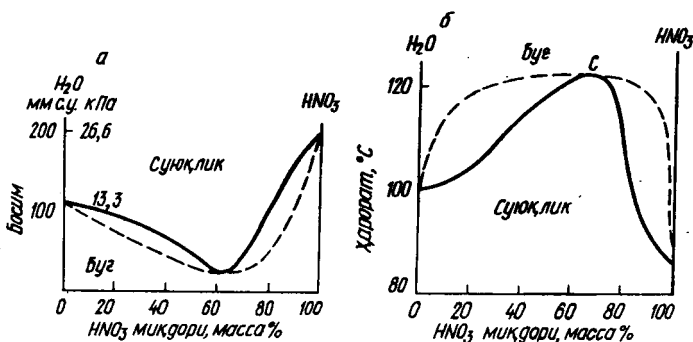
Агар идеал ҳолатдан анчагина четланиладиган бўлса, буғ босими таркиб эгриларида Рауль қонунидан мусбат четланишда максимум (масалан, CH₃COCH₃ — CS₂ системаси, VII.5- расм)



VII. 5- расм. $\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{CS}_2$ системаси устида 25°C даги умумий буғ босими (а) ва атмосфера босимидаги қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммаси (б).

ёки манфий четланишда минимум пайдо бўлиши мумкин (масалан, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ системаси, VII.6- расм). Агар соф ҳолдаги моддаларнинг буғ босимлари яқин бўлса, идеал ҳолатдан кам четланилганда ҳам, максимум ёки минимумлар (экстремумлар) пайдо бўлиши мумкин.

Бундай системаларга Коноваловнинг иккинчи қонунини қўллаш мумкин: умумий буғ босими эгрисидаги максимум ёки минимум нуқталарда эритманинг таркиби у билан мувозанатда турган буғнинг таркибига мос келади. Бунда босим эгрисидаги максимум (VII.5, а- расмдаги с нуқта) қайнаш ҳарорати — таркиб эгрисидаги минимумга (VII.5, б- расмдаги с нуқта) мос келади ва унинг аксича бўлади (VII.6- расм).



VII. 6- расм. $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ системаси устида 50°C даги умумий буғ босими (а) ва атмосфера босимидаги қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммаси (б).

Таркиби бўйича бу экстремал нуқталарга жавоб берувчи эритмалар ажралмасдан қайновчи ёки ўзгармасдан қайновчи, азеотроп, эритмалар дейилади. Қайнаётганда уларнинг таркиби ўзгармайди ва худди тоза моддалардагидек берилган ташки босимда қайнаш ҳарорати ҳам ўзгармас бўлади. Ташки босимнинг ўзгариши азеотроп эритма таркибининг ўзгаришига олиб келади,

бу эса ушбу нукталарда кимёвий бирикманинг йўклигидан далолат беради.

VII.5 *a*- расмга караганда, Коноваловнинг 1- қонунига биноан бу ҳолатда ҳам буғ суюқликка нисбатан эритмага қўшилиши билан умумий буғ босимини оширадиган (қайнаш ҳароратини пасайтирадиган) компонент билан бойиган. Масалан, ацетонга CS_2 нинг қўшилиши билан буғнинг умумий босими ошади ва CS_2 нинг микдори экстремал *c* нуктага етгунча эритманинг қайнаш ҳарорати пасаяди. Концентрацияларнинг ушбу соҳасида буғ суюқликка нисбатан CS_2 билан бойиган, яна CS_2 қўшилиши билан буғнинг умумий босими пасаяди (қайнаш нуктаси ошади), шунинг учун *c* азеотроп нуктаси билан соф CS_2 оралиғидаги концентрациялар соҳасида буғ суюқликка нисбатан ацетон билан бойиган бўлади. CS_2 га ацетон қўшилган ҳолатда ҳам худди шундай ҳулосага келамиз. Азеотроп *c* нуктада ўзаро мувозанатда турган суюқлик ва буғ таркиблари тенг бўлади.

VII. 5, *b* ва VII.6, *b*- расмларга караганда, экстремал нукталар бўлганида ҳайдаш йўли билан аралашмани тўла ажратиш мумкин эмас экан. Қайнаш ҳарорати — таркиб эгрисида минимум бўлган системаларни фракциялаб ҳайдаганда ҳайдалаётган суюқликнинг таркиби азеотроп эритманинг таркибига яқинлашиб боради, ҳайдаш қолбасида қолган суюқлик эса, бошланғич эритмада азеотропга нисбатан ортикча бўлган компонент билан бойийди. Дастлабки таркибида 0 дан 63% гача CS_2 бўлган аралашмаларни фракциялаб ҳайдаганда, ҳайдалмай қолган суюқликнинг таркиби соф ацетонникига яқинлашади, бошланғич таркибида 63 дан 100% гача CS_2 тутса, ҳайдалмай қолган суюқликда CS_2 йиғила бошлайди.

Қайнаш ҳарорати — таркиб эгриларида максимум бўлган системаларда ҳайдалган суюқлик азеотропга нисбатан ортикча микдордаги компонент билан ортикча (0 дан 68% гача HNO_3 тутган эритмалар сув билан, 68 дан 100% гача HNO_3 тутган эритмалар азот кислотаси билан) бойийди. Ҳайдайдиган қолбада таркиб бўйича азеотропга яқин бўлган эритма йиғилади.

Суюқлик — буғ мувозанатига фазалар қондасини қўллаб, $p = \text{const}$ бўлганида, эркинлик даражалари сонини топамиз: $s = s = k + 1 - f = 2 + 1 - 2 = 1$, яъни суюқ фазанинг ҳар бир таркибига маълум қайнаш ҳарорати ва буғ таркиби мос келади.

Азеотроп нуктада эркинлик даражалари сони ҳисобланаётганда ўзгарувчиларнинг умумий сонидан айриладиган тенгламалар сонига яна битта тенгламани қўшиш керак: суюқлик ва буғ таркибларининг тенглиги. Бунда эркинлик даражалари сони нолга тенг бўлиб қолади, яъни берилган ташқи босимда система нонвариантлидир (қайнаш ҳарорати, суюқлик ва буғ таркиби қайд этилган).

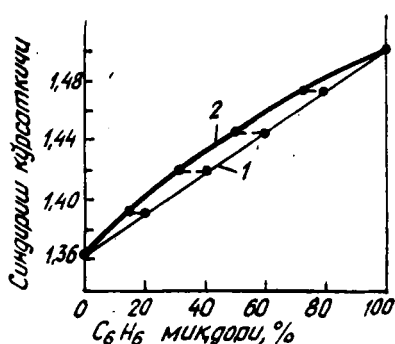
VII.4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ишдан мақсад қайнаш ҳарорати — таркиб координатларида икки компонентли системанинг суюқлик — буғ мувозанат диаграммасини тузтириш. Бунинг учун эритмалар ва соф моддаларнинг

қайнаш ҳароратларини, шунингдек, қайнаш ҳароратидаги маълум таркибли суюклик билан мувозанатда турувчи буғнинг таркибини аниқлаш керак.

Эритмаларни тайёрлаш ва уларнинг таркибини аниқлаш

Қурук, конуссимон, оғзи яхши беркитиладиган қолбаларда бир неча эритмалар (топширик бўйича) 30—40 см³ ҳажмда тайёрланади. Агар концентрацияси номаълум бўлган эритмаларни ишлатишга тўғри келса, дастлаб уларнинг таркибини аниқлаш керак. Бунинг учун турли усуллардан фойдаланиш мумкин. Масалан, агар компонентлардан бири кислота бўлса, унинг концентрацияси титрлаш билан топилади. Лекин кўпинча синдириш кўрсаткичини аниқлаш билан кифояланилади (XXVII боб). Соф суюкликларнинг ва таркиби маълум бўлган икки-уч эритманинг синдириш кўрсаткичини маълумлаб, синдириш кўрсаткичининг таркибга боғлиқлик эгриси чизилади. Кўп ҳолат-



VII. 7-расм. С₂Н₅ОН — С₆Н₆ эритмаси синдириш кўрсаткичининг ҳажм % ларида (1) ва моляр % ларида (2) ифодаланган С₆Н₆ нинг таркибига боғлиқлиги.

= M_i/ρ_i шу компонентнинг соф ҳолдаги ҳажми (M — моляр масса; ρ — зичлик, г/см³). Эритмадаги компонентнинг моляр қисмини

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

тенгламадан топилади.

Бундай ўтиш ҳисоби бир неча концентрациялар учун бажарилади [масалан, 20, 40, 60, 80 (ҳажм) % даги таркибларга], сўнгра чизмадаги тўғри чизикдан бу таркибларга мос келувчи синдириш кўрсаткичларини топиб, уларнинг қаршисига ҳисобланган ва моляр фойзаларда ифодаланган таркибларни қўйиб чиқилади ва улар эгрига бирлаштирилади.

Ҳисоблаш намунаси. Қуйида келтирилган маълумотлардан фойдаланамиз:

Модда	Синдириш кўрсаткичи, n_D	Зичлик ρ , г/см ³	Моляр ҳажм V , см ³ /моль
C ₂ H ₅ OH	1,3613	0,7895	58,33
C ₆ H ₆	1,5011	0,8790	88,80

20% (ҳажм) C₆H₆ ва 80% (ҳажм) C₂H₅OH таркибли эритма учун (VII.6) тенгламадан бензолнинг моляр қисмини топамиз:

$$x_{C_6H_6} = 0,2 \cdot 58,33 / (0,2 \cdot 58,33 + 0,8 \cdot 88,8) = 0,141$$

Бошқа таркибларнинг ҳисоби ҳам шундай бажарилади:

C ₆ H ₆ нинг ҳажми, см ³	0,2	0,4	0,6	0,8
C ₆ H ₆ нинг моляр қисми, $x_{C_6H_6}$	0,141	0,305	0,496	0,724

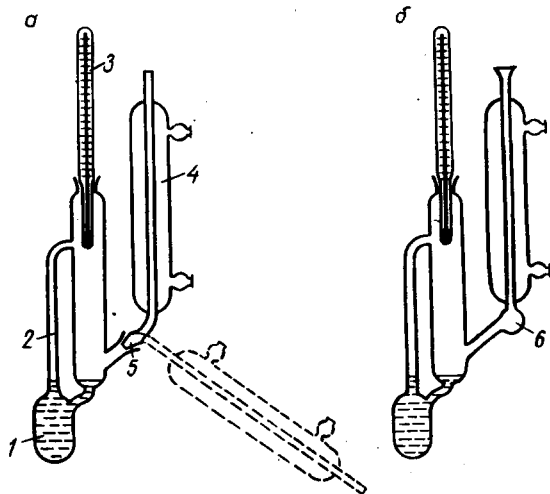
1-эгри (VII.7- расм) синдириш кўрсаткичининг (ҳажм) % ларда ифодаланган таркибга боғлиқлигини кўрсатади. Танлаб олинган маълум ҳажмий таркибли бензол тутган эритмаларда бензолнинг ҳисоблаб чиқарилган моляр фозларининг қийматларини чизмага тушириб, 2-эгри ўтказилади, ушбу эгри эса синдириш кўрсаткичининг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

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

Қайнаш ҳарорати — таркиб диаграммасини тузиш

Қайнаш ҳароратини аниқ топиш қийин, чунки суюқлик ўта қизиши, яъни унинг ҳарорати ҳақиқий қайнаш ҳароратидан юқори бўлиши, буг эса совиши мумкин (айниқса, асбобнинг юқори қисмларида). Свентославский асбобидан фойдаланганда яхши натижалар олинади (VII.8, а- расм), унда термометрнинг симобли резервуарига қайнаётган суюқлик томчилари сачраб туради, яъни буг билан ҳам, суюқлик билан ҳам термик бирликда бўлади.

Қайнатиш учун мўлжалланган идиш (1) нинг сатхи вертикал бирлаштирувчи найча (2) нинг уланган еридан тахминан 1 см юқори бўлишини таъминлаб, суюқлик билан тўлдирилади ва қолба иситгичда қиздирилади. Асбобни қаттиқ совиб кетмаслиги учун унинг атрофи асбест цилиндри билан ўралади. Жадал қайнаётганда суюқлик бирлаштирувчи найча (2) орқали кўтарилади ва термометр (3) га сочилади. Ҳарорат 0,1 градус аниқликгача ўлчанади. Совитгич (4) шиф (5) да бемалол ҳаракатланиши мумкин, у вертикал ҳолатда тесқари (қайтар) совитгич сифатида хизмат қилади, бураб пастга қаратиб жойлаштириганда эса, ундан



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

а айланувчи совуткич билан; б — конденсат йиғиладиган чўнтак билан;

1 — қайнатиш учун идиш; 2 — бирлаштирувчи най; 3 — термометр; 4 — совуткич; 5 — шлиф; 6 — конденсат йиғиладиган чўнтак.

эритма қайнаш ҳарорати ўзгармас бўлгунча қиздирилади, сўнгра совитгич буралади ва пробиркага $0,2-0,4 \text{ см}^3$ эритма ҳайдаб олинади. Пробирка тезда зич беркитувчи копкок билан беркитилади. Агар суюқликни ажратиб олиш даврида қайнаш ҳарорати ўзгарса, уни қайд этиб туриб, диаграммага ҳароратнинг ўртача қиймати қўйилиши керак.

Бир эритмадан иккинчисига ўтишда идиш ва совуткичдан илик ҳаво оқимини ўтказиш керак*.

Ҳайдалган суюқликнинг синдириш кўрсаткичини ўлчаб, унинг таркибга боғлиқлик эгрисидан фойдаланиб буғ таркиби аниқланади. Рефрактометр призмаларини ҳар ўлчашдан аввал юмшоқ латта ёки пахта билан қуриштириш лозим. Призманинг сиртига шикаст етказмалик максидида филтёр қоғоздан фойдаланишга рухсат этилмайди.

Тажриба натижалари жадвалга йиғилади.

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

ҳайдалган суюқликни йиғиб олиш учун фойдаланилади. Тескари совитгичнинг қўлланилиши ва ҳайдалган суюқликнинг оз қисмининг ажратиб олиниши суюқлик таркибининг бошланғич таркибига нисбатан сезиларли даражада ўзгаришига йўл қўймайди. Совитгич асбобнинг пастки қисмига уланади, у ерда буғ ҳали совишга улгурмаган ва шунинг учун ўзининг бошланғич таркибини ўзгартирмаган бўлади.

Совитгич вертикал ҳолда турганда

*VII.8, б-расмда кўриниши ўзгартирилган ҳайдаш асбоби тасвирланган. Конденсатланувчи суюқлик чўнтак (б)да йиғилади, ундан узун пипетка ёрдамида буғнинг таркибини аниқлаш учун суюқлик олинади.

Топширик

Қайнаш ҳарорати — таркиб координатларида ҳолат диаграммасини тузиш.

Ҳисобот намунаси

Тажриба №	Қайнаш ҳарорати			Синдириш кўрсаткичи		Таркиб	
	суюқлик ажратилмагунча	суюқлик ажратиб олингандан кейин	ўртача	суюқликнинг	ҳайдалган суяқликнинг	суюқликнинг X_B	буғнинг $У_B$

VIII боб. ЧЕКЛАНГАН МИҚДОРДА АРАЛАШУВЧИ СУЮҚЛИҚЛАР

VIII. 1. СУЮҚЛИҚЛАРНИНГ ЎЗАРО ЭРУВЧАНЛИГИ

Хамма суяқликлар у ёки бу даражада бир-бирида эрийди. Бирок бу эрувчанлик шу даражада фаркланадики, унга қараб системаларни бир нечта гуруҳга бўлиш мумкин.

I. Бир-бирида деярли эрмайдиган суяқликлар: бензол — сув, симоб — сув ва бошқалар.

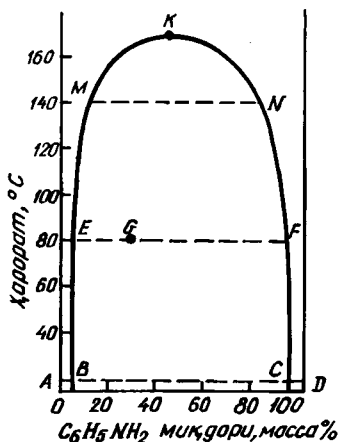
II. Ўзаро чекланган миқдорда эрувчи суяқликлар. Икки компонентли системалар: анилин — сув, метил спирти — гексан ва бошқалар. Уч компонентли системалар: сув — эфир — янтар кислота нитрили; бензол — бромформ — чумоли кислота; сув — ацетон — ксилол ва бошқалар. Уч компонентли системалар ўзаро мувозанатдаги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

III. Бир-бирида чексиз эрувчи суяқликлар. Икки компонентли системалар: метил спирти — сув; бензол — хлороформ ва бошқалар. Уч компонентли системалар: бензол — хлороформ — углерод-тўрт хлорид; 420°C дан юқори ҳароратда Bi — Cd — Zn — суяқланиши юқори бўлган компонентнинг ҳароратидан юқори ҳароратда.

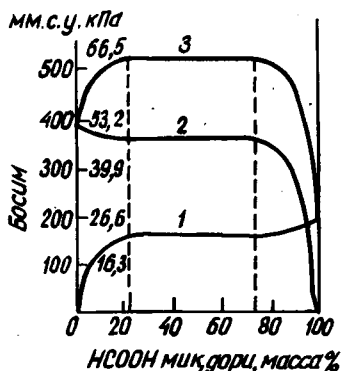
Икки компонентли системадаги чекли эришни сув — анилин мисолида кузатиш мумкин.

Агар, масалан, 20°C да олинган маълум сув миқдорига (VIII.1-расм, А нукта) уни аралаштириб турган ҳолда кичик улушларда анилин кўшиб борилса, қандайдир чегарагача анилиннинг сувдаги бир жинсли эритмаси ҳосил бўлади. Берилган ҳароратда сув анилин билан тўйинганидан (B нукта) кейин ҳам эритмага анилинни кўшиш давом эттирилса янги қават, яъни сувнинг анилиндаги тўйинган эритмаси қавати (C нукта) пайдо бўлиши мумкин.

Дастлаб бу эритманинг миқдори кам бўлади, лекин анилиннинг янги улушларини кўшиб бориш билан қаватларнинг



VIII.1-расм. Эришнинг юкори критик хароратига эга бўлган система (сув — анилин).



VIII. 2-расм. Бензол — чумоли кислота (чекли аралашувчи) суюкликларнинг 60°C даги буғ босими: 1 ва 2 — компонентларнинг парциал буғ босимлари; 3 — аралашманинг буғ босими.

таркиби ўзгармайди, балки уларнинг нисбий миқдоригина ўзгаради: анилиннинг сувдаги эритмаси миқдори камаяди, сувнинг анилиндаги эритмасининг миқдори эса кўпаяди. Охирида анилиннинг сувдаги тўйинган эритмасидан тузилган қават тўлик йўқолади. Сувнинг анилиндаги эритмаси қолади, унга анилин кўшиб бориш билан охирида соф анилинга (D нукта) яқинлашиш мумкин.

Шундай қилиб, анилин билан сувнинг, анилиннинг сувдаги ва сувнинг анилиндаги (BC нодаси) тўйинган эритмалари орасидаги концентрацияларга жавоб берувчи исталган нисбатларда аралаштирилиши, иккита ўзаро мувозанатда бўлган берилган хароратда ҳар бири маълум ва ўзгармас таркибли суюқ фазалар ҳосил бўлишига олиб келади. Бундай эритмаларни битта хароратда иккита таркибга жавоб берувчи эритмалар дейилади. Иккала суюқ қават устидаги буғсимон фаза умумийдир.

Термодинамик мувозанат, хусусан, ҳамма биргаликда мавжуд бўлган фазаларда ҳар бир компонент кимёвий потенциалларининг тенглиги билан тавсифлангани учун (Π бобга қаранг), сувнинг (анилиннинг) кимёвий потенциаллари иккала суюқ қаватларда бир хил бўлиб, суюқ фазалар билан мувозанатда бўлган буғ фазадаги шу моддаларнинг кимёвий потенциалларига тенг бўлади:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ic}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{IIc}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{б}}; \mu_{\text{ан}}^{\text{Ic}} = \mu_{\text{ан}}^{\text{IIc}} = \mu_{\text{ан}}^{\text{б}}$$

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

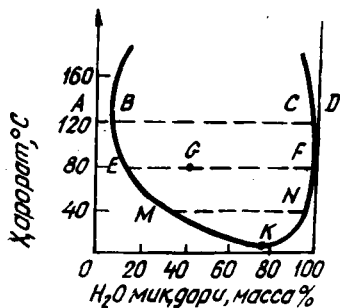
Хароратнинг ўзгариши моддаларнинг эрувчанлигини ошириши ёки камайтириши мумкин. Бу бир моль модда чексиз кўп микдордаги тўйинган эритмада эритилганида жузатиладиган иссиқлик эффектнинг, яъни охириги эриш иссиқлигининг ишорасига боғлиқ, (III бобга қаранг). Агар бундай эритишда иссиқлик ютилса, Ле-Шателье принципига биноан, системага қилинаётган ташқи таъсирни, яъни модданинг янада эришини, бўшаштиради. Акс ҳолда иссиқлик эриган модданинг қисман ажралиб чиқишига сабаб бўлади, яъни унинг эрувчанлигини камайтиради, бу ҳам харорат ўзгариши билан туркумга қилинаётган ташқи таъсирни бўшаштиради. Иссиқлик эффектнинг белгиси ҳам ўзгариши мумкин, яъни унинг экзотермикдан ноль орқали эндотермикка ўтиши ёки бунинг акси. Бунга мос равишда берилган модда эрувчанлигининг хароратга боғлиқлиги ҳам ўзгариши керак.

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

Бошқа системалар, масалан γ — коллидин — сув (VIII.3- расм), қараб чиқилган ҳолларнинг иккинчисига қарайди; бу ерда харорат 120°C дан пасайиб бориши билан эрувчанлик ортади. Битта хароратдаги иккита таркибга жавоб берувчи эритмаларнинг нуқталари (*B* ва *C*, *E* ва *F*, *M* ва *N*) харорат камайиши билан яқинлашади ва 5,7°C да **эришнинг қуйи критик харорати** деб аталувчи битта *K* нуқтада бирлашади. Харорат яна ҳам пасайтирилса, γ — коллидин ва сув ўзаро чексиз эрийдиган бўлиб қолади.

Шу системанинг ўзи мисолида харорат ортиши билан эрувчанлиги кўпайиб борувчи 120°C дан юқорида маълум шароитларда эришнинг қуйи ва юқори критик хароратларига эга бўлган системаларнинг мавжуд бўлиши мумкинлиги кўринмоқда. Бундай системалар ҳақиқатан ҳам топилди: никотин — сув, глицерин-м-толуидин ва бошқалар.

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



VIII. 3- расм. Эришнинг қуйи критик хароратига эга бўлган δ — коллидин — сув системаси.

сув тутган эритма мавжуд бўлиши мумкин. Шундай қилиб, бу ҳолда қуйи критик ҳароратга эришиш мумкин бўлмайди. Бошқа тарафдан, ~2 (масса) % сув тутган эфир фазаси 201°C да критик ҳароратга етади, ундан юқорида суюқ ҳолда факат эфирнинг сувдаги эритмаси мавжуд бўлиши мумкин. Кўрсатилган ҳароратлар оралиғида, битта ҳароратда иккита таркибга жавоб берувчи, таркиби ҳароратга боғлиқ бўлган иккита эритма мавжуд бўлиши мумкин.

Ўзаро тўйинган эритмаларнинг нисбий миқдорлари ҳамма кўриб чиқилган ҳолларда пйшанг (ричаг) коидаси бўйича аниқланиши мумкин. Масалан, агар ҳамма системанинг таркиби G нукта билан аниқланса (VIII.1 ва VIII.3- расмлар), унда:

$$\frac{E \text{ таркибли эритма массаси}}{F \text{ таркибли эритма массаси}} = \frac{GF}{GE}$$

VIII.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Иккита суюқликнинг чекли эрувчанлигини ўрганувчи энг машҳур усул Алексеев усулидир.

Ўрганилаётган аниқ таркибли иккала модда солинган қатор ампулалар тайёрланади ва уларнинг учи кавшарланади. Ампулалар суюқлик ҳаммомига жойлаштирилади, унинг ҳарорати секин-аста (0,5°/мин) оширилади ва система бир жинсли бўлиб қолган ҳарорат аниқланади. Моддаларни аралаштириш мақсадида ампулалар даврий равишда силкитиб турилади.

Иккинчи суюқ фаза (ампуладаги суюқликнинг лойқаланиши) ҳосил бўлгунча системани аста совитиш йўли билан топилган ҳарорат киймати текширилади. Термометрнинг кўрсатишлари орасидаги фарқ 1 градусдан ошмаслиги керак. Натижаларнинг ўртача киймати ўрганилаётган моддаларнинг олинган нисбатига бир-бирида эриш ҳароратини беради.

Топпирикка сув-органик модда системаларида фазалар таркибини аниқлаш қиради.

Ҳисобот намунаси

Ампула №				
Суюқлик таркиби, масса %				
Ҳарорат, °C	гомогенлаш			
	гетерогенлаш			
	ўртача			

Температура — таркиб диаграммаси тузилади.

IX. боб. ҚОТИШМАЛАР. ТЕРМИК АНАЛИЗ

Металларни, ўрганишда, галургияда фазалар коидасининг $s = k + 1 - f$ кўриниши қотишмалар ҳолатини тавсифлашда кенг қўлланилади, бунда ўзгарувчилар сони биттага камайтирилган (босим ёки ҳарорат ўзгармас).

Кристалланиш жараёнлари, одатда, ўзгармас босимда ўрганилади. Ташки босимнинг кам ўзгариши кристалланиш ҳароратига* жуда кам таъсир қилади ва, ҳаттоки, босим бир неча ўн атмосферага ўзгарган ҳолатларда ҳам атмосфера босимида олинган натижалардан фойдаланса бўлади.

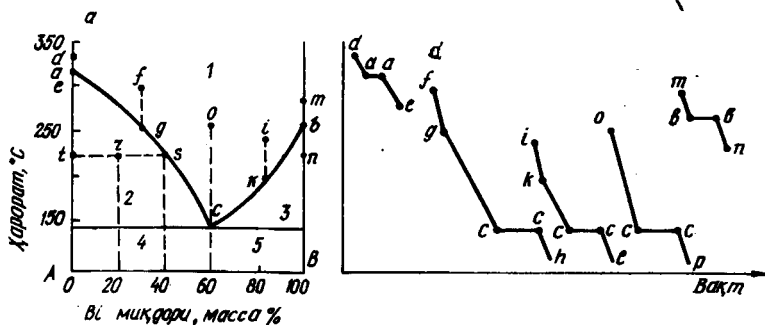
Таркиб — кристалланиш ҳарорати координаталаридаги диаграммалар мазкур моддалар жуфти учун ҳолат диаграммасининг хусусий ҳолатидир; уларни эрувчанлик диаграммалари деб ҳам аталади. Бундай диаграммалар бўйича у ёки бу фазанинг борлиги, уларнинг сони, маълум таркибли аралашманинг кристалланиш ҳарорати ва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

Турли системаларнинг ҳолат диаграммалари тажрибалар орқали олинган натижалар асосида тузилади. Суюкланиш диаграммаларини тузишнинг энг кенг тарқалган усулларидан бири термик анализ бўлиб, унинг асосида суюклантирилган соф моддалар ва турли қотишмаларнинг совиш тезлигини кузатиш ётади. Совиш эгриларидаги синишлар системадаги фазалар сонининг ўзгарганлигини билдиради.

IX.1. СУЮК ҲОЛАТДА ЧЕКСИЗ ЭРУВЧИ ВА КРИСТАЛЛ ҲОЛАТДА ЭРИМАЙДИГАН МОДДАЛАР

IX.1, *a*-расмда Cd—Bi системасининг ҳолат диаграммаси келтирилган. Абсцисса ўқларида шу моддаларнинг таркиби қайд этилган. *A* ординатаси 100 % Cd га, *B* — 100 % Bi га жавоб беради, *a* ва *b* нуқталар соф ҳолдаги кадмий ва висмутларнинг кристалланиш ҳароратларига (ёки суюкланиш) мос келади. Турли фазаларнинг ҳарорат ва таркибга боғлиқ бўлган мавжудлик соҳалари IX.1, *a*-расмда араб рақамлари билан кўрсатилган.

Агар соф ҳолдаги кадмийни суюкланиш ҳароратидан юқори



IX.1-расм. Cd — Bi системаси суюкланиш диаграммаси:

- a* — ҳолат диаграммаси; *b* — совуш эгрилари;
 1 — иккала модданинг суюқ қотишмаси; 2 — Cd кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси;
 3 — Bi кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 4 — ортиқча Cd кристаллари бўлган каттик эвтектик таркиб; 5 — ортиқча Bi кристаллари бўлган каттик эвтектик таркиб.

*Масалан, босимнинг 1 атм га ортиши музнинг эриш ҳароратини 0,0076 гра-
 дусга пасайтиради.

хароратгача қиздирилиб (d нукта), кейин совиш учун кўйилса, муҳитнинг ўзгармас ҳароратида вақт бўйича ҳароратнинг ўзгариши da ораликда чизикли бўлади (IX.1, б-расм). Ҳарорат кадмийнинг кристалланиш нуктасигача пасайганида (a нукта), иссиқлик ажралиши билан борувчи кристалланиш жараёни бошланади, у ташки муҳитга сарфланган иссиқлик ўрнини тўлдиради; натижада кристалланиш тугагунча иссиқлик ўзгармайди (aa оралик); кейин кристалл фазанинг совиши содир бўлади (ae оралик).

Кадмий совиш эгрисининг турли жойларидаги эркинлик даражалари сонини ҳисоблаймиз. Битта суюқ фазани совитишда da ораликдаги эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 1 + 1 - 1 = 1$, шунинг учун ҳарорат эркин ўзгариши мумкин. Бу ерда таркиб ўзгармайди (соф модда) ва босим доимий бўлади. a нуктада кристалланиш бошланади ва иккита фаза (суюқ ва кристалл) бўлгани учун эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 1 + 1 - 2 = 0$, яъни система нонвариант — икки фаза мавжуд экан, ҳарорат ўзгармас бўлиб туриши керак (aa оралик). Кристалланиш тугаганда, яъни суюқ фаза йўқолганда, яна битта эркинлик даражаси пайдо бўлади ($s = 1 + 1 - 1 = 1$), бунда кадмий кристалларининг совиши кузатилади (ae оралик).

Кадмийга оз микдорда висмут қўшилганда кадмийнинг қотишмадан кристалланиш ҳарорати (бу ерда кадмийни эритувчи деб ҳисобласа бўлади) соф ҳолдаги кадмийнинг кристалланиш ҳароратига нисбатан пасаяди. Бу Рауль конунининг маҳсулидир (VI бобга қаранг). Эриган модданинг кичик концентрацияларида кристалланиш ҳароратининг пасайиши қўшилган модда микдорига тўғри пропорционалдир, юқорироқ концентрацияларда чизикли боғланиш бўлмайди.

Агар кадмий ва висмут қотишмалари (масалан, 70 % Cd ва 30 % Bi) суюқланиш ҳароратидан юқорироқда қиздирилса (масалан, f нуктагача, IX.1 a -расм), кейин совитилса, fg оралик орқали икки компонентли системанинг бир фазали суюқ қотишмасининг совиши тавсифланади. Бу ораликда эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 1 = 2$, яъни битта суюқ фазани сақлаган ҳолда иккита параметрни ҳарорат ва таркибни ($p = \text{const}$) эркин ўзгартириш мумкин.

Иккита эркинлик даражасининг мавжудлиги ҳолат диаграммаси текислигида чизма ҳолида ифодаланади. Ушбу ҳолда пастдан ac ва bc эгрилар билан, чап ва ўнгдан A ва B ординаталар билан чегараланган диаграмманинг қисмидир. Агар ташқи босим суюқ қотишма устидаги мувозанат буғ босимидан катта бўлса, бу соҳада буғ бўлмайди. Буни тушуниш учун хоҳлаган ҳароратда бегона газларсиз ўзининг тўйинган буғи билан мувозанатда турган поршенли цилиндр ичидаги суюқликни кўриб чиқамиз (бундай система ортобарик деб аталади). Ташқи босим тўйинган буғ босимига тенг бўлганида поршень силжймайди. Агар ташқи босим поршень остидаги тўйинган буғ босимидан ортиб кетса, поршень

суюклик сатҳигача тушади, буғ эса конденсатланади. Бошқача айтганда, ташқи босим тўйинган буғ босимидан катта бўлганида система фақат суюкликдан иборат бўлади ва эркинлик даражалари сонини ҳисобланганда газ фазасини ҳисобга олмаслик керак. Агар ташқи босим ҳаво билан яратилаётган бўлса (атмосфера босими), унда аниқ қарашларда уч компонентли система билан ишланаяпти деб ҳисобланиши керак (учинчи компонент ҳаво). Лекин эркинлик даражалари сонини ҳисоблашда натижани ўзгартирмайди, чунки компонентлар сони ҳам, фазалар сони ҳам биттага кўпаяди (газ фазаси пайдо бўлади). Буғнинг мувозанат босими ташқи босимга етган янада юқорирок ҳароратларда буғнинг мавжудлик соҳаси пайдо бўлади (диаграммада кўрсатилмаган).

g нукта қотишманинг чегаравий совишига мос келади. Ҳароратнинг жуда кичик микдорга пасайтирилиши кадмий кристалларининг пайдо бўлишига олиб келади, бунда қотишма висмут билан бойий бошлайди. Қотишмада висмутнинг нисбий таркиби кўпайиши туфайли кадмийнинг кристалланиши фақат ҳароратни яна ҳам пасайтирганда давом этиши мумкин. Шундай қилиб, кадмийнинг қотишмадан кристалланиши жараёни соф моддадан кристалланишидан ҳароратнинг ва қотишма таркибининг узлуксиз ўзгариб бориши билан фарқ қилади (IX.1-а- расмдаги *gc* эгриси бўйича). Агар бу жараён вақт ўтиши билан кузатилса, *gc* оралик (XI.1.б- расм) *fg* ораликка нисбатан камроқ қияликка эга эканлиги кўринади, чунки кристалланиш иссиқлиги чиқиши натижасида совиш тезлиги камаяди. Бу ерда фазалар сони 2 га тенг (кадмий кристаллари ва суюқ қотишма), шунинг учун $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 2 = 1$, яъни фақат битта параметрни (ҳарорат ёки таркибни) эркин ўзгартириш мумкин. Ҳар бир қотишма концентрациясига аниқ бир кристалланишнинг бошланиш ҳарорати жавоб беради.

Битта эркинлик даражасининг борлигини чизма кўринишида диаграммадаги чизик тавсифлайди (бу ҳолда IX.1, а- расмдаги кристалланиш ҳароратининг қотишма таркибига боғлиқлигини берувчи *ac* эгриси).

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

Эвтектик (грекча «яхши қурилган») деб аталувчи кадмий ва висмутнинг кристалланиш эгрлари кесийшган нуктасида (*c* нукта) кадмий ва висмутнинг майда донадар аралашмаси кўринишида кристалланиши кузатилади, унда ҳар бир компонентнинг кристалларини ажратиш мумкин. Шундай қилиб кристалланиш вақтида *c* нуктада бир вақтнинг ўзида учта фаза мавжуд бўлади: иккита кристалл битта суюқ. Эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 3 = 0$. Учта фаза мавжуд бўлганида ҳароратни ҳам, таркибни ҳам эркин ўзгартириш мумкин эмас, яъни кристалланиш доимий ҳарорат ва таркибда бориши керак.

Ҳарорат — таркиб диаграммасида бу нукта (s нукта) билан, ҳарорат — вақт диаграммасида горизонтал чизик билан (ss чизик) ифодаланади. Кристалланиш тугагач, иккита кристалл фаза қолади ва янгитдан битта эркинлик даражаси пайдо бўлади ($s=2+1-2=1$), яъни ҳарорат ўзгариши мумкин (ch, cl ва cr ораликлар).

Келтирилган эгрилар ҳар қандай таркибли қотишмани совиtgанда, аввалига моддалардан бирининг кристалларини қотишма таркиби эвтектик таркибга етгунча ажралиб чиқишини (эвтектик таркибга нисбатан ортиқча бўлган модданинг), ундан сўнг кристалланиш қотишманинг таркиби ва ҳарорати ўзгармас бўлган ҳолда боришини кўрсатади.

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

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

Эвтектик қотишма энг паст суюкланиш ҳароратига эга (бу қотишма учун мумкин бўлган) ва майда доналиги сабабли шу системанинг бошқа таркибли қотишмаларига нисбатан ўзининг алоҳида механик хоссалари билан фаркланади. Бу системанинг ҳамма қотишмалари ҳам (соф моддалардан ташқари) эвтектик ҳароратда суюклана бошлайди, лекин суюкланиш жараёнида қотишманинг ҳарорати ва таркиби ўзгаради. Берилган таркибли қотишма суюкланишининг тамом бўлиш ҳароратини ликвидус чизиғидан топиш мумкин.

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

Маълум фазаларни тутган ҳолда мувозанат ҳолатида биргаликда мавжуд бўлган соҳаларнинг тақсимланишини IX.1. a -расмдан кўриш мумкин. Масалан, 20 % Bi ва 80 % Cd тутган қотишма 225°C да (r нукта) гетероген система бўлиб (2), кристалл ва суюк фазалардан иборат. Бу фазаларнинг таркибини аниқлаш учун, r нукта орқали у ётган соҳа чегараларигача горизонтал чизик (нода) ўтказиш керак. t нуктадан туширилган перпендикуляр кристалл фаза таркибини (ушбу ҳолда тоза кадмий кристаллари), S нуктадан абсциссалар ўқиға туширилган перпендикуляр эса, бошланғич аралашмага (40 % Bi ва 60 % Cd) нисбатан висмут билан бойиган суюлтирилган фаза (қотишма) нинг таркибини кўрсатади.

Мувозанатда турган фазаларнинг нисбий миқдорларини, худди аввалгидек (99- ва 100-бетлар), пишанг қондаси орқали топиш мумкин. Суюлтирилган g_c ва кристалл $g_{кр}$ фазалар массаларининг нисбати tr ва rs кесмалар нисбатига тенг: $g_c/g_{кр} = tr/rs$.

Кўриб чиқилган турдаги диаграммалар фақат металл қотишмаларигагина эмас, балки айрим тузларнинг (масалан, $\text{AgCl} - \text{KCl}$, $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$), органик моддаларнинг (нафталин — бензой кислотаси, нафталин — дифениламин ва бошқалар) қотишмаларига ва тузларнинг сувдаги эритмаларига ҳам тегишли. Охирги ҳолда диаграммамо шохларидан бири сувнинг кристалланиш эгрисини, иккинчиси — тузнинг кристалланиш эгрисини ифодалайди. Таркибга тегишли ўқ туз таркибини 100 % бўлгунича етмайди, чунки тузларнинг суюқланиш ҳароратлари, одатда, уларнинг сувдаги эритмаларнинг атмосфера босимида қайнаш ҳароратларидан, ҳатто уларнинг критик ҳароратларидан ҳам, анча юқори бўлади.

Лекин бундай диаграммалар моддалар эрувчанлигининг ҳароратга боғлиқлигини ҳам тавсифлайди. Бунда ликвидус чизигининг чап шохда ётувчи нукталар турли ҳароратлар учун А модданинг унинг тўйинган эритмасидаги таркибини кўрсатади, яъни унинг В моддадаги эрувчанлигини, ўнг шохда ётувчи нукталар эса В модданинг А да эрувчанлигини кўрсатади.

Қаттиқ моддаларнинг мутлақ (идеал) эрувчанлиги тушунчасидан фойдаланиб, қаттиқ моддаларнинг эрувчанлигини ҳисобловчи Шредер тенгламасини қўллаб, мутлақ системаларнинг* суюқланиш диаграммасини назарий қуриш мумкин:

$$\lg X_i = \frac{\Delta H_{c,i}}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_{0,i}} - \frac{1}{T} \right)$$

бу ерда X_i — моддани унинг тўйинган эритмасида T ҳароратдаги моляр қисми; $T_{0,i}$ ва $\Delta H_{c,i}$ тоза ҳолдаги айнан шу модданинг ҳарорати ва суюқланиш иссиқлиги.

Тоза моддаларнинг суюқланиш ҳароратларидан паст ҳароратларни бериб, уларнинг ҳар бири учун эрувчанликни (тўйинган эритмадаги моляр қисми) топамиз. Нукталарни диаграммага қўйиб, иккала шохнинг кесишган нуктасини, яъни эвтектик нуктани топамиз.

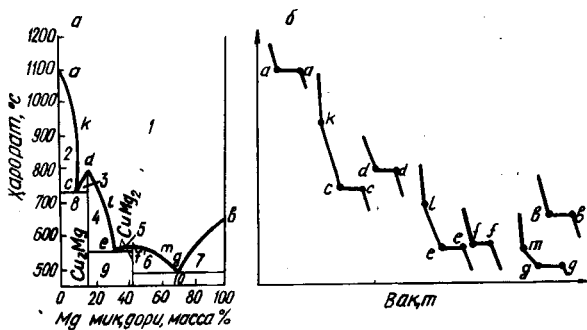
Мутлаққа яқин бўлган системалар учун олинган диаграмма тажрибада олинган диаграммадан кам фарқ қилади.

IX.2. БАРҚАРОР КИМЁВИЙ БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ МОДДАЛАР

Айрим ҳолларда А ва В моддалар маълум суюқланиш нуктасига эга бўлган бир ёки бир неча кимёвий бирикмалар ҳосил қилади. Агар кимёвий бирикма барқарор бўлса, яъни парчаланмасдан ёки қисман диссоциланиб, лекин таркиби ўзармасдан (конгруэнт равишда) суюқланса, ҳолат диаграммаси IX.2, а-расмда кўрсатилган кўринишда бўлади. $\text{Cu} - \text{Mg}$ системасида иккита кимёвий бирикма ҳосил бўлади: парчаланмасдан суюқла-

* «Идеал (мутлақ) эритма» тушунчасини 37-бетдан кўринг.

нувчи Cu_2Mg ва қисман диссоциланиб суюқланувчи CuMg_2 . Кимёвий бирикма ўз хусусияти билан тоза моддадан фарқ қилмайди ва кристалланиш жараёнида ҳароратнинг ўзгармай қолиши кузатиладиган (IX.2, б-расм, *dd* ва *ff* ораликлар) худди шундай совиш эгрисини беради.



IX.2-расм. Cu — Mg системаси суюқланиш диаграммаси:

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

1 — иккала модданинг суюқ қотишмаси; 2 — Cu кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 3, 4 — Cu_2Mg химиявий бирикманинг кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 5, 6 — Cu_2Mg химиявий бирикманинг кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 7 — Mg кристаллари + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 8 — Cu кристаллари + Cu_2Mg кристаллари; 9 — Cu_2Mg кристаллари + Cu кристаллари; 10 — CuMg_2 кристаллари + Mg кристаллари (*d* ва *f* нукталарини д и с т е к т и к нукталар дейлади).

Бутун диаграммани кимёвий бирикмалар таркибига мос келувчи ординаталар билан уч қисмга бўлиш мумкин. Бу диаграммаларнинг ҳар бири юқорида кўриб чиқилганларга ўхшаш бўлиб, ўзининг эвтектик нуктаси билан тавсифланади. Чап диаграмманинг эвтектик нуктасида (*c* нукта) Cu ва Cu_2Mg кимёвий бирикмалари кристалланади, *e* эвтектикаси Cu_2Mg ва CuMg_2 кристалларидан, *g* эвтектикаси эса, CuMg_2 ва Mg кристалларидан тузилган.

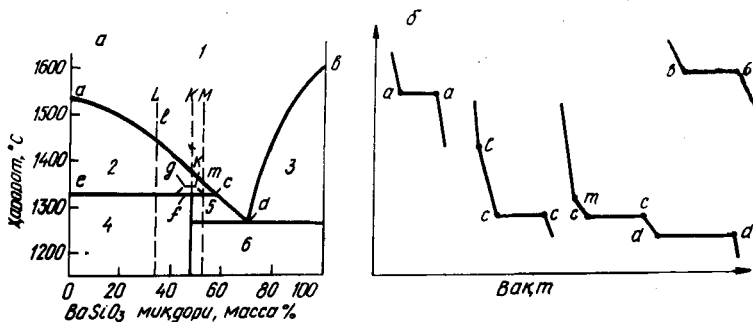
Системадаги кимёвий бирикма совиш эгрилари асосида термик анализ ёрдамида топилиши мумкин (IX.2, б-расм). Совиш эгрилари бўйича ҳарорат — таркиб диаграммалари тузилади.

IX.3. БЕКАРОР КИМЁВИЙ БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ МОДДАЛАР

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

Бунга CaSiO_3 — BaSiO_3 системаси мисол бўлади, унда $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмаси ҳосил бўлади (IX.3-расм). Ушбу бирикма тахмин қилинган суюқланиш ҳароратига эришмасидан (узлукли эгридаги *g* нукта) 1320°C (*f* нукта)да CaSiO_3 кристаллари (*e* нукта) ва суюқ қотишмага (*c* нукта) парчланади.

Суюқ қотишманинг кристалланиш жараёнини кўриб чиқамиз (IX.3-расм):



IX. 3- расм. CaSiO_3 — BaSiO_3 системасининг суюқланиш диаграммаси:

a — ҳолат диаграммаси; б — совуш эгрлари;

1 — қотишма; 2 — CaSiO_3 кристаллари қотишма; 3 — BaSiO_3 кристаллари + қотишма; 4 — CaSiO_3 кристаллари + $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кристаллари; 5 — $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кристаллари + қотишма; 6 — BaSiO_3 кристаллари + $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кристаллари.

I. Бошланғич қотишманинг таркиби $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмага мос қолади (K нукта). Система f нукта билан белгиланувчи ҳароратга эришганда ва яна ҳам совитиш давом эттирилганда CaSiO_3 кристаллари ажралиб чиқади, қотишма эса BaSiO_3 билан бойиб, кристалланиш ҳарорати пасаяди. 1320°C да $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмасининг кристалланиши бошланади ва аввалроқ ажралиб чиққан CaSiO_3 кристаллари унинг таркибига қиради. Кристалланиш давом этаётганда система 3 фазали: CaSiO_3 нинг кристаллари (e нукта), кимёвий бирикманинг кристаллари (f нукта) ва суюқ қотишма (c нукта). Бунда ҳарорат ўзгармасдир, эркинлик даражалари сони $s = k + 1 - f = 2 + 1 - 3 = 0$. Суюқ фазанинг ва аввал ажралиб чиққан CaSiO_3 кристалларининг йўқолиши билан битта кристалл фаза — $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикма қолади.

II. Кимёвий бирикмадагига нисбатан, бошланғич қотишма таркибида CaSiO_3 кўпроқ бўлади (L нукта). l нукта билан белгиланувчи ҳароратга эришилганида ва совитиш давом эттирилганида, аввало CaSiO_3 кристалланади, 1320°C да эса кимёвий бирикма кристаллана бошлайди, бунда худди I ҳолдагидек, суюқ фаза мавжуд экан, ҳарорат ўзгармайди. Кристалланиш тугагач иккита фаза қолади — $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ кимёвий бирикмаси ва ортикча миқдордаги CaSiO_3 кристаллари; совитиш давом эттирилганда уларнинг таркиби ўзгармайди.

III. Бошланғич қотишманинг таркибида CaSiO_3 миқдори кимёвий бирикмадагидан кам бўлади (M нукта). Худди I ва II ҳоллардаги каби, дастлаб CaSiO_3 кристаллари ажралиб чиқади (m нукта), 1320°C да эса кимёвий бирикма кристалланади. Аввал ажралган CaSiO_3 кристаллари кимёвий бирикманинг ҳосил бўлиши учун сарф бўлади. Кимёвий бирикма ҳосил бўлгач икки

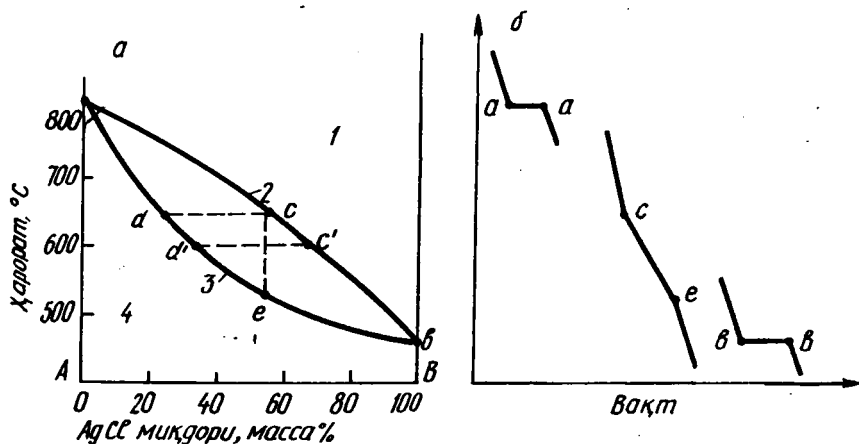
фазали система қолади: суюқ қотишма ва кимёвий бирикма кристаллари. Кимёвий бирикманинг кристалланишда давом этиши қотишма таркибининг ўзгаришига ва кристалланиш ҳароратининг пасайишига сабаб бўлади (*Cd* эгриси). *d* нуктада (эвтектик) кимёвий бирикма $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ ва BaSiO_3 ларнинг бирданига кристалланиши содир бўлади.

Суюқ қотишма ва икки кристалл фаза орасидаги мувозанатга жавоб берувчи *c* нукта *перитектик* нукта дейилади. Уни эвтектик нуктадан иккала кристалл фазаларнинг суюқликка нисбатан *бир модданинг ўзи билан* бойиганлиги фарқлайди (эвтектик нуктада ҳар бир кристалл фаза суюқ қотишмага нисбатан бир компонент ёки бошқа компонент билан бойигандир).

IX.4. СУЮҚ ВА КРИСТАЛЛ ҲОЛАТЛАРДА ЧЕКСИЗ ЭРУВЧИ МОДДАЛАР

Бу ҳолда кристалланиш жараёнида қотишмадан битта кристалл панжарага кирувчи иккала компонент ажралиб чиқади, бунда панжарадаги бир компонент бошқаси билан истаган нисбатда алмашиниб, бир фазали қаттиқ (кристалл) эритма ҳосил қилади.

Бундай турдаги системага $\text{NaCl} - \text{AgCl}$ қотишмасини мисол қилиб олиш мумкин (IX.4, а-расм).



IX. 4- расм $\text{NaCl} - \text{AgCl}$ системасининг суюқланиш диаграммаси:

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

1 — иккала модданинг суюқ қотишмаси; *2* — кристалланиш эгриси (ликвидус чизиғи); *3* — суюқланиш эгриси (солидус чизиғи); *4* — қаттиқ эритма.

acb ва *adb* эгрилари кристалланишнинг бошланғич ҳароратларини ва $\text{NaCl} - \text{AgCl}$ қотишмаларининг таркибига боғлиқ равишда суюқланишининг бошланишини кўрсатади. Бу эгрилар билан чегараланган соҳада системанинг икки фазага — суюқ ва кристалл фазаларга ажралиши кузатилади. Кристалланиш эгрисининг истаган нуктаси (масалан, *c* нукта) ушбу ҳароратда кристалл

фаза билан мувозанатда турган суюқ фазанинг таркибини кўрсатади. Бу таркибни d нуктадаги суюқланиш эгриси билан кесишгунча ўтказилган нода орқали топиш мумкин. Расмдан кўринишича, ҳар бир ҳароратдаги кристалл фазанинг таркиби қотишмага нисбатан юқори ҳароратда суюқланувчи компонент билан бойиган: d нукта c нуктага нисбатан NaCl нинг юқорирок таркибига жавоб беради. Шунинг учун кристалланиш вақтида қотишма кумуш хлорид билан бойидаи ва c нукта кристалланиш эгриси бўйича ўнгга, c' ҳолатга силжийди; бунда мос равишда d нукта ҳам ўнгга, d' ҳолатга ўтади, яъни кристалл фазанинг таркиби кристалланиш жараёнида ўзгаради. Агар совитиш етарли даражада секин олиб борилса, кристалл фаза қотишманинг янги таркиби билан мувозанатга келиши ва кристалланиш тамом бўлганда кристалл фазанинг таркиби қотишманинг бошланғич таркибига мос келиши керак (e нукта).

Тез совитилганда қаттиқ кристалл эритмада диффузия содир бўлиб улгурмайди, шунинг учун кристалланишнинг охирида ажралаётган кристаллар ҳарорат ва таркиб бўйича енгилроқ суюқланувчи тоза компонентга яқин бўлади (худди бўлиб-бўлиб кристаллагандек).

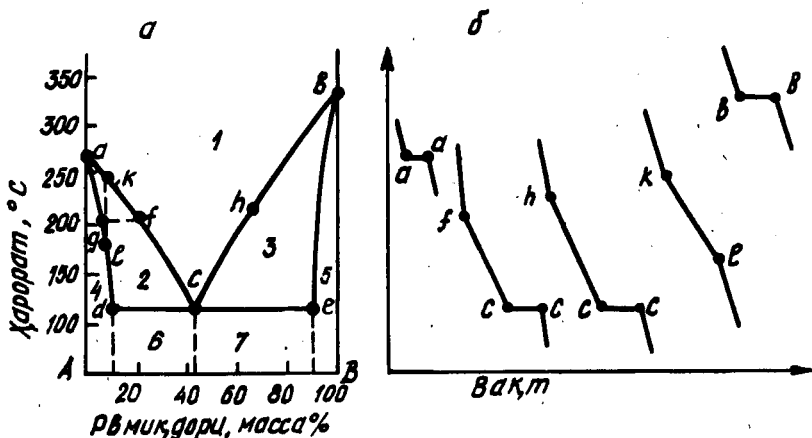
Агар бўлиб-бўлиб кристаллашни олиб борилса, яъни асосий массадан юқори ҳароратда суюқланувчи компонент билан бойиши натижасида ҳосил бўлаётган кристалларни ажратиб олиб, кейин уларни яна суюлтириб, кристаллар кўп маротаба ажратиб олинса, қотишмалардан моддаларни алоҳида ажратиб олиш мумкин. Бу жараён эритмаларни ҳайдашга ўхшаш, суюқланиш диаграммаси эса бу ҳолда қайнаш ҳарорати — таркиб координаталаридаги эритма — буғ диаграммасидан фарқ қилмайди (VII.2- расм).

Суюқ ва кристалл фазаларнинг нисбий микдори, худди аввалгидек, пишанг қондаси бўйича топилиши мумкин.

Бу турдаги қотишмаларнинг совиш эгрлари IX.4, б- расмда кўрсатилган. Кристалланиш пайтида иссиқлик ажралиб чиққанлиги сабабли (se оралик) совиш тезлиги секинлашади, лекин бу турдаги қотишмалар учун ҳароратнинг ўзгармаслиги кузатилмади, чунки кристалланиш жараёнида қотишманинг таркиби узлуксиз ўзгариб туради. Бу ерда кристалланиш вақтидаги эркинлик даражаларининг минимал сони, эвтектикага эга ва эвтектик нуктада $s=0$ бўлган қотишмалардан фарқли бўлиб, бирга тенгдир ($s=k+1-f=2+1-2=1$).

IX.5. СУЮҚ ҲОЛАТДА ЧЕКСИЗ ВА КРИСТАЛЛ ҲОЛАТДА ЧЕКЛИ ЭРИДИГАН МОДДАЛАР

IX.5, a -расмда Bi-Pb системанинг суюқланиш диаграммаси келтирилган, ушбу системага кристалл ҳолатда қисман эрувчанлик тавсифлидир: висмут Pb ни 10% гача, кўрғошин Bi ни 10% гача эритади. Шунинг учун эвтектик аралашмага нисбатан висмутнинг ортикча микдори бўлган қотишмалардан тоза висмутнинг ўзи



IX. 5- расм. Bi — Pb системасининг суюкланиш диаграммаси:

a — ҳолат диаграммаси; б — совуш эгрилари;

1 — иккала модданинг суюқ қотишмаси; 2 — Pbнинг Bi даги қаттиқ эритмаси + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 3 — Bi нинг Pb даги қаттиқ эритмаси + иккала модданинг суюқ қотишмаси; 4 — Pb нинг Bi даги қаттиқ эритмаси; 5 — Bi нинг Pb даги қаттиқ эритмаси; 6, 7 — Pb нинг Bi даги ва Bi нинг Pb даги қаттиқ эритмаларининг тегишли қаттиқ эритманинг ортқча микродори тугган эвтектикалари, асб — ликвидус чизиғи; a d c e b — солидус чизиғи.

эмас, балки висмутдаги қўрғошиннинг қаттиқ эритмаси кристалланади.

Таркибда 20 % қўрғошин бўлган қотишмага (f нукта) 4 % микдорда қўрғошин тугган кристаллар мос келади (g нукта). Худди шундай, қўрғошиннинг таркиби эвтектик нуктадан юқори бўлган қотишмалардан (c нуктадан ўнгротда) тоза қўрғошиннинг ўзи эмас, балки висмутнинг қўрғошиндаги қаттиқ эритмаси кристалланади. Суюқ фаза билан мувозанатда бўлган кристалларнинг таркиби *be* эгри билан кесишгунча горизонтал чизиқлар ўтказиб аниқланади. Кристаллар ажралиб чиқиши билан суюқ қотишма таркиб бўйича эвтектик таркибга яқинлашади ва эвтектик ҳароратга етгандан кейинги кристалланиш ўзгармас ҳарорат ва таркибда боради (c нукта). Бу ерда эвтектик аралашма тоза моддаларнинг кристалларидан тузилмаган, балки таркиби *d* ва *e* нукталар билан аниқланувчи қўрғошиннинг висмутдаги ва висмутнинг қўрғошиндаги кристалл эритмаларидан ташкил топган.

Таркиби *d* ва *e* нукталар орасида жойлашган қотишмаларнинг совуш эгрлари кўриниши ва тузилиши бўйича суюқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва кристалл ҳолатда эримайдиган бошқа моддаларнинг совуш эгрларидан фарқланмайди (масалан, IX,5, б- расмдаги *fsc* ва *hsc* эгрларини IX.1, б- расмдаги *fgcch* ва *ikkcl* эгрлари билан солиштиринг). *d* нуктадан чапроқда ва *e* нуктадан ўнгротда жойлашган қотишмаларнинг совуш эгрлари суюқ ҳолатда ҳам, кристалл ҳолатда ҳам чексиз эрувчи икки модда қотишмаларининг совуш эгрлари билан бир хилдир (масалан,

IX.5, б-расмдаги *kl* эгрисини IX.4, б-расмдаги *Se* эгриси билан солиштиринг).

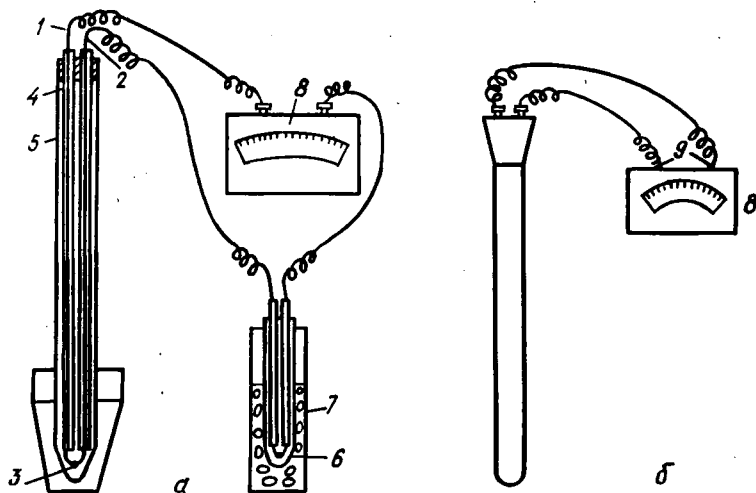
Кўриб чиқилган ҳолат диаграммалари энг содда диаграммалардир, кўп ҳолларда асосий турларни ўз ичига олган мураккаброк диаграммалар ҳосил бўлади.

IX.6. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ишнинг мақсади бинар системанинг суюқланиш диаграммасини тузишдир. Бунинг учун иккита тоза модданинг ва бир неча берилган таркибли қотишмаларининг совиш эгриларини олиш керак бўлади.

Термопара

Юқори суюқланиш ҳароратига эга бўлган металл қотишмаларни ўрганаётганда ҳароратларни ўлчаш учун юқори ҳароратли кварц термометрлар, қаршилиқ термометрлари ёки термопаралар қўлланилади.



IX. 6-расм. Совуқ пайвандли (а) ва совуқ пайвандсиз термопаралар:

1, 2 — мис ва константан симлар; 3 — иссиқ пайванд; 4 — изоляция; 5 — найсимон ташқи қават; 6 — совуқ пайванд; 7 — эриётган муз; 8 — милливольтметр; 9 — термопаранинг клеммалари.

Термопара (IX.6, а-расм) 3-нуқтада пайвандланган (иссиқ пайванд) иккита (1, 2) металл симдан (масалан, мис ва константандан)* иборат бўлади. Симларни бир-биридан фарфор ёки шиша найлар (4) ёрдамида ажратиб қўйилади ва фарфор ёки металлдан иборат найсимон ташқи қаватга (5) жойлаштирилади, бунда пайванд қилинган жой идишнинг тагига тегмаслиги керак.

* Константан — қотишма бўлиб, унинг хоссаси t га деярли боғлиқ эмас.

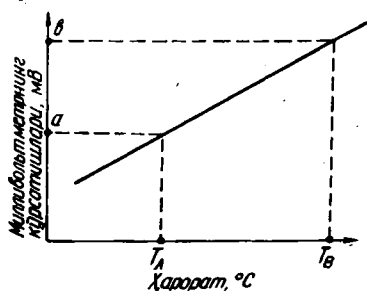
Симларнинг учлари ташқарига чиқарилади ва константан билан мисдан иборат совук пайванд (6) эриб турган музга (7) туширилади. Иссиқ ва совук пайвандлар орасидаги ҳароратлар фаркига пропорционал равишда вужудга келаётган электр юритувчи кучни милливольтметр (8) ёрдамида ўлчанади.

Катта аниқлик талаб қилинмайдиган ишларда пайвандни (2) музли идишга чиқарилмайди. Бунга юқори ҳароратлардаги ўлчашлардагина йўл қўйиш мумкин, чунки хона ҳароратининг ўзгаришлари ўлчашлар натижасига кам таъсир қилади. Унда совук пайванд бўлиб, клеммалар (9) хизмат қилади (IX.6, б-расм). Константан симни милливольтметрнинг манфий клеммасига уланади.

Қўпинча термопара ва милливольтметрларнинг шкаласида фақат милливольтларгина эмас, балки ҳароратлар ҳам белгиланган бўлади. Лекин бунда совук пайванд шкала белгиланмаётганда қандай ҳароратга эга бўлса, худди шундай ҳароратда бўлиши шарт (албатта бунда термопара асбоб шкаласида кўрсатилган материаллардан ишланган бўлиши керак).

Тасвирланган термопаранинг шкаласи тажриба шароитларига яқин бўлган шароитларда белгиланган бўлиши шарт, яъни асбобларнинг жойлашиши, тигелнинг иссиқлик изоляцияси ва бошқалар бир хил бўлиши керак. Шу нуқтаи назардан термопаранинг шкаласини тоза моддаларнинг суюқланиш (ёки қайнаш) нуқталари бўйича градуирланади. Бу ҳолда суюқланиш ҳарорати маълум бўлган тоза моддаларнинг совиш эгриларидан фойдаланиш керак.

Катта аниқлик талаб қилмайдиган ишлар учун ҳароратларнинг кичик оралиғида потенциаллар фарқи билан ҳарорат ўртасида тўғри пропорционаллик мавжуд, деб қабул қилса бўлади. Унда абсциссалар ўқи бўйича тоза моддаларнинг ҳақиқий суюқланиш ҳароратларини, ординаталар ўқи бўйича эмас, бу моддаларнинг кристалланиш пайтидаги милливольтметрнинг кўрсатишлари



IX. 7- расм. Термопарани градуирлаш чизмаси:

T_A ва T_B — A ва B моддаларнинг ҳақиқий суюқланиш ҳароратлари; a ва b — A ва B моддаларнинг кристалланишдаги милливольтметрнинг кўрсатишлари.

қўйилади. Олинган нуқталарни тўғри чизикка туташтирилса, у асбоб кўрсатишларини ҳароратнинг ҳақиқий қийматларига ўтказиш учун хизмат қилади (IX.7- расм).

Совиш эгриларини ва таркиб-хосса диаграммаларини тузиш

Тоza металл ёки ҳар қандай қотишманинг совиш эгрисини олиш учун улар оловга чидамли материалдан ясалган тигелга солинади ва унинг устидан кукунсимон кўмир сепилади (суюлтирил-

ган металл сиртининг оксидланмаслиги максасида) ва муфель печида суюлтирилади.

Суюқланган металл солинган тигелни (совиш жараёни жуда тез бормаслиги учун) термостатга жойлаштирилади (қум ҳаммоми ёки каттароқ ўлчамли тигелга) ва тигелга термопара туширилади. Термопарани жойлаштираётганда унинг ташқи кавати тигелнинг деворларига ва тагига тегмаслиги керак, лекин термопара камида 1,5—2 см гача металлнинг ичига тушиб туриши шарт. Шундан сўнг тигель асбест билан бекитилади ва ҳар 30 сек да милливольтметрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади.

Тоза моддаларнинг кристалланиши давомида ҳарорат ва милливольтметрнинг кўрсатишлари ўзгармас бўлиб қолиши керак. Кристалланиш тамом бўлганида, ҳароратни яна бир неча марта ўлчаб, термопара тигелдан чиқариб олинади, бунинг учун эса металл яна суюлтирилади.

Эвтектика ҳосил қилувчи бинар қотишмаларда авваламбор компонентлардан бири кристалланади ва назарий нуктаи назардан совиш эгрисида совиш тезлигининг камайишига мос келувчи ўта эгрилик кузатилиши керак. Лекин амалда (айрим ҳолларда) иссиқлик узатиш шароитлари туфайли ўта эгриликнинг ўрнига ҳароратнинг ўзгариб боришида кичик тўхташ ҳосил бўлади, кузатувчи уни эвтектика деб қабул қилиши мумкин. Шунинг учун бу ерда тажрибани тўхтатмасдан, қотишмаларнинг ҳамма таркиблари учун умумий бўлган ҳақиқий эвтектик ҳароратга мос келувчи ҳароратгача ўлчашларни давом эттириш лозим.

Тажриба охирида тоза моддалар ва берилган таркибли қотишмалар учун милливольт (ордината ўқи) — вақт (абсцисса ўқи) координаталарида совиш эгрлари тузилади. Бу ҳолда масштабни $1\text{ мВ} — 1\text{ см}$ ва $30\text{ с} — 1\text{ мм}$ га мос қилиб олиш қулай бўлади. Чизмага ҳамма нукталарни қўйиш керак ва уларни бирлаштирмасдан туриб, чизғич ёрдамида тавсифли нукталар (ўта эгрилик, горизонтал қисмлар) топилади. Совиш эгрларини бири бири билан кесишмайдиган қилиб жойлаштириш зарур.

Абсциссалар ўқида ҳароратларни ($1—2$ градус — 1 мм га тўғри келувчи масштабда) олиб, граудирлаш тўғри чизғини шу чизманинг ўзига чизган қулай. Граудирлаш тўғри чизғини чизиш учун тоза моддаларнинг кристалланишидаги (горизонтал қисмлар) милливольтметр кўрсатишларидан ва маълумотномадан маълум бўлган кристалланиш ҳароратларидан фойдаланилади. Олинган нукталарни тўғри чизиққа бирлаштириб, асбоб кўрсатишларидан (мВ лардаги) ҳароратнинг ҳақиқий қийматларига ўтишга хизмат қилувчи чизиқ ҳосил қилинади. Бунда факат ўта эгрилик нукталарининг ва горизонтал қисмларнинг ҳароратларини аниқлаш керак бўлади.

Граудирлаш тўғри чизғидан совиш эгрларининг тавсифли нукталарига мос келувчи ҳароратларни топиб, олинган натижаларни жадвалга туширилади.

Совиш эгрларини тузиш учун ўзи ёзувчи асбобдан фойдала-

иш кулай, масалан, термопара билан бирга берилувчи бир нуктали электрон (ўзи ёзувчи КСП-4 типдаги) потенциометрни ишлатиш мумкин. Бу ерда ҳам термопаранинг совук пайванди ермостатланмаган, чунки потенциометрнинг схемасида махсус компенсацияловчи ғалтак бўлади. Бу ташки ҳарорат ўзгаришларининг асбоб кўрсатишларига килаётган таъсирини камайтиради, паст ҳароратларни ўлчашда бунинг аҳамияти катта (масалан, органик қотишмаларни ўрганишда). Совиш эгрларида худди шундай қилиб тасвибли нукталар топилади ва сошлаш чизмаси ёки мос келувчи тўғри чизик тенгламаси ($y = a + bx$) ёрдамида ҳароратнинг ҳақиқий қийматларига ўтилади.

Осон суюқланувчи системаларни ўрганишда (масалан, органик қотишмаларни) термопара ўрнига оддий термометр ишлатса бўлади.

Тажрибада олинган натижаларга асосланиб, топилган тасвибли нукталарни эгрлар билан бирлаштириб, ҳарорат — таркиб координатларида суюқланиш диаграммаси тузилади (қотишмаларнинг таркиблари маълум).

Кристалланиш ҳарорати — таркиб координатларида ҳолат диаграммасини тузиш топшириққа киради.

Ҳисобот намунаси

1. Ўлчашлар натижаси (гальванометрнинг ёки термометрнинг кўрсатишлари — вақт):

Қотишманинг тартиби ва таркиби				
1	2	3	4	5

2. Диаграммани тузиш учун олинган натижалар:

Қотишма тартиби	Таркиб %	Кристалланишнинг бориши (тасвибли нукталар)			
		кристалланишнинг бошланиши		кристалланишнинг охири	
		асбобнинг кўрсатишлари	ҳарорат, °С	асбобнинг кўрсатишлари	ҳарорат, °С

УЧ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР

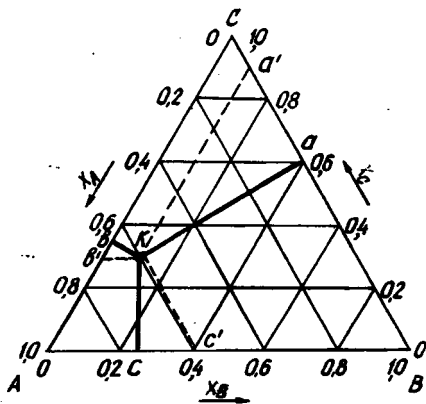
Х боб. ЧЕКЛИ АРАЛАШУВЧИ СУЮҚЛИКЛАР

Х.1. ТАРКИБЛАРНИ ИФОДАЛАШ УСУЛЛАРИ

Икки компонентли системалардан уч компонентли система-ларга ўтаётганда вужудга келган ҳолатни ифодалаш учун янги усул киритиш зарурати пайдо бўлади. Уч компонентли системанинг тўлиқ ҳолат диаграммасини тузиш учун тўртта координат ўқлари талаб қилинади [p , T , X_1 ва X_2 , чунки $X_3 = 1 - (X_1 + X_2)$]. Фақат босим ёки ҳароратнинг ўзгармаслиги билан чегараланган шароитлар уч компонентли системаларни реал уч ўчламли шакл сифатида ифодалашга имкон беради. Бундай системани текисликда ифодалаш учун босим ҳам, ҳарорат ҳам ўзгармаслиги шарт.

Система таркибини моляр қисмлардан ташқари масса ёки ҳажм қисмлар билан ифодалаш мумкин бўлган учламчи система-нинг таркибини Гиббс ёки Розе-бомларнинг учбурчак диаграм-маси билан ифодалаш қулай (Х.1-расм). Иккала ҳолда ҳам тенг тарафли учбурчакнинг учла-ри тоза A , B ва C моддаларга мос келади. Учбурчакнинг томонла-ридаги нуқталар $A-B$, $A-C$ ва $B-C$ икки компонентли система-ларнинг таркибларини ифода-лайди. Учбурчакнинг ичидаги ҳар бир нуқта учламчи система-нинг таркибини ифодайди. Ко-ордината тўри томонларга параллел равишда тенг ораликлардан ўтказилади. Масалан, K нуқта билан тавсифланувчи учламчи аралашманинг таркиби Гиббс ёки Розебом усуллари ёрдамида топилади.

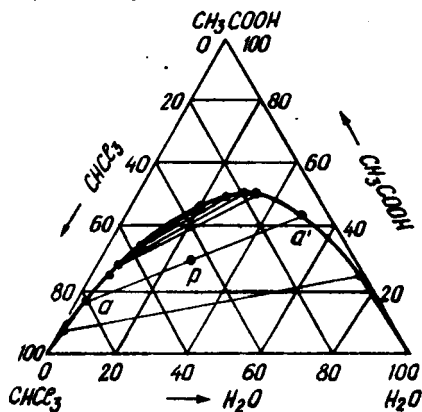
Гиббс усулида K нуқтадан учбурчакнинг ҳар қайси K_a , K_b ва K_c томонларига перпендикулярлар туширалади. Бу кесмаларнинг йиғиндиси тенг томонли учбурчакнинг баландлигига тенг. Учта компонентлардан ҳар бирининг системадаги таркибига K нуқтани учбурчакнинг тегишли чўққисига яқинлик даражаси билан белгиланади. Бу мақсадда учбурчакнинг баландлигини бирга тенг деб қабул қилинади. Бунда A компонентнинг моляр қисми K_a пер-пендикулярнинг учбурчак баландлигига нисбатига тенг бўлади.



Х.1-расм. Гиббс — Розебомнинг учбур-чакли таркиб диаграммаси.

Худди шу усул билан қолган компонентларнинг қисмлари топилади; X.1- расмда: $X_A=0,6$; $X_B=0,1$ ва $X_C=0,3$.

Система таркибини Розебом бўйича топиш учун К нуктадан учбурчак томонларига параллел чизиқлар ўтказилади: Ka' , Kb' ва Kc' . Бу кесмаларнинг йиғиндиси тенг томонли учбурчакнинг томонига тенг бўлади. Унда А компонентнинг моляр қисми Ka' кесманинг учбурчак томонига нисбати билан ифодаланади. Қолган моддаларнинг моляр қисмлари ҳам худди шундай ифодаланади: Ka' кесмасига $X_A=0,6$ мос келади; Kb' га $X_B=0,1$ ва Kc' га $X_C=0,3$ мос келади. Кўриниб турибдики, таркибларни ифодалашнинг иккала усули ҳам компонентларнинг ўзаро бир хил нисбатда бўлишларига олиб келади.



Х. 2-расм. Уч компонентли хлороформ—сув—сирка кислота система-си.

ро эрувчанликни оширади, бу эса концентрацияларнинг айрим қисмида учала компонентнинг тўла аралашига олиб келади*.

Х.2- расмда келтирилган нодалар (a — a' ва бошқа) мувозанат ҳолатидаги эритмалар таркибига жавоб берувчи нукталарни бирлаштиради. Нодалар учбурчак томонига параллел эмас, чунки ўзаро чекли аралашувчи икки компонентли системага қўшилган модда суюқ фазалар орасида турлича тақсимланади.

Ҳар бир биргаликда мавжуд бўлган фазаларнинг миқдори учбурчак диаграммаларига тўғри келувчи пишанг коидасидан топилади. Учламчи системанинг умумий таркиби P нукта билан, мувозанатдаги суюқ фазаларнинг таркиблари эса a ва a' билан берилган бўлсин.

Унда:

$$\frac{a \text{ таркибли эритманинг миқдори}}{a' \text{ таркибли эритманинг миқдори}} = \frac{Pa'}{Pa} \quad \text{бўлади.}$$

* Икки модда ўзаро эрувчанлигининг учинчи бир модда таъсирида ортиши «всаливание», камайиши эса «высаливание» деб номланган.

Х.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Уч компонентли системада ўзаро эрувчанлик диаграммасини тузиш учун берилган икки компонентли аралашмага бюреткадан учинчи компонент томчилаб (худди титрлагандек) қўйилади. Умумий ҳолда уч хил тажриба қилиниши зарур, уларда уч компонентли системани ҳосил қилувчи икки компонентли аралашмалар навбати билан бошланғич аралашма бўлиб хизмат қиладилар. Иккинчи фазанинг ҳосил бўлиши (қаватланишни) аралашманинг лойқаланиши орқали топилади. Агар қаватланиш концентрацияларнинг фақат чегараланган соҳасида мавжуд бўлса, аралашма гомоген ҳолга келгунча учинчи суюқликни томчилатишни давом эттириш лозим (лойқанинг йўқолиши). Икки компонентли аралашманинг таркибини ва қўшилган учинчи компонентнинг миқдорини бидган ҳолда, уч компонентли аралашманинг қаватланишдан олдинги таркиби ҳисобланади.

Фақат иккита моддаси бир-бирида амалда эримайдиган уч компонентли системалар ўрганилаётганда, икки қатор тажрибалар ўтказиш зарур (лекин бир қатори билан ҳам чегараланиш мумкин). Бошланғич икки компонентли аралашма сифатида хоҳлаган чексиз аралашувчи суюқликлар жуфтдан фойдаланилади. Бошланғич эритмалар шундай тайёрланадики, бунда учинчи компонент билан аралашмайдиган моддадан чексиз эрийдиган моддага ўтишда уларнинг концентрациялари аста-секин бир-бирига яқинлашиб борсин. Масалан, $\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ системани ўрганаётганда бошланғич аралашма сифатида $\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{COOH}$ ёки $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ системаларини олиш мумкин. Биринчи ҳолда аралашмага H_2O қўшилади, иккинчисида эса — CHCl_3 . Қаватланиш соҳасини чегаралайдиган эгрининг кўринишини аниқ билиш учун қуйидаги таркибдаги бинар аралашмаларни тайёрлаш мақсадга мувофиқ, % (моль)ларда:

CH_3COOH	20	40	50	60	70	75	80	85	90
H_2O	80	60	50	40	30	25	20	15	10
CH_3COOH	20	40	60	70	75	80	85	90	95
CHCl_3	80	60	40	30	25	20	15	10	5

Агар CH_3COOH нинг 70—90 % оралигидаги бошланғич аралашмалари сони камроқ олинса, тоза модда томон тик кўтарилаётган ажратувчи чизик шохи етарли даражада ишонарли тасвирланмайди.

Ўзаро бир-бирида эрийдиган органик моддалардан 10 см³ ҳажмли бинар эритмалар (қопқоғи яхши беркиладиган қолбаларда) тайёрланади. Бу эритмаларнинг сони ва концентрациялари юқорида кўрсатилган шартларга жавоб бериши керак. Эритмалар лойқа ҳосил бўлгунча сув билан титрланади. Айрим ҳолларда бунинг учун бир-икки томчи сув кифоя қилади. Системанинг қаватланишнинг бошланишига мос келувчи таркибини ҳисоблаб,

уни учбурчакли диаграммага қўйилади. Нукталарни бирлаштириб, бир тарафида гетероген ва иккинчи тарафида гомоген соҳа жойлашган эгри чизик олинади.

Ўзаро чекли эрувчан уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаларини тузиш топшириққа киритилади.

Ҳисобот намунаси

1. Ҳарорат, ... °C

2. Текширилаётган моддаларнинг хоссалари.

Модда	Моляр масса, M	Зичлик ρ , $г/см^3$	Моляр ҳажм, $V=M/\rho$, $см^3/моль$
А			
В			
С			

3. Тажриба натижалари:

Тартиб №	Компонент миқдори						Моляр йиғиндиси	Моляр қисмлар			
	А		В		С			А	В	С	
	$см^3$	моль	$см^3$	моль	$см^3$	моль					

XI боб. ТАҚСИМЛАНИШ ҚОНУНИ

XI.1. ТАҚСИМЛАНИШ ҚОЭФФИЦИЕНТИ

$CHCl_3 - H_2O - CH_3COOH$ системасидаги ўзаро эримайдиган $CHCl_3$ ва H_2O аралашмасига кислотанинг қўшилиши уларнинг гомоген системага қадар ўзаро эрувчанлигининг ошишига олиб келади (X.2- расм). Қўшилган CH_3COOH иккита суюқ фаза орасида тенг тақсимланмайди (мувозанатдаги эритмаларни боғлаб турувчи нодалар учбурчакнинг томонига параллел эмас).

Келтирилган мисол тақсимланиш қонуни деб аталган умумий қонуниятнинг хусусий ҳолидир. Бу қонуннинг маъноси шундаки, иккита ўзаро эримайдиган ёки ўзаро чекли эрувчи суюқликлардан иборат системага қўшилган модда, иккита фаза ўртасида айни ҳароратда аниқ бир ўзгармас нисбатда тақсимланади. Системанинг мувозанат ҳолатини тавсифловчи ушбу қонун қуйидагича келтириб чиқарилиши мумкин.

Маълумки (II боб) иккита мувозанат ҳолатидаги фазаларда жойлашган бир хил моддаларнинг кимёвий потенциаллари ҳам бир хил бўлиши керак. Демак, [(II.26) — тенгламага қаранг], агар I фазада ўрганилаётган модданинг кимёвий потенциали

$\mu_i^I = \mu_i^{0I} + RT \ln a_i^I$, II фазада эса $\mu_i^{II} = \mu_i^{0II} + RT \ln a_i^{II}$ бўлса, унда

$$\mu_i^{0I} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{0II} + RT \ln a_i^{II}$$

ва

$$\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I} = RT \ln (a_i^I / a_i^{II})$$

$$\ln \frac{a_i^I}{a_i^{II}} = (\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I}) / RT.$$

Берилган ҳароратда модданинг стандарт кимёвий потенциали

$\mu_i^0 = \text{const}$ ва $\mu_i^{0I} \neq \mu_i^{0II}$ бўлгани учун

$$\ln (a_i^I / a_i^{II}) = \Delta \mu_i^0 / RT = \text{const}$$

ва

$$a_i^I / a_i^{II} = \exp(\mu_i^0 / RT) = k \quad (\text{XI.1})$$

бу ерда k — тақсимланиш коэффициентини.

Суюлтирилган эритмалардаги тақсимланиш коэффициентини ҳисоблашда активликларнинг нисбати ўрнига эриган модданинг иккала фазадаги моляр қисмларининг нисбати ($X_i^I / X_i^{II} = k$) ёки концентрацияларнинг нисбатидан фойдаланиш мумкин:

$$c_i^I / c_i^{II} = k. \quad (\text{XI.2})$$

Кам эрувчан модданинг тўйинган эритмаси суюлтирилган бўлади ва тахминан мутлақ (идеал) эритмалар қонунларига бўйсунади. Бу ҳолларда тақсимланиш коэффициенти эрувчанликлар орқали, яъни ушбу ҳароратдаги тўйинган эритмаларнинг концентрациялари орқали ифодаланиши мумкин:

$$s_i^I / s_i^{II} = k$$

Кўрсатилган оддий муносабатлар фақатгина эритилаётган модда ҳар бир мувозанатдаги фазаларда бир хил молекуляр ҳолатда бўлгандагина тўғридир.

Эритилган молекулалар ҳолатининг ўзгариши системанинг бирор бир фазасида қузатилган тақдирда ҳам тақсимланиш қонуни бажарилмайди. Эритмадаги молекулаларнинг бундай ўзгаришларига мисол қилиб эриган модданинг диссоциланиши ёки ассоциланишини кўрсатиш мумкин. Бунда мураккаб мувозанат ўрнатилади: бир тарафдан ҳар бир фаза чегарасида оддий ва ассоциланган молекулалар ёки ионлар ўртасида, бошқа тарафдан системанинг ҳамма фазалари орасида қандайдир нисбатларда тақсимланган бир хил заррачалар ўртасидаги мувозанатлар. Тақсимланиш коэффициентини текширилаётган модда концентрацияси билан боғловчи тенгламаларни оддий фикрлашлар ёрдамида келтириб чиқарилади.

XI.2. ТЕКШИРИЛАЁТГАН МОДДАНИНГ ФАЗАЛАРДАГИ ХОЛАТИ ВА ТАКСИМЛАНИШ ҚОНУНИ

Текширилаётган модда (НА кучсиз кислота) қуйидаги тенгламалар бўйича I фазада (сув) диссоциланади ва II фазада (бензол) ассоциланади:



Белгилашлар киритамиз: диссоциланиш ва ассоциланиш даражалари α ва β , концентрация константалари $K_{\text{дис}}$ ва $K_{\text{ас}}$. I ва II фазалар учун концентрация константаларини

$$K_{\text{дис}} = (\alpha c^I)^2 / (1 - \alpha) c^I \quad (\text{XI.3})$$

$$K_{\text{ас}} = \beta c^{II} / n [c^{II} (1 - \beta)]^n \quad (\text{XI.4})$$

кўринишида ёзамиз.

Бу ерда

$$c^I (1 - \alpha) = (\alpha c^I)^2 / K_{\text{дис}} \quad \text{ва} \quad c^{II} (1 - \beta) = (\beta c^{II} / n K_{\text{ас}})^{1/n}$$

диссоциланмаган ва ассоциланмаган кислоталарнинг концентрациялари.

Бир хил молекуляр ҳолатда бўлган туташ фазалардаги заррачалар мувозанатли тақсимланган шароитда бўлади, унинг k константаси

$$k = \frac{c^I (1 - \alpha)}{c^{II} (1 - \beta)} = \frac{(\alpha c^I)^2 (n K_{\text{ас}})^{1/n}}{K_{\text{дис}} (\beta c^{II})^{1/n}} \quad (\text{XI.5})$$

Бу тенгламада $\alpha \neq 1 - \beta$, чунки α ва β лар турли фазаларга тегишли.

(XI.5) тенгламани амалда қўллаб бўлмайди, чунки у жуда кўп номаълум ўзгарувчи катталикларни ўз ичига олади. Номаълум ўзгарувчиларнинг сонини баъзи тахминларни киритиш орқали камайтириш мумкин.

I. II фазада ассоциланишнинг йўқлиги:

$$k = c^I (1 - \alpha) / c^{II} \quad (\text{XI.6})$$

Бундан диссоциланмаган НА молекулаларнинг сув фазасидаги концентрацияси

$$c^I (1 - \alpha) = k c^{II} \quad (\text{XI.7})$$

ва

$$\alpha = 1 - k c^{II} / c^I \quad (\text{XI.8})$$

Бошқа тарафдан [(XI.3) ва (XI.7) тенгламаларга қаранг]:

$$K_{\text{дис}} = (\alpha c^I)^2 / c^I (1 - \alpha) = (\alpha c^I)^2 / k c^{II}$$

ва

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}} k c^{\text{II}}}{(c^{\text{I}})^2}} = \frac{\sqrt{c^{\text{II}}}}{c^{\text{I}}} \sqrt{K_{\text{дис}} k}. \quad (\text{XI.9})$$

(XI.8) ва (XI.9) тенгламаларнинг ўнг тарафларини тенглаштириб

$$\frac{\sqrt{c^{\text{II}}}}{c^{\text{I}}} = \frac{1}{\sqrt{K_{\text{дис}} k}} \left(1 - k \frac{c^{\text{II}}}{c^{\text{I}}}\right) \quad (\text{XI.10})$$

ни оламир, бундан $\sqrt{c^{\text{II}}}/c^{\text{I}}$ ва $c^{\text{II}}/c^{\text{I}}$ лар орасида чизикли боғланиш келиб чиқади. Ордината ўқида кесилган кесма $(K_{\text{дис}} k)^{-1/2}$ га, қиялик бурчагининг тангенсини эса $(k/K_{\text{дис}})^{1/2}$ га тенг.

II. II фазада ассоциланишнинг кузатилмаслиги ва сув эритмасида амалда тўлиқ диссоциланишнинг (кучли электролит, $\alpha \rightarrow 1$) мавжудлиги. Таксимланиш конунини келтириб чиқараётганда эритилган бинар электролитнинг сув фазасидаги кимёвий потенциаллари ушбу ҳолда қуйидаги кўринишда берилиши керак:

$$\mu_i^{\text{I}} = \mu_{\pm}^{\text{OI}} + RT \ln a_{\pm}^{\text{I}} + \mu_{\pm}^{\text{OII}} + RT \ln a_{\pm}^{\text{II}} = \sum \mu_i^{\text{OI}} + RT \ln (a_{\pm}^{\text{I}})^2.$$

Бунда i — компонентнинг I ва II фазалардаги кимёвий потенциалларининг тенглигидан

$$\frac{(a_{\pm}^{\text{I}})^2}{a^{\text{II}}} = \frac{(c_{\pm}^{\text{I}} y_{\pm}^{\text{I}})^2}{c^{\text{II}} y^{\text{II}}} = \exp(\Delta \mu^{\text{O}}/RT) = k'$$

эканлиги келиб чиқади.

Органик эритувчида диссоциланмаган молекулаларнинг активлик коэффициентини $y^{\text{II}}=1$, шунингдек, бинар электролит учун $c_{\pm}=c$ деб ҳисоблаб,

$$(c^{\text{I}})^2/c^{\text{II}} = k'/(y_{\pm}^{\text{I}})^2 \quad (\text{XI.11})$$

ни келтириб чиқарамиз.

Жуда суюлтирилган соҳада $y_{\pm}^{\text{I}} \sim 1$ бўлиб, таксимланиш конунини

$$(c^{\text{I}})^2/c^{\text{II}} = k' \quad (\text{XI.12})$$

кўринишга келади.

y_{\pm}^{I} ни тажриба орқали аниқлашда (XI.11) тенгламадан фойдаланиш мумкин. Шу мақсадда ушбу тенгламани

$$\sqrt{c^{\text{II}}}/c^{\text{I}} = (k')^{-1/2} y_{\pm}^{\text{I}} \quad (\text{XI.13})$$

кўринишида ёзиш мақсадга мувофиқдир.

$\sqrt{c^{\text{II}}}/c^{\text{I}}$ ни $c^{\text{I}}=0$ га экстраполяция қилиб, $(k')^{-1/2}$ константа-

сини аниқлаш мумкин, бу ерда $y_{\pm}^1 = 1$. $(k')^{-1/2}$ ва $\sqrt{c^{II}/c^I}$ ларни билган ҳолда, ҳар қандай c^I концентрация учун y_{\pm}^1 ни ҳисоблайдилар.

III. Сув қаватида диссоциланишнинг кузатилмаслиги ва органик фазада молекулаларнинг ассоциланиши — димерланиши ($n=2$ бўлганда):

$$k = c^I/c^{II}(1-\beta). \quad (XI.14)$$

Ассоциаланмаган молекулаларнинг концентрацияси

$$c_{HA}^{II} = c^{II}(1-\beta) = c'/k. \quad (XI.15)$$

га тенг.

(XI.4) тенгламадан $\beta c^{II}/2 = c_{(HA)_2}^{II} = K_{ac}(c_{HA}^{II})^2$ эканлиги келиб чиқади.

Тажрибада аниқланувчи органик фазадаги модданинг умумий концентрацияси ассоциланмаган ва димерланган молекулалар концентрацияларининг йиғиндисига тенгдир:

$$c^{II} = c_{HA}^I + 2c_{(HA)_2}^{II} = c_{HA}^{II} + 2K_{ac}(c_{HA}^{II})^2.$$

Агар энди аналитик равишда аниқланувчи c^{II} ва c^I концентрацияларнинг нисбатини олсак ва (XI.15) тенгламадан фойдалансак, c^{II}/c^I нисбатнинг c^I га чизикли боғлиқлигини оламиз:

$$\frac{c^{II}}{c^I} = \frac{1}{k} + \frac{2K_{ac}}{k^2} c^I. \quad (XI.16)$$

Ордината ўқида кесиладиган кесма тақсимланиш коэффициентига тесқари катталиқ: тўғри чизикнинг қиялиги ассоциланиш константасини топишга имкон беради.

IV. Бир вақтнинг ўзида молекулаларнинг органик қаватда димерланиши ва сув қаватида қисман диссоциланиши. Бу ҳолда (XI.16) тенгламага қуйидаги:

$$\frac{c^{II}}{c^I(1-\alpha)} = \frac{1}{k} + \frac{2K_{ac}}{k^2} c^I(1-\alpha) \quad (XI.17)$$

кўринишида ёзилади.

Эриган модданинг диссоциланиш даражаси $K_{дис}$ дан ҳисоблаб топилиши ёки алоҳида тажрибада аниқланиши керак.

V. Сув фазасида диссоциланишнинг кузатилмаслиги ва органик фазада тўла димерланиш ($\beta \rightarrow 1$); унда

$$k = \frac{c^I}{c^{II}(1-\beta)} = \frac{c^I(2K_{ac})^{1/2}}{(\beta c^{II})^{1/2}} \approx \frac{c^I(2K_{ac})^{1/2}}{\sqrt{c^{II}}}$$

ва

$$\frac{c^I}{\sqrt{c^{II}}} = k(2K_{ac})^{-1/2} = K \quad (XI.18)$$

XI.3. ЭКСТРАКЦИЯЛАШ

Таксимланиш конунини экстракциялашда, яъни эриган моддани шу модда эритилган эритувчи билан аралашмайдиган ва шу билан бирга ажратиб олиниши керак бўлган моддани шу эритувчига нисбатан кўпроқ миқдорда эритадиган эритувчи ёрдамида эритмадан ажратиб олишда кенг қўлланилади. Кўпгина органик моддалар учун бундай эритувчи сифатида диэтил эфир, анорганик моддалар учун эса сув ишлатилади. Ажратиб олиш даражасини ошириш учун экстракцияланувчи моддани иккала фазада мавжуд бўлган молекуляр ҳолатга ўтказиш мақсадга мувофиқ. Масалан, кучсиз органик кислотани ажратиб олиш учун минерал кислота қўшиш йўли билан унинг диссоциланиш даражасини камайтириш фойдали, бунда органик кислотанинг диссоциланмаган молекулалари тўларок ажратилади. Органик моддаларнинг сувдаги эрувчанлиги тузлар иштирокида сезиларли пасаяди (высаливание), бундан тўларок ажратиш мақсадида ҳам кенг фойдаланилади.

Экстракцияловчи модданинг бир неча улушида кетма-кет ажратиб олинишини таъминлашнинг фойдали эканлигини осон кўрсатиш мумкин. Ҳақиқатдан, агар V дм^3 эритмада (I фаза) v дм^3 дан экстрагентнинг (ажратиш учун ишлатилувчи эритувчи) n улуши орқали ажратилиши керак бўлган (II фаза) g_0 г модда бўлса ва таксимланиш коэффициенти k га тенг бўлса, унда биринчи марта экстракциялагандан сўнг эритмада g_1 г ажратилмаган модда қолади, экстракт (ажратилган модда) га эса ($g_0 - g_1$) г модда ўтади, яъни

$$k = \frac{c^I}{c^{II}} = \frac{g_1/M_1V}{(g_0 - g_1)/M_1v}$$

ва

$$g_1 = g_0 \frac{kV}{v + kV}$$

Иккинчи марта экстракциялагандан кейин эритмада g_2 г ажратилмаган модда қолади, экстрактга эса ($g_1 - g_2$) г модда ўтади, яъни

$$k = \frac{g_2/V}{(g_1 - g_2)v} = \frac{g_2v}{V(g_1 - g_2)}; \quad g_2 = g_1 \frac{kV}{v + kV} = g_0 \left(\frac{kV}{v + kV} \right)^2$$

n марта экстракциялагандан сўнг эритмада ажратилмаган моддадан

$$g_n = g_0 \left(\frac{kV}{v + kV} \right)^n \quad (\text{XI.19})$$

(2) қолади ва хаммаси бўлиб $g = g_0 - g_n$ г ажратилган бўлади:

$$g = g_0 \left[1 - \left(\frac{kV}{v + kV} \right)^n \right] \quad (\text{XI.20})$$

Худди шу ҳажмдаги (nv) эритувчи билан бир марта экстракциялагандан кейин ажратилмай қолган қисм (z):

$$g_{nv} = g_0 kV / (nv + kV). \quad (\text{XI.21})$$

(XI.19) ва (XI.21) ларнинг анализидан $g_{nv} > g_n$ эканлиги келиб чиқади (XI.5 бўлимдаги 4-топширикка қаранг).

XI.4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Таксимланиш коэффициентини аниқлаш

Таксимланиш коэффициентини тажрибада қуйидагича аниқлаш мумкин. Ўлчов қолбасида ўрганилаётган кислотанинг тегишли эритувчидаги эритмаси тайёрланади. Сирка ва хлорид кислоталари билан ишлаганда сув эритувчи бўлиб хизмат қилади; бензой, салицил ва шунга ўхшаш кислоталар билан ишлаганда эса, органик эритувчилар ишлатилади. Олинган эритмани кетма-кет суюлтириб, яна бир неча (2—3) ишчи эритмалар тайёрланади ва улар қопқоқли қолбага қуйиб қўйилади. Ҳар бир тайёрланган эритмаларга бир хил микдордаги иккинчи эритувчидан солинади, қолбанинг оғзини ёпиб, 40—45 мин давомида чайқатилади, шундан сўнг суюқликлар тўла қаватлангунига қадар тинч ҳолатда қолдирилади (тахминан 1 соат). Чайқатилган вақтда қолбанинг қопқоғини ушлаб туриш лозим ва вақти-вақти билан эҳтиётлик билан бир оз очиб турилади.

Қаватларга бўлув воронкалари ёрдамида ажратилади (ҳамма ишни қолбаларда эмас, балки қопқоқли бўлув воронкаларида олиб борса ҳам бўлади). Ҳар бир қаватдан бир нечтадан намуна олинади. Титрлаш учун намуналарни олишда бўлиш воронкалари ўрнига пипеткалардан фойдаланиш мумкин. 5 см³ ҳажмли пипетка ёрдамида, СН₃СООН ва НСl лар билан ишлаганда эса, 2 см³ ли пипетка билан, органик қаватдаги суюқликни тортиб олмаслик мақсадида, эҳтиётлик билан сув қаватидан намуна олинади. Агар сув қавати пастда бўлса, юқоридаги қаватдан пипеткага эритма ўтиб кетмаслиги учун пипетканинг юқоридаги тешигини бармоқ билан беркитилади ва иккинчи қўл билан пипетканинг зўлдири иситилади ва эритмага пипетка қолбанинг тагига етгунча туширилади. Бу ҳолда пипетканинг ичидаги ҳаво қизиб кенгайди ва унинг ичига юқоридаги суюқликнинг ўтишига қаршилик қилади.

Ажратиб олинган намуна титрлаш учун қолбага қуйилади, унга 2—3 томчи индикатор ва ~20 см³ дистилланган сув қўшилади ва NaOH эритмаси билан титрланади. Худди шундай йўл билан органик қаватдан ҳам 5 см³ дан намуналар олинади ва қопқоқли қолбаларга солинади, уларга индикатор ва ~20 см³ дистилланган сув қўшилади, чайқатилади, кейин сув қаватидаги ушбу индикаторга хос ранг пайдо бўлгунча ва у чайқатилганда йўқолмайдиган ҳолатга келгунча секин-аста титрланади. Титрлаш бир хил натижалар олингунича икки-уч марта такрорланади.

Суюлтирилган эритмалар билан ишлаганда титрлаш учун олинаётган намуналарнинг ҳажмини 2—3 марта ошириш фойдали.

Ҳар бир қаватдаги текшириляётган модданинг концентрацияси куйидаги

$$c_i = \frac{v_2 - v_1}{v} c \quad (\text{XI.22})$$

тенглама билан аниқланади, бу ерда v_1 ва v_2 титрлашдан олдинги ва кейинги бюреткада олинган ўлчов (ҳажм)лар, см³; v титрлаш учун олинган эритманинг ҳажми, см³; c — ишқорнинг концентрацияси, M .

Органик эритувчиларни тутган ҳамма эритмалар алоҳида қолбага қуйилади. Иш тугагандан сўнг органик эритувчи сув қаватидан ажратилади, 2—3 марта сув билан ювилади ва қолдиқлар сақланувчи қолбага солинади.

Таксимланиш коэффицентини юқоридаги тенгламалар [(XI.2), (XI.12) ёки (XI.18)] нинг бири ёрдамида ҳисобланади, турли концентрациялар учун k нинг ўзгармас қийматини аниқловчи тенглама танлаб олинади.

Органик эритувчидаги кислотанинг ассоциланиш константасини аниқлаш

Ўрганиляётган кислотанинг сувдаги бир неча (4—5 та) эритмаси (худди аввалгидек) тайёрланади, улар органик эритувчилар билан қўшилади ва яхшилаб аралаштириб, тинч ҳолатда қолдирилади, сўнгра анализ қилинади. Таҷриба натижалари жадвалга ёзилади. K_{ac} ни аниқлаш учун (XI.16) ёки (XI.17) тенгламалардан фойдаланилади.

Кучли электролитнинг сув фазасидаги активлик коэффицентини аниқлаш

Сув ва органик қаватларни одатдагича таҳлил (анализ) қилиб, натижаларни жадвалга йиққандан сўнг, улар (XI.11) — (XI.13) тенгламаларга асосан ишланади ва экстраполяцияланади.

Экстракциялаш жараёнини текшириш

Моддани экстракциялаш танланган эритувчининг бир неча улушлари билан олиб борилади. Охирги марта экстракциялагандан сўнг, эритмада қолган модданинг миқдори титрлаш орқали аниқланади ва (XI.20) тенглама ёрдамида таксимланиш коэффицентини ёки эриган модданинг бошланғич миқдори ҳисобланади.

Ўлчашларнинг хатоликларини баҳолаш

Таксимланиш коэффицентини аниқлашдаги хатоликни (XI.2) тенгламага асосан

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta c^I}{c^I} + \frac{\Delta c^{II}}{c^{II}}$$

формуладан ҳисобланади.

Таксимланган модданинг концентрацияси (XI.22) тенглама оркали аниқлангани учун аниқлашдаги хатолик. концентрация учун

$$\frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{2\Delta v}{v_2 - v_1} + \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta c}{c}$$

таксимланиш коэффициентлари учун

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{2\Delta v^I}{v_2^I - v_1^I} + \frac{\Delta v^I}{v^I} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{2\Delta v^{II}}{v_2^{II} - v_1^{II}} + \frac{\Delta v^{II}}{v^{II}} + \frac{\Delta c}{c}$$

Кўрсатилган усул билан иш бажарилганда титрлаш учун олинган эритманинг ҳажми $v = 5 \text{ см}^3$. Титрлаш учун сарф бўлган ишкор эритмасининг ҳажми 100 дан 1 см^3 гача (бошланғич эритманинг концентрациясига боғлиқ равишда) ўзгаради. Титрлаш учун одатда $5-10 \text{ см}^3$ ишкор сарфланади. Бунда:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k}{k} &= \frac{2 \cdot 0,1}{10} + \frac{0,1}{5} + \frac{-0,0001}{0,1} + \frac{2 \cdot 0,1}{5} + \\ &+ \frac{0,1}{5} + \frac{0,0001}{0,1} \approx 0,10 \text{ яъни } 10\% \end{aligned}$$

Айрим ҳолларда хатолик 25 % гача етади. Нисбий хатоларни камайтириш учун титрлаш учун эритмадан кўпроқ миқдорда олиш, тавсия қилинади, чунки бу ҳолда титрлашга сарфланадиган ишкорнинг ҳажми ҳам унчалик кам бўлмайди.

Топшириқлар

1. Модданинг аралашмайдиган суюқликлар орасидаги таксимланиш коэффициентини фазаларнинг таркиби бўйича аниқланг.
2. Таксимланиш коэффициентини экстракцияланаётган фазадаги қолдиқ бўйича аниқланг.
3. Экстракцияланувчи модданинг эритмадаги бошланғич миқдорини аниқланг.
4. Қислотанинг органик эритувчидаги ассоциланиш константасини аниқланг.
5. Сув фазасидаги кучли электролитнинг активлик коэффициентини аниқланг.

Ҳисобот намунаси

1. Ҳарорат ... °C
2. Эритмаларнинг таркиби ...
3. Эритмаларнинг анализи, ишкор (NaOH) концентрацияси моль/л.

Сув (органик) қавати

Титрлаш учун олинган эритма ҳажми, см ³	1- эритма	2- эритма	3- эритма	4- эритма
Титрлашга сарф бўлган ишқор ҳажми, см ³	1	1	1	1
	2	2	2	2
	3	3	3	3
	ўртача	ўртача	ўртача	ўртача
Кислота концентрацияси, моль/л				

Х1.5. МАШҚЛАР

1. 25°C. да сув ва бензол орасида тақсимланган фенолнинг мувозанат концентрациялари куйида келтирилган:

Сувда c ^I , моль/л	0,1013	0,3660	0,5299
Бензолда c ^{II} , моль/л	0,279	2,978	6,487

Фенол сувда мономер кўринишида бўлади. Унинг бензолдаги димер кўринишини кўрсатинг.

2. Сув ва изоамил спирти орасида (25°C да) тақсимланган LiCl нинг мувозанат концентрациялари: c^I=2,420 ва c^{II}=0,0271 моль/л ларга тенг. LiCl нинг сувдаги ва изоамил спиртидаги ўртача ион активлик коэффициентлари: $y_{\pm}^I = 1,110$ ва $y_{\pm}^{II} = 0,392$ ларга тенг.

Ж а в о б: $k = 253$.

3. Сирка кислотанинг сув ва хлороформ орасидаги тақсимланиш коэффициентини ҳисобланг. CH₃COOH нинг H₂O (c^I) ва CHCl₃ (c^{II}) лардаги мувозанат концентрациялари ва CH₃COOH нинг сувдаги активлик коэффициентлари y куйида келтирилган.

c ^I , моль/л	0,405	1,118	2,056
c ^{II} , моль/л	0,0231	0,1351	0,3493
$y_{CH_3COOH}(H_2O)$ да	0,962	0,885	0,805

Ж а в о б: $k_{sp} = 2,8$; CHCl₃ да — димерлар.

4. Бромнинг сув ва CS₂ лар орасидаги (20°C даги) тақсимланиш коэффициенти 0,0125 га тенг ($k = c_{Br_2}^{H_2O} / c_{Br_2}^{CS_2}$). Куйидаги ҳолатларда ажратиб олиш учун CS₂ нинг қандай ҳажми талаб қилинади: 5.10³ см³ концентрацияли сув эритмасидаги бромнинг ҳаммасидан бир марта экстракциялаб

а) 90,0 %; б) 99,0 %; в) 99,9 % бром ажратиш учун? г) CS₂ нинг 100 см³ улушлари билан бромни экстракциялаганда, худди в) ҳолдаги натижага эришиш учун қанча CS₂ талаб қилинади?

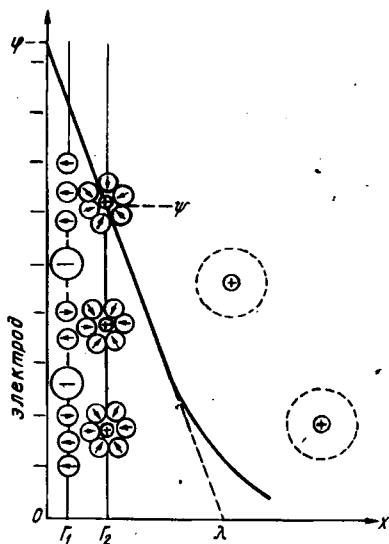
Ж а в о б: а) 562 см³; б) 6190 см³; в) 62400 см³; г) $vn \approx 700$ см³.

ЗАРЯДЛАНГАН ЗАРРАЧАЛАР ТУТГАН СИСТЕМАЛАРДАГИ МУВОЗАНАТ

XII боб. ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ КУЧЛАР

XII.1. ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛИНИНГ ПАЙДО БЎЛИШИ

Зарядланган заррачалар тутган эритмага туширилган металл электрод деб атаймиз. Бундай системада металлдан эритмага катионлар ўтиши мумкин. Олиб ўтидаётган заррачаларнинг сольватланиши (гидратланиши) ионларнинг ўтишига кўмаклашди. Катионларнинг эритмага ўтиши натижасида металл манфий зарядланади, лекин электрод — эритма системаси электронейтрал бўлиб қолади. Электрод сирти атрофида металл сиртидан $10^{-5} - 10^{-7}$ м гача чўзилган *иккиламчи электр қават* ҳосил бўлади (XII.1- расм). (Худди шундай қилиб эритмадаги катионлар ҳам металлга ўтиши мумкин, унда металл мусбат зарядланади, анионлар эса иккиламчи қават ҳосил қилади).



XII. 1- расм. Қўш электр қаватининг тузилиши.

Манфий белгили айланалар билан специфик адсорбиланган анионлар кўрсатилган; мусбат белги билан — гидратланган катионлар; штрихланган айланалар билан — диффузион қаватдан ташқарида жойлашган гидрат қават; ўқли айланалар билан — сувнинг диполлари; ψ ва ϕ лар билан эса ички ва ташқи потенциаллар кўрсатилган.

Металлнинг сиртки зарядига мос равишда ориентациялашган сув молекулалари бевосита металл сиртига тегиб туради (ушбу ҳолатда металл сирти манфий зарядланган). Металл сиртининг бир қисмини адсорбиланган ва кам ёки бутунлай гидратланмаган анионлар эгаллайди. Уларнинг адсорбиланиши махсус (*специфик*)

деб аталади, чунки у сиртнинг зарядига эмас, балки ковалент боғларнинг ҳосил бўлишига боғлиқ бўлади; *контакт* адсорбция деб ҳам аталади, чунки дегидратланган анионлар металл сиртига зич тегиб туради. 298 К ҳароратда симоб сиртида Cl^- , Br^- , I^- ва Cs^+ ионларининг адсорбиланиши, K^+ , Na^+ ва F^- ионларининг адсорбиланмаслиги аниқланган.

Махсус адсорбциянинг пайдо бўлиши ионнинг гидратланиш даражасига ва катталигига боғлиқ. Масалан, фтор иони водород боғлари билан боғланади ва бу ҳол фтор ионининг эритма ҳажмидан электроднинг сиртига чиқишига ҳалакит беради.

Адсорбиланган ионларнинг марказларидан Γ_1 масофада ўтказилган текислик Гельмгольцнинг ички текислиги деб аталади. Бу текисликдан кейин гидратланган катионларнинг марказларидан Γ_2 масофада ўтказилган Гельмгольцнинг ташқи текислиги келади. Гидратланган ионларнинг радиусига яқин ораликдаги $O - \Gamma_2$ Гельмгольц қавати зич қават дейилади. Зич қаватда ионлар билан ва ўзаро кучсиз боғланган сув молекулалари ҳам бўлади [XII.1-расмда айланага олинган ўқлар (стрелкалар) билан кўрсатилган]. Бу сувнинг тузилиши индивидуал сувниқидан фарк қилади, шунинг учун ҳам зич қаватдаги сувни қайта тикланган дейилади. Эритманинг зич қаватдаги диэлектрик сингдирувчанлиги ϵ индивидуал сувниқидан кичик бўлади.

Зич қаватдан ташқарида, яъни *диффузион қаватда*, заррачаларнинг иссиқлик энергияси уларни электрод майдони билан тартиблаштириш энергиясига солиштирадиган ҳолатга келади. Бунинг натижасида заррачалар тартибсиз тақсимланади, уларнинг концентрацияси эса эритма ҳажмидаги концентрацияга яқинлашади. Шунга мос равишда ϵ ҳам ϵ_{H_2O} га яқинлашади.

Диффузион қават эритманинг ичига томон анча чўзилган, лекин унинг λ масофадаги Γ_2 текислигидан самарали қисмини ажратиш мумкин. λ нинг узунлиги кучли электролит эритмасидаги ион атмосфераси радиусининг аналогидир (198-бетга қаранг). Худди шу радиус каби λ ҳам концентрация бўйича олинган квадрат илдизга тесқари пропорционалдир. Агар самарали диффузион қаватдаги ҳамма зарядлар λ масофадаги юпқа қаватга йиғилса, унда улар электрод сиртидаги зарядларни нейтраллайди.

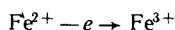
Махсус адсорбция мавжуд бўлмаганда иккиламчи қаватни юпқа конденсаторга ўхшатиш мумкин. Бунда M металлнинг зарядланган сирти конденсаторнинг битта қавати бўлиб хизмат қилса, λ масофадаги самарали чегара сирт иккинчи қават бўлади. Металл билан эритма орасида потенциаллар сакраши пайдо бўлади. Ҳар қандай потенциаллар сакраши ўрнатилган тақдирда ҳам электрод ва эритма орасида катионлар алмашилиши кузатилади. Металлдан эритмага қараб ионларнинг окими уларнинг эритмадан металлга қараб окимига тенг ва электронларнинг эритмадан металлга ва металлдан эритмага бўлган окимларига тенг кучлидир. Электроднинг бир бирлик сирти учун олинган бу окимнинг кучини *алмашилиш токи* дейилади. Эритманинг ўртача ион активлиги бирга тенг бўлгандаги (40-бет) алмашилиш токи стандарт j_0 ҳисобланади. Турли системаларда $j_0 = 10^3 - 10^{-9}$ А/м² га тенг.

Электрод потенциални ҳосил бўлишининг келтирилган механизми умумий эмас. Айрим металллар (олтин, платина) шунчалик маҳкам кристалл панжарага эгаки, улардан катионлар ажралиб чиқа олмайди. Бу металлларда потенциаллар фарқи пайдо бўлмайди. Аммо бундай металлларнинг сиртига оксидланиш ёки қайтарилиш қобилятига эга бўлган кўпчилик моддалар адсор-

биланиши мумкин. Шунинг учун бу металллар ёрдамида ҳам эритмалар билан мувозанатда бўлган системаларни ҳосил қилиш мумкин.

Бу ҳолда электродлар инерт дейилади, потенциал эса инерт электродда адсорбиланади ва эриган модда орасидаги мувозанат билан белгиланади. Бундай электродга мисол қилиб эритмадаги водород ионлари билан мувозанатда бўлган ва водород адсорбиланган платиналанган платинани олиш мумкин. Бунда модданинг оксидланган шакли эритмада, қайтарилгани эса электродда бўлади.

Модданинг иккала шакли ҳам эритмада бўлиши мумкин, унда алмашилиш инерт электрод ва ионлар орасида содир бўлади. Масалан, Fe^{3+} катиони платинадан битта электрон тортиб олиши ва Fe^{2+} гача қайтарилиши мумкин. Бунда платина мусбат зарядланади, эритмада эса ортикча анион ҳисобига манфий заряд пайдо бўлади (масалан, $FeCl_3$ дан Cl), шунингдек кейинги электронларни тортиб олиши борган сари қийнлашиб боради ва ниҳоят мусбат зарядланган электрод ва анионлар қавати орасида мувозанат ўрнатилади. Шундай қилиб, $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ кимёвий реакцияси боради. Шунингдек, унга қарама-қарши реакция ҳам бориши мумкин:



Элементни улаганда реакциянинг у ёки бу йўналиши битта электроднинг табиатига эмас, балки гальваник элементнинг иккала электродига боғлиқ. Электродни эритмадан чиқариб олиш эритмани бошланғич ҳолатга қайтаради. Иккиламчи қаватдаги ионларни кўпинча потенциал ҳосил қилувчи ионлар дейилади.

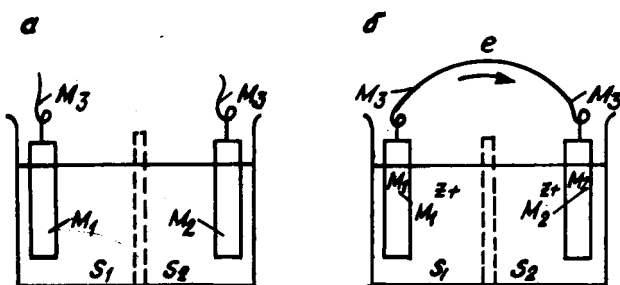
ХИ.2. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

ΔH ва ΔG катталиклари гальваник элементнинг электр иши билан боғлиқлиги

Кимёвий реакция энергиясини электр энергиясига айлантириб берувчи асбоб *гальваник элемент* дейилади. Бу асбоб электролит эритмаларига туширилган икки электроддан иборат бўлади. Бу эритмалар ғовак тўсик (мембрана) ёрдамида ёки электролитик кўприк ёрдамида уланади. Электролитик кўприк сифатида KCl ва NH_4NO_3 ларнинг тўйинган эритмалари ишлатилади. Мембрана ёки электролитик кўприк эритмалар орасида электр ўтказувчанликни таъминлайди, лекин уларнинг ўзаро диффузиясига тўсқинлик қилмайди.

Ажратилган гальваник элементда мувозанат ҳолати бўлмайди, лекин шундай ҳолат узоқ муддатгача сақланиб туриши мумкин. Электродлар металл ўтказгичлар ёрдамида улангани заҳоти бундай тормозланган ҳолат йўқолади. Ташқи занжирда (яъни металл ўтказгичда) электронларнинг ҳаракати ва ички занжирда (электролит эритмасида) ионларнинг ҳаракати кузатилади ва

бундай ҳаракатлар билан бир вақтнинг ўзида электродларнинг бирида оксидланиш, иккинчисида қайтарилиш реакциялари боради. Бу реакциялар термодинамик нуқтаи назардан қайтмас бўлади ва мувозанат ҳолат вужудга келиши билан тўхтайди (XII.2- расм).



XII. 2- расм. Ажратилган (а) ва уланган (б) гальваник элементлар:

M_1 в M_2 — металл электродлар; S_1 ва S_2 — M_1^{z+} ва M_2^{z+} ионлар бўлган эритмалар. Электродларга уланган ташки металл ўтказгичлар бир хил металлдан қилинган бўлса, гальваник элемент тўғри ажратилган (а) дейилади. Ташки металл ўтказгичлар ҳар хил металлдан иборат бўлса, гальваник элемент нотўғри ажратилган дейилади. Чап тарафдаги электрода оксидланиш реакцияси $M_1 \rightarrow M_1^{z+}$ ва ўнг тарафдаги электрода қайтарилиш $M_2^{z+} \rightarrow M_2$ реакцияси боради. Ташки занжирда электронлар ва ички занжирда катионлар M_1 дан M_2 га қараб ҳаракат қилади. Пунктир вертикал чизиқлар билан мембрана ёки электролитик кўприк кўрсатилган.

Электродни улаб турган ўтказгичнинг қаршилиги қанчалик катта бўлса, реакция шунча секинлик билан боради, яъни реакция қайтар бўлади. Шунинг учун электродларни чексиз қаршиликка эга бўлган ўтказгич билан уладик деб фараз қилсак, реакция чексиз секин боради ва ҳар бир дақиқада электродлар билан эритмалар ўртасида мувозанат бор десак бўлади. Бундай реакциялар квазикайтар (қайтарга ўхшаш, яқин) реакциялардир (II боб).

Термодинамик жиҳатдан қайтар бўлган жараёнларда максимал электр иши бажарилади. Бундай шароитларда ўлчанган икки электрод орасидаги потенциаллар фарқи гальваник элементнинг *электр юритувчи кучи* (ЭЮК) дейилади.

Гальваник элементнинг бажарган электр иши ЭЮК (E) ни ташиб ўтилган заряд миқдорига кўпайтмасига тенг. Агар реакция вақтида z моль бир зарядли ионларнинг қайтарилиши ва оксидланиши содир бўлса, унда Фарадей қонуни бўйича zF Кулон заряд (F — 96493 Кл Фарадей сони бўлиб, 1 г-экв миқдордаги моддани электрода ажратиб чиқариш учун талаб қилинган электр зарядини билдиради) ташиб ўтилади.

Изобарик-изотермик қайтар жараёнда электр иши Гиббс энергиясининг камайиши ҳисобига бажарилади (II боб); шунинг учун

$$\Delta G = -zFE.$$

$$(XII.1)$$

Гиббс — Гельмгольц тенгламасидаги (II боб) ΔG ўрнига унинг (XII.1) тенгламадаги кийматини ва $-\Delta S = d\Delta G/dT$ ёки

$$\Delta S = zF(dE/dT) \quad (\text{XII.2})$$

эканлигини ҳисобга олиб,

$$-zFE = \Delta H - TzE(dE/dT)$$

ни ҳосил қиламиз. Бундан

$$\Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \quad (\text{XII.3})$$

келиб чиқади.

dE/dT ҳосилани ЭЮК нинг ҳарорат коэффициенти дейлади. Гальваник элементнинг табиатига қараб dE/dT мусбат ёки манфий кийматлар қабул қилиши мумкин.

(XII.3) тенглама гальваник элементда бораётган реакциянинг иссиқлик эффектини ЭЮК ва унинг ҳарорат коэффициентини ўлчаш орқали ҳисоблаш имкониятини беради.

Гальваник элементда электрод ва термодинамик мувозанатлар

Электрод мувозанат эритмадаги ионларнинг ҳар қандай концентрациясида (активлигида) вужудга келиши мумкин ва ҳар гал бу мувозанатлар ўзининг потенциалига эга бўлади.

Шунга эътибор бериш керакки, иккита ўз-ўзича мувозанат ҳолатидаги электродлар гальваник элементни ҳосил қилади, яъни мувозанатда бўлмаган система вужудга келади. Бунинг сабаби металллардаги электронлар зичлигининг турлича бўлишидир, шунинг учун электронлар ташқи занжир орқали бир металлдан иккинчисига ўтишга интилади. Агар бу ўтиш содир бўлса, бир вақтнинг ўзида ички занжирда ионларнинг ташилиши кузатилади (XII.2- расмга қараи), бу ташиш айна ҳароратда мембрана билан ажратилган иккала эритмадаги электролит концентрацияларининг (активликларининг) бирдан-бир муносабати ўрнатилмагунча давом этади. Бу мувозанат бутун системанинг термодинамик мувозанатини кўрсатади.

Гальваник элементдаги термодинамик мувозанат константасини $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$ тенгламадан ва (XII.1) тенгламанинг $\Delta G^0 = -zFE^0$ кўринишидан фойдаланиб топилади. Охириги тенгламадаги E^0 — стандарт (гальваник элементдаги ҳамма ионларнинг ўртача активликлари бирга тенг). ЭЮК. Келтирилган тенгламалардан

$$\ln K_a = zFE^0/RT \text{ ёки } \lg K_a = zFE^0/2,3RT \quad (\text{XII.4})$$

келиб чиқади.

Мисол тарикасида Якоби — Даниэль элементини кўриб чиқамиз. Бу элемент уланганда қайтмас реакциялар кетади: $Zn -$

$-2e \rightarrow Zn^{2+}$ (оксидланиш) ва $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ (қайтарилиш) ва куйидаги мувозанат ўрнатилади:



Бу элементнинг ЭЮК 1,1 В га тенг. (XII.4) тенгламага биноан ҳисобланган $K_a = 2 \cdot 10^{37}$ га тенг. Мувозанат константасининг бундай катта қиймати қабул қилиши жараённинг кимёвий қайтмас эканлигини кўрсатади: жараён мис тўлиқ қайтарилгунча давом этади. Бу яна шуни билдирадики, мис тузи эритмасига етарли даражада рух металлини туширсак, эритмадаги барча мис ионлари ўз-ўзидан металл ҳолида ажралиб чиқади.

XII.3. ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ КУЧЛАРНИ ЎЛЧАШ АСОСЛАРИ ИЧКИ, ТАШҚИ ВА СИРТҚИ ПОТЕНЦИАЛЛАР

Бирламчи зарядни чексизликдан берилган l нуктага ташиб ўтиш учун зарур бўлган ишга потенциал дейилади. Бу ҳолда Гиббс энергиясининг ўзгариши $\Delta G = -q_1 q_2 / l$ га тенг. Бирламчи заряд $q_2 = -1$ деб фаразлаб, берилган нуктада q_1 / l га тенг потенциални оламиз.

Зарядни ташиб ўтиш фазанинг ичида содир бўлиши ёки бир фазадан иккинчисига ўтиши мумкин. Заряд вакуумдан металл ёки суяқ фазага ўтади деб фараз қилайлик. Фаза сиртидан $10^{-7} - 10^{-5}$ масофада потенциал факат унинг зарядига боғлиқ бўлган қийматни қабул қилади. Бу чегара ёнидаги потенциални *ташқи* ёки пси (ψ) — потенциал дейилади.

Қаттиқ ёки суяқ сиртнинг бевосита яқинида модданинг табиатига боғлиқ *сиртқи* ёки хи (χ) — потенциал мавжуд бўлади. Зарядни фазанинг ичига ташиб ўтиш потенциални *ички* ёки фи (ϕ) — потенциал дейилади. Бу охириги катталик ташқи ва сиртқи потенциалларнинг ййғиндисидан иборат:

$$\phi = \psi + \chi. \quad (XII.5)$$

Ташқи потенциаллар фарқини ўлчаш мумкин, сиртқи потенциални эса ўлчаб бўлмайди, чунки ўлчов асбоби ўзининг хусусий сиртқи потенциалига эга. Турли фазаларни туташтиригандаги иккита сиртқи потенциалларнинг фарқи контакт (туташтириш) потенциалли дейилади. Бу потенциални ҳам алоҳида сиртқи потенциал каби ўлчаб бўлмайди. Шунинг учун ички потенциалнинг мутлақ қийматини аниқлаш мумкин эмас. Худди шундай металл билан шу металл туширилган эритма орасидаги ички потенциалнинг сакрашини, яъни электроднинг мутлақ потенциаллини аниқлаб бўлмайди.

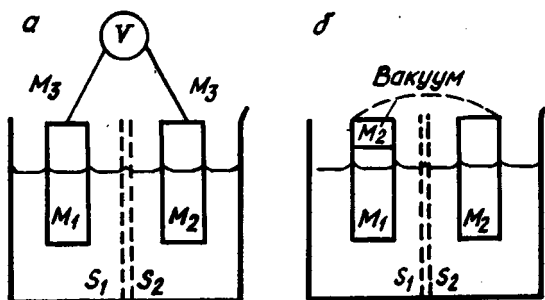
(XII.5) тенглама бир хил фазалар туташтирилганда $\phi_2 - \phi_1 = \psi_2 - \psi_1$ эканлигини кўрсатади, чунки туташтириш (контакт) потенциалли нолга тенгдир. Ички ва ташқи потенциалларнинг фарқлари (сакрашлари) мос равишда Гальвани- ва Вольта-потенциаллар номини олган.

Демак, бир фазанинг икки нуктасида ўлчанган ташки потенциалларнинг фарқи ички потенциалларнинг фарқига тенг. Бу, масалан, ток ўтаётган металл сим соҳасида потенциалнинг пасайишига тегишлидир. Ажратилган элементнинг потенциаллар фарқини ўлчаш мумкин, чунки вольтметрнинг чиқишлари бир жинсли ўтказгичнинг икки нуктасига уланади.

Гальвани-потенциалларни φ^i кўринишида ёзамиз (пастки индекс сакрашнинг фазадан ташқарига йўналганлигини, юқоридаги индекс эса сакрашнинг фаза томон йўналишини кўрсатади). Демак, M_{φ^i} металл ва эритма (электрод потенциали) орасидаги потенциалнинг сакрашидир; S_{φ^i} — эритувчилар бир хил бўлганда *диффузион потенциал* ёки эритувчилар ўзаро чекли эриганда *суюқлик потенциали* дейилади.

Электр занжири

ХII.3- расмда тасвирланган занжирларни кўриб чиқамиз. Жуда ҳам кичик ток ўтаётган юқори омлик вольтметр ёрдамида металл электродлар орасидаги потенциаллар фарқи ўлчанади деб ўйлайлик. Бу шарт қўйилганда системани квазистационар, термодинамик қайтар, деб ҳисоблаш мумкин. Агар вольтметрнинг иккала чиқиши бир хил металлдан қилинган бўлса; занжир тўғри ажратилган дейилади.



ХII. 3- расм. Гальваник занжирдаги потенциаллар фарқи:

a — юқори омлик вольтметрада ўлчаш; *б* — бир фазадаги потенциаллар фарқи ўлчаниши керак бўлган M_1 ва M_2 нукталар (Гальвани — ва Вольта — потенциаллар ўзаро тенг).

Кирхгоф қонунига биноан берк занжирда потенциалнинг ҳамма сакрашларининг йиғиндиси нолга тенг. Занжирни соат миллари йўналишига тесқари йўналишда айланади деб, шу йиғиндини ёзамиз (ХII.3, *a*- расм).

$$V_{(1)}\varphi^{M_3} + M_{3(2)}\varphi^{M_1} + M_{1(3)}\varphi^{S_1} + S_{1(4)}\varphi^{S_2} + S_{2(5)}\varphi^{M_2} + M_{2(6)}\varphi^{M_3} + M_{3(7)}\varphi^V + E = 0. \quad (XII.6)$$

Бу ерда E — вольтметрда ўлчанган потенциаллар фарки. Вольтметрнинг чегаравий қаршилигини чексиз катта деб ҳисоблаганимиз учун, унинг клеммалари орасида бўшлиқ бўлади, деб қабул қилиш мумкин.

Потенциалларнинг (1) ва (7) сакрашлари M_3 металл ва вакуум орасидаги ўзаро компенсацияланувчи сакрашлардир. Унда кейинги (6) + (2) = $m_2\varphi^{M_1}$ — контакт потенциали; (3) ва (5) электрод потенциаллар ва (4) — диффузион (суюклик) потенциал. (1) ва (7) потенциалларнинг бир хилда сакрашларининг қарама-қарши йўналиши ва, шунингдек, (3) ва (5) бир хил бўлмаган қарама-қарши сакрашларни ҳисобга олиб, ва XII.3-б-расмдан ва сакрашларга берган таърифлардан фойдаланиб (XII.6) тенгламани

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{конт}} + \varphi_{\text{дифф}} \quad (\text{XII.7})$$

кўринишида ёзамиз, бу ерда $\varphi_2 = m_2\varphi^{S_2}$; $\varphi_1 = m_1\varphi^{S_1}$.

Диффузион потенциал

Бу потенциал ионларнинг турли ҳаракатчанлиги туфайли келиб чиққан (195 ва ундан кейинги бетлар). Мувозанат ҳолатда мембрананинг томонлари қарама-қарши ишораларни қабул қилади, бунинг оқибатида потенциалнинг сакраши $s_1\varphi^{S_2}$ пайдо бўлади, унинг қиймати S_1 ва S_2 эритмаларнинг концентрациялари ва ион таркибига боғлиқ бўлади ва одатда бир неча ўнг мВ лардан ортмайди.

Алоҳида электродларнинг потенциалларини топиш учун (давomini қаранг) диффузион потенциални камайтиришга ҳаракат қилинади. Бунинг учун электролитик кўприкни ҳаракатчанлиги яқин бўлган ионлардан (KCl , NH_4NO_3) иборат электролитнинг тўйинган эритмаси билан тўлдирилади. Гальваник элементдаги эритмалар қийин эрувчан хлоридлар ҳосил қилувчи ионларни тутган тақдирда аммоний нитрат қўлланилади (Ag^+ , Pb^{2+}). Айрим гальваник элементларда диффузион потенциал умуман бўлмайди. Бундай элементлар ташиш содир бўлмайдиган занжирлар дейилади. Агар диффузион потенциал ҳисобга олмайдиган даражада кам бўлса, (XII.7) тенгламани

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{конт}} \quad (\text{XII.8})$$

кўринишида ёзиш мумкин.

(XII.8) тенгламадан кўринишича, элементнинг ўлчанган ЭЮК ўчта ўлчаб бўлмайдиган Гальвани-потенциаллардан ташкил топган экан. Бу тенглама алоҳида электродлар потенциалларининг термодинамик ифодаси билан қандай боғланганлигини кейинроқ кўрсатамиз.

XII.4. ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВА АЛОХИДА ЭЛЕКТРОДНИНГ ПОТЕНЦИАЛИ

Заряд фазадан фазага заррача орқали (ион билан) ташиб ўтилади. Модда ва заряднинг бир пайтда ташиб ўтилишини ҳисобга олиш мақсадида электрокимёвий потенциал киритилган.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\varphi_i \quad (\text{XII.9})$$

бу ерда φ_i — зарядланган заррача бўлган фазанинг ички потенциали; зарядсиз заррача $\mu_i = \bar{\mu}_i$ эканлигини таъкидлаш лозим. $M^{z+} + ze \rightleftharpoons M$ мувозанатни кўриб чиқамиз. Кимёвий ва электрокимёвий Гиббс энергиясининг M^{z+} ни қайтариш реакциясидаги ўзгаришлари

$$\Delta G = \mu_M - \mu_{M^{z+}} - z\mu_e \quad (\text{XII.10})$$

$$\Delta \bar{G} = \mu_M - \bar{\mu}_{M^{z+}} - z\bar{\mu}_e$$

га тенг ($\bar{\mu}_e$ — электроннинг электрокимёвий потенциали).

Мувозанат ҳолатида $\Delta \bar{G} = 0$, шунинг учун:

$$\mu_M = \bar{\mu}_{M^{z+}} + z\bar{\mu}_e \quad (\text{XII.11})$$

(XII.9) тенгламага биноан $z\bar{\mu}_e = z\mu_e - zF\varphi_M$, чунки $z_e = -1$ ва $\mu_{M^{z+}} = \bar{\mu}_{M^{z+}} + zF\varphi_s$. (XII.11) тенгламага $z\bar{\mu}_e$ ва $\mu_{M^{z+}}$ ифодаларни қўйгандан сўнг $\mu_M = z\mu_e - zF\varphi_M + \mu_{M^{z+}} + zF\varphi_s = z\mu_e + \mu_{M^{z+}} + zF(\varphi_s - \varphi_M)$ ни келтириб чиқарамиз, бундан

$$\varphi_M - \varphi_s = {}_s\varphi^M = \varphi_{эл} = (z\mu_e + \mu_{M^{z+}} - \mu_M) / zF \quad (\text{XII.12})$$

бўлади, бу ерда (XII.10) тенгламага биноан $\varphi_{эл} = -\Delta G / zF$.

(XII.12) тенгламага кимёвий потенциаллар ифодасининг яққол кўринишини (II боб) киритсак

$$\varphi_{эл} = (z\mu_e + \mu_{M^{z+}}^0 + RT \ln a_{M^{z+}} + \mu_M^0 - RT \ln a_M) / zF$$

ни ёки активликка боғлиқ бўлмаган аъзоларни $\varphi_{эл}^0$ орқали белгилаб

$$\varphi_{эл} = \varphi_{эл}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (\text{XII.13})$$

ни оламиз.

Модданинг оксидланган формасини M^{z+} — электронлар ақцептори (A^{z+}), қайтарилганини эса M — донор (D) деб белгилаймиз. Шунинг учун тенгламани умумий кўринишда куйидагича ёзамиз:

$$\varphi_{эл} = \varphi(A^{z+}, D) = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z+}}}{a_D} \quad (\text{XII.14})$$

Агар потенциал ифодасига кирувчи ҳамма активликлар бирга тенг бўлса, унда $\varphi(A^{z+}, D) = \varphi^0$ бўлади, бу ерда φ^0 — стандарт потенциал, $-\Delta G^0 = zF\varphi^0$ эса зарядланган заррачани қайтаришдаги Гиббс энергиясининг стандарт ўзгариши.

Алоҳида электрод потенциали ифодасига (XII.14), гальваник элементнинг ЭЮК ифодасига киритилгани каби, ўлчаб бўлмайдиган Гальвани-потенциаллар киради.

XII.5. НЕРНСТ ТЕНГЛАМАСИ

Термодинамик электрокимёвий цикл ёрдамида (термодинамик кимёвий циклга мисолни...-бетдан қаранг) Нернст электрод потенциали ифодасини қуйидаги кўринишда келтириб чиқарди (Ox ва Red — модданинг оксидланган ва қайтарилган ҳолатлари):

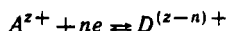
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(c_{ox}/c_{red}).$$

Концентрациялар ўрнига ўртача ион активликларидан (...-бет) фойдаланиб, бу тенгламага

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D) = E^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg(a_{A^{z+}}/a_D)$$

кўринишни берамиз, бу ерда $a_i \equiv a_{\pm i}$ деб олинган.

Ҳамма $a_i = 1$ ларда $E(A^{z+}, D) = E^0$ (E^0 — стандарт потенциал). E ёнидаги қавс ичида берилган электроддаги акцептор — донор ўтишлар стехиометрияни ҳисобга олмаган ҳолда ёзилган. Стандарт потенциал E^0 худди шу ўтишларга жавоб беради ва шунинг учун унга қавсдаги ифодаларни ёзмасак ҳам бўлади. z акцептор ёки донорнинг зарядланганлиги эмас, балки қайтарилишда қатнашаётган электронларнинг сонидир. Агар қайтарилиш тўлиқ бўлмаса



$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{A^{z+}}/a_{D^{(z-n)+}})$$

деб ёзиш мумкин (мисолни «Редокс-электродлар» бўлиmidан кўринг).

Нернст тенгламасидаги $2,3RT/zF$ кўпайтирувчи (V илова) $2,3 \cdot 8,314 T/96500 z = 1,98 \cdot 10^{-4} T/z$ га тенг, шунинг учун $298 K$ да:

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{0,0591}{z} \lg(a_{A^{z+}}/a_D). \quad (XII.15)$$

XII.6. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТНИ СХЕМАТИК ИФОДАЛАШ

Гальваник элементни қуйидаги:

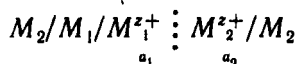


схема орқали ифодалаш қабул қилинган.

Фазалар узлуксиз чизиклар билан ажратилган; узлукли чизик билан электролитик кўприк кўрсатилган; пастда эритмадаги электролитларнинг активликлари белгиланган; элемент тўғри ажратилган: ўлчаш асбобиغا бир хил табиатли M_2 ўтказгичлар чиқарилган, M_2 ва M_1 металллар орасида контакт потенциал мавжуд. Кейинги ёзишларда биз металллар орасидаги контактни кўрсатмаймиз.

Электродни шу электрод туширилган эритма билан биргаликда яримэлемент деб аташ тавсия қилинган (кўпинча яримэлементни электрод ячейкаси деб аташади). Схемада яримэлементлар электролитик кўприк билан чегаралаб кўйилган. Яримэлементлар мураккаброқ тузилишга ҳам эга бўлиши мумкин (пастрокка қаранг). Алоҳида яримэлементдаги реакция маҳсулотлари қайтарилган ҳолатда ёзилиши керак.

Гальваник элементни улаганда яримэлементларнинг бирида оксидланиш, иккинчисида қайтарилиш реакциялари боради. ЭЮК яримэлементлар потенциалларининг фаркига тенг: қайтарилиш содир бўлаётган (ўнгда) яримэлементнинг потенциалидан оксидланиш бораётган (чапда) яримэлементнинг потенциали айирилади.

XII.7. СТАНДАРТ ПОТЕНЦИАЛЛАРНИНГ ВОДОРОД ШКАЛАСИ

Ҳамма температураларда потенциали шартли равишда нолга тенг деб олинган стандарт водород электрод (с. в. э.) (чапда) ва потенциали аниқланиши керак бўлган яримэлементдан (ўнгда) тузилган гальваник элементни кўриб чиқамиз. Бунинг учун тўғри ажратилган элементнинг ЭЮК ифодалашнинг икки усулини солиштирайлик:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{конт}}, \quad (\text{XII.8})$$

$$E = E(A^{z+}, D) - E^0(H^+, H_2), \quad (\text{XII.16})$$

бу ерда $E(A^{z+}, D)$ ва $E^0(H^+, H_2)$ (XII.15) тенгламага биноан Нернст бўйича электродларнинг потенциаллари.

Энди (XII.8) тенгламадаги φ_1 ўрнига с. в. э. нинг Гальвани-потенциалини киритамиз:

$$E = \varphi_2 - \varphi^0(H^+, H_2) + \varphi_{\text{конт}} \quad (\text{XII.17})$$

Шарт бўйича с. в. э. нинг потенциали нолга тенг, шу туфайли (XII.16) ва (XII.17) тенгламалар $E = E(A^{z+}, D)$ ва $E = \varphi_2 + \varphi_{\text{конт}}$ кўринишини олади; (XII.15) ва (XII.14) тенгламаларга асосан:

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D); \quad E = \varphi_2^0 + \varphi_{\text{конт}} + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D).$$

Ўлчанаётган э. ю. к. Нернст. потенциаллари ёки Гальвани —

потенциаллари оркали ифодалаш усулларига боғлиқ бўлмаганлиги учун:

$$E(A^{z+}, D) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D) = \varphi_2^0 + \varphi_{\text{конт}} + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}}/a_D)$$

Бундан $E^0 = \varphi_2^0 + \varphi_{\text{конт}}$ эканлиги тушунарлидир. Бу яримэлементнинг стандарт потенциал контакт потенциални (ва ҳисобга олинмаган диффузион потенциали) ўз ичига олишини билдиради. Бошқа сўз билан айтганда, яримэлементнинг стандарт потенциали ўлчаб бўлмайдиган катталикларга эга, шунинг учун мутлак эмас. Аммо у яримэлементдаги оксидланиш — қайтарилиш реакциясининг Гиббс энергиясини аниқ кўрсатади. Буни (XII.10) ва (XII.12) тенгламалар тасдиқлайди.

Бундан гальваник элементдаги мувозанат константасини ҳисоблашнинг мумкинлиги ҳам келиб чиқади (XII.2 даги ҳисобни кўринг). Потенциали ҳамма системаларда бир хил бўлган с. в. э. ва текширилаётган стандарт яримэлементдан тузилган ҳар қандай гальваник элементнинг ЭЮК ни ўлчаб электродларнинг водород шкаласидаги стандарт потенциаллари катталикларини оламиз. Уларни билган ҳолда потенциални белгиловчи ионларнинг ҳар қандай активлигидаги яримэлементларнинг потенциалларини ҳисоблаб топиш мумкин. Ушбу яримэлементда қайтарилиш бўлаётган тақдирда потенциалнинг ишораси с. в. э. га нисбатан мусбат, оксидланишда эса манфий бўлади.

Стандарт потенциалларни ортиб бориши тартибида жойлаштириб (*VI иловага* қаранг), кучланишлар қаторини келтириб чиқарамиз, унда с. в. э. электродларнинг мусбат ва манфий потенциаллари орасида жойлашади. Мусбат қиймати каттарок потенциалдан манфий қиймати каттарок потенциал айрилганда потенциалларнинг ишорасидан катъи назар, ҳар доим мусбат ЭЮК келиб чиқади.

XII.8. ЭЛЕКТРОДЛАРНИНГ СИНФЛАРГА АЖРАТИЛИШИ

Электродларни синфларга ажратишнинг асоси сифатида термодинамикани, яъни фазалар сони ва қайтарлиликнинг турини олган қулай. Шунингдек, бошқа алоҳида хусусиятлар ҳам эътиборга олинади. Қуйидаги электродларни кўриб чиқамиз:

а. Биринчи тур — икки фазали — катион ёки анионга нисбатан қайтар;

б. Биринчи тур — уч фазали — газ электродлар;

в. Иккинчи тур — уч фазали — катионга ва анионга нисбатан қайтар;

г. Редокс — оксидланган ва қайтарилган кўринишлари битта — суюқ фазада бўлади;

д. Ион алмашинувчи (ионларга селектив), хусусан, шиша электрод (168-бет).

Бошқа электродлар ҳам мавжуд: учинчи тур — тўрт фазали, биологик ва физикавий

Икки фазали биринчи тур электродлар

Кўриб чиқиладиган электродлар — каттик электродлар бўлиб, куйидагиларга нисбатан қайтар:

катионга, масалан, кўрғошинли Pb^{2+}/Pb ;

анионга, масалан, селенли Se/Se^{2-} .

Шу турнинг ўзига суюқ амальгамали электродлар ҳам тегишли бўлиб, уларнинг потенциали эритмадаги металл ионлари ва симобдаги металл атомлари орасидаги мувозанат билан аниқланади, масалан, Na^+/Na , Hg/Pt . Платина электронларни олиб-ўтиш вазифасини бажаради.

Биринчи тур электродларнинг потенциали катионларнинг концентрацияси ортиши билан ортади ва анионларнинг концентрацияси ортиши билан эса камаяди. Симобда эритилган металлнинг микдори ортиши билан амальгамали электродларнинг потенциали пасаяди.

Мисол тариқасида $Pb(NO_3)_2$ нинг 0,05 *m* эритмасидаги кўрғошин электродининг потенциални ҳисоблашни келтирамиз. Куйидаги



электрод мувозанатида кўрғошин ионлари оксидланган ҳолатда бўлади. (XII.15) тенглама асосида:

$$E(Pb^{2+}, Pb) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg(a_{Pb^{2+}}/a_{Pb})$$

келиб чиқади.

Ионларнинг ҳамма активликлари ўртача ион активликларидир. Уларни ҳисоблаш учун VII иловадан олинган ўртача ион активликларининг коэффицентлари γ_{\pm} куйидаги тенгламаларга кўйилади:

Электролит валентлигининг хили	1—2	2—2	2—1	1—2	3—1	3—2
Мисол	KCl	ZnSO ₄	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄		
Активлик α_{\pm}	$\gamma_{\pm} m$		$4^{1/3} \gamma_{\pm} m = 1,59 \gamma_{\pm} m$		$LaCl_3$ $27^{1/4} \gamma_{\pm} m =$ $-2,28 \gamma_{\pm} m$	$Al_2(SO_4)_3$ $108^{1/5} \gamma_{\pm} m =$ $-2,55 \gamma_{\pm} m$

$Pb(NO_3)_2$ нинг 0,05 *m* ли эритмасида $\gamma_{\pm} = 0,46$; $a_{Pb} = 1$, $E^0(Pb^{2+}, Pb) = -0,126$ В ва

$$\begin{aligned} E = (Pb^{2+}, Pb) &= -0,126 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{4^{1/3} \cdot 0,46 \cdot 0,05}{1} = \\ &= -0,126 - 0,042 = -0,168 \text{ В.} \end{aligned}$$

Электрод потенциал ташиб ўтилган электр микдорига (яъни оксидланиш — қайтарилиш реакциясида катнашаётган модда микдорига) боғлиқ эмас.

Қуйидаги:



электрод мувозанат вақтида

$$E(\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) = E^0 + 0,0591 \lg(a_{\text{Pb}^{2+}}^{1/2} / a_{\text{Pb}}^{1/2}) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg(a_{\text{Pb}^{2+}} / a_{\text{Pb}})$$

бўлади.

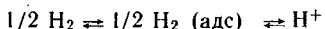
(а) ва (б) реакцияларда, биринчи ҳолдаги мувозанат 1 моль, иккинчи ҳолдагиси эса 1/2 моль Pb^{2+} ионларининг қайтарилишига тегишли бўлса ҳам, қўрғошиннинг потенциаллари бир хил бўлади. (а) ҳолдаги электр иши (б) ҳолдагидан икки марта катталиги ўз-ўзидан маълум.

Уч фазали биринчи тур (газли) электродлар

Водородли ва кислородли электродларнинг хоссалари сув эритмаларидаги электрохимёвий жараёнларни ўрганишда аҳамиятга эга бўлгани учун, газли электродлар алоҳида гуруҳга ажратилади.

Газли электрод газ оқимида турадиган ва таркибида газ билан электрон алмашинувчи ионларни тутган эритмага туширилган платиналанган (*Г илова*) платина сим ёки пластинкадан иборат бўлади. Электрод потенциали учун ёзилган (XII.15) ифодага газнинг ўлчовсиз босими p қиради, у газ оқими (Па лардаги) босимининг бир атмосфера ($1,013 \cdot 10^5$ Па) босимига нисбатини ифодалайди. Агар босимлар ўзаро тенг бўлса, $p=1$ бўлади. Кичик босимларда газ активлигини етарли аниқлик билан босимга тенг деб олиш мумкин (36 ва кейинги бетлар). Кўриб чиқилаётган системада $a=p=1$. Газ электродидаги Pt (ёки исталган бошқа металл) факат электронларни ташибгина қолмайди, чунки металлга эркин ҳолдаги газ билан ва эритмадаги ионлар билан мувозанат ҳолатида бўлган газ адсорбланади.

Водород электроди H^+ , $\text{H}_2(\text{Pt})$. Платиналанган платинани водород билан тўйинтирилганда



мувозанат ўрнатилади.

298 К да электроднинг потенциали

$$E(\text{H}^+, \text{H}_2) = E^0 + 0,0591 \lg(a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}_2}^{1/2})$$

га тенг бўлади. a_{H^+} белгиси билан, одатда, гидроксоний H_3O^+ ионининг ўртача ион активлиги ифодаланadi. Шартга биноан $E^0 = 0$ бўлгани учун, $E(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0,0591 \lg(a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}_2}^{1/2})$ бўлади.

Эритмадаги водород ионларининг активлиги ортиши билан электрод потенциали ортади, газсимон водороднинг активлиги ортиши билан эса камайди. Одатдагидек $a_{H_2} = 1$ бўлса, унда

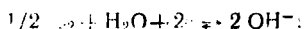
$$E(H^+, H_2) = 0,0591 \lg a_{H^+} = -0,0591 \text{ рН}. \quad (\text{XII.18})$$

Кислород электроди Pt, O₂, OH⁻. Платиналанган платинани кислород билан тўйинтирилганда



мувозанат ўрнатилади.

Кислород ва сув оксидланган, гидроксид ионлари қайтарилган ҳолатда бўлади:



Электрод потенциали:

$$E(\text{O}_2, \text{OH}^-) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg(a_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{OH}^-}^2)$$

бўлади.

1 атм босимда $a_{\text{O}_2}^{1/2} = P_{\text{O}_2}^{1/2} = 1$ бўлади. $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ деб қабул қиламиз. Унда электрод потенциалнинг ифодасини

$$E(\text{O}_2, \text{OH}^-) = E^0 - 0,0591 \lg a_{\text{OH}^-} = E^0 + 0,0591 \text{ рОН} \quad (E^0 = 0,401 \text{ В})$$

кўринишда ёзиш мумкин.

$\text{рН} + \text{рОН} = 14$ бўлгани сабабли $E(\text{O}_2, \text{OH}^-) = 0,401 + 0,0591(14 - \text{рН})$ ёки

$$E(\text{O}_2, \text{OH}^-) = 1,228 - 0,0591 \text{ рН} \quad (\text{XII.19})$$

бўлади.

Хлор электроди Pt, Cl₂/Cl нисбатан мураккаброкдир, чунки платинада адсорбиланган хлор сув билан қуйидаги



реакцияга киришади.

Яримэлементдаги мувозанат эритмадаги хлор ионларининг активлигини белгиловчи ушбу реакция мувозанатга боғлиқ бўлади. Газли электродлар ёқилғи элементларида қўлланилади (157-бет).

Иккинчи тур электродлар

Ўзининг қийин эрувчан бирикмаси (тузи, оксиди) ва яхши эрувчан бир хил анионли (ёки оксид ҳолида OH⁻ — анионли) электролит тузининг тўйинган эритмасига туширилган металл электродга иккинчи тур электрод дейилади.

Бундай электродларга қумуш хлоридли KCl/AgCl/Ag, каломель KCl/Hg₂Cl₂/Hg(Pt) ва бошқа электродларни мисол қилиб келтириш мумкин. Каломель электродида платина (ва симобда

эримайдиган ҳар қандай металл) электронларни ташиб ўтувчи вазиғасини бажаради.

Иккинчи тур электродларининг хоссаларини каломель электроди мисолида кўриб чиқамиз. Бу электродда



электрокимёвий мувозанат қарор топади.

Каломель (Hg_2Cl_2) оксидланган, Hg ва Cl^- қайтарилган кўринишлардир. Электрод потенциалли

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-, \text{Hg}) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}/a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{XII.20})$$

га тенг, чунки $a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = a_{\text{Hg}}^2 = 1$.

Электрод *анионга* нисбатан қайтар. Қискарок қилиб $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-, \text{Hg}) \equiv E(\text{клм})$ деб ёзамиз. Стандарт потенциал E^0 (клм) нинг маъносида тўхтаймиз. Бунинг учун



мувозанатларни ёзамиз.

Буларнинг бири кимёвий, иккинчиси эса электрокимёвий реакциядир. (б) ва (в) мувозанатларнинг йиғиндиси (а) мувозанатни беради. КСI нинг эриши натиғасида ҳосил бўладиган Cl^- ионларининг таъсирида (б) мувозанат чапга кучли силжийди, Hg_2^{2+} ионларининг концентрацияси жуда камаяди, Cl^- ионларининг концентрациясини эса эритилган КСI концентрациясига, шунга мос равишда, унинг активлигини эритилган тузнинг ўртача ион активлиғига тенг a_{\pm} деб олса бўлади.

(в) тенгламага биноан симоб электроди потенциалли

$$E(\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{Hg}_2^{2+}}/a_{\text{Hg}}^2) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (\text{XII.21})$$

га тенг бўлади, чунки $a_{\text{Hg}} = 1$.

Бу электрод *катионга* нисбатан қайтардир. Қисқача $E(\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}) \equiv E(\text{Hg})$ деб ёзамиз. Лекин иккинчи тур электродда симоб ионларининг активлиги (б) тенглама орқали аниқланади, унда Cl^- ионларининг концентрацияси КСI нинг концентрациясига тенгдир. Эрувчанлик кўпайтмаси $L = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2$ дан Hg_2^{2+} ионларининг активлигини топиб, (XII.21) тенгламага кўямиз:

$$E(\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln(L/a_{\text{Cl}^-}^2) = E^0(\text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln L - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{XII.22})$$

$a_{\text{Hg}_2^{2+}}$ нинг қиймати иккита (б) ва (в) мувозанатлардан аниқланганлиги сабабли $E(\text{Hg})$ потенциалли ва $E(\text{клм})$ айнан тенгдир. (XII.20) ва (XII.22) ифодаларни солиш:

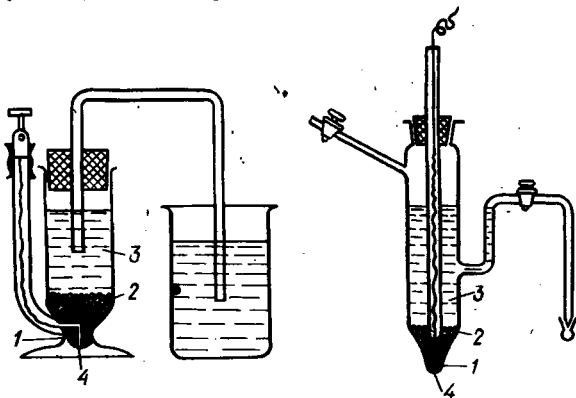
$$E^0(\text{к\textsubscript{лм}}) = E^0(\text{Hg}) + \frac{RT}{2F} \ln L \quad (\text{XII.23})$$

эканлигини кўрамыз.

Бундан эрувчанлик кўпайтмасининг термодинамик кийматини $E^0(\text{к\textsubscript{лм}})$ ва $E^0(\text{Hg})$ ларнинг жадвалдаги кийматларидан топиш мумкин. Электрод потенциалини *ҳисоблашда* a_{Cl^-} — нинг киймати электрод эритмасидаги KCl концентрация билан тўлиқ аниқланади. Аслида бу концентрацияга (b) мувозанатдан келиб чиқадиган Cl^- ионларининг концентрацияси кўшилиши керак. Аммо бу катталикни ҳисобга олмаса бўлади.

Шундай қилиб, катион ёки анионга нисбатан қайтарлигига боғланмаган ҳолда иккинчи тур электроднинг потенциали бир хил ифодаланади. Шунини алоҳида таъкидлаш керакки, $a_{\text{Hg}_2^{2+}} = 1$ бўлганда стандарт потенциал $E^0(\text{Hg})$, $a_{\text{Cl}^-} = 1$ даги стандарт потенциал эса $E^0(\text{к\textsubscript{лм}})$.

Иккинчи тур электрод потенциали анион активлиги ортиши билан кичик мусбат кийматларга эга бўлади.



ХII. 4- расм. Каломель электродларининг турли хил кўринишлари (иккинчи тур электроди):

1 — симоб; 2 — каломель (Hg_2Cl_2); 3 — KCl эритмаси; 4 — ишша найчага пайвандланган платина; ўлчаш мосламаси билан контакт ҳосил қилувчи ўтказгич сифатида мис олинади.

Каломель ва кумуш хлорид электродлари бошқа электродларнинг потенциалларини аниқлаш учун солиштириш электроди сифатида ишлатилади. Одатда, аъло даражадаги натижалар берадиган ва содда тузилишга эга бўлган каломель электродидан фойдаланилади. Бу электрод (ХII.4 расм) тубига мис ўтказгичга уланган платина пайвандланган бўлади. Идишга платина кўмилгунча симоб, сўнгра калий хлорид эритмасидаги Hg_2Cl_2 суспензияси ва худди шу концентрациядаги калий хлорид эритмаси қуйилади. Платина контакти электролиз ёрдамида амальгамаланади. Электролизда анод сифатида бир неча томчи HNO_3 кўшилган

HgNO_3 нинг 0,1 *н* эритмасидан фойдаланилади. Амальгамаланиши керак бўлган электрод катод сифатида хизмат қилади. Каломель суспензиясини тайёрлаш учун KCl эритмасидаги каломелга бир томчи симоб солиб ишқаланади, бир оздан кейин эритмада чўкма тушади, эритма эса тўкилади. Шу жараён 3—4 марта такрорланиб, Hg_2Cl_2 нинг KCl эритмасидаги суспензияси тайёрланади. Симоб жуда тоза ва ҳайдалган бўлиши керак.

Куйида кўп ишлатиладиган каломель электродларининг потенциаллари ва уларнинг ҳароратга боғлиқлиги келтирилган.

KCl нинг электроддаги концентрацияси, <i>М</i>	$t^\circ\text{C}$ да водород шкаласидаги потенциал, <i>В</i>
0,1	0,3341—0,00007 ($t-25$)
1,0	0,2812—0,00024 ($t-25$)
Тўйинган эритма	0,2415—0,00076 ($t-25$)

KCl нинг тўйинган эритмасидаги каломель электроди барқарор бўлиб, ўзлаштириш учун қулай. Аммо у ишлатишда бир оз ноқулайдир, чунки электрод идишининг сирти KCl кристаллари билан қопланади. Бундан ташқари, у нисбатан катта ҳарорат коэффициентига эгадир. 1 *М* KCl эритмасидаги электродга *нормал каломель электроди* (н.к.э.) дейилади.

Редокс-электродлар

Бир вақтнинг ўзида ҳам оксидланган, ҳам қайтарилган шакллардаги ионларни (масалан, Fe^{3+} ва Fe^{2+} ёки Sn^{4+} ва Sn^{2+} ионлар) тутган эритмага туширилган инерт металлдан ясалган электродга *редокс-электрод* дейилади. Бунда инерт металл электрон ташиб ўтувчи вазифасини бажаради. Редокс электродларининг потенциаллари куйидаги

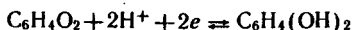
$$E_{\text{редокс}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{A^{z+}}/a_{A^{(z-n)+}})$$

тенгламага билан ифодаланади.

Хусусан, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ гача қайтарилганида $n=1$, Sn^{4+} эса Sn^{2+} гача қайтарилганида $n=2$.

Хингидрон редокс электроди жуда кўп ишлатилади, унда $n=2$ бўлади. Хингидрон ($x\text{г}$) хинон (x) ва гидрохинон (гх) нинг конденсатланиш (сувда кам эрувчан) маҳсулотидир.

Хингидроннинг тўйинган эритмасида инерт электрод атрофида



мувозанат қарор топади.

Хинон ва H^+ оксидланган, гидрохинон эса қайтарилган кўринишидир, демак:

$$E(x\text{г}) = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_x}{a_{\text{гх}}}$$

$$a_x/a_{\text{гх}} = 1$$

бўлгани учун

$$E(xг) = E^0 + 0,0591 \lg a_{H^+} \quad (\text{XII.24})$$

$$E^0(xг) = 0,699 - 0,00074 (t - 25).$$

Бу электрод эритмаларнинг рН ини аниқлашда қўлланилади.

ХИ.9. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ СИНОЛАРГА БЎЛИНИШИ

Икки хил гальваник элементлар мавжуд:

1. Электродлар кимёвий табиатининг ҳар хил бўлиши натижа-сида (ХИ.6- қисмга қаранг) ЭЮК ҳосил қиладиган элементлар *кимёвий* гальваник элементлар деб аталади.

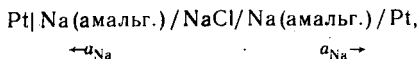
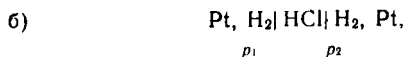
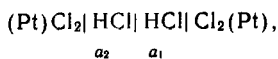
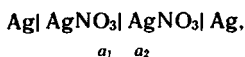
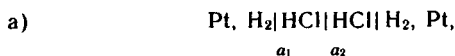
2. *Концентрацион* гальваник элементларда ЭЮК уч хил ҳолатда пайдо бўлиши мумкин:

а) электрод эритмалари активлигининг турличалиги сабабли;

б) электрод моддалар активлигининг турличалиги сабабли;

в) *a* ва *b* ҳолатлар бир вақтнинг ўзида кузатилиши мумкин.

Концентрацион элементларга мисоллар ($a_2 > a_1$; $p_2 < p_1$; $a' < a'$):



(бу гальваник элемент амальгамали гальваник элемент деб аталади)



Концентрацион гальваник элементларнинг ЭЮК факат активликларнинг нисбатига боғлиқ бўлади (диффузион потенциал ҳисобга олинмайди):

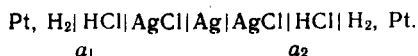
$$E = \frac{0,0591}{z} \lg(a_2/a_1).$$

Ташиш содир бўлмайдиган элементлар. *Ташиш содир бўлмай-диган* кимёвий гальваник элементда



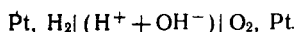
диффузион потенциал бўлмайди, чунки унда икки эритманинг чегара сирти йўқ. Айнан бир эритманинг ўзида кумуш хлорид электроди анионга нисбатан, водород электроди эса катионга нисбатан қайтардир.

Иккита шундай элементни бирлаштириб, ташиш содир бўлмайдиган концентрацион занжирни хосил қиламиз:



Бундай занжир HCl нинг ўртача ион активлик коэффициентини аниқлашга хизмат қилади.

Ташиш содир бўлмайдиган элементларга яна бир мисол водород-кислородли элементдир:



Чап электрод гидроксоний ионларига нисбатан, ўнг электрод эса, шу эритманинг ўзидаги гидроксил ионларига нисбатан қайтар. Элементнинг ЭЮК ни

$$E = E(\text{O}_2, \text{OH}^-) - E(\text{H}^+, \text{H}_2) = 1,228 - 0,0591 \text{ pH} - (-0,0591 \text{ pH}) = 1,228 \text{ В}$$

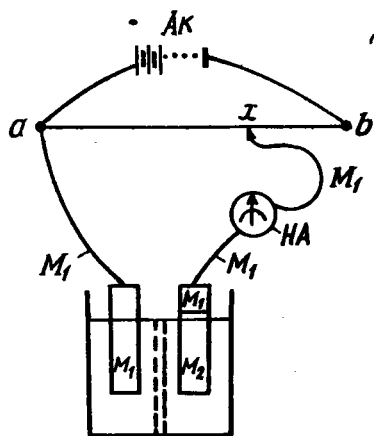
кўринишда ёзамиз.

Элементдаги якуний реакция $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ — бу водороднинг кислород билан оксидланиши (водороднинг ёниши) дир.

Ёқилги элементларида органик моддаларнинг кислород билан оксидланиши содир бўлади. Бундай элементларда оксидланишни тезлаштирувчи катализатор тутган ғовак электродлар (ишчи сиртни ошириш учун) қўлланилади. Ёқилги элементлари кимёвий ва термодинамик қайтмас бўлади. Уларнинг ЭЮК мувозанат ҳолатида бўлмасдан, балки стационардир (237- бет).

ХИ.10. ЭЮК НИ ЎЛЧАШНИНГ КОМПЕНСАЦИЯЛАШ УСУЛИ

ЭЮК ни компенсация усули билан ёки бевосита юқори омлик вольтметр ёрдамида ўлчанади. Биринчи усулни чуқур ёритамиз (ХИ.5- расм). Гальваник элементнинг электродларидан бири компенсациялаш асбобининг a силжимас контактига уланган, иккинчиси эса, занжирдаги токнинг йўналишини кўрсатувчи сезгир ноль-асбоб (НА) орқали x силжимас контактга уланган, дейлик. Кучланишни бўлувчи a ва b контактларига кутблантирувчи мослама сифатида аккумулятор уланган. Аккумуляторнинг ва гальваник элементнинг бир хил, масалан, мусбат кутблари a контактга уланган. ab кучланишни бўлувчи жуда катта қаршиликка эга ва $a - Ak - b$ занжирдаги ab ўтказгичда ва бу ўтказгич узунлигининг ҳар бир бирлигида кучланишнинг пасайишини аниқлаш мумкин бўлади. Гальваник элемент тўғри ажратилган (ХИ.5- расмга қаранг), чунки $M_1 a$ ва $M_1 x$ ток оширувчи ўтказгичлар бир хил металлдан (одатда мисдан) қилинган. Уларда кучланишларнинг пасайиши чексиз кичик бўлиши керак.

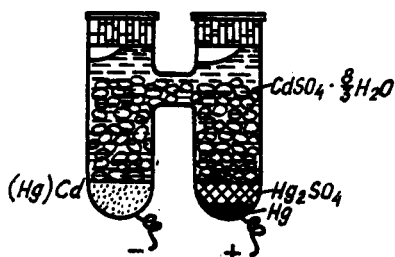


ХII. 5- расм. Компенсациялаш усули билан Э Ю К ни ўлчаш.

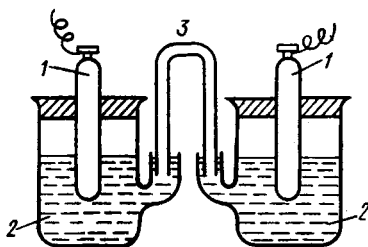
Ак — кутбловчи элемент (аккумулятор); аб — x силжувчи контактни кучланишни бўлувчи; НА — ноль асбоб.

x нуктанинг ҳолатини ab қаршилиқ бўйлаб силжитиб, ax ораликда гальваник элементларнинг электродлари орасидаги потенциаллар фарқи E дан катта ёки кичик кучланишнинг пасайишини яратиш мумкин. Бунинг натижасида кимёвий қайтар бўлган гальваник элементда (кимёвий ва термодинамик қайтар-

ликлар орасидаги фарқни унутмаслик керак!) ва электродларда реакция тўғри ва тескари йўналишларда боради. ax қисмдаги кучланиш пасайиши E га тенг бўлган ҳолатни топиш мумкин. Бу ҳолатда $a-M_1-M_2-NA-x$ занжирдан, худди электродлар ажратилган бўлгандаги каби, ток ўтмайди. Лекин электродлар ажратилган ҳолда бўлганида система мувозанатдан йироқда бўлади, кўрсатилган ҳолатда эса ax қисмдаги кучланиш пасайиши билан унга қарама-қарши йўналган кутбловчи кучланишнинг тенглиги туфайли элемент мувозанатда бўлади (142-бетга қаранг). Мувозанат ҳолатида электродлар орасидаги потенциаллар фарқи элементнинг ЭЮК ни ташкил қилади.



ХII. 6- расм. Вестон нормал элементи.



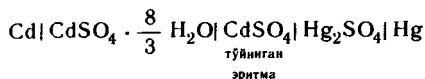
ХII. 7- расм. Э Ю К ва алоҳида потенциални ўлчаш учун мўлжалланган гальваник элементнинг тузилиши:

1 — электродлар; 2 — эритмалар; 3 — электролитик кўприк.

Авалло Вестон нормал элементининг мусбат кутби ўрганилаётган элементнинг мусбат кутби уланган клеммага уланади ва ab ўлчовчи қаршилиқда ax_N қисмда кучланишнинг пасайишига жавоб берувчи Вестон элементининг ЭЮК га тенг бўлган x_N нукта топилади. Кейин ўрганилаётган элемент улангандан сўнг занжир-

даги ток бўлмаган x нукта топилади ва $E_x = E_N \frac{ax}{ax_N}$ ҳисобланади.

Вестон элементининг схемаси (XII.6- расм) қуйидагича:



Элемент $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CdSO}_4 + 2\text{Hg}$ мувозанатига жавоб беради.

Вестон элементи ташиш содир бўлмайдиган элементдир. Элементнинг ЭЮК $E_N = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) \text{ В}$ (харорат — °С да) га тенгдир.

Юкорида изоҳланган компенсациялаш асбоби э.ю.к. ни ўлчаш ғоясини тушунтиради. Ҳозирги вақтда ўлчашлар учун компенсациялаш асбобининг ҳамма қисмларини ўзида тутувчи юкори қаршиликка эга бўлган доимий ток потенциометрлари қўлланилади, масалан, ППТВ-1 Р-375 ёки Р-307.

ЭЮК ни ўлчаш тартиби қуйидагича бўлади:

1. Ердамчи батарея (аккумулятор), Вестон нормал элементи ва гальванометр потенциометр клеммаларига уланади.

2. Икки яримэлементдан иборат (XII.7- расм) ЭЮК ва алоҳида потенциалларни ўлчаш учун гальваник элемент мосламаси тузилади ва у потенциометр клеммаларига уланади. Элемент потенциометр клеммаларига уланади. Элементни потенциометрга улаётганда ишораларга эътибор бериш керак (мусбат ишора мусбатга уланади!).

3. «Н. э.» улагич — ўтказгич (А) ни нормал элемент ЭЮК кийматининг $1/10000 \text{ В}$ га мос келган сонли контактга уланади (агар $E = 1,0183$ бўлса, «Н. э.» 3- контактга ўтказилади).

4. «Н. э.—Х» ёзилган улагич ўтказгични «Н. э.» ҳолатига ўтказамиз ва аввалига ишчи токни ўрнатувчи кўпол (занжир қаршилиги катта бўлганда), кейин эса аниқ (кичик қаршиликда) кўлчалар билан ноль-асбоб (гальванометрнинг кўрсатишини ноль ҳолатга келтирамыз (бунда «Н. э.—Х» улагич — ўтказгич қисқа вақтда «Н. э.» ҳолатига ўтказиб турилади).

5. «Н. э.—Х» улагич — ўтказгич ЭЮК ўлчаниши керак бўлган занжирга, яъни «Х» ҳолатига ўтказилади ва ўлчовчи ўнлик қаршилиқлар (В, С, Д, Е, F) оркали гальванометрнинг ноль ҳолати ўрнатилади. ЭЮК нинг киймати ўнлик реостатнинг В, С, Д, Е, F кўлчалари кўрсатишларининг йиғиндисига тенг бўлади.

ЭЮК ни ўлчашда қуйидагиларга эътибор бериш керак:

а. Нормал элемент, аккумулятор (батарея) ва ўрганилаётган гальваник элементларнинг кутблари потенциометрнинг клеммаларига тўғри уланиши керак, акс ҳолда компенсацияга эришолмайди.

б. Занир «Н. э.—Х» улагич — ўтказгич оркали қисқа муддатга уланиши керак, чунки узок муддатга уланганда элемент бузилиши мумкин.

в. Элементнинг уланган жойларида контактларнинг созигига ишонч ҳосил қилиш керак (электролитик кўприкнинг учларида ҳаво пуфакчалари ҳосил бўлиши мумкин).

г. Гальванометрнинг ноль нуктасини даврий текшириб туриш керак. Ноль нуктанинг систематик равишда ўзгариб туриши аккумуляторнинг зарядсизланганини кўрсатади. ЭЮК ни текшираётганда ноль-асбоб кўрсатишларининг тебраниб туриши аккумулятордаги контактнинг ёмонлигини билдиради.

Компенсацияловчи (тенглаштирувчи) потенциометрларни юкори қаршиликка эга бўлган рақамли вольтметр билан

алмаштириш мумкин (масалан, Ш-1312 ёки Ш-1413, $R \approx \approx 10^8 - 10^9 \text{ Ом}$), чунки бундай вольтметрдан ноль-асбоб ўлчаши мумкин бўлганидан ортмайдиган ток ўтади ва олинган натижада, хато кам бўлади.

Потенциометрларнинг умумий камчилиги шундаки, улар ёрдамида қаршилиги 7—10 кОм дан катта бўлган занжирларнинг ЭЮК ни ўлчаш мумкин эмас. Шиша электродли занжирлар эса бир неча бор кўпроқ қаршилиқларга эга бўлади. Бундай занжирлардаги ЭЮК ни ўлчаш учун лампали потенциометрлар (ЛП-58 ёки ЛПУ-01) ишлатилади.

XII.11. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

1. Якоби — Даниэль элементининг ЭЮК ни аниқлаш

Якоби — Даниэль элементи қуйидаги схема асосида йиғилади:



ЭЮК ни ўлчаш учун ҳажмлари 50 мл дан' бўлган электролит қонцентрацияларини тайёрланг. Электрод ўқишларини дистилланган сув билан ювиб юборинг ва кейин 2—3 марта электролит эритмалари билан чайинг ва идишларни шу электролитлар билан тўлдиринг.

Рух электродларини HgNO_3 эритмасида бир неча секунд ушлаб, амальгамаланиди ва фильтр коғоз билан артилади. Электроднинг амальгамаланиши уни оксидланишдан сақлайди ва потенциалнинг барқарорлигини таъмиқлайди. Рух электродларини ZnSO_4 эритмасига туширинг.

Мис электродларини кўтир коғоз билан тозаланг, дистилланган сув билан ювинг ва CuSO_4 эритмасига туширинг.

Электролитик кўприкларнинг учини (XII.7-расм) дистилланган сув билан чайинг ва электрод идишларга тажриба қилиш олдидан туширинг. Кўприклар бир-бири билан қонцентрацияси 1,0 Н бўлган KCl эритмаси орқали уланади. ЭЮК ни ўлчаш юқорида ёзилган тартибда олиб борилади.

Мис ва рух электродларнинг дарсликлардан маълум бўлган электрод потенциалларининг қийматлари орқали Якоби — Даниэль элементининг ЭЮК ни назарий ҳисоблаб топиш мумкин:

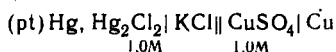
$$E_{\text{наз}} = \pi_{\text{Cu}} - \pi_{\text{Zn}}$$

Якоби — Даниэль элементини ЭЮК нинг тажрибада топилгани билан назарий ҳисобланган қиймати орасидаги фаркни $\Delta E = = E_{\text{таж}} - E_{\text{наз}}$ ҳисоблаб, келтирилган жадвалга ёзинг.

2. Мис ва рух электродларининг потенциалларини аниқлаш

Потенциали аниқланиши керак бўлган электрод каломель электроди билан уланади ва ҳосил бўлган элементнинг ЭЮК ўлчанади. Қаломель электродининг потенциалли ва тузилган

элементнинг ЭЮК ни билган ҳолда ўрганилаётган электрод потенциали ҳисобланади. Ҳисоблашда электрод ишорасига эътибор бериш керак. Масалан,

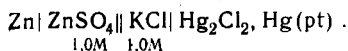


занжирда мис электрод мусбат ҳисобланади ($a_{Cu^{++}} < 0,01$ бўлганда мис электроди 1,0 M KCl га нисбатан манфий бўлиб қолади) ва элементнинг ЭЮК

$$E_{таж} = \pi_{Cu} - \pi_{н.к.э} \text{ ва } \pi_{Cu} = E_{таж} + \pi_{н.к.э}.$$

бўлади.

Қуйидаги элементда каломель электроди мусбат бўлади:



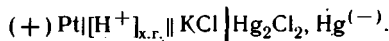
Шунинг учун

$$E_{таж} = \pi_{н.к.э} - \pi_{Zn} \text{ ва } \pi_{Zn} = \pi_{н.к.э} - E_{таж}$$

бўлади.

3. Буфер эритманинг водород кўрсаткичини ўлчаш

Буфер эритманинг водород кўрсаткичини аниқлашда хингидрон электродидан фойдаланилади ва қуйидаги занжир йиғилади:



Буфер эритма солинган ушбу гальваник элементнинг ЭЮК ни ўлчаб олинг. Олинган натижани Нернст тенгламасига қўйинг ва pH ни ҳисоблаб, жадвалга ёзиб қўйинг.

Дарсликларда берилган қийматлардан фойдаланиб, қуйидаги жадвални тўлдириңг.

Э Ю К ни, электрод потенциаллари ва водород кўрсаткичини аниқлаш натижалари

Гальваник элементнинг занжири	E	π	ΔE	pH
(+) Cu/CuSO ₄ /ZnSO ₄ /Zn ⁽⁻⁾				
(+) Cu/CuSO ₄ /KCl/Hg ₂ Cl ₂ ,Hg ⁽⁻⁾				
(+) Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl/ZnSO ₄ /Zn ⁽⁻⁾				
(+) Pt/[H ⁺] _{х.р.} /KCl/Hg ₂ Cl ₂ ,Hg ⁽⁻⁾				

Айрим элементларнинг ЭЮК лари ва электродларнинг электрод потенциаллари:

Якоби-Даниэль элементининг ЭЮК $E = 1,10$ В;

Вестон нормал элементининг ЭЮК $E_N = 1,0183$ В.

Мис электродининг электрод потенциали:

$$\pi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = +0,521 \text{ В} \text{ ва } \pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ В}.$$

Рух электродининг электрод потенциали

$$\pi_{\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}.$$

Нормал каломель электродининг потенциали

Hg, HgCl ₂ , KCl	тўйинган	$\pi_{\text{н.к.э.}} = +0,2415 \text{ В}$
Hg, Hg ₂ Cl ₂ , KCl	1,0 М	$\pi_{\text{н.к.э.}} = +0,2812 \text{ В}$
Hg, Hg ₂ Cl ₂ , KCl,	0,1 М	$\pi_{\text{н.к.э.}} = +0,3341 \text{ В}$

Юқорида келтирилган электрод потенциаллар 25°C даги сувли эритмаларнинг стандарт электрод потенциалларидир.

ХИ.12. МАШҚЛАР

1. Pb/PbCl₂/KCl/AgCl/Ag гальваник элементининг ЭЮК 0,49 В, $dE/dT = -1,86 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$ га тенг. Элементда содир бўлаётган реакцияни ёзинг, шунингдек, 25°C даги ΔG ва ΔH ни ҳисобланг.

Жавоб: $\Delta H = -105,25 \text{ кЖ}$.

2. Электродларнинг 25°C даги потенциални ва гальваник элементларнинг ЭЮК ни ҳисобланг (E_i^0 ва γ_{\pm} ларни VI ҳамда VII иловалардан қаранг):

а. Zn ZnSO ₄ HCl Cl ₂ , Pt m=0,1 m=0,1	е. Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl KCl Cl ₂ , Pt 0,1M m=0,1
б. Zn ZnSO ₄ CdSO ₄ Cd m=0,1 m=0,05	ж. Ni NiSO ₄ AgNO ₃ Ag ж*. a=0,1 a=0,005
в. Ag AgNO ₃ AgNO ₃ Ag m=0,02 m=0,1	ж ^{2*} . a=0,005 a=0,1
г. Pt, H ₂ HCl HCl H ₂ , Pt m=0,02 m=0,1	ж ^{3*} . a=0,1 a=0,1
д. Cu Cu ²⁺ Cu ²⁺ Cu ⁺ Pt a=0,5 a=0,1; a=10 ⁻⁵	ж ^{4*} . a=0,005 a=0,005
	з. Ag AgCl KCl Hg ₂ Cl ₂ Hg(Pt) 0,1 М

Жавоб: E (вольтларда) —

а. 2,242; б. 0,355; в. 0,037; г. 0,039; д. 0,061; е. 1,092; ж*. 0,933; ж^{2*}. 1,048; ж^{3*}. 1,009; ж^{4*}. 0,0971; з. 0,046.

3. Нима учун сольватланиш катион ёки электронларнинг металлдан эритмага ўтишига ёрдам беради?

4. XII.3 тенгламадаги қандай нисбатлар билан гальваник элементдаги реакция энтальпиясининг ΔH ишораси белгиланади? Бу шароитлар ишлайётган элемент ҳароратининг ўзгаришига қандай таъсир қилади?

5. Гальваник элементдаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияси мувозанат константасини E^0 нинг қиймати бўйича аниқлаш мумкин эканлигини кўрсатинг.

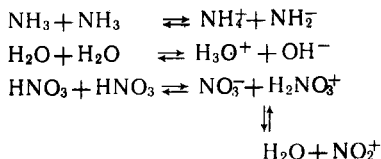
6. Гальваник элементлардаги реакцияларнинг мувозанат константаларини ҳисобланг.
7. Кумуш хлорид электроди $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$ потенциали ифодасини ёзинг.
8. Водород-кислород элементининг ЭЮК ни ҳисобланг. Турли мисолларда унинг ЭЮК H^+ ёки OH^- ионлари концентрациясига боғлиқ эмаслигини кўрсатинг.
9. Қандай ҳолатда элементда контакт потенциал бўлмаслиги мумкин?
10. Исталган гальваник элементда учтадан кам бўлмаган потенциаллар сакраши маъжудлигини кўрсатинг.
11. Нима учун мис тузи эритмасига рух кукуни қўшилганда мис сиқиб чиқарилишини тушунтириб беринг.
12. Аналитик кимёда эритмада йоднинг борлиги куйидаги сифат реакциялари орқали аниқланади: эритма юзасига юпқа қават ҳосил бўлгунча бензол қуйилади ва хлорли сув қўшилади. Нима кузатилади? Қандай жараёнлар боради? Мувозанат константасини қандай ҳисоблаш мумкин?
13. Тўрт валентли калай ёки бромнинг қайси бири энг яхши оксидловчи эканлигини қандай аниқлаш мумкин? Икки валентли мис ва йодлардан қайси бири кучлироқ оксидловчи эканлигини-чи?

XIII боб. ИОН МУВОЗАНАТЛАР

XIII. 1. КИСЛОТА — ИШҚОР МУВОЗАНАТЛАРИ

Протолитик деб аталувчи мувозанат бир заррадан иккинчиси га протонларнинг ташиб ўтилиши натижасида пайдо бўлади.

Бир компонентли системаларда куйидаги протолитик реакциялар боради:

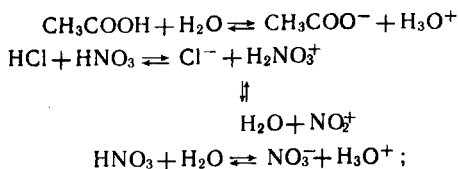


H_3O^+ иони гидроксоний иони деб аталади, шунга ўхшаш NO_2^+ ни нитроний иони дейилади. Барча реакцияларда зарралардан бири протонлар донори (кислота) бўлса, иккинчиси эса протонлар акцептори (ишқор) бўлади. Ҳар бир мувозанатда кислота — *асос жуфтлари* катнашади. Бир хил зарраларнинг биридан иккинчисига протон ўтгандаги мувозанатлар *автопротолитик* (автопрот) мувозанатлар, системалар эса *ўз-ўзидан протонланувчи* системалар дейилади.

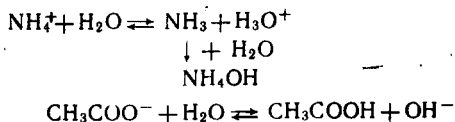
Бир компонентли системаларда протонга нисбатан донор ёки акцептор хоссасига эга бўлган заррачалар бир-биридан фарқланмайди. Шунинг учун автопротлик даража катта эмас. Лекин учинчи мувозанатда иккита биринчисига нисбатан у каттарок бўлиши керак, чунки мувозанат нитроний ионининг ҳосил бўлиши натижасида силжийди.

Иккиламчи системаларда протонларнинг ташиб ўтилиши «компонентларнинг протон-донор ёки протон-акцепторлик хоссалари нисбатига боғлиқ, лекин турли тип мувозанатларда кислота-асос жуфтлари ҳам катнашади.

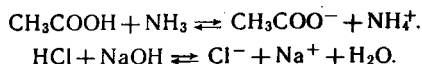
Мисоллар:
диссоциланиш —



гидролиз —



нейтралланиш —



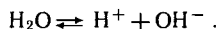
Сув минерал кислоталарнинг донорлик қобилиятини тенглаштиради: сувда уларнинг ҳаммаси протонларнинг донори бўлади. Лекин кислоталар аралашмасида донорлик қобилияти турлича бўлади. Донорлик қобилияти бўйича уларни қуйидаги тартибда жойлаштириш мумкин:



Келтирилган мувозанатлар константалари турли усулларда ўлчаниши мумкин. Хусусан, катта аҳамиятга эга бўлган диссоциланиш константаси кондуктометрик ўлчаш (XIV боб), потенциалометрик ва колориметрик усуллар ёрдамида топилади.

XIII. 2. ВОДОРОД КЎРСАТКИЧ (pH)

Маълумки, сув қуйидаги тенглама бўйича диссоциланади:



Бу реакциянинг диссоциланиш константаси (термодинамик мувозанат константаси)

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

га тенг бўлиб, a_i — активликлар дейлади ($a_i = p_i/p_i^0$ ёки $a_i = \gamma_i N_i$, N_i — модданинг моляр қисми, γ_i — активлик коэффициент). Ўз буғи билан мувозанатда бўлган тоза суюқлик учун $p_i/p_i^0 = a_i = 1$ бўлади (p_i^0 — тоза суюқликнинг тўйинган буғ босими, p_i — суюқликнинг айни ҳароратдаги парциал буғ босими), шунинг учун тоза сувнинг активлиги $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ десак,

$$K_a = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_{\text{суб}}$$

$K_{\text{суб}}$ катталикини *субнинг ион кўпайтмаси* дейилади. Унинг қиймати фақат ҳароратга боғлиқ бўлади:

$$25^\circ\text{C да } K_{\text{суб}} = 1,008 \cdot 10^{-14}.$$

Бундан 25°C да $a_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{суб}}} = 10^{-7}$ *г-ион/л* га тенг бўлади. Сувда кислота ёки ишқор эритилса, водород ионлари концентрацияси ортади ёки камаяди.

Водород ионларининг активлиги қуйидагича белгиланади:

$$\text{суда: } a_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+],$$

кучли кислотада: $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$ ёки $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} c_{\pm}$ (бу ерда γ_{\pm} ва γ_{\pm} ионларнинг ўртача активлик коэффициентлари; m_{\pm} ва c_{\pm} ионларнинг ўртача моляллиги ва молярлиги).

кучсиз кислотада: $a_{\text{H}^+} \approx c_{\text{H}^+}$.

a_{H^+} ёки $[\text{H}^+]$ катталикларни *актив кислоталилик* ва m ёки c концентрациялар *умумий кислоталилик* деб номланган.

Актив кислоталикини водород кўрсаткич pH (водород ионлари активликларининг манфий логарифми) орқали ифодалаш қабул қилинган: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$.

25°C да нейтрал эритмада $\text{pH} = 7$,
кислотали эритмада $\text{pH} < 7$,
ишқорли эритмада $\text{pH} > 7$.

Субнинг ион кўпайтмаси тенгламасидан кўришиб турибдики, 25°C да ҳар қандай эритмада $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ бўлади. Амалда pH қиймати $0 \div 14$ ораллиғида бўлган эритмалар билан иш кўрилади, лекин pH нолдан кичик ва 14 дан катта қийматлар ҳам бўлиши мумкин (чунки водород ионлари активлиги шартли тушунча бўлиб, pH қиймати аниқ топиладиган катталиклар, масалан, диссоциллаш константалари билан мослаштирилади).

ХIII.3. Буфер эритмалар

Таркибида кучсиз кислота ва унинг кучли асос билан ҳосил қилган тузини (CH_3COOH билан CH_3COONa) ёки кучсиз асос ва унинг кучли кислота билан (NH_4OH билан NH_4Cl) ҳосил қилган тузини тутган эритмаларга буфер эритмалар дейилади. Кислотанинг тузга (ёки асоснинг тузга) нисбатини ўзгартириб, керак бўлган pH га эга буфер эритмани тайёрлашимиз мумкин. Буфер эритмаларни суолтириш улардаги водород ионлари концентрациясини деярли ўзгартирмайди. Буфер эритмаларга кучли кислота ёки кучсиз асос қўшилса, худди шундай нисбатда сувга қўшилганига нисбатан эритманинг кислоталиги ёки асослиги камроқ ўзгаради. Бў ҳодиса буфер таъсири дейилади ва у эритманинг *буфер сифими*га боғлиқ бўлади. Буфер сифими буфер эритманинг pH қийматини бир бирликка ўзгартириш учун талаб қилинган кучли

кислота ёки асоснинг микдори билан тавсифланади. Буфер эритмалар суюлтирилганда уларнинг буфер сифими камаяди. Берилган концентрацияда кислота билан тузнинг нисбати бирга тенг бўлган эритма энг катта буфер сифимига эга бўлади.

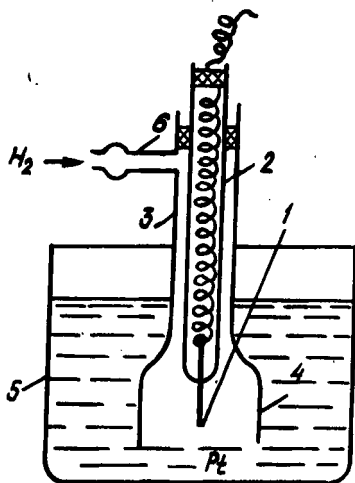
Буфер эритмалар

Таркиби	pH	Таркиби	pH
$\text{HCl} + \text{CaCl}_2$	1,0—2,2	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	6,8—9,2
$\text{HCl} + \text{калий бифталат}$	2,2—3,8	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$	7,8—10,0
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	3,7—5,6	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaOH}$	9,2—11,0
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	5,3—8,0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$	11,0—12,0

XIII. 4. ПОТЕНЦИОМЕТРИК ЎЛЧАШЛАР

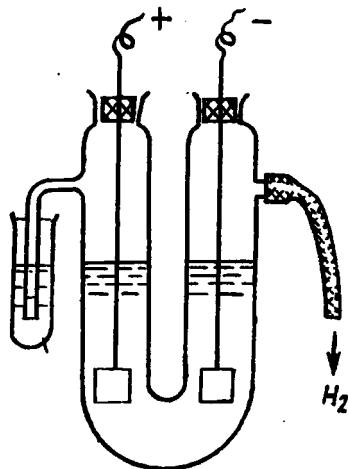
Водород кўрсаткичини аниқлаш

Водород кўрсаткич бир неча усулда ўлчаниши мумкин: колориметрик, кондуктометрик ва потенциометрик. Потенциометрик усулда pH ни электродлардан бири (индикатор бўлиб хизмат қилувчи) водород ионларига нисбатан қайтар бўлган, иккинчиси эса ўрганилаётган эритманинг хоссаларига боғлиқ



XIII. 1- расм. Водород электроди:

1 — платиналанган платина электроди; 2, 3 — шиша найчалар; 4 — водороднинг чиқиши учун тешик; 5 — текширилаётган эритма учун идиш; 6 — водородни ўиритиш учун мўлжалланган ёнлама найча.



XIII. 2- расм. Водород олиш учун электролиз олиб бори- лувчи асбоб.

бўлмаган ўзгармас потенциалга эга бўлган гальваник элемент ёрдамида аниқланади.

Водород электроди, хингидрон ва шиша электродлари индикатор электрод бўлиб хизмат қилади. Ўзгармас потенциалга эга бўлган электрод сифатида кўпинча нормал каломель электроди ишлатилади.

Водород электроди ёрдамида ўлчаш. Водород электродининг тузилиши XIII.1- расмда кўрсатилган. Мис ўтказгичга уланган (1- нукта) платиналанган платина (Pt) сим (Г иловага қаранг) шиша найга (2) уланган. Шиша най пўкак орқали пастки қисми кенгайтирилган найга (3) киритилган. Унда газ кириши учун бир неча тешиқлар (4) қилинган. 3- найнинг кенгайтирилган қисми водород ионлари тутган эритма (5) солинган идишга туширилади. Бунда платина сим эритмага тўлиқ туширилмаслиги керак. 6- йўлдан электролитик усулда олинаётган водород оқими ўтказилади, у эса платина симдан ўтиб, бир қисми унда адсорбиланади («тўйинтиради») ва эритма орқали ва тешиқлардан атмосферага ўтади.

Ишқорий эритмаларнинг рН ини аниқлаш учун бошқача тузилишдаги электродлар ишлатилади, улар эритманинг ҳаво билан контактига ва эритмага углерод икки оксиднинг ўтишига тўсқинлик қилади (XIII.4- расмга қаранг).

Пирогаллолнинг ишқорий эритмасини ва сувни тутган ювилувчи склянкалардан водородни ўтказиб, кислород қолдиқларидан тозаланган бўлиши керак.

Осон оксидланувчи ёки қайтарилувчи моддалар, масалан, азот, хром, марганец кислоталарининг тузлари, темир оксиди ва органик моддалар, шунингдек, платинанинг сиртини «заҳарловчи» моддалар (яъни ундан водородни сиқиб чиқарувчи) бўлган ҳолларда водород электродини қўллаб бўлмайди. «Заҳарловчи» моддаларга озод галогенлар, арсенидлар, сульфидлар ва бошқалар мисол бўлади. Водород электродини бошқа электродлар билан улаётганда электролитик кўприкни қўллаш керак.

ЭЮК ни ўлчаш пайтида водород оқими узлуksиз бўлиши керак. Шиша найнинг кенгайтирилган қисми ва эритмадан ҳаво тўлиқ сиқиб чиқарилгач ҳамда платина водород билан тўйингач мувозанат ўрнатилади. Мувозанатнинг ўрнатилиши найчалар ҳажмига, ювилувчи склянка ва водород электроди тузилишига боғлиқ бўлади. Бунинг учун тахминан 10—20 мин талаб қилинади. Водород ювилувчи суюқлик орқали 2—3 с да тахминан 1—2 пуфакча тезлигида етказиб берилиши керак.

Электролиз олиб борилаётган идишдаги (XIII.2- расм) суюқлик сатҳининг тушиб кетмаслигига эътибор бериш керак, акс ҳолда электрод билан суюқлик чегарасида учқун чиқиши мумкин. *Учқун чиққан пайтда электролиз идишини тезда ўчириниш керак, акс ҳолда портлаш содир бўлиши мумкин.*

Водород ва каломель электродларидан ташкил топган элементда каломель электроди мусбат бўлади. Элементнинг ЭЮК

$$E = E_{(н.к.э.)} - E(H^+, H_2) = E_{(н.к.э.)} - 0,0591 \lg a_{H^+}$$

га тенг бўлади.

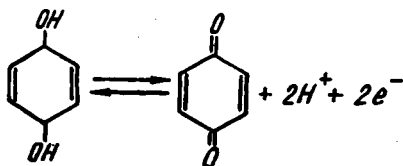
$$\text{Бундан: } \lg a_{H^+} = (E_{(н.к.э.)} - E) / 0,0591 \text{ ва}$$

$$pH = [E - E_{(н.к.э.)}] / 0,0591 \quad (\text{XIII.3})$$

келиб чиқади.

Хингидрон электроди билан ўлчаш. Хингидрон электрод эритмага солинган хингидрондан ва унга туширилган силлик платина симдан иборат (хингидрон хинон $C_6H_4O_2$ ва гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ нинг эквимолекуляр бирикмасидир). Гидрохиноннинг сувдаги эрувчанлиги жуда кам бўлганлиги сабабли, унинг озгинагина миқдори ҳам ўлчашлар олиб боришда керак бўладиган тўйинган эритмани тайёрлаш учун етарлидир. Эритманинг тўла тўйиниши учун эритмадаги хингидронни аралаштириш талаб қилинади.

Хингидрон сувли эритмаларда хинон ва гидрохинонга парчала-нади ва улар орасида оксидланиш-қайтарилиш мувозанат ҳолати ўрнатилади. Хинон оксидланган, гидрохинон эса қайтарилган ҳолатдадир:



Бу мувозанатда водород ионлари катнашгани сабабли оксидланиш — қайтарилиш потенциали эритманинг водород кўрсаткичи pH га боғлиқ бўлади. *Хингидрон электродини ишқорий эритмаларда қўллаш мумкин эмас*, чунки гидрохиноннинг ишқорий тузлари ҳосил бўлиши натижасида хинон билан гидрохиноннинг ўзаро нисбати бирдан фарқланиб қолади (эквимолекуляр бўлмайди). Хинон билан гидрохиноннинг нисбати кучли электролит тузлари иштирокида ҳам ўзгариб қолиши мумкин. Хингидрон электроди водород электродига нисбатан оксидловчиларга чидамли бўлади.

Қаломель ва хингидрон электродларидан иборат гальваник элементда хингидрон электроди мусбат бўлади. Бу гальваник элементнинг ЭЮК

$$E = E_{х.г.} - E_{н.к.э.} = E_{х.г.}^0 + 0,0001987 \lg a_{H^+} - E_{н.к.э.}$$

га тенг бўлади. Бу тенгламадан

$$\lg a_{H^+} = \frac{E - E_{х.г.}^0 + E_{н.к.э.}}{0,0001987 T}, \quad pH = \frac{E_{х.г.}^0 - E_{н.к.э.} - E}{0,0001987 T}$$

келиб чиқади. Температура $25^\circ C$ бўлганда,

$$pH = \frac{E_{\text{х.г.}}^0 - E_{\text{н.к.э.}} - E}{0,0591} \quad (\text{XIII.4})$$

тенглама ҳосил бўлади. Бу тенгламада $E_{\text{х.г.}}^0 = 0,699 - 0,00074 (t - 25)$.

Шиша электрод билан ўлчаш. Шиша электродининг (юпка деворли шиша мембрана) қўлланилиши шиша таркибидаги катионларнинг эритма катионлари билан алмашилишига, шиша асосини ташкил қилувчи анионларнинг эса, эритма анионлари билан алмашина олмаслигига асосланган. Бундай катион одатда Na^+ (шунингдек Li^+ , K^+) катионлари бўлади. Шисани хлорид кислота эритмасида узок ушлаб тургандагина H^+ катионлари шиша ичига қиради.

Шиша ва эритма орасида катионлар алмашилиши уларнинг шишадаги ва эритмадаги тақсимланиш коэффициентлари билан характерланувчи мувозанат нисбатларига мос равишда содир бўлади (XI боб).

Шиша ва эритма орасида H^+ ва Na^+ тақсимланиш коэффициентларининг нисбатини қиритиб

$$\frac{k_{\text{H}^+}}{k_{\text{Na}^+}} = \frac{a_{\text{H}^+}/a'_{\text{H}^+}}{a_{\text{Na}^+}/a'_{\text{Na}^+}} = K$$

ни ҳосил қиламиз. Бу ерда шишадаги ионларнинг активлиги штрих билан белгиланган.

Бундан*

$$\frac{a_{\text{H}^+}}{a'_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{H}^+} + K a_{\text{Na}^+}}{a'_{\text{H}^+} + a'_{\text{Na}^+}} \quad (\text{XIII.5})$$

Шишадаги катионлар активликларининг йиғиндиси ўзгармас бўлгани учун

$$a_{\text{H}^+}/a'_{\text{H}^+} = (a_{\text{H}^+} + K a_{\text{Na}^+})/\text{const}$$

бўлади.

* (XIII.5) ифода қуйидагича келиб чиқади:

$$K = (a_{\text{H}^+}/a'_{\text{H}^+}) / (a_{\text{Na}^+}/a'_{\text{Na}^+})$$

$$K a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+} = a'_{\text{Na}^+}/a'_{\text{H}^+}$$

Тенгламанинг икки қисмига бирни қўшиб, умумий махражга келтирсак

$$\frac{K a_{\text{Na}^+} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{a'_{\text{Na}^+} + a'_{\text{H}^+}}{a'_{\text{H}^+}}$$

ни оламиз, бундан (XIII.5) тенглама келиб чиқади.

Шиша билан эритма орасида ионларнинг турлича таксимланганлиги натижасида шиша — эритма сирти яқинида потенциаллар фарқи пайдо бўлади. Бу сирт яқинидаги потенциалнинг сакраши

$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 = \theta \lg(a_{\text{H}^+}/a'_{\text{H}^+})$$

ёки

$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 + \theta \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+}/\text{const})$$

га тенг бўлади.

Бундан:

$$E_{\text{шиша}} = E_{\text{шиша}}^0 + \theta \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+}) \quad (\text{XIII.6})$$

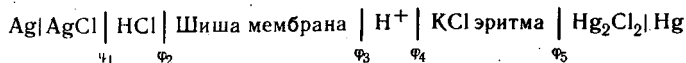
бу тенгламада

$$E_{\text{шиша}}^0 = E_{\text{шиша}}^0 - \theta \lg \text{const.}$$

XIII.6 тенгламада $2,3 RT/F$ ўрнига θ катталиги қўйилган. Шишанинг сиртки ўзгарувчанлиги туфайли токнинг ўтиб кетиши натижасида θ нинг қиймати $2,3 RT/F$ дан кичикроқ бўлади.

E (шиша) потенциални ўлчаб бўлмайди, лекин шиша мембрананинг икки тарафида жойлашган икки эритманинг потенциаллари фарқини ўлчаш мумкин.

Қуйидаги гальваник занжирни кўриб чиқамиз:



Бу занжирда φ_1 — $0,1 M \text{HCl}$ эритмасидаги кумуш хлорид электроднинг потенциали; φ_2 — $0,1 M \text{HCl}$ эритмаси — шиша сирти яқинидаги потенциал; φ_3 — шиша — эритма (эритма водород ионларининг хоҳлаган активлигига эга бўлиши мумкин) сирти яқинидаги потенциал; φ_4 — мазкур эритма билан KCl эритмаси чегарасидаги диффузион потенциал; φ_5 — каломель электроднинг потенциали. $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_5$ потенциаллар ўзгармас; φ_4 потенциали жуда кичик қийматга эга бўлгани учун уни ҳисобга олмасамиз ҳам бўлади, φ_3 потенциали эса эритмадаги водород ионларининг активлигига боғлиқ.

$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ потенциалларни бирлаштириб, (XIII.6) кўринишдаги тенглама ёзсамиз бўлади. Бу ҳолда занжирнинг ЭЮК

$$E = (E_{\text{н.к.э.}}) - [E_{\text{шиша}}^0 + \theta \lg(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+})]$$

га тенг бўлади, бу ерда E^0 (шиша) қайд этилган потенциаллар йиғиндисидан иборатдир ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$). У шиша таркибига ва ички электродга боғлиқ, лекин уни аниқ қийматларга эга бўлган турли электродларнинг стандарт потенциаллари E_i^0 билан айнан ўхшаш деб тушуниш керак эмас.

K коэффиценти жуда кичик катталикдир: $\sim 10^{-10} - 10^{-14}$. Кислотали ва кучсиз ишқорий муҳитда $a_{\text{H}^+} > Ka_{\text{Na}^+}$; шунинг

учун:

$$E = E_{(н.к.э.)} - E_{\text{шиша}}^0 - \theta \lg a_{H^+} \quad (\text{XIII.7})$$

Бундай шароитларда шиша электрод водород катионларига нисбатан қайтар бўлади. Бу қуйидаги тенглама ёрдамида рН ни аниқлашга имкон беради:

$$E = E_{(н.к.э.)} - E_{\text{шиша}}^0 + \theta \text{pH}. \quad (\text{XIII.7a})$$

Бу тенглама (XIII.7) дан келиб чиқади.

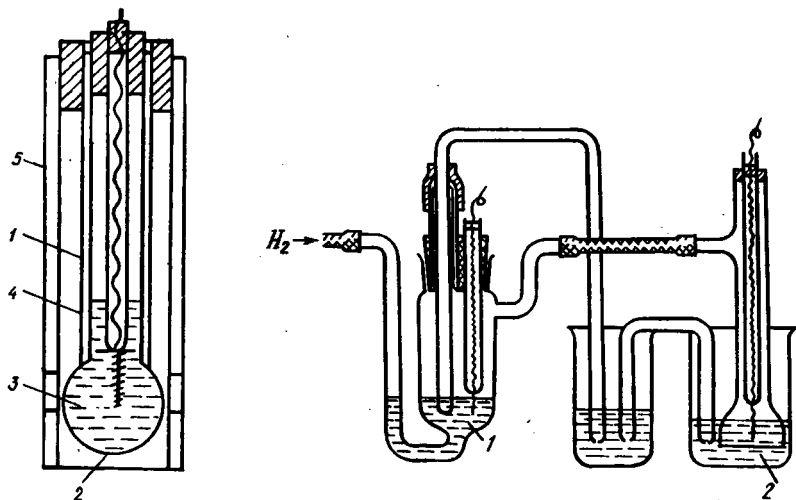
Кучли ишқорий мухитда $Ka_{Na^+} > a_{H^+}$. Унда электрод натрий катионларига нисбатан қайтар бўлиб қолади.

Шиша электроднинг қўлланиш соҳаси шиша таркибига боғлиқ*. Айрим шишалар рН нинг 1 дан 14 гача бўлган қийматларини камраб олиши мумкин.

Шиша электроднинг водород ва хингидрон электродларига нисбатан афзаллиги қуйидагилардан иборат:

ўлчашдаги эритмага бегона моддалар аралаштирилмайдиган (водород, хингидрон);

электроднинг потенциали оксидловчи ва қайтарилувчиларнинг мавжудлигига боғлиқ эмас;



XIII. 3- расм. Шиша электрод:

1 — ички электрод; 2 — мембрана; 3 — ички эритма; 4 — йўғон деворли най; 5 — шарсимон электродни химоя қилувчи шил

XIII. 4- расм. Сувнинг ион қўпайтмасини аниқловчи асбоб:

1 — ишқор эритмаси; 2 — кислота эритмаси

* Электродлар турли таркибли махсус шишалардан тайёрланади.

электрод рН нинг кенг соҳасида қўлланилиши мумкин;

электрод заҳарланмайди;

электроднинг потенциали бир ондаёқ ўз қийматига эга бўлади.

Шиша электроднинг камчиликларига ички қаршилиқнинг катталиги ва мўртлиги киради.

Шиша электродда (XIII.3-расм) ички электрод сифатида қуйидаги электродлар қўлланилади: HCl эритмасидаги кумуш хлорид (юкорирокқа қаранг); буфер эритмасидаги хингидрон ёки KCl эритмасидаги каломель электродлари.

Шиша ва каломель электродларидан иборат гальваник элементнинг ички қаршилиги жуда катта бўлиб, ўнлаб МОм ларни ташкил қилиши мумкин. Шу сабабли ЭЮК ни ўлчаш учун катта ички қаршилиққа эга бўлган махсус асбоблар ишлатилади; бу эса шиша мембранадаги кучланишнинг пасайиши ўлчаётган ЭЮК дан чиқариб ташлашга имкон яратади. Бу мақсадларда рН — метр деб аталувчи электрон потенциометрлар (масалан, рН-метр — милливольтметр рН-121) кенг қўлланилмоқда.

Ўлчашлар бошланмасдан аввал потенциометр шкаласи калибровка қилинади. Бу эталон буфер эритмалар ёрдамида ўтказилади (IX илова). (XIII.7а) тенгламага биноан ЭЮК ва эритманинг рН и чизикли боғланган. Бир неча буфер эритмаларнинг рН ини ўлчаб, калибровка графиги чизилади. Агар ЭЮК нинг рН га боғлиқлиги, тажриба хатосини ҳисобга олган ҳолда, чизикли боғланишга эга бўлса, потенциометрнинг калибровкаси туғалланган ҳисобланади.

Текширилатган эритманинг рН қиймати калибровка қилинган чизикдан топилади.

Потенциометрнинг шкаласи бевосита рН ўлчов бирлигида ифодаланиши мумкин. Бу ҳолда калибровка чизигини тузаётганда абсцисса ўкига буфер эритма рНининг ҳақиқий қиймати, ордината ўкига эса рН нинг аниқланган қиймати қўйилади.

Шиша электродни сувда ёки HCl нинг 0,1 M эритмасида сақлаш керак. Қуриб қолган электрод шу эритмада 24 соат давомида ҳўлланади.

Ҳисобот намунаси

Шиша электрод ёрдамида рН ни аниқлаш

Буфер эритма таркиби:

Ўлчаш тартиби	V _{кисл} /V _{туз}	Стуз	u _± (туз)	Буфер эритма рН и	
				ҳисобланган	ўлчанган

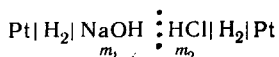
Текшириш (контроль) эритмаси: рН_{ўлчанган} =; рН_{ҳисоб} =

График: рН_{ҳисоб} — рН_{ўлчанган}

Ω

Сувнинг ион кўпайтмасини аниқлаш

Сувнинг ион кўпайтмаси куйидаги концентрацион элементнинг ўлчанаётган ЭЮК бўйича топилади:



Ион кўпайтмасини ўлчаш учун XIII.4- расмда тасвирланган асбобдан фойдаланилади. Ишкорли эритма учун қўлланиладиган водород электроди углерод оксид газини эритмага ўтишига қаршилиқ қиладиган ҳолатда тузилади. Уни капилляр воронка ёрдамида юкоридаги ёнлама най орқали сув ва ишкор эритмаси билан ювилади. Кейин ишкор эритмаси куйиб олинади ва электролитик кўприк киритилади. Тажриба пайтида электрод орқали ишкор эритмаси (1) га ва кислота эритмаси (2) га туширилган куйи қисми кенгайтирилган электрод орқали узлуксиз равишда водород газини ўтказилади. Эритма газга тўйингач ЭЮК (ўзгармас бўлганида) ўлчанади. Элементнинг ЭЮК (XII боб):

$$E = 0,0591 \lg (a_{\text{H}^+ (\text{кислотада})} / a_{\text{H}^+ (\text{ишкорда})})$$

га тенг бўлади.

Сувнинг ион кўпайтмаси тенгламасига (XIII.1) асосан:

$$a_{\text{H}^+ (\text{ишкорда})} = K_{\text{суб}} / a_{\text{OH}^- (\text{ишкорда})}$$

бўлади.

Охирги икки тенгламани умумлаштириб,

$$E = 0,0591 \lg (a_{\text{H}^+ (\text{кислотада})} a_{\text{OH}^- (\text{ишкорда})} / K_{\text{суб}});$$

$$E = 0,0591 \lg (\gamma_2 m_2 \gamma_1 m_1 / K_{\text{суб}})$$

ни келтириб чиқарамиз, бу ерда $a_{\text{H}^+} = \gamma_2 m_2$ ва $a_{\text{OH}^-} = \gamma_1 m_1$ (m_2 ва m_1 — электрод эритмаларидаги кислота ва ишкор эритмаларининг моляллиги; γ_2 ва γ_1 — уларнинг ўртача ион активлик коэффициентлари; $\gamma \equiv \gamma_{i \pm}$. VII илова). Сувнинг ион кўпайтмаси $K_{\text{суб}}$ сўнги тенглама асосида ҳисобланади.

Кумуш хлориднинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш

Ушбу ҳолда куйидаги концентрацион элементнинг ЭЮК ўлчанади:



Элементнинг ЭЮК $E = 0,0591 \lg (a'_{\text{Ag}^+} \vdots a''_{\text{Ag}^+})$ га тенг, бу ерда a'_{Ag^+} — AgNO_3 эритмасидаги кумуш ионларининг активлиги;

$a_{\text{Ag}^+} - \text{AgCl}$ нинг KCl бўлган эритмасидаги кумуш ионларининг активлиги.

AgCl нинг эрувчанлик кўпайтмасини L орқали белгилаб ва юқоридаги фикрларни қайтариб,

$$E = 0,0591 \lg(\gamma_1 m_1 \gamma_2 m_2 / L)$$

ни келтириб чиқарамиз, бу ерда $\gamma_1 - m_1$ молялли AgNO_3 эритмасининг активлик коэффиценти ва $\gamma_2 - m_2$ молялли KCl эритмасининг активлик коэффиценти (VII илова).

Кумуш хлорид электродининг тайёрланишини Γ иловадан қаранг.

Тузнинг гидролизланиш константасини аниқлаш

Сувнинг ионланган тузлар билан таъсирланиши гидролиз деб аталади. Куйидаги

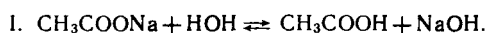
I. Кучсиз кислота ва кучли асосдан;

II. Кучсиз асос ва кучли кислотадан;

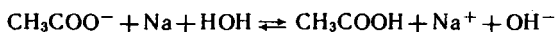
III. Кучсиз кислота ва асосдан ҳосил бўлган тузлар гидролизда қатнашиши мумкин.

Гидролиз натижасида тузнинг таркибига боғлиқ равишда кучсиз кислота ва асосларнинг қандайдир миқдори ҳосил бўлиши мумкин.

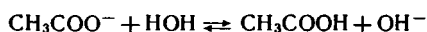
Бу ҳолатларни мисоллар орқали кўриб чиқамиз:



Туз ва ишқор суюлтирилган эритмада тўлиқ диссоцилангани учун, сув билан кислота эса диссоциланмаганлиги сабабли куйидагича ёзиш мумкин:



ёки



Гидролиз натижасида эритма реакцияси ишқорий бўлади. Массалар таъсири қонуни бўйича ёзилган реакциянинг мувозанат константаси (II боб): $K = a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-} / a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{HON}}$ га тенг бўлади.

Суюлтирилган эритмаларда сувнинг активлиги a_{HON} бирга яқин, шунинг учун гидролиз константаси:

$$K_f = a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{OH}^-} / a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

бўлади.

Гидролиз даражаси β гидролизга учраган тузнинг мольлар сони эритилган тузнинг мольлар сони нисбатига тенг бўлсин. Тузнинг концентрацияси $c(M)$ бўлганда гидролизланмаган тузнинг (CH_3COO^- — ионларнинг) активлиги $c(1 - \beta) u_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ га ҳосил бўлган OH^- ионларининг активлиги эса, $c\beta u_{\text{OH}^-}$ га тенг.

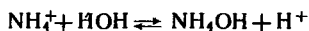
Диссоциланмаган кучсиз кислотанинг активлиги амалда унинг концентрациясига тенг. Бир хил ион кучларига (179-бет) бир хил активлик коэффициентлари жавоб бергани учун $y_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx y_{\text{OH}^-}$ бўлади, унда:

$$(1-\beta)^2 c_{\text{H}^+} = \frac{c_{\text{OH}^-} c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_4\text{OH}}} (1-\beta) \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \beta^2 c$$

$\beta \ll 1$ бўлгани сабабли, $K_r = \beta^2 c$ ни оламиз.

Тажрибада бевосита гидроксил ионларининг активлиги a_{OH^-} эмас, балки водород ионларининг активлиги a_{H^+} аниқланади. Бу ҳолда $a_{\text{OH}^-} = \beta y_{\text{OH}^-} = K_{\text{суб}} / a_{\text{H}^+}$, бундан

$$\beta = a_{\text{OH}^-} / c y_{\text{OH}^-} = K_{\text{суб}} / a_{\text{H}^+} c y_{\text{OH}^-}$$

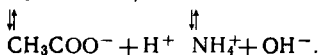
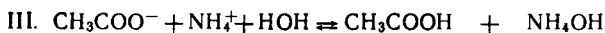


Бу ерда эритма гидролиз натижасида кислотани реакцияга эга бўлади. Биринчи мисолдаги каби $K = a_{\text{NH}_4\text{OH}} a_{\text{H}^+} / a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{HON}}$ ни топамиз ва

$$K_r = a_{\text{NH}_4\text{OH}} a_{\text{H}^+} / a_{\text{NH}_4^+} = \beta c \beta y_{\text{H}^+} / c (1-\beta) y_{\text{NH}_4^+} = \beta^2 / (1-\beta)$$

Гидролиз даражаси $\beta = a_{\text{H}^+} / c$.

$\beta \ll 1$ бўлганда $K_r = \beta^2 c$.



Бундан тузлар эритмасида рН гидролиз натижасида ҳосил бўлаётган кучсиз кислота ва асоснинг диссоциланиш константалари орасидаги нисбатга боғлиқ бўлади. Агар $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ даги каби $K_{\text{кис (дис)}} = K_{\text{ишкор (дис)}}$ бўлса, эритма нейтрал реакцияга эга бўлади ($\text{pH} = 7$):

$$K_r = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{NH}_4\text{OH}} y_{\text{CH}_3\text{COOH}} y_{\text{NH}_4\text{OH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{NH}_4^+} y_{\text{CH}_3\text{COO}^-} y_{\text{NH}_4^+}} = \frac{(\beta c)^2}{(1-\beta)^2 c^2} \frac{1}{y_{\pm}^2} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2 y_{\pm}^2}$$

Бу тенгламадан жуда суюлтирилган эритмаларда, яъни $y_{\pm} \approx 1$ бўлганда, гидролиз даражаси туз концентрациясига боғлиқ эмаслиги келиб чиқади. Камрок суюлтирилган эритмаларда эритманинг ион кучи ортиши билан гидролиз даражаси камайди, чунки бунда y_{\pm} камайди. Гидролиз даражаси:

$$\beta = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}} = c_{\text{NH}_4\text{OH}} / c_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}$$

Агар β ни аниқлаш учун a_{H^+} ўлчанса, унда гидролизланаётган

тузнинг анионлари CH_3COO^- иштирокида CH_3COOH нинг диссоциланиши натижасида H^+ ионлари пайдо бўлишини ҳисобга олиш керак; бундан ташқари, бу ҳолда

$c_{\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{туз})} \gg c_{\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{кисл})}$ бўлади.

Унда:

$$K_{\text{кис (дис)}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{туз})} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{c(1-\beta) c_{\text{H}^+}}{c\beta}$$

бундан $\beta = c_{\text{H}^+} / (K_{\text{кис (дис)}} + c_{\text{H}^+})$. Бу ерда $c_{\text{H}^+} \approx a_{\text{H}^+}$.

Юкоридаги изоҳдан эритманинг водород кўрсаткичи маълум бўлса, гидролиз константасини ҳисоблаш мумкин эканлиги келиб чиқади. Водород кўрсаткичи хингидрон, водород ёки шиша электродлардан ва каломель электродидан иборат гальваник элементнинг ЭЮК ни ўлчаб топилади. Бунда текширилаётган эритма электролит сифатида хизмат қилади: Платина электроди синчиклаб тозаланган ёки, водород электроди қўлланилаётганда, платиналанган бўлиши керак. Сув нейтрал бўлиши керак.

I, II ва III ҳоллар учун гидролиз константаси сувнинг ион кўпайтмаси билан қуйидагича боғланган:

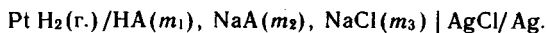
$$\text{I. } K_r = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{кис (дис)}}}; \text{ II. } K_r = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{ишкор (дис)}}}; \text{ III. } K_r = \frac{K_{\text{сув}}}{K_{\text{кис (дис)}} K_{\text{ишкор (дис)}}}$$

Кучсиз электролитнинг диссоциланиш константасини аниқлаш*

НА кучсиз кислота $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ тенгламага бўйича диссоциланади ва

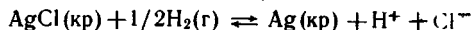
$$K_a (\text{дис}) = a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}} = m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{A}^-} \gamma_{\text{A}^-} / m_{\text{HA}} \gamma_{\text{HA}} \quad (\text{XIII.8})$$

Кучсиз кислоталарнинг $K_a (\text{дис})$ сини аниқлаш учун буфер аралашмалар ва қуйидаги типдаги гальваник элементлардан фойдаланиш қулайдир:



m_1 , m_2 ва m_3 концентрациялар тахминан тенг қилиб олинади. Фақат кучсиз кислотанинг диссоциланиши натижасидагина эритмада водород ионлари ҳосил бўлади. Кучсиз кислота ва унинг тузи микдорларининг ўзгариши a_{H^+} нинг ўзгаришини келтириб чиқаради, чунки улар (XIII.8) тенглама билан боғлангандир. Кумуш хлорид электродининг потенциални белгилувчи хлор ионларининг активлиги ўзгармас бўлганда, элементнинг ЭЮК фақат a_{H^+} га боғлиқ бўлади.

Гальваник элементда қуйидаги реакция боради



ва $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ ($1,0132 \cdot 10^5 \text{ Па}$) бўлганда:

$$E = E^0 - 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E^0 - 0,0591 \lg m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}$$

* Тавсия этиладиган адабиётлар: Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М., ИЛ, 1952; Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Л., Химия, 1973.

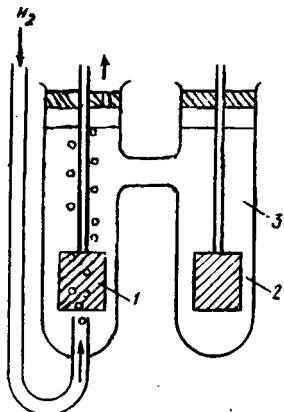
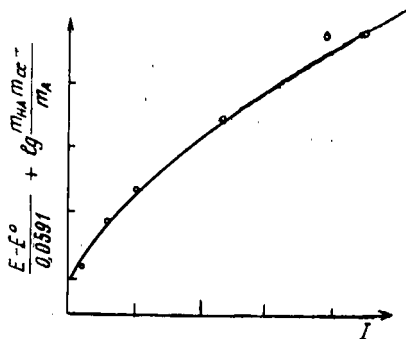
Бу тенгламага (XIII.8) тенгламадан $m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}$ ни қўйиб

$$E = E^0 - 0,0591 \lg \frac{K_a (\text{дис}) m_{\text{HNA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}}$$

ни келтириб чиқарамиз, бундан:

$$\frac{E - E^0}{0,0591} + \lg \frac{m_{\text{HNA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} = -\lg K_a (\text{дис}) - \lg \frac{\gamma_{\text{HNA}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}} \quad (\text{XIII.9})$$

хосил бўлади.



XIII. 5-расм. XIII.9 — тенглама бўйича кучсиз кислотанинг диссоциланиш константасини аниқлаш.

XIII. 6-расм. Кучсиз кислотанинг диссоциланиш константасини аниқлаш учун мўлжалланган Харнед ячейкаси:

1 — платина кораси билан копланган платина пластинкаси; 2 — кумуш хлорид электроди; 3 — натрий хлориднинг, ўрганилаётган кислотанинг ва ушбу кислота натрийли тузининг эритмаси.

(XIII.9) тенгламанинг чап қисмини аниқласа бўлади: E тажрибада аниқланади ва $m_{\text{HNA}} = m_1 - m_{\text{H}^+}$ ↓ $m_{\text{Cl}^-} = m_3$; $m_{\text{A}^-} = m_2 + m_{\text{H}^+}$. Агар m_{H^+} етарли даражада m_1 ва m_2 дан кичик бўлса, $m_{\text{HNA}} = m_1$ ва $m_{\text{A}^-} = m_2$ бўлади. Агар m_{H^+} ни ҳисобга олмаслик мумкин бўлмаса, (XIII.9) тенгламадан $K_{\text{дис}}$ нинг тахминий қиймати ҳисобланади ва у баҳоланади. Бунда активлик коэффициентлари учун Дебай — Хюккелнинг чегаравий қонуни татбиқ қилинади ва $m_{\text{HNA}}/m_{\text{A}^-} = m_1/m_2$ деб олинади. Агар шу усул билан топилган $K_{\text{дис}} < 10^{-4}$ бўлса, $m_{\text{H}^+} = K_{\text{дис}} m_1/m_2$ эканлигига ишонч билан қараса бўлади.

Эритманинг ион қучи нолгача камайганда (XIII.9) тенгламанинг ўнг тарафидаги $\lg(\gamma_{\text{HNA}} \gamma_{\text{Cl}^-} / \gamma_{\text{A}^-})$ аъзо нолга яқинлашади. Шунинг учун $-\lg K_a (\text{дис})$ нинг қийматини (XIII.9) тенгламанинг чап қисмида турган йиғиндини $I=0$ га экстраполяция қилиб топса бўлади (XIII.5-расм).

ЭЮК ни ўлчаш учун Харнед идишини ишлатса бўлади (XIII.6-расм), унда суюқлик орқали тутатиш мавжуд бўлмагани учун диффузион потенциал бўлмайди, демак натижалар тўғри чиқади.

Кучсиз ишқорларнинг диссоциланиш константасини шунга ўхшаб топish мумкин. Фақат кумуш хлорид электроди ўрнига бошқасини танлаш керак, чуқки

AgCl аммиакли ёки бошқа ишқорий эритмаларда эриши мумкин. Хусусан, қумуш йодид электродини, шунингдек, натрий амальгамасидан иборат электродларни ишлатиш мумкин. Диссоциланиш константаси диссоциланиш даражаси α ни топишга имкон беради (IV.3 ва XIV.6- қисмларга қаранг).

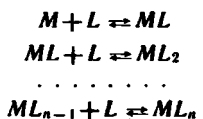
Ҳисобот намунаси

Тажриба тартиби	m_1	m_2	m_3	J	$\frac{m_{\text{HA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}}$	$\lg \frac{m_{\text{HA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}}$	E	$\frac{E-E^0}{0,0591}$	$\frac{E-E^0}{0,0591} \frac{m_{\text{HA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}}$

Чизма: $\frac{E-E^0}{0,0591} + \lg \frac{m_{\text{HA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} = f(J)$.

Эритмадаги комплекс бирикмалар таркибини ва барқарорлик константаларини аниқлаш*

Комплекс ҳосил бўлиш жараёни. Металлларнинг сольватланган катионлари сувли ва сувсиз эритмаларда анионлар ёки молекулалар билан босқичли реакция бўйича комплекс бирикмалар ҳосил қилишга қодир:



Бу ерда M ва L — металл катионлари ва лигандлар (содаллик учун зарядлари ёзилмаган). Комплексларнинг мувозанат таркиби ионларнинг табиати ва концентрацияларига боғлиқ. Ҳар бир босқичларнинг мувозанат константалари босқичли барқарорлик константаси χ_i дейилади. Босқичли константаларнинг кўпайтмаси, масалан, $\chi_1 \chi_2 = \beta_2$ ва $\chi_1 \chi_2 \chi_3 = \beta_3$, умумий барқарорлик константаси дейилади. Агар лигандларнинг энг катта (координацион) сони n га тенг бўлса, тўлиқ барқарорлик константаси $\chi_1 \chi_2 \dots \chi_n = \beta_n$ бўлади.

Умумий барқарорлик константаси:

$$\beta_n = [ML_n] / [M][L]^n \quad (\text{XIII.10})$$

кўринишда ёзилади:

Бу ерда ва бундан сўнг $[M]$, $[ML_i]$ ва бошқалар реагентларнинг мувозанат концентрацияларидир.

Кўп ҳолларда активлик коэффициентлари номаълум. Шунинг учун барқарорлик константаларини ион кучи катта ва ўзгармас бўлган муҳитда аниқланади. Бу муҳит фон деб аталувчи комплекс ҳосил қилмайдиган анионларга эга бўлган (ClO_4^- , NO_3^-) бегона электролит ёрдамида яратилади. Фоннинг ион кучи реагентларнинг ион кучидан 2—3 тартибга юқори бўлади. Бунда комплексларнинг ҳосил бўлиши эритманинг ион кучига таъсир қилмайди ва активлик коэффициентлари ўзгармас бўлиб қолади. Бу шароитларда мувозанат константалари реагентлар концентрацияларининг нисбатига боғлиқ бўлади:

* Тавсия қилинадиган адабиёт: Бек М. Химия равновесий реакция комплексобразования. М., Мир, 1973; Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных ионов, М., изд. АН СССР, 1959.

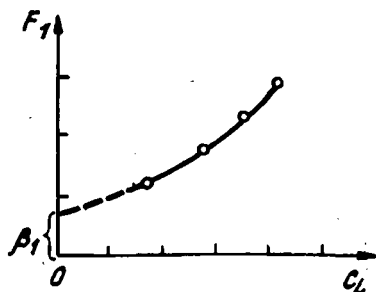
XIII. 7- расм. Комплекснинг барқарорлик константасини аниқлаш эгриси.

$$\beta_i = [ML_i] / [M][L]^i \quad (\text{XIII.10a})$$

Комплексларнинг ҳамма турларини тутган эритмадаги катион ва анионларнинг умумий концентрациялари

$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] \quad (\text{XIII.11})$$

$$c_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] \quad (\text{XIII.12})$$



га тенгдир.

(XIII.11) тенгламани $[M]$ га бўлиб ва (XIII.10a) ни ҳисобга олиб, комплексланганлик функцияси Φ олинади. У комплекснинг ҳосил бўлиш жараёни чуқурлигини характерлайди ва барқарорлик константаси ҳамда лиганд концентрацияси асосида аниқланади (бирдан жуда катта қийматларгача ўзгариши мумкин):

$$\Phi = c_M / M = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n \quad (\text{XIII.13})$$

Ўртача координацион сон ёки ҳар бир комплексдаги ҳосил бўлиш функцияси \bar{n} деб аталувчи лигандларнинг ўртача сони

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (\text{XIII.14})$$

га тенг бўлади.

Барқарорлик константалари Леден усули билан аниқланади. Буйнинг учун Φ ни аниқлаб, (XIII.13) тенглама асосида Леден функцияси $F_1 = (\Phi - 1) / L$ нинг $[L]$ га боғлиқлик графиги тузилади, бунда тахминан $[L] \approx c_L$ деб олинади (XIII.7- расм):

$$F_1 + \beta_1 + \beta_2[L] + \beta_3[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^{n-1} \quad (\text{XIII.15})$$

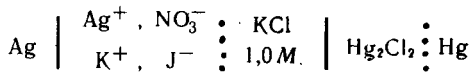
$[L] \rightarrow 0$ чегара қийматида $F_1 \rightarrow \beta_1$ га интилади, демак ординатада ҳосил бўлган кесма β_1 га тенг бўлади.

Энди қуйидагича ёзиш мумкин:

$$F_2 = (F_1 - \beta_1) / [L] = \beta_2 + \beta_3[L] + \dots + \beta_n[L]^{n-2} \quad (\text{XIII.16})$$

ва янги эгрини тузиб, β_2 ни топиш мумкин. Бундай графикларни тузиш $F_i = F_n$ нинг $[L]$ га боғлиқлиги тугагунча давом эттирилади.

Кумуш йодид эритмаларида комплекс таркибини ва тўлиқ барқарорлик константасини аниқлаш. Ўлчашлар учун қуйидаги

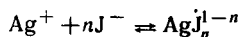


гальваник элементдан фойдаланилади. (Каломель электроднинг потенциали кумуш йодид электроди потенциалига нисбатан мусбатроқдир).

Фон сифатида KNO_3 эритмаси ишлатилади. Электролитик кўприк ҳам худди ана шу эритма билан тўлдирилади. ЭЮК КJ ҳолатидаги $\{\text{J}^-\}$ лиганднинг турли концентрацияларида аниқланади.

Ўлчашлар лиганднинг шундай микдорларида олиб бориладикки, бунда AgJ кўринишида ҳосил бўладиган чўкма аввалига эрийди ва максимал координацион сонга эга бўлган комплекс ҳосил қилади.

Комплекс ҳосил қилиш мувозанати қуйидаги

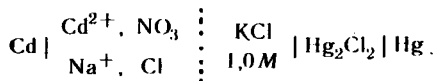


кўринишга эга бўлади.

Тўлиқ барқарорлик константаси

ган идишга куйилади, ЭЮК ўлчанади ва комплекснинг таркиби ва барқарорлик константаси аниқланади. Улчаш аниқлигини баҳолаш мақсадида бешта қолбада бир хил концентрацияли (3—5-сонли) эритмалар тайёрланади ва шу эритмалар билан ЭЮК нинг қиймати топилади. Ҳисобот намунасини 182-бетдан қараи.

Cd(II) нинг ҳалероқли комплекслари таркибини ва барқарорлик константасини аниқлаш. Бунинг учун куйидаги



гальваник элемент тузилади.

Ишчи электрод сифатида янги тозаланган кадмий метали ёки кадмий амальгамаси қўлланилади.

Кадмий амальгамаси унинг ортқича микдорини симобда қиздириш орқали эритиш билан тайёрланади. Амальгамали электрод қўлланилганда олинадиган натижалар яхши тақдорланади ва аниқланаётган константалар жадвалдагига яқин бўлади.

Амальгамани тайёрлашда симоб билан ишлаш қондаларига қатъий амал қилиш керак.

Улчаш тартиби:

1. Эритмаларни тайёрлаш: 0,005 M Cd(NO₃)₂ + 3,0 M NaNO₃ (а); 3,0 M NaCl + 0,005 M Cd(NO₃)₂ (б) ва 3,0 M NaNO₃ (фон эритма) (в).

2. Тахминан 100 см³ ҳажмли идишга (а) эритмадан 25 см³ куйилади ва унга янги тозаланган, дистилланган сув билан ювилган ва филтр қоғоз орасида қуритилган кадмий электроди туширилади. Электролитик кўприк (в) эритма билан тўлдирилади. Электролитик кўприкнинг бир томонини кадмий электроди солинган идишга туширилади, иккинчисини эса (в) эритма билан тўлдирилган стаканга туширилади. Шу стаканга каломель электроди (1,0 M KCl) ҳам туширилади.

3. 5 см² ҳажмдаги (б) эритмани 0,1—0,2 см³ микдорда (аралаштириб турган ҳолда) микроюретка ёрдамида (а) эритмага қўшилади. Ҳар бир улуш қўшилганда юқори қаршилиқда Р 307 потенциометри ёки Ш 1413-сонли вольтметр ёрдамида гальваник элементнинг ЭЮК ўлчанади. Тажриба вақтида Cd(NO₃)₂ нинг концентрацияси ва эритманинг учга тенг бўлган ион кучи ўзгармайди.

4. Текширилатган эритма солинган идишдаги NaCl нинг концентрацияси

$c_{\text{NaCl}} = 3v_{\text{NaCl}} / (v_{\text{NaCl}} + 25)$ нисбатдан топилади, бу ерда v_{NaCl} қўшилган

(б) эритма ҳажми.

Улчашлар асосида $\Delta E = E - E_0$ нинг бир печа қиймати ҳисобланади, бу ерда E_0 — эритмада лиганд бўлмаган ҳол учун гальваник элементнинг ЭЮК:

$$\Delta E = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[\text{Cd}^{2+}]_0}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{c_{\text{Cd}^{2+},0}}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{0,0591}{2} \lg \Phi$$

Бундан $\lg \Phi = 2\Delta E / 0,0591$ бўлади.

Комплексларнинг таркибини ва барқарорлик константалари қийматларини олиш учун юқорида қайд этилган Леденнинг график усулидан фойдаланилади.

Ҳисобот намунаси

1. Қумуш йодид эритмаларидаги комплекс таркиби ва тўлиқ барқарорлик константасини аниқлаш:

Тажриба ҳарорати, ... °C
Қаломель электродининг потенциали, E (н.к.э.) В
Қумуш электродининг стандарт потенциали, E^0 (Ag⁺, Ag) В

Бошдангич эритмаларнинг концентрацияси M :
 $c_{\text{KJ}} = \dots$, $c_{\text{KNO}_3} = \dots$ ва $c_{\text{AgNO}_3} = \dots$
Аралашмаларнинг ион кучи $J = \dots$

Ф ва β_n ларни аниқлаш учун жадвал:

Аралашма тартиби	$V_{KJ(2M)}$, см ³	c_{KJ}, M	$lg c_{J-}$	E, B	$[Ag^+]$	$\frac{c_{Ag^+}}{[Ag^+]} = \Phi$	$lg \Phi$	β_n
1	25							
2	28							
...
9	0							

β_n ва n ларни графикдан топши

$lg \Phi = f(lg c_{J-})$ боғланиш тузилади. n нинг қиймати қиялик бурчаги тангенси бўйича, β_n эса ординатанинг кесилган қисми бўйича аниқланади:

$$\beta_n = \dots \quad n = \dots$$

Ўлчашлар хатоси 0,95 ишончлилик эҳтимолиги билан ҳисобланади (1 боб).

Олинган натижалар маълумотномадаги қийматлар билан солиштирилади.

Қўшимча тадқиқот: β_n нинг ион кучига боғлиқлигини аниқланг ва натижаларни ион кучи $I=0$ қийматига экстраполяция қилинг.

2. Кадмийнинг хлорид комплекслари таркиби ва баркарорлик константаларини аниқлаш:

Тажриба ҳарорати °С.

Бошланғич эритмалар:

a^- ; b^- ; c^-

Аралашманинг ион кучи $I = \dots$

Ўлчаш ва ҳисоблаш натижалари:

Аралашма тартиби	V_{NaCl} , см ³	c_{NaCl}, M	E, B	$\Delta E, B$	Φ	F_1	F_2	F_3
1	0	0	$E_0^- \dots$		—	—	—	—
2	0,1							
3	0,2							
...
	5,0							

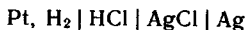
График: $F_1 = f(c_{Cl^-})$, $F_2 = f(c_{Cl^-})$ ва бошқалар.

Хлорид кислотанинг турли концентрациядаги сувли эритмаларининг активлик коэффициентини аниқлаш*

Ўртача ион активликлари ва активлик коэффициентлари ташиш содир бўлмаган, кимёвий элементларнинг ЭЮК ни ўлчаш орқали аниқланади, масалан,

* Тавсия этиладиган адабиёт: Герасимов Я. И. Древинг В. П. и др. Курс физической химии. Т. 1. М., «Химия», 1970. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 1978.

НСІ нинг турли концентрацияларидаги



элементи.

Бу элементнинг ЭЮК

$$E = E(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}) - E(\text{H}^+, \text{H}_2) = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}) - 0,1182 \lg m \gamma_{\pm} \quad (\text{XIII.20})$$

га тенг.

(XIII.20) тенгламани куйидаги

$$E + 0,1182 \lg m = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}) - 0,1182 \lg \gamma_{\pm} \quad (\text{XIII.20a})$$

кўринишда ёзиб оламиз.

$m \rightarrow 0$ да $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, $\lg \gamma_{\pm} \rightarrow 0$ бўлади, $E + 0,1182 \lg m$ йигинди эса чегара киймат $E_{\text{чегара}} = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag})$ га интилади.

$\lg \gamma_{\pm} = f(m)$ боғланиш

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag}) - (E_m + 0,1182 \lg m)}{0,1182} \quad (\text{XIII.21})$$

тенглама билан ифодаланadi, бу ерда E_m — берилган m даги ЭЮК

$E_{\text{чегара}} = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag})$ нинг кийматини аниқлаш учун $E_m + 0,1182 \lg m$ нинг \sqrt{m} га боғлиқлик графиги тузилади ва олинган тўғри чизик $m=0$ га электрополяция қилинади (XIII.8-расм). $E_{\text{чегара}} = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-, \text{Ag})$ ни олиб (XIII.21) тенгламадан НСІ нинг турли концентрациядаги эритмаларининг активлик коэффициентлари топилади.

Концентрациялар $m \leq 0,1$ бўлганида моляр концентрациянинг моляр концентрацияга нисбати $c/m \approx 1$ бўлади, активлик коэффициентларининг нисбати $\gamma_{\pm}/\gamma_{\pm}$ ҳам худди шундай. Юқорироқ концентрацияларда эса куйидаги

$$\frac{c}{m} = \frac{1000 \rho}{1000 + Mm} = \frac{\rho}{1 + Mm \cdot 10^{-3}} \quad \text{ва} \quad \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}} = \frac{m}{c} \rho_0 \quad (\text{XIII.22})$$

тенгламалар бўйича қайта ҳисоблаш лозим. Бу тенгламаларда M — эриган модданинг моляр массаси; ρ ва ρ_0 — эритма ва эритувчиларнинг зичликлари.

Агар текширилаётган эритмалар c концентрацияли бошланғич эритмани суюлтириш билан тайёрланса, тузатишлар киритилиши керак (m ҳароратга боғлиқ бўлмаганлиги сабабли тарозида тортиш билан тайёрланган эритмалар концентрацияси аниқроқ бўлади). Эритмаларнинг зичлигини X иловадан қаранг.

Улчаш тартиби:

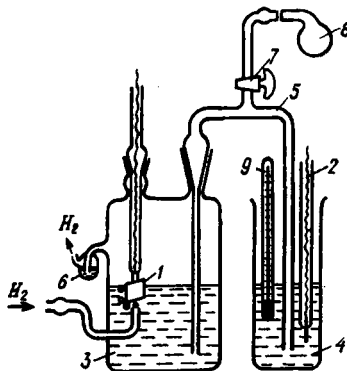
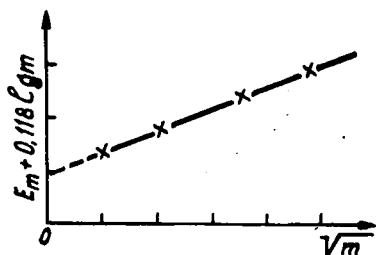
1. Платина электрод платиналанади ва қумуш электрод хлорланади (*Гилова*).
2. 0,1 М НСІ эритмаси (фиксанал) ни 0,0001 М гача кетма-кет суюлтириб 4—5 та НСІ эритмалари тайёрланади.
3. Электродлар ва кўприк эритмадан чиқарилади (XIII.9-расм). Ячейкалар ва кўприк текширилиши керак бўлган эритма билан ювилади; кейин ячейкалар тўлдирилади. Электродлар ва кўприк қайтадан жойига қўйилади. Кран (7) очилади ва унинг ҳўланмаслигига эътибор берган ҳолда кўприк резина нок ёрдамида эритма билан тўлдирилади; кейин кран бекитилади. Гидравлик бекитувчи (6) тўлдирилади. Кран едирилмаслиги учун графит кукуни билан артилиши керак (юмшок қалам билан чизса ҳам бўлади).
4. Гальваник элемент термостатга жойлаштирилади ва ҳароратни $25 \pm 0,1$ °С қилиб ўрнатилади.
5. Электродлар ўлчов асбобиغا (нормал элемент ва сезгирлиги $\sim 10^{-8}$ А ливоль-асбобга эга бўлган юкори қаршиликли потенциалометрга) уланади.
6. Платиналанган платина электрод тўйингунча (10—15 мин) водород

ўтказилади. Адсорбцион мувозанат ўрнатилганини гальваник элемент ЭЮК нинг ўзгармаслигига қараб текширилади. ЭЮК нинг қиймати ёзилади, 3—6 бандларда бажарилган тадбирлар қолган эритмалар билан қайтарилади.

7. Уртача ион активлик коэффициентлари ва HCl нинг активликлари текширилган барча эритмалар учун ҳисобланади.

Топилган активлик коэффициентларини Дебай Хюккель назарияси бўйича чиқарилган иккинчи яқинлашиш тенгламаси ёрдамида ҳисобланган қийматлар билан солиштирилади:

$$\lg f_{\pm} = -0,5115 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}). \quad (\text{XIII.23})$$



XIII. 8- расм. HCl нинг сувдаги активлик коэффициентини аниқлаш графиги.

XIII. 9- расм. HCl эритмаларидаги активлик коэффициентларини ўлчаш учун мўлжалланган гальваник элемент:

1 — водород электроди; 2 — кумуш хлорид электроди; 3, 4 — электрод ячейкалари; 5 — электролитик кўприк; 6 — гидравлик беркитувчи; 7 — храни; 8 — резина ноқ; 9 — термометр.

Маълумотномаларда одатда рационал активлик коэффициентлари f_{\pm} эмас, балки моляль активлик коэффициентлари γ_{\pm} келтирилади. Улар орасидаги муносабатни XI иловадан қаранг.

Натижалар жадвалга йиғилади.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати С° Гальваник элемент

Эритма тартиби	m	\sqrt{m}	$\lg m$	E_m, B	$E_m + 0,1182 \lg m$	γ_{\pm} (ўлчанган)	γ_{\pm} (ҳисоб)

График: $E_m + 0,1182 \lg m = f(\sqrt{m})$.

Ўлчаш хатоси ҳисобланади (I боб).

Олинган натижалар маълумотномадагилари билан солиштирилади:

m	γ_{\pm} (ўлчанган)	γ_{\pm} (маълумотнома)	γ_{\pm} (ўлчанган) / γ_{\pm} (маълумотнома)

ХИИ.5. ФОТОКОЛОРИМЕТРИК ҲЛЧАШЛАР

Рангли индикаторларнинг кислота-асос хоссалари

Айрим кучсиз кислоталар (ёки асослар) диссоциланмаган ва диссоциланган ҳолатларда турли рангга эга бўлади. Бундай бирикмаларни индикаторлар сифатида қўллаш мумкин. Рангнинг ўзгариши диссоциланиш билан боғланган. Водород (ёки гидроксид) ионлари органик аниондаги (ёки катиондаги) молекуладан ажралганда электрон тузилишнинг деформацияси содир бўлади, бунинг натижасида ютиш спектри ва шу ионнинг ранги ўзгаради.

Айтайлик, индикатор кучсиз кислота $HInd$ бўлсин, унинг эритмадаги диссоциланиш мувозанати қуйидаги



тенглама билан ифодаланади.

Етарли даражадаги кислотали муҳитда мувозанат чапга силжиган бўлади ва эритманинг бўялиши молекуланинг ранги билан белгиланади (индикаторнинг *кислотали* кўриниши билан); етарли даражадаги ишқорий муҳитда эритманинг рангланishi анионларнинг ранги билан белгиланади (индикаторнинг *ишқорий* кўриниши билан).

Индикаторнинг кислотали (ёки ишқорий) кўриниши дейилганида рН нинг 7 дан кичик (ёки катта) лиги тўғрисида эмас, балки индикаторларнинг ранг ўзгаришига жавоб берувчи рН дан кичик (ёки, катта) бўлган муҳитдаги ҳолати тўғрисида гап боради.

Эритманинг бўялиши индикаторнинг рН ига боғлиқ бўлган диссоциланиш даражаси билан белгиланади. Диссоциланиш даражаси ва рН орасидаги боғлиниш диссоциланиш константаси ифодасидан келиб чиқади. Индикаторнинг одатда қўлланиладиган концентрацияларининг кичик бўлганлиги ($10^{-4} - 10^{-5} M$) учун бу константанинг концентрация ифодасидан фойдаланса бўлади:

$$K_{HInd} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]} \quad (XIII.24)$$

Агар индикаторнинг диссоциланиш даражаси α бўлса, унда $[Ind^-] = \alpha c$ ва $[HInd] = (1 - \alpha)c$ буида

$$K_{HInd} = \frac{[H^+]\alpha c}{(1 - \alpha)c} = \frac{[H^+]\alpha}{(1 - \alpha)}$$

бўлади.

Бу тенгламада c — индикаторнинг аналитик моляр концентрацияси.

Константа ифодасини логарифмлаб

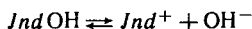
$$\lg [H^+] = \lg K_{HInd} - \lg \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \quad (XIII.25)$$

ёки

$$pH = pK_{HInd} + \lg \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \quad (XIII.26)$$

ни келтириб чиқарамиз.

Агар индикатор қуйидаги



тенглама бўйича диссоциланувчи асос бўлса, унда:

$$K_{IndOH} = \frac{[OH^-]\alpha c}{(1 - \alpha)c} = \frac{[OH^-]\alpha}{(1 - \alpha)} \text{ бўлади.}$$

Бундан:

$$\lg [OH^-] = \lg K_{IndOH} - \lg \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \quad (XIII.27)$$

бўлади.

$pH = pK_{суб} - pOH$ ($pK_{суб}$ — сувнинг ион кўпайтмаси) бўлганлиги учун:

$$pH = pK_{суб} - pK_{IndOH} + \lg \frac{(1 - \alpha)}{\alpha} \quad (XIII.28)$$

(XIII.26) ва (XIII.28) тенгламалар эритмада бегона тузлар бўлмаганида тўғри

деб ҳисобланади. Уларда ўлчанаётган кийматлар $pH = -\lg a_{H^+}$ (165-бет). Ушбу тенгламаларнинг биринчисида α эритмадаги кислотали индикаторнинг диссоциланиш даражасини, иккинчисида эса асосли индикаторнинг диссоциланиш даражасини кўрсатади.

Индикаторнинг ўтиш зонаси деб аталувчи pH ўзгаришининг маълум оралигида эритма рангининг секин- аста, $(1 - \alpha) / \alpha$ нисбатнинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган ўзгариши содир бўлади. Лекин кўзнинг сезгирлиги рангланганининг икки кўриниши орасидаги нисбат тахминан 10 бўлгандаги ўзгаришни ёки $(1 - \alpha) / \alpha \approx 10$ да 1/10 ни сезади, яъни $pH \approx pK - 1$ да кузатувчи A рангини кўради; $(1 - \alpha) / \alpha \approx 1/10$, яъни $pH \approx pK + 1$ да B рангини кўради.

Шундай қилиб, индикаторни қўллаш соҳаси унинг диссоциланиш константаси $K_{H,Ind}$ га боғлиқ бўлади ва pH нинг икки бирлиги орасида тахминан топилади:

$$pH = pK \pm 1 \quad (XIII.29)$$

Индикаторнинг ўтиш нуктаси деб икки кўринишнинг тенг микдорларида $pH = pK$ кийматга айтилади. Масалан, метил қизил учун ($K_{H,Ind} = 7,9 \cdot 10^{-6}$) ўтиш зонаси $pH \approx 4,2 - 6,3$ ва ўтиш нуктаси $pH = 5,1$ га тўғри келади.

Индикаторнинг қўлланиш соҳаси ҳароратга, эритувчининг табиатига ва бегона моддалар (оксиллар, тузлар)нинг мавжудлигига боғлиқ бўлади. Масалан, электролитлар иштирокида ранг ўзгариши улар бўлмагандагига нисбатан бошқа pH соҳасида (туз туфайли индикаторнинг хатоси) содир бўлади.

Индикаторлар кислота ва ишқор ҳолатларида икки рангли ва бир рангли бўлади.

XII иловада энг аҳамиятли индикаторлар қайд этилган.

Бир рангли индикатор ёки бўёвчининг диссоциланиш константасини аниқлаш

Кислотали (ёки асосли) индикатор ёки бўёвчининг диссоциланиш константасини ҳисоблашни (XIII. 26) ва (XIII. 28) тенгламалар ёрдамида бажарилади. pH аниқ бўлган эритмада $K_{H,Ind}$ ва K_{IndOH} ларни аниқлаш учун (масалан, қандайдир буфер эритмада) индикаторнинг диссоциланиш даражасини топиш зарур. Индикаторнинг диссоциланиш даражаси абсорбцион спектроскопия усули билан топилиши мумкин.

Абсорбцион анализ усули моддаларнинг маълум тўлқин узунлигидаги нурланишни ютиш хоссасига асосланган. I_0 жадалликдаги нур оқими эритма ёки қаттиқ моддадан ўтаётганда қисман ютилади ва кичикроқ I жадаллик билан чиқади. I нинг киймати қаватнинг қалинлиги l га ва ундаги бўялган заррачаларнинг моляр концентрацияси c га боғлиқ.

Бугер — Ламберт — Беер қонуни бўйича тушаётган ва ўтаётган нурнинг жадаллиги қуйидаги нисбат орқали боғланган:

$$I = I_0 \cdot e^{-k'cl} \quad (XIII.30)$$

Логарифмлаб ва ундан сўнг ўнли логарифмларга ўтиб,

$$\lg(I_0/I) = kcl \quad (XIII.31)$$

ни оламир, бу ерда $k = k'/2,3$ — нур ютишнинг моляр коэффициентини (айрим ҳолларда k ўрнига ϵ белгиси ишлатилади).

(XIII.30) ва (XIII.31) тенгламалар монохроматик нур ишлатилганда аниқ деб ҳисобланади. Дифракцион панжара ёки призмаларида оқ нурни парчалаш билан монохроматик нур олинади. Ўлчаш аниқлиги паст асбобларда λ дан $\lambda + \Delta\lambda$ гача бўлган кичик соҳадаги нурни ўтказувчи рангли фильтрлар қўлланилади.

Эритмалар билан ишлаётганда тоза эритувчидан ўтган нур жадаллигини I_0 билан, эритмадан ўтган нур жадаллигини эса I билан белгилаймиз.

$D = \lg(I_0/I)$ катталиқка эритманинг оптик зичлиги дейилади. Уни (XIII.31) тенгламага қўйиб,

$$D = kcl \quad (XIII.32)$$

муносабатни олампиз. Бундан кават бир хил калинликда бўлганида оптик зичликнинг концентрацияга пропорционаллиги келиб чиқади. Ютишнинг моляр коэффициентини $k_c = 1M$ ва $l = 1$ см бўлган эритманинг оптик зичлигига тенг бўлади.

Нур ютувчи бир нечта концентрацияси паст моддалар бўлган эритмаларда оптик зичлик аддитив катталиқ бўлади, яъни:

$$D_{\text{эритма}} = \sum D_i \quad (\text{XIII.33})$$

(D_i — ҳар бир модданинг эритма оптик зичлигига кўшган хиссаси).

Ўзгармас ҳароратда ютиш коэффициентини эриган модданинг табиатига ва тушаётган нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ бўлади (XIII.10- расм). Максимал ютилиш кузатилаётган тўлқин узунлиги λ_{max} ва бунга мос келувчи моляр коэффициент $k_{\lambda_{\text{max}}}$ билан белгиланади.

Бу ҳолда (XIII.32) тенглама куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$D = k_{\lambda_{\text{max}}} c l \quad (\text{XIII.34})$$

Фотоэлектрик колориметр ёрдамидаги ўлчашларда нурнинг λ_{max} тўлқин узунлиги ва D нинг қийматлари 0,2 дан 0,8 гача бўлганда жуда аниқ натижалар олинади. Керакли оптик зичликка берилган тўлқин узунлигига (берилган нур филтрида) каватнинг калинлигини ва концентрацияни ўзгартириш билан эришилади. Оптик зичлик бўялган заррачалар концентрациясига тўғри пропорционал бўлганлиги учун, оптик зичликнинг ўзгариши орқали диссоциланиш даражаси ҳақида фикр юритса бўлади.

Буфер эритмаларда (яъни тузлар иштирокида) индикаторнинг диссоциланиш даражаси эритманинг ион кучига боғлиқ бўлади. Бу ҳолда диссоциланишнинг термодинамик константасидан $K_{\text{HInd},a} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ind}^-} / a_{\text{HInd}}$ фойдаланиш зарур. Бунинг учун диссоциланиш константаси ифодасида, масалан (XIII.24), концентрацияларни активлик коэффициентларига кўпайтириш лозим. Аммо бунда ўлчанаётган pH қийматлари водород ионлари активлигига тегишли бўлади. Диссоциланмаган электролит HInd нинг активлик коэффициенти бирга тенг. $[\text{Ind}^-]$ ни a_{Ind^-} га қайта хисоблаш учун $[\text{Ind}^-]$ ни текширилаётган эритмадаги ионнинг ўртача активлик коэффициенти α_{\pm} га кўпайтириш керак (40-бетга қаранг). Бу (XIII.26) тенгламадаги α ўрнига α_{\pm} кўпайтмани киритиш билан бирдир, натижада тенглама куйидаги кўринишни олади:

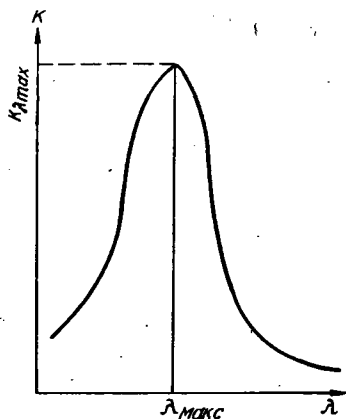
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg[\alpha / (1 - \alpha)] + \lg \alpha_{\pm} \quad (\text{XIII.35})$$

(XIII.28) тенгламани ҳам худди шундай ўзгартириш керак:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Cув}} - \text{p}K_{\text{IndOH}} - \lg \alpha / (1 - \alpha) - \lg \alpha_{\pm} \quad (\text{XIII.36})$$

ифодага эритманинг ион кучи ҳам киритилади.

Эритманинг ион кучи фақат буфер эритма ионларининг валентлиги ва концентрациясига боғлиқ бўлади, чунки индикаторнинг ва бўёвчининг концентрацияси (10^{-4} — 10^{-5}) ни назарга олмаса бўлади. Масалан, 0,1 M NaOH + 0,1 M KH_2PO_4 таркибли 1:1 нисбатдаги 0,05 M концентрацияли ва валентлиги



XIII. 10- расм. Ютиш коэффициенти k нинг тўлқин узунлиги λ га боғлиқлиги.

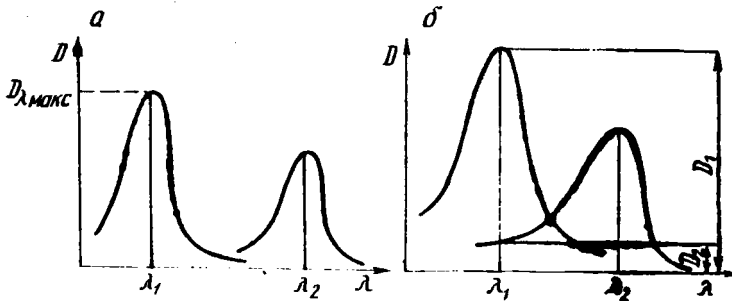
$z_1 = z_2 = 1$ ($\text{KH}_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$) бўлган буфер эритманинг ион кучи:

$$I = \frac{1}{2} \sum cz^2 = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,1$$

га тенг.

Дебай - Хюккелнинг иккинчи яқинлашишида термодинамик константани куйидаги тенглама асосида ҳисобланади:

$$\lg K_{\text{Инд},a} = \lg K_{\text{Инд}} \cdot \gamma_{\pm} = \lg \left[\frac{[\text{H}^+][\text{Инд}^-]}{[\text{HИнд}]} - 0,511 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \right] \quad (\text{XIII.37})$$



XIII. 11- расм. Икки рангли индикатор учун оптик зичлик D нинг тўлқин узунлиги λ га боғлиқлиги: максимумлар бир-бирдан узокда ётган (а) ва эгрилар устма-уст тушган ҳоллар (б).

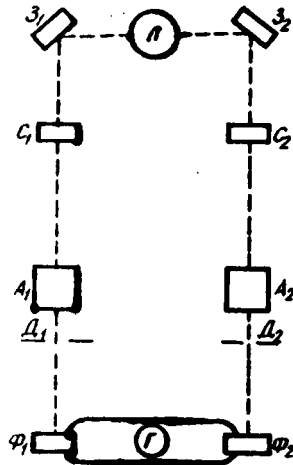
Келтирилган ҳисобда рационал активлик коэффициентидан ўртача ион активлиги коэффициентига ўтиш билан боғлиқ бўлган тузатмалар эътиборга олинмаган.

Бир рангли индикаторнинг (кучсиз кислота-нинг) бир хил концентрацияли эритмалари pH нинг қиймати ўзгарувчи қатор буфер эритмаларида тайёрланган, деб фараз қилайлик.

pH нинг қайсидир қийматига етганда оптик зичлик чегара қийматга $D_{\text{чегара}}$ эришади. Бу қиймат қатор буфер эритмалар pH и ўзгартирилганда ҳам ўзгармайди.

Қаторда pH нинг ортиши $\text{HИнд} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Инд}^-$ реакция бўйича индикаторнинг диссоцилланиш даражасини ортишига сиб келади. Буфер эритманинг ион кучидан эритмадаги индикаторнинг ион кучидан икки тартибга катта бўлгани сабабли pH ўзгармай қолади.

Инд^- ионлари $\lambda_{\text{тах}}$ соҳада нур ютмайди, шунинг учун D_i диссоцилланиш натижасида камайди ва $D'_{\text{чегара}}$ тўла диссоцилланиш содир бўлганда энг кичик қийматни қабул қилади. Аксинча, pH нинг камайиши ионлар-



XIII. 12- расм. Фотоэлектрик калориметр схемаси:

L — лампа; Z_1 ва Z_2 — кўзулар; C_1 ва C_2 — нур филтрлари; A_1 ва A_2 — кюветалар; D_1 ва D_2 — диафрагмалар; Φ_1 ва Φ_2 — фотоэлементлар; G — гальванометр.

нинг $H^+ + Ind^- \rightleftharpoons HInd$ реакция бўйича ассоциланишига ва шунга мос равишда буфер эритмалар каторида D'_i нинг ортишига олиб келади.

Тўлик ассоциланиш $D''_{\text{чексара}}$ нинг энг катта қийматига жавоб беради. Шунинг учун диссоциланиш даражаси $\alpha = 1 - D_i/D'_{\text{чексара}}$ ва ассоциланиш даражаси $\beta = D_i/D''_{\text{чексара}}$ муносабатлар билан ифодаланади. Мос келувчи буфер эритмаларни танлаш (кислота-туз ёки ишкор-туз) α ва β ларни аниклашга имкон беради.

Шунга ўхшаш натижалар кучсиз асос индикаторлари билан ҳам олинади.

Таърифланган ҳисоблаш усулини рангсиздан бўялишгача рангини ўзгартирувчи бир рангли индикаторлар ҳолида ишлатиш кулай. Икки рангли индикаторларда (ион ҳам, молекула ҳам бўялган) нур ютишининг икки соҳаси мавжуд — кислотали ва асосли томонларда. Агар ютиш максимумлари бир-биридан узокда жойлашган бўлса (XIII.11 а-расм), диссоциланиш даражаси, уларнинг биридан топилади. Эгрилар устма-уст тушиб қолганда (XIII.11, б-расм), кузатилаётган оптик зичлик иккала модда оптик зичликларининг йиғиндиси $D = D_1 + D_2$ га тенг. D нинг суммар катталиги модданинг бирор кўринишида рангланган заррачалар концентрациясига пропорционал эмас. Бу ҳолда α ни ҳисоблаш қийинлашади.

Оптик зичликни аниклашда икки турдаги фотоколориметрлар қўлланилади: визуал ва фотоэлектрик. Фотоэлектрик колориметрларда кўзга кўринувчи нур соҳасида, асосан, ички фотоэффektли (295-бетга қаранг) селен фотоэлементлари ($\lambda = 580$ нм да энг катта сезгирликка эга бўлган) қўлланилади, баъзан эса, сурма-цезийли ташки фотоэффektли ($\lambda = 480$ нм) фотоэлементлар ишлатилади. Икки ёруғлик дастасининг жадаллигини тешикли диафрагма ёрдамида тенглаштиришга асосланган дифференциал фотоэлектрик асбоблар ўзининг аниқлиги билан ажралиб туради.

XIII.12-расмда асбобнинг принципаи схемаси тасвирланган. Ёруғлик нурлари лампадан (L) кўзгуларга (Z_1 ва Z_2) тушади. Кўзгулардан қайтиб, ёруғлик филтърлари (C_1 ва C_2), кюветалар (A_1 ва A_2), диафрагмалар (D_1 ва D_2) дан ўтади ва фотоэлементлар (F_1 ва F_2) га тушади. Фотоэлементлар гальванометр (G) билан кўприк схемаси бўйича уланади. Фотоэлементларга тушаётган ёруғлик нурларининг жадаллиги тенг бўлганда гальванометр нулни кўрсатади. Диафрагмадаги тешик кенглиги барабани (схемада кўрсатилмаган) айлантириш билан ўзгартирилади ва шу орқали фотоэлементга тушаётган ёруғлик окимининг катталиги ўзгартирилади.

Текширилаётган эритмали кювета A_2 ни ўнг тарафдаги ёруғлик окимига (D_2 диафрагма тешиги тўлиқ очилди), эритувчи солинган кювета (A_1) эса чап тарафга жойлаштирилади. Эритма ёруғлик ютиши туфайли фотоэлемент (F_2) га тушаётган ёруғлик дастасининг жадаллиги F_1 никидан камроқ бўлади ва гальванометрнинг кўрсатиши ўзгаради. Диафрагма (D_1) даги тешикнинг кичиклаштирилиши F_1 фотоэлементга тушаётган ёруғлик дастасини кучсизлантиради. Эритманинг оптик зичлиги (D) барабандан топилади.

Ёруғлик филтърини танлашда факатгина текширилаётган модданинг ютиш қобилиятини эмас, балки ёруғлик филтър ва фотоэлементнинг спектрал характеристикаларини ҳам назарда тутиш керак. Тажрибада буни ҳисобга олиш ёруғлик филтърини танлашдан иборатдир. Бунда бир хил шароитларда текширилаётган эритманинг оптик зичлиги энг катта қийматга эга бўлиши керак. Тажриба учун ушбу филтър олинади, концентрация ва қаватнинг қалинлигини ўзгартириш орқали оптик зичликнинг 0,3—0,8 оралиғида бўлишига эришилади:

Ишнинг бажарилиши

pH қиймати 0,2—0,4 оралиғида ўзгарадиган бир қатор буфер эритмалар тайёрланади. 6—7 та қолбачага буфер эритмалардан 20 см³ ҳажмда ва бир хил микдорда (0,2—0,5 см³) индикатор қуйилади. Сўнгра аралаштирилади ва мувозанат қарор топгунга қадар 10—15 минут тинч қолдирилади. Уртача таркибли аралашмалардан бирини кюветага қуйилади ва оптик зичлик максимал қийматга эга бўлган ёруғлик филтър танланади. Кейин танланган филтър ёрдамида қолган

эритмаларнинг оптик зичликлари аниқланади. Хар бир тажрибани 5—6 марта қайтариб, ўртачаси топилади. Олинган катталиклардан D_{\max} топилади. (XIII.36) ва (XIII.25) ёки (XIII.26) тенгмалардан α , K_{HJnd} (K_{IndOH}) ва $K_{HInd, a}$ ($K_{IndOH, a}$) лар ҳисобланади.

Ҳисобот намунаси

Индикатор. Буфер эритма таркиби.
Индикатор ҳажми. см³

Эритма таркиби	Буфер эритма рНи	Оптик зичлик						Дур	$\alpha = \frac{D}{D_{\max}}$	K_{HJnd}
		1	2	3	4	5	6			

Эритма ион кучи $I = \dots$; $y_{\pm} = \dots$; $Igy_{\pm} = \dots$; $K_{HInd, a} = \dots$.

XIII.6. МАШҚЛАР ($t = 25^{\circ}\text{C}$)

1. Хингидрон электроди потенциали 0,400 В бўлган эритманинг рН ини аниқланг.

Ж а в о б и: 5,06.

2. Водород ва каломель (1,0 М КСl) электродларидан тузилган элементнинг Э Ю К 0,500 В. Эритманинг рН ини топинг.

Ж а в о б и: 3,70.

3. CH_3COONa нинг 0,1 м ($\gamma_{\pm} = 0,791$) эритмаси рН=8,82.

Тузнинг гидролиз константаси ва даражасини ҳисобланг.

Ж а в о б и: $\beta = 8,5 \cdot 10^{-5}$.

4. NH_4Cl 0,2 м ($\gamma_{\pm} = 0,718$) эритмаси рН=5,05.

Тузнинг гидролиз константаси ва даражасини ҳисобланг.

Ж а в о б и: $\beta = 4,5 \cdot 10^{-5}$.

5. Ацетатли буфер эритмага ($c_{\text{кисл}}/c_{\text{туз}} = 1/4$) туширилган хингидрон ва каломель электродлардан (0,1 М КСl) иборат элементнинг Э Ю К ни топинг. Сирка кислотанинг диссоциланиш константаси $K = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Ж а в о б и: 0,049 В.

6. 0,001 н. CH_3COOH эритмасини NaOH эритмаси билан титрлаётгандаги эритмаларнинг рН ини топинг: а) титрлаш олдида; б) кислота 0,9 гача нейтраллаганидан кейин ва в) эквивалент нуктада. Сирка кислотанинг диссоциланиш константаси: $K = 1,76 \cdot 10^{-5}$; 0,001 н. CH_3COONa учун $\gamma_{\pm} = 0,98$.

Ж а в о б и: а) 3,88; б) 5,71; в) 7,88.

7. 0,1 м NH_4OH эритмасини HCl эритмаси билан титрлаётгандаги эритмалар рН ини топинг: а) титрлаш олдида; б) 0,4— ишқорни нейтраллагандан кейин;

а) 0,9— ишқорни нейтраллагандан кейин ва з) эквивалент нуктада. Аммоний гидроксиднинг диссоциланиш константаси $K = 1,79 \cdot 10^{-5}$; NH_4Cl нинг 0,1 *м* эритмаси учун $\gamma_{\pm} = 0,74$.

Ж а в о б и: а) 11,13; б) 9,6; з) 5,19.

8. AgCl нинг эрувчанлик кўпайтмаси $L_{\text{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}$, AgCl ва AgCl^- ларнинг барқарорлик константалари эса $1 \cdot 10^4$ ва $1 \cdot 10^6$; KCl нинг 0,1 *М* суви эритмасида AgCl нинг эрувчанлиги қандай бўлади?

Ж а в о б и: $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

9. Эритмага Cl^- ионлари киритилиши билан AgCl нинг эрувчанлиги аввалига қамаяди, минимумдан ўтади, кейин эса кўпаяди. AgCl_2^- нинг умумий барқарорлик константаси $1 \cdot 10^6$ га тенг бўлганда хлор ионларининг қандай концентрациясида AgCl энг кам эрувчанликка эга бўлади?

Ж а в о б и: $[\text{Cl}^-]_{\min} = 1 \cdot 10^{-3}$ *М*.

10. *M* — *Г* (металл-галлоид) боғ асосан ион (ёки асосан ковалент) бўлганда; *MF*, *MCl*, *MВч*, *MI* каторидаги комплексларнинг барқарорлиги қандай ўзгаради?

11. NaCl нинг 0,1 *М* сув эритмасидаги Pb^{2+} нинг комплексланганлиги ($\Phi = c_{\text{Pb}^{2+}} / [\text{Pb}^{2+}]$) 100 га тенг. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ нинг $1 \cdot 10^{-4}$ *М* эритмасига NaCl 0,1 *М* концентрациягача киритилганида Pb^{2+}/Pb электродининг потенциали қанчага ўзгаради?

Ж а в о б и: $\Delta E = 59,2$ *мВ*.

12. *M* — *L* системада ML_n^{z-n} таркибли 4 та комплекс ҳосил бўлади. Леден усули ёрдамида тўртинчи комплекснинг барқарорлик константасини қандай қилиб аниқлаш мумкин?

13. Эритмаларнинг (180-бет) ион қучлари бир хил эканлигини кўрсатинг.

14. (XIII.13) ва (XIII.14) тенгламаларни келтириб чиқаринг.

15. Фон эритмасининг вазифасини тушунтиринг.

16. Турли концентрацияларда u_{\pm}/γ_{\pm} ва f_{\pm}/γ_{\pm} муносабатларни аниқланг.

17. Стандарт ҳолат ва ундаги активлик тушунчаларини таърифланг. Эритувчининг ва эриган модданинг стандарт ва чексиз суюлтирилган ҳолатдаги активликлари нимага тенг?

18. Дебай-Ҳюккель тенгласи ёрдамида турли валентлик типларига (1—1, 1—2, 1—3, 2—3) эга бўлган электролитларнинг 0,2 дан 0,002 *М* гача бўлган концентрациялари оралигидаги фаоллик коэффициентларини ҳисобланг.

19. 0,05 моль сут кислотаси ва унинг 0,122 моль натрийли тузини тутган эритманинг *pH* ни ҳисобланг. Сут кислотасининг диссоциланиш константаси $K_{\text{кис(дис)}} = 1,37 \cdot 10^{-4}$.

Ж а в о б и: 4,25.

20. 0,1 моль NH_4OH ва 0,024 моль NH_4Cl тутган эритманинг c_{H^+} ва *pH* ни топинг. Аммоний гидроксиднинг диссоциланиш константаси $K_{\text{ишқор(дис)}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ (тузининг u_{\pm} ни ҳисобга олмаг).

Ж а в о б и: 9,87.

21. Малахит кўки асосли бўёвчисининг ион қучи $I = 0,1$ ва *pH* = 5,3 бўлган буфер эритмасидаги оптик зичлиги $D_{\text{мах}} = 0,426$. Диссоциланишнинг концентрацион ва термодинамик константаларини ҳисобланг.

Ж а в о б и: $K_{\text{нд}} = 6,9 \cdot 10^{-9}$.

НОМУВОЗАНАТ ҲОЛАТДАГИ СИСТЕМАЛАР

ТАШИШ ҲОДИСАСИ

Кимёвий жараён ўзаро таъсирлашаётган моддаларни реакция зонасига келтириш босқичларидан, хусусан реакцияни ва реакция маҳсулотларини атроф мухитга ўтказишдан иборатдир. Таъсирлашувчи моддаларни яқинлаштириш ва узоклаштириш ташиш ходисаларидан бири бўлиб ҳисобланади; бу жараёнларнинг умумий қонуниятлари қайтмас жараёнлар назариясида кўриб чиқилади.

Фазанинг бирлик юзаси ёки фазалар чегара сирти орқали бирлик вақтда ташиб ўтиладиган субстанция миқдорига оқим ёки оқим зичлиги деб аталади. Заррачаларни (масалан, молекулаларни) ёки энергияни (масалан, электр энергиясини) ташиб ўтилишини умумлаштириш мақсадида субстанция атамаси қўлланилган. Оқимлар системада градиентлар (системанинг ҳамма қисми бир хил бўлмаслиги) борлиги сабабли келиб чиқади, уларнинг куч ўлчов бирлигига эга бўлиши шарт эмас.

Бу градиентларни умумлашган (ҳаракатлантирувчи) кучлар дейилади. Қайтмас жараёнлар назариясида оқимлар ва кучлар орасида чизиқли боғланиш мавжудлиги ҳақида постулат бор. Ташиш квазимувозанатларга (худди мувозанатга ўхшаш) яқин шроитларда содир бўлаётган тақдирда бу постулат тўғри бўлади. Бундай алоҳида шароитларнинг бўлиши ташиш ходисасини ўрганишда термодинамик усуллардан фойдаланишга имкон яратади.

Масалан, электр майдонида ионларнинг ташиб ўтилиши кучсизрок майдонларда олиб борилганида, яъни ионлар кичик тезликларда ҳаракатланганида (миграция) алоҳида шароитлар амалга ошади. Оқим ва кучларни боғлаб турувчи коэффицентлар тажриба асосида топилади ва муҳандислик ҳисобларида қўлланилади.

Бу билан ташиш ходисаларини ўрганиш тугалланмайди. Боғловчи коэффицентлар — бу макроскопик феноменологик (феномен — ҳодиса) коэффицентлардир. Феноменологик коэффицентларни маълум ёки осон ва аниқ топилувчи физик катталиклар ёрдамида ҳисоблаб топиш мақсадга мувофиқдир. Бунинг учун ташиш содир бўлаётган системаларнинг микроскопик хоссаларини билиш керак. Улар молекуланинг тузилиши ва системадаги ҳамма ўзаро таъсирлар билан боғлиқ.

Бу масала ҳали ечимидан узокдадир.

Турли ташиш ҳодисалари қонунларининг ифодалари (жадвалга қаранг) ўхшаш кўринишга эга, лекин умумлашган кучлари фарқланади: ҳамма ташиш тенгламаларидаги феноменологик коэффицентлар ташиш ҳодисасининг табиатига боғлиқ бўлган фарқларни кўрсатади.

Жадвал. Қимёвий жараёнлар учун ташиш ҳодисаларининг аҳамияти

c — ҳазир концентрация; μ — қимёвий потенциал; U — электр потенциали; T — ҳарорат; K ; p — импульс; x, z — оқимга // ва \perp координаталар; s — сирт.

Ҳодиса	Субстанция	Умумлашган куч	Ташиш тенгламаси (бир ўлчовли)	Феноменологик коэффицент	Қонун
Диффузия	Масса	dc/dx	$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)$	D — диффузия коэффиценти	Фик (биринчи)
	Гибс энергияси	$d\mu/dx$	$j = -\alpha \left(\frac{d\mu}{dx} \right)$	α — масса ўтказувчанлик	—
Ўтказувчанлик	Электр заряди	dU/dx	$j = -\chi \left(\frac{dU}{dx} \right)$	χ — солиштирма электр ўтказувчанлик	Ом
Иссиқлик ўтказувчанлиги	Иссиқлик (иссиқлик миқдори)	dT/dx	$Q = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)$	λ — иссиқлик ўтказувчанлиги	Фурье
Қовушқоқлик	Импульс	dp/dt	$j = \frac{1}{s} \frac{dp}{dt} = \eta \frac{dv}{dz}$	η — динамик қовушқоқлик коэффиценти	Ньютон

Энди ташишнинг айрим ўзига хос хусусиятлари устида тўхталиб ўтайлик.

1. Фик тенгламаси диффузия оқими кичикроқ концентрация томон йўналганлигини кўрсатаёпти. Агар диффузия икки компонентли, масалан, сувдаги туз ёки бензолдаги йоддан иборат системада бораётган бўлса, бу тўғридир. Лекин сув-бензол-йоддан иборат уч компонентли системада йоднинг диффузияси юқори концентрация томон йўналади. Қайтмас жараёнларнинг термодинамик назариясига кўра, бундай имконият диффузиянинг умумлашган ҳаракатлантирувчи кучининг қимёвий потенциалнинг градиенти орқали аниқланадиган ифодасидан келиб чиқади. Онзагер постулотлари бўйича (уларни бу ерда кўриб чиқмаймиз) ушбу ва шунга ўхшаш ҳолларда ташиш бир неча диффузия коэффицентлари орқали аниқланади, улар мусбат ва манфий бўлиши мумкин.

Диффузия адашган заррачаларнинг (температурага боғлиқ

ҳолда киладиган) тасодифий ҳаракатлари натижасидир. Заррачаларнинг тасодифий ҳаракати (броун ҳаракати) концентрацияларнинг макроскопик градиентлари бўлмаган бир компонентли системаларда ҳам содир бўлади. Бир компонентли системалардаги броун ҳаракати макроскопик оқимни келтириб чиқармайди. Бу ҳолда заррачаларнинг ўз-ўзини диффузиялаши ҳақида гапирилади.

Икки ёки кўп компонентли системалардаги заррачаларнинг тасодифий ҳаракатлари уларнинг кимёвий потенциали катта бўлган соҳадан кичигига ташилишига сабаб бўлади. Кимёвий потенциалнинг ўзгаришини факат мувозанатдан мувозанатга ўтаётгандагина ўлчаш мумкин. Шунинг учун кимёвий потенциал градиентига псевдокуч сифатида, микроскопик тасодифий ҳодисаларнинг макроскопик эквиваленти сифатида қараш лозим. α коэффицентининг маъноси 231-бетда тушунтирилган.

Диффузия туфайли ташиш содир бўлаётганида ҳаракатланаётган заррачаларга ташки кучлар таъсир этмайди (электр майдони таъсирида зарядланган заррачаларнинг ташилишидан фаркли ўларок).

Шундай қилиб, ўтказувчанлик оқимида катион ва анионлар турли йўналишларда, диффузия оқимида эса факат биргина йўналишда ҳаракат қилади деган тушунча икки компонентли системалардаги диффузия жараёнига қўлланилганидагина тўғри экан.

II. Иссиқликнинг ташилиши ташки муҳитдан ажратилган (изоляцияланган) системанинг ҳамма фазаларида ҳарорат тенглашгунча давом этади. Модданинг ўз-ўзидан ташилишида кимёвий потенциалларнинг тенглигига эришилади, аммо ҳар қандай компонентнинг ҳамма фазаларидаги концентрацияларнинг тенглигига эришилмайди.

Иссиқликнинг ташилиши тугагандан сўнг ҳамма фазаларда бир хил ҳароратда бўлганида энтальпиянинг ўзгаришлари турлича бўлишини кўрсатиш мумкин.

XIV боб. ЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАРИНИНГ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИГИ

Электролитлар эритмада ионларга диссоциланувчи моддалардир. Ионлар электр майдон таъсирида йўналган ҳаракатда бўлиб, зарядларни ташиб ўтади. Электролит эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги тоза эритувчининг электр ўтказувчанлигидан анча катта бўлади.

Биринчи тур ўтказгичларда, яъни металлларда, электр токи электронларнинг манфий кутбдан мусбат кутбга ўтказгич бўйлаб йўналган ҳаракати натижасида ташиб ўтилади. Иккинчи тур ўтказгичлар — электролит эритмаларида эса, электр токи ионларнинг ҳаракати туфайли ташиб ўтилади. Анионлар электр майдони таъсирида мусбат зарядланган электродга — анодга, катионлар

эса манфий зарядланган электродга — катодга томон ҳаракат қиладилар.

Электролитларни кучли ва кучсиз электролитларга бўлиш мумкин. Заррачалари орасидаги боғлар электростатик табиатга эга бўлган туз кристалларини кучли электролитлар ва ковалент боғлар билан боғланган моддалар (органик ва бир хил минерал кислоталар, ишкорлар) ни кучсиз элетролитлар дейилади. Электролитнинг эритмадаги диссоциланиш даражаси унинг табиатига, концентрациясига ва эритувчининг табиатига боғлиқ.

Катта диэлектрик ўтказувчанликка эга бўлган эритувчиларда (масалан, сув) тўлиқ диссоциланган моддалар, диэлектрик ўтказувчанлиги кичик бўлган эритувчиларда диссоциланишга учрамаслиги мумкин. Электролитнинг диссоциланиш даражаси катта ёки кичик бўлишидан қатъи назар, эритманинг электронейтраллиги сақланади, яъни эритмадаги мусбат ва манфий зарядларнинг сони бир-бирига тенг бўлади. Агар A_{v+} B_{v-} электролит z_+ валентликка эга бўлган v_+ катионларига ва z_- валентликка эга бўлган v_- анионларига диссоциланса ($A_{v+} B_{v-} = v_+ A^{z+} + v_- B^{z-}$), эритма электронейтрал бўлгани сабабли $v_+ z_+ = v_- z_-$ бўлади. Айтилган гаплар ионлар сонини уларнинг концентрациясига алмаштирилганда ҳам тўғри бўлади.

XIV.1. СОЛИШТИРМА ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИК

Электр токини ўтказиш қобилияти қаршилик ёки электр ўтказувчанликлар билан тавсифланади. Ҳар қандай ўтказгичнинг қаршилиги унинг узунлиги l га тўғри пропорционал ва юзаси s га тескари пропорционалдир:

$$R = \rho \frac{l}{s},$$

бу ерда ρ — солиштирма қаршилик бўлиб, ўтказгичнинг узунлиги ва юзаси бир бирликка тенг бўлганида R га тенг бўлади.

Электр ўтказувчанлик қаршиликка тескари бўлган катталикдир:

$$\omega = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l} = \kappa \frac{S}{l} \quad (\text{XIV.1})$$

Электр ўтказувчанлик ω сименсларда ўлчанади ($1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$).

Солиштирма қаршиликка ρ тескари бўлган катталикка солиштирма электр ўтказувчанлик κ дейилади, ω юзаси 1 см^2 бўлган ва 1 см масофада жойлаштирилган иккита параллел электрод орасидаги 1 см^3 ҳажмдаги эритманинг электр ўтказувчанлигига тенг бўлади:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \text{ ёки } \text{См} \cdot \text{см}^{-1})$$

Ом қонунига биноан ўтказгичдан ўтаётган токни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$I = \frac{U}{R} = U\omega = U\kappa \frac{s}{l}$$

ва бу ҳолда

$$\frac{I}{s} = j = \kappa \frac{U}{l}, \quad (\text{XIV.2})$$

бу ерда $j = I/s$ ток зичлиги (A/cm^2), U/l — майдон кучланганлиги (B/cm).

Электр майдон кучи таъсир қилгунича эритмадаги ионлар хаотик (тартибсиз) иссиқлик ҳаракати ҳолатида бўладилар. Майдон таъсирида ионлар ҳаракати йўналган ҳолатга келади. Бу ҳаракатнинг тезлиги майдон кучланганлигига пропорционал бўлади: $v_{\text{йўналган}} = u \cdot U/l$, бу ерда u — ионнинг электр ҳаракатчанлиги дейилади ва у майдон кучланганлиги бир бирликка тенг бўлганидаги ионнинг ҳаракат тезлигига тенгдир.

Катион ва анионлар ташиб ўтаётган ток зичлиги уларнинг зарядига z , концентрациясига c ($\text{моль}/\text{см}^3$) ва йўналган ҳаракат тезлигига $u \cdot U/l$ пропорционалдир.

$$i_+ = z_+ c_+ u_+ \frac{U}{l} \quad (\text{XIV.3})$$

$$i_- = z_- c_- v_- \frac{U}{l} \quad (\text{XIV.4})$$

бу ерда F — Фарадей сони, u_+ ва v_- — катион ва анионларнинг ҳаракатчанлиги.

Икки хил ишорадаги ионларнинг умумий зичлиги ($z_+ c_+ = z_- c_- = z_i c_i$ бўлгани учун)

$$j = j_+ + j_- = z_i c_i \frac{U}{l} F(u_+ + v_-) \quad (\text{XIV.5})$$

га тенг бўлади.

(XIV.2) ва (XIV.5) тенгламаларни солиштириб, эритманинг солиштирама электр ўтказувчанлигини келтириб чиқарамиз:

$$\kappa = z_i c_i F(u_+ + v_-) \quad (\text{XIV.6})$$

Кучли электролитлар эритмаларда тўлиқ диссоциланади (агар концентрация жуда юқори бўлмаса), шунинг учун ҳар қайси ишорали ионларнинг концентрациясини электролитнинг эритмадаги концентрацияси c (моляр) орқали ифодалашимиз мумкин:

$$c_i = v_i c / 1000$$

бу ерда v_i — электролит молекуласидаги айни ишорали ионлар сони. Демак,

$$\kappa = z_i v_i c F(u_+ + v_-) / 1000 = z c F(u_+ + v_-) / 1000, \quad (\text{XIV.7})$$

бу ерда $z_i v_i = z - 1$ мольдаги г-экв лар сони. (XIV.7) тенгламадан шундай хулоса чиқариш мумкин: кучли электролитнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги электролитнинг концентрациясига ва ионларнинг ҳаракатчанлигига боғлиқ.

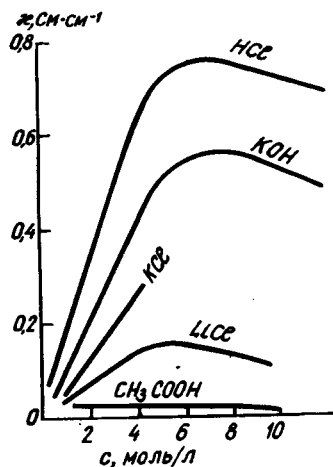
Концентрация ортиши билан ионлар ўртасидаги электростатик таъсирлар натижасида уларнинг ҳаракатчанлиги пасаяди. Бу таъсирлар солиштирма электр ўтказувчанликнинг концентрациясига боғлиқлик графигида максимумларнинг пайдо бўлишига олиб келади (XIV.1-расм). Кичик концентрацияда ионлар орасидаги масофа катта бўлади, электростатик таъсирлар кучсизлашиши ва концентрация ортиши билан солиштирма электр ўтказувчанликнинг қиймати ортади. Концентрацияси янада кўпайтирилганда ионлараро таъсир кучаяди ва унинг ҳаракатчанлиги концентрация ортиши билан камайиб боради.

Кучсиз электролитларни кутбли (дизэлектрик ўтказувчанлиги катта бўлган) эритувчиларда эритилганида ҳам молекулаларнинг бир қисми диссоциланишга учрамайди. Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражаси (ионларга ажралган молекулалар сонининг эритилган молекулаларнинг умумий сонига нисбати) концентрацияга боғлиқдир. Концентрация кўпайганда эритмаларда $\alpha \ll 1$ бўлади ва концентрация $c \rightarrow 0$ интилганда $\alpha \rightarrow 1$.

(XIV.6) тенгламадаги c_i ўрнига унинг $c_i = \alpha v_i c / 1000$ қиймати кўйсақ, кучсиз электролитлар учун солиштирма электр ўтказувчанлик тенгламасини келтириб чиқарамиз:

$$\kappa = z_i v_i \frac{\alpha c F (u_+ + v_-)}{1000} = z \frac{\alpha c F (u_+ + v_-)}{1000} \quad (\text{XIV.8})$$

Кучсиз электролит эритмаларида ионларнинг концентрацияси кам, орасидаги масофа эса катта бўлганлиги сабабли ионлараро электростатик таъсир бўлмайди. Шунинг учун ионларнинг ҳаракатчанлиги эритманинг концентрациясига боғлиқ эмас. (XIV.8) тенгламадан кўриниб турибдики, кучсиз электролитларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги $\alpha \cdot c$ кўпайтмасига боғлиқ. Эритманинг концентрацияси унчалик катта бўлмаганда концентрация ортиб бориши билан αc нинг қийматлари кўпаяди ва солиштирма электр ўтказувчанлиги ортади. Лекин юқори концентрацияларда бу кўпайтма камайди ва шу сабабли кучсиз электролитларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги, худди



XIV.1-расм. Кучли ва кучсиз электролитлар солиштирма электр ўтказувчанлигининг электролит концентрациясига боғлиқлиги.

кучли электролитлардаги каби, максимал қийматга етгандан сўнг камаяди (XIV.1- расм).

XIV.2. МОЛЯР ВА ЭКВИВАЛЕНТ ЭЛЕКТР ЎТҚАЗУВЧАНЛИҚЛАР

Солиштирама электр ўтказувчанликнинг 1 см^3 ҳажмли электролит концентрациясига нисбати *моляр электр ўтказувчанлик* μ дейилади. Моляр электр ўтказувчанлик бир-биридан 1 см масофада параллел ҳолатда жойлашган ва $1000/c \text{ см}^2$ юзага эга бўлган электродлар орасидаги 1 моль электролит тутган эритманинг ўтказувчанлигига тенг бўлади:

$$\mu = 1000 \kappa / c \quad (\text{XIV.9})$$

(c — эритманинг молярлиги).

Моляр электр ўтказувчанлик $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ларда ифодаланади.

Кўпинча эквивалент электр ўтказувчанликдан фойдаланилади.

$$\lambda = 1000 \kappa / c' \quad (\text{XIV.10})$$

(c' — г-эқв/л лардаги концентрация).

Эквивалент электр ўтказувчанлик $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-эқв}^{-1}$ ларда ўлчанади. c ва c' концентрациялар $c' = zc$ тенглама билан боғланганлиги туфайли (бу ерда z — 1 мольдаги г-эқв лар сони):

$$\mu = z\lambda \quad (\text{XIV.11})$$

(XIV.9), (XIV.10) ва (XIV.7) тенгламалардан кучли электролитларнинг моляр ва эквивалент электр ўтказувчанликларининг ифодаларини оламиз:

$$\mu = zF(u_+ + v_-) \quad (\text{XIV.12})$$

$$\lambda = F(u_+ + v_-) = Fu_+ + Fv_- = \lambda_+ + \lambda_- \quad (\text{XIV.13})$$

$Fu_+ = \lambda_+$ ва $Fv_- = \lambda_-$ кўпайтмаларини катион ва анионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликлари дейилади (айрим муаллифлар ионларнинг ҳаракатчанлиги дейишади):

Ионнинг валентлигига кўпайтирилган эквивалент электр ўтказувчанлик ион электр ўтказувчанлигига тенгдир:

$$\mu_+ = z_+ \lambda_+, \quad \mu_- = z_- \lambda_-$$

Моляр электр ўтказувчанликни ионлар электр ўтказувчанлигининг йиғиндиси сифатида ифодалаш мумкин:

$$\mu = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (\text{XIV.14})$$

Кучли электролитлар сувли эритмаларининг эквивалент электр ўтказувчанлигини концентрацияга боғлиқлиги ионлар орасидаги масофага боғлиқ бўлган ионларро таъсир кучлари билан аниқланади. Сольватланган ионлар электролит эритмасида иссиқлик ҳаракатида бўлади ва уларнинг жойлашиши кристаллдагига нисбатан тартибсиз бўлади. Ионлар орасида электростатик кучлар бўлгани сабабли, ҳаттоки суюлтирилган эритмаларда ҳам уларнинг тақсимланиши тасодифий бўлиши мумкин эмас. Турлича

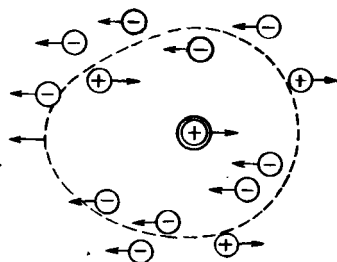
зарядланган ионларнинг тортилиши ва бир хил зарядланган ионларнинг итарилиши ҳар бир мусбат ионнинг яқинида ортикча микдорда манфий ионларнинг (ва аксинча) жойлашишига олиб келади. Ҳар бир ион *ион атмосфераси* билан ўралган бўлиб, унинг заряди марказий ионнинг зарядига тенг ва қарама-қарши бўлади (XIV.2-расм). Ион атмосферасининг бўлиши электростатик майдонда ҳаракат қилаётган ионларнинг ўзаро тормозланишига олиб келади.

Ион атмосферасининг ионга қарама-қарши томонга ҳаракати *электрофоретик* (ёки *катофоретик*) *тормозланиши*ни келтириб чиқаради. Агар фақат марказий ион ҳаракатланганида (ҳар қандай ион марказий ион сифатида олиниши мумкин) эди, бу ҳаракатга нисбатан бўладиган қаршилик ҳаракатланаётган ионнинг сольват қавати ва атрофидаги суюқлик (эритувчи) орасидаги ишқаланиш билан белгиланар эди. Лекин атрофдаги суюқлик ҳаракатсиз бўлмайди, унга ион атмосферасининг ҳаракати таъсир қилади. Шундай қилиб, суюқликнинг қарши окими яратилади, у эса ионнинг ҳаракатини тормозловчи ишқаланиш кучини кўпайтиради.

Ҳар қандай ион ҳаракатланаётганда унинг ион атмосферасининг сферик симметрияси бузилади. Ҳаракатланаётган ион атрофидаги мавжуд ион атмосферасининг тарқалиши ва янги атмосферанинг ҳосил бўлиши бир онда содир бўлмайди, унинг тикланиши учун релаксация вақти деб аталувчи қандайдир вақт талаб қилинади. Натижада ион ҳаракат қилаётганда унинг олдида ион атмосфераси ташкил топишга, орқасида эса тўла бузилишга улгурмайди, шу сабабли ҳаракатланаётган ионнинг олдидаги қарама-қарши заряднинг зичлиги бир оз камрок, орқасида эса юқорирок бўлади. Ион орасидаги қарама-қарши зарядларнинг маълум даражаси ортикча бўлиши *релаксацион тормозланишга* олиб келади.

Эритманинг концентрацияси қанчалик юқори бўлса, ионлар ҳаракатчанлигини камайтирувчи ва бунинг оқибатида, электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлигини ҳам камайтирувчи, бундай эффект шунчалик аҳамиятли бўлади.

Дебай ва Хюккелнинг электролит эритмалари тузилишининг электростатик модели асосида қилган назарий ҳисоблари суюлтирилган эритмаларда ($c^1 < 1 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л), ионларнинг ўзаро тормозланиши сабабли, электр ўтказувчанликнинг камайиши концентрациянинг квадрат илдизига пропорционаллигини кўрсатади. Бундай эритмаларда λ (ва μ) нинг $\sqrt{c^1}$ га боғлиқлиги



XIV. 2-расм. Марказий ион ва ион атмосферасининг электр майдонидаги ҳаракати.

тўғри чизик билан ифодаланеди. Бу боғланишни ифодаловчи тенглама $\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{c'}$ кўринишга эга, бу ерда a — эритувчи табиатига, диэлектрик сингдирувчанлигига, ковшоқклигига, электролит табиатига ва ҳароратга боғлиқ бўлган ўзгармас сон.

Чексиз суюлтирилган электролит эритмаларида ($c' \rightarrow 0$) ионлараро таъсир йўқолади ва эквивалент электр ўтказувчанлик чегара кийматига интилади: $\lambda \rightarrow \lambda_0$.

(XIV.13) ва (XIV.14) тенгламаларни

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}; \mu_0 = \nu_+ \mu_{0,+} + \nu_- \mu_{0,-} \quad (\text{XIV.15})$$

кўринишда ёзиш мумкин.

Бу тенглама ионлар ҳаракатининг боғланмаганлиги ҳақидаги Қольрауш қонунини ифодалайди.

λ_0 $c' \rightarrow 0$ бўлгандаги чегара электр ўтказувчанлик бўлса ҳам, у эритувчининг электр ўтказувчанлиги билан айнан бир эмаслигини таъкидлаймиз.

Электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлигининг c' ва $\sqrt{c'}$ ларга боғлиқлик графиклари XIV.3-расмда келтирилган. Кучли электролитлар концентранган эритмаларда ҳам юқори эквивалент электр ўтказувчанликка эга.

Концентрация ортиши билан λ нинг кийматлари ионлар ҳаракатчанлигининг камайишига боғлиқ равишда камаяди.

Кучли электролитлар эквивалент электр ўтказувчанлиги λ нинг унинг чегара киймати λ_0 га нисбатини электр ўтказувчанлик коэффициентини деб аталади:

$$f_\lambda = \lambda/\lambda_0 \quad (\text{XIV.16})$$

Кучсиз электролитлар эритмаларида ионлараро таъсирлар кучсиз бўлади ва ҳар қандай концентрацияда ионлар бири-бирдан эркин ҳаракатланади, яъни (XIV.8) тенгламадаги $F(u_+ + v_-) = F(u_{0,+} + v_{0,-})$ ни λ га [ва $zF(u_+ + v_-)$ ни μ_0 га] алмаштириш мумкин. Унда кучсиз электролитлар электр ўтказувчанлигининг ифодаси

$$\kappa = z\alpha c\lambda_0/1000 = \lambda c\mu_0/1000$$

кўринишни олади.

Бу тенгламани (XIV.9) ва (XIV.10) тенгламалар билан солиштирсак,

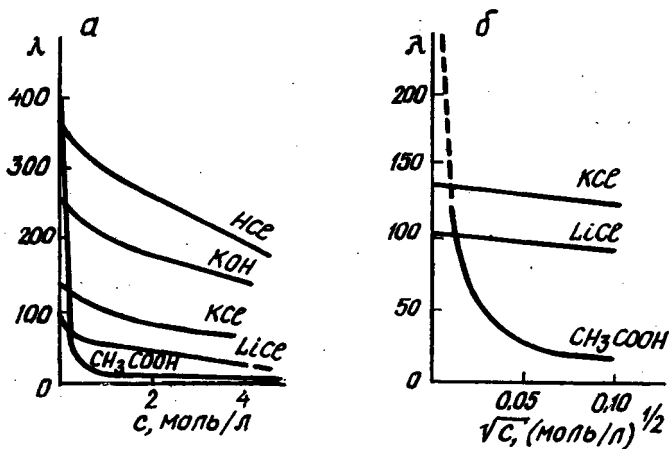
$$\mu = \alpha\mu_0 \text{ ва } \lambda = \alpha\lambda_0$$

ни беради.

Демак, кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражасини

$$\alpha = \lambda/\lambda_0 \text{ ва } \alpha = \mu/\mu_0 \quad (\text{XIV.17})$$

нисбатлардан топиш мумкин.



XIV.3- расм. Электр ўтказувчанлик λ нинг c (а) ва \sqrt{c} (б) га боғлиқлиги.

Кучсиз электролитларнинг эквивалент (ва моляр) электр ўтказувчанликлари, худди кучли электролитлар каби, концентрация ортиши билан камаяди, лекин бунинг сабаби диссоциланиш даражасининг камайишидир. XIV.3, а- расмда кўрсатилишича, кучсиз электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги суюлтирилган эритмаларда ҳам жуда кичик ва чексиз суюлтиришга яқинлашган сари кескин ортади ва $c' \rightarrow 0$ да чегара қийматга эришади. λ нинг $\sqrt{c'}$ га боғланиши чизикли эмас, лекин кичик концентрацияларда λ нинг $\sqrt{ac'}$ га боғланиши чизикли.

XIV.3. ЭКВИВАЛЕНТ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИКНИНГ ЧЕГАРА ҚИЯМАТИНИ АНИҚЛАШ

Кучли электролитлар эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қийматини $\lambda = f(\sqrt{c'})$ бўйича олинган тажриба натижаларини $c' \rightarrow 0$ га экстраполяция қилиб топса бўлади (XIV.3, б- расм). Кучсиз электролитларга бу усулни қўллаб бўлмайди. Кучсиз электролитларнинг λ_0 ни аниқлаш асосида ионлар ҳаракатчанлигининг боғланмаганлиги қонуни ётади. Бу қонун электролит таркибидаги ионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликларининг йиғиндисини топишга имкон яратади. λ_0 ни топишнинг бу усулини кучли электролитларга ҳам қўлласа бўлади.

Ионларнинг эквивалент электр ўтказувчанликлари t_+ ва t_- ташиш сонлари ёрдамида топилади (XV боб):

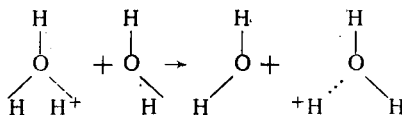
$$\lambda_+ = t_+ \lambda; \lambda_- = t_- \lambda$$

Жадвалда электролитни ташкил килувчи ионлар учун қийматлар берилмаган бўлса, кучсиз электролитнинг λ_0 ни электрополяция орқали аниқланган кучли электролитлар λ_0 нинг комбинацияси бўйича топиш мумкин. Масалан, сирка кислотанинг λ_0 ни аниқлаш учун жадвалларда CH_3COONa , HCl ва NaCl ларнинг λ_0 ни топилади ва кейин

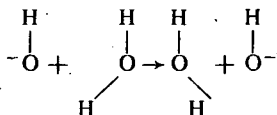
$$\lambda_{0, \text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda_{0, \text{CH}_3\text{COONa}} + \lambda_{0, \text{HCl}} - \lambda_{0, \text{NaCl}}$$

хисобланади.

Ионларнинг 25°C даги эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қиймати $35\text{--}80 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{эқв}^{-1}$ оралиғида бўлади, лекин H^+ ва OH^- ионларининг электр ўтказувчанликлари анча катта ва $349,8 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{эқв}^{-1}$ ва $198,3 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{эқв}^{-1}$ га тенг. Бу ионларнинг катта ҳаракатчанлиги зарядларни эстафета бўйича ташилиш механизми билан тушунтирилади. Гидроксоний иони H_3O^+ протонни сувнинг энг яқин молекуласига қуйидаги схема бўйича узатишга кодир.



Ташқи электр майдоннинг таъсири бўлмаганида протонларнинг сакрашлари ҳар қандай йўналишда бир хил эҳтимолликка эга бўлади. Майдон таъсирида унинг йўналишидаги сакрашларнинг эҳтимоллиги ортади. Булар гидроксил ионларига ҳам тегишли, лекин бу жараённинг бориши учун кўпроқ энергия талаб қилинади.

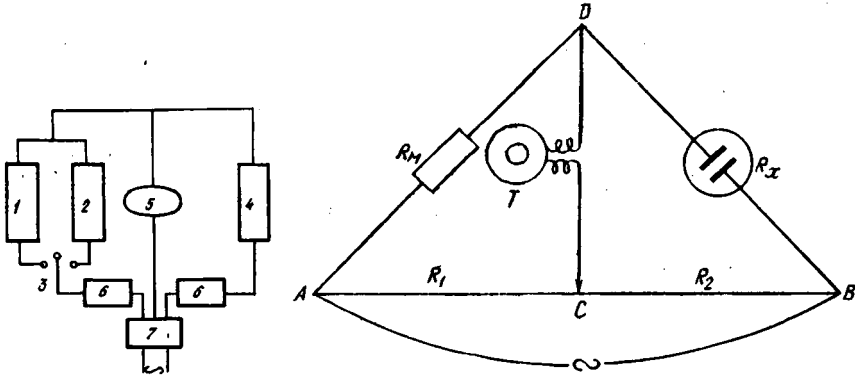


XIV.4. ЭЛЕКТР УТКАЗУВЧАНЛИККА ҲАРОРАТНИНГ ТАЪСИРИ

Ҳарорат кўтарилиши билан эритувчининг қовушқоклиги ва диэлектрик сингдирувчанлиги камаяди. Қовушқоклик камайиши билан катафоретик тормозланиш камаяди, электр ўтказувчанлик эса ортади. Диэлектрик сингдирувчанликнинг камайиши кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражасининг камайишига ва кучли электролитларнинг релаксацион тормозланишининг ортишига, демак, электр ўтказувчанликнинг камайишига олиб келади. Лекин тахминан 25°C да иккинчи ҳолат деярли сезилмайди. Бундай шароитларда ҳароратнинг бир даражага ортиши билан λ $1,5\text{--}2\%$ га кўпаяди.

XIV.5. ЭЛЕКТР ҲТКАЗУВЧАНЛИКНИ ҲЛЧАШ УСУЛЛАРИ

Электр ўтказувчанликни Кольрауш кўприги (XIV.4- расм) ёки XIV.5- расмдаги схема ёрдамида ўлчанади. Ток манбаини ўзгармас қаршиликка, масалан, 50—100 см ли АВ симга уланади. Симни манганиндан (Cu, Mn ва Ni дан иборат қотишма), константандан (40—45% Ni, 1—2% Mn ва 53—59% Cu дан иборат қотишма) ёки ҳавога чидамли, етарли қаршиликка эга бўлган ва қаршиликнинг ҳарорат коэффиценти кичик бўлган бошқа бир қотишмадан тайёрланади.



XIV. 4- расм. Электр ўтказувчанликни аниқлайдиган асбоб схемаси (Кольрауш кўприги):

AB — ўлчов сими (реохорд); R_1 ва R_2 — кўприк елкалари; C — ҳаракатланувчи контакт; T — нол-асбоб; R_m — қаршиликлар магазини; R_x — электролит-эритмаси солинган идиш.

XIV. 5- расм. Электролит эритмаларнинг қаршиликларини ўлчаш учун мўлжалланган ўзгарувчан ток кўприги:

1 — ҳажмлар магазини; 2 — қаршиликлар магазини; 3 — қайта улагич; 4 — топилаётган қаршилик; 5 — нольнинг индикатори (масалан, Н — 3013 осциллографи); 6 — кўприк елкаларининг ўзгармас ва тенг қаршиликлари; 7 — ток манбаи — (товуш частотасидаги генератор, масалан, ГЗ — 105).

Қирхгоф қонунига биноан А нуктада ток тармоқланади ва АСВ ва АДВ йўналишларда боради. С контактнинг шундай бир ҳолатини топиш мумкинки, бунда кўприкнинг СД диагоналидан ток ўтмайди. Бу ҳолда С ва Д нукталардаги потенциаллар тенг бўлади ва ўз навбатида бунинг учун АС ва АД, СВ ва ДВ қисмлардаги қучланишларнинг камайиши тенг бўлиши шартдир.

АДВ қисмдаги ток қучини I_1 билан, АСВ қисмдаги ток қучини I_2 билан ва занжирнинг бу қисмларидаги қучланишнинг камайишини ток қучи билан қаршиликнинг кўпайтмалари орқали белгилаб, $I_1 R_m = I_2 R_2$ ва $I_1 R_x = I_2 R_2$ ларни ҳосил қиламиз. Булардан $R_m/R_x = R_1/R_2$ келиб чиқади. Ўлчаш симининг кўндаланг юзаси бутун узунлиги бўйича бир хил бўлгани сабабли, симнинг ҳар бир жойидаги қаршилиги унинг узунлигига пропорционалдир.

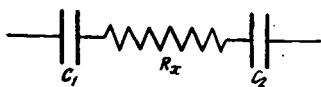
Бундан

$$R_1/R_2 = AC/CB = l_1/l_2 \text{ ва } R_x = R_M \cdot l_2/l_1 \quad (\text{XIV.18})$$

келиб чиқади.

Электролиз жараёнларининг содир бўлмаслиги ва электродларнинг кутбланмаслиги мақсадида ўлчашлар учун юкори частотали ток ишлатилади. Бундай ток товуш частотаси генератори (масалан, ГЗ — 105) ёрдамида олинади. Ноль-асбоб (индикатор) сифатида кўприкнинг диагоналига осциллографни (масалан, Н-3013) ёки ўзгарувчан ток гальванометрини улаш мумкин.

Ўзгарувчан ток кўпригидаги С да Д нукталарида потенциалларнинг тўла тенглигига эришиб бўлмайди, чунки ўзгарувчан ток занжирида актив Ом қаршилиги R дан ташқари, реактив қаршилиқ R_{CL} ҳам мавжуд. Реактив қаршилиқ сиғим $1/i\omega C$ ва индуктив $i\omega L$ қаршилиқлардан иборат, бу ерда ω — ўзгарувчан ток частотаси; C — сиғим; L — индуктивлик; $i = \sqrt{-1}$ — ток ва кучланиш орасида фазалар 90° га силжишига мос келувчи оператор. Тармоқнинг тўла қаршилиги (импеданс) $Z = R + R_{CL}$. Бу ҳолда мувозанат қаршилиқлар нисбати билан эмас, балки импеданслар нисбати $Z_m/Z_x = Z_1/Z_2$ билан аниқланади. С ва Д нукталарда потенциалларнинг тўла тенглигига эришиш учун ўлчов контурининг алоҳида тармоқларидаги реактив қаршилиқларни йўқотиш лозим. Бунинг учун улаш симларини калта олиб, контактларни яхшилаб тозалаб пайвандлаш керак, кўприк тармоқларини экранлаш ва экранини ерга улаш керак. Аммо бу чораларнинг ҳаммаси электр җайҳасининг сиғим қаршилигини йўқотмайди.



XIV. 6- расм. Электр ўтказувчанликни ўлчаш учун мўлжалланган идишга эквивалент бўлган электр схемаси:

R_x — Ом қаршилиги; C_1 ва C_2 — сиғимлар

Эритмада жойлашган икки электроддан иборат система қуйидаги эквивалент электр схемаси орқали ифодаланиши мумкин (XIV. 6- расм), бу ерда R_x — Ом қаршилиги (унинг қиймати аниқланади), C_1 ва C_2 — электрод — электролит чегара сиртидаги сиғимлар, демак, импеданс

$$Z_x = R_x + 1/i\omega C_1 + 1/i\omega C_2$$

га тенг бўлади.

R_M , R_1 , R_2 Ом қаршилиқларидир, шунинг учун импеданслар муносабатига қуйидаги кўринишни бериш мумкин:

$$\frac{R_M}{R_x + 1/i\omega C_1 + 1/i\omega C_2} = \frac{R_1}{R_2}$$

Одатда $R_x > 1/i\omega C_1 + 1/i\omega C_2$, шунинг учун $Z_x = R_x$ ва ҳисоблашлар учун

$$R_x = R_M \cdot R_2 / R_1 = R_M \cdot l_2 / l_1$$

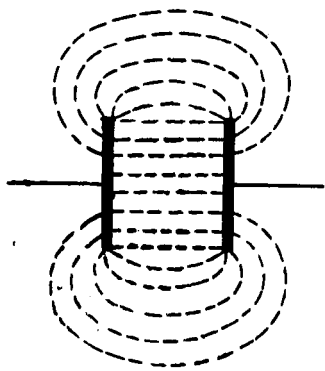
тенгламадан фойдаланса бўлади.

Сигимга боғлиқ қаршиликнинг мавжудлиги СД диагоналидаги ток кучини нолга тенглаштириш имкониятини бермайди. Шунинг учун С контактнинг ток кучи энг кичик қийматга эга бўлган ҳолатини топиш керак. Бу эса осциллограф экрандаги синусоиданинг амплитудаси энг кичик бўлган ҳолатга жавоб беради.

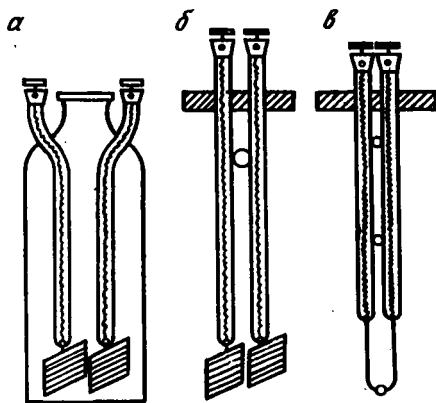
Аниқ ўлчашларда сигимга боғлиқ бўлган қаршилик қўшимча конденсатор, б-ўзгармас қаршилик тармоғига уланган ўзгарувчан сигим ёрдамида компенсацияланади (XIV.5- расм).

XIV.6. ИШЛАРНИНГ БАЖАРИЛИШИ ЭЛЕКТР УТКАЗУВЧАНЛИКНИ УЛЧАШ

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш учун мустаҳкам қилиб ўрнатилган платина электродли идишлар (XIV.7- расм), ёки фақат идишга иш вақтида тушириладиган электродлар ишлатилади.



XIV. 8- расм. Электродлар орасидан ток ўтаётганда майдон кучларининг йўналиши.



XIV. 7- расм. Электр ўтказувчанликни ўлчайдиган электродлар:

а — маҳкамланган платина электродлари бўлган идиш; б ва в — идишга тушириладиган электродлар.

Аниқ ва қайта ўлчаганда бир хил натижалар олиш мақсадида электродлар платиналанади (электролитик усулда уларнинг сиртига платина юритилади, *Гилова*). Электродларнинг сиртини ва улар орасидаги масофани ўлчанаётган қаршиликнинг қиймати-га қараб танланади. Қаршилик қанчалик катта бўлса (солиштирма электр ўтказувчанлик кичик), электродларнинг сирт юзаси шунчалик катта ва улар орасидаги масофа шунчалик кичик бўлиши керак.

Электр токини фақат 1 см^2 юзага эга бўлган ва 1 см масофадаги икки электродлар орасидаги ионлар ўтказиши деб фарз қилганимизда ўлчанган электр ўтказувчанлик солиштирма электр ўтказувчанлик бўлади. Лекин аслида электрод орасидаги ионларгина эмас, балки атрофдаги ионлар ҳам электр токини ўтказишда қатнашади (XIV.8- расм). Шунинг учун $l = 1 \text{ см}$ ва $s = 1 \text{ см}^2$ бўлган тақдирда ҳам электр ўтказувчанлик ω солиштирма электр ўтказувчанликка тенг бўлмайди, фақат унга пропорционал бўлади, ҳолос:

$$\kappa = k\omega = k/R \quad (\text{XIV.19})$$

Пропорционаллик коэффициенти k ни *идиш доимийси* дейилади, унинг қиймати l/s нисбатга боғлиқ бўлади [(XIV.1) тенгламага қаранг].

Идиш доимийсини топиш учун солиштирма электр ўтказувчанлиги аниқ бўлган стандарт электролит эритмаларнинг бир неча концентрациядаги қаршиликлари ўлчанади (кўпинча KCl ёки NaCl XIII илова).

Идиш доимийси эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчашдан олдин аниқланади.

Идиш доимийсини топиш ва электр ўтказувчанликни ўлчаш учун *эритмаларни кетма-кет суюлтириш усули билан* тайёрлаш керак. Масалан, 0,1; 0,05; 0,01; 0,001 М концентрацияли эритмаларни ўлчаш учун энг концентранган, яъни 0,1 М эритма тайёрлаб олиш керак ва уни суюлтириб, кейинги концентрацияларни келтириб чиқариш керак. Бу усул билан тайёрланган эритмалар концентрацияларидаги хатолик камроқ бўлади.

Ўлчашлар учун мўлжалланган идишни дистилланган сувда, кейин эса 2—3 марта ўрганилаётган эритма билан чайиб юборилади. Идишга эритмани шундай микдорда солиш керакки, бунда унинг сатҳи 3—5 мм га электроддан юқорида бўлсин. Ҳамма ўлчашларда идишга бир хил ҳажмдаги эритма (пипетка ёрдамида) солиш керак. Эритма солинган идишни термостатга жойлаштириб, 10—15 минут кутилади.

Эритма солинган идиш ўлчаш схемасига уланади ва ҳаракатчан контактни реохорднинг ўртасига қўйиб, магазин қаршилиги R_M ёрдамида СД диагональ бўйлаб ток кучининг энг кам қийматиغا эришилади. Бу шароитда (XIV.8) тенгламадан R_M қаршилик эритманинг қаршилигига тенг бўлади. $R_M = R_x$, чунки $l_2/l_1 = 1$ бўлади (кучли электролитларнинг 0,1 н эритмалари учун R_x бир неча ўн Ом га эга бўлади). Кейин R_M нинг қийматини 10—15% га камайтириб, ҳаракатчан контакт ёрдамида СД диагональдаги ток кучи жуда кичик бўлган ҳолат топилади. Худди шундай ўлчаш R_M қаршиликни 10—15% кўпайтириб ҳам қайтарилади. Электр ўтказувчанликни ҳисоблаш учун R_x нинг ҳисобланган қийматларининг ўртачаси олинади.

Бундай ўлчашларда елкаларнинг нисбати l_2/l_1 бирдан тахминан 20% гача фарқ қилади ва тажриба хатосининг кам бўлиши

таъминланади. Агар эритма концентрацияси жуда кичик бўлса, ҳаракатчан контактни силжитганимизда энг кичик ток кучи линейка кўрсатишининг бирор-бир оралиғида кузатилади. Бу ҳолда шу ораликнинг чегаралари топилади ва ҳисоб учун унинг ўртача қиймати олинади. Идиш доимийсини билган ҳолда (XIV.19) тенгламадан хоҳлаган эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлигини ҳисоблашимиз мумкин. Эритманинг концентрацияси жуда кичик бўлганда сувнинг электр ўтказувчанлиги электролитники билан солиштирарли бўлиб қолади.

Кварц ёки қумуш идишларида CO_2 дан холи сақланаётган тозаланган сувнинг 25°C даги солиштирма электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 6,33 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. CO_2 нинг эриши ва шишанинг ишқорланиши туфайли лабораториядаги сувнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ га тенг. Электролитнинг солиштирма электр ўтказувчанлигини топиш учун эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлигидан сувнинг электр ўтказувчанлигини айириб ташлаш керак: $\kappa = \kappa_{\text{эритма}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$. Сувнинг солиштирма электр ўтказувчанлигини аниқлаш учун қаршилиқлар магазинига $R_M = 100000 \text{ Ом}$ ни киритилади ва C контактнинг ўртача қийматини, юқорида айтгандек, топамиз. Сувнинг электр ўтказувчанлиги $10^{-3} - 10^{-4} \text{ г-экв/л}$ концентрацияли кучли электролит электр ўтказувчанлигининг $\sim 10\%$ ини ташкил қилиши мумкин. $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ ни топишдаги ноаниқлик 25% гача етиши мумкин.

Кучли электролитнинг λ ва f_λ ларини аниқлаш

Концентрациялар $0,1$ дан $0,0001 \text{ г-экв/л}$ гача камайгандаги электролит эритмаларининг электр ўтказувчанликлари ўлчанади. (XIV.19) ва (XIV.10) тенгламалардан электролитнинг солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанликлари топилади (сувнинг электр ўтказувчанлиги концентрация $c = 0,001 \text{ г-экв/л}$ дан кам бўлганда ҳисобга олинади).

$\lambda = f(\sqrt{c'})$ графигидан λ_0 топилади (ординатадаги кесма).

Шундан сўнг (XIV.16) тенглама бўйича f_λ нинг ҳамма концентрацияларидаги қийматлари ҳисобланади.

Кучсиз электролитнинг диссоциланиш константасини аниқлаш

Массалар таъсири қонуни ва бир асосли кислотанинг диссоциланиш реакциясининг тенгламаси



асосида диссоциланиш константаси $K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]}$ кўринишга эга бўлади. Агар диссоциланиш даражаси α га тенг бўлса, кислотанинг моль/л концентрацияли эритмасидаги катион ва анионларнинг концентра-

циялари αc бўлади ва диссоциланмаган кислота $(1-\alpha) c$ ни ташкил қилади. Шунинг учун

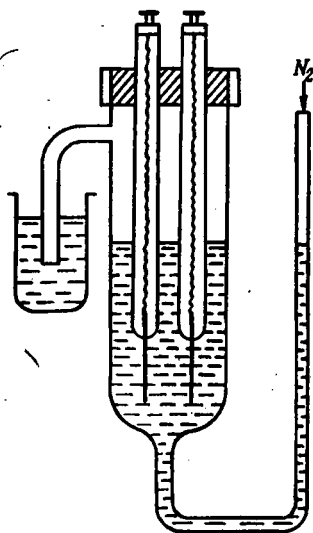
$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = c\alpha^2(1-\alpha). \quad (\text{XIV.20})$$

Агар $\alpha \ll 1$ бўлса (масалан, $\alpha < 0,01$), $K_{\text{дис}} \approx c \alpha^2$ деб ёзишимиз мумкин.

Диссоциланишнинг ҳисоблаб топилган амалий константаси $K_{\text{дис}}$ концентрацияга боғлиқ. Ион ва молекулаларнинг активликлари орқали ифодаланган (42-бет) диссоциланиш термодинамик константаси концентрацияга боғлиқ бўлмайди:

$$K_{a(\text{дис})} = a_{\text{H}^+} a_{\text{RCOO}^-} / a_{\text{RCOOH}} = \alpha^2 c_{\pm}^2 / (1-\alpha).$$

Диссоциланиш константасини топиш учун концентрациялари 0,5 дан 0,001 г-экв/л гача камайиб бориши тартибда бир неча кучсиз электрлит эритмаларининг электр ўтказувчанлигини ўлчаймиз. Солиштирма электр ўтказувчанлик (XIV.19) ва эквивалент электр ўтказувчанлик (XIV.10), диссоциланиш даражаси (XIV.17) ва диссоциланиш константаси (XIV.20) тенгламалар орқали ҳисобланади. Эритмалар чексиз султирилганида электр ўтказувчанлик λ_0 ни (XIV.15) тенглама ёрдамида топамиз. Ионларнинг электр ўтказувчанлиги XIV иловадан олинади.



XIV. 9-расм. Қийин эрувчан тузларнинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш учун мўлжалланган идиш.

Қийин эрувчан тузнинг эрувчанлиги ва эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш

Қийин эрувчан туз ионлари активликларининг кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмаси деб аталади. Эритмада бегона тузлар йўқ бўлган тақдирда, активликлар кўпайтмасини концентрациялар кўпайтмасига алмаштира бўлади. Шунинг учун $M_{\text{r}^+} A_{\text{r}^-}$ туз учун эрувчанлик кўпайтмасини

$$L = a_{\text{M}}^{\text{v}^+} \cdot a_{\text{A}}^{\text{v}^-} = c_{\text{M}}^{\text{v}^+} \cdot c_{\text{A}}^{\text{v}^-}$$

деб ёзиш мумкин.

Қийин эрувчан тузнинг эрувчанлик кўпайтмасини электр ўтказувчанлик орқали топиш учун бидистиллат ишлатилади ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}} < 2 \cdot 10^{-6}$

$\text{см} \cdot \text{см}^{-1}$). Бу сувни кварц ёки пирекс шишаларида сақланади. CO_2 газини чиқариб ташлаш мақсадида ўлчаш олдидан сувни қайнатиш тавсия қилинади. Бундай сувда тайёрланган қийин эрувчан туз эритмасининг қаршилиги ўлчанади (XIV.9-расм) ва солиштирма электр ўтказувчанлик (XIV.19) тенгламадан ҳисобланади.

Кийин эрувчан тузининг тўйинган эритмасида концентрация жуда кам бўлганлиги сабабли, эквивалент электр ўтказувчанлик чексиз суюлтирилган эритманинг электр ўтказувчанлиги билан бир хилдир. Шунинг учун эквивалент электр ўтказувчанликнинг (XIV.9) тенгламасидан фойдаланиб,

$$c = \frac{\kappa \cdot 1000}{\mu_0}$$

деб ёзишимиз мумкин.

Кийин эрувчан туз эритмасининг солиштирма электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{эритма}}$ кичик бўлганлиги учун сувнинг электр ўтказувчанлиги $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ ни ҳисобга олиш керак:

$$c = \frac{1000(\kappa_{\text{эритма}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{\mu_0}$$

Бу тенгламадаги μ_0 нинг қийматлари (XIV.15) тенгламадан топилади (XIV илова).

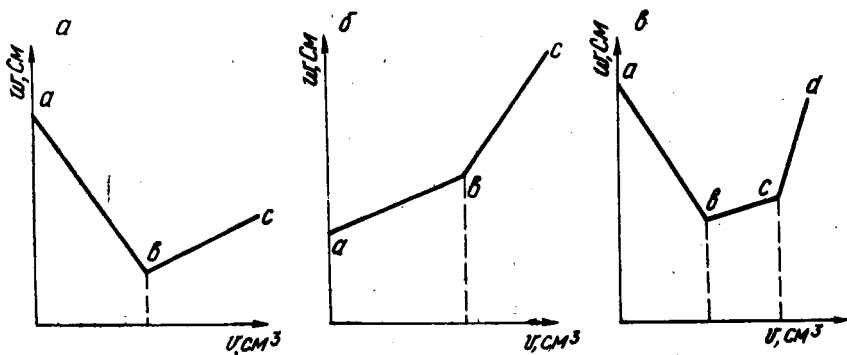
Иккита бир валентли ионлардан ташкил топган электролит учун эрувчанлик кўпайтмаси

$$L = c^2$$

га тенг бўлади.

Кондуктометрик титрлаш

Бу усул билан рангли ёки лойка эритмалардаги электролит, концентрациясини аниқлаш ва индикатор танлаш кийин бўлган ҳолларда кислоталар аралашмасини титрлаш мумкин. Титрлаш натижасида бир турли ионларнинг иккинчи тур ионларга алмашилиши электр ўтказувчанликнинг ўзгаришига олиб келади ва бу ўзгариш эквивалент нуқтани аниқлашга имконият яратади (XIV.10- расм). Масалан, HCl кислотасини NaOH ишкори билан



XIV. 10- расм. Кислоталарни кучли асос билан кондуктометрик титрлашда электр ўтказувчанликнинг ўзгариши:

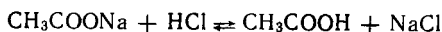
а) кучли кислота эритмаси; б) кучсиз кислота эритмаси; в) кучли ва кучсиз кислоталар аралашмаси; в — қуйилган ишкорнинг ҳажми.

титрлаганимизда водород ионларининг ўрнини ҳаракатчанлиги камроқ бўлган натрий ионлари эгаллайди, чунки водород ионлари гидроксил ионлари билан деярли диссоциланмайдиган сувни ҳосил қилади. Эритмадаги барча H^+ ионларининг OH^- ионлари билан тўла нейтралланиши кузатилмагунча эритманинг электр ўтказувчанлиги камайиб боради (XIV.10, *a*-расм). Эритмага ишқор қўшишни яна давом эттирганимизда H^+ ионларининг ўрнини эгаллаган Na^+ ионлари ва айникса OH^- ионлари ҳисобига электр ўтказувчанлик яна ортиб боради. Лекин OH^- ионларининг электр ўтказувчанлиги H^+ ионларининг электр ўтказувчанлигидан кичик ($\lambda_{OH^-} < \lambda_{H^+}$) бўлганлиги сабабли, эквивалент нуктадан кейинги (*bc*) электр ўтказувчанликнинг ортиб бориши, унинг (*ab*) қисмидаги электр ўтказувчанликнинг камайиб боришидан секинроқ бўлади (*bc* чизик *ab* чизикдан ётиқроқ кўринишга эгадир).

Кучсиз кислотани кучли асос билан титрлаганда (XIV.10, *b*-расм), кам диссоциланган кучсиз кислотанинг ўрнига унинг кучли диссоциланувчи тузи ҳосил бўлиши ҳисобига электр ўтказувчанлик ортиб боради (*ab* қисм). Эквивалент нуктадан сўнг электр ўтказувчанлик гидроксил ионларнинг пайдо бўлиши ҳисобига тезроқ ортиб кетади ва *bc* чизик тикроқ кўринишга эга бўлади.

Кучли ва кучсиз кислоталарнинг аралашмасини титрлаганда (XIV.10, *b*-расм) биринчи навбатда кучли кислота ишқор билан реакцияга киришади ва кучли кислота тўла нейтралланиб бўлгандан сўнг кучсиз кислота ишқор билан таъсирлаша бошлайди. Кучли кислотанинг нейтралланиши натижасида электр ўтказувчанлик аввалига камайиб боради (*ab*), кучсиз кислотанинг титрланиши натижасида ҳосил бўлган кучсиз кислотанинг яхши диссоциланувчи тузи ҳисобига электр ўтказувчанлик ортади (*bc*). Иккинчи эквивалент нуктадан (*c*) кейинги электр ўтказувчанликнинг ортиши (*cd*) эритмадаги ортикча гидроксил ионларининг пайдо бўлиши ҳисобига боради. Шундай қилиб, *b* ва *c* нукталар кучли ва кучсиз кислоталар аралашмасини титрлаганда ҳосил бўлган эквивалент нукталардир.

Кучли кислота билан, масалан, HCl кучсиз кислота тузини CH_3COONa титрлаганда, яъни



реакцияси борганда, CH_3COO^- аниони Cl^- аниони билан ўрин алмашгани сабабли ω нинг қиймати бир оз ортади. Лекин реакция тамом бўлганда ортикча кучли кислота ҳисобига ω кескин ортиб кетади.

Чўктириш реакциясида ҳам, масалан



эквивалент нуктага қадар ω деярли ўзгармайди; сўнгра ω ортиб кетади.

Кислотани титрлашни электродлар туширилган идишда (XIV. 7a- расм) олиб борилади. Идишдаги электродларни кўприкка улагандан кейин ҳаракатчан контактни реохорднинг ўртасига қўйилади ва R_m нинг ток кучи кичик бўлгандаги қиймати танлаб олинади. Кейин бир хил улушлар билан (эритмани аралаштириб турган ҳолда) бюретка орқали 0,5 мл дан титри аниқ бўлган ишқор эритмаси томизиб борилади. Ҳар қандай улуш томизилгандан сўнг қаршилиқ аниқланади ва электр ўтказувчанликнинг қийматларини ординатага, ишқорнинг томизилган ҳажмини абсцисса ўқларига қўйиб, кондуктометриқ титрлаш— графиги чизилади. Бунда XIV. 10- расмда кўрсатилган синиқ чизиклар ҳосил бўлади ва чизикларнинг синган нукталари эквивалент нукталарга мос келади.

Эритмадаги электролитнинг γ - экв лар сони $n = v_{\text{экв}} \cdot c^1 \cdot 10^{-3}$ муносабатдан топилади, бу ерда c' — титрлаш учун олинган эритманинг γ - экв/л лардаги концентрацияси; $v_{\text{экв}}$ — эквивалент нуктага мос келувчи эритма ҳажми, см³.

Электр ўтказувчанликни ўлчашдаги қийинчиликлар

I. Контактнинг ҳар қандай ҳолатида нол-асбоб ток кучининг камайишини кўрсатмаяпти. Бу ҳолда занжирнинг қайсидир тармоғида узилиш содир бўлган. Буни текшириш учун ω ни ўлчайдиган идиши бўлган тармоқни, кейинчалик қаршилиқлар магазини бўлган тармоқни навбатма-навбат узиб қўйилади. Агар шунда ноль-асбоб ток йўқлигидан далолат берса, унда ишлайдиган тармоқ узилган бўлади, ишлайдиган тармоқ узилганда ток кучига ҳеч қандай таъсир кўрсатилмайди.

II. Контактни реохорднинг катта қисмида силжитганимизда ҳам ўзгармас ва кичик кучга эга бўлган ток кузатилади. Бу электродларнинг сирти ёғ қавати билан қопланиб қолганлигини кўрсатади. Бу ҳолда электродларни хром аралашмаси билан синчиклаб тозалаш, янгидан платиналанади.

III. Ҳаракатланувчи контактнинг айрим ҳолатларида занжирда ток йўқлиги кузатилади. Бу ҳолда ҳаракатланувчи контакт билан реохорд сими орасидаги контактни текшириш лозим, айрим пайтларда симни спирт билан ювиш керак (қўтир қоғоз билан ҳеч қачон тозалаш тавсия қилинмайди).

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Электр ўтказувчанликни ўлчашнинг нисбий хатолиги

$$\Delta R/R = \Delta l_1/l_1 + \Delta l_2/l_2$$

га тенг, бу ерда Δl — кўприк елкаларини ўлчашдаги мутлак хатолик.

Елка қанчалик кичик бўлса, $\Delta l/l$ нисбат шунча катта бўлади. $l_1 \approx l_2$ бўлганда хатолик жуда кичик бўлади.

Электр ўтказувчанликни ўлчаётгандаги хатоликни ҳисоблаш учун идиш доимийси k ва эритма қаршилиқ R ларини ўлчашдаги хатоликни ҳисобга олиш керак. (XIV.19) тенгламага биноан:

$$\kappa = \kappa_0 R_0 / R; \Delta \kappa / \kappa = \Delta R_0 / R_0 + \Delta R / R$$

«О» индекси стандарт эритмалар билан олиб борилган ўлчашларга таайлуқлидир. $\Delta l = 1$ мм ва $l_1 = l_2 = 250$ мм деб олсак:

$$\Delta \kappa / \kappa = 2\Delta l / l + 2\Delta l / l = 4 \cdot 1/250 = 0,016,$$

яъни 2% хатолик келиб чиқади.

Шунга мос равишда солиштирама электр ўтказувчанликни учинчи аҳамиятли сонгача аниқликда ҳисоблаш керак.

Топшириқлар

- Идиш доимийсини топинг.
- Турли концентрациядаги кучли электролитнинг чегара қиймати λ_0 ва f_λ коэффициентини аниқланг, куйидаги диаграммаларни тузинг:
 - хнинг концентрацияга боғлиқлиги;
 - λнинг \sqrt{c} дан боғлиқлиги;
- Кучсиз электролитнинг турли концентрациялардаги диссоциланиш даражаси α ва диссоциланиш константаси $K_{\text{дис}}$ ни аниқланг.
- Қийин эрувчан тузининг эрувчанлик кўпайтмасини аниқланг.
- Кондуктометриқ титрлаш орқали берилган эритмадаги электролитнинг г- экв лар сонини аниқланг.

Ҳисобот намунаси

- Тажриба ҳарорати.....°С.
- Идиш доимийсини аниқлаш:

c^d, M	$R_M, \text{Ом}$	$l_1, \text{мм}$	$l_2, \text{мм}$	$R_X, \text{Ом}$	$\bar{R}_X, \text{Ом}$	$\chi, \text{См/см}$	$k, \text{см}^{-1}$
							кўрта =

3. Электр ўтказувчанлик коэффициентини аниқлаш:

c^d, M	$R_M, \text{Ом}$	$l_1, \text{мм}$	$l_2, \text{мм}$	$R_X, \text{Ом}$	$\bar{R}_X, \text{Ом}$	$\chi, \text{См/см}$	$\lambda, \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г} \cdot \text{экв}}$	f_λ
							$\lambda_0 =$	

Графиклар: $\chi = f(c)$ ва $\lambda = f(\sqrt{c})$.

4. Кучсиз электролитнинг диссоциланиш даражаси α ва диссоциланиш константаси $K_{\text{дис}}$ ни аниқланг:

c, M	$R_M, \text{Ом}$	$l_1, \text{мм}$	$l_2, \text{мм}$	$R_X, \text{Ом}$	$\bar{R}_X, \text{Ом}$	χ эритма- $\chi \text{ H}_2\text{O}$ см/см	$\lambda, \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г} - \text{экв}}$	α	$K_{\text{дис}}$	$\Delta K_{\text{дис}}$
							$\lambda_0 =$			

Графиклар: $\kappa = f(c)$ ва $\lambda = f(c)$.

5. Ўлчаш хатоликларини баҳолаш.

XIV.7. МАШҚЛАР

1.25°C да KCl нинг 0,1 н эритмаси (κ ни XIII *иловадан* қаранг) учун энг кичик ток кучи $R_M = 20$ Ом да кузатилади: $l_1 = 25,9$ ва $l_2 = 24,1$ см. Идиш доимийсини топинг.

Ж а в о б: $0,24 \text{ см}^{-1}$.

2.25°C да ва елкаларнинг нисбати 1:1 бўлганда BaCl_2 нинг 0,05 н эритмасининг қаршилиги $R_1 = 98,51$ Ом, 0,01 н KCl нинг худди шу шароитлардаги қаршилиги $R_2 = 394,3$ Ом. KCl нинг 0,01 н эритмаси учун 18°C да $\kappa = 0,001224 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

BaCl_2 нинг 25°C даги эквивалент электр ўтказувчанлигини топинг, бунда ҳарорат 1° га ошганда солиштирма электр ўтказувчанлик 2% га ортади деб ҳисобланг.

Ж а в о б: $111,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{г} - \text{экв}$.

3. Аммоний ацетатнинг 25°C даги эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қиймати $\lambda_0, \text{См} \cdot \text{см}^2/\text{г} - \text{экв}$. Чексиз суюлтирилган эритма-

даги сирка кислотасининг эквивалент электр ўтказувчанлигини топинг. Аммоний ва водород ионлари эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара қийматлари XIII *иловада* келтирилган.

Ж а в о б: $390,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

4. KNO_3 эритмасининг 18°C даги қаршилиги куйидаги кетма-кет суюлтиришлар учун ўлчанган (елкалар нисбати 1:1):

c, M	0,1	0,05	0,01	0,005
$R, \text{Ом}$	28,6	54,6	254	500

Идиш доимийси $k = 0,30 \text{ см}^{-1}$. λ_0 ни экстраполяция усули ёрдамида аниқланг ва ҳамма суюлтиришлар учун f_λ ни топинг.

Ж а в о б: $\lambda_0 = 124 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

5. Пропион кислотаси $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 0,0078 н эритмасининг 25°C даги электр ўтказувчанлигини, идиш доимийси $k = 0,60 \text{ см}^{-1}$ бўлганидаги идишда ўлчанаётганда, $l_1 = 48$ ва $l_2 = 52$ см ва $R_M = 4520$ Ом бўлганда минимал ток кучи

кузатилади. Сув учун шу идишнинг ўзида $R_{H_2O} = 10^5$ Ом. Пропион кислотасининг диссоцилланиш даражаси ва диссоцилланиш константасини топинг.

Ионлар эквивалент электр ўтказувчанлигининг чегара кийматларини XIII иловадан қаранг.

Ж а в о б: $K_{дис} = 1,3 \cdot 10^{-5}$.

6. 25°C да ва елкалар нисбати $I_1:I_2=1:1$ бўлганда AgCl нинг тўйинган эритмасининг қаршилиги $R_M=52500$ Ом, сув учун худди шу шароитларда $R_M=112000$ Ом. Идиш доимийси $k=0,18$ см⁻¹. AgCl нинг 25°C даги эрувчанлиги ва эрувчанлик кўпайтмасини ҳисобланг. Ионларнинг электр ўтказувчанлигини XIV иловадан қаранг.

Ж а в о б: $L_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$.

7. Бир-биридан 8 см масофада жойлашган ва 2 см² юзаларга эга бўлган электродлар орасидаги 20 % ли NaOH эритмасининг электр ўтказувчанлиги нимага тенг, агар шу эритманинг 20°C даги моляр электр ўтказувчанлиги 55,7 См·см²·моль⁻¹ бўлса. Эритманинг 20°C даги зичлиги 1,210 г/см³ га тенг.

Ж а в о б: $\omega = 0,0841$ См.

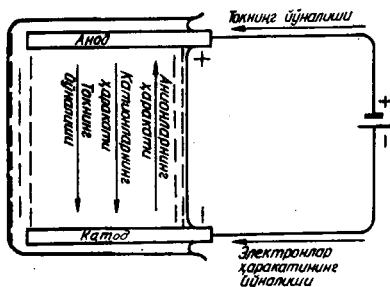
XV боб. ТАШИШ СОНЛАРИ

XV.1. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВА ТАШИШ СОНЛАРИ

Электролит эритмасидан ўзгармас электр тоқини ўтказганда катодда мусбат зарядланган ионлар ўз зарядини йўқотади — катионларнинг қайтарилиши кузатилади; анодда эса манфий зарядланган ионларнинг ўз зарядини йўқотиши, яъни анионларнинг оксидланиши ёки аноднинг эриши кузатилади. Бу жараён *электролиз жараёни* дейилади. Электролиз жараёни Фарадей қонуни билан тушунтирилади. Бу қонунга биноан, ҳар бир электродда ажралиб чиққан ёки эриган модданинг миқдори эритмадан ўтган электр тоқининг миқдорига ва унинг кимёвий эквивалентига тўғри пропорционалдир:

$$n = g/a = It/96500, \tag{XV.1}$$

бу ерда I — тоқ кучи (ампер), g — ажралиб чиққан модданинг миқдори (грамм), a — модданинг эквивалент массаси (г-экв), t — электролиз вақти (с), n — г-экв лар сони. 1 г-экв модданинг ажралиб чиқиши учун 96500 Кл (Фарадей сони) талаб қилинади.



XV.1-расм. Электролиз жараёнида ионлар ва электронлар ҳаракатининг схемаси.

Электролизда эритмадаги электр зарядларини ионлар ташиб ўтади (XV.1-расм). Ҳар қайси электроддан бир хил миқдордаги электр тоқини ўтади, лекин ионларнинг тезликлари ва зарядлари турлича бўлганлиги сабабли ҳар қайси тур ионлар

электр токининг турли миқдорини ташиб ўтади. Электролиз идишининг бир бирлик юзасидан бир бирлик вақтида катион ва анионлар ташиб ўтаётган электр миқдорини (XIV.3) — (XIV.5) тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

$$j_+ = z_+ c_+ u_+ \frac{U}{l} F; j_- = z_- c_- v_- \frac{U}{l} F.$$

Электр миқдорининг катион ва анионлар ташиб ўтаётган қисмини катионнинг ёки анионнинг *ташиш сони* дейилади:

$$t_+ = j_+ / (j_+ + j_-) = u_+ / (u_+ + v_-); t_- = j_- / (j_+ + j_-) = v_- / (u_+ + v_-). \quad (XV.2)$$

(эритма электронейтрал бўлгани сабабли $z_+ c_+ = z_- c_-$).

Шундай қилиб, ионнинг ташиш сонини ион ҳаракатчанлигининг иккала ион ҳаракатчанликлари йиғиндисига нисбати тариқасида ифодалаш мумкин.

Ҳаракатчанликнинг Фарадей сонига кўпайтмаси ионнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги дейилади (XIV.2-расмга қаранг); $\lambda_+ = F u_+$ ва $\lambda_- = F v_-$. Ион эквивалент электр ўтказувчанлигининг электролит эквивалент электр ўтказувчанлигига нисбати ҳам ташиш сонига тенг:

$$t_+ = \lambda_+ / (\lambda_+ + \lambda_-); t_- = \lambda_- / (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (XV.3)$$

Катион ва анионлар ташиш сонларининг йиғиндиси $t_+ + t_- = 1$ га тенг. Электролиз жараёнида майдон таъсирида ионларнинг ҳаракати ва электродлардаги ўзгаришлар туфайли иккала электрод яқинида электролитнинг концентрациялари ўзгаради. Бу ўзгаришни аниқлаб, ташиш сонларини топиш мумкин.

Эрмайдиган, масалан, платина электродлар билан борадиган электролиз жараёнини кўриб чиқамиз. Эритмада битта электролит бўлган ва электр токини шу ионлар ташиб ўтадиган, катодда қайтариладиган (катионлар) ва анодда оксидланадиган (анионлар) хусусий ҳолни кўриб чиқамиз.

Электролиз идишидаги электролит эритмасининг ҳажмини ҳаёлан учта қисмга бўламиз: катод, анод ва ўрта қисмлар. Электролиздан аввал бу қисмларда электролит эритмасининг концентрацияси бир хил. Электродлардан q (Kl ларда) миқдордаги электр ўтгандан сўнг (бу Фарадей бўйича n грамм-эквивалент электролитнинг парчаланишига мос келади) эритма таркибида қуйидаги ўзгаришлар рўй беради:

Катод қисми (К)	Ўрта қисми	Анод қисми (А)
n катионлар зарядсизланади. Ток билан K га nt_+ катионлар ташилади.	Ўрта қисмга келади ва K га nt_+ катионлар ва A га nt_- анионлар ташиб ўтилади.	n анионлар зарядсизланади. Ток билан A га nt_- анионлар ташилади.
Ток билан K дан nt_- анионлар олиб кетилади		Ток билан A дан nt_+ катионлар олиб кетилади

Таркибнинг умумий ўзгариши

$$\begin{array}{l}
 -n+nt_+-nt_- \\
 -n(1-t_+)-nt_- \\
 -nt_- -nt_- = -\Delta n_K
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 \Delta n = 0
 \end{array} \right.
 \begin{array}{l}
 -n+nt_- -nt_+ \\
 -n(1-t_-) -nt_+ \\
 -nt_+ -nt_+ = -\Delta n_A
 \end{array}$$

Катионларнинг g - экв сони ва анионларнинг g - экв сони электролитнинг g - экв сонига тенг бўлгани учун, катод қисмидаги электролитнинг камайишини $\Delta n_K = nt_-$, анод қисмидаги электролитнинг камайишини эса, $\Delta n_A = nt_+$ деб ёзишимиз мумкин.

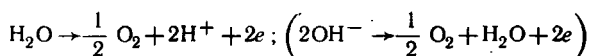
Демак:

$$t_- = \Delta n_K / n \quad (XV.4)$$

$$t_+ = \Delta n_A / n \quad (XV.5)$$

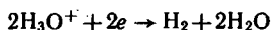
Шундай қилиб, ҳар қандай ишорали ионнинг ташиш сони ионга қарама-қарши ишорали электрод ёнидаги электролитнинг камайиши билан парчаланган электролит миқдорининг нисбатига тенг.

Электрод ёнидаги соҳаларда электролит миқдори қандай ўзгараётганини билиш учун, электролит табиатига ва электрод материалига боғлиқ бўлган электродларда бораётган жараёнлар ҳақида маълумотлар керак. Масалан, сульфат кислотани платина электродлари ёрдамида электролизга учратганда электр токи H_3O^+ ва SO_4^{2-} ионларини ташиб ўтади. SO_4^{2-} ионлари катод соҳасидан анодга ҳаракатланади, аммо электродда O_2 ажралиб чиқиши билан сув молекулалари (ёки гидроксил ионлари) оксидланади:



Шунинг учун анод ёнида H_2SO_4 нинг миқдори анодга ўтган SO_4^{2-} ионлари ҳисобига ортади. Катод ёнида худди шу сабабга кўра кислотанинг миқдори камаяди. Катод соҳасида кислота миқдорининг камайиши унинг анод соҳасида кўпайишига тенг: $\Delta n_K = \Delta n_A$.

H_3O^+ ионлари катодга ҳаракатланади ва H_2 ажралиб чиқиши билан қайтарилади:



Шундай қилиб, сульфат кислотасининг платина электродлари билан электролизиди сувнинг парчланиши содир бўлади.

Анионнинг ташиш сонини анод ёнида (ёки катод ёнида) кислота миқдорининг ўзгариши билан парчаланган электролитнинг умумий миқдорининг (n) нисбати орқали топилади:

$$t_{SO_4^{2-}} = \Delta n_A / n = \Delta n_K / n$$

NaOH эритмасининг электролизиде электр токини Na^+ ва OH^- ионлари ташиб ўтади. Агар электролиз платина электродлари билан олиб борилаётган бўлса, катодда сув молекулаларининг (ёки гидроксоний H_3O^+ ионларининг) қайтарилиши содир бўлади. Na^+ ионларининг катодга ўтиши сабабли катод каватида ишқор концентрацияси ортади.

Анодда OH^- ионлари оксидланади ва Na^+ ионларининг катодга ўтиши туфайли ишқор концентрацияси камаяди. Анодда камайган ишқорнинг миқдори унинг катодда ортган миқдорига тенг: $\Delta n_A = \Delta n_K$. Бу ҳолда катионнинг ташиш сони бевосита топилади: $t_{\text{Na}^+} = \Delta n_K / n = \Delta n_A / n$.

XV. 2- расм. Ҳаракатланувчи чегара усули билан ташиш сонларини аниқлаш схемаси.

Ташиш сонларини Гитторф бўйича аниқлаш усули электролит концентрацияларини электрод ёнидаги соҳаларда электролиздан олдин ва кейин ўлчашга, модда миқдорининг ўзгаришини ҳисоблаб чиқаришга асосланган (Δn_K ва Δn_A). Занжирга кулометрни улаб, электролизга учраган электролитнинг умумий миқдори (n) аниқланади.

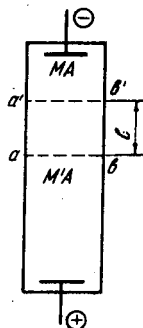
Таърифланган усулдан ташқари ҳаракатланувчи чегара усули ҳам кенг тарқалган (XV.2- расм). Электролиз идишининг s см² кўндаланг юзага эга бўлган пастки қисмини $M'A$ электролит эритмаси билан, юқори қисмини эса бошқа MA электролит эритмаси билан тўлдирилади (ионлардан бири, масалан, A аниони, иккала электролит учун умумий бўлиши керак). Тўлдираётганда эритмаларни аралаштириб юбориш керак эмас ва ab чегара аниқ кўриниб туриши керак. Пастки эритманинг зичлиги юқоридаги эритманинг зичлигидан катта бўлиши керак. Электролиз бораётганда аниқ чегаранинг сақланиб қолиши учун M ионининг ҳаракатчанлиги M' ионининг ҳаракатчанлигидан катта бўлиши керак. Эритмадан ток ўтаётганда M' ва M катионлари катодга, A анионлари эса анодга қараб ҳаракатланади. Икки эритма орасидаги чегара бу ҳолда юқорига силжийди; чегарани кузата бориб, маълум бир вақтда у қанча масофага силжиганини аниқлаш мумкин.

t вақт оралиғида чегара l см га силжиган дейлик. Чегаранинг силжиши M (ва M') катионларнинг катодга ҳаракати билан боғлиқ. ls (см³) ҳажмда $cls/1000$ г-ион бор (c — MA ва M нинг концентрациялари); z_+ валентликка эга бўлган ҳар бир ион z_+F Кл электр токини ташийди. M ионнинг ташиш сони

$$t_+ = clsz_+F \cdot 10^{-3} / q = clsz_+F \cdot 10^{-3} / It$$

га тенг, бу ерда q — эритмадан ўтган электрнинг умумий миқдори, Кл; I — ток кучи, А.

Ташиш сонлари электролитнинг ва эритувчининг табиатига, эритманинг концентрацияси ва ҳароратга боғлиқ. Турли электро-



лит эритмаларида битта ионнинг ташиш сонлари турлича бўлади. Ташиш сонларини билиш электролит эритмаларининг назарияси учун катта аҳамиятга эга. У алоҳида ионларнинг эквивалент электр ўтказувчанлигини ҳисоблашга, комплекс ҳосил бўлганлигидан далolat беришга, ионларнинг сольватланганини аниқлашга ва ҳоказоларга имконият яратади.

XV.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ташиш сонларини тажрибада аниқлаш учун куйидагилар топилади: ташиш сонлари аниқланадиган асбоб электродлари атрофидаги электролит микдорининг ўзгариши;

ташиб ўтилган электрнинг умумий микдори ёки шунга мос равишда парчаланган электролит микдори (g - экв); ташиш сонларини аниқлайдиган асбобга кетма-кет уланган кулометр ёрдамида парчаланган электролит микдори аниқланади.

Кетма-кет улаганда иккала асбобдан ҳам бир хил микдордаги электр микдори ўтади ва шунинг учун уларда бир хил микдордаги (g - экв) электролит парчаланadi.

Кулометрлар

Тортма, титрацион, газли ва бошқа кулометрлар мавжуд.

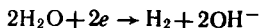
Мисли тортма кулометр. Бу кулометрда мис электродлари ёрдамида мис сульфат эритмасининг электролизи боради. Мис катодда чўқади, анодда эса эрийди. Бу ҳолда $n = g/31,77$, g — ажралиб чиққан мис массаси ва 31,77 — унинг g - экв массаси.

Кулометрдаги 100 см³ сув эритмаси таркибида 15 г CuSO₄ 5 см³ H₂SO₄ (конц.) ва 5 см³ этил спирти бўлади. Ток зичлиги (ток кучининг катоднинг бир бирлик юзасига нисбати) 20 мА/см² дан ошмаслиги керак. Акс ҳолда қора рангли электродда ёмон ушланадиган мис чўкмаси ҳосил бўлади.

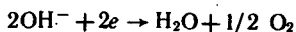
Тажриба олдида катодни кўтир қоғоз билан тозалаб, дистилланган сув ва ацетон билан ювилади, ҳавода қуритилади ва аналитик тарозида тортилади.

Электролиз охирида катод яна синчиклаб сув ва ацетонлар билан ювилади, қуритилади ва тортилади. Массанинг ортиши $g = g_2 - g_1$ га тенг, бу ерда g_1 ва g_2 — электроднинг электролиздан олдинги ва кейинги массалари. Кулометрни улаётганда тортилган электрод катод вазифасини бажаришини таъминлаш керак.

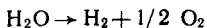
Газли кулометр. Бу асбобда сувнинг электролизи ишқор эритмасида, масалан, 0,1 н NaOH, никель электродлари иштирокида боради. Ишқорнинг сувдаги эритмасини электролизга учратганда катодда H₂O молекулалари (ёки гидроксоний ионлари) зарядсизланади



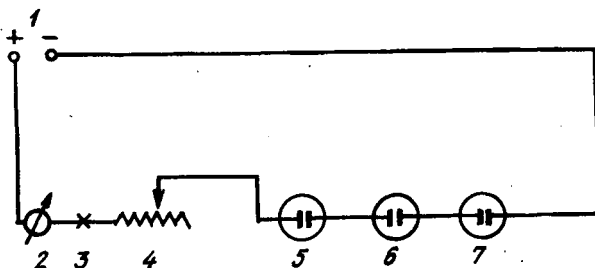
анодда эса гидроксил ионлари:



Иккала электроддаги суммар реакция:



Парчаланган электролитнинг умумий миқдори ҳосил бўлаётган портловчи газнинг ҳажмини ўлчаш орқали аниқланади.



XV. 4-расм. Ташиш сонларини ўлчаш учун мўлжалланган асбоб схемаси:

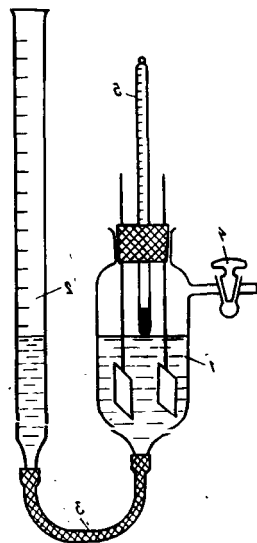
1 — ток манбаи; 2 — миллиамперметр; 3 — ўзгармас қаршилик; 4 — тўғривловчи реостат; 5, 6 — кулометрлар; 7 — электролиз идиши.

Кулометр (XV.3-расм) 1 — электролиз идишидан иборат, у 3-найча орқали 2-ўлчаш бюреткаси билан уланган. Электролиздан олдин электролиз идиши атмосфера билан туташ бўлиши учун 4-жўмрак очиб қўйилади. Бу билан асбобнинг ҳамма қисмларидаги босим тенглаштирилади. Кейин жўмрак бекитилади ва системанинг герметиклиги текширилади. Бунинг учун бюретка кўтарилади, натижада электролиз идишидаги суюқликнинг сатҳи кўтарилади. Агар 5—10 минут давомида бюреткадаги суюқликнинг сатҳи камаймаса, система ишлатиш учун яроқли бўлади. Акс ҳолда 4-жўмракка сурткич (мой) суртилади. Электролиз идишининг герметиклиги текширилгандан сўнг, 4-жўмракни очмасдан туриб, 2-бюреткани электролиз идишидаги ва бюреткадаги суюқликлар сатҳи тенглашгунча туширилади. Бюреткадаги суюқликнинг бошланғич сатҳи v_1 ёзилади. Энди электролиз идишини занжирга уласа бўлади. Бу ерда кутбларнинг ҳолати фарқсиздир.

Электролиз охирида 4-жўмрак ёпиқ турган ҳолда электролиз идишидаги ва бюреткадаги суюқликлар сатҳи тенглаштирилади ва суюқликнинг v_2 сатҳи топилади. Ажралиб чиққан портловчи газнинг ҳажми $v = v_2 - v_1$ см³; унинг таркибида $n = pv/RT$ моль бор ($1/3 n$ моль O_2 ва $2/3 n$ моль H_2).

Иккала газдан исталганининг г-эқв сони

$$n = \frac{4}{3} \frac{(p_B + p_{\text{H}_2\text{O}})v}{RT}$$



XV. 3-расм. Газли кулометр:

1 — электролиз идиши; 2 — ўлчаш бюреткаси; 3 — улаш найчаси; 4 — жўмрак; 5 — термометр.

бу ерда p_B — барометрик босим (мм симоб устуни); p_{H_2O} — сувнинг ишкор эритмаси устидаги тўйинган буғ босими (мм симоб устуни), уни тажриба температурасидаги T сув устидаги тўйинган буғ босимига тахминан тенг деса бўлади (XV иловага қаранг). Сон кийматларини қўйсақ ($1 \text{ мм симоб устуни} = 133,3 \text{ Па}$): $n=4$ ($p_B - p_{H_2O}$) $133,3V \cdot 10^{-6} / (3 \cdot 8,314 T) = 2,13 \cdot 10^{-5}$ ($p_B - p_{H_2O}$) v/T , бу ерда v (см^3) $= v \cdot 10^{-6}$ (м^3).

Бутун занжирнинг схемаси XV.4- расмда кўрсатилган. Занжирга бир ёки бир неча кулометрлар уланиши мумкин. Миллиамперметр фақат керакли ток кучини ўрнатишгагина хизмат қилади. Кулометр сифатида уни қўллаш тавсия этилмайди, чунки электролиз жараёнида ток кучли тебраниб туриши мумкин.

Ток манбаини улашдан аввал кутбларни текшириш лозим. Бунинг учун фильтр қоғозини КСІ эритмаси ва фенолфталеин билан ҳўлланади. 7- электролиз идишини ва 5,6- кулометрларни уламасдан туриб, занжирни ҳўлланган фильтр қоғози билан уланади. Қоғозда электролиз жараёни боради ва катод атрофида OH^- ионларининг ортиқча миқдори ҳосил бўлиб, қоғоз кизаради.

Кутбларни аниқлаётганда ўтказгичларнинг тасодифий уланиб қолиши туфайли уланиш содир бўлмаслиги учун занжирда албатта 3 ва 4- қаршиликлар бўлиши керак.

Электролиз одатда ток кучи $I=20-30 \text{ мА}$ бўлганда, тахминан 1,5 соат давомида олиб борилади. Бу шартларни шундай танланадики, бунда электрод атрофидаги концентрациянинг ўзгариши аниқ анализ учун етарли даражада бўлиши ва концентрацияси каттарок эритмадан кичикроқ концентрацияли эритмага диффузия кетиб қолмаслиги керак. Бунда текширилаётган эритманинг концентрацияси 0,02—0,05 М оралигида олиниши лозим.

Ташиш сонларини аниқлайдиган асбоб (электролиз идиши) XV.5- расмда кўрсатилган. 1—3- жўмрақлар анод, ўрта ва катод эритмаларини оқизишга, 4- ҳаво билан уланган найчалар асбобнинг тўлишини осонлаштиришга хизмат қилади. Платина электродлари газларнинг чиқишига мўлжалланган тешикчалари бўлган пўкақлар билан маҳкамланади.

Ионларнинг ташиш сонларини аниқлаш

H_2SO_4 эритмаси. H_2SO_4 эритмаси тайёрланади; титри аниқ NaOH эритмаси билан унинг аниқ концентрацияси топилади (индикатор сифатида метил кизили ёки метилоранж оқнади)*. Ташиш сонларини аниқлайдиган асбобни H_2SO_4 эритмаси билан тўлдирилади. Газли ва мис кулометрлари тайёрланади.

Электролиз вақтини ва миллиамперметрларнинг кўрсатишини белгилаб электролиз ўтказилади. Электролиз тамом бўлиши:

* Бу хил аниқлаш вақтни тежаш мақсадида электролиз жараёни бораётганда ўтказилади.

биланок ўрта қисмдаги суюқликни мис цилиндрига окизиб олинади. Суюқликнинг ҳажмини 0,5 см³ гача аниқликда ёзиб, колбага қуйилади. Сўнгра катод ва анод қисмларидаги суюқликлар билан ҳам худди шундай қилинади.

Яхшилаб аралаштиргандан сўнг, ҳар бир колбадан NaOH нинг 0,02 н эритмаси билан титрлаш учун 2—3 проба (10 см³ дан) олинади (индикатор сифатида метил қизил ёки метилоранж ишлатилади).

Агар ўрта каватдаги кислотанинг миқдори сезиларли ўзгарса, тажриба нотўғри деб ҳисобланиши керак.

Юқорида кўрсатилганидек, сульфат кислотани электролизга учратганда, анионнинг ташиш сони анод ёки катод атрофидаги кислота миқдорининг ўзгаришини (Δn_A ёки Δn_K) парчаланган электролитнинг умумий миқдорига n нисбатига тенг:

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = \Delta n_A / n = \Delta n_K / n, \text{ бунда}$$

$$\Delta n_A = \frac{(v_{\text{NaOH}, 2} - v_{\text{NaOH}, 1}) v_A c_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3}}{v} \text{ г- экв} \quad (\text{XV.6})$$

бўлиб, бу ерда $v_{\text{NaOH}, 1}$ ва $v_{\text{NaOH}, 2}$ — анод эритмани тажрибагача ва ундан кейин титрлаш учун кетган ишқорнинг ўртача ҳажми, см³; v_A — анод қисмидан олинган суюқлик ҳажми см³, c_{NaOH} — титри аниқ ишқорнинг концентрацияси, г- экв/л.

Катионнинг ташиш сони

$$t_{\text{H}^+} = 1 - t_{\text{SO}_4^{2-}}. \text{ Худди шундай } \Delta n_K \text{ ва}$$

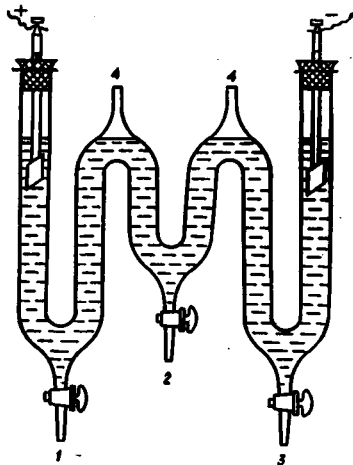
$t_{\text{SO}_4^{2-}}$ ларни кислотанинг катод қисмида камайиши бўйича ҳисобланади.

NaOH эритмаси. Берилган концентрацияли ишқор эритмаси электролизга учратилади. Асбобнинг алоҳида қисмларидаги (XV.5- расм) электролитларнинг миқдорларини эритмани электролизгача ва ундан кейин 0,02 н HCl эритмаси билан титрлаб топилади. Асбобда сувнинг парчаланиш реакцияси кетади.

Анодда электролитнинг миқдори камаяди, катодда эса кўпаяди ва

$$\Delta n_K = \Delta n_A \text{ бўлади; } t_{\text{Na}^+} = \Delta n_K / n =$$

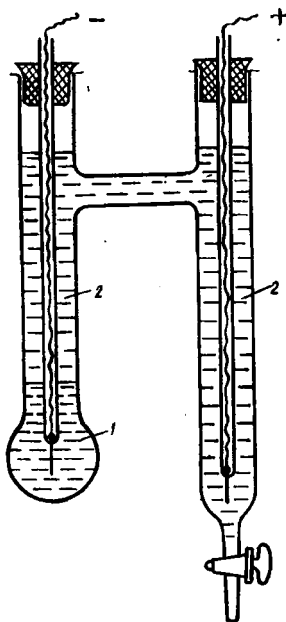
$= \Delta n_A / n$ ва $t_{\text{OH}^-} = 1 - t_{\text{Na}^+}$. Δn_K нинг қиймати (Δn_A нинг ҳам) (XV.6) тенгламага ўхшаш тенгламадан ҳисобланади.



XV. 5- расм. Ташиш сонларини аниқлаш учун мўлжалланган электролиз идиши:

1, 2, 3 — анод, ўрта ва катод каватларни окизиш учун жўмрақлар; 4 — лаво билан уланган найчалар.

LiCl эритмаси. LiCl тузи эритмасини платинали катод ва эрувчан кадмийли анод ёрдамида электролизга учратилади. Электролизда Cl^- ионлари анодга боради, лекин анодда Cl^- ионларининг эмас, балки кадмийнинг оксидланиши кузатилади. Бунда Cd^{2+} ионлари эритмага ўтади. Анод қисмидаги Cl^- ионларининг микдори ортади, катод қисмда камаяди.



XV.6- расм. Ag^+ ва NO_3^- ионларини аниқлашга мўлжалланган электролиз идиши:

1 — CuSO_4 эритмаси; 2 — AgNO_3 эритмаси.

Катод ва анод қисмлардаги Cl^- ионларининг микдорини алоҳида 25 см^3 дан олинган пробаларни $\sim 0,02 \text{ н}$ AgNO_3 эритмаси билан титрлаш орқали аниқланади. Индикатор сифатида бир неча томчи K_2CrO_4 эритмасидан қўшилади:

$$t_{\text{Cl}^-} = \Delta n_A / n = \Delta n_K / n:$$

$$\Delta n_A = \frac{(v_{\text{AgNO}_3} \cdot 2 - v_{\text{AgNO}_3, 1}) v_A c_{\text{AgNO}_3} \cdot 10^{-3}}{v} \text{ г-экв.}$$

AgNO_3 эритмаси. XV.6- расмда ташиш сонларини аниқлайдиган асбоб кўрсатилган. Катод қисмга 5—6 см баландликда миснинг нитрат ёки сульфат тузларининг тўйинган эритмаси кўйилади, мис электродини тушириб, маҳкамланади. Кейин кумуш нитрат эритмасини эҳтиётлик билан кўрсатилган сатҳгача қўйилади. Анод қисмга кумуш электрод киритилади ва маҳкамланади. Асбоб тасвир этилган усул билан йиғилган тақдирда мис электродининг кумуш нитрат эритмаси билан контактига йўл қўйилмайди, акс ҳолда кумуш мис электродида чўкади.

Агар катод кумушдан бўлганда эди, кумуш нитрат эритмасини электролизга учратганда, кумуш чўкмаси анодгача ўсиб борувчи узун иплар ҳосил қилиши мумкин эди, бу эса қисқа уланишни вужудга келтирар эди. Мис католида миснинг зич чўкмаси ҳосил бўлади.

Электролиз бораётганда анод қисмда кумуш анод эрийди ва эритмадаги кумуш нитратнинг микдори ортади. Δn_A нинг бу кўпайиши анодга келаётган NO_3^- ионларининг микдорига эквивалентдир. Шунинг учун анионнинг ташиш сонини кумуш нитратнинг анод қисмига келган микдоридан аниқлаш мумкин.

Электролиз тамом бўлгандан сўнг, жўмрак орқали анод суюқлигининг 2/3 қисми мис цилиндрига қўйилади, унинг ҳажми

аниқланади ва қолбага тўкилади. Сўнгра мис цилиндрига қолган эритма қуйилади (ўрта қисмдан).

Электролизгача ва электролиздан кейинги электролитнинг миқдорини 20—25 см³ дан олинган 2—3 пробаларда 0,02 *n* титри аниқ NH₄CNS эритмаси ёрдамида аниқланади (индикатор сифатида темир аммонийли квасцлар ишлатилади):
 $t_{\text{NO}_3^-} = \Delta n_A / n$, бу ерда

$$\Delta n_A = \frac{(v_{\text{NH}_4\text{CNS},2} - v_{\text{NH}_4\text{CNS},1}) v_A c_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot 10^{-3}}{v} \text{ г.- экв.}$$

Таъриба тўғри олиб борилганда ўрта қисмдаги электролитнинг миқдори деярли ўзгармайди.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

$t_- = \Delta n_A / n$ деб ҳисоблаб, қуйидагини оламиз:

$$\Delta t_{\text{SO}_4^{2-}} / t_{\text{SO}_4^{2-}} = \Delta(\Delta n_A) / \Delta n_A + \frac{\Delta n}{n}$$

$$\Delta(\Delta n_A) / \Delta n_A = 4\Delta v / v_2 - \dot{v}_1 + \Delta v_A / v_A + \Delta v / v + \Delta c / c$$

$$\Delta(\Delta n_A) / \Delta n_A = 4 \cdot 0,03 / 2,0 + 0,5 / 60 + 0,0001 / 0,02 = 0,08.$$

Мис кулометрини қўллаганда: $\Delta n / n = 2\Delta g / g$; $\Delta g \approx 0,0003$ ва $g \approx 0,0300$ г.

Бундан: $\Delta n / n = 2 \cdot 0,0003 / 0,0300 = 0,02$, яъни 2 %.

Мис ва газли кулометрларни қўллаб, олинган натижалардан ўртача ҳисоблаганда бу хато 4—5 % га етиши мумкин. Умумий нисбий хато 10 % гача етиши мумкин. Бу хатоликни кўпайтирмаслик учун титрлаш учун олинган эритмаларнинг концентрациясини титрланувчи эритмалар концентрациясига тенг ёки ундан кичик қилиб олиш керак, шунда титрлаш қатта аниқликда боради. t_- ва t_+ ларнинг қийматларини нисбий хатоликка мос равишда иккита аҳамиятли сонларга қадар ҳисобланади.

Тошшириқлар

H₂SO₄, NaOH, LiCl ёки AgNO₃ эритмаларида ташиш сонларини топинг.

Ҳисобот намунаси

Электролиз вақти:

бошланиши ... соат ... мин

охири ... соат ... мин

давомийлиги ... мин

Ток кучи ... мА

Титрлаш учун эритманинг
 концентрацияси, с ... г- экв/л

Қават ҳажми, см³

катод қавати v_K

анод қавати v_A

ўрта қавати $v_{\text{ўрта}}$

Намуна тартиби	Титри аниқ эритманинг 10 (25) см ³ намунага кетган ҳажми, см ³			
	электролизгача	электролиздан кейин		
		анод қавати	катод қавати	ўрта қават
1				
2				
3				
Ўртача				
Δп				

Парчаланган электролитнинг умумий миқдорини топиш —

1. Мис кулометрлари бўйича

Мис катоднинг массаси, г:

электролиздан кейин

электролизгача

Чўккан миснинг массаси, г

$n =$

г- экв

2. Газли кулометр бўйича

Бюреткадаги суюқликнинг сатҳи, см³:

электролиздан кейин

электролизгача

Портловчи газнинг ҳажми, см³

Ҳарорат

Сувнинг тўйинган буғ босими

Па (мм симоб уст.)

Атмосфера босими

Па (мм симоб уст.)

$n =$

г- экв; $n_{ур} =$

г- экв

Ташиш сонларини ҳисоблаш —

Анионнинг ташиш соня (катионнинг):

анод қават бўйича

катод қават бўйича

Анион (катион) ташиш сонининг ўртача киймати

Катион (анион) нинг ташиш соня

Ўлча ш ҳатоликларини баҳолаш

XV. 3. МАШҚЛАР

1.5 А кучга эга бўлган ток 3 соат давомида CuSO_4 нинг сувли эритмасидан ўтди. Электродда қанча г- экв мис ўтирди?

Ж а в о б: 0,56 г- экв.

2. 0,182 % КОН тутган эритма платина электродлари ёрдамида электролизга учратилди. Электролиздан сўнг 64,5 г катод эритмаси 0,126 г КОН тутган, ўрта қисмдаги эритманинг концентрацияси ўзгармаган. Электролиз давомида кумуш кулометрларининг католида 0,060 г кумуш ўтирди. K^+ ва OH^- ионларининг ташиш сонларини топинг.

Ж а в о б: $t_{\text{K}^+} = 0,288$.

3. LiCl эритмасидаги Li⁺ ионларнинг ташиш сонларини кумуш хлорид электродлари ёрдамида аниқланаётганда электролиздан кейин кумуш кулометрида ажралиб чиқкан кумушнинг массаси 0,517 г га тенг бўлган. LiCl нинг ўрта қисмидаги концентрацияси ўзгармаган ва 1 г H₂Oда 7,618 мг га тенг бўлган. Анод қисмининг концентрацияси камайиб, 1 г H₂Oда 7,114 мг LiCl га тенг бўлиб қолди. Анод қаватининг массаси 128 г. Cl⁻ ионининг ташиш сонини топинг.

$$\text{Ж а в о б: } t_{\text{Cl}^-} = 0,68.$$

4. NaCl эритмасида 25°Сда Cl⁻ ионининг ташиш сони 0,605 га, шу тузнинг чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлиги эса 126,5 См·см²·моль⁻¹ га тенг. K₂SO₄ эритмасидаги SO₄²⁻ анионининг ташиш сони 0,515 га, чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлиги эса 307,0 См·см²·моль⁻¹ га тенг. Na₂SO₄ нинг чексиз суюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлигини топинг.

$$\text{Ж а в о б: } \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 258,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

XVI боб. ЭРИТМАЛАРДАГИ ДИФФУЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИ

XVI.1. НОСТАЦИОНАР ДИФФУЗИЯ ҚОНУНИЯТЛАРИ

Заррачаларнинг тартибсиз иссиқлик ҳаракати (броун ҳаракати) натижасида моддаларнинг вақт ва фазода қандайдир системада қайта тақсимланишига диффузия дейилади. Заррачанинги броун ҳаракати унинг маълум вақт оралиғида силжиши орқали тавсифланиши мумкин. Смолуховский — Эйнштейн тенгламасига биноан силжиш катталиги

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (\text{XVI.1})$$

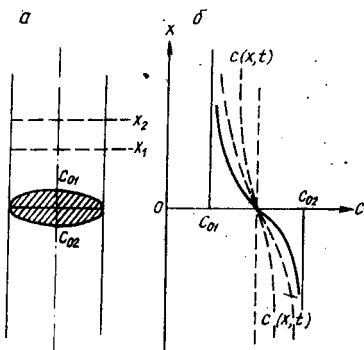
га тенг, бу ерда x — заррачанинги \sqrt{t} вақт оралиғида x ўқи йўналишида силжиши; $\langle x^2 \rangle$ — тенг вақт оралиғида x ўқи йўналишида заррачанинги ўрта квадратик силжиши; D — диффузия коэффициентини.

Бир компонентли системада D коэффициентини ўз-ўзига диффузия коэффициентини D_{11} физик маъносига эга. Эритувчи — эриган модда икки компонентли системада иккала компонентнинг заррачалари биргаликда броун ҳаракатида бўлиб, турлича хусусий ўз-ўзига диффузия коэффициентларига эга. Бу ҳолда уларнинг ўрта квадратик силжиши D_{12} диффузия коэффициентини билан белгилади. D_{12} иккала ўз-ўзига диффузия коэффициентларининг қандайдир функцияси-дир.

Бирлик юзага эга бўлган, $x=0$ нуктада сургич кран билан 1 ва 2 соҳаларга ажратилган вертикал найни хаёлимизга келтирамиз. Иккала соҳа ҳам битта эритувчида эритилган бир турли заррачалардан иборат икки компонентли эритмалар билан тўлдирилган, лекин эритилган модданинги концентрациялари c_{01} ва c_{02} ($c_{02} > c_{01}$) га тенг. Сургичга концентрацияларни узган юза сифатида қараш мумкин (XVI.1, а-расм). Узилган юза деб шундай сиртни тушунмоқ керакки, унинг икки тарафидаги c_{01} ва c_{02} бошланғич концентрациялар бирор аниқ катталиқка фарқ қилади.

Сургич чиқарилганда броун ҳаракати натижасида концентрациялар градиенти тенглашади ва йўналган оқимлар пайдо бўлади: эриган модданинги пастдан юқорига ва эритувчининги юқоридан пастга, яъни иккала компонентнинг ўзаро диффузияси (XVI.1, б-расм). Бир ўлчовли ҳол учун Фикнинг биринчи тенгламасига биноан диффузия оқими куйидагича олинади:

$$j = -D \partial c / \partial x \quad (\text{XVI.2})$$



XVI. 1- расм. Модданинг эритма-даги эркин диффузияси:

а — диффузион каналнинг ифодаси (концентрациялар узилган юза штрихланган); б — концентрацияларнинг каналда тақсимланиши.

бўлса (масалан, $c_2 = c_{02}$; $c_1 = c_{01} = 0$), унда D диффузиянинг интеграл коэффициентиди, агар $\Delta c \rightarrow 0$ бўлса, унда D диффузиянинг дифференциал коэффициентиди дейилади. Уларнинг орасида боғланиш бўлиб, унинг асосида $D_{\text{инт}}$ кийматлардан $D_{\text{дифф}}$ кийматларни ҳисоблаб топиш мумкин.

Бундан кейин $\Delta c \rightarrow 0$ шартини қабул қиламиз.

II. $\Delta c \rightarrow 0$ бўлганда эриган модда ва эритувчиларнинг ўзаро диффузияси эритмаларнинг I ва 2- соҳалардаги ҳажмини ўзгартирмайди ($v_1 - v_2 = \Delta v \approx 0$) ва эритувчини муаллақ деб ҳисобласа бўлади. Шунга мос равишда координаталар системаси ҳам ҳаракатсиздир. Бундай системани лаборатория системаси деб аталади. $D_{\text{инт}}$ ни ўлчаётганда v_1 ва v_2 лар орасида ҳосил бўлган тенгсизликни ҳисобга олиш ва ҳаракатланувчи координата системасини $\Delta v = 0$ шарт бажарилган ҳолда қўллаш керак.

III. Қайтмас жараёнлар назариясига биноан икки компонентли системаларда ўзаро диффузия коэффициентлари тенг ва тажриба шароитларида (XVI.3) тенгламага ҳар бир концентрацияда фақат биргина дифференциал диффузия коэффициентиди D киради, деб ҳисобласа бўлади. Унда (XVI.3) тенглама қуйидаги кўринишни олади:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{XVI.4})$$

IV. Найнинг узунлиги шундай танланадими, бунда тажрибанинг тўла вақти давомида унинг учларидаги концентрациялар ўзгармас бўлсин. Бундай системани $T = \text{const}$ да ёпик деб ҳисоблаш мумкин: системанинг ичида концентрациялар ўзгарса ҳам, ташқи муҳит билан модда алмашилиши кузатилмайди, изотермиклик эса иссиқлик алмашилиш ҳисобига эришилади. Най учларидаги концентрация ўзгармас бўлган шароитлардаги диффузияни озоод диффузия дейилади.

(XVI.4) тенглама хусусий ҳосилаларда берилган чизикли дифференциал тенгламадир. Бу кўринишдаги тенгламаларни одатда қуйидаги икки усулнинг бири билан ечилади:

Ўзгарувчиларни ажратиш усули Фурьеннинг интеграл ўзгартиришларини қўллаш билан биргаликда олиб борилади;

Лапласнинг (операцион) ўзгартиришлар усули.

Ечим масаланинг чегара шартларини каноналантириши керак.

Ҳар дифференциаллашда (бу ерда учта дифференциал бор) ўзгармаслар йўқолиши сабабли, жараённинг физикавий шароитларига биноан учта чегара шarti

Иккала соҳадаги компонентларнинг концентрациялари (умумий ҳолда кимёвий потенциаллари) тенглашганда оқим тўхтайдми. Диффузия жараёнида концентрациянинг вақтга ва координатага боғлиқлиги иккинчи тартибдаги хусусий ҳосилалардаги дифференциал тенглама (Фикнинг иккинчи тенгламаси) билан аниқланади. Бу тенглама (XVI.2) ни оқимнинг узлуксизлиги тенгламасига (узилмаслик муносабати) $\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0$ қўйганда қуйидаги келиб чиқади:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right]. \quad (\text{XVI.3})$$

Жараённинг айрим шартларини кўриб чиқамиз.

I. Агар $t=0$ бўлган онда ($c_{02} - c_{01} = \Delta c$ фарқ етарли даражада катта

критиш талаб қилгани — бошланғич ва иккита чегара. Бу шартлар куйидагича:

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= c_{01}(x, 0); \quad \partial c_{01}(0, t) / \partial x = -\partial c_{02}(0, t) / \partial x \\ \partial c_{01}(-\infty, t) / \partial x &= \partial c_{02}(+\infty, t) / \partial x = 0 \end{aligned}$$

(XVI.4) тенгламанинг ечими концентрацияларнинг тақсимланишини беради:

$$c = c(x, t) = \frac{c_{01} + c_{02}}{2} (1 - \operatorname{erf} u) = c_0 (1 - \operatorname{erf} u) = c_0 \operatorname{erfc}(u) \quad (\text{XVI.5})$$

Бу ерда $u = x/2(Dt)^{1/2}$; [$\operatorname{erfc} = \text{error function complement}$] — Гаусс хатолари эхтимолликлари интеграллини биргача қўшимчаси

$$\operatorname{erfc}(u) = 1 - 2/\sqrt{\pi} \int_0^u \exp(-u^2) du.$$

Ҳисоблаш натижалари XVI *иловада* келтирилган.

Бир хил концентрацияли $c^*(x, t)$ текширилатган эритманинг қавати диффузия жараёнида суюқлик устунининг ўқи бўйича силжийди (XV.1, *a*-расм) ва t_1 ва t_2 вақт онларида x_1 ва x_2 кўндаланг юзалардан ўтади. Ҳар қандай берилган концентрацияда ($c = c^*$) $x/2\sqrt{Dt} = \text{const}$ тенгламаси сақланади ва x_1 ва x_2 нинг иккита оралигида $x_1^2 : x_2^2 = t_1 : t_2$ нисбат тўғри бўлади. Шундай қилиб, танланган концентрация c^* нинг қийматига айрим қийматлар тўғри келади:

$$(u^*)^2 = x_1^2/4Dt_1 = x_2^2/4Dt_2.$$

Охирги тенгликни $(u^*)^2 = (x_2^2 - x_1^2)/4D(t_2 - t_1)$ кўринишда ёзиб, куйидаги:

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4(u^*)^2(t_2 - t_1)} \quad (\text{XVI.6})$$

ҳисоблаш тенгламасини келтириб чиқарамиз.

$x_2 - x_1$ оралик маълум бўлмагани сабабли, текширилатган ва $D_{\text{эрт}}$ диффузия коэффициентига эга бўлган эталон модданинг бу ораликни ўтиш вақтларини солиштириш орқали диффузия коэффициенти аниқланади:

$$D = D_{\text{эрт}} \frac{t_2 - t_1}{(t_2 - t_1)_{\text{эрт}}} \quad (\text{XVI.7})$$

D ни аниқлашдаги ноаниқликни камайтириш учун, x_1 ячейканинг x_1 ва x_2 белгиланган кўндаланг юзаларидаги берилган концентрация c^* ларнинг қийматини $(\partial^2 c / \partial t^2)_{x=0}$ шартига биноан $[c(t)]_x$ функциянинг максимал эгрилигига мос келувчи вақт они учун танлаб олиш мумкин. (XVI.5) ифодани t бўйича $x = \text{const}$ да икки марта дифференциаллаш куйидагини беради:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = \frac{c_{01} + c_{02}}{\sqrt{\pi}} \left[(-2u) \left(\frac{du}{dt} \right)^2 \exp(-u^2) + \frac{d^2 u}{dt^2} \exp(-u^2) \right] = 0$$

бундан:

$$\frac{d^2 u}{dt^2} - 2u \left(\frac{du}{dt} \right)^2 = 0$$

Охирги тенгламага $(u^*)^2 = x^2/4Dt = A/t$ ($x = \text{const}$ ва $D = \text{const}$ бўлганда) ифодани қўйиб, $u^* = \pm \sqrt{1,5} = 1,225$ ва шунга мос $\operatorname{erfc}(u^*) = 0,0832$ ни оламиз. u^*

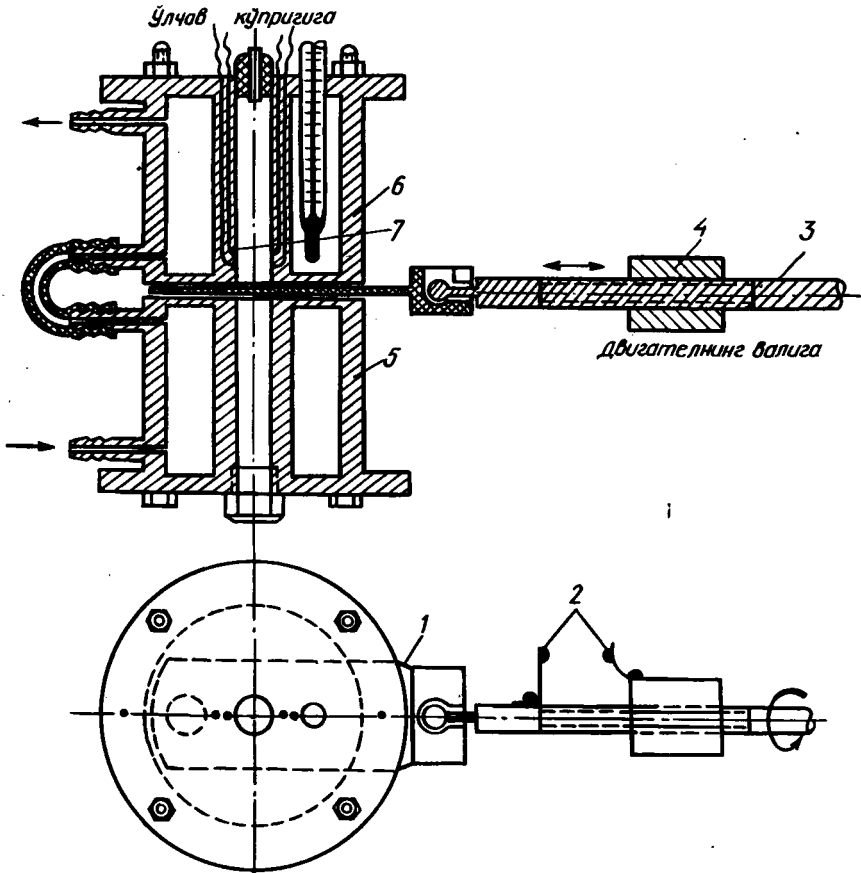
нинг олинган қийматига эгилиш нуктасидаги c^* концентрация жавоб беради:

$$c^* = 0,0832 \frac{c_{01} + c_{02}}{2} \quad (\text{XVI.8})$$

XVI.2. ҲАЗАРО ДИФФУЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИНИ ҲЛЧАШ

Ҳзаро диффузия коэффицентларини аниқлашнинг асосий усулларига қуйидагилар қиради: ғовак тўсиқ усули; айланувчан диск; оптик-интерференцион; ажратилган тўлқин фронти, голография; Харнеднинг кондуктометриқ усули.

Қуйида озод диффузия режимидаги кондуктометриқ усул ифодаланган, у Харнед усулидан Ҳлчашларнинг муддати узок эмаслиги билан фарқ қилади (бир неча кун Ҳрнига 3—4 соат).



XVI. 2- расм. Диффузион ячейканинг схемаси:

1 — ҳаракатланувчи тўсиқ (шибер); 2 — челочки контактлар; 3 — шиберни ҳаракатлантирувчи винт;
4 — ҳаракатсиз гайка; 5, 6 — ячейканинг пастки ва устки камералари; 7 — икки жуфт платина электродлари.

Мосламаннинг тузилиши

Фойдаланилаётган мослама диффузия коэффициентларини концентрацияларнинг 10^{-5} дан $0,2—0,3$ М соҳасида ўлчашга имкон беради. Бу эса Дебай-Хюккелнинг кучли электролит эритмалар назариясига биноан суюлтирилган ва муътадил концентрацияли эритмаларга мос келади.

Хисоблар (XVI.7) тенгламага асосланган. Бу тенгламага c^* концентрацияли каватнинг ўрганилаётган электролит эритмасида ва диффузия коэффициенти маълум бўлган эталон эритмада $a = x_2 - x_1$ маълум масофани босиб ўтиш вақти қўйилади.

Диффузион ячейка (XVI.2-расм) найчадан иборат бўлиб, унинг ўрта қисмида 1-шибер ҳаракатланиши мумкин. Шибер найчанинг кўндаланг юзасини беркитиш ёки очишга хизмат қилади, чунки шиберда диффузион канал диаметрига тенг бўлган тешикча бор. Шибернинг текис ҳаракатланишига ҳаракатсиз 4-гайкадаги 3-винтни айлантириш орқали эришилади. 4-гайканинг ўзи Уоррен моторнинг вали билан уланган. Двигателни ўчириш электр схемасига уланган 2-контактлар шибер тешиги билан ячейканинг диффузион каналини аниқ устма-уст тушишини амалга оширади. Шибер устида иккита параллел электродлар жойлаштирилган. Эритманинг x_1 ва x_2 кўндаланг юзларида берилган вақт онларида электродлар электр ўтказувчанлик сигналларининг датчиги бўлиб хизмат қилади.

Ўзгарувчан ток кўприги қаршиликни ўлчаш учун хизмат қилади (XVI.5-расмга қаранг), электрон-нурли найча индикатор-детектор вазифасини бажаради. Диффузион ячейкада текширилаётган эритмаларнинг ҳароратини термостатдан чиқариб, ячейкани ўраб турган иссиқлик алмашинувчи ташки каватдан ўтаётган суюқлик ёрдамида бир хил қилиб ушлаб турилади.

Термостатдаги суюқликнинг таркиби тажриба ҳароратлари талабларига жавоб беради (фреон, сув, сув билан глицерин ва бошқалар). Термостатнинг тузилиши ўлчашларни кенг ҳароратлар оралигида олиб боришни таъминлайди. Ҳароратнинг турғунлиги контакт термометри — реле системаси билан таъминланади.

Ўлчашлар хатоликларини баҳолаш

Ишда олинаётган D қийматининг ишончлилиги систематик ва тасодифий хатоликлар билан аниқланади. Систематик (асбобий) хатоликларга қуйидагилар қиради:

I. Текшириш кўндаланг юзларида эритма қаршилигини аниқлаётгандаги вақтни ўлчаш хатосидан келиб чиқадиган хатолик.

$c = f(t)$ ёки $1/R = f(t)$ боғланишининг максимал эгрисига мос келувчи вақт 1—3 соатни ташкил қилади. Вақт ± 1 с аниқликда секундомер орқали кузатилади. Шундай қилиб, $(1—5) \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ оралигидаги диффузия коэффициентлари учун бу хатолик 0,02 % дан ошмайди.

II. Ҳароратни аниқ ўлчамаганлик туфайли ҳосил бўлган нисбий хато: $\delta_{\text{нисбий}} = (\partial D / \partial T) \cdot \Delta T / D$.

Электролитларнинг сув эритмаларидаги D нинг ҳароратга боғлиқлигидан, $(\partial D / \partial T) / D$ 1°C га 2,5 % ни ташкил қилиши келиб чиқади. D ни ўлчашларда ячейканинг ҳароратини $\pm 0,01$ °C аниқликда ушлаб турилади. Шундай қилиб, ҳароратнинг ўзгаришидан келиб чиқадиган хатолик $\sim 0,05$ % дан ошмайди.

III. Текшириш юзларининг эритманинг қаршилигини аниқ ўлчамаганлик туфайли ҳосил бўлган хато.

Ўлчанаётган қаршилиқнинг одатдаги қиймати $(1—10) \cdot 10^3$ Ом ни ташкил қилади. Суюлтирилган эритма қаршилигини кўп марта ўлчашлардаги ўртача хато ± 5 Ом атрофида бўлади. Шундай қилиб, қаршилиқни ўлчаш хатоси 0,01 % дан ошмайди.

IV. Берилган концентрацияли эритмаларни тайёрлаш давомида келиб чиқадиган нисбий хато $\delta = (\partial D / \partial c) / \Delta c D$. $10^{-3}—10^{-1}$ М концентрациялар соҳасида ишлаётганда бу хато, одатда, 0,03 % ни ташкил қилади.

Шундай қилиб, фойдаланган усул билан диффузия коэффициентини аниқлашнинг асбобий хатолиги $\sim \pm 0,1$ % ни ташкил қилади. $1/R = f(t)$ функцияларни графикка тушириш ва графикда эгилиш нуктасини аниқлашдаги хатоликлар,

шунингдек, эритманинг каршилигини ўлчаётганда вақтни аниқ белгиланмаганлиги туфайли келиб чиқадиغان тасодифий хатоликларни ҳисобга олганда диффузия коэффициентини D аниқлашдаги умумий хатолик $\pm 1\%$ дан ошмайди.

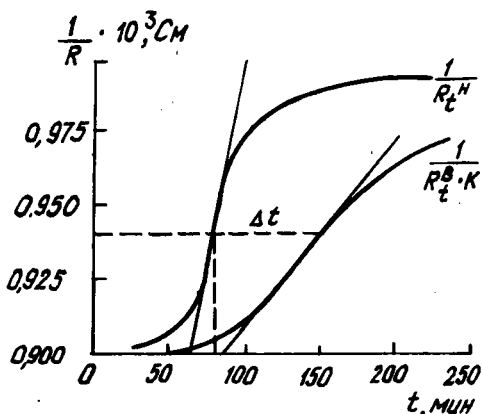
Ўлчашлар тартиби

1. 500 см³ ни ўлчов қолбасида керакли микдорда тортилган (учинчи белгигача аниқликда) электролитни эритиб c_{02} концентрацияли эталон эритма (одада КСl ёки NaCl нинг сувли эритмаси) тайёрланади. Бу эритманинг ярмини 250 см³ ли ўлчов қолбасига солинади ва унга 2,0—2,5 см³ сув қўшилади, концентрацияси $c_{01} < c_{02}$ бўлган эритма олинади.

2. Шибер чиқарилади ва диффузион ячейкани c_{02} концентрацияли эталон эритма билан белгигача тўлдирилади (белги текшириш электродлари устидаги ячейканинг юқори қисмида жойлашган).

3. Ячейкани 10—15 мин давомида термостатда саклаб, шибер беркитилади ва текшириш электродлари орасидаги каршилиқларни $x_1 - x_1$ кўндаланг юзада — пастки R_{02}^n ва $x_2 - x_2$ кўндаланг юзада юқorigи R_{02}^o ўлчанади. Бу юзалардаги электродларнинг геометрик тузилиши турлича бўлганлиги сабабли, R_{02}^o ва R_{02}^n каршилиқларнинг фарқлинишини ҳисобга олувчи тузатма коэффициентлар киритилади:

$$R_{02}^n / R_{02}^o = K.$$



XVI. 3-расм. Диффузион ячейканинг аниқ кўндаланг юзалари учун электролит эритмаси электр ўтказувчанлиги ўзгаришининг диффузия жараёнини кузатиш вақтига боғлиқлиги.

Сўнгра 1,5—2 соат давомида ячейканинг пастки ва устки текшириш юзаларидаги эталон эритманинг каршилиги вақт ўтиши давомида (R_t^n ва R_t^o) ўлчанади.

7. Тажрибада олинган натижалар асосида $1/R_t^n = f(t)$ ва $1/R_t^o = f(t)$ боғлиқликларнинг графиклари чизилади. Олинган эгрларда эгилиш нуқталарни аниқланади ва улардан $\Delta t = t^o - t^n$ фарқ топилади.

Тажриба эгрларининг кўрениши XVI. 3-расмда кўрсатилган.

Концентрацияларнинг катта бўлмаган, лекин аниқ $\Delta c = c_{02} - c_{01}$ фарқида, $c = f(1/R)$ боғланиши етарли даражада аниқлик билан чизикли дейиш мумкин:

$$1/R_{02}^n = 1/KR_{02}^o \sim c_{02}; \quad 1/R_{01}^n = 1/KR_{01}^o \sim c_{01}; \quad 1/R_t^n = 1/KR_t^o \sim c_t$$

8. Ҳамма ўлчашларни худди шу тартибда берилган концентрациядаги текширилаётган эритма билан қайтарилади; натижада ушбу электролит эритмаси учун $\Delta t = t^o - t^n$ фарқ топилади.

9. Текширилаётган электролит эритмасининг диффузия коэффициентини $D = D_{э\tau} \Delta t / \Delta t_{э\tau}$ тенглама бўйича ҳисобланади ва ўлчашлар ноаниқлиги баҳоланади. Эталон эритмаларнинг диффузия коэффициентлари XVII иловада берилган.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати °C
 Концентрация c , M:
 эталон эритманинг
 текширилаётган эритманинг
 Эталон эритманинг диффузия коэффициенти
 $D_{э\tau}$ $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
 1. Эталон эритма

$$R_{01}^n = \dots \dots \dots ; R_{01}^o = \dots \dots \dots ;$$

$$R_{02}^n = \dots \dots \dots ; R_{02}^o = \dots \dots \dots ;$$

$$R_{01}^n / R_{01}^o = R_{02}^n / R_{02}^o = K_{э\tau}$$

$t, \text{с}$	$R_t^n, \text{Ом}$	$R_t^o, \text{Ом}$	$1/R_t^n, \text{См}$	$1/K_{э\tau} \cdot R_t^o, \text{См}$

Эталон эритма учун $1/R_t^n$ га $1/K_{э\tau} R_t^o$ ларнинг t га боғлиқлик графиклари ва $\Delta t_{э\tau}$ нинг қиймати.

2. Текширилаётган эритма

$$R_{01}^n = \dots \dots \dots ; R_{01}^o = \dots \dots \dots ;$$

$$R_{02}^n = \dots \dots \dots ; R_{02}^o = \dots \dots \dots ;$$

$$R_{01}^n / R_{01}^o = R_{02}^n / R_{02}^o = K$$

$t, \text{с}$	$R_t^n, \text{Ом}$	$R_t^o, \text{Ом}$	$1/R_t^n, \text{См}$	$1/K_{э\tau} \cdot R_t^o, \text{См}$

Берилган концентрацияли эритма учун $1/R_t^n$ ва $1/K_{э\tau} R_t^o$ ларнинг t га боғлиқлик графиги ҳамда Δt нинг қиймати.

$$D = D_{э\tau} \frac{\Delta t_{э\tau}}{\Delta t} = \dots \pm \Delta \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

XVI. 3. ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ДИФФУЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Ташиш ҳодисалари назариясидан маълум бўлишича, j оқим уни келтириб чиқарган ҳаракатлантурувчи кучга тўғри пропорционал. Масса ташиб ўтилатганда $j = cv$ (c — моляр концентрация, v — ташишнинг чизиқли тезлиги). Тезликни тезлик билан ҳаракатлантурувчи кучнинг нисбати $u = v/j$ га тенг бўлган мутлақ ҳаракатчанлик u билан алмаштириб, $j = cuj$ ни оламиз. Диффузияни турли концентрацияли эритмаларни аралаштириш билан ўхшатиш мумкин. Бу жараён секин боради ва система тузилишининг ўзгариши кузатилади, унга Гиббс энергияси ўзгаришининг ҳаммаси сарф бўлади.

Бу ҳолда қайтмас жараёнларнинг термодинамик назариясида кўрсатилганидек, $j = -d\mu/dx$ бўлади. Кимёвий потенциалнинг μ градиентини аниқлаб бўлмайди, ammo уни концентрация градиенти билан боғлаш мумкин: $j = -cu(d\mu/dc)/(dc/dx)$. Фик қонунига биноан диффузия оқими $j = -D(dc/dx)$. Охириги икки тенгламани солиштириб $D = cu(d\mu/dc)$ эканлигини кўраемиз. Ҳосила $d\mu/dc = (RT/c)(1 + d \ln y/d \ln c)$ га тенг, бу ерда y — диффузияланаётган модданинг активлик коэффиценти. Демак:

$$D = uRT(1 + d \ln y/d \ln c)$$

Умумий кўринишдаги $j = -\alpha(d\mu/dx)$ масса оқимини $j = cuj = -cu(d\mu/dx)$ билан солиштириб, $\alpha = cu$ эканлигини кўраемиз (193-бетга қаранг).

Электролитнинг диффузияси бўлганда $D = uRT(1 + d \ln y_{\pm}/d \ln c)$ (40-бетга қаранг). $c \rightarrow 0$ бўлган тақдирда $d \ln y_{\pm}/d \ln c \rightarrow 0$. Унда $D_{c \rightarrow 0} = D^0 = u^0 RT$. 1 моль ионнинг электр майдонидаги ҳаракатчанлиги $u_{\pm}^0 = \lambda_{\pm}^0/zF$, мутлақ ҳаракатчанлиги эса $u^0 = u_{\pm}^0/F = \lambda_{\pm}^0/zF^2$, бу ерда λ_{\pm}^0 — чексиз сўюлтирилгандаги моляр электр ўтказувчанлик.

Нернст назариясига биноан, электролитнинг абсолют ҳаракатчанлиги

$$u^0 = \frac{1}{F^2} \frac{(z_+ + z_-)}{z_+ z_-} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}$$

ва унда:

$$D^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{(z_+ + z_-)}{z_+ z_-} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (\text{XVI.9})$$

1—1 валентли электролит учун

$$D^0 = 2 \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (\text{XVI.10})$$

ёки $D^0 = 2 \frac{RT}{F^2} \Lambda^0 t_+^0 t_-^0$, бу ерда t_{\pm}^0 — чексиз сўюлтирилгандаги ташиш сони ва

$$\Lambda = \lambda_+^0 + \lambda_-^0.$$

Чегара концентрацияларда

$$D_c = D^0 \left(1 + \frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln c} \right) \quad (\text{XVI.11})$$

Диффузия коэффицентлари активликлар орқали ифодаланади, лекин оқим концентрациялар градиенти билан белгиланади.

Активлик коэффициентини тўғри ифодалашнинг уч ва кўп компонентли системалар учун аҳамияти бор, чунки уларда ўзаро диффузия коэффициенти икки компонентли системалардаги каби, биргина эмас, балки бир нечадир.

Айрим электролитлар ташиш сонларининг қийматлари кичик концентрациялар соҳасида концентрацияга кучсиз боғланган (XVIII *иловага* қаранг). Концентрацияларнинг $c \approx 0,1 M$ гача бўлган соҳасида (XVI.11) тенглама қўлланилганда y_{\pm} ва y_{\pm} активлик коэффициентлари f_{\pm} коэффициентларидан $0,5\%$ дан ҳамда $c = 0,2 M$ бўлганда 2% дан кўп фарк қилмайди, бу эса $y_{\pm}(m)$ қийматларининг жадвалидан фойдаланиш имкониятини яратади (VII *илова*).

Дебай-Хюккель назариясига биноан концентрацияларнинг $c = 10^{-3} M$ гача бўлган соҳасида $\lg f_{\pm} = -A\sqrt{c}$, концентрация $0,3 M$ гача бўлганда $\lg f_{\pm} = A\sqrt{c} / (1 + aB\sqrt{c})$, яъни $d \lg y_{\pm} / d \lg c = -A\sqrt{c} / 2$ ва $d \lg y_{\pm} / d \lg c = -A\sqrt{c} /$

$/2(1 + aB\sqrt{c})^2$. А ва В ларнинг қийматлари XIX *иловада* келтирилган. Биргаликда диффузияланганда кинетик бирликни ҳосил қилувчи ионларнинг яқинлашиш параметрини a катталиги кўрсатади. Уртача концентрацияга эга бўлган эритмаларнинг диффузия коэффициенти ифодасига $d \ln y_{\pm} / d \ln c$ ифодани кўйиб, a нинг қийматини аниқлаш мумкин. Кўп ҳолларда $aB = 1$ деб ҳисобланади. Келтирилган ҳисоб феноменологик D коэффициентини боғланмаган катталикларни ўлчаш орқали ҳисоблаш намунаси.

XVI. 4. МАШҚЛАР

1. (XVI.1) ва (XVI.4) тенгламаларни келтириб чиқаринг.
2. Ўзгарувчиларни ажратиб усуллари ва Лапласнинг ўзгартириш усулидан (XVI.4) тенглама ечимини олинг. $D = \text{const}$ бўлганда ва қуйидаги бошланғич ва чегара шартларида $c(x, t)$ ифодани олинг: $t = 0$ да $c = 0$, $x > 0$; $x = 0$ да $c = c_0$.
3. Олдинги топшириқда олинган ечимдан фойдаланиб, D нинг турли доимий қийматларида $c(x, t) / c_0$ нинг x бўйича функция графигини тузинг.
4. Озод диффузия шароитида $x / (2\sqrt{Dt}) = \text{const}$ ифода тўғри эканлигини кўрсатинг.
5. Қуйидаги кўринишдаги чегара шартларида (чегараланган диффузия) (XVI.4) тенгламани ечинг: $x = 0$ ва $x = a$ да $\partial c / \partial x = 0$ (a — ячейкадаги диффузион каналнинг узунлиги).
6. Диффузия ячейкадаги a каналнинг шартларига жавоб берувчи узунлигини ҳисобланг.
7. Смолуховский-Эйнштейннинг тенгламаси (XVI.1) бўйича сув молекулаларининг ўртача квадратик силжишини ҳисобланг, сувнинг ўз-ўзига диффузия коэффициенти $D^* = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.
8. Смолуховский — Эйнштейн тенгламасини текшириш мақсадида броун харакатини кузатиш вақти йсталганча кам бўлиши мумкин эмаслигини кўрсатинг.
9. Ўзаро диффузия ва ўз-ўзига диффузия коэффициентлари орасидаги физик фаркни тушунтиринг. t вақтда броун заррачасининг ўрта квадратик силжиши $6Dt$ га тенглигини кўрсатинг.
10. Қуйида электролитларнинг сувдаги эритмаларини 25°C да чексиз суюлтирилгандаги диффузия коэффициентларини аниқланг: LiCl , NaCl , KCl , CaCl_2 . Эквивалент электр ўтказувчанликларнинг чегара қийматларини маълумотномадан олинг [4].
11. Бир неча 1—1 валентли электролитларнинг $c = 0,3 M$ гача бўлган бир неча концентрациялари учун Дебай — Хюккель назарияси бўйича D_c қийматларини ҳисобланг.
12. $\lambda_i^0(T)$ нинг қийматлари [4] бўйича $D^0(T)$ нинг ҳароратга боғлиқлигини топинг.
13. Турли c концентрацияларда диффузиянинг активланиш энергиясини E_D аниқланг. $E_D(c)$ боғланишнинг графигини чизинг. Уни полиномли эмпирик тенглама орқали ифодаланг.
14. Турли концентрацияли 1—1 валентли электролит эритмаларида ионлараро ўртача масофани a параметри билан солиштиринг.

15. Бир хил концентрацияда D ни 10 марта ўлчаш асосида ўлчашларнинг тасодифий хатосини 95 % ишончлилик билан ҳисобланг.

16. Тажрибада аниқланган интеграл коэффицентлар $D_{\text{инт}}$ [1] бўйича дифференциал диффузия коэффицентларини ҳисоблаш усулини кўрсатиб беринг.

ТАВСИЯ ҚИЛИНАДИГАН АДАБИЁТЛАР

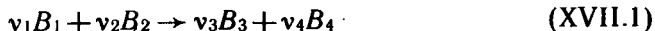
1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., ИЛ. 1963.
2. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М., Мир, 1976.
3. Порай-Кошиц А. Б., Сазонов А. М., Шмуйлович Г. А. Исследование диффузии в жидкости оптическим методом. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
4. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Л., Химия, 1974.

КИНЕТИКА

XVII боб. КИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР КИНЕТИКАСИ

XVII.1. КИМЁВИЙ КИНЕТИКАНИНГ МАЗМУНИ ВА МАҚСАДИ

Кимёвий кинетика — кимёвий жараёнларнинг тезлиги ва уларнинг йўналишидаги қонуниятларни ўргатадиган таълимотдир. Кимёвий жараён — реакцияга киришаётган моддаларнинг реакция соҳасига ўтиши, хусусан реакция ва ташки муҳитга реакция маҳсулотларини чиқариб юбориш босқичларидан иборат. Ёпиқ системада (25-бет) борадиган реакцияни кўрайлик:



Бу ерда B_i — реагентлар; v_i — стехиометрик сонлар. M_i — реагентларнинг моляр массалари; m_i — реакцияда қатнашаётган массалар; t — вақт оқлари. Айтайлик, t онда бошланғич моддалардан бирортасининг массаси $m_i - m_{\alpha}$ га ўзгаради (t ондаги охириги массадан $t=0$ даги бошланғич массасини айириб ташлаймиз). Ёпиқ системада массанинг сақланиш талабига мувофиқ, бу ўзгаришни реагентнинг стехиометрик микдори t ни бу микдорнинг қандайдир қисмига ξ_i кўпайтирилганига тенглаб олса бўлади. ξ_i катталикини Жуге ва де Донде деган олимлар (1917—1920 йилларда) *реакцион ўзгарувчи* деб аташди. Кейинчалик ξ ни *реакциянинг бориши чуқурлиги* ёки *ўзгариш чуқурлиги* деб атала бошланди. Шундай қилиб, ҳар бир реагент учун

$$m_i - m_{\alpha} = v_i M_i \xi_i \quad (\text{XVII.2})$$

ёки

$$(m_i - m_{\alpha}) / M_i = n_i - n_{\alpha} = v_i \xi_i$$

ёки

$$n_i = n_{\alpha} + v_i \xi_i \quad (\text{XVII.3})$$

бу ерда n_i ва n_{α} — реакция системда t онда ва реакциянинг

бошланишида ($t=0$) реакцияга кираётган моддаларнинг *моль* лар сони.

(XVII.3) ифодани дифференциаллагандан кейин

$$dn_i/v_i = d\xi_i \quad (\text{XVII.4})$$

ни оламиз. Бу ерда $d\xi_i$ t онга тегишлидир.

Ҳар қандай онда ҳамма реагентларнинг ўзгариш чуқурлиги бир хил бўлгани учун $dn_i/v_i = dn_2/v_2 = dn_3/v_3 = dn_4/v_4 = d\xi$. Бундан кўринадики, ўзгаришнинг боришини ҳар қандай бошланғич ва охириги модда орқали кузатиш мумкин. Энг кўп ўзгариш чуқурлиги $\xi_{\max} = I$ бўлиб, ҳар қандай бошланғич модданинг тўла сарфланишига тўғри келади. (XVII.3) тенгламага асосан: $v_i \xi_{\max} = -n_i$ ёки $v_i = -n_{\alpha}$.

(XVII.1) тенгламани исталган β кўпайтувчига кўпайтирсак: $\beta(v_1 B_1 + v_2 B_2 \rightarrow v_3 B_3 + v_4 B_4)$ ни оламиз. Кўпайтувчи β ни киритилиши стехиометрик нисбатни ўзгартирмайди, аммо ҳар қандай ўзгариш чуқурлигида реагентлар *массаларининг* ўзгаришини аниқлайди. Масалан, аммиакнинг синтез реакциясида $\xi_{\max} = I$ бўлганда $\beta = I$ бўлса икки, $\beta = -\frac{1}{2}$ да 1 моль аммиакнинг ҳосил бўлишига тўғри келади. Аниқсизликка йўл қўймаслик учун (айниқса, гетероген реакциялар бўлган ҳолда, 301-бетга қаранг) *ўзгариш даражаси* $\alpha = \xi/\xi_{\max}$ дан фойдаланилади. $\xi_{\max} = I$ бўлганда $\alpha = (n_i - n_{\alpha})/(-n_0)$. Унг томондаги сурат ва махражни β га кўпайтирилса ҳам α нинг миқдорига таъсир этмайди.

Бошланғич моддалар системада ҳамма вақт ҳам стехиометрик миқдорда бўлмайдилар. Улардан энг кам миқдорда олингани ўзгариш чуқурлигини чегаралайди. Бу моддани лимитловчи (массага нисбатан) дейилади. Худди (XVII.3) тенгламага ўхшаш бўлган ифодани ёзамиз:

$$n_{\text{лим}} = n_{0, \text{лим}} + v_{\text{лим}} \xi_{\text{лим}} \quad (\text{XVII.5})$$

($v_{\text{лим}}$ ни лимитловчи реагентнинг стехиометрик коэффициенти деб қаралади).

Реакция тамом бўлгандан кейин $n_{\text{лим}} = 0$, яъни чегаравий ўзгариш чуқурлиги $n_{0, \text{лим}} = v_{\text{лим}} \xi_{\text{лим}}$ га тенг ва ўзгариш даражаси

$$\alpha = (n_{\text{лим}} - n_{0, \text{лим}})/(-n_{\text{лим}}) \quad (\text{XVII.6})$$

га тўғри келади.

Одатда мувозанат бошланғич моддалар тўлиқ сарфланмасидан бошланади. Мувозанат ҳолатигача бўлган ўзгариш чуқурлигини $\xi_{\text{мув}}$ деб белгилаймиз. $\xi_{\text{мув}} = \xi_{\max}$ (ёки $= \xi_{\text{лим}}$) бўлгандаги қайтмас ва $\xi_{\text{мув}} < \xi_{\max}$ (ёки $\xi_{\text{лим}}$) бўлгандаги қайтар реакциялар фарқланади. Термодинамик ва кимёвий қайтарликни алмаштириб юбормаслик учун, биринчи ва иккинчи ҳолатлар учун *бир томонлама* ва *икки томонлама* реакция деган атамалар қўлланилади. Икки томон-

ли реакцияларда ўзгариш чуқурлиги $\xi = \xi_{\text{мыв}}$ бўлганда мувозанатга эришилади. У ҳолда ўзгариш даражаси α ўрнига *реакциянинг тамом бўлиш даражаси* $\eta = \xi_i / \xi_{\text{мыв}}$ деган тушунчани киргизиш қулайдир. Бу тенглама ξ_i вақтга боғлиқ ўзгарувчи бўлиб қолади.

(XVII.5) ва (XVII.6) лар умумлашган тенгламалардир: уларни системанинг бир неча фазаларида бир вақтда борадиган реакциялар учун қўллаш мумкин. Агар бир вақтда r реакция борса, у ҳолда *ҳар бир* r реакция учун $n_i = n_{\alpha} + \sum_r v_{ir} \xi_r$ ($i=1,2,\dots$) бўлади. Агар реагентлар бир қанча фазада бўлса ёки янги фазалар ҳосил бўлса, у ҳолда *ҳар қайси* фазадаги реакция учун r стехиометрик тенглама ёзилади. Маълумки, янги фазаларнинг ҳосил бўлишида (ромбик олтингурутнинг моноклинга ўтиши ёки суюқликни газга айланиши) моддаларнинг массаси ўзгармайди, у ҳолда фазалардаги реакцияларнинг йиғиндисидagi аъзолар сони фазалар ўзгариш сонига камаяди. Ҳар бир f фаза учун, $n_i^f = n_{\alpha}^f + \sum_r v_{ir}^f \xi_r^f$ ни оламыз.

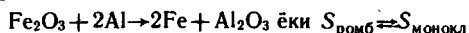
Куйида ўрганиладиган реакциялар доимий ҳажмда ёки доимий сиртда олиб борилади; шунинг учун реакциянинг *солиштирма тезликларидан* фойдаланамиз:

$v = dn_i / V dt = v_i d\xi / V dt$ ёки $v = d\alpha / V dt$ ва $v = d\xi / S dt$ ёки $v = d\alpha / S dt$, бу ерда V — ҳажм ва S — реакциянинг сирти [(XVII.4) тенгламага қаранг].

Энди реакциянинг солиштирма тезлиги тушунчасини таърифлаша бўлади: *реакциянинг солиштирма тезлиги ўзгариш чуқурлигининг ўзгаришини амалга ошириш учун керак бўлган вақтга нисбатидан иборат бўлиб, реакция системасидаги бундай ўзгариш ўзгармас ҳажмда ёки сиртда содир бўлиши керак.*

Бундай таъриф босим, ҳарорат ва таркиб бир хил бўлган реакция соҳасига тегишлидир. Иссиқлик эффектлари натижасида реакция соҳасида ҳароратнинг локал (айрим жойларда) ўзгаришлари пайдо бўлади. Тез аралаштириб турганлик натижасида реакция соҳасидаги ҳарорат реакция системасида жойлашган термостат ҳароратига ҳамма вақт тенг, деб олинади. Гомоген реакцияларда реакция соҳаси уч ўлчамли, гетероген реакцияларда эса икки ўлчамлидир. Ҳар бир реакция системасида $\xi(t)$ ёки $\alpha(t)$ кўринишидаги *биргина* боғланиш борлиги исботланган. Бу боғланишни аниқлаш ёки ўйлаган боғланишни текшириш учун реакция давомида у ёки бу реагентни аналитик аниқлашнинг мумкинлиги имкониятидан ёки қулайлигидан келиб чиқилади.

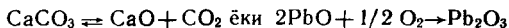
Гомоген реакцияларда $v = v_i d\xi / V dt = dn_i / V dt = dc_i / dt$ тенгламага биноан газдаги ёки эритмадаги солиштирма тезликни ҳар қандай реагент концентрациясининг вақт бўйича ҳосиласи кўринишида ифодалаш мақсадга мувофиқдир. Қаттиқ моддалар орасидаги гетероген реакцияларда, масалан



реагентларнинг концентрациялари уларнинг массасига боғлиқ

бўлмайдиган ва уни реакция тезлигини ўзгартириш даражаси бўйича аниқлаш лозим.

Гетероген реакцияларда бошланғич ва охириги моддалар ҳар хил агрегат ҳолатларда бўлиши мумкин, масалан:



Бундай ҳолатларда реакция ёпиқ ёки очик системада боришига боғлиқ равишда реакциянинг тезлиги газ босимининг ўзгариши ёки каттик моддаларнинг ўзгариш даражаси бўйича аниқланади. Жумладан, эриш тезлигини эритма концентрациясининг ўзгариши бўйича ёки эриётган модда массасининг камайиши бўйича ўлчаш мумкин.

Талаб қилинган боғлиқликнинг очик кўринишини излашга қандайдир расмий (формал) ёки феноменологик (феномен — ҳодиса) масала деб қараш лозим. Бундай масалаларни ечиш технологияда жуда катта аҳамиятга эга бўлиб, вақт ўтиши билан реакция системасидаги талаб қилинган ўзгариш даражасини аввалдан айтиб бериш мумкин.

XVII.2. ЭЛЕМЕНТАР РЕАКЦИЯЛАР

Газларнинг кинетик назариясидан маълумки, иссиқлик ҳаракатида бўлган учдан ортиқ заррачанинг бир вақтда тўқнашиш эҳтимоллиги йўқ. Иккита заррачани тўқнашиш эҳтимоллиги кўп. Агар бунинг натижасида бошланғич заррача охириги заррачага айланса, у ҳолда бундай айланишни элементар реакция ёки элементар акт дейилади. Элементар актлар одатда атомлар ўртасида, атомлар билан ёки молекулалар билан радикаллар, газсимон ионлар, каттик юзадаги газсимон ёки суюқ заррачаларнинг адсорбция реакцияларида бўлади, аммо бошқа ҳолатларда ҳам бўлиши мумкин.

Элементар реакцияда қатнашаётган заррачаларнинг сони фақат бутун бўлиши мумкин ва учтадан ошмаслиги керак. Бу сон реакциянинг *молекулярлигини* тавсифлайди. Элементар актдан олдин заррачалар ўзаро таъсир соҳасига кўчади. Бу соҳада заррачаларнинг марказлари орасидаги σ масофани ўзаро тўқнашиш (тутиш) масофаси дейилади. Заррачаларнинг кўчиши иссиқлик ҳаракати таъсирида ёки мажбурий силжитиш орқали боради. Тутиш масофаси заррача диаметрининг ярим йиғиндисидан $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2) / 2$ кўпроқдир. У заррачалар ўртасидаги ўзаро таъсир потенциал энергияси E_p билан заррача кинетик энергияси E_k ўртасидаги муносабат билан аниқланади. Тутиш $E_p \geq E_k$ бўлганда бўлиши мумкин. Масалан, бир хил зарядли турли ионлар жуфти учун $e^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon r \geq 2kT$ бўлиши керак, бундан 298°K ва муҳитнинг (нисбий) диэлектрик сингдирувчанлиги $\epsilon = 1$ бўлганда

$$\sigma = (1,6 \cdot 10^{-19})^2 / 4 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 1 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 2 = 28 \text{ нм}$$

σ_{12} эса $\approx 0,3 - 0,4$ нм га тенгдир.

Юкори ҳароратда тутиш соҳаси кичик ва унга заррачаларнинг тутиш эҳтимоллиги жуда кам бўлади. Аксинча жуда паст ҳароратларда реакция системанинг деярли ҳаммаси тутиш соҳасига айланади. Тутиш масофасида заррачаларнинг учрашиши зарур, аммо етарли даражада эмас. Реакциянинг бориш ёки бормаслик шароитини квант назарияси кўрсатиб беради.

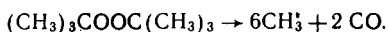
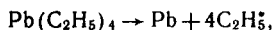
ХVII.3. КИМӨВИЙ КИНЕТИКА ПРИНЦИПЛАРИ

Кимёвий реакциянинг асосий принциплари (постулатлари) қуйидагилардир:

— микроскопик қайтарлик принципи ёки, бошқача айтганда, муфассал (деталь) мувозанат принципи;

— квазистационар концентрациялар принципи.

Биринчи принцип: мувозанатда тўғри (\rightarrow) ва тескари (\leftarrow) ўзгаришларнинг тезликлари тенгдир. Бу принцип тўғри ва тескари йўналишда молекулярлиги учдан ортик бўлган элементар актларнинг бўлиш эҳтимоллиги йўқ эканлигини кўрсатади, масалан, тетраэтил қўрғошиннинг ёки дибутилпероксиднинг парчаланиш реакцияларида:



Кўрсатилган реакция системаларда микроскопик қайтарлик принципи бўлиши мумкин эмас, чунки бунда қайтар реакциянинг молекулярлиги беш ва саккизга тенг. Аммо бунда реакциялар ҳақиқатдан ҳам кетганлиги сабабли улар қатор кетма-кет элементар актлардан ўтади деб тахмин қилса бўлади.

Иккинчи принцип: реакция системанинг исталган ҳар қандай кичик ҳажмидаги стационар жараён барча термодинамика параметрларининг вақтга боғлиқ бўлмаслиги билан тавсифланади. Стационар жараёнлар *очиқ* системаларда бўлиши мумкин, масалан, реагентларни катализатор сиртига келтириш тезлиги, реакция тезлиги ва реакция маҳсулотларини узокдаштириш тезлиги ўзаро тенг бўлгандаги катализатор сирти бўйлаб реагентлар окими ўтаётган система

Элик системаларда стационар жараёнларнинг бориши мумкин эмас, аммо квазистационар жараёнларни амалга ошириш мумкин. Реакция ҳар бири ўз тезлигига эга бўлган қатор элементар актлардан кетма-кет ўтаяпти, деб ҳисоблайлик. Шунга қарамасдан, бошланғич моддаларнинг охири моддаларга ўтишидаги реакциянинг умумий тезлиги биттадир. Бундай бўлишига сабаб, реакция бошлангандан кейин қисқа вақт ўтганда энг секин бораётган элементар реакциянинг тезлиги билан белгиланувчи оралик реагентларнинг (*интермедиатларнинг*) пайдо бўлиш ва сарфланиш тезликлари тенглашиб қолади. Бу тезлик хоҳлаган интермедиатларнинг ҳосил бўлиш тезликларидан жуда кичик ва уларнинг концентрациялари ҳар бир элементар актда шунчалик

секин ўзгарадики, бунда у мувозанатга яқин бўлади. Бунда реакциянинг тезлиги ҳар бир берилган онда системанинг ҳолати билан тўлиқ белгиланади ва унинг аввалги ҳолатларига боғлиқ бўлмайди деб, айтса бўлади.

Бундай шароитларда бутун жараён унинг тезлигини энг секин борувчи элементар акт билан лимитланадиган квазистационар жараён бўлиб қолади. Энг секин борувчи элементар акт шу актнинг табиатига мос ҳолда амалга ошади, бошқа ҳамма элементар актлар эса мажбурий квазистационар тезликлар билан боради. Стационарликнинг ўрнатилиши учун талаб қилинадиган вақтни *индукция даври* дейилади. У шунчалик киска бўладики, реакция системанинг ўзгаришларини сезиб бўлмайди. Стационар ҳолатлар (ёки стационар константациялар) принципи кинетик дифференциал тенгламаларни алгебраик тенгламалар билан ўзгартиришга имкон беради.

Кўп ҳолларда кимёвий жараёндаги ҳамма элементар актларнинг кетма-кетлиги ҳақида ишонarli маълумотлар бўлмайди, шунинг учун жараён босқичлари ҳақида гапирилади, бунда биргаликда олинган бир неча элементар актларни босқич деб тушунилади. Кимёвий жараённинг натижаси реагентларнинг ташилишидан ташқари бевосита реакциянинг ўзи билан ҳам аниқлангани сабабли, ташиш босқичи ва реакция босқичи тушунчалари ишлатилади. Босқич атамаси қўлланилаётганда нимани тушуниш кераклигига эътибор билан қараш лозим.

Кўп босқичли реакцияларда молекулярлик тушунчаси маънога эга эмас.

Гетероген жараёнларда квазистационарлик ёки ташиш тезлиги билан, ёки реакция тезлиги билан ёки иккаласи билан аниқланади. Гомоген жараёнларда, яхши аралаштириб турилганда, квазистационарлик фақатгина реакция тезлиги билан аниқланади.

XVII.4. МУВОЗАНАТ КОНСТАНТАСИ ВА РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИ КОНСТАНТАЛАРИ ОРАСИДАГИ МУНОСАБАТ

Айтилганларга биноан, гомоген элементар реакциянинг солиштирма тезлигини $v = dc/dt$ кўринишида ифодалаш лозим (тўғри реакцияда $dc < 0$ эканлигини таъкидлаб ўтамиз). Гомоген ва кўп гетероген системаларда бир томонлама элементар реакцияларнинг тезлигини

$$v = k[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} \quad (\text{XVII.7})$$

кўринишидаги тенгламалар билан ифодаланади (k — реакция тезлиги константаси).

$2B_1 + B_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B_3$ элементар реакцияни кўриб чиқамиз. Микроскопик қайтарлик принципига биноан мувозанат ҳолатида $\bar{v} = \bar{v}$ бўлади. Бунга тўғри ва тесқари реакцияларнинг (XVII.7) тенг-

ламасидаги ифодаларини қўйиб, $k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_4[B_3]^{n_3}$ ни ола-
миз; бундан $k_1/k_2 = [B_3]^{n_3}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2}$.

Шу реакциянинг термодинамик мувозанат константаси $K_{\text{мув}} = [B_3]^{n_3}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2}$ ёки $K_{\text{мув}} = [B_3]/[B_1]^2[B_2]$. Соддалаштириш учун активликларни концентрацияларга тенг деб оламиз.

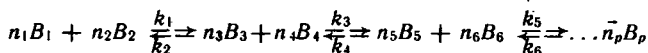
Кинетик ва термодинамик усуллар билан ифодаланган мувозанат константалари бир хил бўлиши учун $n_1=2$, $n_2=n_3=1$ деб қабул қилиш керак. Бундан, элементар кимёвий реакциянинг мувозанат константаси, реагентларнинг даражасида стехиометрик коэффициентлар бўлган қонцентрациялар орқали ифодаланиши келиб чиқади. Элементар реакциянинг мувозанат константаси тўғри ва тесқари реакциялар тезлик константаларининг нисбатига тенг:

$$K_{\text{мув}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \quad (\text{XVII.8})$$

(XVII.8) муносабат мураккаб реакциялар ҳолида ҳам тўғрили-
гини кўрамиз. Мувозанат константаси

$$K_{\text{мув}} = [B_p]^{n_p}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} \quad (\text{XVII.9})$$

га тенг бўлган $\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 \rightleftharpoons \nu_p B_p$ реакция қуйидаги кетма-кет элементар актлардан ўтади дейлик:



Мувозанат ҳолатида $k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_4[B_3]^{n_3}[B_4]^{n_4}$;

$$k_4[B_3]^{n_3}[B_4]^{n_4} = k_4[B_5]^{n_5}[B_6]^{n_6}; k_4[B_5]^{n_5}[B_6]^{n_6} = k_6[B_p]^{n_p}.$$

Бу системада бир хил реагентлар орасида тўғри ва тесқари реакцияларнинг тезликлари ҳам жуфт-жуфт ҳолда ўзаро тенгдир. Уларни, ёзилган тенгликлардан йиғинди олинаётганда йўқотиб, қуйидагини топамиз:

$$k_1[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_6[B_p]^{n_p}$$

ва

$$K_{\text{мув}} = [B_p]^{n_p}/[B_1]^{n_1}[B_2]^{n_2} = k_1/k_6 = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \quad (\text{XVII.10})$$

Мувозанат константаларининг (XVII.10) ва (XVII.9) кўри-
нишдаги ёзилишлари битта суммар реакциянинг ўзига тегишли
бўлиб, улар стехиометрик коэффициентлар ν_i ва реагентларнинг
мольлар сони n_i орқали ифодалангандир. Юқорида айтилгандек,

ўзгариш даражаси иккала ҳолда ҳам бир хилдир. Демак, k_1/k_6 нисбат (XVII.10) мувозанат учун ҳам, (XVII.9) мувозанат учун ҳам тўғридир. (XVII.10) тенгламани интермедиатларнинг концентрациялари реагентларнинг концентрацияларига нисбатан кичик бўлган ва стационар ҳолат тез ўрнатиладиган шароитларда қўллаш мумкинлиги кўрсатилган. Занжир реакциялар бу талабларга бўйсунмайди.

(XVII.10) тенглама бўйича тескари реакциянинг тезлигини аниқлаш мувозанат константасини билишни талаб қилади. Масалан, А модданинг В га айланиш элементар реакцияси икки йўл билан бориши мумкин:

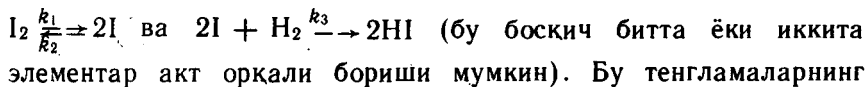


(a) ва (b) тўғри реакцияларнинг тезликлари ва тезлик константалари бир хилдир: $\bar{v}/k[A]^2$. Лекин тескари реакцияларнинг тегишли тезликлари турличадир:

$\bar{v}_a = \bar{k}_d[B]^2$ ва $\bar{v}_b = \bar{k}_d[AB][B]$. Мувозанат константасини термодинамик ҳисоблаш натижаси реакциянинг у ёки бу йўл билан боради деб қилган фаразимизга боғлиқ эмас, $K_{\text{мув}}$ нинг ҳақиқий қийматини фақат *бевосита* ўлчашлар орқали аниқлаш мумкин.

(XVII.8) тенгламага биноан \bar{k}/\bar{k} $K_{\text{мув}}$ нисбат 1 га тенг. Бу нисбатнинг бажарилмаслиги реакциянинг бориши ҳақидаги фикримизнинг нотўғри эканлигини кўрсатади.

Кўп вақт давомида газсимон йод билан водороднинг ўзаро таъсирида борувчи реакцияни элементар реакция деб ҳисоблаб, $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ тенглама билан ифодаланган. Бу реакциянинг тезлиги $v = k[H_2][I_2]$ тенглама билан ифодаланган. Аммо 556—781 K оралигида кўрсатилган нисбатнинг 1,2 дан 0,9 гача камайиши 1967 йили қайд қилинган. Бундан реакциянинг босқич билан бориши ҳақида хулоса қилинган. Бевосита фотохимёвий ўлчашлар асосида реакциянинг қуйидаги босқичлари ўрнатилган:



Биринчиси мувозанат константаси $K'_{\text{мув}} = [I]^2/[I_2]$ га тенг бўлган йоднинг диссоциланиш тенгламасидир. Иккинчи элементар босқичнинг тезлиги $v = k_3[I]^2 [H_2]$. Аммо мувозанат тенгламасидан

$$[I]^2 = K'_{\text{мув}} [I_2] \quad \text{эканлиги келиб чиқади, демак:} \quad v = k_3 K'_{\text{мув}} [H_2] [I_2] = k [H_2] [I_2].$$

Шундай қилиб, икки босқичдан иборат бўлишига қарамасдан, HI нинг ҳосил бўлиш реакцияси аввал ўйлагандек бир босқичли деб ифодаланса бўлади, бунда умумий тезлик константаси йоднинг

диссоциланиш мувозанат константаси билан реакциянинг иккинчи босқичи тезлик константасининг кўпайтмасига тенг. Аммо реал жараёнда реакция бир босқичда бормади.

Айтилганлардан шу келиб чиқадики, $c(t)$ функциясини топиш элементар реакцияларнинг кетма-кетлигини ўрганишни талаб қилади. Бу кетма-кетликни реакциянинг механизми деб аталади. Агар у номаълум бўлса, гомоген ва айрим гетероген реакцияларнинг тезликларини

$$v = kc_A^m \cdot c_B^n \dots \quad (\text{XVII.7a})$$

кўринишда ифодалаш мумкин, бу ерда реакцияда ўлчанаётган концентрацияларнинг даража кўрсаткичлари эмпирик бўлади ва реакция механизмини ифода этмайди.

Бу кўрсаткичларни *реакцияларнинг тартиблари* дейилади. Улар бутун ва каср сон ҳамда нолга тенг бўлиши мумкин. Мураккаб реакцияларда улар одатда стехиометрик коэффициентларга тенг эмас, лекин ифодаланган реакцияда n нинг ҳосил бўлиши, ушбу хусусий ҳолда тасодифан тенг. k пропорционаллик коэффициентини *тезлик константаси* дейилади (ушбу ҳолда бу $V = \text{const}$ бўлгандаги солиштира константадир). *Тезлик константаси концентрациялар бирга тенг бўлгандаги реакциянинг тезлигига тенг.* Тўғри реакцияда $v = -dc/dt$. Шундай қилиб

$$-dc/dt = kc_A^m c_B^n \dots \quad (\text{XVII.11})$$

дифференциал тенгламани оламыз, уни қўллаш XVII.1 қисмда қўйилган масалаларни ечишга имкон беради.

K , m , n , ... константаларни *кинетик параметрлар* деб аталади. (XVII.11) тенглама гомоген реакцияларда таъсирлашаётган концентрацияларни ҳажмий тавсифлайди. Ушбу тенгламанинг ўзи гетероген реакцияларда таъсирлашаётган сиртларни аниқлайди, чунки таъсирлашаётган заррачаларнинг сони сиртдаги шу заррачалар бориб тушадиган бўш жойларнинг сонига боғлиқ бўлади. Таъсирлашаётган бўш жойларнинг сонини адсорбцион мувозанатнинг ифодалари ёрдамида реагентларнинг ҳажмий концентрацияларидан топиш керак (бунда адсорбция тезлиги лимитловчи эмас деб олинади). (XVII.5) бўлимда мураккаб реакция тезлиги ифодасининг олиниши кўрсатилади, унинг механизми етарли даражада аниқ ўрганилгандир.

XVII.5. СТАЦИОНАР ҲОЛАТЛАР УСУЛИНИНГ ҚўЛЛАНИШИ

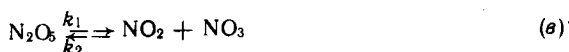
Азот беш оксидининг



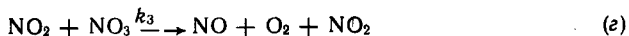
реакция бўйича парчаланишини кўриб чиқамиз.

Бу реакция элементар бўлиши, яъни бир босқичда бориши мумкин эмас, чунки микроскопик қайтарлик принципига биноан тескари реакциянинг молекулярлиги бешга тенг бўлиши керак. Худди шу сабабга кўра бир вақтнинг ўзида тўртта молекула ўзаро таъсирлашадиган $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 + 2\text{NO}_3$ элементар актнинг бўлиши мумкин ҳам эмас. Ҳатто газлардаги уч молекуляр реакциялар ҳам жуда кам бўлади (улардан бири: $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$).

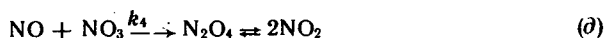
Элементар актларнинг кетма-кетлиги яхши асосланган ҳолатлардагина учамчи тўқнашишларнинг бўлишига йўл қўйиш керак. Бу ҳолда қуйидаги кетма-кетлик асосланилади:



Мономолекуляр биринчи тартибли бўлган (б) ва (в) реакциялар икки тарафлама бўлиб, мувозанатга тезда эришилади. Кейин эса



реакция боради, у бир тарафлама босқич бўлиб, секин ўтади. Ниҳоят:



реакция боради.

(б) ва (в) реакцияларда NO_2 пайдо бўлади, (г) реакция эса NO ни ҳосил қилади, унинг ўзгариши тезлик билан 2NO_2 молекулаларининг ҳосил бўлишига олиб келади. Тўртта (б) — (д) реакцияларнинг йиғиндиси (а) реакциясини беради.

Шундай қилиб, (б) ва (в) актлардан кейинги актларда NO_2 ва NO_3 ларнинг камайиши (б) ва (в) мувозанатларнинг силжиши ҳисобига тўлдирилади. Кейинчалик (г) ва (д) бир тарафлама реакцияларда (г) реакциянинг секин бориши туфайли NO концентрациясининг камлиги, (б) ва (в) тез реакциялар ҳисобига узлуксиз тикланиб туради, бу реакциялар (г) бўйича NO ҳосил бўлишини таъминлайди. Шунинг учун система NO_3 ва NO лар бўйича квазистационар ҳолатда бўлади. Унда:

$$\begin{aligned} v_{\text{NO}_3} &= 2k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - 2k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] = \\ &= 2k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - (2k_2 + k_3)[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] = 0 \end{aligned}$$

Бундан квазистационар концентрация учун:

$$[\text{NO}_3] = \frac{2k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(2k_2 + k_3)[\text{NO}_2] + k_4[\text{NO}]}$$

Шунга ўхшаш

$$v_{\text{NO}} = k_3[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] = 0$$

ва квазистационар концентрация:

$$[\text{NO}] = k_3[\text{NO}_2]/k_4$$

Бир тарафлама бўлган (ρ) ва (θ) актларда NO_2 ва NO лар
 $v_{\Sigma} = v_{\text{NO}_2} + v_{\text{NO}} = k_3[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] = (k_3[\text{NO}_2] + k_4[\text{NO}])[\text{NO}_3]$

умумий тезлик билан йўқолади. Бунга $[\text{NO}_3]$ ва $[\text{NO}]$ ларнинг квазистационар концентрацияларини қўйиб, куйидагини оламиз:

$$v_{\Sigma} = \left(k_3[\text{NO}_2] + k_4 \frac{k_3[\text{NO}_2]}{k_4} \right) \frac{2k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(2k_2 + k_3)[\text{NO}_2] + \frac{k_4 k_3[\text{NO}_2]}{k_4}} = \frac{2k_3 k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_2 + k_3} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Келтириб чиқарилган тенглама азот беш оксидининг парчала-ниши биринчи тартибда боришини кўрсатади. Ҳамма реакциянинг тезлиги секин боровчи (ρ) босқич билан белгиланади, умумий тезлик константаси эса (θ), (θ) ва (ρ) элементар актларнинг тезлик константалари орқали ифодаланган.

Кўп ҳолларда реакцияларнинг суммар тезлигининг ифодалари янада мураккаброк кўринишга эга бўлади (XVII. 1-жадвалга қаранг).

Реакция турларининг кўпи, масалан газлардаги занжир, газ ва суюқликлардаги полимерланиш ҳамда поликонденсатланиш реакциялари (XVII. 7a) кўринишдаги кинетик тенгламалар билан ифодаланмайди.

XVII.6. ЭРИТМАЛАРДАГИ РЕАКЦИЯЛАР

Эритмалардаги реакцияларнинг ўзига хос хусусияти реагентларнинг эритувчи билан таъсирлашишидадир (XVII.2-бўлимда тутиш соҳаси ҳақида қаранг). Газлардаги реакциялардан фарқли ўларок эритмаларда кўпинча ион реакциялари боради, уларга эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлиги ва эритманинг ион кучи таъсир қилади. Эритманинг ион кучи *туз эффектларини* келтириб чиқаради. Бирламчи эффект ион кучининг тезлик константасига таъсирининг кўпайишида бўлади: тезлик константаси бир турли ионлар орасидаги реакцияда ортади, ҳар турли ионлар орасидаги реакцияда камаяди ва ионлар билан молекула-

лар орасидаги реакцияда ўзгармайди. Иккиламчи туз эффекти деганда, эритманинг ион кучи ортиши билан кучсиз электролитнинг диссоциланиш даражасининг ортиши натижасида, реакция тезлигининг кўпайиши тушунилади.

Диэлектрик сингдирувчанлик бир турли ва ҳар турли ионлар орасидаги реакциянинг тезлигига таъсир қилади (XX бобга қаранг). Сувда ҳар турли ионлар орасидаги тутиш соҳаси σ_{12} га яқин. Газларда ҳам, турли эритувчиларда ҳам ўтказишнинг иложиси топилган реакцияларнинг кинетик параметрлари яқин бўлиб чиқади. Бундай реакциялар нормал реакциялар номини олган. Аммо галогеналкиллар ва триалкиламинлар орасида боровчи реакциялар алоҳида синфга ажратилган (Меншуткин реакциялари), масалан: $C_2H_5I + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_2H_5)_4NJ$. Ушбу реакциянинг тезлиги эритувчи табиатига кучли боғланган, масалан, гександан нитробензолга ўтишда тезлик $1,3 \cdot 10^3$ марта ортади.

Эритувчининг кутбилиги ортиши натижасида сольватланиш даражасининг ўзгариши билан бу ҳодисани тушунтириш мумкин. Тетраэтиламмонийнинг тузлари эритувчи сув бўлганда кучли электролитлардир, гександа улар кучсиз диссоциланган, нитробензолда эса анча кўпроқ диссоциланган бўлади. Диссоциланмаган бошланғич моддаларнинг ўзаро электростатик таъсирлар натижасида сольватланишнинг ортиши билан диссоциланмаган бошланғич моддаларнинг диссоциланган ҳолатга ўтиши, реакциянинг боришини осонлаштиради.

Эритмаларда боровчи реакцияларда қафас эффектининг катта аҳамияти бор. Агар эритмада ўзаро таъсирлашишга қодир бўлган икки заррача яқинлашиб жуфт ҳосил қилса, улар эритувчининг заррачалари билан ўралиб қолади, яъни қафасга тушиб қолади. Заррачаларнинг қафасдаги ҳаёт вақти $\sim 3 \cdot 10^{-11}$ сек ни ташкил қилади (газлардаги тутиш соҳасида эса бу вақт икки тартибга кичикдир). Қафасдаги заррачалар орасида реакциянинг бориш эҳтимоллиги газ реакциялари шароитига нисбатан анча ортади.

Молекулаларнинг термик ва фотохимёвий парчаланиши натижасида бундай жараёнлар озод радикаллар ҳосил бўлиши билан содир бўлади. Куйидаги реакция бўйича ацетил пероксиднинг парчаланишида иккита метил радикали ҳосил бўлади:



Улар рекомбинацияга учраб, этан молекуласини ҳосил қилиши, ёки метан ва янги радикал ҳосил қилиб, водород атомини узиб олиши мумкин. Агар эритмага хинон кўшилса, ҳосил бўлаётган этаннинг микдори ўзгармайди, метаннинг микдори эса камаяди. Бу, метил радикалларининг кўп қисми қафасда рекомбинацияланишга улгуришини, хинон билан эса уларнинг фақат эритма ҳажмида диффузия ҳисобига қафасдан чиқаётганларининг таъсирлашишини билдиради.

(Тез аралаштирган тақдирда ҳам, рангли индикатор билан эритмани титрлаётганда, рангнинг тарқалиши бўйича эритмада диффузия секин боришини кўриш мумкин).

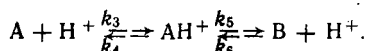
XVII.7. КИСЛОТА-АСОС КАТАЛИЗИ

Кислота-асос катализи муҳитнинг кислоталилигига боғлиқ бўлган гомоген реакцияларни тезлаштиради. Кислоталар фақат гидроксоний ионлари эмас, балки протоннинг донорлари бўла оладиган заррачалар эканлиги, ишқорлар эса, протоннинг акцепторлари эканлиги кўрсатилган (XIII бобдаги Бренстед схемасига қаранг).

Шунга ўхшаш, Льюис схемаси бўйича ишқорлар электронларнинг донори бўлиб, тақсимланмаган электрон жуфтларига эга бўлган нуклеофиль зарралардир (X^- , OH^- , RO^- , O, N, S), кислоталар эса, электронларнинг акцептори бўлиб, электрофиль заррачалардир. Бу схема бўйича углерод ва протон кучли кислоталардир.

Гидроксоний ва гидроксил ионлари билан борган катализни ўзига хос (специфик), бошқа кислоталар ва ишқорлар билан бўлган катализни эса *умумий* дейилади.

$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ элементар реакциянинг ўзига хос катализининг қонуниятларини кўриб чиқамиз. Катализатор иштирокисиз (XVII.10) тенгламага биноан $K_{\text{мув}} = k_1/k_2 = [B]/[A]$. Катализатор иштирокида реакция элементар ақтлар орқали боради:



Квазистационарлик шароитида AH^+ интермедиатининг ҳосил бўлиш тезлиги

$$v_{AH^+} = k_3[A][H^+] - k_4[AH^+] - k_5[AH^+] + k_6[B][H^+] = 0$$

га тенг бўлади.

$$\text{Бундан: } [AH^+] = \frac{k_3[A][H^+] + k_6[B][H^+]}{k_4 + k_5} \text{ келиб чиқади.}$$

AH^+ интермедиатининг реакция маҳсулотларига айланиш *квазистационар* жараёнининг тезлиги қуйидагига тенг:

$$v_B = k_5[AH^+] - k_6[B][H^+] = 0.$$

Бу ерга $[AH^+]$ нинг қийматини қўйиб, қуйидагини оламиз:

$$v_B = \frac{k_5 k_3 [A][H^+] + k_5 k_6 [B][H^+]}{k_4 + k_5} - k_6 [B][H^+] = 0$$

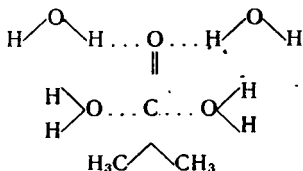
Умумий махражга келтириб, $[H^+]$ ва k_4 ва k_5 ларнинг йиғиндисига қисқартиргандан сўнг мувозанат (нисбат)ни топа-миз:

$$[B]/[A] = k_3 \cdot k_5/k_4 \cdot k_6 = K_{\text{мув}}$$

Мувозанатнинг ифодасига катализаторнинг концентрацияси кирмайди. Катализатор фақат реакциянинг тезлигига таъсир қилиб, мувозанатнинг силжишига таъсир қилмаганлиги сабабли, $k_1/k_2 = k_3k_5/k_4k_6$ бўлиши керак.

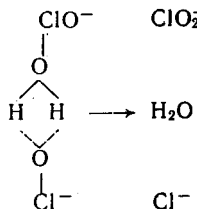
Шундай қилиб, бимолекуляр (катализаторни ҳисобга олганда) элементар реакция мономолекуляр каби, учмолекуляр реакция эса (бунда ҳам катализаторни ҳисобга олганда) бимолекуляр каби боради. Ўзига хос (специфик) кислота-асос катализи шароитлари-да ўрин алмашилиш, рацемизация (шакаркамишнинг инверсия-си 270- бет), мураккаб эфирнинг гидролизи реакциялари (276- бет) боради.

Ўзига хос катализ заррачаларнинг алмашилиш тезлигига сезиларли таъсир қилади. Агар ацетоннинг сувдаги эритмасига D_2O ёки H_2O^{18} аралаштирилса, заррачаларнинг алмашилиши натижасида сув ва ацетон ўртасида D ва H , ёки O^{18} ва O^{16} ларнинг мувозанат нисбати қарор топади. Ацетон ва сув жуда қутбли суюқликлар ва мустаҳкам сольват комплексларини ҳосил қилади:



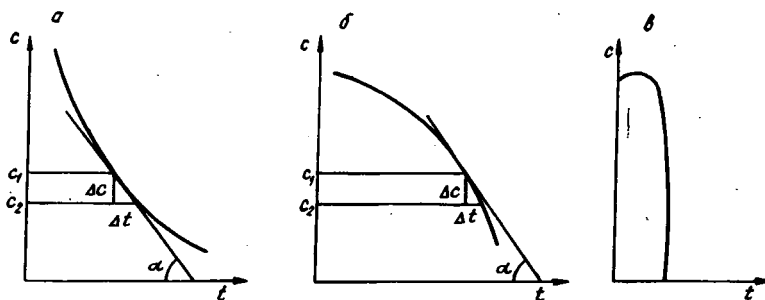
Комплексларнинг мустаҳкамлиги алмашилишга тўскинлик қилади: ярималмашилиш даври 1—10 ҳафтани ташкил қилади. $10^{-2} M NaOH$ ёки HCl нинг қўшилиши O^{18} нинг O^{16} га ярим алмашилиш даврини ўлчаб бўлмайдиган кичик вақтгача, D нинг H га алмашилишини эса 1 соатгача қисқартиради. Алмашилиш тезлиги кислота концентрациясига пропорционал бўлиб, бошқа катион ёки анионларнинг табиатига боғлиқ бўлмайди.

Умумий катализга мисол тарикасида диспропорцияланиш реакциясини келтириш мумкин: $ClO^- + ClO^- \rightarrow Cl^- + ClO_2^-$. Сувсиз эритмаларда бу реакция бормайди (ёки жуда секин боради), сувда эса боғларнинг ҳосил бўлиши ва узилиши туфайли реакция тез боради:



XVII.8. КИНЕТИК ЭГРИ ЧИЗИҚЛАР ВА УЛАРНИ МАТЕМАТИК ИФОДАЛАШ

Кинетик эгри чизиклар танлаб олинган реагент концентрациясини реакциянинг давомийлигидан тажрибада топилган боғлиқликларини ифодалайди [(XVII.1) тенгламага қаранг]. Улар кўриниши бўйича сезиларли фарқланади (XVII.1-расм), лекин



XVII. 1- расм. Реакция жараёнида бошланғич моддалардан бири концентрациясининг ўзгариши:

a — нокаталитик ва каталитик реакциялар; б — автокаталитик реакция; в — портлаш билан борувчи реакция.

уларнинг кўпчилиги (XVII.7, а) кўринишдаги тенгламалар билан ифодаланиши мумкин. Кинетик эгриларга ҳар бир нуқтада ўтказилган уринмалар реакция тезлигини $v = \Delta c / \Delta t$ ифодалайди (тўғри реакцияларда $\Delta c < 0$). Реакция тезлигининг вақт ўтиши билан ўзгариши кўришиб турибди. Газларда ёки эритмаларда борувчи каталитик реакцияларнинг кинетик эгри чизиклари экспоненциал функциялар билан ифодаланиши мумкин, лекин улар мураккаб кўринишга эга бўлади.

Мураккаб реакциялар бир вақтнинг ўзида борувчи (параллел), кетма-кет ва ўзаро таъсирлашувчи (сопряженные) каталитик реакцияларга бўлинади. Каталитик реакцияларни, худди занжир реакциялари каби, индукция даври ва актив заррачаларнинг навбатлашиб алмашиниши билан борувчи кетма-кет реакциялар деб қараса бўлади. Гомоген реакцияларнинг хилма-хиллиги туфайли, уларнинг тезликларининг ифодалари ҳам турличадир (XVII.1- жадвал).

XVII. 1- жадвал. Кинетик тенгламаларга мисоллар

Реакция	Реакция тартиби	Кинетик тенглама
1	2	3
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	Биринчи ёки иккинчи	$v = \frac{k_1 [B]^2}{1 + k_2 / k_3 [B]}$

боғлиқлиги бўйича олинган натижалар фараз қилган тартибли реакциялар константалари ифодаларига қўйилади. Ҳисоблаб чиқилган константанинг қиймати ўзгармасга яқин бўлган тенгламаси танлаб олинади.

II. График усулида ҳамма реагентларнинг бир хил c_0 бошланғич концентрацияларида $1/c$ ёки $1/c^2$ нинг вақтга боғлиқлиги ифодаланади. Агар боғланишлар тўғри чизиқли бўлса, реакциялар XVII.10- бўлимдаги тенграмалар билан ифодаланади.

III. $c_x = c_0 x$ (бу ерда реакцияга киришмаган қисм $x < 1$) бўлган ҳолдаги t_x вақт бўйича реакция тартиби аниқланади. Ҳамма реагентларнинг бир хил бошланғич c_0 концентрацияларида:

$$t_x = c_0^{1-n} (x^{1-n} - 1) / k(n - 1) = A c_0^{1-n}.$$

Бу ифодани логарифмлагандан сўнг қуйидаги олинади:

$$\lg t_x = \lg A + (1 - n) \lg c_0.$$

c_0 нинг икки қийматида t_x ни ўлчаб, реакция тартиби топилади:

$$n = 1 - \frac{\lg(t'_x/t''_x)}{\lg(c'_0/c''_0)}. \quad (\text{XVII.12})$$

(XVII.12) тенграмани биринчи тартибли реакцияларга қўллаш мумкин эмас. Бундай реакцияларда $t_x = \frac{2,303}{k} \lg(1/x)$.

IV. Реакциянинг бошланғич тезлиги бўйича. Концентрацияларнинг вақт бўйича боғлиқлик графиклари тузилади ва 2—3 та эгрларга уринмалар ўтказиб, ҳамма реагентларнинг бир хил бошланғич концентрацияларида вақтнинг бир охиридаги реакциянинг тезлиги аниқланади. $v_1 = k c_1^n$ ва $v_2 = k c_2^n$ деб фараз қилайлик. Тезликнинг бир ифодасини иккинчисига бўлиб, тезлик константаси йўқотилади ва олинган муносабатни логарифмлаб n ва k лар топилади.

Бу усул ҳамма компонентлар бўйича *суммар тартибни* беради. Битта реагентдан ташқари, қолган ҳамма реагентларнинг ортикча концентрацияларида тажрибани қайтариб, реакция вақтида ортикча миқдорда олинган реагентлар концентрациялари ўзгармайди, деган фараз билан юқоридаги ҳисоблар бажарилади. Шу йўл билан кичик концентрациядаги реагентлар бўйича навбатма-навбат реакцияларнинг тартиби топилади.

V. Реагентларнинг нисбий концентрациялари бўйича. Бу усул маъноси бўйича худди бундан аввалги усулга ўхшайди, фақат ҳисоблар бевосита нисбий концентрациялар $r_i = c_i/c_{i0}$ билан бажарилади.

Агар концентрациялар тажриба бошида анча секин ўзгарса

(бунинг учун эса улар кичик бўлиши керак), унда охирги усул энг яхши натижаларни беради, чунки реакция бошида махсулотларнинг ҳосил бўлиши туфайли тормозланиш жуда кичик бўлади. Аммо кичик концентрациялар ва вақтларда яхши аналитик аниқлик талаб қилинади. Бундай аниқликка электрохимёвий ёки спектрохимёвий ва спектрофизикавий ўлчашлар орқали эришса бўлади.

XVII.10. БИРИНЧИ ВА ИККИНЧИ ТАРТИБЛИ РЕАКЦИЯЛАР ТЕЗЛИКЛАРИНИНГ КОНСТАНТАЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Реакциянинг тезлик константаси таъсирлашаётган моддаларнинг табиатига, ҳароратга, катализаторнинг иштирокига ва унинг концентрациясига, шунингдек эритмаларда эритувчининг табиатига ҳам боғлиқ бўлиб, турли реакцияларни тавсифлайдиган катталиқдир.

Реакцияларнинг тезлик константалари тажрибада олинган натижалар орқали кинетик тенгламалар ёрдамида ҳисобланади. Биринчи тартибли реакциялар учун кинетик тенглама — $dc/dt = kc$ кўринишга эга.

Бундан:

$$-\int_{c_1}^{c_2} dc/c = \int_{t_1}^{t_2} k dt, \quad \text{ва}$$

$$k = [2,303/(t_2 - t_1)] \lg(c_1/c_2), \quad (\text{вақт}^{-1}).$$

$$t_1 = 0, c_1 = c_0, t_2 = t, c_2 = c \quad \text{бўлган}$$

хусусий ҳол учун қуйидагини оламиз:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{c_0}{c} \quad (\text{вақт}^{-1}) \quad (\text{XVII.13})$$

Биринчи тартибли реакциянинг тезлик константаси концентрацияларни ифодалаш усулига боғлиқ эмаслиги кўришиб турибди.

Иккинчи тартибли реакциялар учун $-dc/dt = kc_{AC_B}$.

Бошланғич мольлар сонини a ва b лар орқали, t вақтдан кейин уларнинг мольлар сонининг камайишини x орқали белгилаб,

$$c_A = (a - x)/V; c_B = (b - x)/V; dc = -dx/V$$

ларни чиқарамиз, бу ерда V — реакция аралашма ҳажми.

Унда $-dc/dt = \frac{1}{V} \cdot dx/dt$ бўлади ва кинетик тенглама

$$dx/dt = k(a - x)(b - x)V$$

кўринишга эга бўлади.

Ўзгарувчиларни алоҳида ажратиб ва энг содда касрларга ёйгандан кейин куйидагини оламиз:

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{k}{V} \int_{t=0}^t dt$$

$$k = \frac{2,303 V}{(a-b)t} \lg \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \quad (\text{вақт}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}) \quad (\text{XVII.14})$$

$c_A = c_B = c$ бўлган хусусий ҳолда иккинчи тартибли реакцияларнинг кинетик тенгнамалари $-dc/dt = kc^2$ кўринишни қабул қилади; бундан $t = 0$ дан t гача ва c_0 дан c гача бўлган чегараларда интеграллагандан кейин:

$$k = \frac{1}{t} (c_0 - c)/c_0c \quad (\text{вақт}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}) \quad (\text{XVII.15})$$

(XVII.14) ва (XVII.15) тенгнамалардан кўринишича, иккинчи тартибли реакция тезлик константасининг қиймати концентрацияни ифодалаш усулига боғлиқ экан.

Бошланғич модда концентрациясининг икки марта камайиши вақти реакция тезлигини тавсифлаш учун катта аҳамиятга эга (бу $t_{1/2}$ вақтни ярим ажралиш вақти ёки реакциянинг ярим даври дейилади). (XVII.13) ва (XVII.15) тенгнамалардаги c ўрнига $c_0/2$ ни қўйиб, куйидагиларни оламиз:

$$\text{биринчи тартибли реакция учун } t_{1/2} = \frac{2,303}{k} \lg 2 = \frac{0,69}{k} \quad (\text{XVII.16})$$

$$\text{иккинчи тартибли реакция учун } t_{1/2} = \frac{1}{k c_0} \quad (\text{XVII.17})$$

Биринчи тартибли реакциянинг ярим ажралиш вақти таъсирлашаётган модданинг бошланғич концентрацияси c_0 га боғлиқ эмаслиги, иккинчи тартибли реакция учун эса, $c_A = c_B = c_0$ бўлганда, c_0 га тесқари пропорционал эканлиги (XVII.16) ва (XVII.17) тенгнамалардан келиб чиқади. Шунга биноан айрим реакцияларнинг тартиблари фаркланади.

XVII.11. СИНТЕЗ НАТИЖАСИДА ОЛИНГАН АСОСИЙ МОДДА МИҚДОРИ

Синтез натижасида олиниши керак бўлган моддага асосий модда деб айтилади. Асосий модда мураккаб реакция маҳсулотларининг бирон бир қисмини ташкил қилади.

Асосий моддани ҳайдаш (VII боб), экстракциялаш (XI боб), комплексларга ўтказиш (XIII боб) усуллари билан ёки электрокимёвий жараёнларда ажратиб олиш қийин масаладир. Енлама маҳсулотларни қайта ишлаш ҳам анча қийиндир. Шунинг учун

реакцион аралашмада асосий модданинг миқдори ортиб бораётган бўлса жараёни давом эттириш керак.

Асосий моддани барқарор деб фараз қилиб, биринчи тартибли бир тарафлама реакциялардан ташкил топган энг содда икки босқичли жараёни кўриб чиқамиз. XVII.2- расмдан кўринишича, асосий В модданинг реагентлар аралашмасидаги миқдори $t_{B, \max}$ вақтда энг юқори бўлади. Шу онда реакцияни тўхтатиш мақсадга мувофиқдир. Бунга эришиш учун реакторга бошланғич моддани боғловчи модда киритиш ёки ҳароратни кескин пасайтириш керак.

Талаб қилинган онни қуйидагича аниқланади. Реакцияни кетма-кет содир бўладиган элементар актлар кўринишида келтирамиз:



А модданинг камайиш тезлиги $-d[A]/dt = k_1[A]$ га, бу модданинг реакция давомидаги концентрацияси эса $[A] = [A_0] \exp(-k_1 t)$ га тенг. В модданинг пайдо бўлиш тезлиги унинг биринчи босқичда қўшилиши ва иккинчи босқичда камайиши билан белгиланади: $d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B]$. Қуйидаги дифференциал тенгламанинг ечими

$$d[B]/dt = k_1[A_0] \exp(-k_1 t) - k_2[B]$$

В модданинг жараён давомидаги концентрациясини беради:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A_0] [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)].$$

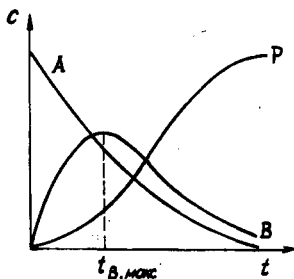
Энди $[B]$ нинг энг юқори қийматга эга бўлган онни аниқлаймиз. $d[B]/dt$ ҳосилани нолга тенглаб олиб, қуйидагини топамиз:

$$t_{B, \max} = \frac{\ln k_1/k_2}{k_1 - k_2}. \quad (\text{XVII.18})$$

Бу муносабатни $[B]$ нинг жараён давомидаги ифодасига қиритиб,

$$[B]_{\max} = [A_0] \frac{k_1}{k_2} \exp(-k_1 t_{B, \max}) \quad (\text{XVII.19})$$

ни оламиз.



XVII. 2- расм. Қайтмас элементар босқичларга эга бўлган кетма-кет реакцияларнинг боришида реагентлар концентрациясининг ўзгаришлари:

A — бошланғич; B — оралик ва P — охири модда ($t_{B, \max}$ да букилиш нуқтаси).

k_1 константани $[A]$ нинг реакция бошидаги концентрациясини ўлчаш орқали топилади. Сўнгра материал баланс (тенглик) тенгламаси ишлатилади: $[P] = [A_0] - [B] - [A] = [A_0] \left\{ 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} [k_2 \exp(-kt) - k_1 \exp(-k_2 t)] \right\}$. Бу тенглама $[P](t)$ концентрацияларни ўлчаш ва k_1 нинг қиймати орқали k_2 ни ҳисоблаб чиқариш имкониятини беради.

Энди (XVII.19) тенгламадан қуйидагини топамиз:

$$t_{B, \max} \approx \frac{2,303}{k_1} \lg \frac{[A_0]}{[B]_{\max}} \cdot \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{XVII.20})$$

Тезлик константаларининг иккита k_1/k_2 нисбатида ва $k_1 = 10^2 \text{ c}^{-1}$ бўлганда ўзгариш даражасини $\alpha_i = [B]_{\max}/[A_0]$ белгилаб, $t_{B, \max}$ ни аниқлаймиз:

k_1/k_2	α	$t_{B, \max}$	α	$t_{B, \max}$
100	0,67	500	0,91	470
10	0,67	270	0,91	240

Жадвалдан кўринишича, элементар актлар тезлик константаларининг нисбатини ўзгартирувчи вазифасини ўйнайди; унинг кўпайиши билан талаб қилинган модданинг максимал концентрацияга эришиш вақти ортади. Шу вақтнинг ўзида, k_1/k_2 нисбат ўзгармас бўлганда, $t_{B, \max}$ вақт берилаётган ўзгариш даражасига кам боғлангандир.

Юқорида айтилгандек (XVII.4 ва XVII.10 бўлимларга қаранг), реакциянинг тезлик константаси ҳароратга боғлиқ. Ҳарорат ортиши билан реакция механизмининг ўзгармаслик шarti бажарилганда, Аррениус тенгламаси (XVII.22) бўйича бу боғлашни (XVII.20) тенгламага қўйсақ,

$$t_{B, \max} = \frac{2,303}{A_1 \exp(-E_1/RT)} \lg \frac{[A_0]}{[B]} \frac{A_1 \exp(-E_1/RT)}{A_2 \exp(-E_2/RT)}$$

ифодани оламиз, бу ерда A_1 ва A_2 лар Аррениус константалари.

XVII.12. ЭЛЕМЕНТАР РЕАКЦИЯЛАР НАЗАРИЯСИ АКТИВЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИ

Бажарилган тажрибаларга кўра, реакция тезлиги ва тезлик константаси ҳароратга боғлиқ. (XVII.8) муносабатни изобара тенгламасига $d \ln K_{\text{мын}}/dT = \Delta H/RT^2$ кўямиз:

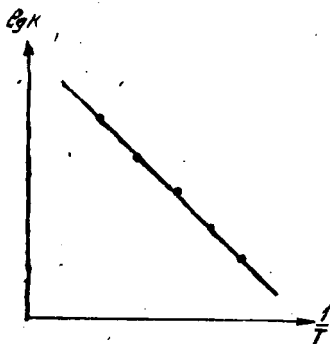
$$d \ln(\bar{k}/\bar{k})/dT = \Delta H/RT^2 \text{ ёки } d \ln \bar{k}/dT - \\ - d \ln \bar{k}/dT = \Delta \bar{H}/RT^2 - \Delta \bar{H}/RT^2$$

Ушбу термодинамик тенглама кейинчалик иккита кинетик тенгламага ажратилган

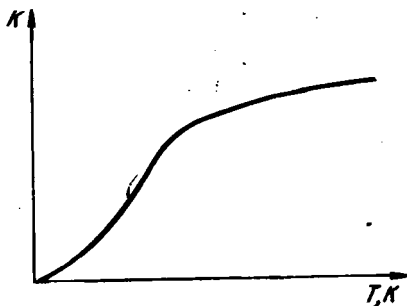
$$d \ln \bar{k} / dT = \bar{E} / RT^2 \text{ ва } d \ln \overleftarrow{k} / dT = \overleftarrow{E} / RT^2$$

ва улардаги \bar{E} ва \overleftarrow{E} лар, $\Delta \bar{H}$ ва $\Delta \overleftarrow{H}$ лардан хоҳлаганча фарк қилиши мумкин, лекин тўғри ва тесқари элементар реакциялар активланиш энергияларининг айрмаси реакциянинг иссиқлигига тенг бўлиши шарт: $\bar{E} - \overleftarrow{E} = \Delta H$.

Тўғри ва тесқари реакция энтальпиясининг ўзгаришини активланиш энергияси деб аталган. Бу мулоҳазалар Аррениусга мансуб бўлиб, активланиш энергиясига кимёвий реакцияга киришиш учун заррачалар қабул қилиши керак бўлган энг кам энергия демакдир. Шундай қилиб, активланиш энергияси реакциянинг потенциал тўсғидир. Элементар реакция тушунчаси учун 237-бетда келтирилган таърифга, реакция биргина потенциал тўсикни ошиб ўтиши билан боради, деб қўшиб қўйиш керак.



XVII. 3- расм. Реакция тезлик константаси логарифмининг тесқари ҳароратга боғлиқлиги (Аррениус бўйича).



XVII. 4- расм. Ҳароратларнинг кенг соҳасида реакция тезлик константасининг ҳароратга боғлиқлиги (Аррениус бўйича).

Активланиш энергиясини ҳароратга боғлиқ эмас деб олиб, кинетик тенгламалардан хоҳлаганини интеграллаш қуйидагини беради (XVII.3- расм):

$$\ln k = -E/RT + \text{const} \quad (\text{XVII.21})$$

бундан:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (\text{XVII.22})$$

(XVII.22) муносабат Аррениус тенгламаси деб аталган (1889 йил). Унда A кўпайтирувчи ҳароратга боғлиқ эмас, аммо

худди активланиш энергиясига ўхшаб, реакциянинг табиати билан белгиланади. T_2 ва T_1 ($T_2 > T_1$) ҳароратларда ўлчанган k_2 ва k_1 ларнинг қийматларидан активланиш энергиясини ҳисоблаш мумкин. Бу қийматларни иккита (XVII.21) кўринишдаги тенгламаларга қўйиб, иккинчисини биринчисидан айиргандан кейин қуйидагини топамиз:

$$E = \frac{2.303 RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg(k_2/k_1) \quad (\text{XVII.23})$$

Ўз навбатида, активланиш энергиясини ва тезлик константасини бир ҳароратда аниқлаш, худди шу реакциянинг бошқа ҳароратдаги тезлик константасини ҳисоблашга имкон беради. Ҳароратлар оралиги унчалик катта бўлиши керак эмас, чунки аслида E ҳароратга боғлиқдир. Кўп реакцияларнинг активланиш энергияси одатда 100 кЖ/моль га яқин бўлади. Масалан, $T_1 = 320$ ва $T_2 = 330$ К бўлганда: $k_1/k_2 =$

$$\exp\left(\frac{100000}{8.314} \cdot \frac{10}{320 \cdot 330}\right) \approx 3. \text{ Бу ҳисоб қуйидаги эмпирик қондани}$$

асослайди: ҳароратнинг 10 градусга кўтарилиши реакция тезлигини 2—4 марта оширади.

Бу конда $E/RT > 1$ бўлган соҳада, яъни нисбатан паст ҳароратларда тўғри бўлади. Бу соҳада (XVII.21) тенгламага асосан $\ln k = f(1/T)$ боғланиш чизикли бўлади. Бундай боғланишнинг қарор топишини Аррениус тенгламаси тасдиқлайди.

Ҳароратларнинг кенг соҳасидаги $k = f(T)$ боғланишни логарифмик эгри кўрсатади (XVII.4-расм): жуда юқори ҳароратларда k ҳароратга боғлиқ бўлмай қолади ($k \approx A$). Жуда паст ҳароратларда ҳам Аррениус тенгламасини қўллаб бўлмайди.

Аррениус тенгламасидан келиб чиқадиган фойдали натижа — мос келиш ёки компенсациялаш қондаси: ўхшаш реакцияларда тезлик константалари яқин бўлади. Агар бир реакциядан иккинчисига ўтишда экспонента олдидаги A ўзгарса, масалан, ошса, активланиш энергиясининг ортиши ҳисобига экспонента остидаги қўпайтма камаяди.

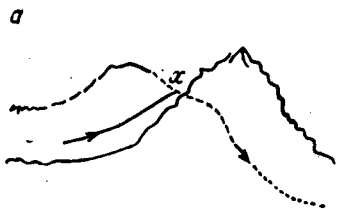
Мураккаб реакциянинг активланиш энергияси унинг ҳамма босқичларининг активланиш энергиялари билан аниқланади ва лимитловчи босқичнинг активланиш энергиясига тенг эмас. У аниқ бир реакцияга тегишли бўлмагани учун, уни эффе́ктив ёки туюлувчи активланиш энергияси деб аталади. Шундай бўлса ҳам, унинг ёрдамида (XVII.22) тенглама бўйича номаълум тезлик константаси баҳоланади. Тўғри ва тесқари мураккаб реакциянинг эффе́ктив энергияларининг фарқи шу реакциянинг иссиқлигига тенг. Компенсацияланиш қондаси мураккаб реакцияларда ҳам кўпинча тўғри бўлади.

Активлаштирилган комплекс назарияси реакциянинг потенциал сирти ва энергетик тўсиғи

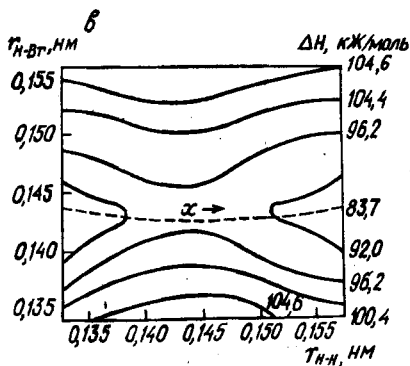
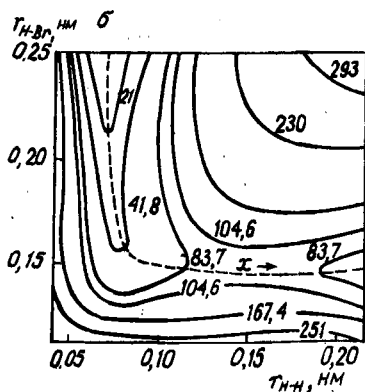
Активлаштирилган комплекс ёки Эйринг ва Поляньиларнинг ўтиш ҳолати назарияси (1931—1935 йиллар) Аррениус параметрларининг физикавий маъносини тушунтиради ва квант механикаси асосида уларни ҳисоблаш йўлини тавсия қилади.

Тутиш масофасида потенциал тўсиқни ўтиш учун етарли энергияга эга бўлган заррачани (яъни активланиш энергиясига тенг ёки ундан кўп энергияга эга бўлган) реакция қобилиятли деб атаймиз. Ушбу заррачанинг энергияси унинг эркинлик даражалари орасида тенг тақсимланмайди, бу эса *кўп* заррачалар орасида энергиянинг тенг тақсимланиши қоидасига зид эмасдир. Худди шу тенг тақсимланиш кўп заррачалар ичидан реакция қобилиятли заррачани ажратишга имкон беради. Больцман тенгласига биноан уларнинг ташкил қилган қисми нисбатан кичик: $n_E/n = \exp(-E/RT)$, бу ерда n_E — E энергияли ва E дан катта энергияли заррачалар сони, n — заррачаларнинг умумий сони.

Ҳар қандай таъсирлашувчи заррача илгариланма эркинлик даражалари ва ички эркинлик даражалари — электрон ва тебранма — айланма эркинлик даражаларига эга. Заррачанинг фазодаги ҳар бир ҳолатига, энергиянинг ички эркинлик даражалари бўйлаб мумкин бўлган тақсимланишларининг бир қанчаси жавоб беради. Аммо реакцияларнинг амалга ошишида валент боғлар чизиклари



XVII. 5-расм. а. Фигуратив нуктанинг потенциал сирт бўйлаб ҳаракати; б $V + H_2$ реакциясининг Лондон, Эйринг ва Поляньилар бўйича потенциал сирти (r — масофа; эгрлар — энергия сатхлари). в. $V + H - H$ соҳасидаги энергиялари.



бўйлаб тебраниши учун ташиб ўтилган энергия ҳал қилувчи ролни ўйнайди, бу энергия эски боғларнинг узилишига ва янги боғларнинг ҳосил бўлишига кўмаклашади.

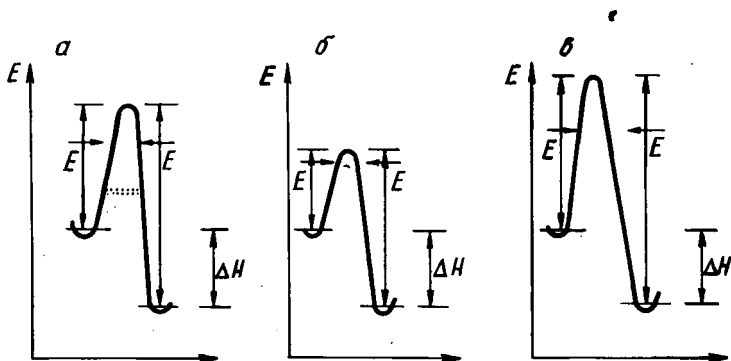
Назариянинг вазифаси, реакция бориши билан ички эркинлик даражалари энергиясининг ўзгаришларини ҳисобга олувчи, активланиш энергиясини ҳисоблашдир. Бу ҳодисаларни ифодалаш учун, заррачанинг ҳолатини ва унинг энергиясини тавсифлайдиган фигуратив нукта тушунчасини киритамиз.

Фигуратив нуктанинг ҳаракатини танланган энергетик текисликка проекцияласа бўлади, унинг энергиясини эса текисликка ўтказилган нормал бўйича санаб олса бўлади; унда заррачанинг ҳаракатлари энергетик ёки потенциал сиртни ҳосил қилади. Потенциал сирт XVII.5, а-расмда кўрсатилган.

x нуктада баландликдан ўтишнинг энергетик сатҳи жойлашган. У ўтиш йўлининг энг юқориси бўлиб, бошқа бир хил энергетик баландликлар қиялиги сатҳларига нисбатан пастдир (x нуктани минимакс нуктаси деб атаймиз).

Фигуратив нукта ҳолатларининг текисликка проекциялари изоэнергетик чизикларга эга бўлган топографик карта кўринишига эга. Атомлар ва молекулалар орасидаги реакциялар учун бундай карталарни тузиш мумкин: $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ ёки $X + H_2 \rightarrow HX + H$ (X -галоген), бунда аввало активланиш энергияси турли қийматларни қабул қилиши мумкинлиги талаб қилинган. Шундай қилиб, ҳозирги пайтда активланиш энергияларини назарий ҳисоблашнинг иложи йўқ.

XVII.5, б ва в-расмларда фигуратив нукта ҳаракатининг икки энергетик нормалдан ўтказилган текисликдаги проекциялари ифодаланган (бошланғич ва охири фигуратив нукталар ёнида).



XVII. 6.-расм. Биргина реакциянинг активланиш энергияси:

а — катализатор иштирокисиз; б — катализатор иштирокида; в — ингибитир иштирокида.

Пунктир чизиклар билан туннель эффекти натижасида активланиш энергиясининг мумкин бўлган пасайиши кўрсатилган. \bar{E} ва E — тўғри ва тесқари реакциялар учун Аррениуснинг активланиш энергиялари; ΔH — реакциянинг иссиқлик эффекти. Абсциссалар ўқида реакциялар координатлари.

Эгри чизикнинг баланд жойи реакциянинг потенциал тўсиғини кўрсатади. Аслида фигуратив нуктанинг йўли битта вертикал текисликда ётмайди, шунинг учун фигуратив нуктанинг проекцияси ўтган йўлга (реакциянинг йўлини) реал узунлик деб қараш мумкин эмас.

Катализатор иштирокида активланиш энергияси ва шунга мос равишда тўсиқнинг баландлиги пасаяди, реакциянинг тезлиги эса ортади. Ингибитор (реакцияни секинлаштирувчи) иштирокида активланиш энергияси ва тўсиқнинг баландлиги ортади. Квант механикасининг кўрсатишича, айрим жараёнлар тўсиқнинг чўккисидан пастроқдан ўтади. Бу ходиса туннель (фор) эффекти деган ном олган (XVII.6- расм).

Активлаштирилган комплекс ва элементар реакциянинг тезлик константаси

Потенциал тўсиқ чўккисида реакцияга киришаётган заррачаларнинг қандайдир конфигурацияси (активлаштирилган комплекс) ҳосил бўлади. Бу комплексга охириги моддаларга ўтиш ҳолатидаги молекула каби қаралади. Масалан, бромнинг водород билан реакциясида $Vg + H_2 \rightarrow HVg + H$ аввало активлаштирилган комплекс $Vg \dots H \dots H$ ҳосил бўлади ва у реакция маҳсулотларига айланади. Шундай қилиб:



Комплексдаги атомлар турли йўналишлардаги тебранишларни бажаради, лекин юкорида айтилгандек, валент боғлар чизиги бўйича содир бўлган тебранишлар аҳамиятлидир (тебранишларнинг бу йўналишини реакциянинг координатаси дейилади). Биринчи ва учинчи атомлар ҳаракатсиз, иккинчи атом эса ё биринчи, ё учинчи атомга яқинлашади деб қараш орқали атомларнинг нисбий силжишини кўриб чиқиш мумкин. Бир тебранишнинг охирида Vc ва H атомлари яқинлашган пайтда комплекс парчланади. Комплексининг «яшаш вақти» тебраниш частотасига ν тесқари пропорционалдир. Бу вақт давомида комплекс бошланғич заррачалар билан квазистационар мувозанатда бўлади. Бундай мувозанатни умумий ҳолда қараб чиқамиз:

$A + B \rightleftharpoons X^*$, бу ерда A ва B — бошланғич заррачалар; X^* — активлаштирилган комплекс.

Бу мувозанатга концентрацияларнинг кўпайтмаси

$[X^*] = [X^*]/[A][B]$ мос келади, у ўлчов бирлиги бўлмаган термодинамик мувозанат константаси эмасдир. Термодинамик мувозанат константасига ўтиш учун ҳамма концентрацияларнинг стандарт катталикларга нисбатини олиш керак; бунинг учун концентрацияларнинг кўпайтмасини

$$\Pi_c^\ddagger = \left\{ \frac{[X^\ddagger]/[X^\ddagger]^{CT}}{[A]/[A]^{CT} [B]/[B]^{CT}} \right\} \frac{[X^\ddagger]^{CT}}{[A]^{CT} [B]^{CT}}$$

кўринишда ифодалаймиз.

Танлаб олинган стандарт концентрацияларни (ст) индекслари билан белгиланган, катта кавс ичидаги кўпайтма эса активлаштирилган комплекс ва бошланғич моддалар орасидаги термодинамик мувозанат константасидир. Демак:

$$\Pi_c^\ddagger = K_{TD}^\ddagger \Pi_c^{\ddagger CT}. \quad (\text{XVII.24})$$

Комплекснинг ажралиш тезлиги (реакциянинг тезлиги) v унинг концентрациясига ва ажралишнинг такрорлигига ν пропорционалдир:

$$v = \chi [X^\ddagger]^\nu. \quad (\text{XVII.25})$$

Пропорционаллик коэффициенти χ ни трансмиссион деб аташади, одатда у бирга тенг. Активлаштирилган комплекснинг ажралиш тезлигига тенг бўлган реакциянинг тезлиги

$$v = k [A] [B] = [X^\ddagger]^\nu$$

эканлиги реакция тенгламасидан келиб чиқади, бу ерда

$$[X^\ddagger] = \Pi_c^\ddagger [A] [B] - K_{TD}^\ddagger \Pi_c^{\ddagger CT} [A] [B].$$

Демак, реакциянинг тезлик константаси: $k = K_{TD}^\ddagger \Pi_c^{\ddagger CT} \nu$. Реакция тезлик константасининг ўлчов бирлиги худди $\Pi_c^{\ddagger CT} \nu$ нинг ўлчов бирлигидек ифодаланadi, яъни биринчи тартибли реакцияларда вақт^{-1} , иккинчи тартибли реакцияларда эса, $\text{концентрация}^{-1} \cdot \text{вақт}^{-1}$.

Одатда стандарт концентрациялар деб бирга тенг концентрациялар қабул қилинади. Бу шарт қўйилганда, концентрациялар кўпайтмаси $\Pi_c^{\ddagger CT}$ тезлик константасининг ифодасига реакциянинг молекулярлигига боғлиқ бўлган ўлчов бирлигининг «кўринмас» кўпайтирувчиси сифатида киради. Шундай килиб (TD индексини тушириб қолдирамиз):

$$k = K^\ddagger \nu. \quad (\text{XVII.26})$$

Такрорлик ν ва мувозанат константаси K^\ddagger статистик термодинамика усуллари билан ҳисобланади, шундан сўнг (XVII.26) ифода

$$k = \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad (\text{XVII.27})$$

кўринишни олади (h ва k Планк ва Больцман константалари).

Бу ифодадаги $K^\#$ (XVII.26) тенгламадаги $K^\#$ дан фарк қилади, лекин k (XVII.26) ва (XVII.27) тенгламаларда бир хил маънога эга.

Термодинамикадан $K^\# = \exp(-\Delta G^\# / RT)$ эканлиги келиб чиқади. Унда:

$$k = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^\# / RT) \quad (\text{XVII.28})$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ бўлгани учун

$$K^\# = \exp(\Delta S^\# / R) \exp(-\Delta H^\# / RT), \quad (\text{XVII.29})$$

бу ерда $\Delta H^\#$, $\Delta S^\#$ ва $\Delta G^\#$ лар реагентларнинг асосий ҳолатдан активлаштирилган комплексга ўтишида термодинамик катталарнинг стандарт ўзгаришларини кўрсатади. Ион реакцияларнинг мувозанат константаларини активликлар орқали ифода-лаш қулай:

$$K_a^\# = K^\# \frac{y_{\pm, X^\#}}{y_{\pm, A} y_{\pm, B}} = K^\# K_{y_{\pm}}^\# \quad (\text{XVII.30})$$

$\Delta H^\#$ катталикни Аррениуснинг активланиш энергияси билан алмаштириш мумкин. Унда (TK бўлганда):

$$k = \frac{kT e}{h K_{y_{\pm}}^\#} \exp(\Delta S^\# / R) \exp(-E / RT). \quad (\text{XVII.31})$$

(XVII.31) тенгламадаги янги e кўпайтирувчи $H^\#$ ни Аррениуснинг активланиш энергиясига куйидаги муносабат бўйича алмаштирганимизда пайдо бўлади: $E = \Delta H^\# + RT$ (чунки $\Delta H^\#$ ноль мутлақ ҳароратга мос келувчи, асосий ҳолатдаги бошланғич моддалардан активлаштирилган комплекс ҳосил бўлиши энтальпиаларининг ўзгаришидир). Шундай қилиб:

$$\exp(-\Delta H^\# / RT) = \exp[-(E - RT) / RT] = e \cdot \exp(-E / RT).$$

(XVII.22) ва (XVII.31) тенгламаларни солиштиришдан Аррениус тенграмаси олдидаги экспонента куйидагига тенг эканлиги кўриниб турибди:

$$A = \frac{k T e}{h K_{y_{\pm}}^\#} \exp(\Delta S^\# / R).$$

Статистик термодинамика активлаштирилган комплекснинг тахминий тузилиши бўйича (атомлар сони, чизиклилиқ, чизикли эмаслилиги) A ўзгармасдаги энтропия кўпайтирувчисининг қийматини ҳисоблашга имкон беради. Аммо уни ва ΔS^{\ddagger} нинг қийматини ўлчаб топилган тезлик константалари ва активланиш энергиясининг қиймати бўйича ҳисоблаб топиш мумкин. Иккита усулда топилган ΔS^{\ddagger} нинг қийматларини таққослаш, активлаштирилган комплекснинг тузилиши, хусусан, унинг сольватланиши ҳақида тахмин қилишга имкон беради.

Эритмаларда ионлараро реакциялар бораётганда эритувчининг ион кучи ва диэлектрик сингдирувчанлигининг таъсирини ΔG^{\ddagger} катталиқ тавсифлайди (XX боб). (XVII.23) тенглама бўйича (XVII.31) тенгламадаги активланиш энергияси аниқланади; уни назарий ҳисоблаб чиқишнинг имкони йўқ (257-бетга қаранг).

Элементар реакциялар одатда $10^{-4} - 10^{-5}$ с да ўтади, активлаштирилган комплекснинг қайта уюшиши эса, битта тебраниш вақти $\sim 10^{-13} - 10^{-14}$ с ичида боради. Бу вақт ичида комплекс тузилишидаги ўзгаришни кузатишга мўлжалланган ҳеч қандай асбоб йўқ. Шунинг учун реакцияларнинг механизмини бевосита кузатиб бўлмайди. Механизм тўғрисидаги фикрлар асосан барқарор заррачалар катнашаётган реакцияларга ўхшашига таянади.

Статистик-термодинамик ҳисобларнинг кўрсатишича, реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги реакциянинг турига боғлиқ:

$$k = A' T^n \exp(-E/RT). \quad (\text{XVII.32})$$

Бу ерда, A' — ҳароратга боғлиқ бўлмаган катталиқларни ўз ичига олган кўпайтирувчи, n эса кичик мусбат ва манфий, бутун ва ярим қийматларни қабул қилади: атом+атом бимолекуляр реакцияларда $n=1/2$; атом ва икки атомли молекула реакциясида $n=-1/2$; иккита икки атомли молекулалар учун $n=-3/2$; мономолекуляр реакцияларда $n=1$ бўлади.

A' кўпайтирувчи ҳам реакциянинг турига боғлиқ. Сўнги пайтларда газсимон заррачалар орасидаги реакциянинг тезлик константасини ҳисоблаш учун актив тўқнашишлар назариясидан фойдаланилар эди. Бу назария бўйича қилинган ҳисоблар активлаштирилган комплекс назария бўйича қилинган ҳисоблар билан фақат атомлар орасида борувчи реакциялар ҳолида мос келади. Актив тўқнашишлар назарияси квант механика тушунчаларига зиддир.

XVII.13. МОНОМОЛЕКУЛЯР ВА БИМОЛЕКУЛЯР РЕАКЦИЯЛАР

Газсимон ҳолатда изомерланиш ва диссоциланиш мономолекуляр реакцияларга тегишлидир. Бу реакцияларнинг биринчи ва иккинчи тартибларда бориши мумкинлиги аниқланди.

Газда «тўқнашувлар» натижасида энергиялар алмашилиши туфайли реакция қобилятли заррачалар ҳосил бўлади. Шунинг

учун элементар реакцияларни $B + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B^* + B$ (ғалаёнланган молекула юлдузча билан белгиланган) схема оркали кўрсатиш мумкин. Кейин: $B^* \xrightarrow{k_3} P$. Бу системада фаол молекулалар ква-зистационар ҳолатда бўладилар. Шунинг учун $v_B = k_1[B]^2 - k_2[B][B^*] - k_3[B^*] = 0$, бундан

$$[B^*] = k_1[B]^2 / (k_2[B] + k_3)$$

ва

$$v_p = k_1 k_3 [B]^2 / (k_3 + k_2[B]) = k_1 [B]^2 / (1 + k_2/k_3 [B])$$

$(k_2/k_3) [B] \ll 1$ реагентларнинг концентрацияси анча кичик бўлганида амалга ошади, унда махраждаги иккинчи аъзони бирга нисбатан ҳисобга олмаса бўлади. У ҳолда охириги модданинг ҳосил бўлиши иккинчи тартиб бўйича боради: $v_p = k_1 [B]^2$. $(k_2/k_3) [B] \gg 1$ бўлганда $v_p = (k_1 k_3 / k_2) [B] = k [B]$ га тенг ва маҳсулотнинг ҳосил бўлиши биринчи тартибда боради.

Ушбу системада реакция тартиби реагентларнинг табиатига эмас, балки уларнинг концентрациясига боғлиқдир. Тезлик константаси ҳамма элементар актларнинг тезлик константалари тенгламаси оркали ифодаланган.

Атомлар орасидаги бимолекуляр реакциялар бекарор фаол маҳсулотнинг ҳосил бўлиши билан боради: $H + H \rightleftharpoons H_2^*$. Ғалаёнлашуш энергияси инерт заррачага узатилган тақдирдагина ҳосил қилинган актив молекула куйидаги схема бўйича сустлашади: $H + H + M \rightarrow H_2 + M^*$. Тасвирланган ҳодисани *иккинчи тур тўқнашиш* деб атайдилар. Агар бимолекуляр реакция молекулалар орасида борса, унда ортикча энергия айланма ҳаракат энергиясини ошириши ёки боғлар орасида қайта тақсимланиши мумкин. Маълум вақтдан сўнг ҳосил бўлган молекула ортикча энергияни нурланиш оркали чиқаради ва актив бўлмаган ҳолатга қайтади.

Реакцияларнинг кинетикаси бўйича берилган умумий маълумотларнинг ҳаммаси бажарилаётган амалий ишларда қўлланиши билан тўлдириб борилади.

ГАЗ ВА ЭРИТМАЛАРДАГИ ГОМОГЕН РЕАКЦИЯЛАР

XVIII боб. АЙРИМ ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ БУҒЛАРИНИ ПАРЧАЛАШ

XVIII.1. ПАРЧАЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ ТУРЛАРИ

Реакция тезлиги реакцион идишнинг сиртига боғлиқ бўлмаган газлар орасидаги кимёвий реакцияларни *гомоген реакциялар* дейилади. Бу реакциялар барча ҳажм бўйича боради. Айрим органик моддалар (ацетон, этил ва метил эфир, ацетальдегид ва бошқалар) буғларининг парчаланиши типик гомоген реакциялардир. Кўпгина ажралыш реакциялари каби, ацетоннинг, метил ва этил эфирларининг парчаланиши биринчи тартибли кинетик тенгламага бўйсунди.

Ажралиш реакциялари куйидаги суммар реакциялар оркали ифодаланади:



Аммо юкори хароратларда бу асосий реакциялар, оз микдорда бўлса ҳам, ёнлама ва иккиламчи реакциялар билан биргаликда кузатилади ёки қатор оралик боскичлар оркали боради. Масалан, ацетоннинг ажралиши натижасида ҳосил бўлган этан водород ва этиленга парчаланиши мумкин, этилен эса, ўз навбатида, янада кейинги ўзгаришларга учратилиши мумкин.

Этил эфири ажралишининг биринчи боскичида ацетальдегид ҳосил бўлади:



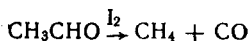
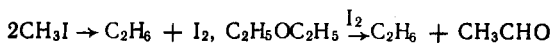
ундан кейин $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ реакцияси боради.

Ўз навбатида, ацетальдегиднинг оз қисми зичланиб, суюқ маҳсулотлар — смолаларга айланиши, этан эса худди ацетоннинг ажралиши каби, водород ва этиленга парчаланиши мумкин.

Бошланғич модданинг ажралиш даражаси ортиши билан иккиламчи жараёнлар доимо кучаяди. Шунинг учун реакция тезлигини ўрганаётганда реакцияни охиригача эмас, балки тахминан 50% ўзгаришгача олиб бориш керак.

Гомоген газ реакциялари газсимон катализаторлар ёрдамида тезлаштирилиши мумкин. Ҳар қандай йод алкилнинг (масалан, CH_3I) парчаланишида олинadиган йод буғлари иштирокида этил эфирининг ажралиши бунга мисол бўлади.

Эфир олинган ҳолда куйидаги реакциялар содир бўлади:



Нативавий реакция худди катализатор иштирок этмаган ҳолдаги реакциядек бўлади.

Катализаторнинг таъсири ажралишнинг биринчи боскичида водород атоми-нинг узилишини осонлаштиришдан иборат бўлади:



Катализатор активланиш энергиясини камайтиради, шу туфайли тоза эфирнинг ажралиши кузатилмайдиган хароратда реакция етарли даражадаги тезлик билан боради. Паст хароратларда катта бўлмаган индукция даври кузатилади, яъни шу вақт ичида реакция сезиларли даражада бормайди, шундан сўнг реакция тезлиги ошиб боради (ўз-ўзидан тезлашиши кузатилади).

Этил эфири ажралишининг иккала боскичи ҳам биринчи тартибли тенгламага бўйсунади ва йоднинг ўзгармас концентрациясида суммар реакция ҳам биринчи тартибли реакция бўлади.

Айтиб ўтилган газларда борувчи гомоген реакцияларнинг ҳаммаси битта умумий белги билан бирлашган — реакция жараёнида босим ўзгаради. Босимнинг ўзгариши таъсирлашган модда микдорига пропорционал бўлгани учун, охириги босим ва вақт онларидаги босимларни билган ҳолда, ўзгаришга учраган модданинг қисмини ва реакциянинг тезлик константасини, реакция аралашмани анализ қилмай туриб, ҳисоблаб чиқариш мумкин.

XVIII.2. ИШЛАРНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Газ фазадаги реакция тезлигини ўрганиш бўйича ўтказиладиган тажриба куйидагича бўлади: модданинг (ёки моддалар аралашмасининг) аниқ бир босимдаги буғларини олдиндан ҳавоси сўриб олинган реакция идишга юборилади; реакция идиш берилган ҳароратдаги печкага жойлаштирилган бўлади. Модда буғларини реакция идишга юборилиш они белгиланади ва шундан сўнг вақтнинг бир хил ораликларида босимнинг қийматлари белгилаб борилади. Олинган натижалар бўйича $p = f(t)$ боғланиш ўрнатилади ва унинг асосида кинетик ҳисоблашлар қилинади. Қислород колдикларининг реакцияга таъсирини йўқотиш мақсадида асбобнинг ҳамма қисмларидан текшириладиган модданинг буғлари ўтказиб юборилади.

Буғларни парчалаш реакцияларининг тезлигини ўрганиш учун мўлжалланган асбоб (XVIII.1- расм) куйидаги қисмлардан иборат: 1 — реакция идиш 2 — шлиф оркали 5 — ўлчов манометрига уланган; 8, 9 — текшириладиган суюқликнинг кўшимча қисми; 7 — колба, 10 — бошланғич буғ босимини аниқлаш учун мўлжалланган манометр. Реакция идиш печкага жойлаштирилган бўлади. 3 — реостат билан печканинг қиздирилиши бошқарилади, ҳароратни эса, идишнинг чўнтагига жойлаштирилган ва гальванометр билан уланган 4 — терморезистор оркали аниқланади. 6, 11—14- жўмрақлар ва 10 — манометр орасидаги фазони қайта ўтказувчи йўл (ёки қисқалик учун — йўл) деб атаймиз.

Ацетон ёки эфир буғлари парчаланишининг тезлик константасини аниқлаш

Тажрибани тайёрлаш. 1. Реакция идишнинг (1) ҳарорати ўрнатилади. Тажриба давомида ҳарорат 5° дан кўпроқ ўзгартириб кетмаслигини кузатиб турилади.

2. Асбобдан ҳаво сўриб олинади. 12—15- жўмрақлар ёпик ва 11* ва 6- жўмрақлар очик бўлган ҳолда юқори бўшлик бербучи (форвакуум) насосни ёкилади ва 14- жўмрақни эҳтиётлик билан очилади.

Иккала манометрдаги симоб устувлари тенглашгандан кейин яна 5 мин давомида ҳавонинг сўрилиши давом эттирилади. 14- жўмрақ беркитилади, насос ўчирилади ва 15- жўмрақ очилади (насосдаги босимни атмосфера босими билан тенглаштириш учун).

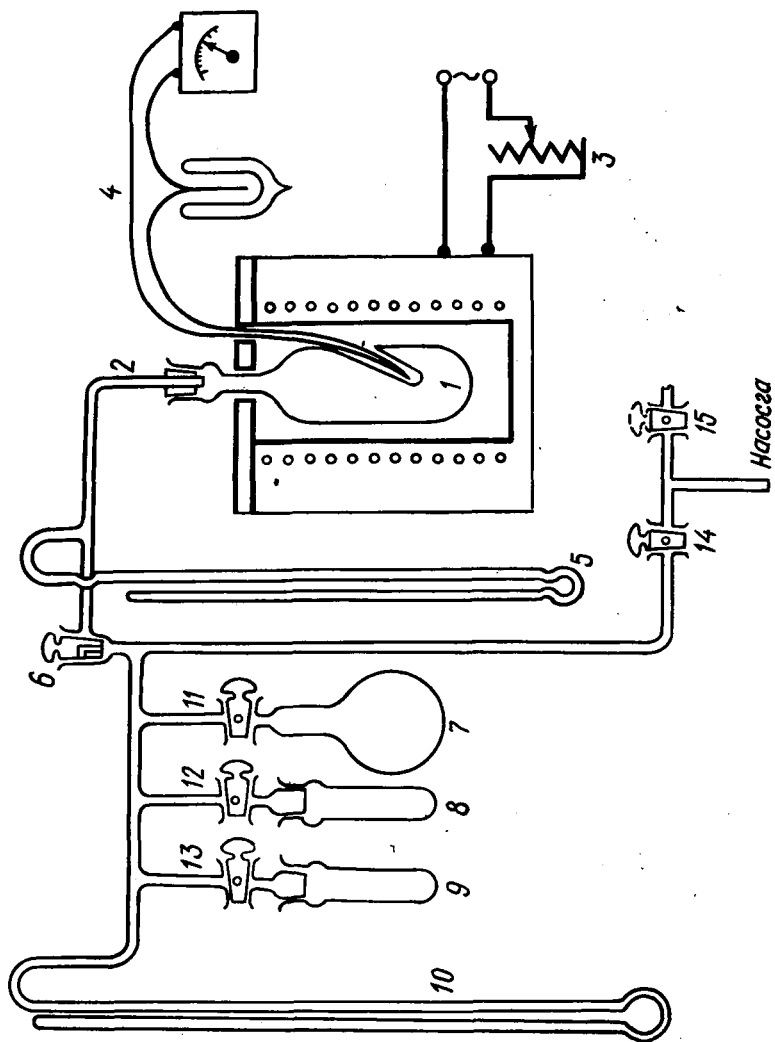
Манометрларни 5 мин давомида кузатиб, асбоб ҳаво ўтказиб юбормаётганига ишонч ҳосил қилинади. Симоб сатҳлари ўзгармаслиги керак, факатгина ҳавони сира ўтказмайдиган асбобдагина тўғри натижаларнинг олиниши мумкинлигини эсда тутиш лозим. Агар асбоб ҳаво ўтказса, шлиф ва жўмрақларни бошқатдан сургич (мой) билан суриш лозим (жўмрақларни сургич билан суриш баён этилган бетга ва Б иловага қаранг).

3. Асбобдан текшириладиган модданинг буғлари ўтказиб юборилади. Бунинг учун эҳтиётлик билан 8 ёки 9- пробиркаларнинг (ацетон ёки эфир солинган) жўмрақлари озгина очилади ва асбобга 80—150 мм сым. уст. босимигача буғ юборилади. Пробирка ва 15- жўмрақ ёпилади, насос ёкилади, 14- жўмрақни очиб, 2—3 мин давомида асбобдаги ҳаво сўрилади. Бу амаллар 3 марта такрорланади. Буғларни охириги марта сўриб олиб, 6 ва 14- жўмрақлар ёпилади, насос ёкилади ва шу заҳоти 15- жўмрақ очилади.

Илова. Асбобнинг жўмрақларини ҳар доим эҳтиётлик билан озгина очиб, манометрни кузатиб туриш керак. Манометрдаги симоб секин ҳаракатланиши керак. Агар 14- жўмрақни бирданга очиб юборилса (асбобни атмосфера билан туташтирувчи), қираётган ҳавонинг таъсирида симоб манометрни синдириши мумкин. Жўмрақларни бураётганда иккала қўл билан ҳаракат қилиш керак: биттаси билан жўмрақни бура, иккинчиси билан уни ушлаб турилади. Қуч ишлаш керак эмас, чунки жўмрақни ёки йўлни синдириб қўйиш мумкин.

4. Қайта ўтказувчи йўлда керакли босимга эришилади. Эҳтиётлик билан

*Бу жўмрақ 7- колбада буғларни сақлаш керак бўлган ҳолда очилади.



XVIII. 1-расм. Газсимон ҳолатдаги органик моддаларнинг парчаланиш тезлигини аниқлаш учун мўлжалланган қурилма:

1 — печкага жойлаштирилган реакцион идиш; 2 — шлиф; 3 — печканинг исишини бошқариб турадиган реостат; 4 — гальванометрли термопара; 5, 10 — манометрлар; 6, 11, 15 — жўмраклар; 7 — реагентларни сақлаш учун қолба; 8, 9 — пробиркалар.

12 ёки 13- жўмрақларни озгина очиб, қайта ўтказувчи йўлга (агар керак бўлса, 7- қолбага ҳам) текширилаётган модданинг буғларини 10- манометрда берилган босимгача юборилади. Жўмрақни ёпиб, босим ёзиб қўйилади.

Тажрибани ўтказиш. Реакцион идишнинг ҳароратини текшириб, эҳтиётлик билан 6- жўмрақ очилади ва секундомер ёкилади. 8—10 с дан кейин (манометрлардаги симоб устунларининг чайқалиши тўхтагандан сўнг) 6- жўмрақ беркитилади. Шундан сўнг бир хил вақт ораликлариди 5- манометрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади. Реакция бошида ҳар минутда, кейин 2, 3 ёки 5 мин ўтгандан сўнг, тажрибанинг охирида эса, ҳар 10 ва 15 минутда белгилаб борилади. Белгилаш учун олинган вақт ораликларини танлаш реакция тезлигига боғлиқ бўлади. Босим тахминан 5 мм сим. уст. га ўзгараётган вақт ораликларини танлаш қулайдир. Бир вақтнинг ўзида гальванометрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади ва берилган қийматдан четлашган ҳолда ҳарорат тўғрилаб қўйилади. Тажрибани 50% ажралиш содир бўлгунча олиб борилади.

Реакцияни тўхтатиш учун 15- жўмрақ беркитилади, насос ёкилади, эҳтиётлик билан аввал 14, кейин 6- жўмрақлар очилади ва асбобдан 10 мин давомида ҳаво сўриб олинади. 14 ва 6- жўмрақлар ёпилади, насос ўчирилади ва 15- жўмрақ очилади. Шунда асбоб кейинги тажрибани ўтказишга тайёрлаб қўйилган бўлади.

Реакцион идишдаги бошланғич босимни ҳисоблаш

Буғлар қиздирилган идишга киритилганида реакция, одатда бирданига бошланади ва шунинг учун идишдаги бошланғич босимни тажрибада аниқлаб бўлмайди. Уни қайта ўтказувчи йўл коэффиценти орқали, яъни реакцион идишдаги ва қайта ўтказувчи йўлдаги босимлар нисбати орқали ҳисобланади. Босим реакцион идишнинг ҳажми ва қайта ўтказувчи йўлнинг реакцион идиш билан биргаликдаги ҳажми орасидаги муносабатга боғлиқ. Қайта ўтказувчи йўлдан ҳавоси сўрилган реакцион идишга тажриба ҳароратида ва белгиланган босимда ҳаво ўтказиб, қайта ўтказувчи йўл коэффиценти b аниқланади:

$$b = p_{\text{қайта ўт. йўлдан кейин}} / p_{\text{қайта ўт. йўлдан олдин}}$$

Бу ҳолда реакцион идишдаги бошланғич босим:

$$p_{\text{бошл.}} = b p_{\text{қайта ўт. йўлдан олдин}}$$

Қайта ўтказиш йўли коэффицентлари аввалдан аниқланиб, асбобларда кўрсатиб қўйилиши керак.

Тажрибанинг тамом бўлиш оини ва охириги босимни $p_{\text{ох}}$ аниқлаш

Тажрибанинг тамом бўлиш оини аниқлаш учун реакциянинг тўлиқ ўтишига мос келувчи босимни билиш керак. Тажриба босим ўзгармас бўлиб қолгунча олиб борилади; бу босим охириги босим $p_{\text{ох}}$ деб ҳисобланади. Одатда бошланғич босимнинг $p_{\text{бошл.}}$ қисми сифатида ифодаланувчи $p_{\text{ох}}$ нинг қиймати реакциянинг табиатига боғлиқ. Масалан, ацетоннинг парчаланишида $p_{\text{ох}}^{\text{ау}} = p_{\text{бошл.}}^{\text{ау}}$ бўлиши реакция тенгмасидан келиб чиқади.

Этил эфирининг парчаланишида тажрибада $p_{\text{ох}}^{\text{эф}} = 2,5 p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}}$ эканлиги топилган, реакция тенгмаси бўйича эса, $3 p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}}$ бўлиши керак эди. Эфирнинг парчаланишида иккиламчи жараёнларнинг таъсири кучлироқ эканлиги кўриниб турибди. Эфир учун ҳисоблаш намунасини келтирамиз.

Ажралиш тўлиқ кетганида босимнинг қўпайиши қуйидагича бўлади:

$$\Delta p = p_{\text{ох}} - p_{\text{бошл.}} = 2,5 p_{\text{бошл.}} - p_{\text{бошл.}} = 1,5 p_{\text{бошл.}}$$

50% ажралишда: $\Delta p = 1,5 \cdot 0,5 p_{\text{бошл.}} = 0,75 p_{\text{бошл.}}$
 50% ажралишда ҳосил бўладиган натижавий босим:

$$p = p_{\text{бошл.}} + 0,75 p_{\text{бошл.}} = 1,75 p_{\text{бошл.}}$$

Ажралишнинг x даражасига мос келувчи босимни ҳисоблашга мўлжалланган умумий тенгламалар:

$$\text{эфир учун } p = p_{\text{бошл.}} + 1,5 x p_{\text{бошл.}}$$

$$\text{ацетон учун } p = p_{\text{бошл.}} + p_{\text{бошл.}} x.$$

Босим ҳисобий қийматга эришган пайтда реакция тўхтатилади.

Реакциянинг тезлик константасини ва фаолланиш энергиясини аниқлашни 251 ва 254-бетлардан қаранг.

Этил эфири буғларини катализатор (йод буғлари) иштирокида парчаланишининг тезлик константасини аниқлаш

8-пробиркага (XVIII.1-расм) этил эфири, 9-пробиркага эса метил йодид қўйилади.

Асбобдан ҳаво сўриб олинганидан сўнг, 11-жўмакни очиқ тутган ҳолда 13-жўмак ҳам озгина очилади, йўлга ва 7-колбага керакли босимгача метил йодид буғлари юборилади. 13-жўмак ёпилади. Эҳтиётлик билан 12-жўмакни очиб, берилган умумий босимга $p_{\text{ум}} = p_{\text{CH}_3\text{I}} + p_{\text{эф}}$ эришгунга қадар этил эфири буғлари юборилади.

11, 12 ва 13-жўмаклар ёпилади, йўлидан ҳаво сўриб олинади ва 7-колбадаги буғлар аралашмаси билан керакли босимгача тўлдирилади.

Реакцион идишдаги эфирнинг ва метил йодиднинг бошланғич босимини ҳисоблаш. Қайта ўтказувчи йўл коэффициентини ёрдамида буғларнинг ва реакцион идишдаги метил йодиднинг бошланғич босимлари ҳисобланади:

$$p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}} = b p_{\text{йўлдаги}}^{\text{эф}}; \quad p_{\text{бошл.}}^{\text{CH}_3\text{I}} = b p_{\text{йўлдаги}}^{\text{CH}_3\text{I}}$$

Тажрибанинг тугаш онини аниқлаш

50% ажралишда эфир буғларининг босими

$$p^{\text{эф}} = 1,75 p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}}. \text{ Бунда умумий босим: } p_{\text{ум}} = p^{\text{эф}} + p_{\text{бошл.}}^{\text{CH}_3\text{I}} = 1,75 p_{\text{бошл.}}^{\text{эф}} + p_{\text{бошл.}}^{\text{CH}_3\text{I}}$$

CH_3I буғларининг босими реакция давомида ўзгармайди, чунки унинг ажралиши *моль* лар сонининг ўзгаришига боғлиқ ҳолда бормайди (263-бетга қаранг).

Реакциянинг тезлик константасини ва активланиш энергиясини ҳисоблаш. 1. Гальванометрнинг ҳамма кўрсатишларидан ўртача қиймат ва бу қийматдан ўртача четланиш ҳисобланади. Термопаранинг даражаларига мос келувчи эгриси бўйича ўртача ҳарорат ва бу ҳароратдан градуслардаги ўртача четланиш топилади.

2. Хар бир бошланғич босим учун тажриба натижаларини биринчи тартибли реакциянинг кинетик тенгласига (XVII.13) қўйилади ва қуйидаги тенглама бўйича 8—10 вақт онлари учун константа ҳисобланади:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{p_{\text{ох}} - p_{\text{бошл.}}}{p_{\text{ох}} - p_t}$$

бу ерда, $p_{\text{бошл.}}$, $p_{\text{ох}}$ ва p_t — мм. сим. уст. ларидаги бошланғич, охириги ва берилган вақт ондаги босимлар;

t — реакция бошланишидан сўнг ўтган вақт, мин.

Агар тажрибада индукция даври кузатилса, уни t вақтдан айириб ташланади.

Константаларнинг келтириб чиқарилган қийматлари ўзаро тенг бўлиши керак (тажриба хатоликлари туфайли улар 10—15% га фаркланиши мумкин).

3. Вақтни $\pm 0,2$ — $0,5$ мин, босимни ± 1 — 2 мм. сим. уст. аниқликда топиш мумкин бўлган масштабда $p = f(t)$ боғланиш чизилади ва $t_{1/4}$ топилади.

4. $t_{1/2}$ ни ҳисоблаш каби (252-бет), ҳар бир бошланғич босим учун $t_{1/4} = 0,288/k$ ҳисобланади. Ҳамма $t_{1/4}$ ўзаро тенг бўлиши керак. Олинган қиймат графикда топилган қиймат (3-пунктдаги) билан солиштирилади.

5. Бир неча ҳароратдаги (икки-уч) реакциянинг тезлик константаси топилади. (XVII.23) тенглама бўйича ёки $k = \varphi(1/T)$ график (XVII.3-расмга қаранг) ёрдамида активланиш энергияси E ҳисобланади.

Тажриба ноаниқликлари туфайли активланиш энергиясининг ҳисоблаб топилган қийматлари бир-бирдан фарк қилади. Уртача қийматни топиш учун тажрибанинг ҳамма мумкин бўлган ҳоллари учун E нинг қийматини ҳисоблаш керак бўлар эди. График усули бевосита ўртача қийматни беради.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш ҳақида 275-бетга қаранг.

Топшириқлар

- 4 хил бошланғич босимдаги реакциянинг тезлик константасини топинг.
- Худди шу шароитларда аналитик ва график усуллар ёрдамида $t_{1/4}$ ни топинг.
- Активланиш энергиясини аниқланг:
20°C га фарқ қилган турли ҳароратларда ўтказилган тўртта тажриба орқали график ёрдамида;
40°C га фарқ қилган турли ҳароратларда ўтказилган иккита тажрибада олинган натижаларни ҳисоблаш орқали.

Ҳисобот намунаси

- Тажриба натижалари. Қайта ўтказувчи йўлгача бўлган бугларнинг босими $p = \dots$ мм. сим. уст. бошланғич босим $p_{\text{бошл.}}$... мм. сим. уст. қайта ўтказувчи йўл коэффициентини $b = \dots$;

Тажриба тартиби	Тажриба бошланғич ўтган вақт t , мин	Гальванометрнинг кўрсатишлари, мВ	Манометр бўйича босим, мм. сим. уст.		
			h_1	h_2	$p = h_1 - h_2$
1.					
2.					

- Тезлик константасини № ... тажриба натижаларидан ҳисоблаш.
Тажриба ҳарорати °C

Тартиб номери	t	p_t	k

3. Активланиш энергиясини ҳисоблаш учун олинган натижалар

Тажриба	t, °C	T, K	1/T	κ	lg κ

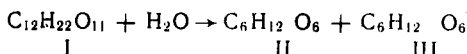
Графиклар: $(p_{ox} - p_i) = f_1(t)$; $\lg(p_{ox} - p_i) = f_2(t)$; $\lg \kappa = \varphi(1/T)$.

XIX боб. ЎЗИГА ХОС ҚИСЛОТА-АСОСЛИ КАТАЛИЗ

XIX.1. ШАКАРҚАМИШ (САХАРОЗА)НИНГ ИНВЕРСИЯ ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСINI АНИҚЛАШ

Назариянинг асослари

Шакарқамишнинг (I) гидролиз реакциясида глюкоза (II) ва фруктоза (III) ҳосил бўлади:



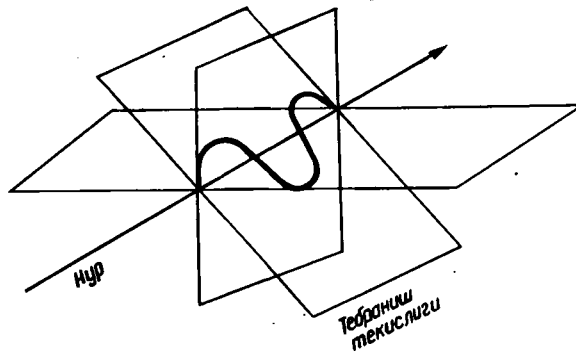
Учта модданинг ҳаммаси асимметрик углерод атомига эга ва оптик активдир. Шакарқамишнинг сувли эритмаси ўтаётган нурнинг кутбланиш текислигини ўнгга, реакция маҳсулотларининг эритмаси эса чапга буради. Реакция давомида ўнгга бурилиш чапга бурилиш билан алмашади. Шунинг учун келтирилган реакцияни инверсия (ўзгартириш, айланиш) деб аталади.

Инверсия тезлигини ўрганиш учун одатда шакарқамишнинг 10—20% ли сувли эритмаси олинади. 20% ли 100 г эритма таркибида $20/342=0,06$ моль сахароза ва $80/18=4,44$ моль сув бўлади. Реакция тўлиқ ўтганда, 4,44 моль сув ўрнига 4,38 моль қолди. Сувнинг концентрацияси шунчалик кам ўзгарадики, уни доимий деб ҳисобласа ҳам бўлади. Шунинг учун реакцияда и к к и тур молекулаларнинг қатнашишига қарамасдан, у биринчи тартибда боради (XVII.10- бўлимга қаранг).

Агар реагентлардан бирининг ортикча микдори туфайли реакция тартиби камайган бўлса, унда реакциянинг псевдотартиби ёки ёлғон тартиби ҳақида гапирилади.

Нейтрал сувли шакарқамишнинг гидролиз реакцияси деярли бормайди: катализатор сифатида кучли (яъни яхши ионланган) кислотани қўшиб, уни тезлаштирилади. Реакциянинг тезлик константасини (XVII.13) тенглама орқали ҳисобланади, концентрацияларнинг нисбатини ифодалаш учун эса, унда эритмаларнинг оптик активлиги хоссасидан фойдаланилади.

Маълумки, табиий ёруғликнинг электр тебранишлари ёруғлик нуридан ўтказилган текисликларнинг ҳаммасида кузатилади (XIX.1- расм). Кутбланган ёруғликнинг тебранишлари шу текисликларнинг фақат биттасидагина содир бўлади. Кутбланган нурнинг электр тебранишлари текислигига перпендикуляр бўлган



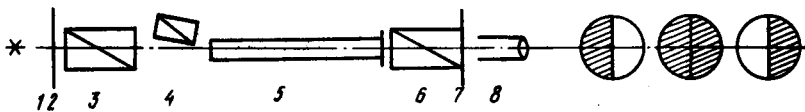
ХИХ. 1- расм. Электромагнит тебраншларнинг тарқалиши.

(ва нурдан ўтказилган) текислик кутбланиш текислиги дейилади.

Кутбланган ёруғликни оптик актив модда эритмаси орқали ўтказилаётганда кутбланиш текислиги бурилади. Кутбланиш текислигининг бурилиш бурчаги (киска қилиб *бурилиш бурчаги* деймиз) α концентрация c ва эритма қаватининг калинлиги l билан $\alpha = \pm[\alpha]cl$ муносабат орқали боғланган.

$c = 1$ г/мл ва $l = 1$ дм бўлганда $[\alpha]$ катталиқ солиштирма бурилиш дейилади. + ва - белгилар ўнг ва чап бурилишларни билдиради. Шакарқамишда $[\alpha] = +66,55^\circ$, глюкозада $[\alpha] = +52,56^\circ$, фруктозада $[\alpha] = -91,9^\circ$ га тенгдир.

Оптик актив моддалар аралашмасининг бурилиш бурчаги алоҳида моддалар бурилиш бурчакларининг алгебраик йиғиндисига тенгдир (бурилиш бурчагининг аддитивлик хоссаси).



ХИХ. 2- расм. Поляриметрнинг схемаси:

1 — ёруғлик манбаи; 2 — светофильтр; 3, 4 — кутблагичлар; 5 — эритма солинган най; 6 — анализатор; 7 — шкала; 8 — окуляр.

Ушбу эритманинг бурилиш бурчаги поляриметр асбоби ёрдамида аниқланади. Унинг асосий қисмлари поляризатор (3,4) ва анализатор (6) лардир (ХИХ.2- расм). Поляризатор ва анализатор вазифаларини Николь призмалари бажаради, улар призманинг бош кесими текислигига перпендикуляр бўлган текисликда кутбланган ёруғликни яхши ўтказилади (бош кесимнинг текислигини кристаллнинг оптик ўқи ва тушаётган нур орқали ўтказилади; оптик ўқ — кристаллографик ўққа параллел бўлган ҳар қандай ўқ) ва бош кесим текислигида кутбланган ёруғликни ўтказмайди.

Агар кутблагич ва анализаторнинг призмаларида бош ке-

симлар параллел ҳолатда ўрнатилган бўлса (николлар параллел), унда кутблагич билан кутблантирилган ёруғлик анализатордан ўтади. Агар бош кесимлар перпендикуляр бўлса (николлар чатишган шаклда), анализатор ёруғликни сўндиради. Бош кесимларнинг ўзаро бошқа жойлашишларида ёруғликнинг жадаллиги нолдан максимумгача ўзгаради.

Одатда кутблагич иккита Николь призмасидан тузилади. 3-призма 8-окулярдан кузатиш майдонининг ҳаммасини, 4-призма эса, унинг ярмини қоплайди. Бу призманинг бош кесими катта призманинг бош қесимига нисбатан кичик бурчак ($< 3^\circ$) остида жойлаштирилган. Анализаторнинг призмаси асбобнинг оптик ўқи атрофида айлана олади. У айланаётганда кузатиш майдонининг ёруғлиги ўзгаради.

Агар анализатор призмасининг бош кесимини кутблагичнинг катта призмаси бош кесимига перпендикуляр жойлаштирилса, майдоннинг ярми (чатишган шаклдаги призмага жавоб берувчи) қоронғилашади. Бошқа ярми эса ёруғроқ бўлади, чунки кичик призма чатишишга тўсқинлик қилади. Агар анализаторни майдоннинг қарама-қарши томони қоронғулашгунча айлантирилса, унда унинг биринчи ярми ёруғлашади. Иккала майдоннинг ёруғланганлиги бир хил бўлган оралик ҳолатга ҳам эришиш мумкин. Унда бу ҳолатни ноль деб ҳисобланади: анализаторнинг у ёки бу томонга озгина бурилиши кузатиш майдонида яримсояни ҳосил қилади (шундан яримсояли поляриметр деган ном ҳам келиб чиққан). Кўз ёритишдаги фарқга сезгир бўлганлиги учун, ноль ҳолатни яхши аниқлик билан ўрнатиш мумкин.

Агар ноль ҳолат ўрнатилгандан сўнг кутблагич ва анализатор орасига α бурчакка бурувчи оптик актив модданинг эритмаси солинган 5-най жойлаштирилса, яримсоя пайдо бўлади. Ноль ҳолатга қайтиш учун анализаторни худди шундай α бурчакка буриш керак. Бу бурчак анализатор айлантирилганда ҳаракат килувчи 7-шкаладан $0,1^\circ$ аниқликда нониус ёрдамида топилади. 1-ёруғлик манбаи монохроматик бўлиши керак. Оқ ёруғликдан фойдаланилганда, одатда поляриметрнинг бир қисмини ташкил килувчи 2-ёруғлик фильтри қўлланилади.

Поляриметрларнинг бошқа турлари ҳам мавжуд: уларда кузатиш майдони уч қисмдан ёки икки концентрик қисмлардан иборат. Уларнинг тузилишида юқорида тавсифланган поляриметрдан принципаал фарқ йўқ. Айрим поляриметрларда (сахариметрлар) шакарқамишнинг концентрацияси бевосита шкалада кўрсатилган.

Ишнинг бажарилиши

Сахарозанинг керакли концентрацияси тайёрланади. Эритманинг ҳажми поляриметрик найнинг ҳажмидан 2—3 марта кўп бўлиши керак. Агар эритма лойка бўлса, уни филтрлаш керак. Анализаторнинг ноль ҳолати топилади. Бунинг учун анализатор

V-сахароза эритмасининг ҳажмий қисми: $V = v_c / (v_c + v_k)$.

Сахарозадан бўшатиб олинган поляриметрик найга тайёрланган аралашмадан 3—5 мл солиб, уни 2—3 марта чайилади, кейин у шу аралашма билан тўлдирилади ва асбобга жойлаштириб термостатланади.

Ўлчовлар белгиланган вақт ораликларида олиб борилади: реакциянинг бошида ҳар 5—10 мин да, охирида эса, ҳар 15—30 мин ўтганда. Ўлчашлар вақтида найда реакция давом этаётган бўлади, шунинг учун бир неча ўлчашларнинг натижаси бир хил бўлиши мумкин эмас. Бундай хатоликни иложи борича камайтириш мақсадида керакли ўлчашларни (2—3 марта) 40—50 с давомида бажариш керак. Поляриметр билан ишлаш яхши ўрганиб олинган тақдирдагина бунга эришиш мумкин. Ҳамма ўлчашлардан ўртачасини олиб, биринчи ва охириги ўлчаш вақтларининг ўртачасини белгилаш керак (1 мин гача аниқликда).

Хона ҳароратида сахарозанинг инверсияси (катализаторнинг концентрациясига боғлиқ равишда) 1—5 сутка давомида тугайди. Аммо 60—70°C да уни тезда охиригача олиб бориш мумкин. Шунинг учун реакция аралашманинг алоҳида улушини ҳарорати 60—70°C (бундан юқори бўлса, сахароза парчаланиши мумкин) бўлган термостатга 30—40 мин га олдиндан жойлаштирилади. Аралашмани бўйни узун ва ингичка бўлган қолбачага солиб, суюқликнинг сатҳи белгилаб қўйилади. Тажриба ҳароратигача совутилгандан сўнг, қолбачага белгиланган сатҳга қадар шу ҳароратли дистилланган сувдан солинади (чунки сувнинг қандайдир миқдори буғланиб, эритманинг концентрацияси ўзгарган бўлади).

Шундай қилиб, олинган чегаравий (охириги) бурилиш бурчаги манфий бўлади, чунки эритмада глюкоза билан фруктоза бўлиб, чап бурилишни келтириб чиқаради. Бурилиш бурчагининг ҳар қандай оралик қиймати эритмада учала модданинг борлигидан дарак беради.

Айтайлик, t_1 онда сахарозанинг y_1 қисми инверсияга учрамаган. Бурилиш бурчаги шў қисм билан аниқланади ва $\alpha_0 y_1$ га тенг бўлади. Инверсияга учраган маҳсулотларнинг қисми $1 - y_1$. Реакция охирида бу маҳсулотларнинг бурилиш бурчаги α_∞ га тенг бўлар эди, t_1 онда эса у $\alpha_\infty (1 - y_1)$ га тенг.

Аддитивлик хоссасига биноан бурилиш бурчаги t_1 онда $\alpha_1 = \alpha_0 y_1 + \alpha_\infty (1 - y_1)$ га тенг. Бундан:

$$y_1 = (\alpha_1 - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty).$$

Худди шунга ўхшаш t_2 онда: $y_2 = (\alpha_2 - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty)$.

Кўрииб турибдики, инверсияга учрамаган сахарозанинг t_1 ва t_2 онлардаги концентрациялари $c_0 y_1$ ва $c_0 y_2$. Шунинг учун (XVII.13) тенглама асосида:

$$k = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{\alpha_1 - \alpha_\infty}{\alpha_2 - \alpha_\infty}.$$

Агар $t_1=0$ да $\alpha_1 = \alpha_0$ ва $t_2 = t$ да $\alpha_2 = \alpha_t$ деб олинса:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (\text{XIX.1})$$

k нинг қийматини ҳисоблаш учун мана шу охириги тенгламадан фойдаланиш лозим.

Ҳамма бурилиш бурчакларига асбоб тузатмаси киритилади. Асбоб тузатмасининг қиймати $0,2^\circ$ дан ошган тақдирда, бу тузатмани ҳисобга олиш тавсия қилинади.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

(XIX.1) тенгламани логарифмлагандан ва дифференциаллагандан кейин қуйидагини оламиз:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_0 - \alpha_\infty)2,3 \lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_t - \alpha_\infty)2,3 \lg(\alpha_t - \alpha_\infty)}$$

Реакция бошида вақтни белгилашдаги хатолик катта аҳамиятга эга (масалан, 10 мин дан сўнг у $\pm 10\%$ ни ташкил қилади) бўлса, бурилиш бурчакларини белгилашдаги хатолик бурчак кичиклашган сари ортиб боради ва реакция охирида алоҳида аҳамият касб этади.

Тажриба олиб бориш шароитларидан келиб чиқадиган хатоликларни ҳам ҳисобга олиш керак. Шунинг учун турли вақт онларига ҳисобланган константаларнинг бир-бирига мослиги 10% оралигида бўлади (қўпгина кинетик ўлчашларнинг аниқлиги шунга ўхшашдир). Шу туфайли реакциянинг тезлик константасини турли вақт онлари учун ҳисобланган константаларнинг ўртачаси сифатида олинади.

Топшириқлар

1. Берилган ҳарорат учун сахароза инверсиясининг тезлик константасини аниқланг. Берилган эритмадаги сахарозанинг 2 соат ўтгандан кейинги концентрациясини ҳисобланг. Қанча вақт ичида 50% инверсия боришини ҳисобланг.

2. Тезлик константасининг водород ионларининг концентрациясига боғлиқлигини аниқланг (реакцияни кучли ва кучсиз кислота билан битта концентрацияда ёки кучли кислота билан иккита концентрацияда катализга учратинг).

3. Инверсия реакциясининг активланиш энергиясини топинг (реакция тезлигини икки хил ҳароратда ўлчаш асосида).

Ҳисобот намунаси

Ҳарорат... °C
Асбоб тузатмаси $\alpha_m = \dots$

Сахароза эритмасининг бурилиш бурчаги $\alpha_0 = \dots$
 Аралашманинг бошланғич бурилиш бурчаги $\alpha_\infty = \dots$
 Аралаштириш они \dots соат \dots мин.

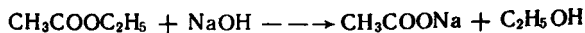
Тажриба тартиби	Астрономик вақт	Реакциянинг бошланишидан кейин ўтган вақт, мин	Топилган бурчак α_t	Тузатма кiritилган бурчак α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$	к	Δk
1								
2								
...		∞	$\alpha'_\infty = \dots$	$\alpha_\infty = \dots$	$\alpha_0 - \alpha_\infty = \dots$	$\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$	$k_{ур} \pm \Delta k = \dots$	

$$\infty \alpha'_\infty = \dots \alpha_\infty = \dots \alpha_0 - \alpha_\infty = \dots \lg(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad k_{ур} \pm \Delta k = \dots$$

Графиклар: $(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$; $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$.

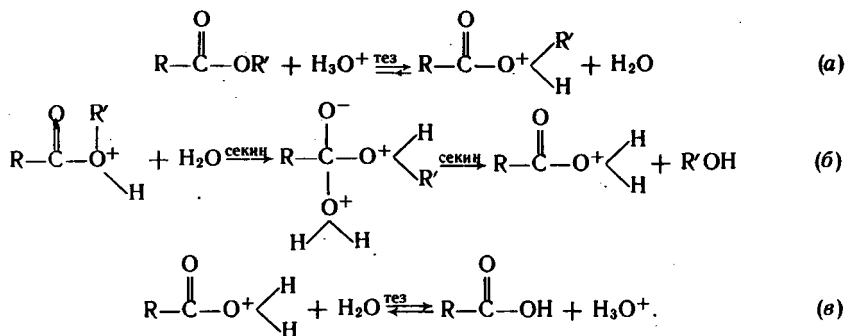
ХИХ.2. МУРАККАБ ЭФИРНИНГ СОВУНЛАНИШ РЕАКЦИЯСИННИНГ ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСINI АНИҚЛАШ

Мураккаб эфирнинг совунланиш реакциясига мисол тарикасида куйидаги реакцияни кўриб чиқамиз:



Уни сувли эритмада ишқорнинг бир оз ортиқча миқдори билан олиб борилади, у иккинчи тартибда боради.

Реакциянинг бўлиши мумкин бўлган боскичлари куйидагича:



(XVII. 14) тенглама бўйича реакциянинг тезлик константасини ҳисоблаш учун, реагентларнинг бир хил (50 см³ аралашма) миқдорларини концентрацияси аниқ топилган c_k моль/л кислота-нинг эритмаси билан титрлаб топилади: Текшириш учун намуналар вақтнинг турли онларида олинади.

Реакция бошланмасдан олдин, t онда ва реакция тамом бўлганда олинган намуналардаги ишқорни нейтраллаш учун кетадиган кислота ҳажмларини (см^3) v_0 , v_t ва v_∞ орқали белгилаймиз. Бу ҳолда намунадаги ишқорнинг бошланғич мольлар сони $a = v_0 \cdot c_k \cdot 10^{-3}$.

Совуланишда 1 моль эфирга 1 моль ишқор сарфлангани учун, намунадаги эфирнинг бошланғич моль лар сони ишқорнинг бошланғич ва охириги микдорларининг фарқи сифатида аниқланади:

$$b = (v_0 - v_\infty) c_k \cdot 10^{-3}. \text{ Унда } a - b = v_\infty c_k \cdot 10^{-3}.$$

Намунадаги ишқорнинг t ондаги мольлар сони $a - x = v_t c_k \cdot 10^{-3}$ га тенг бўлади.

$$\text{Бундан: } x = (v_0 - v_t) c_k \cdot 10^{-3}.$$

Унда намунадаги эфирнинг t ондаги моль лар сони:

$$b - x = (v_t - v_\infty) c_k \cdot 10^{-3}.$$

Олинган ифодани (XVII.14) тенглама қўйиб, қуйидагини оламыз:

$$k = \frac{2,303 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{v_\infty c_k \cdot 10^{-3} t} \lg \frac{(v_0 - v_\infty) v_t}{(v_t - v_\infty) v_0} = \frac{2,303 \cdot 50}{v_\infty c_k t} \lg \frac{(v_0 - v_\infty) v_t}{v_0 (v_t - v_\infty)}. \quad (\text{XIX.2})$$

v_0 , v_t ва v_∞ катталикларни аниқлаш учун титрлашда қўлланилаётган кислота билан бошланғич ишқор эритмаси концентрацияларининг муносабатини топиш керак.

Айтайлик, v_k кислотани нейтраллаш учун v_u ишқор кетади, уларнинг нисбати эса: $v_k/v_u = c_u/c_k$.

50 см^3 реакцион аралашма таркибида 25 см^3 ишқор тутгани учун, $v_0 = 25 (c_u/c_k)$.

Реакцион аралашмани титрлаб v_t нинг қийматини топаётганда, унда реакция давом этаётганини ҳисобга олиш керак. Бу эса, ўлчаш қайси онга тааллуқли эканлигини аниқлашни қийинлаштиради. Бу тўскинликни йўқотиш мақсадида реакцияни секинлаштириш йўллари топилади. Улардан бири — анализ қилинаётган улушнинг ҳароратини кескин пасайтириш (масалан, муз билан туз солинган — 10°C ва ҳарорати ундан пастроқ аралашмага тушириб), бошқаси — реакцияга киришмаган ишқорни кислота билан нейтраллаш. Охириги ҳолда ҳар бир t онда реакцион аралашманинг аниқ улушини (50 см^3), ишқорни эфир билан реакцияга киришмаган қисмини нейтраллаш учун етарли бўлган кислота микдорига қуйилади. Кислотанинг ортиқча микдори реакцияга олинган ишқор эритмаси билан титрланади (тескари титрлаш). Айтайлик, реакцион аралашмани $v_{t,k}$ ҳажмли кислотага қуйдик, тескари титрлаш учун эса, $v_{t,u}$ ишқор сарф бўлди. Унда:

$$v_t = v_{t,k} - v_{t,u} \frac{c_u}{c_k}.$$

v_{∞} ҳажми тескари титрлаш оркали, худди v , каби топилади.

Ишнинг бажарилиши

HCl ва NaOH ning тахминан 0,03 н эритмалари тайёрланади. Улардан бири (кислота)нинг концентрацияси аниқ топилган бўлиши керак. Иккала эритманинг муносабати ва иккинчи эритманинг концентрацияси аниқланади.

Сўнгра эфирнинг 0,03 н дан кичикроқ (масалан, 0,027 н) эритмаси тайёрланади. Бунинг учун шу концентрацияли 500 см³ эритма тайёрлаш учун керак бўлган эфирнинг миқдори ҳисобланади. Миллилитрнинг ўндан бир бўлагига бўлинган пипетка ёрдамида эфирнинг ҳажми ўлчаб олинади (сирка-этил эфирининг зичлиги $\rho^{20}=0,901$ г/см³), 500 см³ ли ўлчов колбасига қуйилади, белгисига қадар дистилланган сув билан тўлдирилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Ҳажми 1 дм³ дан каттароқ қуруқ идишга 500 см³ тайёрланган ишқордан қуйилади. Эфир ва ишқор эритмалари сувли термостатда 15—20 мин давомида тажриба ҳароратида ушланади. Шундан сўнг ишқорли идишга эфир эритмаси солинади ва яхшилаб аралаштирилади. Эритмалар бир-бирига қуйилган онни (1 мин гача аниқликда) реакциянинг бошланиш они деб ҳисобланади. Шундан сўнг идишни яна сувли термостатга жойлаштирилади.

Суюлтирилган ишқор эритмаси углерод икки оксидини яхши ютгани сабабли, реакция аралашма доимо пўкак тикин билан беркитилган бўлиши керак, уни фақат намуна олаётганда очилади.

4—5 дона 100—200 см³ ли конуссимон колбачалар олинади ва уларнинг ҳар бирига бюретка ёрдамида кислотанинг аниқ миқдори (ишқорни нейтраллаш учун керак бўлган миқдордан бир оз кўпроқ) қуйилади. Вактнинг берилган ораликларида (3—5 мин) тайёрланган ҳар бир кислотали колбага реакция аралашмадан 50 см³ дан солинади. Аралашмани ишқорли найча билан жиҳозланган (аралашмани пипеткага тортаётганда углерод икки оксиддан сақланиш учун) пипетка ёрдамида олинади.

Реакция ўтган сари унинг тезлиги камайдя, шунинг учун кейинги намуналар ҳар 10—15 минутда олинади. Бу биринчи намуналарни титрлаш учун киришишга имконият яратади. Титрлаш учун колбадаги аралашма қайнагунча қиздирилади ва фенолфталеин иштирокида оловрангача ишқор билан тезда титрланади. Одатда эритма совутилганда ранг йўқолади. Бу ҳодиса ишқорнинг ортиқча миқдори ҳаводаги углерод икки оксид билан нейтралланиши оқибатида (аралашма тўла титрланмагани учун эмас) содир бўлади.

Реакциянинг боришини 1,5—2 соат давомида кузатилади, бунда намуналар таҳлил (анализ) учун кетма-кет олиб турилади.

Совуланиш реакцияси ҳона ҳароратида тахминан 1 сутка

давом этади. Қисқа вақт ичида реакцияни охирига етказиш учун, реакция аралашманинг алоҳида улушини (100—200 см³) кум ҳаммомида 50—60°С да камида 1 соат давомида тескари совутгич ўрнатиб (эфирни учиб кетмаслиги учун), кислота қўшмасдан қиздирилади. Шундан сўнг аралашма совутилади ва юкорида ёзилгандек, бир неча намуна титрланади.

Ўлчаш хатоликларини баҳолаш

Ўлчов бирлиги бўлмаган нисбий хатони ҳисоблаш учун концентрациялар ўрнига реагентларнинг ҳажмларини қўйса бўлади. (XIX.2) тенгламани логарифмлагандан ва дифференциаллагандан сўнг қуйидагини оламиз:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta v}{v_0} + \frac{\Delta v}{v_\infty} + \frac{\Delta v}{v_t \cdot 2,3 \lg v_t} + \frac{\Delta v}{v_0 \cdot 2,3 \lg v_0} +$$

$$+ \frac{2\Delta v}{(v_0 - v_\infty) 2,3 \lg(v_0 - v_\infty)} + \frac{2\Delta v}{(v_t - v_\infty) 2,3 \lg(v_t - v_\infty)}$$

Тенгламанинг ўнг тарафидаги иккинчи, учинчи, бешинчи ва олтинчи ҳадлар реакциянинг хоҳлаган они учун ўзгармас бўлиб қолади. Хатоликнинг қийматига қолган ҳадларнинг таъсири ва ўлчашларнинг умумий хатолиги ҳақида 274-бетга қаранг.

Топшириқлар

1. Реакциянинг тезлик константасини аниқланг. Берилган микдордаги эфирнинг 50, 90 ва 99% га совунланиш вақтини ҳисобланг.

2. Совунланиш реакциясининг тезлик константасини икки хил ҳароратда аниқланг. Шу реакциянинг активланиш энергиясини ҳисобланг.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати ... °С
Эфир эритмасининг (500 см³) таркиби-
да ... см³ эфир бор.

Кислота концентрацияси ... моль/л

Кислота ва ишкор эритмаларининг
ўзаро нисбати:

Тартиб, №/№	$v_k, \text{см}^3$	$v_u, \text{см}^3$	$c_u/c_k = v_k/v_u$
1			
2			
3			

Ўртача ...

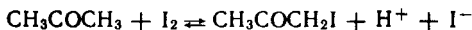
$$v_0 = 25 \frac{c_u}{c_k} = \dots$$

Намуна тартиби	Астрономик вақт	Тажриба бошлангач ўтган вақт t , мин.	Тескари титрлаш			1 ондаги кислота ҳажми $v_t = v_t \cdot \bar{k}$ $\frac{c_{и}}{c_k}$ $v_{t,и}$ см ³	$v_t - v_{\infty}$, см ³	к	Δk
			Кислота ҳажми v_t , к, см ³	ишқор ҳажми					
				$v_{t,и}$, см ³	$v_{t,и} \cdot \frac{c_{и}}{c_k}$				
1									
2									
...									
		∞	1 2 3 V_{∞} , и, ўр. = . . .			V_{∞} , ўр. = . . .		$k_{ур} \pm \Delta k_{ур}$	

Графиклар: $v_t = f(t)$ ва $\lg \frac{v_t}{v_t - v_{\infty}} = f(t)$.

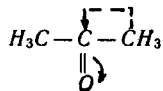
ХИХ.3. АЦЕТОННИ ЙОДЛАШ РЕАКЦИЯСИННИНГ ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСINI АНИҚЛАШ

Ацетонни йодлаш реакцияси

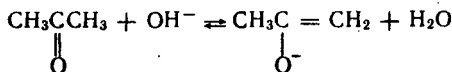


ишқорий ёки кислотали муҳитларда сезиларли тезлик билан боради. Реакциянинг механизми бу муҳитларда турличадир. Эҳтимол у қуйидагича борса керак.

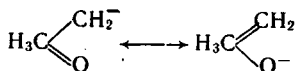
И ш қ о р и й м у ҳ и т. Протофил хоссали (протонларни бириктирувчи) гидроксил ионлари таъсирида ацетонда электронлар зичлигининг кислородга томон силжиши кучаяди:



Бунинг натижасида метил группаларининг биридаги водород жуда ҳаракатчан бўлиб, узилишга кодир бўлади. Қуйидаги реакция кетади:



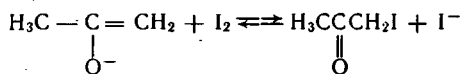
Анионнинг манфий заряди кислород атомида бутунлай му-
жассамлашмаган. Ингольд бўйича зарядларнинг тақсимла-
нишини $\text{H}_3\text{C} \begin{array}{l} \delta^- \\ \diagup \\ \diagdown \\ \delta^- \end{array}$ кўринишида ифодалаш керак. Қисман зарядли
бундай системани Ингольд мезомер система деб атади. Полингнинг
резонанс назариясига биноан молекула куйидаги динамик мувоза-
натда бўлади:



Бундай мувозанат бўлганда, молекуланинг энергияси резонанс
энергияси деб аталувчи энергияга камайгани учун молекула энг
барқарор ҳолатда бўлади. Резонанс энергиясини кўп ҳолларда
ўлчаш мумкин.

Кетонда хона ҳароратида $0,5 \cdot 10^{-4}\%$ енол $\text{H}_3\text{CC}=\text{CH}_2$ бўлади,
 OH
 лекин ишқорий муҳитда кето-енол мувозанат енол томонга
 силжийди. Кето-енол аниони ҳосил бўлиш реакциясининг тезлиги
 (шунга мос равишда k_1 тезлик константаси ҳам), кичик.

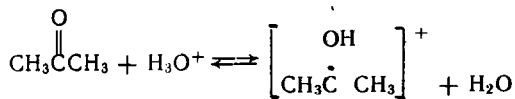
Кейинчалик анион йод билан реакцияга киришади:



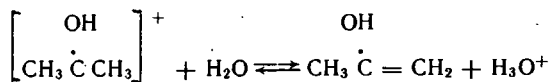
Эритманинг нейтраллиги ўз-ўзидан маълум, чунки ишқорий
муҳитдаги гидроксоний ионларининг сони кето-енол анионининг
ҳосил бўлишига кетган гидроксил ионларининг сонига тенг.

Реакциянинг иккинчи босқичи тез ўтади (тезлик константаси
 $k_2 > k_1$).

Кислотали муҳит. Водород (гидроксоний H_3O^+) ионлари-
нинг иштирокида ацетон протофил бўлиб қолади. Гидроксоний
иони протонининг ацетонга узатилиши содир бўлади:



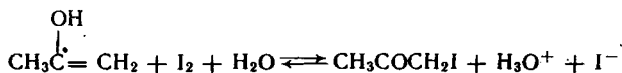
Кето-енол катионидаги метил группасининг водороди ҳара-
катчан бўлиб қолади ва сув молекуласи билан бирикади:



Бу реакция (k_1 тезлик константали) секин боради.

Шундай қилиб, реакциянинг биринчи босқичида кетоннинг
енолга таутомер айланиши кузатилади.

Иккинчи босқичда енол йодни бириктиради:



Реакциянинг бу босқичи тез ўтади ($k_2 > k_1$).

Кўрганимиздек ишқорий ва кислотали муҳитларда реакциянинг боришидаги асосий фарқ шундаки, биринчи ҳолда ацетондан кето-енол иони ҳосил бўлади, иккинчисиде эса, кетоннинг енолга таутомер айланиши содир бўлади. Иккала реакцияда ҳам суммар тезлик секин бораётган (биринчи) босқичнинг тезлиги билан аниқланади, шунинг учун реакция суммар тезлигининг константаси k_1 га тенг бўлади. Кислотали муҳитда реакциянинг бориши давомида гидроксоний H_3O^+ ионининг миқдори ортиб боради, бу эса реакциянинг тезлашишига олиб келади. Бунга ўхшаш ўз-ўзидан тезлашувчи реакциялар автокаталитик реакциялар дейлади.

Юқорида кўрсатилгандек, кислотали муҳитда ацетонни йодлаш реакциясининг тезлиги биринчи босқичнинг тезлигига, яъни енолнинг ҳосил бўлишига боғлиқ, демак, ацетоннинг ва водород ионларининг концентрацияларига боғлиқ бўлиб, йодга боғлиқ эмас. Натижада реакция иккинчи тартибда ўтади.

Ацетоннинг ва гидроксоний ионларининг бошланғич моль лар сонини a ва b орқали, уларнинг концентрацияларини эса, c_A ва c_B орқали белгилаймиз. t онга етганда x моль ацетон реакцияга киришади ва x моль (эквивалент) H_3O^+ ва худди шунча эквивалент I^- ҳосил бўлади.

Бу онда: $c_A = (a - x)/v$ ва $c_B = (b + x)/v$.

XVII.10-бўлимда келтирилган тенгламаларга биноан куйидагини оламыз:

$$dx/dt = -k/v (a - x)(b + x).$$

Ўзгарувчиларни ажратиб ва $t = 0$ даги $x = 0$ дан t даги x гача интеграллаб (энг содда касрларга ажратиш усули билан),

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)(b+x)} = \frac{k}{v} \int_{t=0}^t dt$$

ва

$$k = \frac{2,3v}{(a+b)t} \lg \frac{(b+x)a}{(a-x)b}$$

ларни оламыз.

Ацетоннинг бошланғич миқдори тартиб аниқланади, водород ионлариники эса — олинган маълум концентрацияли кислота

эритма микдоридан, сарфланган ацетоннинг микдорини — йодлаш учун кетган йоднинг камайиши бўйича. Шундай қилиб ҳисобларга фақат биргина ўзгарувчан катталиқ киради, у реакция ара-лашмани гипосульфит эритмаси билан титрлаб аниқланади.

Ишнинг бажарилиши

250 см³ ли ўлчов колбасига 25 см³ 4% ли KI эритмасидаги I₂ нинг 1,0 н эритмасидан қуйилади, унга 25 см³ HCl нинг 1,0 н эрит-масидан қўшилади, белгигача ~20см³ қолгунча дистилланган сув солинади ва термостатга жойлаштирилади. Аналитик тарозида 10—15 см³ H₂O солинган қопқокли конуссимон колбача тортилади. Колбачага соланган пипетка ёрдамида ~1,5 г ацетон қуйилади (ацетоннинг зичлиги $\rho^{20} = 0,792 \text{ г/см}^3$). Колбачани яна аналитик тарозида тортилади ва фарк бўйича қўшилган ацетоннинг массаси аниқланади.

Ацетоннинг сувли эритмаси солинган колбачани ҳам 10—15 мин. га худди шу термостатга жойлаштирилади, эритма ўлчов колбасига қуйилади, бир-икки кичик улушда олинган сув билан чайиб ўлчов колбасига солинади ва белгигача сув билан тўлдирилади. Бу он реакциянинг бошланиш они ҳисобланади (бир неча минутнинг йўқотилиши катта аҳамиятга эга эмас, чунки реакция бошида жуда секин боради).

Анализ учун намуналар реакция бошланиши биланок олинади, 1 соат ўтгандан кейин эса, ҳар ярим соатда 3—4 марта олинади. Олинган намуналарни (25 см³ дан) NaHCO₃ нинг 0,1 н эритмасига (25 см³) қуйилади ва Na₂S₂O₃ нинг 0,01 н эритмаси билан крахмал иштирокида титрланади. Бундан $x = (v_0 - v_t)c \cdot 10^{-3}$ ҳисобла-нади, бу ерда v_0 ва v_t — бошланғич ва t ондаги титрлаш учун кетган гипосульфит эритмасининг ҳажмлари, см³; c — гипольсуль-фит эритмасининг концентрацияси, г-экв/л. Реакцияни $t \geq 25^\circ\text{C}$ да олиб борилади, чунки бундан пастрок ҳароратда у жуда секин боради.

Ўлчаш хатоларини баҳолашни аввалги ишдан қаранг.

Топшириқлар

1. Реакциянинг тезлик константасини аниқланг. Маълум мик-дорда олинган ацетонни 50, 90 ва 99% га йодлаш вақтини ҳисоблаб топинг.

2. Реакциянинг тезлик константасини икки хил ҳароратда аниқланг. Бу реакциянинг активланиш энергиясини ҳисоблаб топинг.

Ҳисобот намунаси

Ҳарорат ... °C
 Концентрация, г-экв/л
 HCl эритмасининг
 I₂ эритмасининг
 Колбанинг массаси, г, ...
 Сув ва ацетон билан ...
 Сув билан

Ацетоннинг тортилган микдори, г...
 Ацетоннинг моляр сони (25 см³ да) ...
 $a = \dots$
 H⁺ нинг эквивалентлар сони
 (25 см³ да)
 $b = \dots$
 Аралаштириш они ... соат ... мин.

Намуна тартиби	Астрономик вақт	Таъриба бошлангач ўтган вақт, t , мин.	v_t , см ³	$x=(v_0-v_t)$ ср 10^{-3} моль	k	Δk
					$k_{ур} \pm \Delta k = \dots$	

Ҳисобларни беш рақамли логарифмлар жадвали ёки БЗ — 36 калькулятори ёрдамида олиб бориш керак. График: $c^{acc} = f(t)$.

ХИХ.4. МАШҚЛАР

1. Шакарқамиш эритмаси 40°C да HCl нинг 0,002 н эритмаси иштирокида кутбланиш текислигини +22,3° га буради. 90 мин ўтгандан сўнг бурилиш бурчаги +19,8° га тенг бўлган. Реакция тамом бўлгандан кейин бурилиш бурчаги — 5,37° бўлиб қолди. Реакциянинг тезлик константасини ҳисобланг. 60 мин ўтгандан кейинги бурилиш бурчагини топинг.

Ж а в о б: $\alpha = 20,63^\circ$.

2. Шакарқамиш инверсиясининг тезлик константаси ($k \cdot 10^6 c^{-1}$) H₂SO₄ нинг 0,1 н эритмасида куйидаги қийматларга эга:

Эритма таркиби		Ҳарорат, °C	
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ , г	H ₂ O, моль	20	30
100	51,95	4,43	18,30
500	38,09	5,95	24,50

Инверсия реакциясининг фаолланиш энергиясини топинг:

Ж а в о б: 25°C да ~105 кЖ/моль.

3. Сирка-этил эфирининг 25°C да ишқорий совуланишининг тезлик константаси 6,56 л·моль⁻¹·мин⁻¹ га тенг.

а) эфир ва ишқорнинг бошланғич концентрациялари бир хил ва 0,015 моль/л га тенг бўлса, 20 мин дан кейин таъсирлашган эфирнинг қисмини ва б) ярим ўзгариш вақтини топинг.

Ж а в о б: а) 0,67; б) ~10 мин.

4. Сирка-этил эфири совуланишининг тезлик константасини аниқлаш учун 29°C да 300 см³ 0,03 н NaOH ва 200 см³ 0,03 н эфир аралаштирилган. Аниқлаш учун ҳар бир эритмадан алоҳида пипеткада 50 см³ дан олинган. 30 мин дан кейин реакцияга киришмаган ишқорни нейтраллаш учун 13,6 см³ HCl нинг 0,03 н эритмаси ва реакция охирида шу эритмадан 10 см³ сарф бўлди.

а) Реакциянинг тезлик константасини ва б) олинган микдордаги эфирнинг 0,3 ва 0,9 қисмининг совуланиши давомийлигини топинг.

Ж а в о б: а) $k = 5,1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; б) $t_{0,9} = 45,3 \text{ мин}$.

5. 3 ва 4-топшириқларда берилган катталиклар бўйича сирка этил эфирининг совуланиш реакциясининг активланиш энергиясини топинг.

Ж а в о б: $t = 22,3^\circ\text{C}$ да 36,5 кЖ/моль.

XX боб. ЭРИТМАЛАРДАГИ ИОН РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ КИНЕТИКАСИГА МУҲИТНИНГ ТАЪСИРИ

XX.1. АКТИВЛАШТИРИЛГАН КОМПЛЕКС НАЗАРИЯСИНИНГ ЭРИТМАЛАРДАГИ ИОНЛАРАРО РЕАКЦИЯЛАРГА ҚўЛЛАНИЛИШИ

Зарядланган заррачалар иштирокидаги реакцияларнинг кинетикасида муҳитнинг диэлектрик хоссаларига боғлиқ бўлган электростатик ўзаро таъсирлар катта аҳамият касб этади.

Айтайлик, ион реакцияси кутбли эритувчида ($\epsilon > 30$) ионлар орасида асоциланиш кетмайдиган концентрацияларда олиб борилаяпти. Активлаштирилган комплекснинг ҳосил бўлишини Гиббс энергиясининг ΔG^\ddagger (Аррениус тенгламасидаги активланиш энергияси билан чалкаштириш керак эмас) алоҳида улушлари йиғиндиси сифатида келтириш мумкин:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_n^\ddagger + \Delta G_I^\ddagger + \Delta G_e^\ddagger. \quad (\text{XX.1})$$

Бу ерда: ΔG_n^\ddagger — ҳамма ион бўлмаган ўзаро таъсирлар;

$$\Delta G_I^\ddagger = -2,303 RT \frac{2Az_A \cdot z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (\text{XX.2})$$

ΔG_I^\ddagger — таъсирлашаётган z_A ва z_B зарядли ионларнинг атрофида ион атмосфераси мавжудлиги туфайли вужудга келган улуш, I — ион кучи, A — Дебай-Хюккель тенгламасининг параметри: $A = 1,82 \cdot 10^6 / (\epsilon/T)^{3/2}$;

$$\Delta G_e^\ddagger = z_A z_B N_A e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon r^\ddagger. \quad (\text{XX.3})$$

ΔG_e^\ddagger — таъсирлашаётган ионларнинг чексизликдан активлаштирилган комплекснинг радиуси бўлган $r^\ddagger = r_A + r_B$ масофагача яқинлашиш иши.

Шундай қилиб, (XX.1) ифода

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_n^\ddagger - 2,303 RT \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^\ddagger} \quad (\text{XX.4})$$

кўринишни олади.

Бу ифода ўтар ҳолат назариясининг (XVII.28) асосий тенгламасига кўйилса, Бренстед-Христиансен-Скэтчард тенгламаси келиб чиқади, у бимолекуляр ион реакциясининг тезлик константасига ион кучи ва муҳитнинг биргаликдаги таъсирини кўрсатади:

$$\lg k = \lg k_n = \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \frac{z_A z_B N_A e^2}{2,303 RT r^\ddagger 4\pi\epsilon_0}. \quad (\text{XX.5})$$

Бу тенгламага биноан, ион кучи ва муҳит диэлектрик синдирувчанлигининг кўпайиши, бир хил зарядли ионлар ($z_A \cdot z_B > 0$) орасидаги реакциянинг тезлашишига ва қарама-қарши зарядли ($z_A \cdot z_B < 0$) ионлар орасидаги таъсирларнинг секинлашишига олиб келиши керак.

(XX.5) тенглама тасирлашувчи заррачаларнинг зарядини аниқлашга, шунингдек, активлаштирилган комплекснинг радиусини топишга имкон беради.

Агар текшириш, эритмага қандайдир нейтрал электролит киритиш йўли билан яратилаётган турли ион кучларида бажарилаётган бўлса, у ҳолда I нинг кичик қийматларида ($< 0,05$) тезлик константасининг логарифми $2A\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$

параметрига чизикли боғланган бўлади. Бу тўғри чизикнинг бурчак коэффициенти таъсирлашаётган заррачаларнинг кўпайтмасига, озод хад эса чексиз суюлтирилган эритмадаги тезлик константасининг логарифмига тенг.

Агар тезлик константаларининг қийматлари турли диэлектрик сингдирувчанликка эга бўлган индивидуал эритувчиларга ёки эритувчиларнинг аралашмасида ион кучи нолга тенг бўлган шароитда олинган бўлса, унда тезлик константаси логарифмининг диэлектрик сингдирувчанликка тескари бўлган қийматга боғлиқлиги ҳам тўғри чизик тенгламаси билан ифодаланади, унинг бурчак коэффициентидан активлаштирилган комплекснинг радиусини (қаранг) топиш мумкин:

$$r^* = -\frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 2,303RT \operatorname{tg}\alpha} = -z_A z_B \frac{7,25 \cdot 10^{-4}}{\operatorname{tg}\alpha} \quad (\text{XX.6})$$

Талаб қилинган диэлектрик сингдирувчанликка эга бўлган эритмаларни олиш учун сувга кутланганлиги кичик бўлган кандайdir эритувчини (ацетон, диоксан, куйи спиртлар ва бошқалар, XX *илова*) қўшиш усулидан фойдаланиш мумкин.

Эритувчилар аралашмаси ионлар билан таъсирлашишида ўзига хос хусусиятларга эга бўлгани учун, эритувчи компонентларнинг ўзаро нисбати ўзгарганда $\operatorname{lg}k_n$ ўзгармас катталиқ бўлмай қолиши мумкин. Бу $\operatorname{lg}k = f(1/\epsilon)$ графикнинг бузилишига олиб келади.

Термодинамик муносабатлар $\Delta S^* = -d(\Delta G^*)/dT$ ва $\Delta H^* = \Delta G^* + T\Delta S^*$ асосида (XX.4) тенгламадан куйидагини оламиз:

$$\Delta S^* = \Delta S_n^* + 2,303R \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^*} \left(\frac{d \ln \epsilon}{dT} \right), \quad (\text{XX.7})$$

$$\Delta H^* = \Delta H_n^* + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^*} \left(1 + T \frac{d \ln \epsilon}{dT} \right). \quad (\text{XX.8})$$

Агар r^* нинг ҳароратга боғлиқ эмаслиги ҳақидаги тахмин бажарилса, юқоридаги икки тенглама ўринли бўлади.

Агар эритувчилар аралашмасидаги компонентларнинг ўзаро нисбати шундай танланган бўлсаки, бунда турли ҳароратларда ϵ катталиқ берилган қийматни сақласа (изодиэлектрик эритмалар), тенгламалар куйидаги кўринишни олади:

$$\Delta S^* = \Delta S_n^* + 2,303R \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (\text{XX.9})$$

$$\Delta H^* = \Delta H_n^* + \frac{z_A z_B N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^*}. \quad (\text{XX.10})$$

Охири ифода электростатик таъсирлар ион реакциясининг активланиш энергиясига қўшган ҳиссасини миқдоран баҳолашга имкон беради. Кулон таъсирларнинг ишораси ва қиймати таъсирлашаётган ионларнинг ишораси ва катталиги билан аниқланади.

(XX.5) тенгламадан шу келиб чиқадикки, агар таъсирлашувчи моддалардан бири ион кўринишида бўлмаса ($z_i=0$), ион кучи ҳам, диэлектрик сингдирувчанлик ҳам бундай реакцияларнинг кинетикасига сезиларли таъсир кўрсатиши керак эмас.

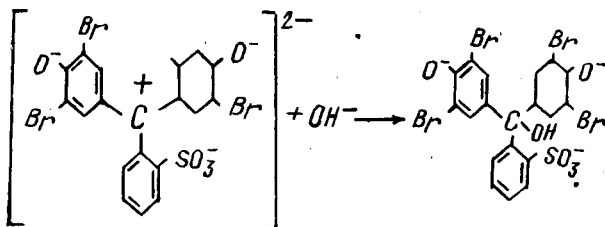
Бу ҳолда кучсизроқ электростатик ўзаро таъсирларнинг сақланиб қолиши ўз-ўзидан тушунарли (ион-диполь, диполь-диполь ва бошқалар), уларнинг реакциялар кинетикасига қўшган миқдорий ҳиссаси ҳисобга олинishi мумкин.

XX.2. ИОН РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ КИНЕТИКАСИГА ИОН КУЧИ ВА ДИЭЛЕКТРИК СИНГДИРУВЧАНЛИКЛАРИНИНГ ТАЪСИРИНИ УРГАНИШ

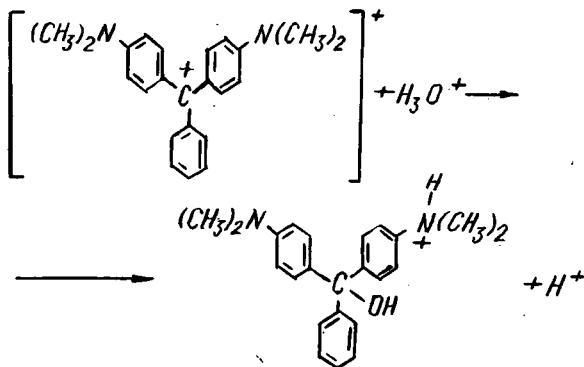
Ушбу ишда текшириш учун трифенилметан рангловчилари олинади: кислота-асос индикаторлари сифатида кенг ишлатувчи бромфенол кўки ва малахит яшили.

Текшириляётган реакциялар:

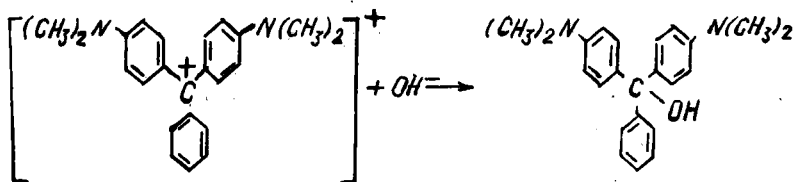
I. Бромфенол кўкининг ишқор билан реакцияси:



II. Малахит яшилининг кислота (HCl) билан реакцияси:



III. Малахит яшилининг ишқор билан реакцияси:



Кўрсатилган реакциялар зарядларнинг тури билан фарқланади, муҳитнинг диэлектрик сингдирувчанлиги ва ион кучига турлича боғланган бўлади.

Тезлик константаларига ион кучининг таъсирини ўрганиш I — III реакциялар мисолида, диэлектрик сингдирувчанликнинг таъсирини ўрганиш эса, I ва II реакциялар мисолида ўтказилади.

Ишнинг бажарилиши

Реакция давомида жадал рангланган бирикмаларнинг рангсиз протонланган ёки карбиноланган (ишқорий муҳитда) кўринишга ўтиши содир бўлади.

Протонланган ҳолатга ўтиш спектрофотометр, масалан, СФ — 26 ёрдамида кузатилиб турилади. Бу асбоб сонли вольтметр ёки ёзиб борувчи асбобга (самописец) уланган бўлади. Асбоб кинетик эгрини автоматик ёзишга имкон беради.

Ёзиб олувчи асбоб (ёки сонли вольтметр) фототокнинг кучига пропорционал бўлган ўтказиб юборилаётган ёруғликнинг $T = I/I_0$ қисмини ҳисобга олади. Оптик зичликни $D = -\lg T$ ифодадан ҳисобланади.

I_0 орқали тоза эритувчининг ютилиш жадаллигига мос келган фототокнинг кучи белгиланган.

Тезлик константаси XXI.2- бўлимда кўрсатилган усул бўйича ҳисобланади. Турли диэлектрик сингдирувчанликка ($\epsilon = 78$ дан 55 гача) ёки ион кучига ($I = 0,007$ дан 0,050 гача) эга бўлган рангловчи эритмалар (3—5) тайёрланади. Рангловчининг $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. бошланғич концентрацияли сувли эритмасининг миқдори ишчи эритмаларни тайёрлаш учун етарли қилиб тайёрланади. Бошқа таъсирлашувчиларнинг концентрацияларини спектрал асбоб ва ёзиб олувчи системаларнинг тавсифларини ҳисобга олган ҳолда тайёрланади. Бошланғич аралашманинг оптик зичлиги 0,7—0,9 оралигида ётиши керак.

Хамма ўлчашлар ўзгармас ҳароратда ўтказилади. Бошланғич эритма ($20\text{—}25 \text{ см}^3$) 50 см^3 ҳажмли колбага қуйилади. Уни термостатда $20\text{—}25$ мин ушланади. Сўнгра пипетка ёрдамида иккинчи реагентнинг аниқ ўлчанган ҳажми ($0,5\text{—}1,0 \text{ см}^3$) киритилади, у аралаштирилади ва қўшилган они секундомёр ёрдамида ёки ёзиб олувчи асбобнинг диаграмма қоғозига белгиланади. Аралашманинг бир қисмини шприц ёрдамида олиб термостатланган қюветага қуйилади ва асбобнинг вақт ўтиши билан кўрсатган қийматлари ёзиб борилади (реагентлар қўшилган ондан асбобнинг кўрсатиши ёзилаётган онгача ўтган вақт ҳам ёзиб борилади). Олинган натижалар асосида $\lg k = f(1/\epsilon)$ ёки

$\lg k = f[\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})]$ графиги тузилади ва $r \neq$ (ёки $z_{A}z_B$) топилади.

Ўлчаш хатосини (XIX.2) бўлимда ёзилгандек баҳоланади. Спектрофотометрда оптик зичликни (ΔD) ўлчаш хатолиги $\pm 0,001$ дан ошмайди ва тезлик константасини аниқлашнинг умумий ноаниқлиги $\sim 5\%$ ни ташкил қилади.

Ҳисобот намунаси

Тажриба тартиби ...
 Ҳарорат ... °C

Диэлектрик сингдирувчанлик ...
 Ион кучи ...

Тартиб №	t, сек	I	D	k	Δk
1					
2					
...					
...					

Ўртача:

1. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М., Мир, 1968.
2. Лейдлер К. Кинетика органических реакции. М., Мир, 1966.

XXI боб. ЭРИТМАЛАРДА ТЕЗ БОРУВЧИ РЕАКЦИЯЛАР

XXI.1. ЭРИТМАЛАРДА ТЕЗ БОРУВЧИ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИНИ УРГАНИШ

Кўп реакциялар эритмада, хусусан, муҳим реакциялар сувсиз эритувчиларда, жуда катта тезликларда ўтади (яримдаври $\sim 10^{-8}$ с). Оқим ва релаксацион усуллари яратилгандан кейин бундай реакциялар ўрганила бошланди. Бу усулларнинг асосида ташқи кучнинг қисқа муддатли таъсири натижасида бузилган қайтар системанинг мувозанатга қайтиш вақтини (релаксация) кузатиш ётади: механик, ҳарорат, электр ёки магнит майдонининг таъсирида.

Системанинг мувозанатга қайтиши таъсирининг эффекти e марта камайиши давомидаги релаксация вақти ($t_{\text{рел}}$) билан тавсифланади. Тез ёзиб олувчи асбоблар орқали кинетик эгрининг хоҳлаган жойида релаксация вақти аниқланади.

Ҳароратнинг сакраши усули билан релаксация вақтини аниқлашда, текшири-лаётган эритмага бевосита туширилган электродлар орқали юқори вольтли конденсаторни зарядсизлаганда, кучланганлиги $\sim 10^5$ В/см бўлган майдон таъсирида, мувозанатнинг қисқа силжишига эришилади. Зарядсизланиш вақтида ($\sim 10^{-9}$ с) ҳароратнинг $\sim 10^0$ га ортиши кузатилади.

Релаксацион усуллар таъсирлашаётган заррачаларнинг тўқнашиш тақри-ранлигига яқин тезлик билан эритмада борувчи реакцияларни ўрганишга имконият беради. Бундай реакцияларга мисол қилиб сувдаги гидроксоний ва гидроксил ионларининг рекомбинациясини келтириш мумкин: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, реакциянинг 25°C даги тезлик константаси $1,4 \cdot 10^{11}$ л/моль·с. H_3O^+ ва OH^- ионлари иштирокида борувчи бошқа реакциялар ҳам худди шундай тезликлар билан тавсифланади.

Оқим усуллари (узлуксиз оқим, тезланган оқим, тўхтатилган оқим) реагентларни оқимда жуда тез аралаштириш ва текширилаётган реакциянинг ўтиши давомида ўзгаришга учраётган туркумнинг қандайдир физик-кимёвий хоссасини тезда регистрация қилишга асосланган.

Ультрабинафша (УБ) ёки кўринувчи нур спектори соҳасида эритма оптик зичлигининг ўзгариши билан борувчи реакцияларнинг тезлигини аниқлиги юқори ва сезгир спектрофотометрик усул ёрдамида регистрация қилиш қулайдир.

Оқимнинг тезлигини (тезланган оқим усули) ёки аралаштириш нуктасидан кузатиш нуктасигача бўлган масофани (узлуксиз оқим усули) ўзгартира бориб, текширилаётган реакциянинг тезлиги ва, шунингдек, уни босқичларининг оралик маҳсулотлари ҳақида маълумотлар олиш мумкин.

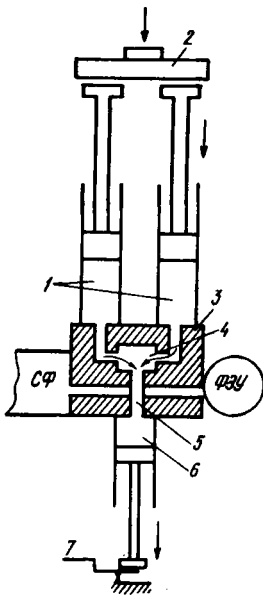
Тўхтатилган оқим усулида оқимнинг максимал тезлигига (~ 20 м/с) эришилгандан сўнг, у кескин тўхтатилади ва эритманинг тўхтатилган элементининг таркибини ўзгаришни вақт ўтиши билан регистрация қилиб борилади.

Аралаштириш онидан кузатиш онигача ўтган вақт («ўлик вақт»), бу усулда бир неча миллисекундни ташкил қилади ва усул тезлигининг юқори чегарасини чеклаб қўяди.

Тўхтатилган оқим усули кўпинча ферментлар билан катализланувчи биокимё-вий жараёнларни, комплекс бирикмаларнинг ташқи сферасида лигандларнинг алмашиши реакцияларини, сувда ва сувсиз муҳитларда, шунингдек, эритмалар аралашмасида борувчи ионлараро реакцияларни ўрганишда қўлланилади.

Релаксация ва оқим усулларининг қўлланилиши, суяк фазада борувчи жараёнларнинг механизмини ўрнатишда универсал бўлмиш кинетик усулнинг имкониятларини анча кенгайтиради.

XXI. 1- расм. Тез борувчи реакцияларнинг кинетикасини тўхтатилган оким усули билан ўрганиш учун мўлжалланган спектрофотометр ёрдамчи қурилмасининг схемаси:



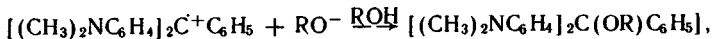
1 — бошланғич эритмалар солинган шприцлар; 2 — келтирувчи механизм (пружинали итарувчи); 3 — аралаштиргичнинг термостатланувчи қисми; 4 — тангенциал типдаги аралаштиргич; 5 — кварц найча; 6 — окимни тез тўхтатиш учун мўлжалланган ёрдамчи шприц; 7 — осциллографни ишга туширувчи контакт.

Тўхтатилган оким принципи бўйича ишлайдиган мосламада (XXI.1- расм), 1-ишчи шприцларда жойлашган реагентларнинг эритмалари 2-пружинали итарувчининг таъсири остида 3-аралаштиргич қисмига етиб боради ва унинг каналлари орқали 4-тангенциал типдаги аралаштиргичга боради, унда ~ 1 мс давомида эритмалар жадал аралаштирилади. Сўнгра эритма ички диаметри 2 мм бўлган 5-кварц найчага келади (у оптик кювета вазифасини бажаради), шундан кейин 6-ёрдамчи шприцга боради, унинг поршени эса, деворга такалиб, окимни кескин тўхтатади ва бир вақтнинг ўзига осциллографни ишга туширади (7-контакт). Монохроматордан келган нур эритма солинган 5-кюветадан ўтиб, фотоэлектрон кўпайтиргич ФЭУ га тушади, унинг ёруғлик окимига пропорционал бўлган токи осциллограф нурининг вертикал четланувчи (Y) пластиналарини бошқаради.

Электрон нурнинг X ўқи бўйича тезлиги осциллографнинг генератори билан белгилангани учун, унинг экранда кинетик эгрининг фототок кучи — вақт координаталаридаги ифодаси пайдо бўлади. Қурилма СФ-4А спектрофотометрига мослама сифатида бажарилган.

XXI.2. МАЛАХИТ ЯШИЛИ БЎЁҒИ ҚАРБИНОЛЛИ АСОСИ ЭФИРЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШ ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСINI АНИҚЛАШ

Малахит яшили рангловчиси катионининг ишқорий металллар алкоғолятлари билан таъсири қуйндаги тенглама бўйича боради:



бу ерда R: CH_3 ; C_2H_5 ва шунга ўхшаш.

Рангловчининг (R=H) карбинолли асоси 80% ли сувли диметилсульфоксидда ҳосил бўлиш реакцияси ҳам тўхтатилган оким усули орқали ўрганилиши қулай бўлган реакцияга киради.

Малахит яшилининг катиони спектрнинг қизил соҳасида жадал ютиш билан характерлангани учун ($\lambda_{\text{мал}} = 622 \text{ нм}$), спектрофотометрик текширишни рангловчининг максимал ютилишига мос келган тўлқин узунлигида олиб борилади.

Реакция умумий иккинчи тартибга, ҳар бир реагент бўйича эса биринчи тартибга эга.

Бимолекуляр реакциянинг кинетик тенгламаси

$$dx/dt = k(a - x)(b - x), \quad (\text{XXI.1})$$

бу ерда a ва b — натрий алкоғолят ва рангловчининг реакция аралашма ҳажмидаги бошланғич концентрациялари; x — реагентларнинг t вақт ондаги концентрациясининг камайиши.

Кинетик тадқиқотларни алкоголятнинг ортикча микдорида ($a \gg b$) олиб борилади, унинг концентрацияси реакция жараёнида деярли ўзгармайди. Шу туфайли реакция псевдо биринчи (биринчига ўхшаш) тартибда боради ($[RO^-] = \text{const}$):

$$dx/dt = ka(b - x) = k'(b - x), \quad (\text{XXI.2})$$

бунда $k' = ka$

k' константаси кинетик тенгламани интеграллагандан кейин топилади:

$$k' = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{b - x_1}{b - x_2} \quad (\text{XXI.3})$$

Эритманинг оптик зичлиги рангланган модда концентрациясига пропорционал бўлгани учун, (XXI.3) тенгламадаги концентрацияни D катталик билан ўзгартириш мумкин:

$$k' = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{D_1}{D_2} \quad (\text{XXI.4})$$

бу ерда $D = \lg I_{\text{max}} / I$; I_{max} ва I — тоза эритувчи ва рангланган эритмага мос келувчи осциллограф нурининг нол сатҳдан четлашишлари (фототок бўлмаганда).

Кинетик эгри устида ишлашда вақтнинг тенг оралиқлари (Δt) танланади, бу эса (XXI.4) тенгламани

$$k' = \frac{2,303}{\Delta t} (\Delta \lg D) \quad (\text{XXI.5})$$

кўринишга келтиради, ундан k' ни бевосита ҳисоблаш мумкин.

Бу тенгламани график усулида ҳам ишлаш мумкин: $\Delta \lg D$ нинг Δt га боғлиқлиги чизикли бўлиб, унинг бурчак коэффициенти $k'/2,303$ га тенг. k' константани натрий алкоголятнинг концентрациясига $a = [RO^-]$ бўлиб, ўрганилаётган реакциянинг хақиқий тезлик константаси аниқланади.

XXI.3. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Куриртманинг ҳамма қисмлари токка уланади: монохроматор, осциллограф, фотозлектрон кўпайтиргич (ФЭУ) ва электрон кучлантиргични таъминловчи тўғрилагич. 20—25 мин давомида қурилма қиздириб олинади. Осциллографни кўлчалари ёрдамида электрон нур фокусланади; фототок кучи нол ва максимал (тоза эритувчи бўйича ўрнатилади) бўлган ҳоллар учун нур четланишларининг кийматлари аниқланади.

Олдиндан ўтказилган тажрибалар асосида ёйилиш (развёртка) вақти ва белгиланган вақтлар оралигининг давомийлиги баҳоланади. Спектрофотометрда рангловчининг максимум ютишига мос келувчи тўлқин узунлиги (622 нм) ўрнатилган бўлиши керак.

Кинетик ўлчашларини олиб бориш учун ишчи шприцлар рангловчининг эритмалари ($5 \cdot 10^{-6} M$)* ва натрий алкоголятнинг мос келувчи спиртдаги эритмалари ($1,5 \cdot 10^{-2} M$)** билан тўлдирилади.

*Малахит яшили рангловчисининг хлориди ёки оксалати.

**Оксидлардан тозаланган натрий металининг тортидган микдорини мутлак спиртнинг ҳисобланган ҳажмида эритиш йўли билан тайёрланади.

Реагентларнинг эритмалари солинган ишчи шприцлар аралаштиргичга маҳкамланади ва итарувчини олдинга суриб туриб, спектрофотометрик кювета тўлдирилади ва ювиб юборилади. Сўнгра, ишчи шприцларнинг поршенларини ушлаб туриб, итарувчи механизмнинг муруввати буралади ва ишчи поршенларнинг штоклари билан бирлаштирилади.

Шундан сўнг механизмни винт ёрдамида тўхтатиб қўйилади. Осциллограф даврий развёрткасининг вақт бўйича тавсифлари танлаб олинади. Осциллограф кутиб турувчи развёрткада ишлаш тартибига ўтказилади. Шундан сўнг пружинали итарувчининг ишга туширувчи пишангига босилади. Қатор текшириш тажрибалари асосида визуал контрол орқали осциллографнинг ишлаш тартиби аниқланади. Сўнгра шприцлар ечилади, улар эритмалар билан тўлдирилади ва аралаштиргичнинг блокига ўрнатилади. Сув термостатига уланган блоklar уланади. Ҳарорат ўрнатилганидан кейин юкорида кўрсатилгандек қатор кинетик тажрибалар ўтказилади. Натижалар диапроектор ёрдамида қайта ишланади.

Худди шундай яна 5—6 тажрибанинг натижалари қайта ишланади. k' ва k константалар ҳисобланади ва ишончлилик эҳтимолиги 0,95 бўлгандаги ўлчашларнинг хатоси топилади. Хатоликнинг асосий қисми (20% гача) оптик зичликни аниқлашда келиб чиқади.

Ҳисобот намунаси

Ҳарорат , °C
 Реагентларнинг концентрацияси, $\lambda = 622 \text{ нм}$
 $M : a = \dots ; v = \dots$ $I_{\text{max}} = \dots$ осциллограф бўлинмала-
 Развёртка давомийлиги . . . мс рининг шкаласи
 Белгилашлар орасидаги масо- Тажриба № . . . $\Delta t = \dots$ мс
 фа . . . мс

$t, \text{мс}$	$I, \text{бўлинма}$	$D - \lg(I_{\text{max}}/I)$	ΔD	κ^I	$\Delta \kappa^I$

Ўртача...

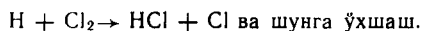
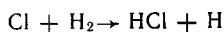
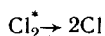
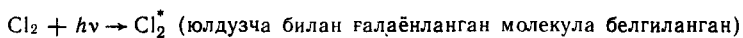
ФОТОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР

XXII боб. ФОТОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯНИНГ КВАНТ ЧИҚИШИ

XXII.1. ФОТОКИМЁВИЙ ЎТИШ ҚОНУНЛАРИ

Айрим молекулалар ёруғлик квантларини ютиб, юкори энергияли ҳолатга ўтиш қобилиятига эга. Бундай ўтишни молекулани ғалаёнлантирилган ҳолда активлаш жараёни дейилади. Молекула маълум вақт давомида ғалаёнланган ҳолда сакланади (газларда одатда $\sim 10^{-8}$ с). Бу вақт ичида у кимёвий реакцияга кириши мумкин. Акс ҳолда қабул қилинган энергия ёруғлик (флуоресценция, фосфоресценция) ёки иссиқлик тарикасида нурланади. Ёруғлик таъсирида борувчи реакцияларни *фотокимёвий* реакциялар дейилади. Бу реакциялар *тўғри* ва *сенсбилланган* реакцияларга бўлинади. Биринчи ҳолда ёруғликни ютган молекулалар бевосита (таъсирлашади, иккинчи ҳолда эса ёруғликни ютган молекулалар ортикча энергияни таъсирлашаётган молекулаларга туртки орқали узатади.

Фотохимёвий реакциялар учун Эйнштейн қонуни ўринлидир: фотохимёвий ўтишга учратилган молекула ёки атомлар сони ютилган ёруғлик квантлари сонига тенг. Жуда кўп ҳолларда *бирламчи* фотохимёвий реакциянинг орқасидан, активланиш учун ёруғлик энергиясини талаб қилмайдиган *иккиламчи* реакциялар боради, масалан:



Бунга ўхшаш реакцияларни *занжирли* реакциялар дейилади. Фотохимёвий реакциядан кейин келаётган занжирлар бир ва бир неча минг (HCl нинг ҳосил бўлиши) звенодан иборат бўлиши мумкин. Занжирларнинг узилиши атомларнинг молекулага рекомбинациясида ҳам (камрок), актив заррачаларнинг идиш деворлари билан ёки бегона моддаларнинг молекулалари билан тўқнашишида ҳам содир бўлади.

Фотохимёвий ўтишларни микдоран тавсифлаш учун квант чиқиш тушунчаси киритилган.

$$\varphi = n/n_0, \quad (\text{XXII.1})$$

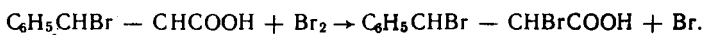
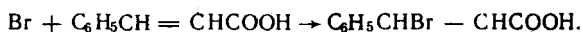
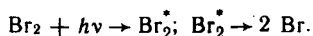
бу ерда n — фотохимёвий реакциянинг босқичлари натижасида пайдо бўлган ёки таъсирлашган молекулалар сони; n_0 — ютилган квантлар сони.

$\varphi=1$ бўлганда тоза фотохимёвий реакция ўтади. Бундай реакциялардан ютилган квантлар сонини аниқлаш учун фойдаланса бўлади. $\varphi < 1$ бўлганда сенсibilланган ёки ёнлама жараёнлар билан боғлиқ бўлган реакциялар боради; $\varphi > 1$ да эса занжир реакция кетади. Бирламчи фотохимёвий реакциянинг тезлиги ёруғлик оқимига боғлиқ бўлади.

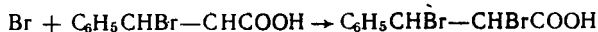
Фотохимёвий реакцияларга ҳарорат деярли таъсир қилмайди, чунки ҳарорат кўтарилиши билан молекула энергиясининг ўзгариши ютилаётган квант энергиясига нисбатан кам бўлади. Тўлқин узунлиги $\lambda = 500$ нм бўлган квант энергияси $h\nu = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 5,0 \cdot 10^{-7} \approx 3,97 \cdot 10^{-19}$ Ж га тенг, молекулалар иссиқлик ҳаракатининг ўртача энергияси эса $3/2 k T$. Ҳар бир молекула битта квант энергиясига тенг энергияни қабул қилиши учун, газни $T = 2 \cdot 3,97 \cdot 10^{-19} / 3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = 1,92 \cdot 10^4 \text{ K}$ ҳароратгача қиздириш керак.

XXII.2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Квант чиқиш $\varphi > 1$ ва нисбатан кичик занжирларга эга бўлган реакция сифатида $C_6H_5CH = CHCOOH$ кислотанинг CCl_4 да фотобромлаш реакциясини кўриб чиқамиз. У қуйидагича ўтади:

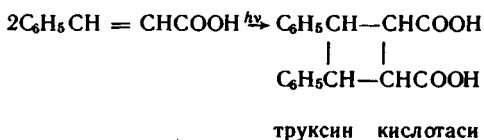


Хосил бўлган озод радикал $C_6H_5CHBr - CHCOOH$ юқори реакцион қобилиятга эга. Занжир қуйидаги реакциялар борганида

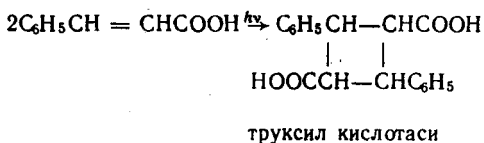


ёки учламчи тўқнашишлар, ёки шиша идиш билан тўқнашишлар натижасида узилади: $Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M^*$.

Бу реакциялардан ташқари ультрабинафша нурланиш квантлари таъсирида қорич кислотасининг димерланиши содир бўлади:



ёки



Шунинг учун қорич кислотасининг эритмаларини қоронғи жойда саклаш лозим ва фотобромлаш реакциясини олиб бораётганда қуёш нурининг таъсири йўқотилиши керак.

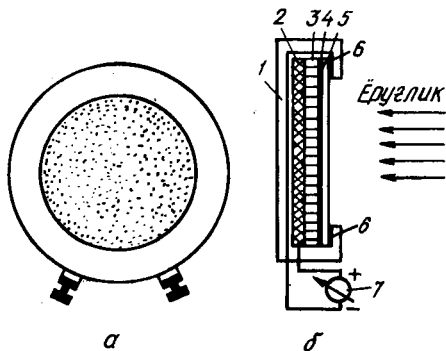
Бундай шароитларда реакция аралашмага тушаётган ёруғлик квантлари сонини таъсирлашган молекулалар сони (аналитик усулда аниқланиши мумкин) билан таққослаш фотобромлаш реакциясининг квант чиқишини ҳисоблашга имкон беради.

Ютилган квантлар сонини ўлчаш учун селен фотоэлементи қўлланилади (XXII.1- расм). У пўлат пластинка сиртига вакуумда ҳайдаш йўли билан кетма-кет юритилган селен ($\sim 0,1$ мм) ва олтин (ёки платина) қаватларидан иборат бўлади. Пластинка эбонитдан килинган иккита клеммали жилтга жойлаштирилган бўлиб, уларга пўлат пластинка ва олтин қаватдан чиқарилган симлар уланган бўлади. Олтин парда ва селен қаватлари орасидаги чегарада жуда юпка қават ҳосил бўлади (бекитувчи қават), бу қават бир томонлама ўтказувчанликка эга бўлади, яъни яримўтказгичдан олтин пардадаги электронларни яхши ўтказиши ва тескари йўналишда ўтишига интилган электронларга катта қаршилик кўрсатади.

Ёруғлик олтин қаватдан ўтиб, ёруғликка сезгир селен қаватига боради ва ундан электронларни узади, улар олтин парда томон ҳаракатланади. Фотоэлемент аниқ спектрал таркиб ва жадалликка эга бўлган ёруғлик билан нурлатилганида, олтин парда ва селен қават орасида қандайдир потенциаллар фарқи пайдо бўлади. Агар фотозэлементдаги бу қаватлар орасига жуда кичик қаршиликли гальванометр уланса, гальванометр оркали ўтаётган ток фотозэлементни гальванометрсиз қисқа улашда ҳосил бўладиган токдан деярли фарқ қилмайди.

Қисқа улашдаги фототокнинг кучи нурланувчи энергиянинг қувватига тўғри пропорционал эканлиги аниқланган. Тўғри пропорционалликдан четлашишлар ташқи занжир қаршилиги (гальванометр) орасидаги муносабатнинг ўзгариши билан ва ёруғлик таъсирида бекитувчи қават қаршилигининг камайиши билан боғлиқ. Бекитувчи қаватнинг қаршилиги қанчалик катта ва гальванометрнинг қаршилиги қанчалик кичик бўлса, бу четлашишлар шунчалик кичик бўлади. Бундан ташқари, фотоэлемент ёритилганда фототокнинг кучи шу заҳотиёқ ҳақиқий қийматига эришмайди. Буни ҳисоблашларда эътиборга олиш керак.

Фотоэлементга тушаётган нур энергиясининг қуввати билан фототок кучи орасидаги миқдорий муносабатни ўрнатамиз. Нурланиш қуввати унинг спектрал таркибига боғлиқ. Турли тўлқин узунлигидаги нур энергиясининг қувватини солиштириш



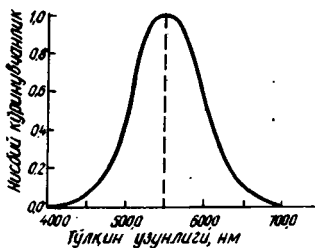
XXII. 1- расм. Бекитувчи қаватли селен фотоэлементининг тузилиши:

а — ташқи кўриниши; б — кўндаланг кесими;

1 — изоляцияловчи жилт; 2 — пўлат насос; 3 — селен (ярим ўтказгич); 4 — бекитувчи қават; 5 — олтин ёки платина пластинка; 6 — контактли айлана; 7 — гальванометр.

учун, бир жинсли нурланишларнинг нисбий кўринувчанлиги V_λ дан фойдаланилади. Одамнинг кўзи тўлқин узунлиги 555 нм бўлган ёруғликка жуда сезгир. Агар бу сезгирликни бирга тенг деб олсак, бروشқа тўлқин узунликларидаги ёруғликка сезгирлик V_λ катталиклар билан ифодаланади (XXII.2- расм):

λ , нм	V_λ	λ , нм	V_λ
400,0	0,0004	555,0	1,000
450,0	0,038	600,0	0,631
500,0	0,323	650,0	0,107
550,0	0,995	700,0	0,0041



XXII. 2- расм. Нисбий кўринувчанликнинг V_λ тўлқин узунлигига λ боғлиқлиги.

Икки λ_1 ва λ_2 тўлқин узунлигидаги нисбий кўринувчанликнинг V_λ кийматлари, бир хил равшанликни келтириб чиқараётган W_{λ_1} ва W_{λ_2} нурланиш кувватларига тескари пропорционал ёки шу тўлқин узунликлари учун спектрал ёруғлик самаралилигига Φ_λ пропорционал бўлади:

$$V_{\lambda_1}/V_{\lambda_2} = W_{\lambda_2}/W_{\lambda_1} = \Phi_{\lambda_1}/\Phi_{\lambda_2} \quad (\text{XXII.2})$$

Масалан, тўлқин узунлиги $\lambda_1=650$ нм бўлган кизил ва $\lambda_2=555,0$ нм бўлган яшил нурлар учун:

$$\Phi_{\lambda_1}/\Phi_{\lambda_2} = V_{\lambda_1}/V_{\lambda_2} = 0,107/1 \text{ ва } W_{\lambda_1}/W_{\lambda_2} = 1/0,107.$$

Шундай қилиб, бир хил равшанликни келтириб чиқариш учун, кизил нурларнинг куввати яшил нурларнинг кувватидан 10 марта катта бўлиши керак.

Селен фотоэлементи сезгирлигининг эгриси кўзнинг сезгирлигига яқин. Шунинг учун юқорида келтирилган рақамларни бу элементга қўллашимиз мумкин.

Нурланишнинг куввати W ўз навбатида люменлардаги ($лм$) ёруғлик оқими Φ ни белгилайди. 1 люмен сифатида кўмирдаги нуктавий манба нурланаётган ёруғлик кучи 1 кандела ($кд$) бўлган ва бир стерадианга ($ср$) тенг ёруғлик оқими қабул қилинган. Тўлқин узунлиги 555,0 нм бўлган нурланишнинг бир Ватти 650 лм ли ёруғлик оқимига мос келади, яъни спектрал ёруғлик эффективлиги $\Phi_\lambda=650$ лм/Вт. 1/650 Вт/лм катталиги ёруғликнинг механик эквиваленти дейилади.

Фототок кучи $A/лм$ ларда ифодаланувчи фотоэлементнинг сезгирлигига q боғлиқ. Селен фотоэлементларда у $4,00 \cdot 10^{-4}$ дан $4,50 \cdot 10^{-4} A/лм$ атрофида тебранади. Фототок кучидан нурла-

нишнинг қувватини аниқлаб ва ушбу тўлқин узунлиги учун квант энергиясини билган ҳолда, биз вақт бирлигида фотоэлементга тушаётган квантлар сонини топишимиз мумкин.

Тўлқин узунлиги $\lambda=500,0 \text{ нм}=5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ бўлган ёруғлик таъсирида микроамперметр $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ А}$ ток кучини кўрсатаётган ҳол учун $4,50 \cdot 10^{-4} \text{ А/лм}$ сезгирликдаги фотоэлементга 1 с давомида тушаётган квантлар сонини топамиз.

(XXII. 2) тенглама асосида:

$$V_{555,0}/V_{500,0}=650/\Phi_{500,0} \text{ ва } 1/0,323=650/\Phi_{500,0}.$$

Бундан спектрал ёруғлик эффе́ктивлиги:

$$\Phi_{500,0}=650 \cdot 0,323=210,0 \text{ лм/Вт}=210,0 \text{ лм} \cdot \text{с/Ж}.$$

Ушбу: ток кучида фотоэлементга $\Phi=1,0 \cdot 10^{-4}/4,50 \cdot 10^{-4}=0,222 \text{ лм}$ ёруғлик оқими тушади; демак, фотоэлементга тушаётган нурланишнинг қуввати:

$$W_{500,0}=0,222/\Phi_{500,0}=1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Ж/с}.$$

Бир квант $\epsilon_{\lambda}=h\nu=h\frac{c}{\lambda}$ энергия тутди ёки:

$$\epsilon_{500,0}=\frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{5 \cdot 10^{-7}} \approx 3,97 \cdot 10^{-19} \text{ Ж/квант}.$$

Демак, бир секундда фотоэлементга тушаётган квантлар сони (бу ерда Φ -люменлардаги ёруғлик оқими) қуйидагига тенг:

$$n_0^1=\frac{1}{\Phi_{500,0}\epsilon_{500,0}} \cdot \Phi=\frac{W_{500,0}}{\epsilon_{500,0}}=\frac{1,06 \cdot 10^{-3}}{3,97 \cdot 10^{-19}}=2,66 \cdot 10^{15}$$

квант/с.

Эритмадан ўтаётган ёруғлик оқими энергиясининг фақат бир қисми ютилади, бир қисми эса қайтади. Икки муҳит чегарасида қайтишга сарфланган қийматни қуйидаги тенгламадан ҳисобласа бўлади:

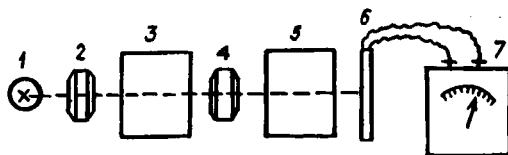
$$I_m=I_a \left[1 - \left(\frac{n_m/n_a - 1}{n_m/n_a + 1} \right)^2 \right]$$

бу ерда I_m ва I_a — муҳитга сингаётган n_m синдириш кўрсаткичли ва муҳитдан чиқаётган n_a синдириш кўрсаткичли ёруғликнинг жадалликлари. Масалан, ҳаво-шиша ўтишда $n_a=1$, $n_m \approx 1,5$ ва $I_m=0,961 I_a$, яъни энергиянинг $\sim 4\%$ и қайтади.

CCl_4 —шиша чегарасидаги қайтишда тетрахло́рметаннинг синдириш кўрсаткичи шишаникига яқин, яъни $n_a \approx n_m$ ва $I_m \approx I_a$ бўлгани учун, қайтиш учун йўқотишлар бўлмайди. Шундай қилиб, ёруғлик оқими жадаллигининг умумий йўқотилиши, реакцион

идишнинг биринчи деворидан қайтиш ва эритма билан ютилишлардаги йўқотишларга тенг.

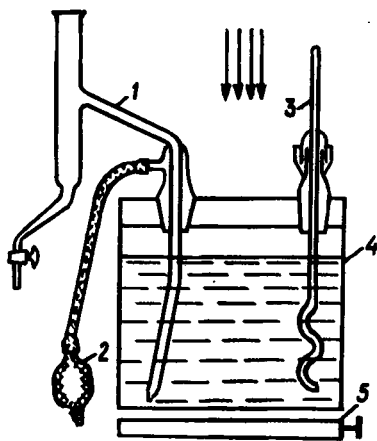
XXII. 3-расмда ўлчашлар учун мўлжалланган асбобнинг схемаси кўрсатилган. Ёруғлик манбаи сифатида куввати 200 Вт гача бўлган қиздирилувчи лампа хизмат қилади. Ёруғлик фильтри



XXII.3-расм. Фотохимиявий реакцияларнинг квант чиқишини аниқлайдиган қурилма схемаси:

1 — ёруғлик манбаи; 2, 4 — ирис диафрагмалар; 3 — фильтр; 5 — реакция идиши; 6 — фотоэлемент; 7 — гальванометр.

сифатида CuSO_4 нинг деярли тўйинган эритмаси (100 г сувда ~ 20 г туз) қўлланилади, бу эритма ўртача тўлқин узунлиги 500,0 нм бўлган нурланишни ўтказди. Реакцияни юпка, текис деворли ва қопқокли қюветада олиб борилади. Қюветага қорич кислотасининг CCl_4 даги 0,02 т эритмасининг ўлчаб олинган ҳажми ($100 \div 200 \text{ см}^3$) куйилади (эритма ёруғлик таъсиридан сакланади!) ва ёруғлик эритмадан ўтаётганда гальванометр ёрдамида фототок кучи I_0 (мкА ларда) ўлчанади. I_0 нинг қийматини одатда диафрагма ёрдамида ёки ёруғлик манбаининг қиздириш токени ўзгартириш орқали, ёки қандайдир бошқа усул билан ўрнатилади.



XXII. 4-расм. Транс — 3 — фенилпропен кислотани фотобромлаш учун мўлжалланган реакция идиши:

1 — сатхи ўз-ўзидан ўрнатилувчи пипетка; 2 — намуна олиш учун резина нок; 3 — аралаштиргич; 4 — эритманинг сатхи; 5 — фотоэлемент.

Идишга $\sim 2-5 \text{ см}^3 \text{ V}_2$ нинг CCl_4 даги 0,4 т эритмаси қўшилади (тортиш шкафи ичиди). Бромнинг қорич кислотаси эритмасидаги концентрацияси $\sim 0,01 \text{ т}$ бўлиши керак. Бунда 80—90% ёруғлик ютилади. Аниқ вақт ораликлариди ($\sim 5-30$ мин) гальванометрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади, бунда ҳар гал анализ учун (XXII. 4) — расмда кўрсатилган пипетка ёрдамида эритма намунаси олинади. ($\sim 4-10 \text{ см}^3$). Суюқликни оғиз билан сўриб тортиш ман этилади!

Пипеткадаги суюқликнинг ҳажми алоҳида тажрибада ундан тўкилган сувнинг массаси орқали аниқланади. Намуналар олинишидан аввал эритма яхшилаб аралаштирилади.

Эритманинг ажратиб олинган намуналарини 20 см^3 КЖ нинг 5 % ли эритмаси солинган конуссимон қолбага қуйилади, бунда J_2 ажралиб чиқади. $0,01 \text{ н}$ $\text{Na}_2 \text{ S}_2\text{O}_3$ эритмаси ортикча миқдорда қўшилади ва J_2 нинг КЖ даги $0,01 \text{ н}$ эритмаси билан крахмал иштирокида титрланади.

Реакция бошидан $t_i - t_{i-1}$ вақт оралигида реакцияга киришган Вс_2 молекулаларининг сонини қуйидаги тенглама бўйича аниқлаш мумкин:

$$n_{\text{Br}_2} = \frac{1}{2} [(v'_{i-1}c' - v_{i-1}''c'') - (v'_i c' - v_i'' c'')] \frac{v_{o,i}}{v} N_A \cdot 10^{-3},$$

бу ерда v'_{i-1} ва v'_i — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасининг иккита кетма-кет вақт онларидаги ҳажмлари, см^3 ; v''_{i-1} ва v''_i — J_2 нинг КЖ даги эритмасининг ҳажмлари, см^3 ; c' ва c'' — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ва J_2 эритмаларининг концентрациялари, г-экв/л ; N_A — Авогадро сони; v — анализ учун ажратиб олинган намунанинг ҳажми, см^3 ; $v_{o,i}$ — кюветадаги ҳамма эритманинг $t_i - t_{i-1}$ вақт оралигидаги ҳажми, см^3 .

$v_{o,i}$ катталики $v_{o,i} = v_o - (i-1)v$ тенгламадан ҳисоблаш мумкин, бу ерда v_o — корич кислотаси ва бромнинг CCl_4 даги бошланғич эритмасининг ҳажми, см^3 ; i — тажрибанинг тартиби.

Агар ҳар бир намунада гипосульфитдан бир хил ҳажмда қуйилса, яъни $v'_{i-1} = v'_i$, унда:

$$n_{\text{Br}_2} = \frac{1}{2} (v''_i - v_{i-1}'') \frac{c'' v_{o,i}}{v} N_A \cdot 10^{-3}$$

Бром молекулалари билан берилган t_i онда 1 с давомида ютилаётган квантлар сонини

$$n_0 = \frac{I}{\Phi_{500,0} e^{500,0}} \Phi = \frac{I}{\Phi_{500,0} e^{500,0}} \frac{I_o - I_i}{q} = \frac{I}{210,0 \cdot 3,97 \cdot 10^{-19}} \cdot \frac{I_o - I_i}{q}$$

тенгламадан аниқласа бўлади, бу ерда I_o ва I_i — ёруғликнинг корич кислотасининг CCl_4 даги эритмасидан ҳамда корич кислотаси ва Вс_2 нинг CCl_4 эритмасидан ўтаётгандаги фототок кучи, A ; q — фотоэлементнинг сезгирлиги, $A/\text{лм}$.

I_i катталик тажриба давомида ўзгаради, чунки концентрация ўзгариши билан ютилиш ўзгаради. Шунинг учун берилган $t_i - t_{i-1}$ вақт оралигидаги ўртача қиймат $I_{\text{сп}} = (I_{i-1} + I_i) / 2$ олинади.

Нурлатишнинг $t_i - t_{i-1}$ (секундларда) вақтдаги ютилган квантларининг умумий сони қуйидаги

$$n_o = \frac{I}{210,0 \cdot 3,97 \cdot 10^{-19}} \frac{I_o - I_{\text{сп}}}{q} (t_i - t_{i-1})$$

тенглама бўйича топилади.)

Квант чиқиши (XXII. 1) тенгламадан ҳисобланади.

Тажриба давомида ёруғлик нури фотоэлементга тўлик туша-

ётганини кузатиб бориш керак, лампочканинг занжиридаги кучланиш эса, ўзгармаслиги лозим.

Квант чиқишни ҳисоблашда қуйидагилар хатолик манбалари бўлади:

титрлашдаги хатоликлар — $\sim 5\%$;

вақтни ўлчашдаги хатоликлар — $\sim 1-2\%$;

фототок кучидан ютилган квантларнинг сонини ўлчашдаги хатоликлар — $\sim 20-25\%$.

Шунинг учун ушбу ишда квант чиқишнинг қиймати энг яхши ҳолда $\pm 25-30\%$ аниқлик билан топилади. Ишни олиб бориш учун қўйилган талаблар бажарилмаса, хатолик 100% ва ундан ҳам кўпроқ бўлиши мумкин. Бу ҳолда ф катталикнинг тартибини топиш мумкин ҳолос.

Ҳисобот намунаси

Фотоэлементнинг сезgirlиги

$q = \dots A/лм$

Концентрация, $g-экв/л: Na_2S_2O_3$

$I_2 = \dots$

Корич кислота эритмаси учун гальванометрнинг кўрсатишлари $I_0 = \dots$

Астрономик вақт	Тажриба бошидан ўтган вақт, с	Гальванометрнинг четланишлари А	Титрлаш, см ³			Таъсирлашган Br ₂ молекулари-нинг сони	Ютилган квантлар сони	Квант чиқиш, φ
			Na ₂ S ₂ O ₃	Аралашма	I ₂			

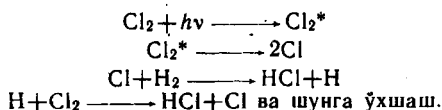
График: Таъсирлашган бром молекулалари микдорининг вақт функцияси сифатидаги боғланиши.

XXII. 3. МАШҚЛАР

1. Тўлқин узунлиги $\lambda = 600,0 \text{ нм}$ бўлган квантларнинг 1 с давомида фотоэлементга тушаётган сонини ва квантнинг энергиясини топинг. Микроамперметрнинг кўрсатиши $5 \cdot 10^{-5} \text{ А}$. Фотоэлементнинг сезgirlиги $q = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ А/лм}$. Фотоэлементнинг турли тўлқин узунликларига сезgirlиги қўзғининг сезgirlиғига тенг деб олинган.

Ж а в о б : $9,22 \cdot 10^{14} \text{ квант/с}$.

2. Хлор ва водороддан водород хлориднинг ҳосил бўлиши фотохимёвий реакциясида, 1 моль HCl олиш учун $E = 6,1 \cdot 10^{-1} \text{ Ж}$ энергия ютилган. Cl — Cl боғининг энергияси $E = 241,84 \text{ кЖ/моль}$. Cl₂ ни парчалаш учун талаб қилинган минимал квант энергиясини, унга жавоб берувчи тўлқин узунлигини ва реакциянинг квант чиқишини топинг:



Ж а в о б : $3,96 \cdot 10^5 \text{ молекула/квант}$.

ГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ

XXIII б.б. ГЕТЕРОГЕН ЖАРАЁНЛАР

XXIII. 1. ГЕТЕРОГЕН ЖАРАЁНЛАРНИНГ ТУРЛАРИ ВА УЛАРНИНГ ШАРОИТЛАРИ

Таъсирлашувчи моддалар турли фазаларда бўлса ёки янги фазалар ҳосил қилса, бундай жараёнлар *гетероген* дейилади. Гетероген жараёнларга мисоллар: кристалл модификацияларнинг ўзаро ўтиши; қаттиқ моддаларнинг парчаланиши; конденсатланиш; буғланиш; ҳайдаш; эритмадан кристалланиш; экстракциялаш; қаттиқ ва суюқ сиртлардаги адсорбция; десорбция, газларнинг суюқликларда эриши (абсорбция); қаттиқ жисмларнинг суюқликларда эриши; электрокимёвий жараёнлар ва бошқалар.

Гетероген жараёнларнинг турли-туманлиги туфайли уларни умумлаштириш қийин. Биз суюқ ва қаттиқ фазалар иштирокидаги жараёнларни, шунингдек электрокимёвий жараёнларни кўриб чиқамиз. Қаттиқ фазани бутун (бўлакларга бўлинмаган) деб оламиз. Гетероген реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришган модданинг микдори ёки вақт бирлиги ичида фазаларни ажратиб турган бир birlik сиртда ҳосил бўлган модда микдори билан белгиланади. Тезликни бундай талқин қилганда, у жараённинг стационар боришида реагентнинг оқими j (моль/м²·с) маъносига эга бўлади.

Гетероген жараёнларнинг босқичлари, асосан, қуйидагилар: реагентларни фазаларни ажратувчи сиртга келтириш; сиртда адсорбциланиш; сиртдаги икки ўлчамли диффузия; одатда, элементар актлардан иборат бўлган қатор босқичлардан ўтувчи реакциянинг ўзи; десорбция ва реакция маҳсулотларини чегаравий сиртдан суюқ фазанинг ҳажмига олиб кетилиши. Эритма ҳажмида кейинги гомоген реакциялар содир бўлиши мумкин. Сиртдаги реакцияни кўпинча *фазалараро реакция* дейилади. Айтиб ўтилган босқичларнинг йиғиндиси гетероген жараённинг ўзидир. Бутун жараённинг тезлиги лимитловчи босқичнинг тезлигига тенг. Унинг тезлиги оширилса, жараённинг тезлиги ҳам ортади. Тез борувчи босқичларни янада тезлаштириш, одатда, бутун жараён тезлигининг ортишига олиб келмайди.

У ёки бу реагентнинг масса ташиши ҳаракатлантирувчи кучи фазаларга ажратилган сиртга нормал бўлган кимёвий потенциалнинг градиентидир:

$$j_i = -\alpha_i \mu_i / dx = -\alpha_i \Delta \mu_i / \Delta x \quad (\text{XXIII. 1})$$

Агар ҳамма реагентлар учун фазаларни ажратиб турувчи сирт билан фазаларнинг ичидаги кимёвий потенциалларнинг фарқи нолга интилса, яъни фазаларни ажратиб турган сиртга реа-

гентларни келтириш катта тезликда содир бўлса, у ҳолда фазалараро реакция энг секин борувчи боскич бўлади. Бунда реакция *кинетик соҳада* бораёпти дейилади. Агар бу фарқ биргина компонент учун максимал қийматга эришса, стационар жараён *диффузион соҳада* боради ва энг секин боскич масса узатиш боскичи бўлади. Шунинг учун кимёвий жихатдан ўхшамаган кўпгина жараёнлар бир хил диффузион қонунлар бўйича боради. Қолган ҳолларда *аралаш соҳада* борувчи гетероген жараён ҳақида гапирилади, бунда икки ёки ундан кўпроқ боскичлар жараённинг умумий тезлигини чегаралайди.

(XXIII. 1) ифодага куйидаги кўринишни берамиз:

$$j_i = -\alpha_i \frac{dc_i}{dx} = -D_i \frac{dc_i}{dx}, \quad (\text{XXIII. 2})$$

бу ерда D_i — компонентнинг фазаларнинг биридаги диффузия коэффиценти. Ўнгдаги манфий белги концентрация ва оқимнинг йўналиши карама-қарши ишораларга эга эканлиги билан тушунтирилади.

Стационар жараён содир бўлаётган ҳол учун шу тенгламанинг ўзига куйидаги кўринишни бериш мумкин:

$$j_i = -D_i \frac{\Delta c_i}{\Delta x} = -\frac{D_i}{\Delta x} (c_1 - c_0) = \beta_i (c_0 - c_1), \quad (\text{XXIII. 3})$$

бу ерда β_i — i модданинг масса узатиш коэффиценти, Δx — фазалараро сирт олдидаги c_1 дан суюқ фаза ичидаги c_0 қийматгача концентрациянинг ўзгариши содир бўлаётган масофа.

XXIII. 2. ЧЕГАРАВИЙ ҚАВАТ НАЗАРИЯСИНING АСОСЛАРИ

Газсимон муҳитда ҳам молекуляр диффузия жуда секин боради. Шунинг учун кичик тезликларда аралаштирган ҳолда ҳам, табиий ёки мажбурий конвекция (муҳитнинг макроскопик ҳаракати) масса узатишни кўп марта оширади. Бир вақтнинг ўзида молекуляр диффузия ва муҳитнинг макроскопик ҳаракатига боғлиқ равишда модданинг ташилиши **к о н в е к т и в д и ф ф у з и я** дейилади.

Элементар ҳажмдаги ностационар конвектив диффузия куйидаги дифференциал тенглама билан ифодаланади:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (\text{XXIII. 4})$$

Ҳар бир ҳажм элементида концентрация вақтга боғлиқ бўлмаган ҳолда ўзгармас бўлиб қолувчи стационар жараёнда $\partial c / \partial t$ қўшилувчи нолга тенг. Тенгламанинг чап тарафидаги қолган қўшилувчилар у ёки бу координата бўйлаб муҳитнинг v тезлик

билан ҳаракатсиз каттик фазага нисбатан шу йўналишда ҳаракатланиши ҳисобига модданинг ташилишини ифодалайди. Унг тарафдаги ҳар бир қўшилувчи модданинг элементар ҳажмдан ёки элементар ҳажмга молекуляр ташилишини ифодалайди. Ҳар бир аниқ масалада (XXIII. 4) тенглама чегара ва бошланғич шартлар билан тўлдирилган бўлиши керак.

Бизни кизиқтираётган фазаларни ажратиб турувчи сирт яқинидаги муҳитнинг ҳаракат тезлиги координаталарнинг функциясидир. Сикилмайдиган муҳитларда (суюқликларда), босимларнинг градиенти кичик бўлган сикиладиган муҳитларда (газларда) ҳам, муҳитнинг ҳаракат тезлиги Навье-Стокснинг бошланғич ва чегара шартларига эга бўлган дифференциал тенгламалар системаси билан

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{XXIII. 5})$$

ва узилмаслик тенгламаси билан ҳам аниқланади:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{XXIII. 6})$$

Бу ерда ρ — муҳитнинг зичлиги; ν — унинг кинематик ковушқоқлиги; p — босим.

(XXIII. 4) — (XXIII. 6) тенгламалар системаси катор хусусий ҳоллар учун ечилган: сферик жинсларни, текис пластинкани айланиб ўтиш ва бошқалар. Стационар соҳа учун бу тенгламалар системаси ечилганда, модданинг муҳитда фазовий тақсимланишининг ифодаси олинади:

$$c = f(x, y, z).$$

Гетероген кинетика масалаларида фазаларни ажратувчи сирт томон ёки тескари йўналишда қандайдир x_1, y_1, z_1 координаталарга эга бўлган нукта атрофидаги моддаларнинг оқими аниқланади. Унда Фик қонуни бўйича

$$j = -D \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=x_1} + \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=y_1} + \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=z_1} \right] \quad (\text{XXIII.7})$$

бу ерда координата қийматларидаги хусусий ҳосилалар берилган нуктага мос келади.

Навье-Стокс тенгламасини ечиш учун зарур бўлган чегара шартларини турлича бўлиши мумкин. Хусусан, улар иккала

мухитнинг фазовий ҳолатига боғлиқ бўлади. Суюқлик-суюқлик ва суюқлик-газларни ажратувчи сиртларга нормал бўлган иккала фазадаги тезликларни ҳосил килувчилар нолга айланиши керак, фазаларни ажратувчи чегарадаги тангенциал ҳосил килувчилар эса ламинар оқимда узилишга учрамайди. Бу иккала мухитнинг чегара сиртдаги тезликларининг тезлигини ва бир фазанинг иккинчисига нисбатан сирпаниши йўқлигини билдиради.

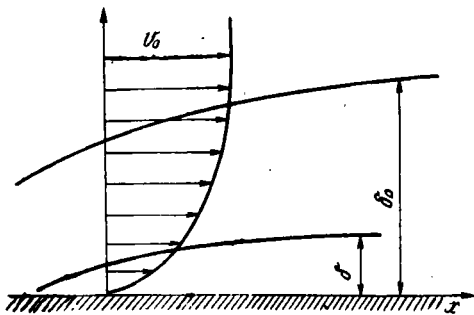
Тажрибага кўра, каттик жисм — газ ёки суюқлик чегарасида ҳам бир фазанинг иккинчисига нисбатан сирпаниши кузатилмайди, каттик жисмдан кичик масофалардаги мухитнинг тезлиги жисмдан узоқдаги тезликка яқин бўлади. Шунинг учун каттик жисм сиртига нормал бўйича тезлик градиенти катта бўлган қават мавжуд бўлиши керак.

Бу қават гидродинамик чегаравий қават дейилади. Бу қаватнинг қалинлиги айланиб ўтилаётган жисм сиртларининг турли қисмларида бир хил эмас ва бир тарафдан унинг тузилиши билан, бошқа тарафдан Рейнольдс сони $Re = vL/\nu$ билан белгиланади. Кичик Рейнольдс сонларида суюқлик қаватлари бири-бирига нисбатан силлиқ сирпанади ва суюқликнинг ҳаракати оқимнинг кесишмайдиган чизиқлари билан тавсифланади.

Суюқликнинг ёки газнинг бундай ҳаракати ламинар дейилади. Суюқлик оқими ламинар бўлганда гидродинамик чегаравий қаватнинг δ_0 ўртача қалинлиги айланиб ўтилаётган жисмнинг ўлчамларига L боғлиқ ва Рейнольдс сонидан олинган квадрат илдизга тескари пропорционалдир:

$$\delta_0 \approx L / Re^{1/2} \quad (\text{XXIII. 8})$$

Конфекция ҳисобига масса узатиш суюқлик ёки газнинг кичик тезликдаги ҳаракатидаёқ молекуляр ташишдан анча катта бўлгани учун, диффузион соҳада борувчи гетероген жараёнда гидродинамик чегара қаватига δ_0 , унинг бир қисми бўлган,



XXIII. 1-расм. Текис пластинани айланиб ўтишдаги диффузион ва гидродинамик чегара қаватлари (масштабда берилмаган).

диффузион чегара қават δ мос келади: $\delta = 0,05 \delta_0$ (XXIII. 1-расм).

Модда концентрациясининг асосий ўзгариши диффузион чегара қаватида содир бўлади. Агар унда концентрацияларнинг градиентини ўзгармас деб ҳисобланса, (XXIII. 2) ва (XXIII. 3) тенгламалардан

$$j = (D/\delta) \Delta c \quad (\text{XXIII. 9})$$

$$\beta = D/\delta \quad (\text{XXIII. 10})$$

келиб чиқади.

Гидродинамиканинг дифференциал тенгламаларини анализ қилиш ламинар соҳада δ ва δ_0 лар $\delta = \delta_0 (D/\nu)^{1/3}$ муносабат орқали боғланган эканлигини кўрсатди.

Диффузион чегара қаватининг қалинлиги муҳит ҳаракатининг нисбий тезлиги ва қовушқоқлиги, модданинг диффузия коэффициентини ва фазалараро сиртда кўриладиган нуктанинг координаталари билан аниқланади:

$$\delta \approx D^{1/3} \nu^{-1/6} \sqrt{f(x, y, z)/v}$$

(тартиб жихатидан $\delta = 10^{-5}$ м атрофида бўлади).

Фазалараро сиртга нормал бўйича ҳисобланаётган диффузион чегара қаватининг қалинлиги сиртнинг турли нукталарида турличадир. Шунинг учун турли қисмларга массанинг ташилиши бир хил эмас, бу ҳулосага (XXIII. 7) тенгламага кўра ҳам келса бўлади. Кўпинча масса ташилиши коэффициентининг интеграл қиймати ишлатилади:

$$\beta = (1/S) \int \beta(S) dS,$$

бу ерда S — айланиб ўтиладиган жисмнинг сирти. Технологик аппаратларнинг тавсифларини аниқлаётганда масса ташилиши коэффициентининг интеграл қиймати топилади.

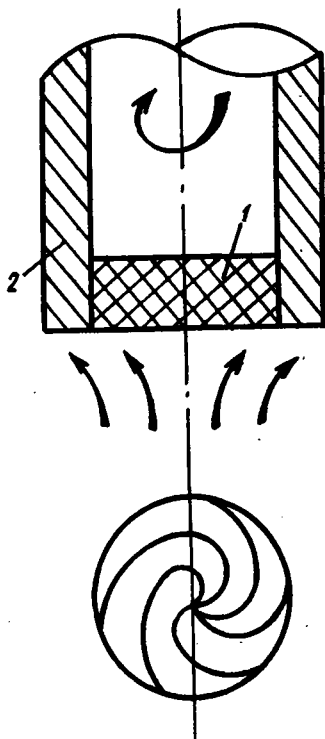
XXIII. 2-расм. Айланувчи дискдаги конвекцион оқимларнинг схемаси:

1 — таблетка; 2 — таблетка маҳкамланган мослама.

XXIII. 3 АЙЛАНУВЧИ ДИСК РЕАКЦИЯНИНГ СИРТИ СИФАТИДА

Бир хил етишиши мумкин бўлган бирдан-бир сирт, яъни гидродинамик ва диффузион чегара қаватларининг қалинликлари координаталарга боғлиқ бўлмаган сирт, бу — айланувчи дискнинг сиртидир (XXIII. 2-расм). Ундан одатда қаттиқ жисм — суюқлик сиртларининг чегарасида суюқликнинг ламинар соҳасида содир бўладиган жараёнларнинг кинетикасини ўрганишда фойдаланилади, бу эса $Re = \omega r^2 / \nu < 10^4$ бўлган Рейнольдс сонига мос келади, бу ерда ω — бурчак, ωr — чизикли тезлик, r — дискнинг радиуси.

Айланувчи дискка бораётган ва ундан қайтаётган диффузион оқимларнинг зичлиги бутун сирт бўйича бир хилдир; ҳажмий реакциялар бўлмаган

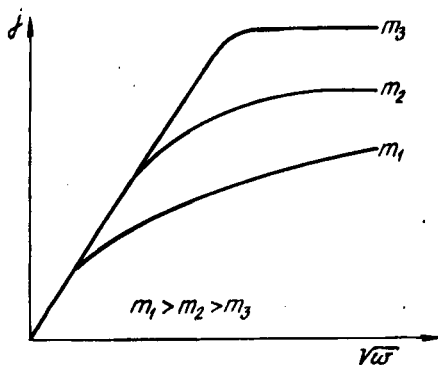


такдирда уларни гетероген реакциянинг ҳар бир компоненти бўйича (XXIII. 4) — (XXIII. 6) дифференциал тенгламаларнинг ечими бўлиш қуйидаги тенгламадан аниқлаш мумкин:

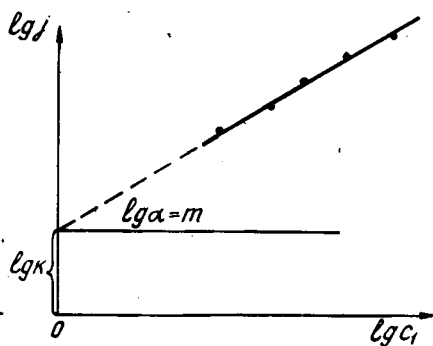
$$j = 0,62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(c_0 - c_1). \quad (\text{XXIII. 11})$$

Агар гетероген жараённинг тезлиги, масалан, металлнинг кислотада эриши кислотани етказиб бериш тезлиги билан чекланган бўлса, у ҳолда $c_1 \rightarrow 0$. Агар бу жараённинг тезлиги эритмада ҳосил бўлаётган тузни диффузион узоклаштириш тезлиги билан чекланган бўлса, унда c_1 — сиртга бевосита тегиб турган қаватдаги тузнинг тўйинган эритмаси концентрацияси. Диффузион оқим зичлигининг манфий қиймати унинг қаттиқ жисм сиртидан эритма томон йўналганлигини билдиради. Ушбу икки ҳол учун (XXIII. 11) тенгламадаги диффузия коэффициентларнинг турлича бўлиши табиийдир.

Дискнинг айланиш частотаси ω оширилса диффузион оқимнинг зичлиги $\omega^{1/2}$ га пропорционал равишда ортиб боради. Агар фазаларо реакциянинг тезлиги унча катта бўлмаса, $j = f(\omega^{1/2})$ тўғри чизикда аралаш ёки кинетик соҳага ўтишни билдирувчи эгрилар пайдо бўлади (XXIII. 3-расм). Аралаш соҳада ўтаётган стационар жараён учун ҳамма босқичларнинг тезликлари тенг ва чегаравий шароит қуйидаги тенглама билан белгиланади:



XXIII. 3-расм. Гетероген жараённинг кинетик соҳага ўтиши (m — реакциянинг тартиби).



XXIII. 4-расм. Аралаш соҳада тезлик константасини ва гетероген реакциянинг тартибини аниқлаш.

$$j = \kappa_{c_1^m} = \beta(c_0 - c_1) = 0,62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(c_0 - c_1) \quad (\text{XXIII. 12})$$

Бу тенглама реагентларни сиртга яқинлаштириш ва бевосита реакция тезликларининг тенглигини ифодалайди.

Айланувчи диск усулининг афзаллиги шундаки, умумий гетероген жараёнда диффузион ва кинетик босқичларни, бошқачасига — жараённинг соҳаларини, бир-бирдан ажрата билишга ва

чегаралашга имконият беради. Агар тажриба йўли билан дискнинг турли айланиш тезликларида аралаш соҳадаги диффузион оқимнинг зичлиги аниқланса, унда (XXIII. 12) тенглама бўйича c_1 ни ҳисоблаб топиб, $lg j = f(lgc_1)$ координаталарда график тузиб, ушбу компонент бўйича реакциянинг тартибини ва тезлик константаси κ ни топиш мумкин (XXIII. 4-расм).

Биринчи тартибли реакция учун (XXIII. 12) тенгламани c_1 га нисбатан ечиш мумкин:

$$c_1 = \beta c_0 / (\kappa + \beta). \quad (\text{XXIII. 13})$$

$\beta \gg \kappa$ да $c_1 = c_0$ бўлади. Бу жараён кинетик соҳада бораётганлигига мос келади; $\kappa \gg \beta \cdot c_0$ да $c_1 \longrightarrow 0$ ва бу ҳолда жараённинг тезлигини конвектив диффузия лимитлайди. Диффузион оқимнинг зичлиги биринчи тартибли реакция учун қуйидагига тенг:

$$j = \frac{\kappa \beta}{\kappa + \beta} c_0 = \frac{c_0}{1/\beta + 1/\kappa} = \frac{c_0}{R_D + R_\kappa}. \quad (\text{XXIII. 14})$$

$1/\beta = R_D$ ва $1/\kappa = R_\kappa$ қўшилувчилар, ҳаракатлантирувчи куч c_0 бўлганда, оқимга нисбатан диффузион ва кинетик қаршилиқлар маъносини билдиради.

Айланувчи дискдаги гетероген жараён тезлиги ҳароратга боғлиқ. Агар икки хил ҳароратдаги жараённинг тезлиги биргина фазалараро реакциянинг тезлиги билан тўлиқ белгиланса, ҳарорат ортиши билан оқим зичлигининг кўпайиши реакция тезлик константасининг ўзгаришини ва, демак, реакциянинг активланиш энергиясини тавсифлайди:

$$j_T = \kappa_T c_0^m; \quad \kappa_T = A \exp(-E_a/RT).$$

Бундан $T_1 > T_2$ бўлганда

$$lg \frac{j_{T_1}}{j_{T_2}} = \frac{E_a}{2.3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (\text{XXIII. 15})$$

Агар гетероген жараён диффузион соҳадан ўтаётган ва унинг тезлиги эритма ҳажмида иккала ҳароратда ҳам бир хил концентрацияли модданинг диффузияси билан чекланган бўлса, у ҳолда ҳарорат кўтарилиши билан жараён тезлигининг ортиши, диффузия коэффициентининг кўпайиши ва кинематик ковушқоқликнинг камайиши ҳисобига содир бўлади. Бунда иккала параметрни ҳароратга экспоненциал равишда боғланган деб фарз қилса бўлади:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT); \quad \nu = \nu_0 \exp(E_\nu/RT), \quad (\text{XXIII. 16})$$

бу ерда D_0 ва ν_0 — ҳароратга боғлиқ бўлмаган катталиқлар; E_D ва

E_v — диффузия ва суюқликнинг қовушқоқ оқимларининг активланиш энергиялари.

Диффузион соҳа учун тажриба натижаларидан (XXIII. 15) тенглама орқали топилган туюлувчи активланиш энергияси қуйидагига тенг:

$$E_a = (4E_D + E_v) / 6, \quad (\text{XXIII. 17})$$

буни эса (XXIII. 11), (XXIII. 15), (XXIII. 16) тенгламалардан келтириб чиқариш мумкин. Агар ҳарорат ўзгартирилганда жараённинг лимитловчи босқичи ўзгарса ёки жараённинг бориш шароитлари солиштириб бўлмайдиган бўлиб қолса, у ҳолда (XXIII. 15) тенгламадан аниқланган туюлувчи активланиш энергияси физикавий маънога эга бўлмайди ва фақат формал тавсифни олади.

Айрим ҳолларда, агар ҳарорат ўзгариши билан жараённинг бориш шароитлари ўзгаришининг тавсифи олдиндан маълум бўлса, ҳақиқий активланиш энергиясини топиш мумкин бўлади. Масалан, тузларнинг сувда эришида жараённинг тезлиги кўпинча реакция маҳсулотларини узоқлаштириш тезлиги билан чекланган ва тузнинг эриши ҳароратга боғлиқлиги (c_T) маълум. Унда (XXIII. 11) тенглама бўйича

$$j_T = 0,62 D_T^{2/3} \nu_T^{-1/6} \omega^{1/2} (c_T - c_0).$$

c_0 тенг бўлган ҳолда оқимларни икки хил ҳароратда ўлчаб, активланиш энергиясини топиш мумкин:

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{j_{T_1}(c_{T_2} - c_0)}{j_{T_2}(c_{T_1} - c_0)}. \quad (\text{XXIII. 18})$$

Бу ерда E_a худди (XXIII. 17) тенгламадаги маънога эга.

Реакциянинг активланиш энергияси одатда массани узатиш активланиш энергиясидан катта бўлади. Шунинг учун ҳарорат ортиши билан реакциянинг тезлиги масса узатиш тезлигидан анча тезроқ кўпайиб боради. Шундай қилиб, паст ҳароратдаги кинетик жараён юқорироқ ҳароратда реакция тезлиги билан масса узатиш тезлиги яқинлашганида аралаш жараёнга ва кейинчалик, диффузион жараёнга айланиши мумкин экан. Бир хил ҳароратнинг ўзида аралаштиришни кучайтириш жараённинг кинетик соҳага ўтишига олиб келиши мумкин.

XXIII. 4. ЭРИШ ТЕЗЛИГИНИ ЎЛЧАШ ВА ТАЖРИБА НАТИЖАЛАРИНИ ҚАЙТА ИШЛАШ

XXIII. 5-расмда айланувчи диски курилманинг схемаси тасвирланган. Реакцион идиш термостатга жойлаштирилади ва термостатнинг девори билан сувли стакан орасидаги бўшлиқ сув

XXIII. 5- расм. Айланувчи диски курил-
ма схемаси:

1 — электр майдони; 2 — диск айланш тезлигини ўзгартирувчи узатгич; 3 — вал; 4 — таблеткани ушла-
гич; 5 — термометр; 6 — реакцион идиш.

билан тўлдирилади. Бўшликка қуйилаётган сув сатҳи реакцион суюқлик сатҳидан юқорирок бўлиши керак. Ташқи термостат ёрдамида реакцион идишда та-
лаб қилинган ҳарорат ўрнати-
лади.

Берилган моддадан тайёр-
ланган маълум диаметрли таб-
леткани мосламага маҳкамла-
нади. Сўнгра электр мотори
ёқилади ва айланишларнинг
керакли сони ўрнатилади.

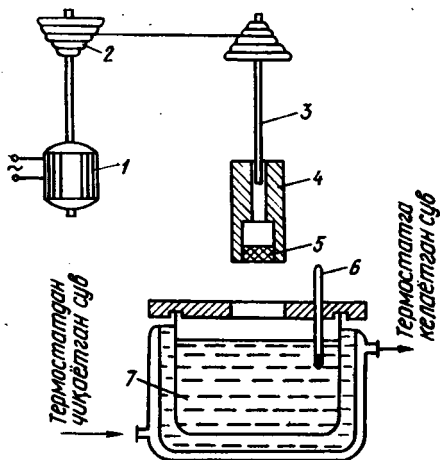
Реакцион суюқлик солинган термостатланган стакан кўтарила-
ди ва айланувчи дискнинг тагига келтирилади ва бир вақтнинг
ўзиде секундомерни ишга солиб, тажрибанинг бошланиш вақти
белгиланади. Таблетка маҳкамлаб қўйилган мосламанинг суюқ-
ликка тушириш чуқурлиги 3—4 см дан кам бўлмаслиги керак.

Жараённинг боришини эритмадаги компонентлардан бирининг
концентрацияси ўзгариши бўйича икки усул билан кузатиш
мумкин. Биринчи усулда тажрибанинг давомийлиги реакциянинг
хоҳлаган қатнашчиси учун чегаравий диффузион қаватдаги кон-
центрациянинг градиенти $\Delta c_i / \delta$ 3—4 % дан кўпга ўзгармаслиги
керак. Шунда бу ўзгаришни ҳисобга олмаса бўлади ва концен-
трация бўйича квазистационар жараёнга чегаравий қаватда кон-
центрациянинг градиенти ўзгармас бўлгандаги стационар жараён
каби қараш мумкин. Шу вақт давомида эритма концентрацияси
узлуксиз анализ қилинади ёки берилган (тенг) вақтлар оралигида
намуналар ажратиб олинади ва уларнинг таркиби жараённинг
боришини кузатаётган модда бўйича анализ қилинади.

Тажриба, таъом бўлиши онда электромоторни ўчирмасдан
туриб, термостатланган стаканни пастга туширилади, фильтр
қоғози тегизиб вал ва таблеткадаги ташқи нам сўриб олинади.
Сўнгра мотор ўчирилади, жилд ечилади, таблетка чиқарилади,
кўтир қоғоз ёрдамида эритилган томоннинг юқори қавати $\sim 0,5$ мм
қалинликда олинади, нозикроқ 0 — қоғоз ёрдамида шифланади
ва бошқа айланиш частотаси ва бошқа ҳароратда тажриба
такрорланади.

Агар реакция натижасида анализ қилинаётган компонент
эритмага ўтса, унда унинг t вақт ичида пайдо бўлган умумий
микдори G қуйидагига тенг бўлади:

$$G = g_i \frac{V_0 - (i-1)V_n}{V_n} + \sum_0^{i-1} g_i \quad (\text{XXIII. 19})$$



Бу ерда i — ажратиб олинаётган намунанинг тартиби; V_0 ва V_n — эритманинг бошланғич ҳажми ва намуна ҳажми (см^3); g_i — намунани титрлаш учун сарфланган эритма ҳажми билан аникланаётган компонент бўйича эритма титрининг кўпайтмасига тенг бўлган i — намунадаги модда микдори (моль).

Сўнгра $G=f(t)$ графиги тузилади ва бу боғланишнинг тўғри чизикли қисмидан қиялик бурчагининг тангенси сифатида жараённинг стационар тезлиги топилади.

Агар эритмадаги модда катта концентрацияларининг кичик ўзгаришларини ўрнатиш зарур бўлса, ифодаланган усулда эриш тезлигини топиш аниқлиги камаяди.

Иккинчи усул билан модда концентрациясининг ўзгаришини, бу ўзгаришни ҳисобга олмаслик мумкин бўлмаган вақт оралигида аникланади. Жараёни квазистационар деб ҳисоблаб, оқим тушунчасининг маъносидан келиб чиққан ҳолда уни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$j = \frac{dG}{Sdt} = \frac{V_0 dc_0}{Sdt}, \quad (\text{XXIII. 20})$$

бу ерда S — эриётган таблетка сирти. (XXIII. 11) ва (XXIII. 20) тенгламалардан

$$\frac{dc_0}{dt} = \frac{S}{V_0} 0,62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(c_1 - c_0) \quad (\text{XXIII. 21})$$

оламин.

Тузнинг диффузион эришида, масалан, сувда берилган ҳароратда тузнинг тўйинган эритмаси концентрацияси $c_1 = \text{const}$; бошланғич шароит: $t=0$ да $c=0$. c_0 ва t бўйича интеграллагандан сўнг қуйидагини оламин:

$$c_0 = c_1[1 - \exp(-At)], \quad (\text{XXIII. 22})$$

бу ерда

$$A = \frac{S}{V_0} 0,62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}$$

Тажрибада c_0 ни турли вақт онларида аниқлаб ва $\lg[(c_1 - c_0)/c_1] = f(t)$ боғланишдаги графикни тузиб, тўғри чизикнинг бурчак тангенси бўйича A ни аниқлаш ёки нукталар системасининг тўғри чизикқа ётмаслигини, демак, эриш тезлиги конвектив диффузия билан лимитланмаслигини кўрсатиш мумкин. Агар эриётган таблетканинг бўкишга мойиллиги бўлмаса, у ҳолда эриш тезлиги ҳақида эриётган модда микдори бўйича, таблеткани тажрибадан олдин ва кейин тортиб, фикр юритиш мумкин.

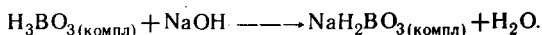
Биринчи ёки иккинчи усул билан дискнинг турли айланиш частоталаридаги тажриба натижаларини олиб, жараённинг бориш соҳаси ўрнатилади. Агар жараён диффузион соҳада бораётган

бўлса (бу $j = f(\omega^{1/2})$ боғланишдан топилади), (XXIII. 11) тенгламадан модданинг диффузия коэффициентини ҳисоблаш мумкин, унинг масса ташиш тезлиги жараённинг умумий тезлигини аниқлайди. Дискнинг битта айланиш тезлигида диффузион окимининг ҳароратга боғлиқлигидан (XXIII. 15) ва (XXIII. 18) тенгламаларга асосан туюлувчи активланиш энергиясини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Агар жараён кинетик соҳада бораётган бўлса, реагентларнинг бир неча концентрацияларида окимларни тажрибада аниқлаб, реакция тартибини ва тезлик константасини (XXIII. 12) тенгламанинг логарифмик кўринишидан фойдаланиб, аналитик ёки график усулда топилади (XXIII. 4-расмга қаранг).

XXIII. 5. ҚАТТИҚ ҚИСЛОТАЛАРНИНГ СУВДА ЭРИШИ

Реакцион идишга 150 см³ дистилланган сув қуйилади, термостатланади ва эритишни худди аввалги бўлимда ёзилганидек, талаб қилинган вақт ораликларида намуналар (5 см³) ажратиб олиб, аввалдан тайёрланган колбаларга солинади. Тажриба охирида реакцион идишдаги сув алмаштирилади ва у термостатлангунча ажратиб олинган намуналар титрланади. Бунинг учун колбаларга 10—15 см³ дистилланган сув қуйилади, 3—4 томчи фенолфталеин томизилади ва йўқолмайдиган барқарор ранг ҳосил бўлгунча ишқор билан титрланади. Жуда кучсиз бор кислотасини титрлашда, уни кучлироқ комплекс кислотага ўтказиш учун ҳар бир колбага 0,3 г дан маннит қўшилади. Титрлаш кислотали тузнинг ҳосил бўлиши билан боради:



Икки асосли органик кислоталар фенолфталеин иштирокида ишқор билан титрланади, бунда нормал тузлар ҳосил бўлади. Намунадаги кислота миқдори g_i (моль) титрлаш натижаларидан топилади:

$$g_i = V_{\text{ишқор}} M / (z \cdot 1000), \quad (\text{XXIII. 23})$$

бу ерда $V_{\text{ишқор}}$ — намунани титрлаш учун сарфланган ишқор ҳажми, см³; M — ишқорнинг молярлиги; z — титрлаётган кислотанинг асослилиги.

Кейин (XXIII. 19) тенгламадан эриган кислотанинг миқдори ҳисобланади. $G = f(t)$ графиклар тузилади ва $j = (1/S) \cdot (\Delta G / \Delta t)$ тенглама бўйича кислота диффузион окимининг зичлиги аниқланади, моль/см²·с $(\Delta G / \Delta t)$ — тўғри чизиқнинг қиялик бурчаги тангенси). Сўнгра $j = f(\omega^{1/2})$ графикини тузиб, эриш соҳаси топилади. Агар бу соҳа диффузион бўлса, (XXIII. 11) тенглама бўйича кислотанинг сувдаги диффузия коэффициенти аниқланади.

Бунда $c_0=0$, c_1 эса тажриба ҳароратида тўйинган эритмадаги кислота концентрацияси. Ҳисоблашда эриш сирти сифатида таблетканинг кўринувчи текис сирти қабул қилинади. (XXIII. 15) — (XXIII. 17) тенгламалардан диффузиянинг фаолланиш энергияси ҳисобланади. Сувнинг қовушқоқ оқшишининг фаолланиш энергияси $E_v=16.7$ кЖ/моль.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати...°С

Таблетканинг диаметри.

1. Тажриба натижалари (тажрибалар иккита ҳароратда олиб борилади).

Тажриба тартиби	Айланмиш частота-си, айл/мин	ω , с ⁻¹	$\omega^{1/2}$, с ^{-1/2}	Намуна ажратиб олинаётгандаги астрономик вақт	Тажриба бошидан ўтган вақт t , с	Намуна ҳажми V_n , см ³	Титрлаётган эритма ҳажми $V_{ишқор}$, см ³	Намунадаги кислота миқдори g , моль

2. Эритилган умумий кислота миқдорининг G тажриба давомийлигига $\omega = \text{const}$ бўлгандаги боғлиқлиги (график).

3. $j=f(\omega^{1/2})$ боғлиқлиги (график).

4. Тажрибада олинган концентрациялар учун эритмаларнинг қовушқоқлиги (жадавалий ёки ўлчанган).

5. Тўйинган кислота эритмаси концентрациясини аниқлаш.

6. Жараённинг активланиш энергиясини аниқлаш.

7. Хатони баҳолаш.

XXIII. 6. МАШҚЛАР

1. Аралаш соҳадаги жараён тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги эгрисини $lgj=f(1/T)$ тузиш (схематик).

2. Қандай шароитларда аралаштириш жадаллигини ошириш жараёни кинетик соҳага ўтказишини кўрсатинг.

3. Фазаларо реакция қаттиқ ва газсимон, қаттиқ ва суюқ, иккита қаттиқ фазалар чегара сиртида ўтаётган гетероген жараёнларга мисоллар келтиринг.

4. Чегара қаватда компонентлар концентрацияларининг ёнидан кўринишини тасвирланг:

а) металл оксидининг кинетик ва диффузион соҳаларда кислота эритмасида эритилаётганда;

б) қаттиқ органик кислотанинг ишқор эритмасида эритилаётганда.

5. Дискнинг радиуси 20,5 ва 1 см бўлгандаги сувли муҳитлардаги мумкин бўлган максимал айланиш тезлигини аниқланг.

6. Айланаётган диск усулида тузнинг тўйинган эритмаси концентрациясини қандай аниқлаш мумкинлигини кўрсатинг.

7. Ўтказилган тажрибаларда фазалараро реакцияларнинг қандай механизмларини фараз қилиш мумкин?

Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М., Наука, 1972.

Франк — Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.

XXIV боб. ПЛАТИНА ҚОРАСИДА ВОДОРОД ПЕРОКСИДИНИНГ КАТАЛИТИК ПАРЧАЛАНИШИ

XXIV. 1. ВОДОРОД ПЕРОКСИДИНИНГ СУВЛИ ЭРИТМАЛАРДАГИ ОКСИДЛАШ ВА ҚАЙТАРИЛИШ ХОССАЛАРИ

Водород пероксидининг кўпгина технологик жараёнларда, медицинада ва бошқа соҳаларда қўлланилиши унинг оксидлаш хоссаларига асосланган. Кислотали муҳитда водород пероксид учун хос бўлган экзотермик парчаланиш куйидаги:



тенглама оркали кўрсатилиши мумкин.

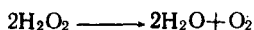
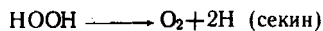
Куйидаги реакцияга мувофиқ H_2O_2 қайтарувчи хоссаларини камрок (фақат айрим кучли оксидловчилар таъсирида) намоеън қилади:



Водород пероксиднинг кислотали муҳитдаги оксидловчи функцияси, ишқорий муҳитдаги қайтарувчи функциясига караганда кескинрок ифодаланади.

(XXIV. 1) схема бўйича парчаланиш, ажралиб чиқаётган кислород билан оксидланишга қодир бўлган моддалар иштирокида катта тезликда боради. Водород пероксиднинг тезрок парчаланишига қаттиқ катализаторлар ҳам таъсир кўрсатади (шиша, металллар, хусусан, платина, металлларнинг тузлари ва оксидлари, кўмир ва бошқалар). Водород пероксиднинг каталитик парчаланиши реакциясининг боришига катализатор сиртининг ҳолати, муҳитнинг рН и ва каталитик заҳарлар таъсир кўрсатадилар. Водород пероксиднинг платинада парчаланишида CS_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, J_2 , P , CO , PH_3 , AsH_3 , $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$ кучли заҳарлардир.

Платина қораси, яъни электролитик чўктирилган платина, водород пероксидининг парчаланишини актив катализлайди, унинг гетероген механизми охиригача тушунарли эмас. Парчаланиш айрим ҳолларда оралиқ пероксид бирикмаларининг ҳосил бўлиши билан бориши тасдиқланган. Виланд бўйича реакция икки босқичда боради:



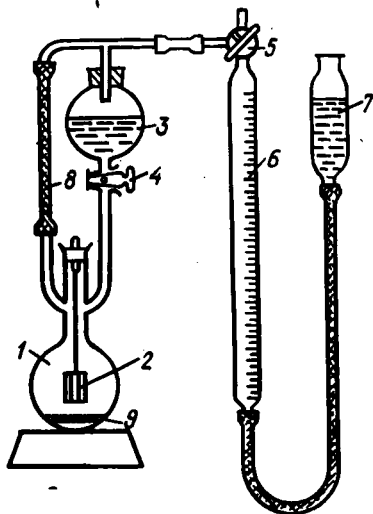
Реакция суммар тезлиги биринчи боскич билан аникланади, шунинг учун реакция биринчи тартибда боради. Адсорбция-десорбция боскичи жуда тез боради деб ҳисобланади ва жараёни лимитламайди.

Водород пероксиднинг парчаланиш тезлиги кўпроқ эритманинг концентрациясига боғлиқ. Бу сувнинг каталитик таъсири натижасидир (гомоген катализ).

XXIV. 2. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ушбу ишда берилган концентрацияли водород пероксиднинг платина қораси иштирокида хона ҳароратидаги парчаланиш тезлиги ўлчанади. Бу мақсадда газометрик усул қўлланади, у қисқа вақт ораликларидаги ўртача тезликни етарли аниқлик билан топишга имкон беради ва шунинг учун реакция тезлигининг вақт ичида ўзгариш эгриларини тузиш мумкин бўлади.

Ушбу онгача, парчаланган водород пероксиди миқдори ажралиб чиққан кислороднинг ҳажми бўйича аникланади. Водород пероксиднинг парчаланиш тезлигини ўлчашга мўлжалланган асбоб схемаси XXIV.1-расмда кўрсатилган.



XXIV. 1-расм. Водород пероксиднинг каталитик парчаланишини ўрганишга мўлжалланган қурилма:

1 — реакция идиш; 2 — қораланган платина пластинкаси; 3 — водород пероксид эритмаси учун идиш; 4 — ўтказувчи жўмрак; 5 — уч йўллик жўмрак; 6 — газли бюретка; 7 — тенглаштирувчи идиш; 8 — улайдиган резина най; 9 — магнитли аралаштиргич.

Таҷрибани бошлашдан аввал платина пластинка (2) жойлаштирилган қуритилган реакцион идишни (1) ва воронкани (3) схемада кўрсатилгандек уланади ва системанинг герметиклиги (яхши уланганлиги) текширилади. Бунинг учун система ичидаги босим атмосфера босимига келтирилади: 6- бюреткадаги суюқлик билан 7- тенглаштирувчи идишдаги суюқликнинг сатҳла-

рини тенглаштириб, суюқлик устидаги фазони 1-реактор билан ва атмосфера билан галма-гал бирлаштириш мақсадида 5- жўмрак бир неча марта буралади. Бюреткани 5- жўмрак орқали атмосфера билан улаб, бюреткани юқорисига суюқлик билан тўлдириш учун 7- идиш кўтарилади, сўнгра бюретка реактор билан туташтирилади ва тахминан бюретканинг чорак баландлигига қадар 7- идиш пастга туширилади. Агар герметиклик етарли даражада таъминланган бўлса, бюреткадаги суюқликнинг (сувнинг) ўрнатилган сатҳи бир неча минут давомида силжи-маслиги керак.

Текширилиши керак бўлган эритмани тайёрлаш учун пипетка ёки микробюретка билан берилган ҳажмли (5—15 см³) бошланғич Н₂О₂ эритмаси [3—10 масса %] ўлчаб олинади ва қора рангга бўялган қолбада 50 см³ ҳажмгача сув билан суюлтирилади. Синчиклаб аралаштиргандан сўнг, пипетка ёрдамида тайёрланган эритмадан 10 см³ микдорда намуна олинади.

Тайёрланган эритмадаги водород пероксиднинг ҳақиқий микдори n_1 (моль/см³ ларда) аниқлаш учун, ундан учта намуна (2 см³ дан) олинади. Намуналарни олдиндан тайёрлаб қўйилган сульфат кислотали (20 см³, 0,15 М эритма) конуссимон қолбаларга қуйилади ва ҳар бир намунани 0,02 М КМпО₄ эритмаси (1000 см³ эритмада 3,1607 г) билан 1—2 минут давомида барқарор олов пайдо бўлгунча титрланади. Шундан сўнг, титрлашга сарф бўлган перманганат ҳажмининг учта қийматидан ўртачаси топилади \bar{v} (см³).

Водород пероксиднинг қолган 40 см³ эритмасини эҳтиётлик билан 3-воронкага қуйилади. Кейин воронкани пўкак билан беркитиб, асбоб ичидаги босимни барометрик босимга $p_{\text{бор}}$ келтирилади, бюретка суюқлик билан тўлдирилади ва 5- жўмракни бураб, уни асбобга уланади. Сўнгра 4- жўмрак очилади ва Н₂О₂ эритмаси 1-реакторга қуйилади. Воронка тахминан ярмигача тўлган онни реакциянинг бошланиши деб ҳисобланади. Шу онда секундомер ишга туширилади. Воронканинг дум қисмида қолган пероксид томчилари ҳаво билан сиқиб чиқарилади. Бунинг учун 5- жўмрак ёрдамида реактор газли бюреткадан вақтинча ажратилади, бир қўл билан 8-резина найини сиқиб туриб, иккинчиси билан воронка қиздирилади. Сўнгра яна реактор бюретка билан уланади. Бу амалларни кислороднинг ажралиб чиқиш тезлиги сезиларли даражада камайганда (тажриба бошланиши билан 5—10 мин ўтгач) бажарган қулайдир.

Бюреткадаги суюқликнинг сатҳи пасайган сари тенглаштирувчи идиш шундай пастга тушириладики, бунда тажрибанинг бориши давомида бюреткадаги ва тенглаштирувчи идишдаги сатҳларнинг фарқи минимал бўлсин. Ажралиб чиқаётган газнинг ҳажми V_1' ҳар 5—10 минутда белгилаб турилади. Ўлчаш онда (6 ва 7-лардаги) суюқлик аниқ бир сатҳда бўлиши керак. Ажралиб чиққан кислороднинг ҳажми пероксиднинг тўлиқ парчаланишида ажралиб чиқиши мумкин бўлган ҳажмнинг ярмидан кўпроқ бўлганида тажрибани тўхтатиш лозим.

Водород пероксиднинг каталитик парчаланишида унинг ҳар икки молекуласидан фақат бир молекула кислород ажралади. Шунинг учун $v_{\text{текшириш}}$ ҳажмидаги пероксиднинг тўлиқ парчаланишида ажралаётган кислороднинг ҳажми $V_{O_2} = nPT/2P_{O_2}$ га тенг бўлиши керак.

Қуйидаги реакция тенгламасига кўра



Ўлчаш тартиби	Тажриба бошидан ўтган вақт t , мин	$V_t', \text{см}^3$	$V_{O_2 t}, \text{см}^3$	$V_{O_2} - V_{O_2, t}, \text{см}^3$	к	Δk
					к _{ўр}	$\Delta k = \dots$

Яримжралиш даври $t_{1/2} = \dots$ мин

График: $V_{O_2, t} = f(t)$

XXV боб. ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ

Электрохимёвий кинетика — бу гетероген кинетиканинг бир соҳаси бўлиб, унда зарядланган заррачалар орасидаги фазалар-аро реакцияларнинг тезликлари ўрганилади.

Электрохимёвий реакциялар электродларнинг бирига (катодга) электронларни етказиб берувчи ва иккинчисидан (аноддан) электронларни узоклаштирувчи кутблантирувчи ток манбаи таъсирида боради. Бунда содир бўлаётган қайтарилиш ёки оксидланиш реакциялари эритилган электролитни ёки эритувчини (сувни) парчаланишга олиб келади. Электролиз деб аталувчи бу ходиса Фарадей қонунларига бўйсунди. Электрохимёвий реакциянинг тезлигини кучланишни тақсимловчи асбоб ёрдамида бошқариш мумкин (XII. 5 ва XXV. 2-расмларга қarang).

Хар қандай гетероген жараён каби, электрохимёвий жараён ҳам электроднинг сиртига реагентларни келтириш, унинг сиртида адсорбцияланиши, зарядларнинг ташилиши (кўпинча бир неча босқичларда борувчи) ва реакция маҳсулотларининг эритма хажмидан узоклаштириш босқичларидан иборат бўлади. Электрохимёвий реакциядан бевосита олдин ва ундан сўнг кимёвий реакциялар содир бўлиши мумкин.

Стационар жараёнда ҳамма босқичларнинг тезликлари тенг ва макрокинетиканинг қонунларига биноан улардан энг секин тезликка эга бўлган лимитловчи босқичнинг тезлиги билан белгиланади.

Электрохимёвий реакциялар тезлигининг ўлчови ток зичлигидир, яъни вақт бирлигида бир бирлик сиртдан ўтаётган электрнинг миқдори ёки, бошқача айтганда, сирт бирлигидаги ток кучи.

Қуйидаги сабабларга кўра, лимитланувчи электрохимёвий жараёнларни кўриб чиқамиз:

зарядланган заррачаларнинг катодга диффузияси сабабли;

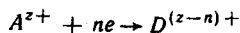
зарядсизланиш — ионланиш реакцияси туфайли.

Уларнинг биринчисида электролиз жараёни бориши билан электрод яқинида электролит концентрациялари ўзгариши туфайли потенциалнинг мувозанат ҳолатдан силжиши содир бўлади. Бу

силжишни одатда концентрацион кутбланиш деб аталади. Иккинчи холда силжиш заррачаларнинг зарядсизланиши — ионланиши билан боғлиқ. Бу силжиш *ўта кучланиш* деб аталади.

XXV. 1 КОНЦЕНТРАЦИОН КУТБЛАНИШ

Катоддаги зарядсизланиш жараёнини куйидаги реакция бўйича кўриб чиқамиз:



Электролиз бошланмасдан олдин электроднинг мувозанат потенциали

$$E(A^{z+}, D) = E_{эл} = E_{эл}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_0$$

га тенг, бу ерда c_0 — эритманинг умумий ҳажмидаги концентрация (соддалаштириш учун уни ўртача ион активлигига тенг деб ҳисоблаймиз).

Электролиз бораётганда электрод яқинидаги электролит концентрацияси c_1 зарядсизланиш туфайли камаяди, шунинг учун электрод потенциали манфий томонга силжийди ва

$$E'_{эл} = E_{эл}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_1$$

га тенг бўлиб қолади.

Потенциалнинг силжиши

$$\eta_{конц.} = E'_{эл} - E_{эл} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_0} \quad (XXV.1)$$

га тенг ва бу концентрацион кутбланишни ифодалайди.

Концентрацияларнинг фарқи эритма ичидаги электроднинг сиртига электролитнинг диффузия окимини $j_{д.эл.}$ келтириб чиқаради ва демак, зарядларнинг ташилиши кузатилади. Гетероген кинетика тенгламасига (XXIII.9) ўхшаш бўлган куйидаги тенгламани ёзамиз:

$$j_{д.эл.} = nF \frac{D}{\delta} (c_0 - c_1) = nF \frac{D}{\delta} c_0 (1 - c_1/c_0) = \beta_{эл} c_0 (1 - c_1/c_0) \quad (XXV.2)$$

Стационар ҳолатда зарядсизланиш токининг зичлиги зарядсизланаётган ионларнинг диффузион окимига тенг.

Агар зарядсизланиш тезлиги катта бўлса, у ҳолда бутун жараёни диффузия лимитлайди. $c_1 = 0$ бўлганда, яъни диффузия туфайли ташиб ўтиლაётган ҳамма катионларнинг зарядсизланиш шартида $j_{д.эл.}$ чегаравий қиймат қабул қилади $j_{д.эл. чег.} = \beta_{эл} c_0$. Бу

муносабатни (XXV.2) тенгламага кўйиб, $j_{д.эл.}/j_{д.эл.чег.} = (1 - c_1/c_0)$ ни ва бундан

$$c_1/c_0 = (1 - j_{д.эл.}/j_{д.эл.чег.}) \quad (XXV.3)$$

ни оламир.

(XXV.1) ва (XXV.3) тенгламалардан

$$\eta_{конц.} = \frac{RT}{nF} \ln(1 - j_{г.эл.}/j_{г.эл.чег.}).$$

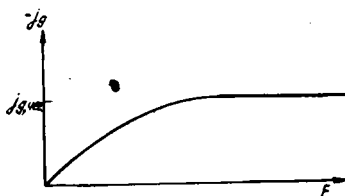
эканлиги келиб чиқади.

Кутблантирувчи ток зичлигини белгилашимиз мумкин. $j_{д.эл.} < j_{д.эл.чег.}$ бўлгани сабабли, концентративон кутбланиш манфий бўлади:

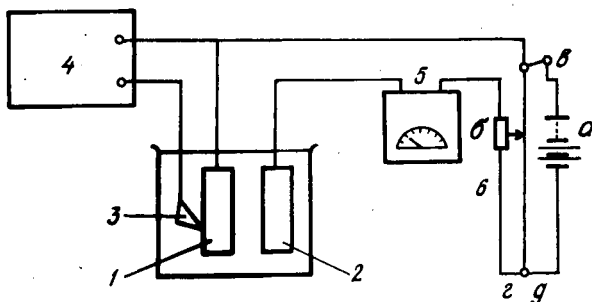
$$j_{д.эл.}/j_{д.эл.чег.} \rightarrow 1 \text{ да } \eta_{конц.} \rightarrow -\infty.$$

$\eta_{конц.} = f(j_{д.эл.})$ боғланиш $j_{д.эл.чег.}$ учун хос соҳага эга бўлган кутбланиш эгриси билан ифодаланади (XXV.1-расм).

XXV. 1-расм. Концентративон кутбланишдаги кутбланиш эгриси.



Бу боғланишни аниқлаш учун уч электродли ячейкадан фойдаланилади (XXV.2-расм). Ячейкадаги битта эритманинг ўзига текшириляётган (катод) ва ёрдамчи (анод) электродлар туширилган. Учинчи электрод сифатида кутбланмайдиган нормал каломель электроди (н. к. э.) хизмат қилади (154-бет). Уни бево-сита эритмага тушириш ёки ячейканинг ёнига жойлаштириш мумкин, лекин иккала ҳолда ҳам Луггин капилляри билан тамом бўляётган



XXV. 2-расм. Потенциометр ёрдамида уч электродли ячейкадаги ўлчашларнинг схемаси:

a — аккумулятор; $z - d - б$ сирпанувчи контактли кучланишларни бўлувчи; $в$ — калит.

1 — текшириляётган электрод; $2-1-2-б$ занжирдаги ёрдамчи электрод; 3 — солиштирувчи электрод (н.к.э.); $4-1-3-4$ занжирдаги потенциометр; 5 — амперметр; 6 — кутблантирувчи мослама.

электролитик кўприк текширилаётган электродга зич килиб сиқиб қўйилган бўлиши керак. XXV.2- расмда н. к. э. факат белгиланган, XXV.7- расмда эса тасвирланган.

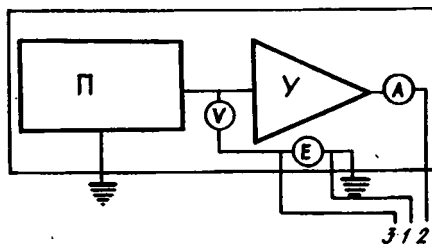
Текширилаётган ва ёрдамчи электродлар кучланишни таксимловчига уланган; улардан ўтаётган ток етарли даражада сезгирликка эга бўлган амперметр билан ўлчанади. Н. к. э. билан текширилаётган электрод орасидаги потенциаллар фарқини электролиз вақтида юқори омлик потенциометр ёки вакуумли (сонли) вольтметр ёрдамида ўлчанади.

Ток кучининг эритмага туширилган катод сиртига нисбати орқали ток зичлиги топилади. Хар бир ток зичлигидаги концентрацион кутбланиш қуйидагига тенг:

$$\eta_{\text{конц.}} = E_{\text{ўлчанган}} - E_{\text{мув.}} = E_{\text{ўлч.}} - E_{(\text{н. к. э.})} - [E_{\text{мув.}} - E_{(\text{н. к. э.})}]$$

(XXV.4) тенгламага $j_{\text{д. эл.}} = j_{\text{д. эл. чег.}} [1 - \exp(nF\eta_{\text{конц.}} / RT)]$ кўришни бериш мумкин.

$\eta_{\text{конц.}}$ маъноси жиҳатидан манфий бўлгани учун, у канчалик катта бўлса, экспонента шунчалик нолга яқин бўлади; кавс ичидаги ифода эса, бирга яқинлашади. Чегаравий кийматда $i_{\text{д. эл.}} \rightarrow j_{\text{д. эл. чег.}}$, яъни $\eta_{\text{конц.}} \rightarrow -\infty$. $j_{\text{д. эл.}}$ кийматни айланувчи диск усулида аниқлаш мақсадга мувофиқдир (XXIII.3- бўлимга қаранг). Бунда Луггин капиллярини иложи борича дискнинг ўртасига келтирилади. Концентрацион кутбланиш анодда ҳам содир бўлади, аммо биз уни ўрганмаймиз.



XXV. 3- расм. Потенциостат ёрдамида уч электродли ячейкадаги ўлчашларнинг схемаси:

П — ток билан таъминловчи блок; У — кучайтиргич; белгиловчилар: V — берилган кучланишни; 1—3 орасидаги потенциаллар фарқини E; A — ток кучини.

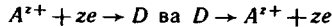
Электродли ячейкага уланишлар кўрсатилган. Берилган V кучланишда ўз-ўзидан I ток ҳосил бўлади, 1 ва 3 электродларнинг потенциаллари орасидаги E фарқ V га тенг бўлиб қолади. Стационар ҳолатда V кучланиш орқали берилган зарядланиш — зарядсизланиш тезлигини потенциостат ушлаб қолади.

Потенциаллар фарқини E вакуумли вольтметр ёрдамида ҳам ўлчанади.

Концентрацион кутбланишни потенциостат ёрдамида ҳам ўрганилади (XXV.3- расм), унда ҳамма ўлчов асбоблари ўзида ўрнатилган бўлади.

XXV.2. УТА КУЧЛАНИШ

Зарядсизланиш тўғри элементар акт (XVII.2- бўлимига қаранг) ва ионланиш тескари бўлган бир электроднинг ўзида боровчи (XXV.4-расм) $z = n$ шартдаги реакция босқичини кўриб чиқамиз:



Биринчи реакцияни тўғри, (катодли), иккинчисини эса тескари (анодли) реакция деб атаймиз.

Мувозанат ҳолатидаги тўғри (\rightarrow) ва тескари (\leftarrow) реакцияларнинг ток зичлиги билан ифодаланган тезликлари бир-бирига ва алмашилиш токига тенг: $\vec{j} = \vec{j} = j_0$; мувозанат ҳолатида электрод потенциали $\varphi_{эл. мув.}$ га тенг (Нернстинг электрод потенциали билан алмаштираманг, 147-бетга қаранг). Агар ташки мәнба кучланишни тақсимловчи (XXV.2- расм) ёрдамида электродга электронларни келтириб ёки ундан узоклаштириб электродни кутблантирсак, унда мувозанат бузилади. Электрод потенциалнинг силжиши содир бўлади ва реакциянинг ўлчаниши мумкин бўлган токи пайдо бўлади $j = \vec{j} - j$ ($j = j - \vec{j}$ ифода ҳам тенг ҳуқуқлидир). Ташқаридан зарядланаётган электрод ионларнинг Гельмгольц ташки каватининг чегарасидаги бошланғич ҳолатдан охириги ҳолат — металлга қараб ҳаракат қилишига қаршилиқ кўрсатиши ёки ёрдам бериши мумкин бўлган майдонни ҳосил қилади.

Реакциянинг боришини потенциал эгри ифодалайди, унинг ҳар бир нуктаси системанинг ушбу конфигурациясидаги энергиясини ифодалайди. Ҳамма зарядланган заррачалар (электронлар ва ионлар) энергияси кимёвий кучлар ва электр майдони таъсирида ўзгаради ва бу электрокимёвий реакциянинг потенциалниги кимёвий реакциянинг потенциал тўсиғидан фарқланишини аниқлайди.

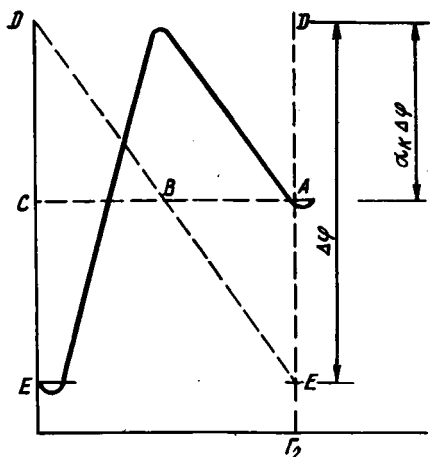
Тўғри реакцияда (зарядсизланиш) катион майдон йўналишига қарши потенциал тўсик чўккисидан ўтиш ишини бажаради (XXV.4 ва XXV.5- расмлар).

АС масофадаги ҳамма иш $E - D$ нукталар орасидаги $\Delta\varphi = \int \varphi^T = \varphi_{эл}$ га тенг бўлган потенциалнинг ўзгариши билан аниқланади; бу иш $zF\varphi_{эл}$ га тенг. Аммо АВ масофадаги бу ишнинг потенциал тўсик чўккисига кўтарилишга жавоб берувчи бир қисмигина аҳамиятга эга. Бу йўлда потенциалнинг ўзгариши, айтайлик, $\alpha\varphi_{эл}$ ($0 < \alpha < 1$) га, иш эса $zF\alpha\varphi_{эл}$ га тенг. Шундай қилиб $\alpha = DA/DE = AB/BC$ (учбурчакка ўхшаш). α катталик ташиш коэффициентини, шунингдек симметрия фактори деб ҳам аталади (бу ном заряднинг ташилишини квант-механик нукта назаридан кўриб чиқиш оқибатида келиб чиқади). α_k (катодли) ва α_a (анодли) ташиш коэффициентлари фарқланади. Элементар актда $\alpha_k + \alpha_a = 1$ ва $\alpha_k = \alpha_a$.

Энди активлаштирилган комплекс (261-бет) назариясидан фойдаланамиз. Бу назарияга биноан элементар кимёвий реакциянинг тезлик константаси қуйидагига тенг [(XVII.28) тенглама]:

$$k_{хим} = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^{0\#}/RT), \quad (XXV.5)$$

бу ерда $\Delta G^{0\#}$ — реагентларнинг активлашган ҳолатга ўтишидаги Гиббс энергиясининг стандарт ўзгариши. Бу энергия кимёвий реакцияни активланиш энергиясини кўрсатади.



XXV. 5-расм. Қўш қаватда зарядсизланишнинг схемаси.

$\Delta\phi$ — Гельмгольц қаватида ички потенциалнинг ўзгариши; $\alpha_k \Delta\phi$ — майдон таъсирида ички потенциалнинг ўзгариши; DE — зарядсизланаётган катион потенциал энергиясининг ўзгариши.

Электр майдон хиссасини ҳисобга олганда электрохимёвий активланиш энергияси $\Delta G_{\text{элк}}^{\#} = \Delta G_{\text{ким}}^{0\#} + zF\alpha_k \phi_{\text{эл}}$ га тенг бўлади. Энди (XXV.5) нинг ўрнига тўғри электрохимёвий реакциянинг тезлик константасини куйидаги:

$$\bar{k}_{\text{элк}} = \frac{kT}{h} \exp \left[-(\Delta G_{\text{ким}}^{0\#} + zF\alpha_k \phi_{\text{эл}}) / RT \right] \quad (\text{XXV.6})$$

кўринишда ёзамиз.

Ток зичлиги орқали ифодаланган реакция тезлиги $\bar{j} = \bar{k}_{\text{элк}} zFc_{A^{z+}}$ га тенг, бу ерда $\bar{k}_{\text{элк}}$ — потенциал тўсик орқали ўтиш частотаси, s^{-1} ; $c_{A^{z+}}$ — акцептор концентрацияси, *моль/см²*.

Бу ерга (XXV.6) дан $\bar{k}_{\text{элк}}$ нинг қийматини қўйиб,

$$\bar{j} = zFc_{A^{z+}} \frac{kT}{h} \exp \left[-(\Delta G_{\text{ким}}^{0\#} - zF\alpha_k \phi_{\text{эл}}) / RT \right]$$

ёки

$$\bar{j} = zFc_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{ким}} \exp(-zF\alpha_k \phi_{\text{эл}} / RT) \quad (\text{XXV.7})$$

ни оламиз.

Потенциалнинг силжиши ёки ўта кучланиши η билан белгилаймиз. $\phi_{\text{эл}} = \phi_{\text{эл. мув.}} + \eta$ эканлиги тушунарли. (XXV.7) тенгламага $\eta_{\text{эл}}$ нинг қийматини киритиб, қуйидагини топамиз:

$$\bar{j} = zFc_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{ким}} \exp(-zF\alpha_k \phi_{\text{мув.}} / RT) \exp(-zF\alpha_k \eta / RT) \quad (\text{XXV.8})$$

Алмашиниш токи зичлиги ($\eta = 0$ бўлганда)

$$j_0 = zFc_{A^{z+}} \bar{k}_{\text{ким}} \exp(-zF\alpha_k \phi_{\text{мув.}} / RT).$$

шунинг учун:

$$\bar{j} = j_0 \exp(-zF\alpha_k \eta / RT). \quad (\text{XXV.9})$$

Шунга мос равишда

$$\bar{j} = j_0 \exp(zF\alpha_a \eta / RT). \quad (\text{XXV.10})$$

Ионланиш реакциясида алмашиниш токига c_D кўпайтирувчи киради, лекин бу каттик ҳолатдаги донорнинг концентрацияси, шунинг учун уни ўзгармас катталиқ

сифатида тезлик константасига $k_{\text{хим}}$ киритиш мумкин (агар тенгламага активликлар киритилса, унда $a_D = 1$).

Шундай қилиб, зарядсизланиш — ионланиш тезлиги

$$j = j_0 \{ \exp(-zF\alpha_k \eta / RT) - [\exp(zF\alpha_c \eta / RT)] \} \quad (\text{XXV.11})$$

тенглама билан ифодаланади. Бу тенглама кўпроқ Фольмер тенгламаси деб аталishiга қарамадан, уни Фрумкин-Фольмер тенгламаси дейиш тўғрирок бўлади.

Бу тенглама зарядсизланиш-ионланиш кинетикасининг асосий тенгламаси ҳисобланади.

Ўта кучланишнинг кўпайиши тўғри ва тескари реакциянинг токини кескин кўпайтиради. Айтайлик, тўғри реакциянинг ўта кучланиши $\eta = -0,120$ мВ, $z = 1$ ва $\alpha_k = 1/2$; унда $\bar{j} \sim \exp(96500 \cdot 1/2 \cdot 120) / (8,314 \cdot 298) = \exp 2,34 \approx 10$.

Худди шу шароитларда $\bar{j} \approx 0,1$.

Агар ўта кучланиш ± 60 мВ дан кўп бўлса, унда Фрумкин-Фольмер тенгламасида қавс ичидаги у ёки бу аъзо эътиборга олинмайди. У ҳолда зарядсизланиш токининг ифодаси

$$\bar{j} = j_0 \exp(-zF\alpha_k \eta / RT).$$

кўринишни олади, бундан $z = 1$ учун:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j, \quad (\text{XXV.12})$$

$$\eta = a + b \lg j. \quad (\text{XXV.13})$$

(XXV.13) тенглама Тафель томонидан эмпирик усулда топилган ва унинг номи билан аталган.

Юқорида айтилгандек, $\Phi_{\text{эл}}$ — ўлчаб бўлмайдиган катталиқ, аммо у Нернстнинг ўлчаш мумкин бўлган E потенциали билан боғлиқ (XII.5-бўлимига қarang). Шунинг учун ўта кучланиш $\eta = E_{\text{эл}} - E_{\text{эл, мув}}$ айирмаси кўринишида ифодалаш мумкин. $\eta = f(j)$ боғланиш XXV.6, а-расмда, Тафель бўйича боғланиш эса, XXV.6, б-расмда кўрсатилган.

Келтирилган эгрилар *қутбланиш эгрилари* дейилади. Улар потенциометр, вакуумли вольтметр ёки потенциалостат ёрдамида уч электродли ячейкада ўлчашлар орқали олинади. Зарядсизланиш-ионланиш босқичининг лимитловчи эканлигини исботлашнинг кераклиги ўз-ўзидан маълум. Қутбланиш ўлчашларидан зарядсизланишнинг ҳамма электрохимёвий кинетик параметрлари, a , b , α_k ва электрохимёвий тезлик константаси $k_{\text{элк}}$ топилади.

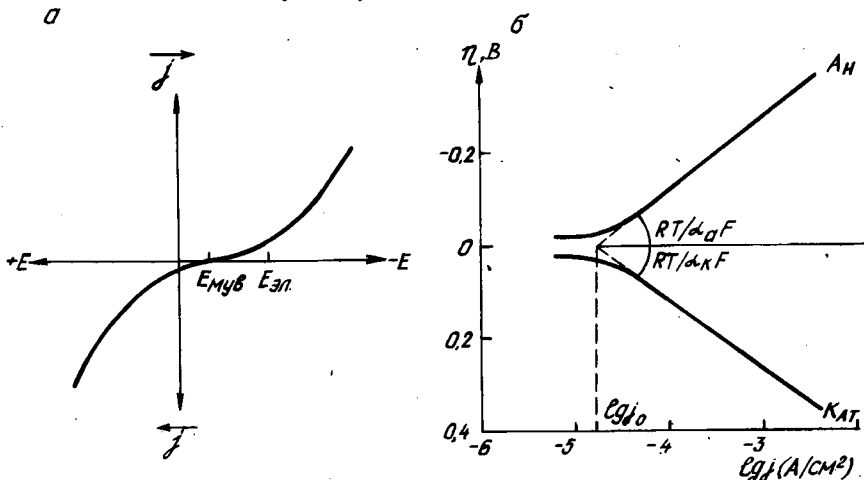
Жуда тез борувчи электрохимёвий реакцияларнинг тезлик константаларини аниқлаш учун релаксацион ўлчашлардан фойдаланилади. Улар электроднинг потенциали ёки токини кескин ўзгартириш билан системанинг мувозанат ҳолатидан четланишидан кейин ток зичлиги ёки потенциалнинг қисқа вақт оралиғида ($10^{-5} - 10^{-4}$ с) пасайишни кузатишга асосланган. Бундай ҳолларда реакцияни диффузия лимитлайди, шунинг учун релаксацион усуллар зарядсизланиш-ионланишнинг кинетикаси ҳақида маълумотлар бермайди. Ўлчаниши мумкин бўлган тезлик константалари масса ташиш константаларининг ўлчов бирлигига эга ва $10^{-2} - 10^{-4}$ см/с чегарасида бўлади.

XXV.3. ВОДОРОДНИНГ АЖРАЛИБ ЧИҚИШИДАГИ ЎТА КУЧЛАНИШНИ ТЕҚШИРИШ

ГИДРОКСОНИЙ ИОНЛАРИНИНГ ЗАРЯДСИЗЛАНИШИ

Кўпгина туз, кислота ва ишқорларнинг сувдаги эритмаларини инерт электродлар (масалан, платина) ёрдамида электролизга учратсак, сувнинг парчаланиш реакцияси катодда водород ва анодда кислороднинг ажралиб чиқиши билан содир бўлади. Лекин

сувнинг парчаланишини кайтар водород — кислородли элементнинг ЭЮК дан анча катта бўлган потенциаллар фаркида бошланади. Шунинг учун катодда водороднинг ажралиши катод потенциали водород электродининг мувозанат потенциалидан каттароқ манфий қийматга етгандагина бошланади. Фақат шу потенциалдагина сезиларли ток пайдо бўлиб, у кучланиш оширилганда кўпайиб боради (XXV.6, а-расмга қаранг). Шунга ўхшаш ҳодисалар айрим металлларнинг катодда ажралиб чиқишида, кислород, хлор ва бошқа газларнинг анодда ажралиб чиқишида кузатилади. Бунда аноднинг потенциали мувозанат потенциалидан каттароқ мусбат қийматни қабул қилади.



XXV. 6- расм. Кутбланиш эгрлари:

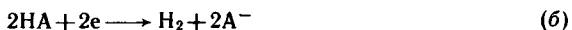
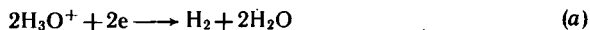
а — $j - E$ координаталарида; б — $\lg j - \eta$ координаталарида.

Ионларнинг узлуксиз зарядсизланиши бошланаётгандаги потенциаллар фарқи парчаланиш кучланиши ва электродларнинг потенциаллари эса *зарядсизланиш потенциаллари* дейилади. Электрод реакциясининг маълум тезлик билан бориши учун зарур бўлган потенциалнинг мувозанат қийматидан силжишига ўта кучланиш η дейилади.

Электрохимёвий корхоналар технологиясида ўта кучланиш фойдали бўлиши ҳам, зарар етказиши ҳам мумкин. Масалан, сувни электролизга учратиб (ишқор эритмаларини) водород олишда катоддаги ўта кучланиш электр токининг бефойда сарфланишига олиб келади. Агар технологик жараённинг мақсади металлни ажратиб чиқариш бўлса, аммо бир вақтнинг ўзида водороднинг ажралиши ҳам кузатилса, у ҳолда водороднинг ўта кучланиши фойдалидир, чунки у водороднинг ажралиб чиқишини қийинлаштириб, ушбу жараённинг боришига бефойда сарф бўлаётган энергия миқдорини камайтиради. Масалан, калай комплекс тузларининг ишқорий эритмаларини электролизга учратганда катодда калай ионлари эмас, балки водород ионлари

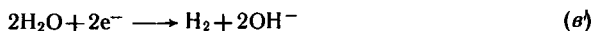
зарядсизланиши керак, чунки водород электродининг мувозанат потенциали қалайниқидан кичикрок манфий қийматга эга бўлади. Аммо гидроксоний ионлари қалайда каттарок ўта кучланиш билан, яъни қалайнинг потенциалидан анча манфийрок потенциалда зарядсизланади. Шунинг учун электролиз бораётганда эритмадан қалай ажралади.

Кислотали муҳитга эга бўлган сувли эритмаларда водород ионларининг зарядсизланиши қуйидаги реакциялар бўйича боради:



(б) реакцияда водород диссоциланмаган кислотадан олинади (масалан, кўмир кислотасининг симоб катодидаги электролизид).

Ишқорий муҳит бўлган сувли эритмаларда



реакцияси боради.

Мувозанат потенциалидан анча катта четланишлар ($> 60 \text{ мВ}$) бўладиган соҳада ўта кучланиш Тафель тенгламаси (XXV.13) билан аниқ ифодаланади, a ва b коэффициентлари (Вольтларда) тажрибалардан аниқланади ($j=1$ бўлганда $a=\eta$; $b=\Delta\eta/\Delta I_{gi}$). $\alpha_k=0,5$ (323- бет) ва 298 К да b нинг қиймати $2,303 RT/0,5F \approx 0,12$ га тенг.

Водород ажралиб чиқишида a нинг қиймати кенг чегарада ўзгаради — Pt да 0,1 В дан Hg да 1,6 В гача; b коэффициенти кислотали эритмаларда платинадан ва ишқорий эритмаларда симобдан ташқари, деярли ҳамма металларда 0,12 га яқин. $b \approx 0,12$ бўлган ҳамма металлар юқори ўта кучланишга эга бўлади.

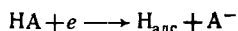
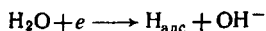
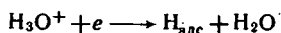
Симобда a ва b коэффициентлари ток зичлигининг кенг соҳасида ўзгармайди, кўрғошинда j нинг маълум бир қийматида a нинг ўзгариши содир бўлади, текис платинада эса a ҳам, b ҳам ўзгаради, бунда b нинг қиймати 0,03 дан 0,12 гача ўзгариши мумкин.

Монокристалларда a коэффициенти кристалл кирранинг индексига боғлиқ. Одатда металлнинг сирти микроскопик монокристалларнинг турли қирраларидан ташкил топган. Унда a — турли монокристалл қирралари сиртдаги микдорига боғлиқ бўлган ўртача катталиқ. Сиртни оксидлардан тозалаётганда ёки унинг зичлигини камайтираётганда a камаяди. Эритмада сиртга адсорбиланувчи моддаларнинг бўлиши a нинг қийматиға таъсир қилади. a нинг қийматини назарий ҳисоблаш амалга оширилмаган.

Водород ионлари зарядсизланишининг келтирилган реакциялари бир неча босқичда содир бўлади:

I. Катодга гидроксоний ионларининг (электр ёрдамида ташиш, яъни миграция ва диффузия) ёки сув молекулаларининг (диффузия) келтирилиши.

II. Катод сиртига адсорбиланган водород атомларининг ҳосил бўлиши билан борадиган водород ионларининг зарядсизланиши:

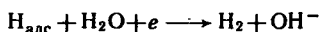
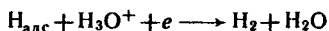


III. Адсорбиланган водородни катод сиртидан узоклаштириш. У турли йўллар билан бориши мумкин:

а) адсорбиланган атомларнинг металл сиртида молекулаларга рекомбинацияланиши ва уларнинг десорбцияси $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \longrightarrow \text{H}_{2, \text{адс}} \longrightarrow \text{H}_2$; металл катоди бу жараённинг катализатори бўлиб хизмат қилади;

б) катоднинг сиртидан озод водород атомларининг буғланиши (эмиссияси) $\text{H}_{\text{адс}} \longrightarrow \text{H}$, шундан сўнг водород яқинидаги суюклик ҳажмида атомларнинг рекомбинацияси содир бўлади $\text{H} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2$;

в) гидроксоний ионларининг ёки сув молекулаларининг бевосита адсорбиланган водород атомларида зарядсизланишидан иборат бўлган электрохимий десорбция



IV. Катоднинг сиртида ёки унинг яқинида газсимон водород пуфакчаларининг ҳосил бўлиши ва уларнинг юқорига кўтарилиши, яъни водороднинг газ фазасига олиб кетилиши.

Биринчи босқич нисбатан тез содир бўлади: кислотали эритмаларда катод сиртининг яқинида гидроксоний ионлари, ишқорий эритмаларда эса — сув молекулалари доимо етарли бўлади.

Тўртинчи босқич фақат кучли адсорбиловчи металлларда, масалан, платиналанган платинада, секин ўтади. Шундай қилиб, бутун жараённинг тезлиги зарядсизланиш тезлиги (иккинчи босқич) ва водородни узоклаштириш (учинчи босқич) орасидаги муносабат билан белгиланади.

Агар атомар водород катоднинг сиртига кўп миқдорда адсорбиланса, у ҳолда унинг ажралиб чиқиши узоклаштириш тезлиги билан, акс ҳолда эса зарядсизланиш тезлиги билан аниқланади.

Юқори ўта кучланишга эга бўлган металлларда ($b = 0,12$) жараённинг тезлиги зарядсизланиш тезлиги билан чегараланади ва металл сиртидаги рекомбинациядан сўнг водороднинг узоклаштирилиши содир бўлади (III а механизми бўйича). Кичик ўта кучланишли металлларда, яъни кичик b ларда, жараённинг тезлигини узоклаштириш босқичи белгилайди.

Тенгламани келтириб чиқарилишининг маъноси бўйича, Тафель тенгламаси фақат зарядсизланиш актига тегишли эканлигини таъкидлаб ўтади. Платинада b коэффициентининг ўзгариши (юқорига қаранг), ток зичлигининг қандайдир қийматида водород ажралиб чиқиши механизмнинг ўзгарганлигини кўрсатади.

Ишнинг бажарилиши

Водороднинг ўта кучланишини кўрғошин, мис, никель, кобальт ва бошқа электродларда H_2SO_4 нинг 0,5 *m* эритмасида ўлчанади. Ишнинг мақсади — Тафель тенгламасидаги *a* ва *b* коэффициентларни аниқлаш, ташиш коэффициенти ва алмашиниш токини ҳисоблаб чиқариш.

Ўлчашларни потенциометр (XXV.2- расм) ёки потенциостат П — 5827 М ва сон кўрсаткичли вакуумли вольтметр Ш — 1413 (XXV.3- расм) ёрдамида уч электродли ячейкада олиб борилади.

Иш тартиби. 1. Цилиндрсимон катоднинг сирти аниқланади: $S = \pi d^2/4 + \pi dl$ (*d* — диаметри, *l* — эритмага тушириляётган қисмининг узунлиги; узунликни ўлчаш аниқлиги ± 1 мм).

2. Берилган зичликлар бўйича ток кучлари ҳисобланади.

3. Катод қўтир қоғоз билан ялтирагунча тозаланади.

4. Ячейка кислота билан тўлдирилади. Эритмага текшириляётган (1) ва кутблантирувчи (2) электродлар туширилади. Катодга электролитик кўприкнинг учи келтирилади (н. к. э. мусбат).

5. Қурилма йиғилади (XXV.7- расм).

6. Топширикда қайд этилган бошланғич ток зичлигида 15 мин давомида электролиз олиб борилади ва бу билан катод сиртида керакли ҳолат яратилади.

7. Текшириляётган водород электроди ва н. к. э. орасидаги ЭЮК ўлчанади.

8. Кутбланишни ўчирмасдан туриб, топширикка биноан ток зичликлари ўрнатилади.

9. Ток зичликларининг 7—9 та қийматларида *E* нинг қийматлари ўлчанади. Навбатдаги ўлчашларга ушланмасдан ўтилади, кейинги кузатишга 10—15 с сарфланади (шошмасдан ишлаш керак).

10. Ҳар бир металл билан ўлчашлар ўтказиш учун, шу металлга мўлжалланган махсус стакандаги кислота эритмалари ишлатилади. (Аралаштириб юборманг!)

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати °С H_2SO_4 эритмаси: $m = 0,5$ моль/кг; занат потенциал: $E_{эл. мув.} =$ $m_{\pm} = \dots \gamma_{\pm} = \dots$ (VII илова), $a_{\pm} = \dots$ (Уртача ион активлигини ҳисоблашни қаранг).	Водород электродининг муво- ... В; E (н. к. э.) = ... В... катоддаги ўлчашлар. Катод ўлчамлари: $d = \dots$ см; $l = \dots$ см; $S = \dots$ см ² .
---	---

Тажриба тартиби	Ток кучи, А	Ток зичлиги А/см ²	Еўлчанган В
1	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$	0,412
2	0,005	$5 \cdot 10^{-4}$	0,425

... катоддаги ўта кучланишларни ҳисоблаш.

Тажриба тартиби	$j, \text{ A/cm}^2$	$\lg j$	$E_{\text{улч}}, \text{ В}$	$E_{\text{к}}-E$ (н. к. э.) — $E_{\text{улч}}, \text{ В}$	$\eta-E_{\text{эл. мув}}-E_{\text{к}}, \text{ В}$
1	$3 \cdot 10^{-4}$	-3,523	0,412		

Абсциссалар ўқи бўйича $\lg j$, ординаталар бўйича эса η ларни кўйиб, катод соҳасидаги ўта кучланишлар графиги тузилади. Графикнинг тўғри чизикли қисми бўйича Тафель тенгламасининг a ва b коэффициентлари топилади. Ташиш коэффициентини α_* ва алмашinish токининг зичлиги j_0 ҳисобланади. $E=f(j)$ боғланишининг эгрилари тузилади.

Тасодиқий хатоликларни аниқлаш.

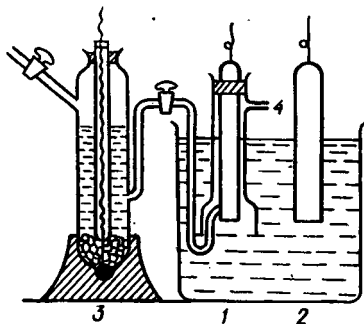
I. Тўғри чизиклар ўтказилиши керак бўлган нуқталар, одатда тўғри чизикда аниқ ётмайди. Шунинг учун тажрибадаги тасодиқий хатоларни 0,95 ишончлилик эҳтимоллиги билан статистик ишловга учратиш мумкин.

II. Сонли вольтметр билан ишлаётганда E нинг биргина қиймати узлуксиз равишда ўзгариб туришини сезиш мумкин. 7—9 та қийматларни белгиллагандан сўнг, хар 15—20 с ўтганда катодли вольтметр кўрсатишлари устида статистик ишлов ўтказиш лозим. У температурага боғлиқ бўлади.

XXV. 7-расм. Водороднинг ўта кучланишини ўлчаш учун мўлжалланган уч электродли ячейканинг тузилиши.

Электродлар:

1 — текшириляётган; 2 — ёрдамчи; 3 — катод; 4 — водородни киритиш ёки чиқариш учун мўлжалланган найли йўл.



Водороднинг анодли оксидланишининг қутбланиш эгрилари

Ўлчашлар водород оқимида олиб борилади (XXV.7- расм). Кислотали муҳитда нодир металллар электрод бўлиб хизмат қилади (Pt, Au, Ir), ишқорий муҳитларда — никель. Айланувчи диски электродга эга бўлган, контакт учун қурилма билан таъминланган, уч электродли ячейкада концентрацион қутбланишининг таъсири кўринади. Никель электроди кислотали муҳитда қўлланилганида никель (анод) нинг эриши сезилиб қолади. XXV.6 (б)-расмдаги каби графикни тузиб катодли ва анодли Тафель тўғри чизикларининг кесишган нуқтаси бўйича j_0 ва α топилади.

Машқлар

1. Фрумкин-Фольмернинг тенгламаси зарядсизланиш-ионланиш жараёнини бир босқичли деб ҳисоблаб чиқарилган. Жараёнининг бир босқичли эмаслигини тажрибада қандай қилиб ҳисобга олиш керак?

2. Кислота эритмаси рН нинг ўта кучланишга таъсирини Тафель тенгламасига қандай қилиб киритиш мумкин?

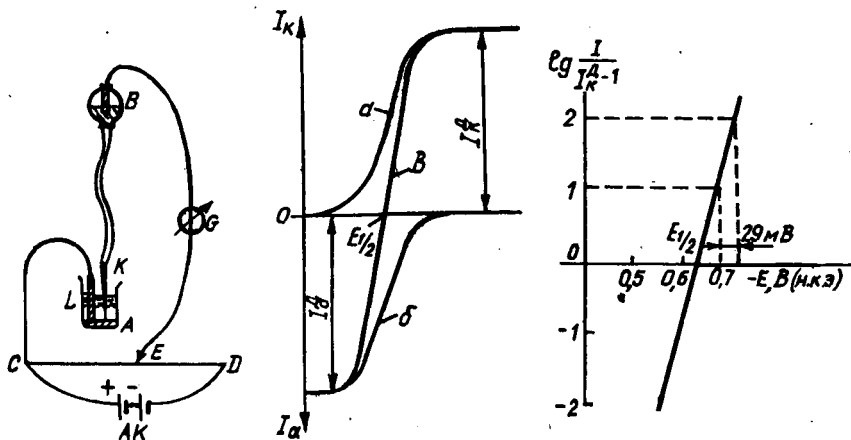
ТАВСИЯ ҚИЛИНАДИГАН АДАБИЁТЛАР

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 1978, с. 177—179, 184—190.

Феттер К. Электрохимическая кинетика, Пер. с немецкого. Под ред. чл.-корр. АН СССР Я. М. Колотыркина, с. 579—588.

XXV. 4. ЭЛЕКТРОД РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ КИНЕТИКАСИНИ УРГАНИШ

Электрод реакцияларининг кинетикасини классик усулларда ўрганаётганда ишчи электродлар сифатида томувчи симоб электроди (т. с. э.) (полярографик усули) ва айланувчан диски электрод. (айланувчан диск усули) энг кўп ишлатилади.



XXV. 8- расм. Томувчи симоб электродининг кутбланиш схемаси:

A — электрод ячейкаси; K — томич электроди; L — кутблантирувчи электрод; B — симобли резервуар; CD — силжувчи E контактли кучланиши бўлувчи; G — гальванометр; AK — аккумулятор.

XXV. 9- расм. Қуйидаги холлар учун қайтар полярографик тўлқинлар:

a — электр таъсиридаги катодли қайтарилш; б — электр таъсиридаги анодли қайтарилш; в — кутбсизлантиргичнинг (деполяризатор) оксидланган ва қайтарилган қўринишлари текшириляётган туркумда электролиз олдидан ҳам бор.

XXV. 10- расм. Cd^{2+} нинг электр таъсиридаги қайтарилш реакцияси полярографик тўлқинининг кўриниши.

Полярографик усул

Осон кутбланувчан, тоза ва янгиланувчан сиртга эга бўлган т. с. э. да яхши қайта такрорланувчи $I=f(E)$ боғланишли эгрлар олинади. Шу туфайли т. с. э. электрохимёвий жараёнларни ўрганишга жуда ярқлидир. Т. с. э. (XXV. 8- расм) ички диаметри 0,05—0,1 мм бўлган шиша капиллярдан иборат бўлиб, ундан симоб 1—3 с оралиғида томчилар ҳолатида оқиб тушади. Капиллярнинг бошқа учига шланг ёрдамида симобли резервуар уланади. Ҳар бир янгидан ҳосил бўлаётган томчида ток кучи нол қийматдан берилган потенциалга жавоб берувчи максимал қийматга қадар ошиб боради. Ток кучи демпфирланган (ўртача қийматни кўрсатувчи) гальванометрда ўлчанади, у кучланишга боғлиқ равишда ток кучининг ўртача қийматини кўрсатиб боради. Алоҳида томчиларда ток

кучининг вақт ўтиши билан ўзгариши ўртача киймат яқинида фақат кичик ораликдаги тебранишлар орқалигина кўриниб туради.

Кутбланмайдиган ёрдамчи электрод сифатида иккинчи тур электрод (каломель, симоб сульфат) қўлланилади. Бу электродлар учун электрод жараёнининг тезлик константаси k_0 катта кийматларга эга. Полярографияда қўлланиладиган ток кучи кичик ($10^{-5} - 10^{-4}$ А), ёрдамчи электроднинг сирти эса симоб томчиси сиртидан анча катта бўлади (яъни симоб томчисидagi ток зичлиги ёрдамчи электроднинг ток зичлигидан кўп марта катта). Шунинг учун ёрдамчи электроднинг кутбланишини ҳисобга олмасдан, берилган ҳамма кучланиш ишчи электроднинг потенциалини ўзгартиришга сарфланади, ёрдамчи электроднинг потенциали эса ўзгармасдан қолади, деб ҳисобланса бўлади. Бу ҳолда ёрдамчи электроддан солиштириш электроди сифатида фойдаланиш ҳам мумкин.

Агар т. с. э. ни шу электродда оксидланиш ёки қайтралишга қодир модда тугган эритмага жойлаштирилса, бирон бир потенциалда (ажралиш потенциали) занжирда электр токи пайдо бўлади. Полярографик усул билан олинган кутбланиш эгриси кўпинча полярографик тўлқин деб аталади. Полярографик тўлқинлар XXV.9-расмдаги кўринишга эга бўлади. Қайтар, қайтмас ва квазикайтар полярографик тўлқинлар бўлади. Агар тезлик константалари катта бўлса ($k_0 > 10^{-2}$ см/с), унда жараён диффузия билан тўлиқ белгиланади ва бу ҳолда полярографик тўлқин қайтар дейилади. Агар электрод жараёнининг тезлик константаси $k_0 < 5 \cdot 10^{-5}$ см/с бўлса, олинган полярографик тўлқин қайтмас бўлади. Агар тезлик константаси $2 \cdot 10^{-2} > k_0 > 5 \cdot 10^{-5}$ см/с оралигида бўлса, унда жараёни кўпинча квазикайтар деб аталади.

Диффузион ток кучининг чегаравий ўртачаси қуйидаги кўринишда ифодаланади:

$$I^D = 0,627 n F c D^{1/2} m^{2/3} t^{1/2} \quad (\text{XXV. 14})$$

Бу-ифодада I^D — ток кучи, мкА; n — электрод жараёнида катнашаётганда электронлар сони; c — концентрация, ммоль/л; m — симобнинг оқиш тезлиги, мг/с; t — оқиш даври.

Оқиш тезлигини 20—30 мин ичида оқиб тўшган симоб массаси бўйича аниқланади.

Томчининг ўсиши бошланишидан унинг узилгунига қадар ўтган вақтни, яъни томиш даврини секундомер бўйича аниқланади. Одатда 5—10 томчи ҳосил бўлишга улгурган вақтни ўлчаб, уни томчилар сонига бўлинади. Электрод жараёнида катнашаётган электронлар сони n ни қайтар тўлқиннинг анализидан аниқласа бўлади (бу ҳақда қуйида сўз юритилади).

Шундай қилиб, чегаравий диффузион ток кучини ўлчаб, зарядсизланаётган заррачанинг диффузия коэффициентини ҳисоблаш мумкин. Нернстнинг (XII.15) тенгламаси асосида ва (XXV. 3) тенглама бўйича қайтар полярографик тўлқин тенгламасини олиш мумкин:

$$E_k = E_k^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_k^D - I} \quad (\text{XXV.15})$$

анод реакциялари учун

$$E_a = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_a^D - I}{I} \quad (\text{XXV.16})$$

кутбсизлантиргич (деполяризатор)нинг оксидланган ва қайтарилган кўринишлари тадқиқот қилинаётган

$$E_{zn} = E_{zn}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I - I_a^D}{I_k^D - I} \quad (\text{XXV.17})$$

системада электролиз олдидан ҳам мавжуд бўлиш шарида (XXV.9- расмга қаранг).

Бу тенгламаларда I_k^D ва I_a^D — катод ва анодларнинг чегаравий ток кучлари.

Полярографик тўлкини (XXV.15) тенглама билан ифодаланувчи катод жараёнини, масалан, $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd(Hg)$ реакциясини кўриб чиқамиз. Полярографик тўлкинларни анализ қилишда $\lg[I/(I_k^D - I)] - E$ (XXV.10- расм) координаталаридан фойдаланиш қулайдир.

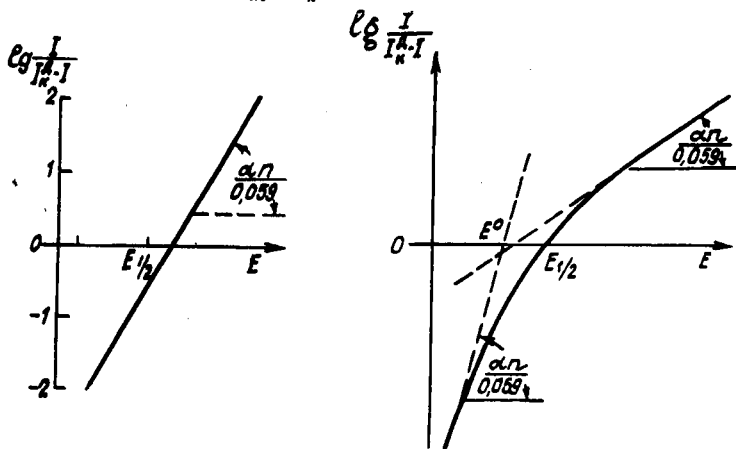
Агар $I = I_k^D/2$ бўлса, $\lg[I/(I_k^D - I)] = 0$ ва $E_{1/2} = E^0$ бўлади. $E_{1/2}$ потенциали яримтўлкин потенциали дейилади. Тахминий тенгламалардан (XXV.15) — (XXV.17) кўринишича, қайтар жараёндаги яримтўлкин потенциални стандарт потенциалга тахминан тенг деб ҳисоблаш мумкин. Демак, $E_{1/2}$ кутбсизлантиргич учун константа бўлади. Агар (XXV.15) тенгламага константаларнинг 25°C даги $\lg[I/I_k^D - I]$ нинг E га боғлиқлиги кўринишида ёзсак,

$$\lg \frac{I}{I_k^D - I} = \frac{n}{0,059} (E_{1/2} - E) = \frac{n}{0,059} \Delta E \quad (\text{XXV.18})$$

унда ушбу боғланиш тўғри чизикни беради ва унинг бурчак коэффициенти $n/0,059$ га тенг бўлади.

Шундай қилиб, қайтар реакциялар учун

$$\frac{\Delta E}{\lg[I/(I_k^D - I)]} = \frac{0,059}{n}$$



XXV. 11- расм. Қайтмас полярографик тўлкиннинг кўриниши (E нинг қиймати м.к.э. га нисбатан топилган).

XXV. 12- расм. Квазиқайтар полярографик тўлкиннинг кўриниши.

нисбат бир валентли ионларнинг зарядсизланишида $58-60$ мВ ни, икки валентли ионларда $29-30$ мВ ни, уч валентли ионларда $19-20$ мВ ни ташкил қилади.

Қайтар полярографик тўлкиндан зарядсизланиш-ионланиш босқичи ҳақида ҳеч қандай маълумотларни олиш мумкин эмас.

Агар ҳосил бўлган полярографик эгрининг ётиқлиги диффузия кинетикаси кўрсатганидан фарқ қилса, бу ҳол электрохимий реакция тезлиги моддани

электроднинг сиртига етказиб бериш тезлигидан кичик эканлигини билдиради.

Кайтарилиш жараёнидаги қайтмас полярографик тўлқин учун

$$\lg \frac{I}{I_k^D - I} = \lg 0,886 k_0 \sqrt{\frac{t}{D}} - \frac{\alpha n F}{2,3RT} (E - E^0) \quad (\text{XXV.19})$$

тенглама тўғри бўлади.

Шундай қилиб, қайтмас полярографик тўлқин учун ҳам $\lg\{I/(I_k^D - I)\}$ нинг E га боғлиқлиги, худди қайтарга ўхшаш, чизикли табиатини сақлаб қолади ва $\alpha n/0,059$ га тенг бўлган ушбу тўғри чизикнинг ётиқлиги бўйича ташиш коэффициентини α ни (XXV.11-расм) аниқлаш мумкин.

Ташиш коэффициентини билган ҳолда (XXV.19) тенглама бўйича электрод реакциясининг k_0 тезлик константасини ҳисоблаш мумкин. Қайтмас жараёнларда яримтўлқин потенциали $E_{1/2}$ нинг стандарт потенциалга E^0 тенг эмаслигини ва томиш даврига боғлиқ эканлигини таъкидлаб ўтамыз.

Квазикайтар электрод жараёни учун $\lg\{I/(I_k^D - I)\} - E$ координаталардаги график тўғри чизикни беради (XXV.12-расм).

Ташиш коэффициентини α полярографик тўлқиннинг юқори қисми ётиқлигидан аниқлашнинг мумкинлиги XXV.12-расмдан кўриниб турибди, агар (XXV.19) тенгламага қайтар яримтўлқин потенциалдан 200 мВ ва ундан кўпроқ манфий потенциалга мос келган ток кучи қўйилса, бу тенгламадан тезлик коэффициентини ҳисобласа бўлади.

Шундай қилиб, зарядсизланаётган заррачаларнинг диффузия коэффициентини, электрод жараёнида катнашаётган электронларнинг сонини, шунингдек ташиш коэффициентини ва тезлик константаларини (агар уларнинг қиймати $2 \cdot 10^{-2}$ см/с дан кичик бўлса) полярографик эгрилардан аниқлаш мумкин. Тезлик константаси $2 \cdot 10^{-2}$ дан катта бўлган электрохимёвий жараёнларга қайтар тўлқинлар мос келади. Демак, бундай реакциялар учун полярографик тўлқинлардан кинетик характеристика олиб бўлмайди, k_0 ва α ларни топиш учун релаксацион усуллардан фойдаланилади.

Айланувчи диск усули

Электрохимёвий жараёнларни ўрганаётганда айланувчи диски электрод усулидан фойдаланилади (XXIII бобга қаранг), бунда айланиш частотаси 100 дан 10000 айланиш/мин гача бўлади. Тадқиқотларни одатда уч электродли схема бўйича олиб борилади. Ташқи манбадан айланувчи диски электрод ва ёрдамчи электрод (одатда платина) орасига маълум кучланиш берилади. Ишчи электроднинг потенциалини солиштириш электродига нисбатан ўлчанади. Худди полярографик усулдаги каби кутбланиш эгрилари тузилади. Улар ҳам тўлқин кўринишига эга, концентрацион кутбланишда (XXV.3) ва электрохимёвий кутбланишда (XXV.11) тенглама билан ифодаланиши мумкин.

Айланувчи диски электроддаги чегаравий диффузион ток дискиннинг айланиш частотасида олинган квадрат илдизга $\omega^{1/2}$ чизикли боғланган (XIII.3-бўлимга қаранг):

$$j_{\text{чегар.}} = 0,62 nFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_0 \quad (\text{XXV.20})$$

Тўғри чизик координаталар бошидан ўтади.

(XXV.20) тенглама чегара қаватда зарядсизланаётган заррачаларнинг диффузия коэффициентини аниқ $\pm(1-2\%)$ ҳисоблашга имконият беради. Агар диффузия коэффициентини бошқа усул билан аниқланган бўлса, бу тенгламадан электрохимёвий реакцияда ташилаётган электронлар сонини топиш мумкин, бу эса реакция механизминини ўрнатишда жуда аҳамиятлидир.

Айланувчи диски электрод ёрдамида электрохимёвий жараённинг секин борувчи босқичининг табиатини аниқлаш мумкин. Агар диффузия лимитловчи бўлса, айтганимиздек, $j_{\text{чегар.}} = (f\omega^{1/2})$ боғланиш чизикли бўлади.

Агар жараёнининг тезлиги массани ташиш билан боғлиқ бўлмаган боскичларда белгиланса, ток айланиш тезлигига боғлиқ бўлмайди. Нихоят, $j_{\text{чегар}} = f(\omega^{1/2})$ боғланиш чизикли бўлмаганда, аралаш режим шартлари бўлиши мумкин.

Шундай қилиб, худди полярографик усулдаги каби, айланувчи диск усулида қайтар қутбланиш эгриси бўйича диффузия коэффициентини ва электрокимёвий жараёнининг элементар актида қатнашаётган электронлар сонини ҳисоблаш мумкин. Агар қутбланишнинг табиати электрокимёвий бўлса, қутбланиш эгрилари электрокимёвий реакциянинг тезлик константасини ва ташиш коэффициентини аниқлашга имкон беради.

Ишнинг бажарилиши

1-топшириқ. $\text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$ ва $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ электрокимёвий реакцияларида қатнашаётган электронлар сонини, Cd^{2+} ва Cr^{3+} катионларининг диффузия коэффициентларини полярографик усулда топинг.

1. Cd^{2+} ва Cr^{3+} ларнинг электр таъсирида қайтарилиш реакцияси учун индифферент электролитнинг (Na_2SO_4) бир неча концентрацияларида (0,2—0,5 М) т. с. э. да қутбланиш эгриларини $J-E$ олинг.

2. Қутбланиш эгриларининг ётиклиги бўйича электрокимёвий жараёнда қатнашаётган электронлар сонини ҳисобланг.

3. Чегаравий диффузион токнинг қийматларидан Cd^{2+} ва Cr^{3+} ионларининг фоннинг (жараёнининг боришини таъминлаб, реакцияда иштирок этмайдиган электролит эритмаси) ҳамма концентрацияларидаги диффузия коэффициентларини ҳисобланг.

4. Экстраполяция ёрдамида фоннинг концентрацияси нол бўлгандаги диффузия коэффициентини аниқланг.

5. Электр ўтказувчанлики ўлчаш оркали чексиз суюлтирилган CdSO_4 ва $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ эритмаларининг электр ўтказувчанлигини топинг.

6. Нернст тенгламаси (XXV.21) ёрдамида чексиз суюлтирилган эритмалар учун 298 К даги катионлар диффузия коэффициентларининг D_+^0 қийматларини ҳисоблаб топинг:

$$D_+^0 = \frac{RT}{zF^2} \lambda_+^0 = \frac{2,67 \cdot 10^{-7}}{z} \lambda_+^0 \quad (\text{XXV.21})$$

Бу ерда λ_+^0 — чексиз суюлтирилган эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль катион учун}$).

7. Нернст тенгламаси бўйича ҳисобланган D_+^0 нинг қийматларини полярографик усулда топилган D_+^0 нинг қийматлари билан солиштиринг.

2-топшириқ. Cd^{2+} ионларининг электр таъсирида қайтарилиши электрокимёвий жараёнининг тезлигини лимитловчи боскичнини айланувчи диски электрод усули ёрдамида аниқлаш.

1. $5 \cdot 10^{-3} \text{м CdSO}_4 + 1,0 \text{м MgSO}_4$ эритмаларини тайёрланг.

2. Cd электродининг бир неча потенциалларида диски электроднинг ўзгармас айланиш тезлигидаги катод тоқининг кучини ўлчанг.

3. Олинган натижалар асосида қутбланиш эгрисини тузинг.

4. Диски электроднинг турли айланиш тезликларидаги ва Cd электродининг турли потенциалларидаги ток кучини ўлчанг. Лимитловчи боскичнинг табиати ҳақида хулоса қилинг.

5. Кадмий (II)-ионнинг диффузия коэффициентини аниқланг.

Тавсия қилинадиган адабиётлар

Корыга И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия, М., Мир, 1977.
Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 1973.

XXV. 5. ЭЛЕКТРОД ЯКИНИДАГИ ҚАВАТНИНГ рН ИНИ ЎЛЧАШ

Электрод якинидаги қаватнинг кислоталилиги ва электрохимёвий жараёнларнинг босқичлари

Электрод эритмаларининг кислоталилиги кўп электрохимёвий жараёнларга таъсир қилади. Хусусан, унга металлларни катодли қайтариш орқали олинган чўкмаларнинг хоссалари боғлиқдир. Электрохимёвий реакцияларнинг босқичлари ва тезликлари кислоталиликка боғлиқдир.

Масалан, кислотали эритмалардан $\text{H}_3\text{O}^+ + e \longrightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ реакцияси бўйича водороднинг ажралиб чиқиш тезлиги водород ионлари концентрациясига пропорционалди: $v_{\text{H}_2} = k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \exp(-\alpha_{\text{H}^+} FE/RT)$; ишқорий эритмалардан эса, $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + e \longrightarrow 1/2 \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ реакцияси бўйича гидроксил ионларининг концентрациясига пропорционал:

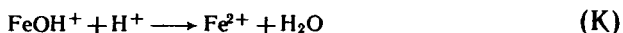
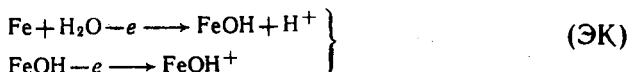
$$v_{\text{H}_2} = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \exp(-\alpha_{\text{OH}^-} - FE/RT)$$

ёки водород ионларининг концентрациясига тескари пропорционал:

$$([\text{OH}^-] = K_{\text{сыв}} / [\text{H}^+]).$$

Металлларнинг эриши одатда электрохимёвий (ЭК) босқичлардан ташқари кимёвий (К) босқичларни ҳам ўз ичига олади. Темирнинг анодли эриши учун қуйидаги механизмлар таклиф қилинган:

нейтрал мухит —



ишқорий мухит —



Ушбу реакцияларнинг механизми хақида мураккаброк тасаввурлар ҳам мавжуд.

Зарядсизланиш-ионланиш босқичлари бевосита электрод сиртининг якинида содир бўлади. Бу соҳадаги кислоталилик pH_s диффузион қаватдан ташқарида эритма ҳажмидаги кислоталилик pH_0 дан таъсирлашаётган заррачаларнинг (протонларнинг ҳам) зарядланиш-ионланиш тезликларининг тенг эмаслиги ва уларнинг реакция зонасига ташиш тезлиги билан фарқланади. Шунинг учун pH_s ни ўлчаш ва электрохимёвий реакцияларнинг тезликлари ва механизмлари билан таққослаш зарурлиги вужудга келади.

Ўлчаш усуллари

pH_s ни ўлчаш учун оптик усуллар, намуналарни ажратиб олиш усули, шунингдек, металл-водород, узлуқли диск ва зондли электродлар қўлланиладиган усуллардан фойдаланилади. Охиригги икки усул кўпроқ қўлланилади.

Дискли электрод усулида диск ва сурмали халка бир-бирдан юпка

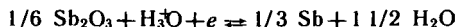
фторопласт* билан ажратилган. Кутблантирувчи токни ўчириш зарурияти бўлганда (337-бет) pH нинг кийматини халқа потенциалнинг камайиши эгриси бўйича $t = 43,1 (\nu/D)^{1/3} \cdot [\lg r_{2,0}/r_{1,0}]^{2/3} \frac{1}{N_0} c$ га тенг вақт оралигида ҳисобланади,

бу ерда ν — эритманинг кинематик қовушқоқлиги, m^2/c ; D — бу эритмадаги водород ионларининг диффузия коэффициентини, m^2/c ; $r_{1,0}$ — дискнинг радиуси; $r_{2,0}$ — узукнинг ички радиуси; N_0 — дискнинг айланиш частотаси.

Бу усул pH_н нинг энг тўғри кийматларини бериши керак.

Охириги вақтда pH_н ни аниқлаш учун икки турдаги зондли микроэлектродлар қўлланилмоқда: иккинчи тур металл электродлари (металл, металл оксиди) ва шиша электродлар.

Иккинчи тур электродлар фторопластга прессланган сурма ёки вольфрам ипларидан тайёрланади. Сурма электроднинг вазифасини тушунтириб берамиз. Унда куйидаги мувозанат мавжуд:

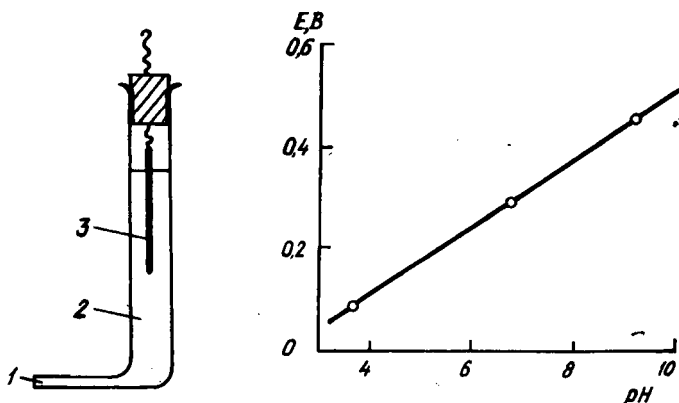


Электрод потенциали водород ионларининг концентрациясига боғлиқ ва $E(\text{H}^+, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}) = E^0 + 0,1 \lg a_{\text{H}^+}$ га тенг. Θ нинг киймати $2,303 (RT/F) = 1,98 \cdot T/10^4$ В га тенг бўлган назарий катталикдан бир оз фарқ қилади. Тажрибада сурма электроди потенциалнинг pH га боғлиқлиги (298 К да) топилган:

$$\text{pH} = 1-5 \quad E(\text{H}^+, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}) = -0,0415 - 0,485 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = 9-12 \quad E(\text{H}^+, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}) = -0,009 - 0,0536 \text{ pH}$$

pH и 5 дан 9 гача бўлган электроднинг потенциали бекарордир.



XXV. 13- расм. Микрошиша электрод:

1 — электрод шишасидан қилинган мембрана; 2 — 0,1 М HCl эритмаси; 3 — кумуш хлорид электроди.

XXV. 14- расм. Микрошиша электроднинг калибровкаси.

Механик равишда тозаланган электрод текширилатган эритмага туширилади ва озгина Sb_2O_3 нинг майда кукўни солинади. 5—10 мин ўтгандан сўнг потенциал ўрнатилади, лекин вақт ўтиши билан секин ўзгариб боради (4—5 мВ/соат). Улчашлар олдидан электрод буфер эритмаларида каломель-солиштириш электроди билан жуфт ҳолда калибровкаланади ва $E(\text{H}^+, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}) = f(\text{pH})$ боғланишдаги

* Халқа бошқа металлдан ҳам тайёрланиши мумкин, бунда у водород ионларига нисбатан қайтар электродни вужудга келтириши керак.

график тузилади, ундан $E(H^+, Sb_2O_3, Sb)$ нинг ўлчанган киймати бўйича эритманинг рН и топилади. Сурма электродини H_2S, H_2O_2 ва Bi, Pb, Sn металлларнинг тузлари, ишкорий металлларнинг сульфатларини тутган эритмаларда қўллаш мумкин эмас.

Ишкорий эритмалардаги ўлчашлар учун вольфрам электродларини қўллаш тавсия қилинади.

Иккинчи тур электродларининг афзаллиги уларнинг қаршилиги кичиклиги ва хоҳлаган конфигурацияли зондларни тайёрлаш имкониятининг борлигидадир. Бу электродларни кутбланувчи электроддан шундай масофада жойлаштириш лозимки, бунда металлларнинг тасодифий контактига имконият бўлмаслиги керак (10—20 мкм).

Микрошиша электрод (м. ш. э.) нинг кўриниши Луггин капиллярига ўхшаш бўлиб, унинг учига махсус электрод шишасидан ясалган парда пайвандланган (XXV.13-расм). Капилляр диаметрининг иложи борича кичик бўлиши мақсадга мувофиқдир (0,1 мм гача).

Капилляр диаметрини кичиклаштириш рН — ўлчагичнинг кириш қаршилиги билан чегараланади. Ишчи сиртнинг диаметри 0,5 мм гача бўлган м. ш. э. ўлчашларда оддий рН-ўлчагичлардан фойдаланишга имконият беради, масалан, ЛПУ — 0,1 ЛПМ — 60 М ва рН — 340. М. ш. э. ни HCl эритмаси (0,1 н) билан тўлдирилади, унга кумуш хлорид билан копланган кумуш сим туширилган бўлади (Г илова).

Электрод яқинидаги каватнинг кислоталигини текшириб туриш учун м. ш. э. ишлатилаётганда, капилляр деворлари ўлчанаётган ЭЮК ни яратишда қатнашмаслиги лозим. Бу шартларга 29-тартибли ва БД — I шишалари жавоб беради, улар одатда шиша электродларининг бўйин қисми сифатида ишлатилади.

Электрод яқинидаги каватнинг рН ини ўлчашдан аввал м. ш. э. стандарт буфер эритмаси бўйича калибровка қилинган бўлиши керак. $E = f(\text{рН})$ нинг $T = 298 \text{ К}$ даги қиялик бурчаги 0,059 В бўлиши керак (XXV.14-расм).

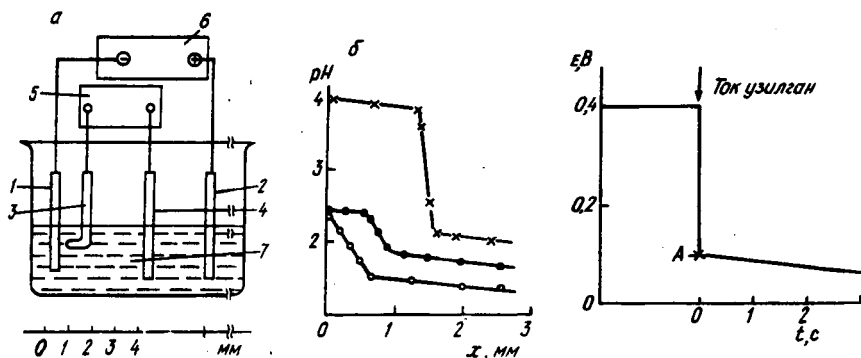
Ўзгармас потенциалнинг ўрнатилиш вақти электрод шишасининг хилига ва текширилаётган эритмаларнинг таркибига боғлиқ. Таркибида литий бўлган КСТ шишадан ва Корнинг — 015 маркали шишадан қилинган электродларнинг потенциаллари буфер эритмаларда ва суюлтирилган эритмаларда бир онда ўрнатилмади.

Тузларнинг концентранган эритмаларида м. ш. э. нинг потенциали вақт ўтиши билан ўзгариши мумкин. Агар шиша электродни сошлаш учун таркибида ишчи эритмалар тутган электролитли буфер эритмаларидан, электродларни ювиш учун эса электролитнинг ишчи эритмасидан фойдаланилган бўлса, потенциалнинг ўзгаришлари йўқотилади.

Электрод яқинидаги каватнинг кислоталигини турли усулларда ўлчаб ўзаро солиштирганда, тажрибада аниқланган кийматнинг кинетик тенгламага қўйиладиган ҳақиқий кийматга мос келиши ҳақидаги савол туғилади. Электрод яқинидаги ҳақиқий кислоталилик сифатида қўш ва диффузион каватлар чегарасидаги водород ионларининг концентрацияси қабул қилиниши керак. Оптик усуллар ва намуналар ажратиб олиш усуллари электрод яқинидаги каватда етарли даражада қалин бўлган ўртача кислоталилик кийматини беради, бу киймат ҳақиқий кийматдан фарқ қилади. Металл — водород электроди ва халқали диск электроди усуллари ёрдамида ўтказилган ўлчашлар ҳақиқий кийматларни бериши керак.

Зондли электродлар ёрдамида кислоталиликнинг ҳақиқий кийматини ўлчаш учун электроднинг ён тарафини қўш электр кават чегарасидан ўтаётган текисликда жойлаштириш зарур. Бу талабни амалга ошириш мумкин эмас. Демак, зондли электродлар билан доимо ҳақиқий кийматлардан фарқ қилувчи катталар ўлчанади. Аммо зондли микроэлектродларнинг афзаллиги шундаки, улар ишлаётган электродларнинг сиртидан турли масофалардаги кислоталикни ўлчашга имконият беради. Агар бундай ўлчашларни амалга ошириш мумкин бўлса, нол масофага экстраполяция қилиш йўли билан кислоталикнинг ҳақиқий кийматини олиш мумкин.

Ўлчашлар шуни кўрсатдики, рН нинг кийматлари текширилаётган электрод ва индикатор электродлари орасидаги масофага, ток зичлигига, ҳароратга ва рН_0 га боғлиқ экан. Масофалар микроскоп ёки микрометр ёрдамида ўлчанади



XXV. 15- расм. Микрошиша электроди ёрдамида ўлчашлар.

а. Қурилманинг схемаси:

1 — текширилатган электрод; 2 — кутблантирувчи электрод; 3 — ҳаракатланувчи микрошиша электрод; 4 — солиштириш шиша электроди; 5 — рН — ўлчagич; 6 — кутблантирувчи мослама; 7 — эритма.

б. 2,5 М NiCl_2 эритмасининг электролизида рН нинг катодгача бўлган масофага боғлиқлиги; pH_0 : 1—1,5; 2—1,8; 3—2,2.

XXV. 16- расм. Кутблантирувчи ток ўчирилганда микрошиша электроди кўрсатишларининг вақт ўтиши билан ўзгариши.

(қурилманинг схемаси ва 2,5 М NiCl_2 эритмасининг электролизи натижасида олинган эгрлар XXV.15- расмда келтирилган). Микросурма электроди қўлланилганда ҳам шунга ўхшаш боғланишлар олинади.

Эгрларнинг бундай тузилиши назарий тасавурларга зиддек туюлади ва бу ҳодиса икки хил тушунтирилиши мумкин: рН нинг масофага боғлиқ равишда ўзгариши ишлаётган электроддан жуда кичик масофаларда ҳам кузатилиб, бу ўзгаришларни зондли электрод ўлчай олмади, ёки ишлаётган электроднинг яқинида водород ионлари концентрациясининг градиенти кичик ва рН нинг кийматига таъсир кўрсатмайди.

pH_0 ни ўлчаш электролиз занжири узилган ҳолатда бажарилиши лозим. Кутблантирувчи ток ўчирилган захоти м. ш. э. нинг потенциали кескин камаяди, кейинги бир неча секундларда эса м. ш. э. нинг кўрсатишлари деярли ўзгармайди (XXV.16- расм). ЭЮК — вақт эгри чизигидаги эгилиш нуктаси А электрод яқинидаги каватнинг рН ига аниқ жавоб берувчи ЭЮК ни кўрсатади.

Ишнинг бажарилиши

Алюминий коррозиясида ва анодли кутбланишда электрод яқинидаги каватнинг рН ини аниқлаш:

1. Уч-тўрт хил буфер эритмалар бўйича м. ш. э. нинг калибровкасини ўтказинг. М. ш. э. — ЭВЛ — 1М кумуш хлорид электроди жуфти учун ЭЮК нинг эритма рН идан боғлиқлик графигини тузинг.

2. Алюминийнинг 3% ли NaCl эритмасидаги коррозияси ва анодли кутбланиши учун электрод яқинидаги каватнинг рН ини аниқланг.

3. Қуйидаги боғланишларнинг графикларини тузинг:

а) алюминий аноддан турли масофадаги рН ни турли ток зичликларидаги қийматларни $x=0$ га экстраполяция қилиб, pH_0 нинг қийматини олинг;

б) pH_0 нинг ток зичлигига боғлиқлигини;

в) pH_0 нинг электролизнинг давомийлигига боғлиқлигини.

Ротинян А. Л., Овчинникова Т. М., Измерения кислотности в приэлектродном слое при электролизе водных растворов. Л., ЛДНТП, серия «Защитные покрытия», 1962.

Головчанская Р. Г., Селиванова Г. А. Итоги науки. Электрохимия, М., ВИНТИ, 1970.

Овчинникова Т. М., Равдель Б. А., Тихонов К. И., Ротинян А. Л. Методы и результаты исследования кислотности в зоне реакций. Горький, ГГУ, 1977.

XXVI боб. ЭЛЕКТРОД СИРТИДА ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ АДСОРБЦИЯСИ

Органик сиртга актив моддалар электрохимий жараянларда кўп қўлланилади. Сиртга актив моддалар иштирокида металлнинг катодли чўкмалари бир текисда ва майда кристалл шаклида бўлади, айрим ҳолларда эса, кўзга каби ялтирок тусга киради. Электролитга сиртга актив моддаларнинг қўшилиши пўлатнинг эгилувчанлигини оширади ва коррозияга қаршилиқ қилади. Сиртга актив моддаларнинг киритилиши металлнинг кайтмас ажралиш потенциалларини яқинлаштиради. Бундан электрохимий усулда қотишмаларни тайёрлашда фойдаланилади. Оралик моддаларнинг ва электрохимий реакциялар маҳсулотларининг адсорбциясини электр ёрдамида синтез олиб бораётганда ҳам ҳисобга олиш керак. Адсорбцияни ўрганиш учун электрокапилляр ўлчашлар ва кўш қаватнинг дифференциал сифимини аниқлаш усуллари қўлланилади. Охириги усул сиртга актив моддаларнинг қаттиқ электродлардаги адсорбциясини ўрганиш учун ҳам яроқлидир.

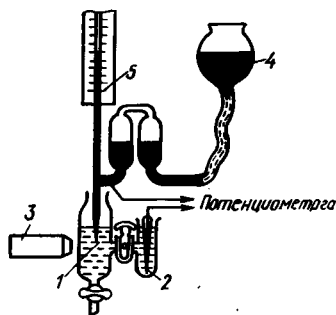
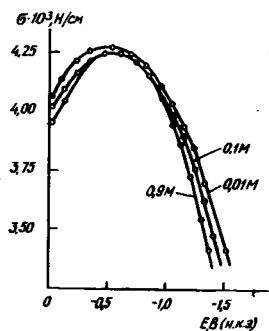
XXVI.1. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯР ЎЛЧАШЛАР

Электрокапилляр ўлчашларнинг асосида сирт таранглиги σ , сиртнинг Γ қаватидаги сиртга актив модданнинг ортикча микдори (адсорбцияси) ва электрод сиртининг заряди q орасидаги боғлиқлиқни ифодаловчи тенглама ётади:

$$d\sigma = -qdE - \sum \Gamma_i d\mu_i = -qdE - RT \sum \Gamma_i d \ln a_i \quad (XXVI.1)$$

Агар тажриба шароитларида эритмадаги ҳамма моддаларнинг активликлари ўзгармас бўлса ($\sum d \ln a_i = 0$), у ҳолда (XXVI.1) муносабатдан Липпман тенгламаси олинади:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{a_i} = -q \quad (XXVI.2)$$



XXVI. 1- расм. Симоб электродининг турли концентрацияли натрий фторид эритма-ларидаги электрокапилляр эгрлари.

XXVI. 2- расм. Гуининг капилляр электрометри схемаси:

1 — конуссимон капилляр; 2 — каломель электроди; 3 — горизонтал микроскоп; 4 — симоб учун резервуар; 5 — ўлчаш найчаси.

Ўлчашларни томувчи симоб электронда (т.с.э.) олиб борилади, унда симобнинг сирт таранглиги унинг зарядига ва эритманинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Электрокапилляр эгрининг ётиқлиги электрод сиртининг зарядини аниқлашга имкон беради. $\sigma = f(E)$ эгрининг максимум нуктасида $(\partial\sigma/\partial E)_a = 0$ ва, демак, $q = 0$ бўлади (XXVI.1-расм). Электроднинг сиртида озод зарядлар йўқ бўлган ҳолдаги электрод потенциал *нолинчи зарядли потенциал* деб аталган (А. Н. Фрумкин, 1927). Агар электрокапилляр эгрисининг максимум ҳолати эритмадаги моддаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлмаса, нолинчи зарядли потенциал фақат электроднинг ва эритувчининг табиати билангина белгиланади. Уни *нолинчи заряд нуктаси* деб аталади.

Қўш қаватнинг дифференциал ҳажми $dq/\partial E$ ни электрокапилляр эгрига уринмалар ўтказиш йўли билан σ ни E бўйича икки марта дифференциаллагандан сўнг аниқлаш мумкин эканлиги (XXVI.2) тенгламадан келиб чиқади:

$$C = dq/\partial E = -(\partial^2\sigma/\partial E^2)_a \quad (XXVI.3)$$

$E = \text{const}$ ва эритма ҳажмидаги сиртга актив модданинг концентрацияси ўзгараётган шароитни кўриб чикамиз. (XXVI.1) тенгламадан

$$d\sigma = -RT \sum \Gamma_i d \ln a_i \quad (XXVI.4)$$

ни олаемиз.

Сиртга актив моддаларнинг учламчи системалардаги (сиртга актив модда, сув, электролит) активлик коэффициентлари кўп ҳолларда маълум эмас ва одатда куйидаги тахминий муносабатдан фойдаланилади

$$\Gamma_i = -\frac{1}{2,3RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lg c_i} \right)_E \quad (XXVI.5)$$

Бунда адсорбцияланган модданинг активлик коэффициенти унинг c_i концентрацияси ортиши билан деярли ўзгармайди деб фараз қилинади. Кўпинча сиртдаги ортикча микдор Γ_i ни сиртнинг концентрация билан бир деб ҳисобланади, бу эса унчалик тўғри бўлмаган тахминдир.

Таърифта биноан электрод сиртининг адсорбцияланган молекулалар билан тўлиш даражаси

$$\theta = \Gamma/\Gamma_{\max} \quad (XXVI.6)$$

га тенг, бу ерда Γ_{\max} — электроднинг 1 см^2 сиртига адсорбцияланган органик модданинг максимал микдори. Таърибада олинган қийматларни Γ_i нинг $1/c_i$ га боғлиқлиги графигини тузиш орқали сиртга актив модданинг чексиз катта концентрациясига экстраполяция қилиш йўли билан Γ_{\max} нинг қиймати топилади.

Демак, Γ_i ва θ ларни аниқлаш учун электроднинг турли потенциалларида ва органик қўшимчаларнинг турли концентрацияларида сирт таранглигини ўлчаш зарур. Ўлчаш учун Гуиннинг капилляр электрометри қўлланилади (XXVI.2-расм). 4-резервуарни кўтариб ёки тушириб симоб устунининг капиллярнинг учидан 5-найчанинг юкори менискигача бўлган h баландлиги ўзгартирилади. h баландликни катетометр ёрдамида (масалан, КМ-6) аниқланади. Капиллярдаги симоб мениски горизонтал микроскоп (МИР-10 ва бошқа) ёрдамида ҳисобланади.

h баландликни симоб устунининг босими менискнинг сирт таранглиги билан компенсацияланади ва симоб капиллярдан оқиб тушмайди. Лаплас тенгламасига биноан:

$$p = 2\sigma/r \approx gh\rho_{Hg} \quad (XXVI.7)$$

бу ерда p — симобнинг пастки менискнинг сирти яқинидаги гидростатик босим; r — капиллярнинг радиуси; g — оғирлик кучининг тезланиши; ρ_{Hg} — симобнинг зичлиги. Агар берилган кучланишни ёки сиртга актив модданинг концентрациясини ўзгартирилса, сирт таранглиги ўзгаради ва конуссимон капиллярдаги мениск силжийди. h ни ўзгартириб, мениск аввалги жойига қайтарилади.

XXVI.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛ СИГМИНИ УЛЧАШ

Фрумкин бўйича, электрод сиртида адсорбцияланган сиртга актив модда ҳосил қиладиган қўш қаватни иккита параллел конденсаторлар кўринишида тасвирлаб, улардан бири адсорбат билан, иккинчиси эритувчи билан тўлдирилган дейиш мумкин. Бу ҳолда электроднинг зарядини

$$q = q_0(1 - \theta) + q'\theta \quad \text{XXVI.8}$$

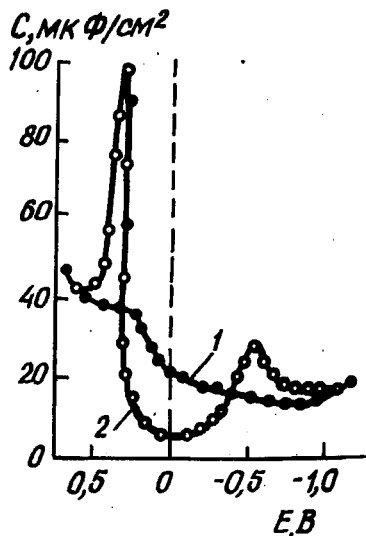
ёки

$$q = q_0(1 - \theta) + C'(E - E_N)\theta \quad \text{(XXVI. 9)}$$

муносабат билан ифодалаш мумкин, бу ерда q_0 ва $q' - \theta = 0$ ва $\theta = 1$ бўлганда электроднинг 1 см^2 сирти учун заряд зичлигининг қийматлари, C' — қўш қаватнинг $\theta = 1$ бўлгандаги дифференциал сўғими ва $E_N - \theta = 0$ дан $\theta = 1$ га ўтишда нолинчи заряд потенциалнинг силжиши. Сиртга актив модда адсорбцияланиши натижасида нолинчи потенциал зарядининг силжишини, одатда, кислород атомлари билан симобга қараб ориентациялашган сув диполларининг органик модда диполларига алмашилиши билан боғлайдилар.

Электроднинг заряди электрод потенциалининг ва электрод сиртини адсорбат молекулалари билан тўлиш даражасининг функциясидир. Бу ҳолда куйидаги муносабат тўғри бўлади:

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial q}{\partial E} = \left(\frac{\partial q}{\partial E}\right)_\theta + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)_E \frac{d\theta}{dE} = \\ &= C_0(1 - \theta) + C'\theta + (q' - q_0) \frac{d\theta}{dE}, \end{aligned} \quad \text{(XXVI.10)}$$



XXVI.3- расм. Дифференциал сўғимнинг симоб электроднинг потенциалига боғлиқлиги: 1—1,0 M NaF; 2—0,1 M NaF+0,1 M бутил спирти.

бу ерда $C_0 - \theta = 0$ бўлгандаги дифференциал сўғимнинг қиймати.

(XXVI.10) тенгламанинг охириги ҳади доимо мусбатдир. Шунинг учун $C - E$ эгриларда одатда адсорбция-десорбция чўкқилари кузатилади, уларнинг катталиги $d\theta/dE$ ҳосиллага боғлиқ бўлади (XXVI.3- расм). Максимал адсорбция потенциалда $d\theta/dE \approx 0$ ва бу ҳолда

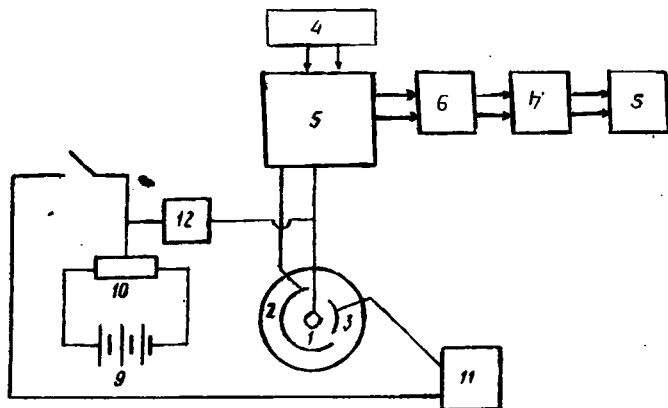
$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C'} \quad \text{(XXVI.11)}$$

(XXVI.11) тенгламани адсорбция изотермасини тузиш учун қўлланилади. Агар адсорбция-десорбция чўкқиларига мос келувчи потенциаллар ва уларнинг

баландиклари маълум бўлса, адсорбция параметрларининг ва θ нинг қийматлари Фрумкин-Дамаскин назарияси бўйича аниқланиши мумкин.

Қўш қаватнинг сўғимини ўлчаш учун ўзгарувчан токка қурилма қўлланилади. Электродга оз микдордаги электр Δq бериб, потенциалнинг кичик ўзгариши ΔE келтириб чиқарилади. Агар электрод ўзини идеал кутбланувчи (электрокимёвий реакциялар бўлмайди) каби тутса, унда $\Delta q/\Delta E$ нисбат қўш қаватнинг сўғимини

белгилайди. Қўш каватнинг дифференциал сифми E нинг қийматиға боғлиқ бўлса (XXVI.3- расм), унда ΔE нинг кичик бўлиши максадға мувофиқдир. Қўш каватнинг зарядланиш жараёни чегаравий тезлик билан боради, шунинг учун ўзгарувчан ток частотасини ошириш билан мувозанат бўлмаган ҳолат қарор, топади. Қўш каватнинг сифмини ўлчаш учун мўлжалланган қурилманинг схемаси XXVI.4- расмда кўрсатилган.



XXVI. 4- расм. Қўш қават сифмини ўлчаш учун мўлжалланган қурилма схемаси:

1 — симоб томчиси; 2 — кутблантирувчи платина электроди; 3 — солиштириш электроди; 4 — генератор (ГЗ — 33 хиллидаги); 5 — ўзгарувчан ток кўприги (масалан, Р — 568); 6 — кучайтиргич; 7 — электр реле; 8 — электр секундомери; 9 — аккумулятор; 10 — кучланиши бўлувчи; 11 — юқори омлик вольтметр; 12 — дрос-сель.

Одатда ўзгарувчан токнинг частотаси 400—420 Гц, амплитудаси эса 5 мВ дан кам бўлади. Ердамчи электрод — ўртасида т. с. э. жойлаштирилган платинали электрод. Кўприкнинг мувозанати ўрнатиладиган вақт 5 ёки 10 с бўлиб, у электр секундомер ёрдамида $\pm 0,02$ с аниқликда ўлчанади. Мувозанат қарор топган t вақтининг (с) хар онидаги томчининг S (см²) сирти куйидаги тенгламадан топилади:

$$S = 0,85 m_{\text{Hg}}^{3/2} t^{2/3}, \quad (\text{XXVI.12})$$

бу ерда m_{Hg} (мг/с) — симобнинг капиллярдан оқиб чиқиш тезлиги. m_{Hg} ни аниқлаш учун 5—10 мин давомида капиллярдан оқиб тушган симобни йиғиб тортилади.

XXVI.3. ТОМУВЧИ СИМОБ ЭЛЕКТРОДИДА СИРТГА АКТИВ МОДДАЛАР ИШТИРОКИДАГИ ЭЛЕКТРОКИМӨВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИНИ ЎРГАНИШ

Адсорбат молекулалари электрод сиртида тенг тақсимланган ҳоллардаги электрохимёвий реакцияларнинг кинетикасини ифодалаш учун

$$\ln(k_{\theta}/k_0) = r_1 \ln(1 - \theta) - s\theta \quad (\text{XXVI.13})$$

тенгламаси келтириб чиқарилган, бу ерда k_{θ} ва k_0 — θ нинг берилган қийматидаги ва $\theta=0$ даги электрохимёвий реакцияларнинг тезлик константалари; r_1 — электроднинг сиртида адсорбат молекуласи эгаллайдиган адсорбцион жойларнинг сони (зарядсизланаётган заррача эгаллаган майдоннинг сувнинг битта ассоциати эгаллаган майдонга нисбати); s параметри сиртки каватнинг тузилишиға ва зарядсизланаётган заррачанинг тузилишиға боғлиқ.

Агар сиртга актив модданинг иштирокисиз ионлар қайтарилса, ингибиторлик даражасини (k_0/k_0) қуйидаги тенгламадан ҳисоблаш қулай:

$$\ln(k_0/k_0) = \ln\left(\frac{I}{I^D - I}\right)_{E,\theta} - \ln\left(\frac{I}{I^D - I}\right)_{E,\theta=0} \quad (\text{XXVI.14})$$

бу ерда I^D — диффузион ток кучи.

$$\ln[I/(I^D - I)]_{E,\theta} \text{ ва } \ln[I/(I^D - I)]_{E,\theta=0}$$

қийматларни $\ln[I/I^D - I]$ нинг $\theta=0$ ва θ нинг берилган қийматидаги E га боғлиқлик графикаларидан аниқланади. r_1 ва s параметрларни $\ln(k_0/k_0)$ нинг θ га боғлиқлигини θ нинг кенг ораликдаги қийматлари бўйича ўрнатишлар ёрдамида аниқланади.

Тажрибавий натижалар қуйидаги ахборотларни олишга имкон беради:
ташиш коэффициентлари ҳақида;
зарядсизланаётган заррачанинг катталиклари (тузилиши) ҳақида;
сиртки қават тузилишининг ўзгариши ҳақида;
зарядсизланаётган заррачага электронни ташиб ўтиш механизми ҳақида.

XXVI.4. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

I топшириқ. Электрокапилляр эгрлари усулида бутил спиртининг 0,5 M Na_2SO_4 эритмасидаги адсорбциясини ўрганиш.

1. Бутил спиртининг қуйидаги концентрацияларида $\sigma - E$ эгрларини олиш: 0,0; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3 ва 0,4 M потенциалларнинг 0 дан — 1,2 В (н. к. э.) гача бўлган соҳасида ҳар 0,1 В оралиғида.

2. —0,35; 0,55; —0,65; —0,75 ва —0,85 В (н. к. э.) потенциалларда μ нинг $\lg c$ га боғлиқлик графини тузинг.

3. Адсорбатнинг турли концентрацияларида график дифференциаллаш усули ёрдамида (XXVI.5) тенглама бўйича сиртдаги ортикча микдор Γ_i ларни ҳисобланг.

4. Γ_i нинг $1/c_i$ га боғлиқлик графини тузиб, максимал адсорбция потенциалларида Γ_{\max} ни топинг.

5. 2-пунктда кўрсатилган потенциалларда адсорбция изотермаларини тузинг.

6. Тажрибавий изотермаларнинг Фрумкин тенгламасига мос келишини текширинг. Бунинг учун $\theta = (y - c/c_{\theta=0,5})$ координатлардаги изотермаларни тузинг, бу ерда $c_{\theta=0,5}$ — электрод сиртининг ярми тўлгандаги адсорбатнинг концентрацияси. $a = [2,3/(1 - 2\theta) \lg(y(1 - \theta)/\theta)]$ тенглама бўйича аттракцион доимий a нинг $\theta = 0,3$ ва $\theta = 0,6$ даги қийматларини ҳисобланг. Сўнгра $B = \exp(-a)/c_{\theta=0,5}$ тенглама бўйича адсорбцион доимийнинг ўртача қиймати B ни аниқланг.

Фрумкиннинг изотермаси

$$Bc = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) \quad (\text{XXVI.15})$$

ҳамда B ва a нинг қийматлари бўйича кўрсатилган потенциаллардаги адсорбция изотермаларини $\Gamma(c)$ тузинг.

II топшириқ. Дифференциал сифим эгрлари усулида бутил спиртининг 0,5 M Na_2SO_4 эритмасидаги адсорбциясини ўрганиш.

1. —0,05 В дан —0,25 В гача ва —0,75 В дан —1,3 В гача бўлган ораликларда ҳар 0,05 В да, шунингдек, $E = -0,5$ ва —0,6 В потенциалларда бутил спиртининг 0,0; 0,4; 0,08; 0,15; 0,2; 0,3 ва 0,4 M концентрацияларида дифференциал сифим эгрларини олинг.

2. Максимал адсорбция потенциалларида (XXVI.11) тенглама бўйича спиртининг юқоридаги ҳамма концентрациялари учун θ нинг қийматларини ҳисобланг. Адсорбция изотермасини тузинг. Фрумкиннинг изотермасида (XXVI.15) адсорбцион B ва аттракцион a доимийларнинг қийматларини топинг.

3. $E_N = -E_{\max}(C_0 - C)/C$ тенглама бўйича E_N ни ҳисобланг, бу ерда E_{\max} — максимал адсорбция потенциаллари.

4. Адсорбция — десорбция чўққиларига мос келувчи потенциаллардаги дифференциал сифмлар максимал қийматларининг C_{\max} адсорбат концентрациясининг логарифмига боғлиқлик графикларини тузинг.

5. $dC_{\max}/d\ln C \approx (C_0 - C')/(2 - a)$ тенглама бўйича график дифференциаллаш йўли билан аттракцион доимийларнинг a қийматларини аниқланг, a нинг потенциалга боғлиқлик графигини тузинг.

6.

$$B = B_0 \exp \left[- \frac{\int_0^E q_0 dE - C'E(E_V - E/2)}{RT\Gamma_{\max}} \right] \exp(a_0 - a)$$

тенглама бўйича I топширикда кўрсатилган потенциаллардаги B нинг қийматларини ҳисобланг («0» индекслари нолинчи зарядли нукталарга тегишли). Ҳисоблашда $RT\Gamma_{\max} = 1,25$ мкЖ/см² эканлигини назарда тутинг.

7. Фрумкин тенгламаси бўйича I топширикда кўрсатилган потенциаллардаги адсорбция изотермаларини тузинг.

III топширик. 0,5 M Na₂SO₄ эритмасидаги бутил спирти иштирокида pH=2—3 (H₂SO₄ қўшилган) бўлган шаронда борувчи Cr³⁺ ⇌ Cr²⁺ электр таъсирида қайтарилиш реакциясининг кинетикасини ўрганинг.

1. Куйидаги концентрациялардаги бутил спирти учун кутбланиш эгрларини олинг: 0,0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15; 0,2 ва 0,25 M.

2. Тажрибада олинган ($n=1$) натижалар бўйича $\lg\{J/(J^D - J)\}$ нинг E дан боғлиқлик графигини тузинг. Олинган эгрларга θ нинг 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 га тенг бўлган қийматларини қўйинг. θ нинг қийматлари I ёки II топширикларни бажаришда олинган бўлади. Изо — θ чизикларини тузинг ва θ нинг кўрсатилган қийматлари учун ташиш коэффициентини аниқланг.

3. (XXVI.14) тенглама бўйича $E = -1,05$; $-1,1$ ва $-1,15$ В (н. к. э.) бўлгандаги ингибиторлаш даражасини k_0/k_0 ҳисобланг.

4. Юқорида кўрсатилган потенциаллар учун $\ln(k_0/k_0)$ нинг θ дан боғлиқлик графикларини тузинг.

5.

$$r_1 = \frac{\sum y_i \theta_i \sum \theta_i \ln(1 - \theta_i) - \sum \theta_i^2 \sum y_i \ln(1 - \theta_i)}{[\sum \theta_i \ln(1 - \theta_i)]^2 - \sum \theta_i^2 \sum [\ln(1 - \theta_i)]^2}$$

$$s = [r_1 \sum \theta_i \ln(1 - \theta_i) - \sum y_i \theta_i] / \sum \theta_i^2$$

тенгламалар бўйича $\theta = 0,1; 0,2; \dots 0,8$ даги электрохимёвий реакцияни ингибиторлаш даражасини белгиловчи r_1 ва s параметрларнинг қийматларини ҳисобланг.

Тавсия қилинадиган адабиётлар

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М., Наука, 1968.

Ньюмен Дж. Электрохимические системы, М., Мир, 1977.

МОДА ТУЗИЛИШИ

XXVII боб. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ҚУТБЛАНИШИ

XXVII. 1. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ҚУТБЛАНИШ ҚОНУНЛАРИ

Молекула (атом, ион) нейтрал, мусбат ва манфий зарядланган заррачалардан (нейтронлар + протонлар \equiv нуклонлар ва электронлар) ташкил топган. Икки хил молекулалар фарқланади — зарядлар симметрик (H_2 , CH_4 , C_6H_6 ва бошқалар) ва носимметрик (HX , CH_3X , C_6H_5X ; X — галоген ва бошқалар) тақсимланган. Булар — кутбсиз ва кутбли молекулалар. Кутбли молекулани *диполли* ёки *диполь* деб ҳам аталади.

Икки атомли диполь атомларининг бирида ортикча манфий, иккинчисида худди шундай мусбат зарядлар бўлади. Натижавий заряд албатта нолга тенгдир. Кўп атомли молекулаларда ортикча мусбат ва манфий зарядли соҳалар мавжуд бўлади. Аммо бу ерда ҳам зарядларнинг иккита марказини кўз олдимизга келтиришимиз мумкин.

Заряднинг q зарядлар орасидаги масофага l кўпайтмасини *диполь моменти* $\vec{\mu}$ дейилади:

$$\vec{\mu} = ql \quad (\text{XXVII.1})$$

Диполь моментига манфий заряддан мусбат зарядга йўналган вектор сифатида қараш керак (кимёда одатда тесқари йўналиш қабул қилинади). Агар молекула кўп атомлардан ташкил топган бўлса, унинг диполь моменти вектор сумма сифатида аниқланади:

$$\vec{\mu}_0 = \sum_i q_i \vec{l}_i$$

Кутбсиз молекулани электр майдонига жойлаштирилганда зарядларнинг бир-бирига нисбатан силжиши содир бўлади, бу эса *индуктив диполь моменти*ни μ_i яратади. Ўзининг хусусий диполь моментининг мавжудлиги сабабли, кутбли молекула майдон йўналиши ориентациялашшига интилади, бунинг устига унда, худди кутбсиз молекуладаги каби, индуктив момент ҳам пайдо бўлади. Молекула кутбланишининг маъноси мана шундадир. Молекуланинг кутбланиш хоссасини кутбланишнинг миқдорий тавсифини *кутбланувчанлик* дейилади.

Электр майдонининг таъсири шу майдон кучланганлигига \vec{E}_m пропорционал бўлган кутбланишни келтириб чиқаради.

Кутбланувчанлик α молекуланинг табиатига боғлиқ бўлган пропорционаллик коэффициентидир. Аммо модданинг ичидаги кучланганлик \vec{E} майдон кучланганлигидан \vec{E}_m фарқ қилади, чунки модданинг ичида $\vec{E}_{ички}$ кучлаганликка тенг бўлган қарама-қарши йўналишли майдон пайдо бўлади, шунинг учун $\vec{E} = \vec{E}_m - \vec{E}_{ички}$. $\mu\vec{E}$ кўпайтма энергиянинг ўлчов бирлигига эга ($\mu\vec{E}$ — скаляр катталик). Бу катталик молекуланинг кутбланишига сарфланган энергияни тавсифлайди.

Умумий ҳолда бир моль молекуланинг 1 см^3 моддадаги тўлиқ кутбланиши электронларнинг $\alpha_{эл}E$, атом ядроларининг $\alpha_{ат}E$ кутбланишидан ва ориентацияланиш кутбланишидан $\mu_0^2 E/3kT$ иборат бўлади.

$$\vec{P} = [N_A(\alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \mu_0^2/3kT) E]/V, \quad (\text{XXVII.2})$$

бу ерда $\mu_0^2/3kT$ — ориентацион кутбланувчанлик коэффициентлари, қолган кутбланувчанлик коэффициентлари очик кўринишда ёзилмаган: $\alpha_{эл}$ ва $\alpha_{ат}$; N_A — Авогадро сони; V — моль ҳажми; k — Больцман доимийси (N_A/R). Кутбланувчанлик см^3 да ифодаланади, шунинг учун (XXVII.2) тенгламанинг ўнг тарафига 1 см даги ҳамма диполь моментларининг суммаси сифатида қараш мумкин ($P \equiv \vec{P}$, бундан кейин вектор белгисини тушириб қолдирамиз).

P ни ҳисоблаш мураккаб бўлиб, қуйидаги топилган:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} M/\rho = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \mu_0^2/3kT), \quad (\text{XXVII.3})$$

бу ерда ϵ — нисбий диэлектрик сингдирувчанлик; M — молекуляр масса, г; ρ — модданинг зичлиги, $\text{г}/\text{см}^3$; $V = M/\rho$ — моль ҳажми.

Нисбий диэлектрик сингдирувчанлиги ϵ бўлган муҳитда q_1 ва q_2 зарядлар орасидаги ўзаро кулон таъсирининг энергияси $A = -q_1 q_2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 l$ га тенг (ϵ_0 — бўшлиқнинг диэлектрик сингдирувчанлиги; бўшлиқда $\epsilon = 1$). Зарядларнинг диэлектрикдаги тортилиш энергияси бўшлиққа нисбатан неча марта камайишини ϵ нинг киймати кўрсатади. Бу энергиянинг камайиши диэлектрикнинг кутбланувчанлик даражасини оширади. (Диэлектриклар металл ва яримўтказгичлар каби эркин ҳаракатланувчи зарядларни тутмайди, уларда майдон таъсирида фақатгина зарядларнинг силжиши содир бўлиши мумкин ҳолос).

(XXVII.3) тенглама зарядсизланган газларга аниқ ва кам кутбли ёки кутбсиз суюкликларга тахминий қўлланилади. Диэлектрик сингдирувчанлиги юқори бўлган суюкликларга бу тенгламани қўллаб бўлмайди, чунки у яқин турган молекулаларнинг ўзаро таъсир энергияларини ҳисобга олмайди.

(XXVII.3) тенгламага биноян ҳарорат ортиши билан ориентацион кутбланиш камаяди: молекулаларнинг иссиқлик ҳаракати кучайиши сабабли, уларнинг майдондаги ориентацияси

бузилади. Электрон кутбланиш ҳароратга боғлиқ бўлмайди, чунки электронларнинг силжиши шунчалик тез содир бўладики, бунда молекуланинг майдон йўналишига нисбатан қандай жойлашишидан қатъи назар, қайта кутбланиш содир бўлиб улгуради. Молекуланинг тузилишини бузиш катта энергия талаб қилгани сабабли, атом кутбланувчанлик ҳароратга деярли боғлиқ бўлмайди. Юкоридаги фикрлардан $\alpha_{эл} + \alpha_{ат} = \alpha = \text{const}$ дейиш мумкин.

Кутбланиш ташқи майдоннинг частотасига ҳам боғлиқ. Агар $\nu \sim 10$ Гц (тўлқин узунлиги $\lambda \sim 1$ см) бўлса, кутбли молекулалар ориентацияланишга улгурмайди ва $P_{ор}$ йўқолади, частота 10^{13} Гц га ($\lambda \sim 10^{-4}$ см) етганда ва ундан юкори бўлганда $P_{ат}$ йўқолади ва фақат $P_{эл}$ қолади.

Кутбланиш учун қуйидаги тенгламаларни оламиз:

Ўзгармас электр майдони учун Дебай тенгласи —

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha + \mu_0^2 / 3kT). \quad (\text{XXVII.4})$$

Клаузиус — Мосотти тенгласи (кутбсиз молекулалар учун тўғри) —

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha, \quad (\text{XXVII.5})$$

юкори частотага эга бўлган ўзгарувчан майдон учун Лоренц — Лорентц тенгласи —

$$R = [(\epsilon^2 - 1) / (\epsilon^2 + 2)] \cdot M / \rho. \quad (\text{XXVII.6})$$

бу тенгламани Максвеллнинг $\epsilon = n^2$ муносабатини ҳисобга олган ҳолда чиқарилган (n_∞ — чексиз узунликдаги тўлқинларнинг синдириш кўрсаткичи).

R катталики *моляр рефракция* деб аталади.

$f(\epsilon) = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$ функцияси $\epsilon > 50$ бўлганда бирга яқинлашади. Бу $\epsilon > 50$ бўлган суюқликлар учун моляр ҳажм V тўлиқ кутбланишга яқинлигини билдиради. $f(n^2) = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$ функция одатда 0,25—0,50 ораликда бўлади; демак моляр рефракция (0,25—0,50). V ни ташкил қилади.

XXVII. 2. МОЛЯР РЕФРАКЦИЯ

Кўзга кўринувчан ёруғлик частоталарида 10^{15} Гц ($\lambda = 450\text{—}750$ нм) фақат электрон кутбланиш $P_{эл}$ кузатилади. Бу кутбланиш ҳам кутбсиз, ҳам кутбли молекулалар учун α ни ҳисоблашга имконият беради.

Молекуланинг рефракцияси алоҳида ионлар, атомлар ёки молекулага кирувчи боғлар рефракцияларининг йиғиндисига тахминан тенг бўлиши тажрибада кўрсатилган. Рефракциянинг бу

хоссасини (аддитивлиги) электронларнинг молекуладаги силжиш (рефракция асосан шундай силжиш билан белгиланади) атом группаларининг қандай молекулалар таркибига киришидан деярли боғланмаганлиги билан тушунтирса бўлади. Бундан ташқари, электронларнинг силжиши ҳароратнинг ўзгаришига ва агрегат ҳолатига ҳам деярли боғлиқ эмас. Шунинг учун рефракциянинг аддитивлиги алоҳида атомлар, ионлар ёки боғларнинг рефракциялари ёрдамида (XXI илова) молекуланинг рефракциясини тахминий ҳисоблашга ва уларнинг тузилиши ҳақидаги масалани ҳал қилишга имкон беради.

Бир хил эмпирик формулага эга бўлган, лекин турли тузилишли моддада рефракция фарқ қилишини қуйидаги жадвал кўрсатади:

Модда	Эмпирик формула	Структура формуласи	Атом ва группалар рефракцияларининг суммаси	Ҳисоблаб топилган рефракция
Ацетон	C_3H_6O	CH_3COCH_3	$(3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100) + 2,211$	16,065
Аллил спирти	C_3H_6O	$CH_2-CH-CH_2OH$	$(3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,1) + 1,525 + 1,733$	17,112
Пропиламин	C_3H_9N	$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$	$(3 \cdot 2,418 + 9 \cdot 1,1) + 2,322$	19,476
Триметиламин	C_3H_9N	$(CH_3)_3N$	$(3 \cdot 2,418 + 9 \cdot 1,1) + 2,840$	19,994

Демак, олинган модданинг рефракциясини тажрибада аниқлаб ва уни ҳисобланган рефракция билан таққослаб, бу модда қандай тузилишга эга эканлигини топиш мумкин.

Қутбсиз моддаларнинг синдириш кўрсаткичи частотага қам боғланган ва шунинг учун (XXVII.6) тенглама ҳамма частоталарда тўғридир. Масалан, бензол синдириш кўрсаткичининг квадрати $n^2 = 2,29$ (тўлқин узунлиги 589,3 нм) бўлган ҳолда, $\epsilon = 2,27$ га тенг. Шунинг учун рефракцияни тахминий аниқлаш учун кўзга кўринувчан нурлар спектридаги синдириш кўрсаткичидан фойдаланса бўлади. Аниқ ўлчашларда Коши тенгламаси бўйича экстраполяция қилиш лозим.

$$n_\lambda = n_\infty + a/\lambda^2,$$

бу ерда n_λ — тўлқин узунлиги λ бўлгандаги синдириш кўрсаткичи; a — эмпирик коэффициент.

Қутбли моддаларда $\epsilon > n^2$. Сув учун $n^2 = 1,78$ (589,3 нм тўлқин узунлигида), ϵ эса 78 га тенг. Бундан ташқари бу ҳолда Коши тенгламаси бўйича n_λ ни бевосита экстраполяция қилиб бўлмайди, чунки қутбли моддаларнинг синдириш кўрсаткичи частотадан кўпинча аномал равишда ўзгаради.

Аммо одатда бундай экстраполяция қилиш учун зарурат

йўқдир, чунки кутбли ва кутбсиз моддаларнинг синдириш кўрсаткичини битта тўлқин узунлигидаги кўзга кўринувчи ёруғликда ўлчаганда рефракциянинг асосий хоссаси — унинг аддитивлиги — сақланиб қолади. Натрийнинг сариқ чизиғи стандарт деб қабул қилинган (D билан белгиланади, тўлқин узунлиги $\lambda_D = 589,3$ нм). Маълумотномаларда ҳамма ракамлар худди шу тўлқин узунлиги учун келтирилган.

Шундай қилиб, моляр рефракцияни ($\text{см}^3/\text{моль}$) ҳисоблаш учун (XXVII.7) тенгламадан фойдаланилади, бунда n_∞ ўрнига n_D қўйилган:

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (\text{XXVII.7})$$

Одатда D индексини тушириб, (XXVII.7) тенглама (XXVII.6) кўринишида ёзилади.

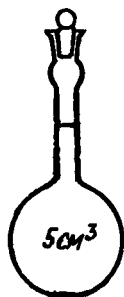
Амалда кўпроқ солиштирма рефракция r ($\text{см}^3/\text{г}$), яъни 1 г модданинг рефракцияси қўлланилади:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (\text{XXVII.8})$$

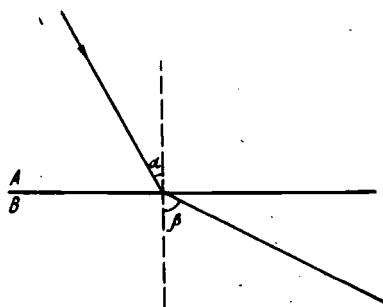
Моляр рефракция каби, аралашмаларнинг солиштирма рефракцияси ҳам аддитивдир: аралашманинг рефракцияси шу аралашмани ташкил қилган моддаларнинг солиштирма рефракциялари суммасининг модданинг масса қисмига кўпайтмасига тенг. Бундан кўпинча эритмаларнинг концентрацияларини аниқлашда фойдаланилади.

XXVII. 3. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ СУЮКЛИКНИНГ СОЛИШТИРМА (МОЛЯР) РЕФРАКЦИЯСИНИ ЎЛЧАШ

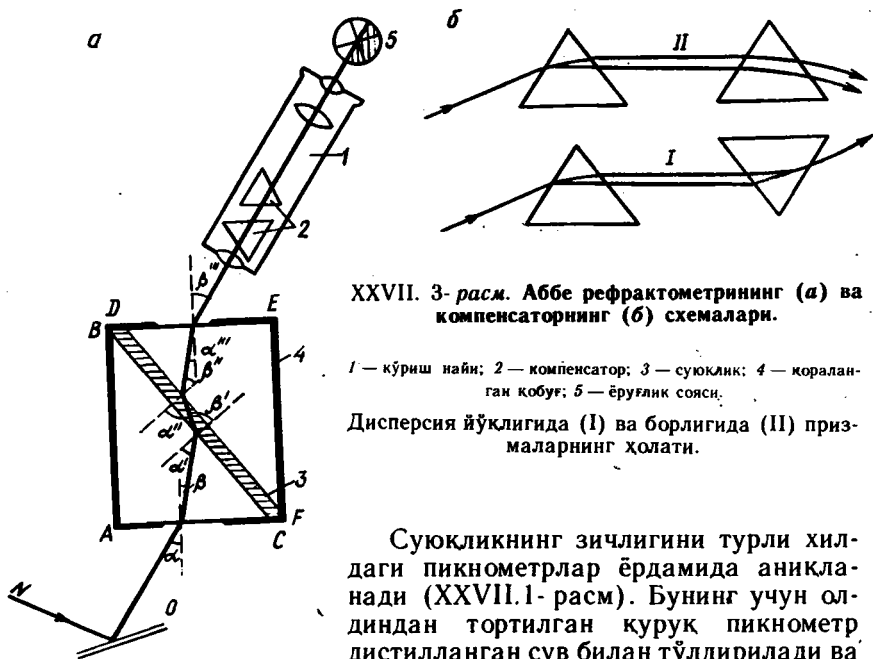
Солиштирма (моляр) рефракцияни аниқлаш учун текширилаётган моддаларнинг зичлигини ва синдириш кўрсаткичини топиш керак.



XXVII. 1-расм. Пикнометр.



XXVII. 2-расм. Нурнинг шиша (A) — суюклик (B) чегара сиртида синиши.



XXVII. 3-расм. Аббе рефрактометрининг (а) ва компенсаторининг (б) схемалари.

1 — кўриш найи; 2 — компенсатор; 3 — суюклик; 4 — кораланган кобуф; 5 — ёруғлик сояси.

Дисперсия йўклигида (I) ва борлигида (II) призмаларнинг ҳолати.

Суюкликнинг зичлигини турли хилдаги пикнометрлар ёрдамида аниқланади (XXVII.1-расм). Бунинг учун олдиндан тортилган куруқ пикнометр дистилланган сув билан тўлдирилади ва термостатга жойлаштирилади. Термостатда ушлаб тургандан кейин (5 мин) пикнометрдаги сув сатҳи белгисигача келтирилади, бунда пикнометрни термостатдан чиқарилмайди. Агар сувнинг сатҳи белгисидан юқорироқ бўлиб қолса, унинг ортикча микдорини филтър коғоз билан сўриб олинади. Шундан сўнг пикнометр термостатдан чиқарилади, филтър коғоз билан артилади ва 5—10 мин ўтгандан сўнг аналитик тарозида тортилади. Худди шу амалларни текшириляётган суюклик билан ҳам бажарилади.

Суюкликнинг зичлигини (г/см^3) қуйидаги тенгламадан топилади:

$$\rho = \frac{g_2 - g_0}{g_1 - g_0} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{XXVII.9})$$

бу ерда g_0 , g_1 ва g_2 — бўш пикнометрнинг, пикнометр билан сувнинг ва текшириляётган суюкликнинг массалари, г; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — термостат ҳароратидаги сувнинг зичлиги (XXII илова), г/см^3 .

Зичлик 3 марта аниқланади ёки бир вақтнинг ўзида бир неча пикнометрларда ўлчашлар олиб борилади ва вергулдан кейинги учинчи белгигача аниқликда ўрта арифметик қиймат олинади.

Турли рефрактометрлар ёрдамида суюклик билан шиша орасидаги чегаравий бурчакни ўлчаш орқали синдириш кўрсаткичи аниқланади.

Маълумки, ёруғлик тезлиги муҳитнинг зичлигига боғлиқ.

Мухит қанчалик зич бўлса, унда ёруғликнинг тарқалиш тезлиги шунчалик кичик бўлади. Турли зичликдаги мухитларнинг чегара сиртига нур тушганда ёруғликнинг тезлиги ўзгаради. Иккита A ва B мухитларнинг чегара сиртига нур тушаётган бўлсин (XXVII.2- расм), бунда A мухит (масалан, шиша) B мухитдан (суюклик) оптик жиҳатидан зичроқ. Унда:

$$\sin \alpha / \sin \beta = v_A / v_B = n_A / n_B.$$

Бу ерда α — тушиш бурчаги; β — синиш бурчаги; v_A, v_B — A ва B мухитлардаги ёруғлик тезлиги; n_A, n_B — A ва B мухитларнинг ҳавога нисбатан синдириш кўрсаткичлари.

$v_A < v_B$ бўлгани учун, $\alpha < \beta$, α бурчак етарли даражада катталаштирилганида, β бурчак 90° га тенг бўлиб қолиши мумкин ва у ҳолда ёруғлик нури мухитларнинг чегара сирти бўйича сирпанак бошлайди. α бурчакни янада катталаштирилганда нур B мухитдан қайтади. Бу ҳодиса *тўлиқ ички қайтиш* дейилади, у содир бўладиган тушиш бурчаги эса, чегаравий тушиш бурчаги деб аталади. Агар бурчак $\beta = 90^\circ$ ва $\sin \beta = 1$ бўлса, суюкликнинг синдириш кўрсаткичи:

$$n_B = n_A \sin \beta / \sin \alpha_{\text{чег.}} = n_A \sin 90^\circ / \sin \alpha_{\text{чег.}} = n_A / \sin \alpha_{\text{чег.}}$$

Синдириш кўрсаткичларни аниқлаш учун кўпинча Аббе ёки Пульфрих рефрактометрлари ишлатилади. Аббе рефрактометрининг тузилиши XXVII.3, а- расмда схематик равишда кўрсатилган. Рефрактометрнинг асосий қисмлари ABC ва DEF тўғри бурчакли иккита призмалардан ва чегаравий тушиш бурчагини аниқлайдиган 1-кўриш найдан иборатдир. Кўриш найига 2-компенсатор жойлаштирилган бўлиб, у спектр ҳосил бўлишининг олдини олади. Призмалар шундай тузилганки, уларнинг орасида очик жой бўлиб, унга 3-текширилаётган суюклик солинади.

Рефрактометрдаги нурларнинг йўлини N нур мисолида кузатиш мумкин. N нур O кўзгудан қайтиб, ABC призмадан, текширилаётган суюкликнинг юпқа қаватидан — DEF призмадан ўтади ва кўриш найига боради. Призмалар орасидаги суюклик қавати юпқа параллел, иккала призманинг синдириш кўрсаткичи эса бир хил бўлгани учун, N нурнинг ABC призманинг сиртига тушиш бурчаги (α) нурнинг DEF призмадан чиқиш бурчагига (β'') тенгдир. Бошқача айтганда, N нур призмалардан ва текширилаётган моддадан ўтиб, ўзининг йўналишини ўзгартирмайди.

α тушиш бурчаги кичрайиши билан текширилаётган модданинг сиртига тушаётган α' бурчаги ортади. Агар α' бурчак чегаравий тушиш бурчагига тенг бўлиб қолса, унда нур кўриш найига бориб тушмайди.

N нурнинг суюкликнинг юпқа параллел қаватига тушиш бурчаги чегаравий қийматга жуда яқин дейлик. У ҳолда ABC призманинг киррасига N нурнинг тушиш бурчагига нисбатан кичик бурчак остида тушаётган нурлар тўлиқ ички қайтади ва кўриш найига тушмайди. Бундан ташқари «яхши бурчакларда»

тушувчи нурлар ҳам, агар улар N нурда чапда бўлса, кўриш найи-га тушмайди, чунки призма қораланган металл 4-қобикга эга бўлиб, унинг сиртини чегаралайди. Шу сабабларга кўра юқоридаги призма сиртининг чап қисми ёритилмайди ва кўриш найида биз 5 — ёруғлик соясининг чегарасини кўрамиз. Призма кўриш найига нисбатан айланганда ёруғлик соясининг чегараси силжийди. Агар у кўриш найи окулярининг крест шаклидаги чизиклари билан бирлашса, призмалар билан боғланган кўрсаткич шиша — суюқлик чегарасидаги чегаравий бурчакни ёки бевосита текшириладиган суюқликнинг синдириш кўрсаткичини кўрсатади.

Синдириш кўрсаткичини ўлчаш учун электр лампочкадан ёки кундузги ёруғликдан фойдаланилади. Бу ҳолда ёруғлик дисперсияси содир бўлади ва ёруғлик соясининг чегарасида рангли спектрал йўғон чизиклар кузатилади, булар эса аниқ ўлчашга ҳалақит беради. Бу ходисани йўқотиш учун найнинг пастки қисмида иккита призмадан иборат компенсатор ўрнатилади (XXVII.3, б-расм). Призмаларнинг бири (чапдагиси) силжймайди, иккинчиси силжймайдиган призмадан чиқаётган нур йўналишининг атрофида айлана олади. Айланаётганда дисперсия нолдан (XXVII.3, б, I расм) ҳар бир призмаларнинг иккиламчи дисперсиясигача (XXVII.3, б, II расм) ўзгаради. Демак, призмаларнинг қандайдир ҳолатида кўриш найида ёруғлик соясининг кескин чегараси пайдо бўлади, бунда Аббе рефрактометри шундай созиланганки, текшириладиган суюқликнинг натрий сарик чизиги учун синдириш кўрсаткичини беради.

Ўлчашларда шакарнинг сувли эритмаларининг концентрацияларини аниқлашга мўлжалланган рефрактометр (сахариметр) дан фойдаланиш мумкин. Бу рефрактометр ўлчаш призмаларининг силжимаслиги билан, ёруғлик соясининг чегараси эса, кўзгу ёрдамида синдириш кўрсаткичининг шкаласига ўтказилиб юборилиши ва унда ҳаракатланиши билан фарқланади. Ўлчашда кўрсаткич (крест ёки бут) билан ёруғлик соясининг чегарасини бирлаштирилади ва синдириш кўрсаткичи ҳисоблаб олинади. Рефрактометр шкаласидаги синдириш кўрсаткичларининг ёнида шакарнинг масса фоизлари кўрсатилган бўлади.

Пульфрих рефрактометрида текшириладиган суюқлик рефрактометр призмасига ёпиштирилган кюветага жойлаштирилади. Аббе рефрактометрида суюқликнинг бир неча томчиси иккита призма оралигига киритилади. Бунинг учун юқоридаги призмани кўтариб, бир неча марта иккала призманинг сиртини текшириладиган суюқликка шимдирилган пахта ва ниҳоят қуруқ пахта ёрдамида эҳтиётлик билан артилади. Сўнгра юқоридаги призма туширилади ва призмалар орасидаги ёнлама тешик орқали пипетка ёрдамида текшириладиган суюқликдан бир неча томчи киритилади. Кейин призмани айлантириб ёруғлик соясининг чегарасини окулярнинг крест шаклидаги ипларига келтирилади ва компенсатор ёрдамида чегаравий рангли йўғон чизиклар йўқотилади. Синдириш кўрсаткичини вергулдан кейинги тўртинчи хонагача аниқликда олинади. Уч марта

ўлчашлар ўтказиб, уларнинг ўртачасини олиш зарур. Топилган синдириш кўрсаткичлари ва зичлик бўйича суюқ модданинг солиштирма (моляр) рефракцияси ҳисобланади $[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]$ кийматларни XXIII иловадан қаранг].

Эритма ва ундаги компонентларнинг солиштирма рефракциялари бўйича эритманинг таркибини аниқлаш

Тоза моддаларнинг ва эритманинг солиштирма рефракцияларини r_1 , r_2 ва $r_{1,2}$ лар орқали белгилаб,

$$r_{1,2} = \omega r_1 + (1 - \omega) r_2 \quad (\text{XXVII.10})$$

тенгламани ёзиш мумкин, бу ерда ω — биринчи модданинг масса қисми.

Эритманинг солиштирма рефракцияси (XXVII.8) тенгламадан аниқланади. Аралашма компонентларнинг солиштирма рефракцияларини атомлар ва боғлар рефракцияларининг инкрементлари ёрдамида ҳисоблаш мумкин (XXI илова).

Эритманинг таркиби (XXVII.10) тенглама бўйича ҳисобланади.

Органик модданинг тахминий структура формуласини аниқлаш

Органик суюқликнинг солиштирма рефракциясини юқорида ёзилганидек аниқлагандан кейин, модданинг моляр массаси ва унинг масса процентларида ифодаланган элементар таркиби бўйича модданинг эмпирик формуласини топиш лозим ва тахмин қилинган структураларни тасвирлаш керак. Сўнгра моляр рефракциянинг ҳисобланган қийматларини тажрибада топилган катталиқ билан солиштириш асосида, текшириляётган суюқликнинг энг кўп эҳтимолликка эга бўлган структура формуласи танлаб олинади.

Ўлчаш ҳатоликларини баҳолаш

Рефракцияни топишдаги ҳатоликни I бобдан қаранг. Эритмаларнинг концентрациясини аниқлаш хатоси қуйидагига тенг бўлади:

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = \frac{\Delta r_{1,2} + \Delta r_2}{r_{1,2} - r_2} + \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{r_1 - r_2};$$

бу ерда $\Delta r_{1,2}$, Δr_1 , Δr_2 — эритманинг ва тоза моддаларнинг солиштирма рефракцияларини ўлчашдаги абсолют ҳатолар.

$r_{1,2}$ ва r_2 қийматлар бир-бирига яқин бўлганда, бу хатонинг кескин ортиши формуладан келиб чиқади: эритманинг концентрацияси камайиши билан ўлчашнинг хатоси жуда ортиб кетади.

Топшириқлар

1. Аралашма компонентларнинг солиштирма рефракциялари бўйича аралашманинг солиштирма рефракциясини ва унинг таркибини аниқланг.

2. Эритмадаги электролитнинг солиштирма рефракциясини аниқланг.

3. Органик суюкликнинг моляр рефракциясини аниқланг ва топилган катталикни ҳисобланган катталик билан солиштиринг.

4. Органик суюкликнинг тузилишини аниқланг.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати °С

Сувнинг °С даги зичлиги г/см³

Зичликни аниқлаш:

курук пикнометрнинг массаси g_0 , г

пикнометрнинг сув билан биргаликда оғирлиги g_1 , г: 1

2

3

Ўртачаси

пикнометрнинг эритма билан биргаликдаги оғирлиги g_2 , г: 1

2

3

Ўртачаси

Зичлик ρ , г/м³

Синдириш кўрсаткичи n ни аниқлаш: 1

2

3

Ўртачаси

Солиштира рефракция r , см³/г

Аралашма компонентларининг солиштира рефракцияларини ҳисоблаш

Аралашманинг таркиби

Хатоли баҳолаш

XXVII. 4. МАШҚЛАР

1. 30 % бензол ва 70 % нитробензолдан иборат аралашманинг солиштира рефракциясини ҳисобланг ($t=20^\circ\text{C}$);

$$P_{C_6H_6} = 0,8790 \text{ ва } P_{C_6H_5NO_2} = 1,2033 \text{ г/см}^3; n_{C_6H_6} = 1,5011 \text{ ва } n_{C_6H_5NO_2} = 1,5524).$$

$$\text{Ж а в о б: } 0,287 \text{ см}^3/\text{г}.$$

2. Агар $n=1,3528$; $\rho=0,7135 \text{ г/см}^3$; $t=20^\circ\text{C}$ бўлса, $C_4H_{10}O$ Эмпирик формулага эга бўлган модданинг мумкин бўлган тузилишини аниқланг.

3. Агар қуйдагилар маълум бўлса, хлороформнинг тетрахлорметан билан аралашмасидаги процент миқдорини топинг: $r_{1,2}=0,175 \text{ см}^3/\text{г}$; $\rho_{CHCl_3}=1,489$ ва $\rho_{CCl_4}=1,5939 \text{ г/см}^3$; $n_{CHCl_3}=1,4456$ ва $n_{CCl_4}=1,4603$; $t=20^\circ\text{C}$

$$\text{Ж а в о б: } 44\%$$

4. Рефракциянинг аддитивлигига асосланиб, n — нитроанилин, дифениламин, нафталин, антрацен, тринитрогуоолларнинг солиштира рефракциясини ҳисобланг.

XXVIII боб. ДИПОЛЬ МОМЕНТЛАРИ

XXVIII. 1. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ХУСУСИЙ ДИПОЛЬ МОМЕНТИ

Доимий диполь momenti — кутбли молекуланинг асосий тавсифларидан биридир. Таърифга кўра (XXVII.1- бўлимга қаранг), диполь momenti (ДМ) q заряд билан қарама-қарши зарядлар орасидаги \vec{l} масофанинг вектор кўпайтмасига $\vec{\mu} = q\vec{l}$ тенг. Вектор манфий заряддан мусбатга томон йўналган. Агар молекула кўп атомлардан таркиб топган бўлса, унда ДМ вектор суммаси $\mu_0 = \sum q_i \vec{l}_i$ га тенг бўлади. Молекуладаги зарядлар суммаси нолга тенг бўлгани учун, ДМ векторнинг суммасини ҳисоблаётгандаги координаталар бошини танлашдан боғлиқ эмас.

Физикада ДМ ни Дебай ($1\text{Д} = 10^{-18}$ СГСЭ·см бирлиги) бирликларида ифодалаш қабул қилинган. Кўпгина мавжуд маълумотномаларда шу бирликлардан фойдаланилади. СИ бирликларида ДМ Кл. м орқали ифодаланади; шунга мос равишда: $1\text{Д} = (10^{-18} \text{ СГСЭ бирлиги}) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}) \cdot (10^{-2} \text{ м/см}) / (4,8 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЭ бирлиги}) = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл. м.}$

Кутбли молекулаларни ўрганиш ҳар бир боғни ўзининг momenti билан тавсифлаш мумкинлигини кўрсатади. Бунга мос равишда мураккаб молекуланинг диполь momenti боғ momentларининг суммаси сифатида топилиши мумкин. Текширилаётган модданинг турли мумкин бўлган тузилишлари учун ҳисоблаб топилган диполь momentларини тажрибада топилган ДМ лари билан солиштириб, мураккаб молекулаларнинг тузилиши ҳақида хулоса қилиш мумкин. Масалан, CO_2 молекуласининг чизикли эканлиги, шу модданинг ДМ нолга тенглиги билан тасдиқланади. Аксинча, сув ДМ нинг нолдан фарқлиниши ($\mu_0 = 1,84 \text{ Д}$), H_2O молекуласининг тузилиши чизикли эмаслигидан далolat беради: ушбу молекуланинг тажрибада топилган ДМ ни ОН боғининг momenti билан солиштириш асосида топилган О—Н боғлари орасидаги бурчак $104,5^\circ$ ни ташкил қилади ва у бошқа усуллар ёрдамида олинган қиймат билан мос келади.

Мураккаб органик молекулаларнинг диполь momentларини вектор схемаси бўйича ҳисоблаганда алоҳида боғларнинг momentларидан эмас, балки гуруҳий momentлардан фойдаланиш афзалдир, улар фенил (C_6H_5) ёки метил (CH_3) радикали билан боғланган у ёки бу атомлар группасини (ўрин олувчи) X тутган молекула ДМ нинг қийматини ва векторининг йўналишини тавсифлайди. Агар $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (ёки CH_3X) молекуласи диполининг мусбат кутби X группадa (электрон — донор ўрин олувчилар — CH_3 , NH_2 , NH_3 ва бошқалар) бўлса, группавий диполь momentига «мусбат» белги берилади. Аксинча, манфий заряднинг марказлари бўлмиш группалар группа momentларининг манфий қийматлари билан тавсифланади (электронакцептор ўрин олувчилар — Cl, Br, NO_2 ва бошқалар).

Иккита X_1 ва X_2 группалар тутган молекулаларнинг ДМ лари куйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$\mu_0 = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\varphi)^{1/2}. \quad (\text{XXVIII.1})$$

Бу ерда μ_1 ва μ_2 — ўрин олувчиларнинг группавий моментлари; θ — ўрин олувчи группавий моментнинг вектори ва ўрин олувчининг қўшни углерод атоми билан ҳосил қилган боғнинг йўналиши орасидаги бурчак; $\varphi = C-X_1$ ва $C-X_2$ ўрин олувчилар боғларининг йўналишлари орасидаги бурчак.

Молекуланинг асосий қисмига нисбатан ўзининг боғи симметрик бўлган группалар учун $\theta = 0$. Бензол ҳосилалари қаторида φ бурчакнинг қиймати ўрин олувчиларнинг ўзаро жойлашиши билан белгиланади (60° , 120° ва 180° орто-, мета-, ва пара-ҳолатлар учун), алифатик қаторда эса, бу бурчакнинг қиймати углерод атомининг гибридланиш турига боғлиқ бўлади (масалан, метаннинг ҳосилалари учун бу бурчак $109,5^\circ$ га, яъни тетраэдрик молекулалардаги боғлар орасидаги бурчакнинг қийматига яқин).

Айрим ўрин олувчилар группавий моментларининг қийматлари: ва уларга мос келувчи θ бурчаклар XXIV иловада келтирилган.

Вектор схемаси бўйича диполь моментларини ҳисоблашга мисоллар:

1. *m* — Анизидин:

$$\mu_1 = 1,53 \text{ Д}; \quad \theta_1 = 48,5^\circ;$$

$$\mu_2 = 1,28 \text{ Д}; \quad \theta_2 = 72^\circ.$$

$$\varphi = 120^\circ;$$

$$\mu_0 = (1,53^2 + 1,28^2 + 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cos 48,5^\circ \cos 72^\circ \cos 120^\circ)^{1/2} = 1,89$$

$$Д = 6,61 \cdot 10^{-21} \text{ Кл} \cdot \text{нм}.$$

2. *n* — Анизидин:

$$\mu_{\text{NH}_2} = 1,53 \text{ Д}; \quad \theta = 48,5^\circ;$$

$$\mu_{\text{OCH}_3} = 1,28 \text{ Д}; \quad \theta = 72^\circ$$

$$\varphi = 180^\circ;$$

$$\mu_0 = (1,53^2 + 1,28^2 + 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cos 48,5^\circ \cos 72^\circ \cos 180^\circ)^{1/2} = (2,34 +$$

$$+ 1,64 - 2 \cdot 1,53 \cdot 1,28 \cdot 0,663 \cdot 0,309)^{1/2} = (3,98 - 0,80)^{1/2} = 1,78 \text{ Д} =$$

$$= 5,94 \cdot 10^{-21} \text{ Кл} \cdot \text{нм}.$$

Таърибада аниқланган қиймати — 1,80 Д ($6,00 \cdot 10^{-21}$ Кл·нм).

Иккита бир хил симметрик ўрин олувчиларни тутган бензол ҳолида жуда содда ҳисоблаш тенгламалари келиб чиқади:

$$\mu_{\text{орто}} = \sqrt{3} \mu_x; \quad \mu_{\text{мета}} = \mu_x; \quad \mu_{\text{пара}} = 0.$$

Юкорида таъкидланганидек, ДМ ларни вектор схемаси бўйича ҳисоблашни таърибавий аниқлаш билан биргаликда олиб бориш мураккаб молекулаларнинг тузилишини аниқлаш учун жуда аҳамиятли усулдир.

ДМ бир неча усулларда ўлчаниши мумкин. Ҳозирги вақтда ишлатиладиган усуллардан кўпи модданинг юкори частотага эга бўл-

ган электромагнит майдони билан ўзаро таъсирини ўрганишга асосланган: Штарк, молекуляр дасталар; электрик резонанс; микротўлқин соҳасидаги диэлектрик йўқотишлар, шунингдек, инфракизил спектроскопия усуллари.

XXVIII. 2. ГАЗСИМОН МОДДАЛАРНИНГ ҲАРОРАТГА БОҒЛИК РАВИШДА ҚУТБЛАНИШИ БЎЙИЧА ДИПОЛЬ МОМЕНТИНИ АНИҚЛАШ (ДЕБАЙНИНГ БИРИНЧИ УСУЛИ)

Дебай тенгламасини (XXVII.4) қуйидаги

$$P = A + B/T \quad (XXVIII.2)$$

кўринишда келтириш мумкин, бу ерда

$$A = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha; \quad B = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_0^2}{3k}$$

Ординаталар ўқига газсимон модданинг турли ҳароратлардаги тўлиқ қутбланишининг қийматларини, абсциссалар ўқига $1/T$ ни қўйиб, тўғри чизикни оламиз (XXVIII.1-расм), унинг бурчак коэффициенти B га тенг бўлади. T_1 ва T_2 ҳароратлардаги иккита P_1 ва P_2 қийматлар бўйича B ни аналитик равишда ҳисоблаш мумкин:

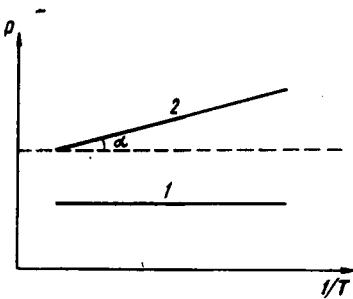
$$B = \frac{\Delta P}{\Delta(1/T)} = \frac{(P_1 - P_2)T_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (XXVIII.3)$$

Шундай қилиб, модданинг диэлектрик сингдирувчанлигини ва зичлигини бир неча ҳароратларда ўлчаб, B ни аниқлаш ва қуйидаги тенглама бўйича диполь моментини ҳисоблаш мумкин:

$$\mu_0 = \sqrt{9Bk/4\pi N_A} \quad (XXVIII.4)$$

Бу тенгламага доимийларнинг қийматларини қўйиб, $\mu_0 = 0,0128 \sqrt{B} \cdot 10^{-18}$ эл. ст. бирлик \cdot см $= 0,0128 \sqrt{B}$, $D = 4,27 \cdot 10^{-23} \sqrt{B}$, Кл \cdot нм оламиз.

Диполь моментларини аниқлашнинг изоҳланган усулини фақат газларга қўллаш мумкин, чунки Дебай тенгламасини келтириб чиқараётганда электр майдони бўлмаган ҳолда молекулар хаотик равишда ориентациялашган деб тахминланган.



XXVIII. 1-расм. Қутбсиз (1) ва қутбли (2) молекулар учун қутбланишнинг тесқари ҳароратга боғлиқлиги.

XXVIII. 3. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМАЛАРДА ДИПОЛЬ МОМЕНТЛАРИНИ АНИКЛАШ (ДЕБАЙНИНГ ИККИНЧИ УСУЛИ)

Эритмаларда мавжуд бўлган молекулаларро ўзаро таъсирлар эритилган модда заррачаларининг жойлашишида қандайдир тартиб пайдо бўлишига олиб келади. Шунинг учун Дебай назариясидаги заррачаларнинг хаотик тақсимланиши ҳақидаги тахминни эритмаларга қўллаб бўлмайди. Аммо бу ҳолда диполь моментларини ўлчаётганда коникарли натижалар олиш мумкин. Бунинг учун эритилган модда кутбланишининг тажрибавий қийматларини чексиз суюлтирилган эритмага экстраполяция қилинади, чунки бунда текшириляётган модда молекулаларининг бир-бири билан ўзаро таъсири йўқотилади. Бундай аниклашда эритувчилар сифатида кутбсиз суюқликлар — бензол, гексан, CCl_4 ва бошқалар ишлатилади.

Эритма кутбланишининг аддитивлиги туфайли

$$P = X_1 P_1 + X_2 P_2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_1 X_1 + M_2 X_2}{\rho}, \quad (\text{XXVIII.5})$$

бу ерда P_1 , P_2 — кутбланишлар; X_1 , X_2 — моляр қисмлар; M_1 , M_2 — эритувчининг ва эриган модданинг моляр массалари.

$X_1 = 1 - X_2$ муносабатни қўйиб, эриган модданинг кутбланишини олаемиз:

$$P_2 = \frac{P - P_1}{X_2} + P_1 \quad (\text{XXVIII.6})$$

Эритма ва эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлигини ва уларнинг зичликларини ўлчаб, P ва P_1 лар ҳисобланади. Эритилган модданинг киритилиши билан эритувчининг кутбланиши ўзгармайди деб ҳисоблаб (бу ерда қандайдир ноаниқликка йўл қўйилади), X_2 га тенг моляр қисмдаги кидириляётган кутбланиш P_2 топилади. Эритилган модда турли моляр қисмларда бўлган эритмалар учун бундай ўлчашлар ва ҳисобларни амалга оширилади. Одатда текшириш учун концентрацияларнинг $0,001 \leq X_2 \leq 0,1$ соҳасидаги 4—6 эритмалари олинади. Олинган тажрибавий натижаларни чексиз суюлтиришга экстраполяция қилинади ва эритилган модданинг кутбланиш молекулаларининг ўзаро таъсири туфайли келиб чиқадиган хатоликлардан холи бўлган $P_{2\infty}$ кутбланиш топилади.

$P_{2\infty}$ нинг топилган қиймати ёрдамида диполь моменти куйидагича аникланади. (XXVIII.2) тенгламадаги биринчи қўшилувчи (A коэффиценти) деформацион кутбланишни ифодалайди, унга электрон $P_{эл}$ ва атом $P_{ат}$ кутбланишлар киради. Атом кутбланиш электрон кутбланишга нисбатан жуда кичик, шунинг учун атом кутбланишни ҳисобга олмасдан куйидагича ёзиш мумкин:

$$P_{2\infty} = P_{эл} + \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (\text{XXVIII.7})$$

Электрон кутбланишни рефракция билан алмаштириб, доимий катталикларнинг қийматларини кўриб, ДМ ни ҳисоблаш учун мўлжалланган тенгламани оламиз (Д ларда):

$$n_0 = 0,0128 \cdot \sqrt{(P_{2\infty} - R_D)T} \quad (XXVIII.8)$$

Рефракцияни (R_D) XXVII бобда изоҳлангандек топилади ёки атом рефракцияларининг жадваллари бўйича ҳисобланади. Диполь моментларини бу усулда топиш аниқлиги нисбатан кичик, чунки бунда эритувчининг кутбланиш эффекти ва атом кутбланиш ҳисобга олинмайди.

Эритувчининг кутбланиши билан боғланган $P_{2\infty}$ ни топишдаги хато 10 % гача етиши мумкин ва кўпинча у $P_{2\infty}$ нинг қийматини камайтиришга олиб келади. Шу туфайли $P_{ат}$ катталигини ҳисобга олмаслик аниқланаётган катталикка сезиларли хатолик киритмайди, чунки $P_{ат}$ эритувчининг кутбланиш эффекти киритаётган хатодан кичик ва қарама-қарши ишорага эга.

P_2 ни чексиз суолтиришга экстраполяция қилиш сезиларли хатолик киритади, чунки бу катталикнинг эритилган модданинг моляр қисмига боғлиқлиги чизикли эмасдир. Шу туфайли ҳозирги вақтда диэлектрик сингдирувчанлик айрим функцияларини ва зичликни чексиз суолтиришга чизикли экстраполяция қилишга асосланган усуллар кенг тарқалди.

Бу турдаги энг яхши усул Гедестранд усули бўлиб, унинг асосида жуда суолтирилган эритмаларнинг диэлектрик сингдирувчанлик катталиги ва зичлигининг эритилган модданинг моляр қисмига чизикли боғлиқлиги ҳақидаги тахмин ётади:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + aX_2; \rho = \rho_1 + bX_2 \quad (XXVIII.9)$$

бу ерда a ва b — тегишли тўғриларнинг бурчак коэффициентлари.

(XXVIII.9) муносабатларни, шунингдек, тоза эритувчининг ва эритманинг кутбланиши учун ифодани (XXVIII.5) тенгламага қўйгандан ва олинган ифодани чексиз суолтиришга аналитик равишда экстраполяция қилгандан кейин Гедестранд тенгласи келиб чиқади:

$$P_{2\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{M_1}{\rho_1} \frac{3\alpha\varepsilon_1 - \beta(\varepsilon_1 - 1)(\varepsilon_1 + 2)}{(\varepsilon_1 + 2)^2} \quad (XXVIII.10)$$

бу ерда $\alpha = a/\varepsilon_1$; $\beta = b/\rho_1$.

Гедестранд тенгласи иккита эритма учун олинган ε ва ρ қийматлар асосида ДМ ни ҳисоблаш учун зарур бўлган $P_{2\infty}$ кутбланишни аниқлашга имкон беради. Бунда ДМ ларни топиш аниқлиги ортади ва қатор эритмаларни тайёрлаш ҳамда текшириш каби кўп меҳнат талаб қилувчи ишлар қилинмайди.

**График равишда чексиз суюлтиришга экстраполяциялашдан
фойдаланиб, Дебайнинг иккинчи усули бўйича диполь
моментини аниқлаш**

Текширилаётган модданинг бензолдаги ёки бошқа кутбсиз эритувчидаги (гексан, CCl_4 ва бошқалар) эритмалари тайёрланади. Бунинг учун пипетка ёрдамида олдиндан тортилган копкоклик колбага эритувчининг керакли ҳажми қуйилади, колба тортилади, эриган модданинг керакли миқдори кўшилади ва яна тортилади.

Текширилаётган модданинг қатор эритмаларини X_2 нинг концентрациялари 0,001—0,100 чегараларида ётадиган мўлжал билан тайёрланади.

Эритилган модданинг тахминий миқдори

$$g_2 = g_1 M_2 X_2 / M_1 X_1 \quad (XXVIII.11)$$

тенгламадан ҳисобланади, бу ерда g_1, g_2 — массалар; X_1, X_2 — моляр қисмлар; M_1, M_2 — эритувчи ва эриган модданинг моляр массалари.

Одатда $g_1 = 20-30$ г олинади. Моляр қисмларнинг аниқ қийматлари g_1 ва g_2 тортилган миқдорлар бўйича ҳисобланади.

Эритилган модда қисмларининг келтириб чиқарилган қийматлари унинг берилган қийматларидан 5 % дан кўпга фарк қилиши мумкин эмас.

Сўнгра тайёрланган эритмаларнинг диэлектрик сингдирувчанлиги (361-бет) ва зичлиги (349-бет) аниқланади.

**Нитробензолнинг 20°C даги диполь моментини ҳисоблаш
намунаси**

Бензолнинг моляр қисми, X_1	Нитробензолнинг моляр қисми, X_2	Эритмаларнинг зичлиги, ρ , г/см ³	Диэлектрик сингдирувчанлик, ϵ	Синдириш кўрсаткичи, n_d	Рефракция, R_d
1,0000	0,0000	0,8740	2,27	—	—
0,9680	0,0320	0,8852	2,98	—	—
0,9290	0,0710	0,9013	3,86	—	—
0,8968	0,1032	0,9141	4,64	—	—
0,0000	1,0000	1,1990	36,9	1,550	32,5

$$I. P_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} = \frac{2,27 - 1}{2,27 + 2} \cdot \frac{78,11}{0,8740} = 26,6 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$II. P' = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} = \frac{2,98 - 1}{2,98 + 2} \times$$

$$\times \frac{0,968 \cdot 78,11 + 0,032 \cdot 123,1}{0,8852} = 35,7 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P'' = \frac{3,86 - 1}{3,86 + 2} \cdot \frac{0,929 \cdot 78,11 + 0,071 \cdot 123,1}{0,9013} = 44,0 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

$$P''' = \frac{4,64 - 1}{4,64 + 2} \cdot \frac{0,897 \cdot 78,11 + 0,103 \cdot 123,1}{0,9141} = 49,6 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

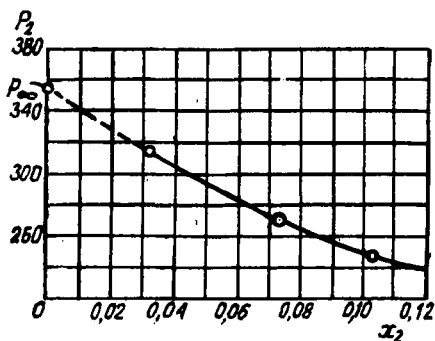
$$\text{III. } P_2' = \frac{P - P_1}{X_2} + P_1 = \frac{35,7 - 26,6}{0,032} + 26,6 = 311 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P_2'' = \frac{44,0 - 26,6}{0,071} + 26,6 = 272 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P_2''' = \frac{49,6 - 26,6}{0,103} + 26,6 = 250 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

IV. P_2 ни нитробензолнинг моляр қисмига боғлиқлиги чексиз суюлтиришга экстраполяция қилинади ва $P_{2\infty} = 352 \text{ см}^3/\text{моль}$ топилади (XXVIII. 2- расм).

$$\mu_0 = 0,0128 \sqrt{(352 - 32,5) \cdot 298} = 3,9D = 1,30 \cdot 10^{-20} \text{ Кл} \cdot \text{нм}.$$



XXVIII. 2- расм. 25°C да нитробензол қутбланишининг унинг бензол эритмасидаги моляр қисмига боғлиқлиги.

Модданинг диполь моментини Дебайнинг иккинчи усули бўйича Гедестранд яқинлашишида аниқлаш

Бу ерда ўрганилаётган модданинг кутбсиз эритувчидаги иккита эритмасини текшириш билан қаноатланса бўлади.

$X_2 \approx 0,05$ ва $0,01$ бўлган эритмаларни ~ 20 г микдордаги текширилаётган модданинг тортилган микдорини бензолнинг ёки бошқа кутбсиз эритувчининг маълум микдорда эритиш орқали тайёрланади. Ҳисоблар (XXVIII. 11) тенглама бўйича бажарилади.

Шундан сўнг бошланғич (ρ ва ϵ) ва суюлтирилган (ρ' ва ϵ') эритмаларнинг зичлиги ва диэлектрик сингдирувчанлиги ўлчанади.

Сўнгра Гедестранд тенгласидаги α ва β коэффициентлар ҳисобланади:

$$\alpha = (\epsilon - \epsilon') / \epsilon_1 (X_2 - X_2'); \quad \beta (\rho - \rho') / \rho_1 (X_2 - X_2') \quad (\text{XXVIII. 12})$$

(XXVIII. 10) тенглама бўйича чегаравий қутбланиш топилади. (XXVIII. 8) тенглама бўйича аддитив схемадан ҳисобланган ёки тажрибада топилган рефракциядан фойдаланиб, диполь моментининг катталиги ҳисобланади.

Диполь моментини ҳисоблаш намунаси. Олдинги мисолда берилган нитробензолнинг μ_0 ни аниқлагандаги қийматлардан фойдаланиб, жуда суюлтирилган эритмалар соҳаси билан чегараланиб:

X_2	ρ_{25°	ϵ_{25°	X_2	ρ_{25°	ϵ_{25°
0,0000	0,8740	2,27	0,0710	0,9013	3,86
0,0320	0,8852	2,98			

$$\alpha = \frac{3,86 - 2,98}{2,27(0,071 - 0,32)} = 9,94; \quad \beta = \frac{0,9013 - 0,8852}{0,874(0,071 - 0,032)} = 0,4723.$$

Гедестранд тенгламасидан:

$$P_{2\infty} = \frac{2,27 - 1}{2,27 + 2} \cdot \frac{123,1}{0,874} + \frac{78,11}{0,874} \cdot \frac{3 \cdot 9,94 \cdot 2,27 - 0,4723 - (2,27 - 1) \cdot (2,27 + 2)}{(2,27 + 2)^2} =$$

$$= 41,89 + \frac{78,11}{0,874} \cdot \frac{65,13}{18,233} = 41,89 + 319,24 = 361,13 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Кейинги ҳисоблар аввалги бўлимдагига ўхшаш бўлади:

$$\mu_0 = 0,0128 \sqrt{(361,13 - 32,5)298} = 4,0D = 1,33 \cdot 10^{-20} \text{ Кл} \cdot \text{нм}.$$

Иккала усул ҳам бир-бирига мос келадиган натижаларга олиб келади.

Диэлектрик сингдирувчанликни ўлчаш

Эритмаларнинг диэлектрик сингдирувчанлигини ўлчаш учун ҳаво ёки диэлектрик сингдирувчанлиги маълум бўлган бошка модда билан ва текширилаётган модда билан тўлдирилган конденсаторнинг сифимини аниқлаш керак. Физика курсидан маълум бўлишича, юпқа ёки цилиндрсимон конденсаторнинг сифими

$$C = \epsilon S / 4\pi d \quad (\text{XXVIII. 13})$$

муносабат билан ифодаланади, бу ерда S — конденсатор деворларининг юзаси; d — улар орасидаги масофа; ϵ — конденсатор деворлари орасидаги фазани тўлдирган модданинг диэлектрик сингдирувчанлиги.

Шундай қилиб, конденсаторнинг сифими диэлектрик сингдирувчанликка пропорционалдир:

$$C_A / C_B = \epsilon_A / \epsilon_B, \quad (\text{XXVIII. 14})$$

бу ерда A ва B индекслар иккита солиштирилаётган моддаларни белгилаш учун қўлланган.

Агар солиштирилаётган диэлектрикларнинг бири сифатида

хаво қўлланилса ($\epsilon = 1$), унда (XXVIII. 14) муносабат

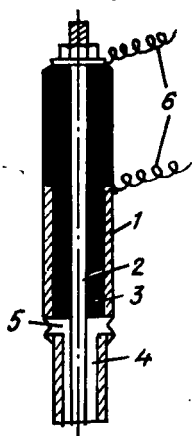
$$\epsilon = C/C_{\text{хаво}} \quad (\text{XXVIII. 15})$$

кўринишини олади.

Ўлчанган сифимга ўтказгич симларнинг қўшимча сифими (C_{κ}) ҳам кирганлиги сабабли, уни диэлектрик сингдирувчанликни ҳисоблашда эътиборга олиш керак:

$$\epsilon = (C - C_{\kappa}) / (C_{\text{хаво}} - C_{\kappa}). \quad (\text{XXVIII. 16})$$

Конденсаторнинг сифимини хаво билан ($C_{\text{хаво}}$) ва диэлектрик сингдирувчанлигининг қиймати аниқ бўлган стандарт суюқлик билан ўлчаб, (XXVIII. 16) тенглама ёрдамида C_{κ} катталикни топиш мумкин.



XXVIII. 3-расм. Суюқликнинг ичига тушириладиган ўлчов конденсатори:

1 — конденсаторнинг корпуси (ташки электрод); 2 — ички электрод; 3 — изолятор; 4 — текширилаётган суюқлик билан тўлдирилаётган фазо; 5 — электродлар орасидаги суюқлик билан сикиб чиқарилаётган ҳавонинг чиқиши учун мўлжалланган тиркич; 6 — конденсаторни ўлчов асбобига улайдиган ўтказгич симлар.

Шундай қилиб, диэлектрик сингдирувчанликни топиш учун, конденсаторнинг сифимини хаво билан ($C_{\text{хаво}}$), стандарт суюқлик билан (C_1) (масалан, 25°C даги диэлектрик сингдирувчанлиги 2,27 бўлган бензол билан) ва, ниҳоят, текширилаётган суюқлик (эритма) билан (C) ўлчаш керак экан.

(XXVIII. 16) тенгламага биноан:

$$C_D = (C_{\text{хаво}}\epsilon_1 - C_1) / (\epsilon_1 - 1) \quad (\text{XXVIII. 17})$$

$C_{\text{хаво}}$ ва C_1 қийматлар конденсаторнинг тузилишига боғлиқ бўлгани учун, C_{κ} эса уланган ўтказгич симларнинг сифими билан белгилангани сабабли, юқоридаги катталикларнинг ҳаммаси берилган қуролма учун доимийдир.

Суюқликларнинг диэлектрик сингдирувчанлигини ўлчашни суюқликнинг ичига тушириладиган конденсатор (XXVIII. 3-расм) ёрдамида олиб бориш қулай. Конденсатор текширилаётган суюқликнинг ичига туширилганда, суюқлик электродлар орасидаги фазони тўлдириб, юқори қисмдаги тешикчалар орқали ҳавони сикиб чиқаради. Конденсаторнинг бундай тузилганлиги электродлар орасидаги суюқлик ҳажмининг доимийлигини таъминлайди. Тўғри натижалар олишнинг зарур шarti конденсаторни текширилаётган суюқликка етарли даражадаги чуқурликда чўктиришдир: суюқликнинг сатҳи хаво чиқиб кетадиган тешикларнинг сатҳидан камида 3—5 мм га юқори бўлиши керак. Бу шарт бажарилганда, ўлчаш учун идишга солинган суюқликнинг сатҳи ўлчанаётган катталikka таъсир қилмайди. Ўлчов конденсатори бурилувчан столчали штативда маҳкамланиб, столча текширилаётган суюқлик солинган идишни жойлаштиришга хизмат қилади.

Конденсаторни тоза эритувчи солинган идишга тушириб, олдиндан ювиб юборилади. Сўнгра идишни пастга тушириб, электродлар орасидаги фазони тўлдирган эритувчининг окиб кетишига имкон берилади. Шундан кейин конденсаторни яна эритувчига туширилади. Бу амаллар 2—3 марта қайтарилади. Ювиб юборилгандан сўнг, конденсаторни филтър қоғоз билан артилади ва электродлар орасидаги фазода бўлган суюқлик тўлик йўқотилади.

Кейин конденсаторни етарли даражадаги чуқурликда текширилайётган суюқликнинг ичига туширилади, конденсаторнинг сифими ўлчанади.

Навбатдаги текширилайётган эритмага ўтаётган конденсаторни тоза эритувчи билан яхшилаб ювиб юборилади. Бирор модданинг иккита ёки ундан кўпроқ эритмалари текширилайётганда ўлчашларни энг суюлтирилган эритмадан бошлаш мақсадга мувофиқдир, чунки бунда конденсаторни ювиб юборишнинг сифати олинаётган натижаларга камрок таъсир қилади.

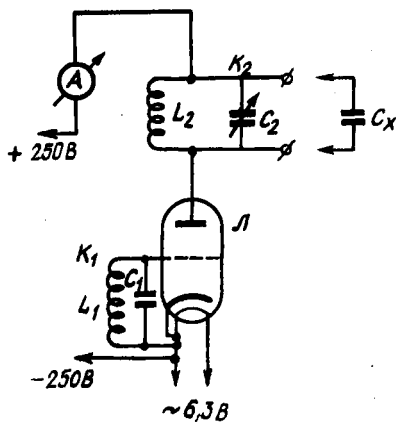
Сифимни ўлчаш

Диэлектрик сингдирувчанликни ўлчаш учун 0,01—100 пФ оралиғида сифимни ўлчашга мўлжалланган, 1 кГц—5 МГц частоталар соҳасида ишлайдиган ва 0,5 % дан кам бўлмаган ўлчаш аниқлигини таъминлайдиган ҳар қандай асбоб ярайди.

Диэлектрик сингдирувчанликни ўлчаш учун мўлжалланган махсус асбоб — диэлькометр эталон ва ўлчаш контурларининг резонансига асосланган (резонанс усули) (XXVIII. 4- расм).

XXVIII. 4- расм. Тебранувчан контурларнинг резонанси принципи бўйича ишлайдиган диэлькометрнинг схемаси:

K_1 — сеткали занжир; K_2 — анодли занжир; L_1 ва L_2 — индуктивликлар; C_1 — конденсатор; C_2 — ўзгарувчан конденсатор; C — аниқланаётган сифим; A — миллиамперметр.



Иккита тебранувчи контурлар уч электродли лампанинг сеткали K_1 ва анодли K_2 занжирларига киритилган. Бунда сеткали контурнинг параметрлари (индуктивлик L_1 ва сифим C_1) доимий бўлиб, анод контурининг C_2 сифими сифатида ўзгарувчан сифимли конденсатор киритилган. Агар ўзгарувчан конденсаторнинг созлаш қўлчасини айлантирилса, схемада сўнмайдиган электр тебранишлари ҳосил бўладиган ҳолатга эришиш мумкин ва триоднинг анод занжирига киритилган миллиамперметр A макси-

мал ўзгарувчан токни кўрсатади. Бу ҳолда тебранувчи контурлар резонансда бўлади.

Контурларни созлагандан сўнг, анод контурига параллел равишда, сифimini ўлчаш керак бўлган (C_x) конденсатор уланади. Резонанс шароити бузилади ва миллиамперметр ўзгарувчан ток йўқлигини кўрсатади. Ўзгарувчан конденсаторнинг созлаш қўлчасини айлантириб, яна резонанс ҳолати тикланади. Унда, ўзгарувчан конденсаторнинг C_x уланмасдан аввалги ва ундан кейинги сифimini билган ҳолда, уларнинг фарқи бўйича текшириляётган конденсаторнинг сифими топилади. Одатда бу мақсадда ўзгарувчи конденсатор махсус созланади ва конденсатор сифимининг созлаш қўлчасининг бурилишига боғлиқлиги эгриси тузилади. Ушбу график бўйича ўлчанаётган сифим топилади. Бундай асбобда резонанснинг индикатори сифатида оптик созлаш индикатори ишлатилиши мумкин (масалан, 6Е5С лампаси). Индикаторнинг ёришяётган экрандаги соя қисмининг энг кичик кенглиги тебранувчи контурдаги максимал токка жавоб беради (резонанс).

Ўлчаш хатосини баҳолаш

Ўлчашнинг нисбий хатоси

$$\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0} = \frac{\Delta P_{2\infty}}{2(P_{2\infty} - R_D)} + \frac{\Delta R_D}{2(P_{2\infty} - R_D)} + \frac{\Delta T}{2T}$$

тенгламадан аниқланади, бу ерда $\Delta P_{2\infty}$, ΔR_D , ΔT — эритилган модданинг кутбланишини, рефракцияни ва ҳароратни аниқлашдаги мутлақ хатодир.

Нисбатан катта диполь моментига эга бўлган моддалар учун $R_D < P_{2\infty}$. Бундан ташқари R_D ни аниқлашдаги нисбий хато тўлиқ хатонинг кичик қисмини ҳосил қилади, $\sim 0,2\%$. Шунинг учун келтирилган тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0} = \frac{\Delta P_{2\infty}}{2P_{2\infty}} + \frac{\Delta T}{2T}$$

$P_{2\infty}$ катталиқ P_2 ни чексиз суюлтирилган эритмаларга экстраполяция қилиш йўли билан аниқланади. Одатда ρ , ϵ , X_2 ларни аниқлашдаги хато $0,5\%$ дан ошмайди, бу эса P_2 катталиқни 2% атрофидаги аниқлик билан топишга имкон беради. Аммо $P_{2\infty}$ ни худди шундай аниқлик билан топиш учун жуда суюлтирилган эритма билан ($X_2 \approx 0,001$) ишлаш керак. Бу ҳолда P_2 ни топишдаги хато иккита жуда суюлтирилган эритмалар учун олинган ушбу катталиқларнинг фарқидан катта бўлиши мумкин. Шундай қилиб, нисбий хато $\Delta P_{2\infty}/P_{2\infty}$, шунингдек $\Delta\mu_0/\mu_0$ ҳам (агар $\Delta T/2T \approx 0,005$ деб қабул қилинса), тахминан $3-10\%$ атрофида тебраниб туради.

Ҳисобот намунаси

Тажриба ҳарорати, °C

Ўтказилаётган ўлчашлар		Эритмалар			
		1	2	3	4
I.	<p>Эритмаларни тайёрлаш:</p> <p>буш колбанинг массаси, г</p> <p>колбанинг эритувчи билан массаси, г</p> <p>эритувчининг тортилган миқдори g_1, г</p> <p>колбанинг эритма билан массаси, г</p> <p>эритилган модданинг тортилган миқдори g_2, г</p> <p>эритилган модданинг моляр қисми X_2</p>				
II.	<p>Зичликни аниқлаш:</p> <p>қуруқ пикнометрнинг массаси g_0, г</p> <p>пикнометрнинг сув билан массаси g_1,</p> <p style="padding-left: 100px;">1.</p> <p style="padding-left: 100px;">2.</p> <p style="padding-left: 100px;">3.</p> <p style="text-align: center;">Ўртачаси:</p> <p style="padding-left: 20px;">. . . °C даги сув зичлиги, г/см³</p> <p>Пикнометрнинг эритма билан массаси g_2, г:</p> <p style="padding-left: 100px;">1.</p> <p style="padding-left: 100px;">2.</p> <p style="padding-left: 100px;">3.</p> <p style="text-align: center;">Ўртачаси:</p> <p>Зичлик ρ, г/см³</p>				
III.	<p>Диэлектрик сингдирувчанликни аниқлаш:</p> <p>асбобнинг кўрсатиши: пФ:</p> <p style="padding-left: 40px;">ҳаво билан: 1.</p> <p style="padding-left: 40px;">2.</p> <p style="padding-left: 40px;">3.</p> <p style="text-align: center;">Ўртачаси:</p> <p style="padding-left: 40px;">бензол билан: 1.</p> <p style="padding-left: 40px;">2.</p> <p style="padding-left: 40px;">3.</p> <p style="text-align: center;">Ўртачаси:</p> <p style="padding-left: 40px;">эритма билан: 1.</p> <p style="padding-left: 40px;">2.</p> <p style="padding-left: 40px;">3.</p> <p style="text-align: center;">Ўртачаси:</p> <p>Диэлектрик сингдирувчанлик ϵ</p>				
IV.	<p>Қутбланишни ҳисоблаш, см³/моль:</p>				

Утказилаётган ўлчашлар		Эритмалар			
		1	2	3	4
	эритувчицининг P_1				
	эритманинг P				
	эритилган модданинг P_2				
V.	Чегаравий қутбланишни $P_{2\infty}$ аниқлаш:				
	$P_{2\infty} - x_2 \approx 0$ бўлганда $P_2 = f(x_2)$ графигидан (360-бет); $P_{2\infty} - \alpha$ ва β коэффициентларини аввалдан аниқлаб, Гедестранд тенгламасидан (360-бет).				
VI.	Моляр рефракцияни ҳисоблаш (аддитив схема бўйича ёки суяқ моддалар учун зичлик ва синдириш кўрсаткичининг адабиётларда берилган қийматлари бўйича).				
VII.	Диполь моментини D ҳисоблаш.				
VIII.	Хатоликни баҳолаш.				

XXVIII. 5. МАШҚЛАР

1. Агар 20°C да $P = 81,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, 40°C да эса $P = 77,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ бўлса, хлорбензолнинг буғ ҳолатидаги диполь моментини ҳисобланг:

Ж а в о б: $1,67D$ ($5,57 \cdot 10^{-21}$ Кл·нм)

2. Куйидаги тажрибавий натижалар асосида o — динитробензолнинг диполь моментини ҳисобланг ($t = 25^\circ\text{C}$):

Бензолнинг моляр қисми, X_1	o — динитробензолнинг моляр қисми, X_2	Зичлик, ρ , г/см ³	Диэлектрик синдирувчанлик, ϵ
1,00	0,00	0,8740	2,27
0,9963	0,0037	0,8761	2,48
0,9888	0,0112	0,8821	2,86
0,9829	0,0171	0,8866	3,18
0,9782	0,0128	0,8902	3,39

Ж а в о б: $\mu_0 = 6,00D$ ($2,00 \cdot 10^{-20}$ Кл·нм)

3. m — дихлорбензолнинг бензолдаги эритмаларини текшириш натижасида куйидагилар олинган ($t = 25^\circ\text{C}$):

X_2	ρ , г/см ³	ϵ	X_2	ρ , г/см ³	ϵ
0,0000	0,8470	2,27	0,0400	0,9004	2,42
0,0100	0,8848	2,32			

m — дихлорбензолнинг диполь моментини ҳисобланг ва μ_0 нинг топилган қийматини вектор схемаси бўйича олинган қиймати билан солиштиринг.

Ж а в о б: $\mu_0 = 1,51 D$ ($5,04 \cdot 10^{-21}$ Кл·нм).

4. Группавий моментлардан фойдаланиб (XXIV даги хулосага қаранг), хлорнитробензол изомерларининг диполь моментларини вектор схемаси бўйича ҳисобланг.

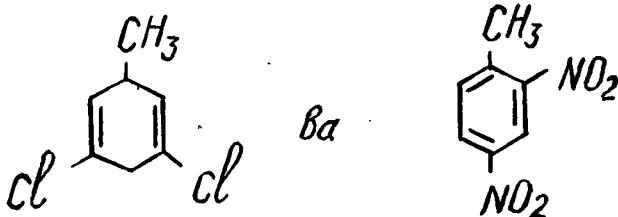
Ж а в о б: *орто* — $4,94 D$ ($1,65 \cdot 10^{-20}$ Кл·нм);

мета — 3,47 Д ($1,16 \cdot 10^{-20}$ Кл.нм); *пара* — 2,43 Д
($8,11 \cdot 10^{-21}$ Кл.нм).

5. C—Cl ва C—C боғлар орасидаги бурчакни $109,5^\circ$ деб қабул қилиб, вектор схемаси бўйича хлорсирка кислотасининг ClCH_2COOH диполь моментини ҳисобланг.

Ж а в о б: 2,55 Д ($8,51 \cdot 10^{-21}$ Кл.нм).

6. Группавий моментлардан фойдаланиб (XXIV иловага қаранг), куйидаги молекулаларнинг диполь моментларини ҳисобланг:



Ж а в о б: 1,95 ва 4,16Д ($6,50 \cdot 10^{-21}$ ва $1,39 \cdot 10^{-20}$ Кл.нм).

XXIX боб. АТОМЛАР ВА ИККИ АТОМЛИ МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ СПЕКТРЛАРИ ВА ДИССОЦИЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИНИ АНИҚЛАШ

XXIX. 1. АТОМЛАР ВА МОЛЕКУЛАЛАР ТОМОНИДАН ЭНЕРГИЯНИНГ ЮТИЛИШИ ҲАМДА ЧИҚАРИЛИШИ

Боғнинг узилиши энергияси молекула тузилишининг асосий микдорий тавсифларидан биридир. Икки атомли молекулаларда боғларнинг энергиялари диссоциланиш энергияларига (аниқроғи, ΔU ёки ΔH иссиқликларга) айнийдир. Боғлар энергияларининг қийматлари бўйича молекулаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини ва реакцияларнинг иссиқликларини етарли аниқликда ҳисоблаш мумкин. Диссоциланиш энергияларини термохимёвий ўлчашлар бўйича Гесс қонунидан ёки бевосита спектроскопик ўлчашлардан топилади.

Эмиссион (нурланиш) ва абсорбцион (ютилиш) спектрлар фарқланади. Атомларни вольт ёйида термик равишда ёки юқори вольтли учқунда ғалаёнлаштириш натижасида эмиссион спектрлар пайдо бўлади. Кўзга кўринувчи соҳада бу спектрлар қора фондаги рангли чизиклардан иборат бўлади. Оқ нурни (қиздирилган қаттиқ жисмдан чиқётган) текшириляётган моддадан ўтказиш орқали абсорбцион спектрлар олинади. Кўзга кўринувчи соҳада спектр қорамтир чизиклардан ёки ёруғ фондаги кенг чизиклардан иборат бўлади.

Спектрларнинг иккала кўринишлари орасидаги мослик Қирхгоф қонуни билан белгиланади: эмиссион спектрдаги ёруғ

чизиклар абсорбцион спектрдаги қорамтир чизиклар билан устма-уст жойлашади. Атомларнинг электрон тузилишини ўрганиш учун одатда эмиссион спектрлардан, молекулаларнинг хоссаларини ўрганишда эса, абсорбцион спектрлардан фойдаланилади. Молекулаларни ўрганишда эмиссион усул ярамайди, чунки юқори ҳароратларда улар парчаланиши мумкин.

Спектроскопик усуллар энергиянинг нурланиши ёки ютилишининг умумий қонунига асосланган:

$$h\nu = \epsilon'' - \epsilon' = +\Delta\epsilon \text{ ёки } N_A h\nu = E'' - E' = \pm \Delta E, \quad (\text{XXIX. 1})$$

бу ерда битта штрих билан энергиянинг пастрок, иккита билан эса — юқорирок поғонаси белгиланади.

Мусбат белги битта фотоннинг ($\Delta\epsilon$) ёки 1 моль фотонларнинг (ΔE) нурланишига тегишли. Спектроскопияда (XXIX. 1) ифода куйидагича ёзилади:

$$\Delta\epsilon = hc/\lambda; \Delta E = N_A hc/\lambda; \Delta E = N_A hc\tilde{\nu},$$

бу ерда $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ — тўлқин сони, у узунлик бирлигида қанча тўлқин узунликлари жойлашишини кўрсатади.

1 моль фотонларнинг нурланиш энергияси:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot \tilde{\nu} = 0,11967 \nu \text{Ж/моль} = \\ &= 1,1967 \cdot 10^{-4} \cdot \tilde{\nu} \text{кЖ/моль} \end{aligned} \quad (\text{XXIX. 2})$$

Қисқалик учун энергия $\tilde{\nu} \text{ м}^{-1}$ га тенг деб айтилади ва ёзилади (мавжуд спектрал жадвалларда ёруғликнинг тезлиги см/с ларда ва тўлқин сони см^{-1} ларда ифодаланади).

Турли кўринишдаги нурланишларнинг таъсири фотонларнинг энергиясига (уларнинг тўлқин сонига) боғлиқ (XXIX, 1- жадвал).

XXIX. 1- жадвал. Турли соҳаларда ютилаётган электромагнит нурланишларнинг молекуладаги ўтишларни галаёналатириши

Ютилиш соҳаси	Ютилиш энергияси, м^{-1}	Ўтишлар
Микротўлқинли	$3,33-1,66 \cdot 10^3$	Айланувчи
Инфракизил (ИК)		
узоқ	$1,66 \cdot 10^3-3,33 \cdot 10^4$	Тебранувчи-айланувчи
яқин	$3,33 \cdot 10^4-1,25 \cdot 10^6$	
Кўзга кўринувчи	$1,25 \cdot 10^6-2,5 \cdot 10^6$	Тебранувчи-айланувчи ўтишлар билан биргаликда кузатиладиган оптик электронларнинг ўтишлари
Ультрабинафша (УБ)	$2,5 \cdot 10^6-6,66 \cdot 10^6$	
УБ-бушлиқда		
Рентген	$6,66 \cdot 10^6-2 \cdot 10^8$	Молекуланинг диссоциланиши билан кузатиладиган ички электронларнинг ўтиши

Молекуланинг спектрлари ХХІХ. 1- жадвалда айтиб ўтилган энергия кўринишларининг ютилишини тавсифлайди. Уларнинг сумма (йиғинди)си $\Delta E = \Delta E_{\text{аёл}} + \Delta E_{\text{теб}} + \Delta E_{\text{эл}}$ ифода билан кўрсатилади. Тенгламанинг ўнг тарафидаги ҳар бир аъзо алоҳида ҳисоблаб топилиши мумкин.

Электромагнит нурланиш квантларининг ютилиши танлаб олиш қоида­сига биноан содир бўлади (бу ҳақда кейинроқ сўз юритилади). Бу энергияларга тегишли спектрал чизиклар (кенг чизиклар ҳам) спектрнинг турли соҳаларида пайдо бўлади.

ХХІХ. 2. АТОМ СПЕКТРЛАР

Водород атомининг ва водородсимон атомларнинг спектрлари энг содда спектрлар ҳисобланади. $+ze$ зарядли ядродан (z — даврий системадаги элементнинг тартиб номери) ва битта электрондан таркиб топган заррачани *водородсимон атом* дейилади. $z=1$ бўлганда бундай заррача водород атомининг ўзидир, $z=2$ да у бир марта ионланган гелий атоми He^+ ва $z=3$ да икки марта ионланган литий атоми Li^{2+} кўрсатади.

Водород атомлари спектрининг тўлқин сонлари Бор қонуни бўйича $\nu_{R_H} [1/(n')^2 - 1/(n'')^2]$ тенгламага бўйсунди, бу ерда $R_H = 1,09678 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ — Ридберг доимийси.

Водородсимон атом ядросининг массаси ортиши билан R бир оз ўзгаради; унинг гипотетик қиймати $R_\infty = 1,09737 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$. Электроннинг энергиялари n' ва n'' бош квант сонларига боғлиқ бўлиб, бу квант сонлар турли (бутун) қийматларни қабул қилиши мумкин, бунда $n'' = n' + 1, n' + 2, \dots, \infty$ шарт бажарилиши керак.

Нурланишининг тўлқин сонларини иккита термларнинг фарқи кўринишида ёзиш мумкин:

$$\tilde{\nu} = R_H / (n')^2 - R_H / (n'')^2 = T_{n'} - T_{n''} \quad (\text{XXIX. 3})$$

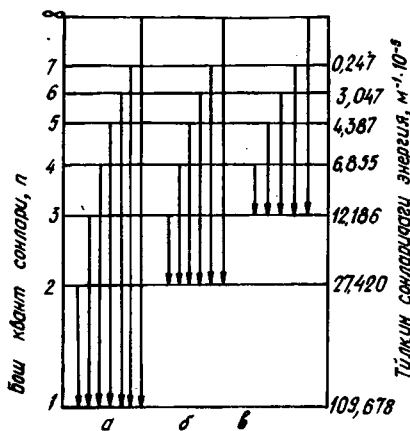
Унда:

$$\Delta E_{\text{эл}} = N_A h c (T_{n'} - T_{n''})$$

Ғалаёнланмаган (нормал, асосий) ҳолатда $n' = 1$. Ҳар қандай ҳолатдан асосий ҳолатга ўтишда нурланиш билан боровчи $\Delta E_{2-1}, \Delta E_{3-1}, \dots, \Delta E_{\infty-1}$ ўтишларнинг мажмуаси ҳосил бўлади. $\Delta E_{3-2}, \Delta E_{4-2}$ ва бошқа ўтишлар бўлиши мумкин. Ҳар бир мажмуа спектрал чизикларнинг қаторини акс эттиради (XXIX. 1- расм).

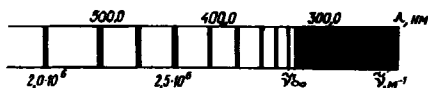
Атомдаги электроннинг энергияси мусбат кинетик ва манфий потенциал энергияларнинг йиғиндисидан иборат. Потенциал энергия абсолют миқдор бўйича кинетик энергиядан катта ва шунинг учун электроннинг атомдаги энергияси манфийдир. (XXIX. 3) тенглама n'' ортиши билан ν нинг кўпайишини ва нурланиш энергияси ΔE нинг янада мусбатроқ бўлишини кўрсатади. $n'' \rightarrow \infty$ интилганда тўлқин сони чегаравий қийматни $\tilde{\nu}_\infty$ қабул қилади. Бу электроннинг кинетик энергияси потенциал энергияга тенг бўлиб қолганлигини ва электрон ядро билан алокани йўқотганлигини билдиради. Ядролар (протонлар) ва электронлар хаотик илгариланма ҳаракатда бўлган плазмани ҳосил қилади.

Плазманинг заррачалари ҳар қандай частотага эга бўлган энергияларни ютиши мумкин, спектр узлукли (дискрет) бўлмай қолади, чизиклар йўқолади ва сурункали ютилиш — *континуум* пайдо бўлади (XXIX. 2-расм). Электроннинг асосий ҳолатдан



XXIX. 1-расм. Водород атомининг Бор бўйича энергия сатҳлари:

а — Лайман серияси; б — Бальмер серияси; в — Пашен серияси. Водород атомининг ионланиш потенциал $I = 13,6 \text{ эВ} = 1312 \text{ кЖ/моль} = 109,678 \text{ м.э.в.}$



XXIX. 2-расм. Абсорбцион спектрдаги водород атоми Бальмер сериясининг чизиклари.

континуумга ўтиш энергиясини (иссиқлигини) *ионланиш потенциал* I дейилади ($n' = 1, n'' = \infty$). (XXIX. 3) тенгламага биноан $v_{\infty} = R_H$. Унда (XXIX. 2) тенгламани ҳисобга олган $I_H = 1,1966 \cdot 10^{-4} \cdot 1,09678 \cdot 10^7 = 1312 \text{ кЖ/моль}$.

Бор назарияси кўп электронли атомларнинг ва молекулаларнинг спектрларини тушунтирмайди. Бундан буён биз квант механиканинг тушунчаларидан келиб чиқамиз. Бу тушунчалардан Бор бўйича водород атоми назариясининг ҳамма натижалари ҳам келиб чиқади, лекин водород атомининг хоссалари Бор назариясига нисбатан тўларок ёритилади.

Кўп электронли атомларнинг спектрлари бир-бирига яқин жойлашган чизикларнинг гуруҳидан иборат бўлади. Бу гуруҳларни *мультиплетлар* (дублетлар, триплетлар...) дейилади. Алоҳида чизикларнинг (синглетлар) ўрнига мультиплетлар кузатилади ва улар бош квант соннинг n қийматларига мос келади. Шунинг учун энергетик поғонанинг поғоначаларга ажралиши ҳақида ёки сатҳнинг мультиплетлиги ҳақида гапирилади. Электронларнинг орбитал ва хусусий (спинлар) магнит моментларининг ўзаро таъсирлашиши оқибатида мультиплетлар ҳосил бўлади. Асосий поғона ортиши билан магнит моментларининг таъсири ортади.

Атомнинг магнит майдони ҳамма электронларнинг орбитал ва хусусий моментларининг натижавий майдони эканлиги ўз-ўзидан кўриниб турибди. Аммо тўлган поғоналардаги электронларнинг майдонлари ўзаро компенсациялашгандир. Шунинг учун фақатгина электронлар билан тўлмаган поғоналарнинг майдонларини ҳисобга олиш талаб қилинади.

Атомнинг электрон ҳолатини, (XXIX. 3) тенгламадаги фақат

бош квант сонига боғлиқ бўлган термдан фаркли равишда, тўртта n, l, m_l ва s квант сонларига боғлиқ бўлган терм билан ифодаланади.

Терм ${}^M L_J$ кўринишга эга. M индекси поғонанинг мультиплетлигини кўрсатади. $M = 2S + 1$, бу ерда $S = \sum s_i$. J индекси атомнинг натижавий магнит майдонини тавсифлайди. Уни кўпинча *ички квант сон* деб аталади. L ҳолат ҳамма компенсацияланмаган (жуфтлашмаган) электронлар орбитал моментларини атомнинг магнит ўқига проекцияларининг m_l суммаси билан аниқланади: $L = \sum m_l$. Бу сумманинг қийматига боғлиқ равишда лотинча бош ҳарфлар билан белгиланади:

Σm_l	0	1	2	3
L	S	P	D	F

Енгил элементларда J индексини Рассел-Саундерс (Р.-С.) қондасидан топилади: ярми ва ундан камроқ қисми электронлар билан тўлдирилган қобикларда $J = |L - S|$, ярмидан кўпроғи тўлдирилганларда эса $J = |L + S|$. Оғир элементларда аввал ҳар бир электроннинг спин-орбитал моменти J_i топилади. J_i моментлар ўзаро кучсиз таъсирлашади ва умумий J моментини яратади. Биз умумлашган J ҳақида тахминий тасаввурга эга

бўлиш учун оғир элементларга ҳам Р.-С. қондасини қўллаймиз.

Термни ёзишда Хунд қондаларига асосланади:

1. Асосий ҳолатнинг терми доимо максимал спин мультиплетига эга.

2. Бир хил мультиплетликка эга бўлган икки ҳолатдаги L нинг қиймати катта бўлган ҳолат барқарордир.

Спектрал сериялар танлаш қондасига бўйсунди: $\Delta n = 0, 1, 2, \dots$; биргина оптик (валент) электрон бўлганда $\Delta l = \Delta L = \pm 1$ ва бир неча оптик электронлар учун $\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta J = 0, \pm 1$, аммо ΔJ_{0-0} ўтиш ман қилинган. Ниҳоят, $\Delta S = 0$ спиннинг сақланиш қонунини кўрсатади: молекула ва атомларнинг асосий ҳолатдан ғалаёнланган ҳолатга ўтиши фақатгина S сақланиб қолгандагина руҳсат этилгандир, бошқача айтганда, хусусий магнит моментларининг тесқари айланиши мумкин эмас.

Бу ҳолат енгил атомларга тегишлидир (Менделеев даврий системасининг I ва II даврлари).

Атом	Электрон тузилиши	Орбиталларнинг тўлдирилиши	Жуфтланган электронларнинг сони	S	M	L	J	Терм
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	2p ↑ ↑ ↑	3	$3/2$	4	0	$3/2$	$4S_{3/2}$
Be	$1s^2 2s^2$	2s ↑ ↓	0	0	1	0	0	$1S_0$
Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ $3p^6 3d^5 4s^2$	3d ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5	$5/2$	6	0	$5/2$	$6S_{5/2}$

Галаёнланган (триплет) ҳолатда ($\uparrow\uparrow$) $S=1$ ва $M=3$, синглет ҳолатда ($\uparrow\downarrow$) $S=0$ ва $M=1$, (\uparrow) ҳолатда $S=1/2$ ва $M=2$.

Термларни ёзишга мисоллар 371-бетдаги схемада келтирилган (куйи поғоналарнинг тўлган орбиталари ҳисобга олинмайди).

XXIX. 3. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ҲОЛАТИ ВА ТЕРМЛАРИ

Молекулаларнинг ҳосил бўлишида атом орбиталлари (АО) бирлашиб, молекуляр орбитални (МО) ҳосил қилади.

Галогенларнинг атомларидаги p орбиталлари тўлмаган бўлади. Тўлган поғоналар орбиталларини тушириб қолдириб ва бўшаштирувчи орбиталларни юлдузча билан белгилаб, гомоядроли галоген молекуласининг умумлашган АО ларининг электрон тузилишини ёзиш мумкин, яъни МО куйидаги кўринишда ёзилиши мумкин: $\sigma_x^2(\pi_y \pi_z)^4(\pi_y^* \pi_z^*)^4$.

	Атом орбиталлари	Молекуляр орбиталлар	Белгиси	Симметрия
p_x			σ	g
			σ^*	u
$p_{y,z}$			$\pi_{y,z}$	u
			$\pi_{y,z}^*$	g

XXIX. 3- расм. Атом орбиталлар ва улардан ташкил топган молекуляр орбиталларнинг кўриниши.

XXIX. 3- расмда МО ва АО лар схема тарзида кўрсатилган. Унда (+ +) ёки (— —) белгилар тўлқин функцияларининг бир хиллигини, (+ —) ёки (— +) белгилар эса қарама-қарши фазаларни билдиради. g (олмон тилида *gerade* — жуфт) ва u (*ungerade* — тоқ) белгилар молекуланинг симметрия марказига, бошқача айтганда, инверсия марказига нисбатан симметриясини тавсифлайди. Агар инверсия марказидан ўтказилган ҳар қандай тўғри чизиқнинг эквивалент нуқталарида (ядролардан баробар масофаларда молекуланинг ўқида жойлашган X нуқта) электрон зичлик ва фазалар бир хил бўлса, унда МО g симметрияга эга бўлади.

Молекуланинг терми $M \Lambda_{\Omega g}^{+ \text{ёки} -}$ кўринишига эга бўлади. Бу ерда Λ ҳамма электронларнинг орбитал моментларининг танланган ўқга проекцияларининг суммасини билдиради, M ва Ω лар атомдаги M ва j ларга жавоб беради. $\sum m_l$ нинг қийматига боғлиқ равишда Λ симболи катта грек ҳарфлари билан белгиланади:

$$\begin{array}{ccccccc} \sum m_l & 0 & 1 & 2 & 3 & & \\ \Lambda & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & & \end{array}$$

Мультиплетлик айланма кенг чизикларда кўринади. Агар орбиталлар проекцияларининг суммаси жуфт бўлса, ўнг тарафдаги юкори индекс мусбат бўлади. Кўпинча пастки Ω индекс тушириб қолдирилади, (+) ёки (-) индексларини эса, Σ ҳолат учунгина ёзилади.

Галоген молекуласи учун асосий ҳолатда $S = 0$, $\Lambda = 0$, $M = 1$ ва терм $^1 \Sigma_g^+$ кўринишига эга бўлади.

Боғларнинг сони, ҳар доимгидек, боғловчи ва бўшаштирувчи электронлар сонлари айирмасининг ярмига, ушбу ҳолда — бирга тенг.

Ғалаёнлаган ҳолатда мультиплетлиги $M = 3$ бўлган $\sigma_x^2 (\pi_y)^1 (\pi_z)^2 (\pi_y^*)^2 (\pi_z^*)^1 (\sigma_z^*)^1$ электрон тузилиш бўлиши мумкин ва терм $^3 \Pi_{g,u}$ кўринишига эга бўлади (бўшаштирувчи орбиталларда спинлар параллел ва танлаш қондаси бўйича $\Delta S = 0$ эканлигини ҳисобга олиш керак).

XXIX. 4. ИҚҚИ АТОМЛИ МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР СПЕКТРЛАРИ Айланма спектрлар

Молекулада атомлар орасидаги масофа айланиш энергиясига боғлиқ эмас деб ҳисоблаймиз. Бундай молекулани қаттиқ ротатор деб аталади. Квант назариясига асосан айланиш энергияси айланма квант сонининг j қийматлари билан аниқланади:

$$E_{\text{айл.}} = h^2/8\pi^2 I \cdot j(j+1), \quad (\text{XXIX.4})$$

бу ерда $I = \mu a^2$ — инерция моменти [$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — молекуланинг келтирилган массаси, a — атомларнинг оғирлик марказлари орасидаги масофа].

(XXIX.4) тенгламага

$$E_{\text{айл.}}/hc = h/8\pi^2 I C \cdot j(j+1)$$

ёки

$$E/hc = B j(j+1) \quad (\text{XXIX.5})$$

кўринишни берамиз.

B катталики айланувчанлик доимийси дейилади.

Квант сонлари $(j-1)$ ва j бўлган поғоналар орасидаги

Ўтишнинг тўлқин сони қуйидагига тенг:

$$\tilde{\nu} = E'_{\text{айл.}}/hc - E''_{\text{айл.}}/hc = B[j(j+1) - j(j-1)] = 2B_j \quad (\text{XXIX.6})$$

Юқори поғонанинг квант сони $j = 1, 2, 3, \dots$ кийматларни қабул қилиши мумкин. Энергия ютилаётганда тўлқин сони молекула ўтаётган айланма поғонанинг квант сонига пропорционалдир. Спектрнинг узок инфрақизил ва микротўлқин соҳаларида бири-бирдан баробар масофаларда жойлашган чизикларнинг гуруҳи пайдо бўлади. $\Delta j = \pm 1$ ўтишлар рухсат этилган. Ютишнинг тоза айланма спектрларига фақат кутбли молекулаларгина эга бўлиб, гомоядроли икки атомли молекулалар бундай спектрларни бермайди.

Тебранма спектрлар

Молекуладаги атомларнинг бири силжимас, бошқаси эса тебранишлар содир бўлаётганда мувозанат ҳолатига нисбатан силжийди деб ҳисоблайлик. Тебранишларнинг қуйи энергиясида силжишлар мувозанат нуктасидан баробар узокликда содир бўлади. Юқори энергияларда тебранишларнинг амплитудалари ўсади, лекин итарилиш кучлари атомларнинг яқинлашишига тўскинлик қилади, узоклашиш эса фақат боғнинг узилиш масофаси билан чегаралангандир. Шундай қилиб, қуйи энергиядаги тебранишлар симметрик (гармоник), юқори энергиялардаги эса — асимметрик (ангармоник) бўлади. Тебранаётган системани (хусусан, молекулани) *осциллятор* деб аталади.

Квант механикаси тебранма энергиянинг катор биринчи поғоналари учун қуйидаги ифодани беради:

$$E_{\text{тебр}} = \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] h\nu_0 \quad (\text{XXIX.7})$$

бу ерда v — тебранма квант сони ($v = 0, 1, 2, \dots$) ва

$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}$ — тебранишларнинг хусусий (асосий) частотаси.

Охирги ифодада k — молекуладаги боғнинг мустаҳкамлигини тавсифлайдиган куч доимийси; μ — аввалгидек, молекуланинг келтирилган массаси. x коэффиценти тебранишларнинг ангармониклигини белгилайди. $v = 0$ бўлган ҳолдаги гармоник тебранишлар энергиясининг энг қуйи поғонасини ($x = 0$) $E_0 = h\nu_0/2$ тебранишларнинг *нолинчи энергияси* дейилади.

Ўтишнинг тебраниш спектрларини фақат тебраниш давомида диполь моменти ўзгармайдиган молекулаларгина беради; гомоядроли молекулалар бундай молекулаларга тегишли эмас. Гармоник тебранишларда танлаш қондаси $\Delta v = \pm 1$ кўринишга эга бўлади (+ белгиси энергиянинг ютилишига тегишли).

(XXIX.7) тенгламага биноан

$$\Delta E_{ij \text{ тебр}} = [1 - 2x(v+1)]h\nu_0 = h\nu_{0i,j} \quad (\text{XXIX.8})$$

бу ерда i, j — ютилаётган нурланиш частотасини белгиловчи кўшни поғоналарнинг номерлари.

(XXIX.8) тенгламанинг кўрсатишича, ангармоник тебранишлар кўшни поғоналарининг энергиялари орасидаги фарқ ν квант сонининг ортиши билан камайиб боради.

Асосий тебраниш ҳолатида гармоник осциллятор учун биргина $\Delta E_{i,j} = \Delta E_{01} = h\nu_0$ ўтиш бўлиши мумкин. Ангармоник осцилляторнинг биринчи (асосий) ўтишдан ташқари, ҳар қандай ўтишларнинг частоталари *обертонлар* дейилади. Бунда танлаш коидаси $\Delta\nu = 1, 2, 3, \dots$ кўринишга эга бўлади.

Тебранма-айланма спектрлар

Икки атомли молекула $\nu' = 0$ бўлган асосий ҳолатда қандайдир айланиш поғонаси бўлиши мумкин, масалан, $j = 3$ (XXIX.4- расм). $\nu'' = 1$ тебраниш ҳолатига ўтгандан сўнг, молекула аввалги айланиш поғонасида қолиши мумкин эмас, танлаш коидасига биноан эса $\Delta j = \pm 1$. Шунинг учун $\nu'' = 1$ ҳолатда молекула спектрининг Р-шоҳидаги $j = 2$ ($\Delta j = -1$) ёки R-шоҳидаги $j = 4$ ($\Delta j = +1$) айланиш поғонасини эгаллайди.

Поғоналарнинг тўлганлигига жавоб берувчи ютиш жадалликларининг тақсимланиши расмнинг пастки қисмидаги чизикларнинг баландлиги орқали кўрсатилган. Қаттиқ ротатор назариясига биноан чизиклар бир-биридан $2B$ масофада жойлашган. Аслида марказдан қочувчи кучнинг ортиши натижасида инерция моменти ортади, айланиш доимийси бир оз камаяди ва чизиклар яқинлашади.

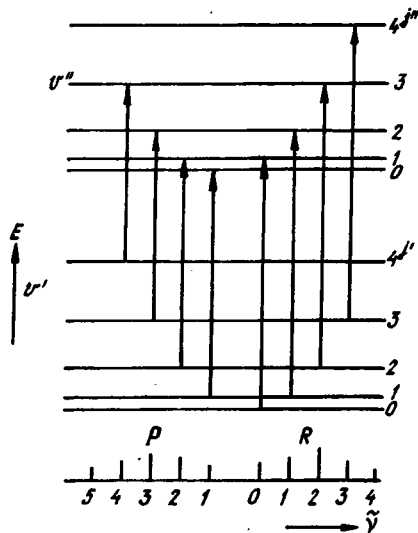
XXIX. 4- расм. Тебранма-айланма спектрнинг ҳосил бўлиш схемаси:

ν'' ва ν' — галаёнланган ва асосий тебраниш ҳолатларининг квант сонлари;
 j'' ва j' — айланиш ҳолатларининг квант сонлари.

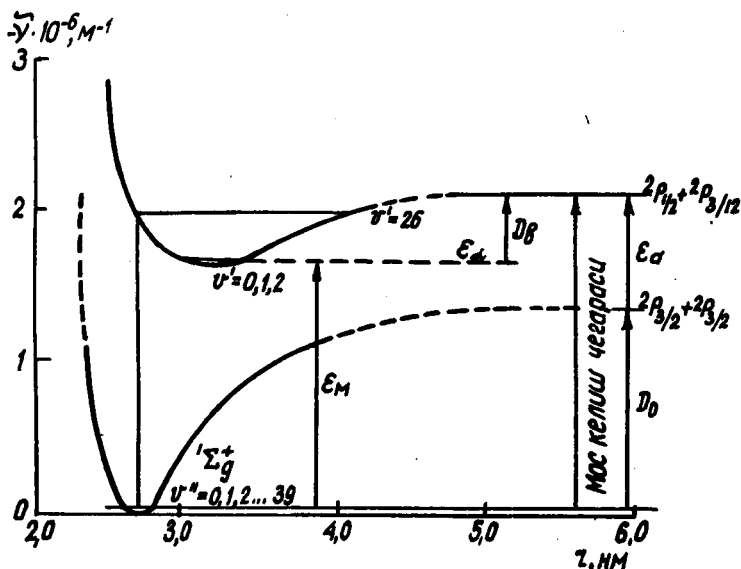
Расмнинг пастки қисмидаги чизикларнинг баландлиги ютишнинг нисбий интенсивлигини кўрсатади.

Электрон (электрон-тебранма-айланма) спектрлар

Ҳар бир электрон ўтиш тебранма ва шунга мос равишда айланма ҳолатнинг ўзгаришини келтириб чиқаради. Гомоядроли икки атомли молекулалар соф тебранма ва соф айланма спектрларни бермайди, электрон спектрда айланма ва тебранма структура электрон ўтишларга



жавоб берувчи кенг чизикларнинг катори кўринишида рўёбга чиқади. Ютилган энергия қанчалик катта бўлса, кенг чизиклар шунчалик яқинлашади. Электронларнинг ғалаёнланиши тебранма ҳолатларнинг ғалаёнланишига ва кейинчалик молекуланинг ғалаёнланмаган ва ғалаёнланган атомларга диссоциланишга олиб келади. Агар молекулага берилган энергия ушбу жараёнга зарур бўлган энергиядан кўп бўлса, унда энергиянинг ортикча микдори атомнинг кинетик энергиясини кўпайтиришга кетади. Газсимон атомларнинг ютиш спектрлари узлуксиз бўлади, шунинг учун кенг чизиклар учрашувчи чегаранинг яқинида узлуксиз ютилиш соҳаси (континуум) пайдо бўлади. Ғалаёнланмаган молекуладан атомларнинг ичида ғалаёнланган ҳолатда бўлган атомга ўтиш энергиясини бу чегаранинг тўлқин сони $\tilde{\nu}_{\text{чег}}$ (шунингдек, $\tilde{\nu}_{\text{max}}$) белгилайди. Ушбу энергиядан атомнинг электрон ғалаёнланиш энергиясини $\Delta\epsilon_{\text{ат}}$ айириб, молекуланинг диссоциланиш энергиясини D_0 оламиз (XXIX.5- расм).



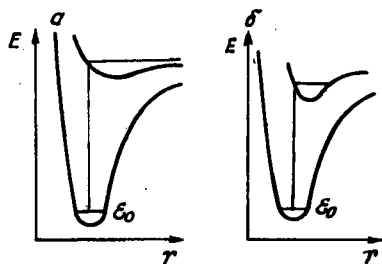
XXIX. 5- расм. I_2 молекуланинг асосий (пастдаги) ва электрон ғалаёнланган (юқоридаги) ҳолатлардаги потенциал энергияларининг эгрилари:

D_0 — молекуланинг ғалаёнланмаган атомларга диссоциланиш энергияси; D_v — ғалаёнланган молекуланинг диссоциланиш энергияси; ϵ_σ — атомнинг электрон ғалаёнланиш энергияси; ϵ_M — молекуланинг электрон ғалаёнланиш энергияси. Расмда молекуланинг ва атомларнинг термлари кўрсатилган. Ғалаёнланган атомнинг терми $^2P_{1/2}$

Франк-Кондоннинг (Ф.—К.) принципига кўра, ядронинг ҳамма ғалаёнланмаган электронлар билан биргалликдаги ва

ғалаёнланган электроннинг массалари орасида катта фарк борлиги туйфайли, электроннинг сакраб ўтиши шунчалик тез содир бўладики, ядроларнинг юқори ва қуйи поғонасида жойлашиши сақланиб қолади (вертикал сакраб ўтиш содир бўлади, деб гапирилади). Сакраб ўтиш содир бўлиши билан ядролар ўзгарган майдон кучи таъсирида бўлиб қолади, тебранишлар энергияси ўзгаради. Бунда ядроларнинг ҳолати янги тебранишлар амлитудасини белгилайди. Юқори ва қуйи поғоналар потенциал эгриларининг жойлашишига тебраниш ғалаёнланишининг табиати боғлиқ бўлади (XXIX.6- расм).

XXIX. 6- расм. Франк — Кондон буйича асосий (пастки) ва ғалаёнланган (юқори) ҳолатлардаги молекула потенциал энергиясининг эгрилари (r — ядролар орасидаги масофа).

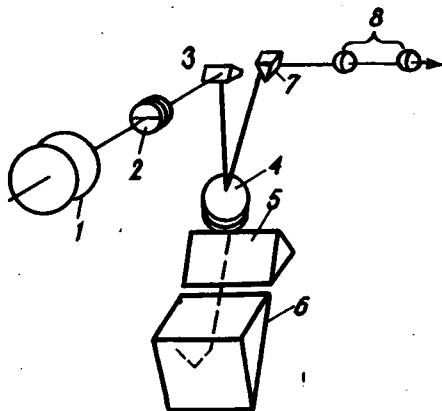


Тебранишларнинг қуйи энергияларида квант конунлари ба- жарилади, улардан тебранаётган заррачани ўртада — бурилиш нукталари орасида топиш эҳтимоллиги катта эканлиги келиб чикади. Шунинг учун электроннинг (ва молекуланинг) айнан ўрта нуктадан ғалаёнланган ҳолатга ўтишлари эҳтимоллиги каттарок- дир.

Аммо юқори энергияларда квант конунлари классик конунларга яқинлашади. Шу қонунларга биноан тебранаётган заррачани бурилиш нукталарида топишнинг эҳтимоллиги юқоридир. Бундай ярим классик яқинлашишда Ф.— К. принциpidан, асосий поғонадаги бурилишлар орасидаги ўрта нуктадан ғалаёнланган поғона энергиясининг бурилиш нуктасига сакраш содир бўлишининг эҳтимоллиги юқори эканлиги келиб чикади.

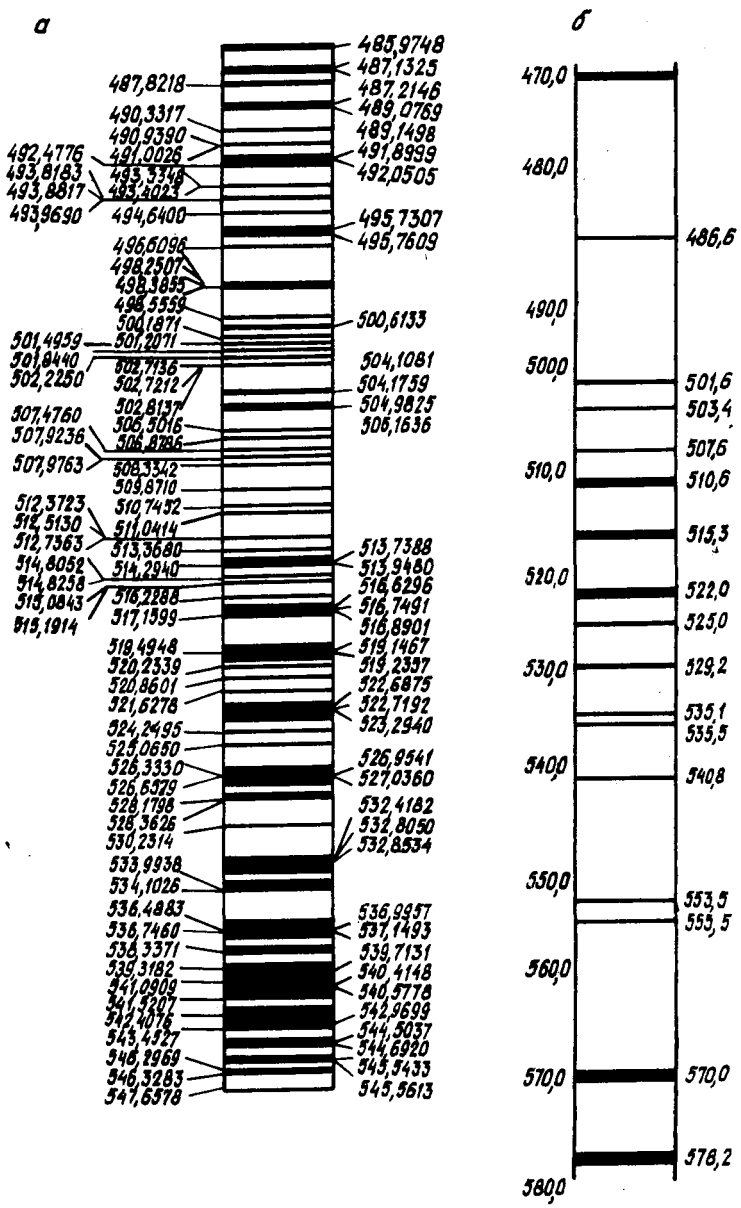
XXIX. 7- расм. Стилоскоп асбобининг оптик схемаси:

1 — конденсор; 2 — тирқиш; 3, 7 — қайтарувчи призмалар; 4 — объектив; 5, 6 — дисперсияловчи призмалар; 8 — окуляр.



Агар ғалаёнланган ҳолатдаги диссоциланиш энергия поғонасидан юқорида ётган поғонага ўтиш содир бўлса (XXIX.6, a- расм), спектрда континуумнинг чегараси пайдо бўлади. Бу хусусият водород галогенид молекулаларига хосдир.

Диссоциланиш энергиясидан унча катта бўлмаган поғо-



XXIX. 8- расм. Темирнинг (485,9—547,6 нм соҳада) (а) ва миснинг (470,0—580 нм соҳада) (б) ёй спектри.

нага ўтишда энергиянинг ортикча миқдори атомнинг кинетик энергиясини оширишга сарфланади, шунингдек, кенг чизиклар ҳам фарқланади (Cl_2). Вертикал ўтишларнинг бир қисми асосий поғонадаги тебранишларнинг бурилиш нукталарида ҳам содир бўлишининг эҳтимоллиги мавжуддир. Масалан, газсимон йодда молекулаларнинг сезиларли қисми хона ҳароратида ҳам ғалаёнланган ҳолатда бўлади ва ҳарорат ортиши билан кескин кўпаяди (340 К да — 0,36, 1000 К да — 0,796). Диссоциланиш поғонасидан бир оз куйида ётган поғонага ўтишда континуумнинг чегараси ва кенг чизиклар яққол (бромга нисбатан йодда яхшироқ) кўриниб туради (XXIX.6, б-расм).

XXIX. 5. ИШНИНГ БАЖАРИЛИШИ

Ишнинг мақсади спектр чегарасининг тўлқин сонини аниқлаш ёки, бошқачасига, узлуксиз ютиш соҳаси бошланган чегарани топишдир. Тўлқин сони $\nu_{\text{чег}}$ бевосита диссоциланиш энергиясини аниқлайди. Ҳозирги пайтда спектрларни жуда аниқ асбоблар — спектрографлар ёрдамида ўрганилади. Бу асбоблар спектрнинг керакли соҳаларида ўлчаш учун яроқлидир (XXIX.1-жадвал). Бром ва йоднинг электрон спектрлари кўринувчи соҳада жойлашган ва континуумнинг чегараси *стилоскоп* деб аталувчи асбоб ёрдамида топилиши мумкин (XXIX.7-расм). Бу асбоб намунани қиздирадиган қурилма ва спектрнинг анализаторидан ташкил топган. Ёйнинг ток манбаи сифатида асбобга маҳкамланган ўзгарувчан ток генератори хизмат қилади.

Темир спектрининг (XXIX.8, а-расм) анализи спектрнинг турли соҳалари фақат ранги билангина фарқланмасдан, спектр чизикларининг турли равшанликка эга эканлигини кўрсатади. Масалан, ҳаворанг ва яшил соҳалар орасидаги чегарада учта 487,1, 489,0 ва 492,0 тўлқин узунлигидаги ёрқин иккиламчи чизиклар кузатилади. Ундан узокроқда 495,7 нм тўлқин узунлигидаги ёрқин кўкимтир-яшил чизик кузатилади. Яшил соҳада энг ёрқин яшил чизикларни топиш осон (айника, 527,0 нм ли иккиламчи чизикни сезиш осон, сўнгра яна учта чизиклар кузатилади).

Мис спектрида (XXIX.8, б-расм) 510,6, 515,3, 522,0 нм тўлқин узунликларига эга бўлган учта жуда равшан яшил чизиклар ва битта қамрок жадалликдаги (529,2 нм) чизик кузатилади. Сарик соҳанинг бошида 570,0 ва 578,2 тўлқин узунлигидаги иккита жуда равшан сарик чизикларни топиш осон.

XXIX.6. МАШҚЛАР

1. Келтирилган сонлар бўйича (XXIX.1-жадвал) спектрал соҳаларнинг тўлқин узунликларини топинг.

2. Водород атомининг Лайман серияси спектрнинг қайси соҳасида жойлашганини кўрсатинг.

3. Боғнинг энергияси қийматларидан фойдаланиб, бир неча органик молекулаларнинг ёниш иссиқликларини ҳисобланг.

4. Оғир атомларнинг ионланиши натижасида плазма ҳосил бўладими?

5. Атомнинг квант поғоналарининг тўлиш жадвалини ёзинг. Электроннинг хусусий ва орбитал моментлари тушунчаларининг таърифини беринг.

6. Вг, I, H, Be, F ва Mп атомларининг асосий ва ғалаёнланган ҳолатларининг термларини ёзинг.

7. Атомнинг асосий ва ғалаёнланган ҳолатидаги ички квант сони J ни ҳисоблашга мисоллар келтиринг.

8. Натрийнинг континуум чегарасидаги $\tilde{\nu} = 241,2$ нм ионланиш потенциалини ҳисобланг.

Ж а в о б: 496 кЖ/моль.

9. Ионланиш потенциали $I = 418,8$ кЖ/моль бўйича калий континуумининг чегарасини аниқланг.

Ж а в о б: 285 нм.

10. Хлор континуумининг чегараси $\lambda = 478,5$ нм да жойлашган. Диссоциланишдан сўнг атомлардан бири галаёнланган. Галаёнланиш энергияси $E_f = 11,7$ кЖ/моль. Галаёнланмаган атомлар учун диссоциланиш энергиясини ҳисобланг.

Жадвалий рақамлар билан солиштиринг.

Ж а в о б : 238 кЖ/моль.

Тавсия қилинадиган адабиёт.

Грей Г. Электроны и химическая связь. М., Мир, 1967.

Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М., Мир, 1978.

XXX боб. РЕНТГЕН СТРУКТУРАВИЙ АНАЛИЗ

XXX.1. РЕНТГЕН СПЕКТРЛАРИ

Тез учувчи электронларнинг хоҳлаган элементнинг атомлари билан тўқнашиши натижасида рентген нурлари пайдо бўлади ва улар частотаси УВ — нурлар ва радиийнинг нурлари орасида жойлашган электромагнит тўлқинларидан иборат бўлади. Рентген спектри узлуксиз ёки чизиқсимон бўлиши мумкин.

Узлуксиз спектр («оқ нурланиш» деб ҳам аталади) рентген нурлари пайдо бўлган ҳолда доимо галаёнланади. Электронларнинг хоҳлаган элементнинг атомлари томонидан тормозланиши натижасида энергиянинг йўқотилиши узлуксиз спектрни келтириб чиқаради. Бу спектр қисқа тўлқинли чегара ёнида кескин бошланади ва назарий узун тўлқинлар томон чексиз давом этади.

Бомбардимон килаётган электронларнинг энергияси энг ички каватлардан (масалан, K) электронларни уриб чиқариш учун етарли бўлиб, атомларни ионлантиргандагина ушбу элементга хос бўлган *чизиқсимон спектрни* чиқаради. K — каватда бўшаган жойга юқорида ётган L, M, N, \dots каватларнинг биридан электрон ўтади. Бундай ўтишларнинг ҳар бирида рентген нурланишли фотон чиқарилади. Бу нурланишнинг спектри электронларнинг L, M, N, \dots каватлардан K -каватга ўтишига мос келган алоҳида чизиқлардан таркиб топган бўлади. Бу чизиқларнинг мажмуаси рентген спектрининг K -сериясини ҳосил қилади, бу серия одатда рентгенографияда қўлланилади.

K -серияда учта чизиқнинг жадаллиги энг юқори бўлади, улар L — каватнинг иккита каватчаларидан (K_{α_1} ва K_{α_2}) ва M -кават каватчаларининг биридан (K_{β}) K -каватга ўтишларга мос келади. Бу чизиқларнинг тўлқин узунликларининг нисбатлари турли элементларда тахминан бир хил:

$$\lambda_{K_{\alpha_1}} / \lambda_{K_{\beta}} \approx 1,1 \text{ ва } \lambda_{K_{\alpha_2}} / \lambda_{K_{\alpha_1}} \approx 1,002.$$

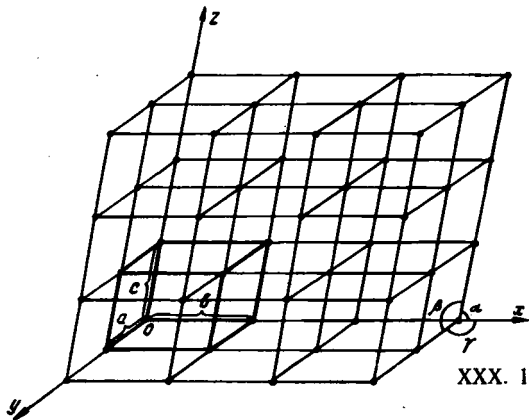
Бу чизикларнинг жадалликларининг нисбатлари ҳам тахминан бир хил:

$$I_{K_{\alpha_1}}/I_{K_{\beta}} \approx 5 \text{ ва } I_{K_{\alpha_1}}/I_{K_{\alpha_2}} \approx 2.$$

XXV иловада рентген найларининг анодлари сифатида қўлланадиган моддаларнинг характеристик спектрининг *K*-серияси учун тўлқин узунликларининг жадвали келтирилган.

XXX.2. МОДДАНИНГ КРИСТАЛЛ ТУЗИЛИШИ ВА КРИСТАЛЛ ПАНЖАРАЛАРНИНГ ТУРЛАРИ

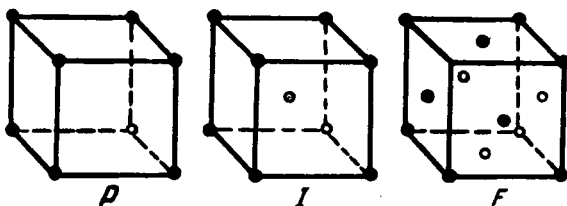
Заррачаларнинг (ионлар, атомлар ёки молекулаларнинг) ички жойлашиш қонунияти бўлган ва бундай жойлашиш даврийлик бирликларидан каттарок ораликларда уч ўлчамли фазада даврий равишда қайтариладиган моддага *кристалл модда* дейилади. Ҳар бир кристалл моддада мутлақо айний параллелепипедларни (элементар ячейкаларни) ажратиш мумкин. Бундай элементар ячейкаларнинг мажмуаси уч ўлчамли фазовий панжарани ташкил қилади (XXX.1-расм). Элементар ячейкани геометрик равишда учта вектор: \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} ёки олти скаляр катталиклар: a , b , c , α , β , γ орқали тавсифлаш мумкин.



XXX. 1-расм. Фазовий панжара.

Элементар ячейкаларнинг айрим турларини кўриб чиқамиз (XXX.2-расм).

Содда панжаранинг (*P*) элементар ячейкасида заррачалар фақат унинг чўққиларидагина жойлашади. Хохлаган чўққи, демак унда ётувчи заррача ҳам, бир вақтнинг ўзида саккизта ячейкага тегишли бўлади. Бу ячейкаларнинг ҳар бирига заррачанинг $1/8$ қисми тўғри келади. Ячейкада саккизта чўққи бўлгани учун, ҳар бир ячейкага ҳаммаси бўлиб битта заррача тўғри келади [$8 \cdot (1/8) = 1$].



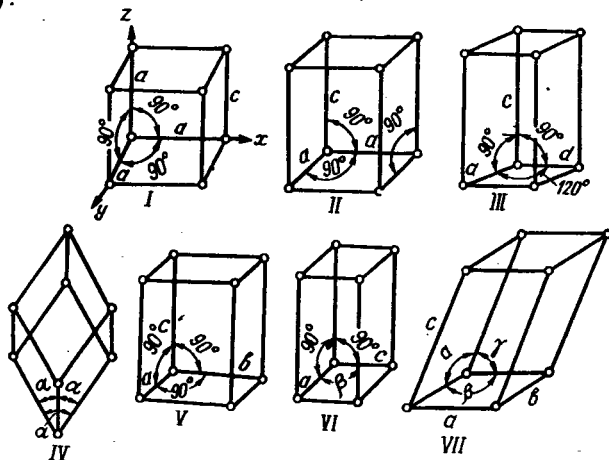
XXX. 2-расм. Элементар ячейкаларнинг турлари (куб сингонияси).

Агар заррачалар элементар ячейканинг факат чўккиларидаги-на эмас, балки уларнинг оғирлик марказларида ҳам ётган бўлса, унда панжара мураккаб бўлади ва ҳажм бўйича марказлаштирилган (*I*) дейилади. Марказий заррача бутунлай ушбу ячейкага тегишли бўлса, у ҳолда ячейка ҳаммаси бўлиб иккита заррача [$8 \cdot (1/8) + 1 = 2$] тутайди.

Томон бўйича марказлаштирилган панжарада (*F*) заррачалар ячейканинг чўккиларида ва улар томонларининг марказларида жойлашган бўлади. Томонларнинг марказларида жойлашган заррачаларнинг ҳар бири бир вақтнинг ўзида иккита ячейкага тегишли бўлади ва бунинг оқибатида ячейкаларнинг ҳар бирига бундай заррачадан $1/2$ та тўғри келади. Ячейкада ҳаммаси бўлиб олтига томон бор ва шунинг учун ҳар бир ячейкага тўртта заррача [$8 \cdot (1/8) + 6(1/2) = 4$] тўғри келади.

Ҳамма кристалл жисмлар еттита туркумга (сингонияларга) бўлиниши мумкин. Бундай бўлиниш заррачаларнинг кристалларда ўзаро жойлашишидаги фарк билан шартлангандир.

Кристалларнинг турли сингонияга тегишли элементар ячейкаларининг тавсифлари (XXX.3-расм) куйида келтирилган (*a* ва *b* қирралар *x* ва *y* ўқлари бўйлаб, *c* қирра эса — *z* ўқи бўйлаб йўналган).



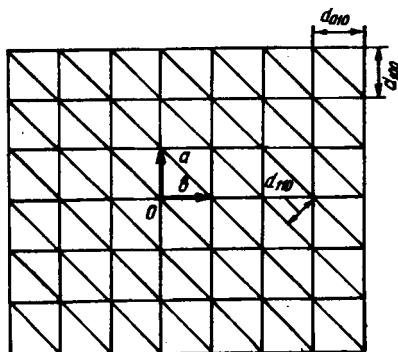
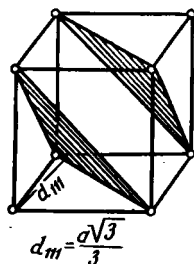
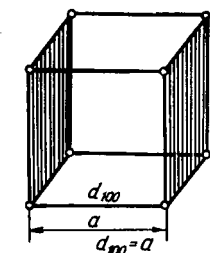
XXX. 3-расм. Турли сингониялар элементар ячейкаларининг кўринишлари:

I — кубсимон; *II* — тетрагонал; *III* — гексагонал; *IV* — ромбодрик; *V* — ромбик; *VI* — моноклиник; *VII* — триклиник.

Кристалл туркум (сингония)	Элементар ячейканинг тавсифи	
Кубсимон	$a = b = c$;	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагонал	$a = b \neq c$;	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагонал	$a = b \neq c$;	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Ромбоздрик	$a = b = c$;	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Ромбик	$a \neq b \neq c$;	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Моноклиник	$a \neq b \neq c$;	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Триклиник	$a \neq b \neq c$;	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Кристалларни тўлароқ тавсифлаш мақсадида атом текисликлари, текисликлараро масофалар (d_i) ва кристаллографик индекслар ($h_i k_i l_i$) ҳақидаги тушунчалар киритилган.

Ҳар қандай кристаллда атомлар бўйлаб тўғри чизиклар ва текисликлар ўтказилиши мумкин. Бир-бирига параллел текисликлар оналарни ташкил қилади. Уч ўлчамли даврийлик туфайли бундай оилаларни чекланмаган миқдорда олиш мумкин. Ҳар қайси оила иккита қўшни текисликлар орасидаги маълум масофа d_i ва ушбу текисликлар оиласининг танланган координаталар системасига нисбатан ориентацияси билан тавсифланади. Ҳар қайси сингония учун ўзининг координаталар системаси танланади.



XXX. 4- расм. Айрим атом текисликларининг текисликлараро масофалари ва кристаллографик индекслари.

XXX. 5- расм. Кристаллдаги параллел текисликлар оиласи.

Кристаллографик индекслар ($h k l$) атом текисликларнинг кристалл структура координата ўқларига (элементар ячейка кирраларига) нисбатан ориентациясини характерлайди. Индексларни ўрнатаётганда учта танланган ўқларда атом текислиги билан кесилган кесмаларнинг узунликларидан келиб чиқилади. Бу кесмаларни узунлик ўлчовларида эмас, балки элементар ячейка кирраларининг қисми сифатида ўлчанади (масалан, $1/2$ кирра, $1/3$ кирра, 2 кирра, ...).

Текисликнинг кристаллографик индексларини аниқлаш учун қуйидагиларни қилиш керак:

координаталар ўқларида текислик кесган кесмаларни топиш;

бу кесмаларнинг тескари сон қийматларини олиш;

учта тескари сон қийматларининг нисбатини учта ўзаро содда сонлар нисбатига келтириш.

Шу йўл билан олинган учта ўзаро содда сонлар ($h k l$) ушбу атом текислигининг ва унга параллел бўлган атом текисликлари бутун оиласининг кристаллографик индекси ҳисобланади. Масалан, ўқлардаги кесмалар $1/2$, $1/3$, 2 бўлган текислик учун тескари қийматлар 2 , 3 , $1/2$, индекслар эса, шуларга мос равишда (461) га тенг бўлади. XXX. 4- расмда текисликлараро масофа ва айрим атом текисликларининг индекслари келтирилган.

Текисликлараро масофалар (d_i), элементар ячейканинг ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) параметрлари ва ($h_i k_i l_i$) индекслар ўртасида маълум бир боғлиқлик бўлганлиги туфайли, кристаллнинг структурасини аниқлаш имконияти пайдо бўлган.

Кубсимон сингония учун бу боғланиш қуйидаги содда муносабат билан ифодаланади:

$$\frac{1}{d_{h_i k_i l_i}^2} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{a^2}, \quad (\text{XXX.1}).$$

бу ерда a — структуранинг параметри (элементар ячейканинг қирраси).

d_i нинг қиймати ($h_i k_i l_i$) индексларнинг қийматларига боғланганлигини таъкидлаш учун d_i кўринишдаги ёзувнинг ўрнига $d_{h_i k_i l_i}$ ёзилади.

XXX.3. РЕНТГЕН-СТРУКТУРАВИЙ АНАЛИЗНИНГ УСУЛЛАРИ ВА МАҚСАДЛАРИ

Умумий тавсифлаш

Рентген нурланишининг тўлқин узунлиги кристаллардаги атомлараро масофаларга яқин. Шу сабабли кристаллар рентген нурлари учун уч ўлчамли дифракцион панжара бўлади. Ҳақиқатдан ҳам рентген нурларини кристаллдан ўтказаятганда дифракцион манзара (рентгенограмма) пайдо бўлади, уни экран ёки

фотоплёнкада кўриш мумкин. Рентгенограммаларни олиш ва уларни изоҳлаш рентгенографиянинг мазмунини ташкил қилади. Ечилиши керак бўлган масалаларга боғлиқ равишда рентгенографиянинг учта усулларидан бири қўлланилиши мумкин.

Лауэ усулида нурларнинг тушиш бурчаги доимий бўлган «ок нурланишда» ишлаб, силжимас монокристаллдан рентгенограмма олинади. Бу усул монокристаллнинг ориентациясини, кристаллнинг симметриясини ва бошқаларни аниқлашда қўлланилиши мумкин.

Айланиш усулида рентген трубкасининг анодидан доимий тўлқин узунлигидаги қандайдир ўқ атрофида айланаётган монокристаллдан нурланиш бўйича рентгенограмма олинади.

Айланиш усулида рентгенограммани қандайдир ўқ атрофида айланаётган монокристаллдан қайтаётган рентген трубкасининг анодидан доимий тўлқин узунлигидаги нурланиш бўйича олинади. Бу усулни фақат содда ҳолларда эмас, балки мураккаб ҳолларда ҳам модданинг структурасини тўла аниқлаш (элементар ячейканинг параметрлари, унинг тури, симметрияси, элементар ячейкадаги атомларнинг координатлари) учун қўлланилади. Бу кристалл моддаларнинг структурасини ўрганишдаги энг мукамал усулдир.

Кукун (порошок) усулида (Дебай усули) ўрганилаётган модда поликристалл бўлиб, чизиқли ўлчамлари 10^{-4} см дан катта бўлмаган заррачалардан иборат бўлади. Усулда характеристик нурланишдан фойдаланилади.

Бу усул куйидаги ҳолларда қўлланилади:

фазавий анализда;

изоморф ўрин олиш ёки каттик эритмаларни аниқлашда;

намунадаги устун ориентацияларни (текстурасини) ўрганишда;

намунадаги кристалларнинг ўртача ўлчамини ва уларнинг

ўлчамлар бўйича тақсимланиш функциясини ўрнатишда;

энг содда ҳолларда ўрганилаётган модданинг тўлқин структурасини аниқлашда ва бошқа мақсадларда.

Соддалиги ва кенг қўлланганлиги учун кукун усулини чуқурроқ кўриб чиқамиз.

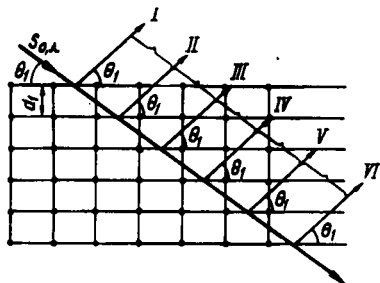
Тўлқин узунлиги λ бўлган монохроматик рентген нурларининг тор дастаси кўп сонли кристаллчаларга тушаяпти дейлик. Уларнинг ҳар бири маълум текисликлараро масофага эга бўлган параллел текисликлар оилаларининг тўплами орқали характерланиши мумкин (XXX.5-расм). Рентген нурларининг кристалл модда билан ўзаро таъсирлашишида дифракцион манзара пайдо бўлади, унинг жадаллигининг максимумларини Брэгг тенгламаси кониктиradi:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (\text{XXX.2})$$

бу ерда n — дифракция тартиби (бутун сон: 1, 2, 3, ...); λ — рентген нурларининг тўлқин узунлиги; d — текисликлараро масофа; θ —

нурларнинг сирпаниш бурчаги (сирпаниш бурчаги қайтиш бурчагига 90° гача қўшимчадир, XXX.6- расмга қаранг).

Алоҳида кристаллда текисликлараро d_1 масофага эга бўлган параллел атом текисликларининг маълум тўпламини танлаб оламиз. Бу тўплагга тўлқин узунлиги λ_1 бўлган монокроматик рентген нурларининг s_0 дастаси тушаётган бўлсин (XXX.6- расм). Биринчи тартибли дифракция фақат қайтган нурларнинг қўшни жуфтлари орасидаги йўлнинг фарқи ($2d_1 \sin \theta_1$) тўлқин узунлигига (λ_1) тенг бўлгандагина содир бўлади, бу эса маълум θ_1 сирпаниш



XXX. 6- расм. Рентген нурлари дифракцияси схемаси.

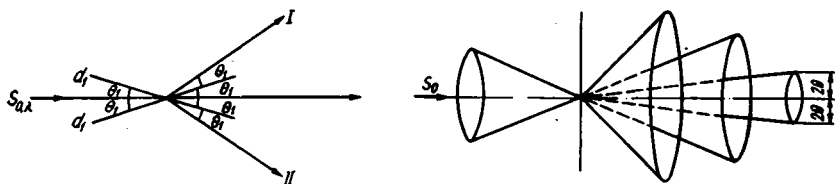
бурчагига мос келади.

Иккинчи тартибли дифракция худди шу нурларнинг йўлидаги фарқ $2\lambda_1$ га тенг бўлганда содир бўлиши ўз-ўзидан кўриниб турибди, бу эса бошқа θ_2 сирпаниш бурчагига жавоб беради (йўлнинг фарқи $2d_1 \sin \theta_2$).

Поликристалл модда кўп сонли хаотик ориентацияланган кристаллчалардан ташкил топган. Агар нурлатилаётган ҳажмда бундай кристаллчалар 1 мм^3 да тахминан 10^9 бўлса, унда кристаллчаларнинг рентген нур-

ларининг бирламчи дастасига нисбатан хоҳлаган ориентацияси амалга ошади.

Текисликлараро масофа d_1 бўлган атом текисликларининг дастаси бирламчи рентген нурларининг дастасига (s_0) нисбатан θ_1 сирпаниш бурчагида жойлашган битта кристаллчани танлаб оламиз (XXX.7- расм). Унда худди шундай θ_1 бурчак остида (атом текисликларининг мажмуасига) дифракцион нур (I) пайдо бўлади.



XXX. 7- расм. Дифракция бурчаклари.

Расм бурчаги 4θ бўлган битта дифракцион конус ҳосил бўлишини кўрсатайти.

XXX. 8- расм. Дифракцион конуслар.

Худди шундай атом текисликларининг мажмуаси (d_1) рентген нурларининг бирламчи дастасига нисбатан аввалгидек θ_1 бурчак

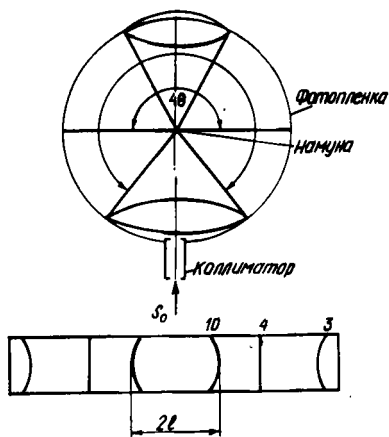
остида ориентацияланган иккинчи кристаллча учун иккинчи дифракцион нур II ни оламиз. I ва II нурлар дифракцион конуснинг иккита ҳосил қилувчиларидир.

Текисликларо масофаси d_1 бўлган текисликлар мажмуасига худди шу θ_1 бурчак остида ориентацияланган ҳамма бошқа кристаллчалардан шу дифракцион конусни ҳосил қилувчилар бўйлаб жойлашган дифракцион нурлар пайдо бўлади. Кристаллчаларнинг чизикли ўлчамлари 1 мкм (1 мм³ да 10⁹ кристаллчалар) атрофида бўлганда айрим дифракцион нурлар (конусларни ҳосил қилувчилар) бир-бирига шунчалик яқин жойлашадикки, конуснинг бутун сиртини тўлдиради, яъни конуснинг сирти узлуксиз бўлиб қолади. Конуснинг эриш бурчаги $4\theta_1$ га тенг (XXX.8- расм).

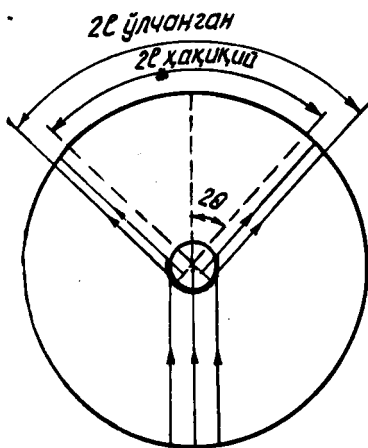
Дифракцион конусларнинг умумий сони тахминан $n_i m_i$ кўпайтмасига тенг (бу ерда n_i — дифракция турли тартибларининг сони; m_i — текисликларо масофаси d_i бўлган атом текисликлари мажмуаларининг сони).

Аммо Брэгг тенгламаси (XXX.2) n_i ва d_i қийматларнинг сонини кескин чегаралайди. Амалда 15—30 конуслар ҳосил бўлади.

Намунанинг атрофида цилиндрсимон сирт бўйлаб ўралган фотоплёнкада ёйлар системаси ҳосил бўлади. Марказий доғга нисбатан симметрик жойлашган ёйларнинг ҳар бир жуфти биргина конуснинг изидир (XXX.9- расм).



XXX. 9- расм. Рентгенограммани олиш схемаси ($4\theta_1 < 180^\circ$; $4\theta_2 = 180^\circ$; $4\theta_3 > 180^\circ$).



XXX. 10- расм. Нурларни намунада ютилишининг дифракцион чизикларнинг ҳолатига таъсири.

Ёйлар орасидаги $2l$ масофа конуснинг эриш бурчагини аниқлайди. Бу масофа радианларда берилган 4θ бурчакни камраб олувчи ёйга мос келади (XXX.7- расмга қаранг).

$4\theta = 2l/R = (360/2\pi R)2l$ эканлиги ўз-ўзидан кўриниб ту-

рибди, бу ерда R — цилиндрсимон сиртнинг эгрилик радиуси, мм;
 $\theta = k \cdot 2l$ (бу ерда $k = 45(\pi R)$).

$$2R = 57,3 \text{ мм бўлганда } k = 0,5 \text{ ва}$$

$$\theta = 0,5 \cdot 2l = l. \quad (\text{XXX.3})$$

Бу тенглама θ марказий бурчак бўлганда, яъни намуна цилиндрсимон кассетанинг кок марказида ўрнатилганда, (XXX.2) га кирувчи θ_i ларни аниқлаш имкониятини беради.

Рентген нурлари нурлатилаётган модданинг бутун хажми билан тарқатилади ва ютилади. Аммо текшириляётган намуна рентген нурларини шунчалик кўп ютиши мумкинки, амалда кайтаришда унинг ташки сирти қатнашади холос. Бунинг оқибатида ҳар қандай ютилишда рентгенограмма чизигининг ташки чегараси фақат намунанинг диаметрига боғлиқ бўлади.

Чизикларнинг ташки чегаралари орасидаги масофалар ўлчанганида ютиш учун киритиладиган тузатма намунанинг диаметрига тенг $\Delta 2l = 2r$ ва $2l$ нинг ҳақиқий кийматлари қуйидагига тенг бўлади: $2l_{\text{ҳақ}} = 2l_{\text{ўлч.}} - 2r$ (XXX.10- расм).

Бунга биноан:

$$\theta = 0,5 (2l_{\text{ўлч.}} - 2r). \quad (\text{XXX.3a})$$

θ_i ларнинг тўпламини аниқлаб, нурланишнинг тўлқин узунлигини λ билган ҳолда, (XXX.2) тенглама ёрдамида d_i лар тўпламини n доимий кўпайтирувчи аниқлигигача ҳисоблаш мумкин.

Одатда кукун усулда монохроматик нурланиш эмас, балки рентген найчаси аноди характеристик спектрининг бутун K -серияси ишлатилади. Бу серия асосан учта тўлқин узунлигидаги нурланишлар орқали ифодаланиши мумкин: $\lambda_{K_{\alpha_1}}, \lambda_{K_{\alpha_2}}, \lambda_{K_{\beta}}$. Шу туфайли рентгенограммда текисликлараро d_i масофали атом текисликларининг ҳар бир оиласи учун ёйларнинг уч жуфти пайдо бўлади.

$\lambda_{K_{\alpha_1}}$ ва $\lambda_{K_{\alpha_2}}$ тўлқин узунликлари жуда яқин ва рентгенограмманинг уларга мос бўлган ёйлари тўлқин узунлиги $(\lambda_{K_{\alpha_1}} + \lambda_{K_{\alpha_2}})/2 = \lambda_{K_{\alpha}}$ бўлган нурланиш яратган битта чизик каби қабул қилинади.

$\lambda_{K_{\beta}}$ тўлқин узунлиги $\lambda_{K_{\alpha}}$ дан сезиларли фарқ қилади (XXX илова). $\lambda_{K_{\beta}} < \lambda_{K_{\alpha}}$ бўлгани учун, унга жавоб берувчи чизиклар рентгенограммада бирламчи дастага яқин жойлашади.

Рентгенограмманинг қайси чизиклари « K_{β} — суратга», қайсилари « K_{α} — суратга» тегишли эканлигини аниқлаш учун қуйидаги иккита муносабатдан фойдаланилади: $\lambda_{K_{\alpha_2}}/\lambda_{K_{\beta}} \approx 1,1$ ва

$$(I_{K_{\alpha_1}} + I_{K_{\alpha_2}})/I_{K_{\beta}} \approx 7,5.$$

Ҳақиқатдан ҳам поликристаллнинг d_i текисликлараро масофа-
 лан атом текисликларининг оиласи рентгенограммада $\theta_{i\alpha}$ ва $\theta_{i\beta}$
 бурчаклар остида икки жуфт чизикларни беради, бунда

$$\sin\theta_{i\alpha} = n\lambda_{K\alpha}/2d_i \text{ ва } \sin\theta_{i\beta} = n\lambda_{K\beta}/2d_i$$

ва

$$\sin\theta_{i\alpha}/\sin\theta_{i\beta} = \lambda_{K\alpha}/\lambda_{K\beta} \approx 1,1.$$

Агар рентгенограмма чизикларининг икки жуфти учун θ бурчак
 синусларининг нисбати 1,1 га тенг бўлса ва бирламчи дастага яқин
 жойлашган (кичикроқ θ бурчак остида) чизикнинг жадаллиги
 камроқ бўлса, у ҳолда чизик « K_{β} — суратга» тегишли бўлиши
 юқоридагилардан келиб чиқади. Буни d_i нинг нотўғри қийматлари-
 ни олмаслик учун ҳисобга олиш маъқулдир.

Фазавий таркибни аниқлаш

Текшириладиган модданинг фазавий таркибини унга жавоб
 берувчи d_i лар тўпламини ва рентгенограмманинг мос келувчи
 чизикларининг жадалликларини эталон моддалар учун берилган
 рақамлар билан солиштириш орқали топилади. Эталон моддалар
 учун бу қийматлар аниқловчи маълумотномаларда йиғилган.
 Тажрибада топилган d_i тўпламининг ва чизиклар жадалликлари-
 нинг жадвалдаги рақамлар билан мос келиши модданинг ва унинг
 модификациясининг тўғри аниқланганлигини билдиради. Тажриба
 хатолари ва текшириладиган моддаларнинг алоҳида хусусиятлари
 туфайли, аниқловчида берилган қийматлар тажрибада олинган
 қийматлари билан аниқ мос келмайди. Бу айниқса кўз билан
 (визуал) аниқланадиган интенсивликлар учун сезиларли бўлади.
 θ бурчак қанчалик катта бўлса, d_i нинг қийматлари шунчалик
 аниқ мос келади.

Биз XXVI — XXVIII иловаларда келтирилган аниқловчидан*
 фойдаланамиз. Ҳамма моддаларнинг аниқловчида бўлган учта энг
 жадал чизиклари учун тегишли d масофалари бу аниқловчининг
 калитларига киритилган.

Намунанинг фазавий таркибини аниқлаш учун рентгенограм-
 мада учта энг интенсив чизиклар танланади, уларга мос келувчи
 текисликлараро d_i масофа ва I_i интенсивликлар белгиланади, улар
 аниқловчи калитининг худди шу катталиклари билан солиштири-
 лади. Сўнгра текшириш учун ҳамма тажрибавий текисликлараро
 масофалар тўпламини ва уларга жавоб берувчи интенсивликларни
 ушбу моддага тегишли бўлган катталикларнинг тўлиқ жадвали
 билан солиштирилади.

*Аниқловчи икки қисмдан иборат бўлади: моддаларнинг қисқа характери-
 каси келтирилган калитдан ва ҳар бир модда учун берилган батафсил жадваллар-
 дан.

Моддани ва унинг модификациясини аниқлаб, элементар ячейканинг параметрларини аниқлашга киришилади, бу мустақил иш ҳисобланади.

Кубсимон сингонияли кристаллар учун дифракциянинг HKL индексларини ва a параметрини аниқлаш

(XXX.2) тенгламадан

$$T = d/n = \lambda/2\sin\theta \quad (\text{XXX.2a})$$

эканлиги келиб чиқади.

Рентген нурларининг λ тўлқин узунликлари маълум (рентген найчаси анодининг материали билан аниқланади (XXV иловага қаранг), бурчаклар эса рентгенограмма бўйича ҳисобланиши мумкин. Текисликлараро масофаларнинг дифракция тартибига n нисбати номаълум бўлиб қолапти.

Атом текисликларининг ориентациясини ва рентген нурлари дифракциясининг тартибини тавсифлайдиган дифракциянинг янги — HKL -индексларини киритиш мумкин. Бу индексларни дифракция тартибини кристаллографик индексларнинг қийматига қўпайтириш орқали олинади:

$$H = nh; K = nk; L = nl. \quad (\text{XXX.4})$$

Дифракция индексларини киритиб, (XXX.1) тенглама асосида

$$d = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}} \quad (\text{XXX.5})$$

эканлигини топамиз (бу ерда d/n ўрнига d деб ёзамиз).

(XXX.5) ифодадаги d нинг қийматини (XXX.2) тенгламага қўйсак ва ўнг ва чап тарафларни квадратга оширсак қуйидагини оламиз:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2).$$

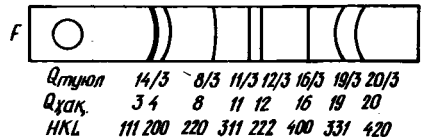
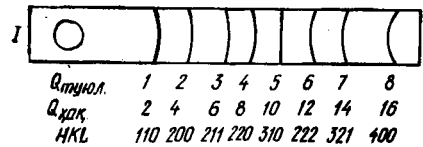
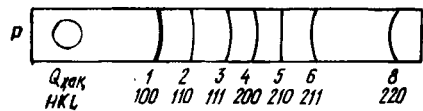
Шунга ўхшаш ифодани ҳар бир дифракцион конус учун ёзиш мумкин.

$\theta_i = H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$ деб белгилаб, ва $\sin^2\theta_i$ нисбатларни олиб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\sin^2\theta_1 : \sin^2\theta_2 : \sin^2\theta_3 : \sin^2\theta_i = Q_1 : Q_2 : Q_3 \dots \theta_i. \quad (\text{XXX.6})$$

$\sin^2\theta_i$ нинг ва шунинг учун, θ_i нинг энг кичик қийматларига *HKL* нинг энг кичик қийматлари мос келади (*a* ва λ — ушбу модда ва ушбу рентгенограмма учун ўзгармас бўлади). *HKL* нинг бу энг кичик қийматлари панжаранинг ҳар бир тури учун аввалдан ҳисобланиши мумкин (XXX. 11- расм).

XXX. 11- расм. Кубсимон сингонияли кристалларнинг рентгенограммаларида чизикларнинг жойлашиш тартиби:



Ҳисобларнинг кўрсатишича, содда панжарада $H_1K_1L_1$ индекслар 100 га тенг, ҳажм бўйича марказлаштирилганда — 110 ва томон бўйлаб марказлаштирилганда — 111. Шунинг учун панжаранинг ҳар бир тури $\sin^2\theta_i$ нисбатларнинг хусусий сонли катори билан тавсифланади.

Бундай каторни ҳосил қилишда рентгенограмма дифракция суратидаги $\lambda_{\kappa\alpha}$ чизикларнинг ҳар бири учун $\sin^2\theta_i$ нинг биринчи чизикнинг $\sin^2\theta_i$ қийматига нисбати олинади. Бу нисбатлар туюлувчи қийматлар $Q_{\text{туй}}$ номини олган: $\sin^2\theta_i / \sin^2\theta_1 = Q_{\text{туй}}$ (ҳақиқий қийматлардан фаркли ўларок: $Q_{\text{ҳақ}} = H^2 + K^2 + L^2$).

Содда панжара, P			Ҳажм бўйича марказлаштирилган панжара, I			Томон бўйича марказлаштирилган панжара, F		
<i>HKL</i>	$Q_{\text{туй}}$	$Q_{\text{ҳақ}}$	<i>HKL</i>	$Q_{\text{туй}}$	$Q_{\text{ҳақ}}$	<i>HKL</i>	$Q_{\text{туй}}$	$Q_{\text{ҳақ}}$
110	1	1	—	—	—	—	—	—
110	2	2	110	1	2	—	—	—
111	3	3	—	—	—	111	1	3
200	4	4	200	2	4	200	1,33	4
210	5	5	—	—	—	—	—	—
211	6	6	211	3	6	—	—	—
220	8	8	220	4	8	220	2,67	8
221 (300)	9	9	—	—	—	—	—	—
310	10	10	310	5	10	—	—	—
311	11	11	—	—	—	311	3,67	11
222	12	12	222	6	12	222	4,00	12
320	13	13	—	—	—	—	—	—
321	14	14	321	7	14	—	—	—
400	16	16	400	8	16	400	5,33	16

Шундай қилиб қуйидаги қаторларни топамиз:

P — панжара учун 1:2:3:4:5:6:7:8:9:

J — панжара учун 1:2:3:4:5:6:7:8:9:

F — панжара учун 1:1,33:2,67:3,67:4:5,33 ёки шунга мос

равишда $\frac{3}{3} : \frac{4}{3} : \frac{8}{3}$ ва ҳоказо.

H_i K_i L_i ни аниқлагандан кейин, иложи борича катта бурчаклардаги рентгенограмманинг чизиклари бўйича панжаранинг параметрини топиш мумкин:

$$a = d_i \sqrt{Q_i}$$

Ўртача сингонияли кристаллларнинг рентгенограммаларини индекшлаш

Ўртача сингонияларга (XXX. 3-расмга қаранг) тетрагонал (II), гексагонал (III) ва ромбоздрик (V) сингониялар тегишлидир. Бу сингония кристаллларнинг рентгенограммаларини индекшлаш ни турли усулларда олиб бориш мумкин. Бу ерда биз Хелл эгрилари ёрдамида индекшлашни кўриб чиқамиз.

Текисликлараро масофаларнинг a ва c структуравий доимийларига боғлиқлиги қуйидаги тенгламалар орқали ифодаланади: тетрагонал сингония —

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (\text{XXX. 7})$$

гексагонал ва ромбоздрик сингониялар —

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(H^2 + HK + K^2)}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (\text{XXX. 8})$$

Гексагонал сингонияда текисликларнинг ҳолатини аниқлаш учун тўртта координата ўқларидан иборат система қўлланилади, бунда ҳар бир текисликка тўртинчи J индекс кўшиб ёзилади, у учинчи ўринга қўйилади ($HKJL$). Текисликнинг фазодаги ҳолати учта сон билан аниқлангани учун, J индекслар HK индекслари орқали ифодаланади: $J = -(H + K)$, ишорани эса, индекснинг юқорисига ёзилади.

Мисол:

HKL	$HKJL$
011	01 $\bar{1}$ 1
111	11 $\bar{2}$ 1

Гексагонал сингонияли кристаллнинг рентгенограммасини индекшлашни кўриб чиқамиз.

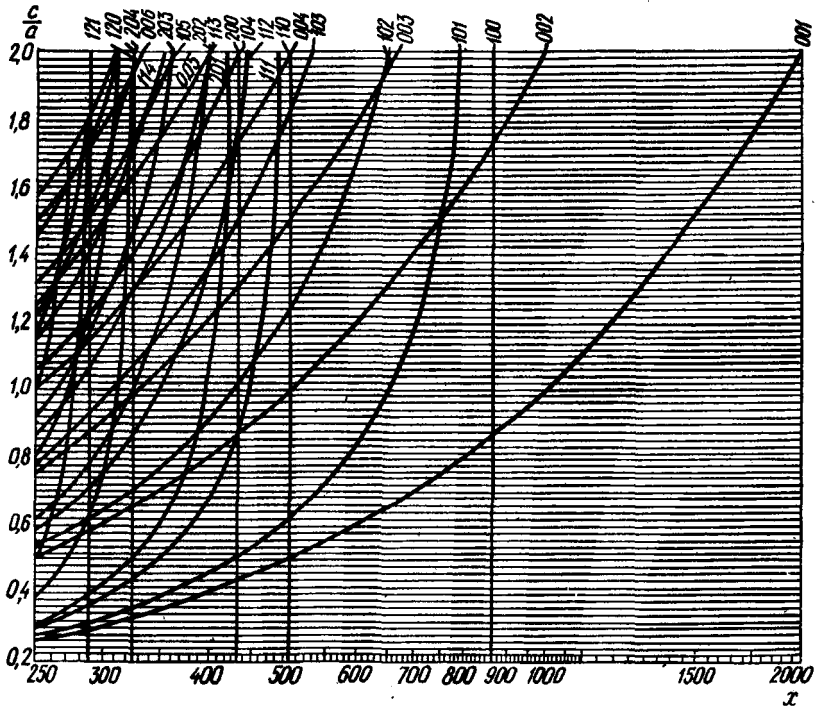
(XXX. 8) ифодани гексагонал сингония учун қуйидаги кўри-

нишда кайта ёзамиз:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left[\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2}{(c/a)^2} \right]$$

Уни логарифмлаб, квадрат илдиздан чиқаргандан сўнг қуйидагини оламиз:

$$\lg d = \lg a - \frac{1}{2} \lg \left[\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2}{(c/a)^2} \right]$$



XXX. 12- расм. Рентгенограммаларни индекслаш учун мўлжалланган Хелл графиги (гексагонал сингония).

Хелл графикларида (XXX. 12- расм) функциянинг бошланиши билан $\lg a$ нинг ҳисоби бирга олиб борилади. Ординаталар ўқи бўйлаб c/a , абсциссалар ўқи бўйлаб (тескари йўналишда) эса қуйидаги қийматлар қўйилади:

$$x = \frac{1}{2} \lg \left[\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2}{(c/a)^2} \right]$$

Бунга биноан HKL нинг ҳамма комбинациялари учун эгриларнинг тўплами тузилади. Уларнинг ҳар бирига битта эгри — Хелл эгриси жавоб беради. HKL нинг айни комбинациясига жавоб берувчи d нинг логарифмлари X функцияни lga дан айириш натижасида ҳосил бўлади; шунинг учун графикда ушбу модданинг рентгенограммасидан аниқланган d нинг логарифмларини HKL эгриларининг абсциссалар ўкига параллел тўғри чизик билан кесишган нуқталар бўйича топиш мумкин, бунда тўғри чизик ординатанинг бирон бир c/a қийматидан ўтказилади.

HKL индексларини аниқлаш учун, ҳисобланган қийматларни Хелл эгрилари тузилган масштабда қоғозга туширилади (абсциссалар ўкидаги масштаб логарифмли бўлади). Сўнгра қоғоз графика шундай қўйиладики, бунда биринчи штрих (lgd нинг энг катта қиймати) 001 индексли Хелл эгриси билан тўғри келсин. Кейин қоғоз абсциссалар ўкига параллел равишда сурилади, бунда биринчи штрих токи c/a нинг бирон бир қийматида қолган штрихлар бошқа HKL ларга жавоб берувчи Хелл эгрилари билан кесишгунча 001 индексли эгрида қолсин. Шундан сўнг эгрилар бўйича c/a ва HKL топилади.

Агар кесишиш кузатилмаса, биринчи штрих кейинги $100, 110$ ва бошқа индексли эгрилар бўйича сурилади, уни графикдаги эгрилар билан кесишишига эришилади.

Тетрагонал сингония учун ҳам Хелл эгрилари шунга ўхшаш тузилган.

Элементар ячейканинг ўлчамларини аниқлаш

Тетрагонал (II) ва гексагонал (III) сингонияли кристаллардаги элементар ячейканинг ўлчамлари иккита параметр билан аниқланади: a ва c . Уларни аниқлаш учун рентгенограмманинг OOL , HKO , HOO индексли чизиклари танлаб олинади ва квадрат боғланиш тенгламасидан, масалан, гексагонал сингония учун (XXX. 8) тенгламадан қуйидагилар топилади:

$$OOL \text{ индекслар учун } - 1/d^2 = L^2/c^2; c = Ld$$

$$HKO \text{ индекслар учун } - 1/d^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} \right)$$

$$a = \frac{2d \sqrt{H^2 + HK + K^2}}{\sqrt{3}}$$

$$HOO \text{ индекслар учун } - 1/d^2 = 4H^2/3a^2; a = 2dH/\sqrt{3}$$

Қоғозда белгиланган штрихлар билан OOL , HOO ва HKO турдаги индекслар мос келмаса, a ва c доимийларни аниқлаш учун икки номаълумли иккита тенгламадан иборат системани ечиш керак бўлади.

Агар (XXX. 8) тенгламага куйидаги белгилар киритилса:
 $H^2 + HK + K^2 = A$ ва $L^2 = B$, у ҳолда:

$$\text{биринчи чизик учун } \frac{1}{d_1^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_1}{a^2} + \frac{B_1}{c^2}$$

$$i - \text{чизик учун } \frac{1}{d_i^2} = \frac{4}{3} \frac{A_i}{a^2} + \frac{B_i}{c^2}$$

ёзиш мумкин.

Ушбу тенгламалар системасини ечиб,

$$\frac{1}{a^2} = \frac{4}{3} \frac{B_i/d_i^2 - B_1/d_1^2}{A_1 B_i - A_i B_1}; \quad \frac{1}{c^2} = \frac{A_1/d_i^2 - A_i/d_1^2}{A_1 B_i - A_i B_1} \quad (\text{XXX. 9})$$

тенгламаларни оламир.

Тетрагонал сингония структурасининг доимийлари ҳам худди шундай ҳисобланади.

Элементар ячейкада рентген зичлики ва формула бирликларининг сонини аниқлаш

Рентген зичлик деб куйидаги катталиққа айтилади:

$$\rho_{\text{рент}} = zM/vN_A = 1,66 \cdot 10^{-24} (zM/v)$$

бу ерда z — элементар ячейкадаги формула бирликларининг сони; N_A — Авогадро сони; M — модданинг моляр (атом) массаси; v — элементар ячейканинг ҳажми, см^3 .

Турли сингониялар учун:

$$v_{\text{куб.}} = a^3 \cdot 10^{-24}; \quad v_{\text{тетр.}} = a^2 c \cdot 10^{-24}; \quad v_{\text{гекс.}} = (a^2 c \sqrt{3} / 2) \cdot 10^{-24}$$

Структураси бузилмаган моддалар учун рентген зичлик — $\rho_{\text{рент}}$ модданинг зичлиги — ρ билан мос келади. Агар панжарада дефектлар бўлса, бу зичликлар бир оз фарқ қилади.

Агар ρ зичлик маълум бўлса, элементар ячейкадаги формула бирликларининг сонини ҳисоблаб топиш мумкин:

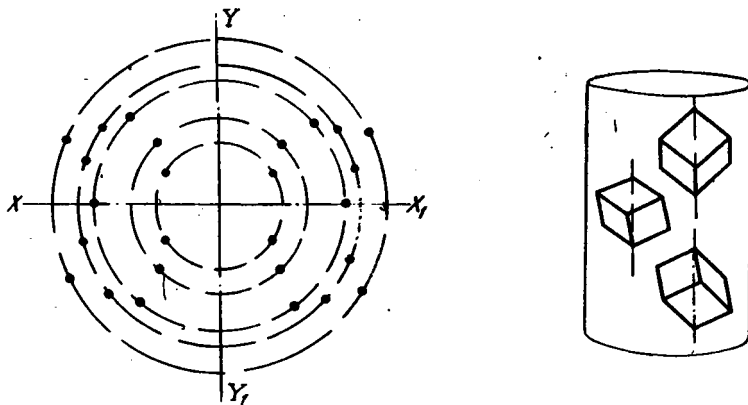
$$z = \rho v / 1,66 \cdot 10^{-24} M \quad (\text{XXX. 10})$$

Симлардаги текстура

Одатда поликристалл жинслар тартибсиз ориентациялашган майда кристаллчалардан иборат бўлади. Аммо қайта ишлаганда кристаллчаларнинг жойлашишида қандайдир қонуниятлар яратилиши мумкин.

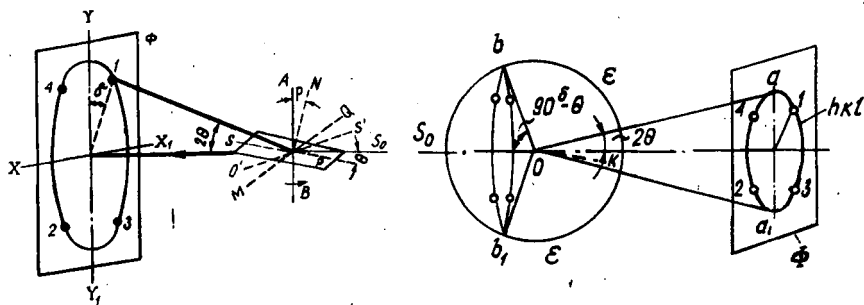
Ҳамма кристаллчалардаги маълум кристаллографик йўналиш қандайдир умумий йўналиш билан мос келгандаги жойлашишни *ўқли текстура*, бу умумий йўналишни эса *текстура ўқи* дейилади (XXX. 13- расм).

Каттик жинсларнинг механик хоссалари (масалан, каттиклиги, мустаҳкамлиги, қуйилувчанлиги) текстурага кучли боғлиқдир. Текстуранинг мавжудлиги рентгенограммалардаги дебай дифракцион ҳалқаларининг айрим жойларида жадалликнинг ортишига олиб келади. (XXX. 14- расм).



XXX. 13- расм. Симдаги кристаллчалар ориентацияланишининг схемаси.

XXX. 14- расм. Текстура максимумларининг дифракцион ҳалқаларда жойлашиш схемаси.



XXX. 15- расм. Дифракцион максимумларининг жойлашиши билан текстура орасидаги боғланиш.

XXX. 16- расм. Текстура диаграммаларининг ҳосил бўлиш схемаси.

Кристаллчаларнинг катта қисми тахминан бир хил ориентациялангани сабабли, жадаллик кучайган жойлар ҳосил бўлади; шунинг учун кўпгина кристаллчалардан маълум

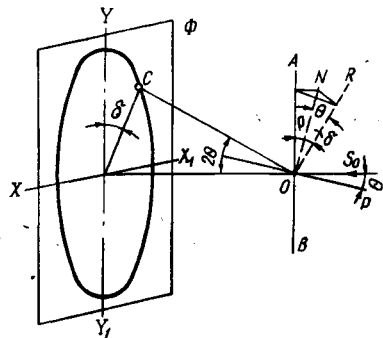
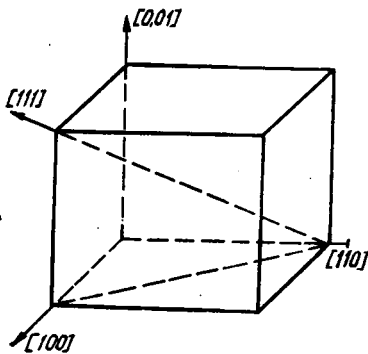
йўналишларда қайтган нурлар ўзаро қўшилади ва шу жойда рентген плёнкасининг қорайишига олиб келади.

Рентгенограммадаги дифракцион максимумларнинг жойлашиши ва кристаллчаларнинг ориентациялиши (текстура) орасидаги боғлиқлик XXX. 15-расмда кўрсатилган.

Текстураларнинг рентгенограммасига проекциялар сферасининг маълум йўналишдаги текислик билан кесими сифатида қараш мумкин. Намунадаги кристаллчаларнинг томонларига нормаллар тузамиз. Бу нормалларнинг сфера билан кесишган нуқталарини *кутблар* деб атаймиз. Сферанинг экваториал текислигида кутбларнинг проекциялари кутбли фигурани ҳосил қилади. Кутбли фигура фақат бир хил индексли томонлар учун қурилади. bOb_1 конуснинг ee сфера билан кесишишидан ҳосил бўлган bb_1 нормалларнинг ҳалқаси кристаллчаларнинг ориентациясини тавсифлайдиган кутбли фигуранинг кесимини кўрсатади. k кристаллчага s_0 рентген нурларининг дастасини йўналтирамиз. Қайтган нур чўккисидан 4θ бурчакка эга бўлган aOa_1 конусни ҳосил қилади. Бу конуснинг фотопластинка текислиги Φ билан кесишиши aa_1 дифракцион ҳалқани ҳосил қилади, у bb_1 кесимининг тасвирига ўхшаш бўлади. Дифракцион ҳалқадаги максимумлар (1, 2, 3, 4 доғлар) кутбли фигуранинг максимумларига мос келади.

Текстура мавжуд бўлган ҳолда куйидаги фикрларга асосан ҳамма қайтишларнинг ҳолатини топиш мумкин. Агар кўп сонли кристаллчалардан биз фикран биттасини ажратиб олиб, уни кристаллографик ўқ атропоида (масалан [III]) айлантира бошласак, унда бу кристаллча кристаллчалардан бир вақтнинг ўзида ҳосил бўладиган доғларни бирин-кетин бера бошлайди.

Кристаллчада AB симнинг ўқи билан ρ бурчак ҳосил қиладиган N нормал ўтказилган P текисликни ажратамиз (XXX. 16-расм). Кристаллографик йўналишларнинг бири бу ўқ билан мос келади, масалан, [100], [110] ва бошқалар (XXX. 17-расм).



XXX. 17-расм. Кристаллдаги айрим йўналишларнинг индекслари.

XXX. 18-расм. θ , δ ва ρ бурчаклар орасидаги боғлиқлик ($\angle AON = \rho$; $\angle NOR = \theta$; $\angle AOR = \delta$).

Кристаллчанинг AB ўқ атрофида бурилишида (XXX. 16- расм) қандайдир P текислик бурилади ва тушаётган s_0 нурларнинг дастаси билан Θ бурчакни ҳосил қилмайди. Кристаллчанинг AB ўқ атрофида 360° га бурганда P текислиги s_0 нурларнинг дастаси билан тўрт марта ρ бурчакни ҳосил қилади.

SO чизиғи AB ўқ атрофида айлантирилганда конусни тасвирлайди ва 180° га бурилгандан кейин 3- нуктада қайтиш содир бўлади. Худди шундай унинг иккита QM ва MQ ҳолатлари 180° га бурилганда симметрик бўлган 2- ва 4- нукталарни беради.

Агар текислик AB ўқга параллел бўлса, тўртта нукта ўрнига xx_1 ўқида ётган иккита нуктани оламиз. Бурчак $\rho = 45^\circ$ бўлган ҳолда yy_1 ўқида иккита нукта ҳосил бўлади. Агар P текислиги AB ўқида перпендикуляр бўлса, битта ҳам нуктани ололмаймиз. Текисликни s_0 йўналишда нур тушаётган кўзгу билан алмаштирилганда юқоридагилар тушунарли бўлиб қолади. 360° га бурилганда P текислиги плёнкада 1—2—3—4- нукталарга кетма-кет тушаётган тўртта қайтган нурни ҳосил қилади. Бу нурлар xx_1 ва yy_1 ўқларга симметрик жойлашган бўлади.

Текстура ўқининг кристаллографик йўналишини аниқлаб, симнинг текстурасини тавсифлаш мумкин, бунинг учун битта суратни ҳосил қилиш кифоядир. Симнинг ўқида параллел йўналиш ва рентгенограмманинг марказидан дифракцион ҳалқадаги текстуранинг максимумига боровчи чизик орасидаги δ бурчак (XXX. 18- расм) ρ бурчак билан қуйидаги муносабат орқали боғланган:

$$\cos \rho = \cos \theta \cos \delta. \quad (\text{XXX. 11})$$

Бу AB ўқи s_0 нурлар дастасининг йўналишига \perp , ON нормали P кристаллчанинг текислигига \perp , OR чизиғи s_0 нурлар дастасининг йўналишига \perp эканлигидан кўриниб турибди:

$$\cos \rho = AO/NO; \cos \theta = RO/NO; \cos \delta = AO/RO; \cos \rho = \cos \theta \cos \delta.$$

Кубсимон кристаллда фазодаги иккита йўналишлар орасидаги бурчак қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$\cos \rho = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (\text{XXX. 12})$$

бу ерда $[h_1 k_1 l_1]$ — нормалнинг кристаллографик индекслари; $[h_2 k_2 l_2]$ — текстура ўқининг индекслари.

(XXX. 12) тенглама йўналтирувчи косинусларни индекслар билан алмаштириш йўли билан аналитик геометрия тенгласидан келтириб чиқарилади. Кубсимон сингонияда ҳамма элементар ячейкалар бир хилдир, шунинг учун атом текисликларида нормалларнинг ўзаро йўналиши ячейканинг ўлчамлари эмас, балки фақат атом текисликларининг ориентациясига, яъни $|hkl|$ кристаллографик индексларга боғлиқ бўлади.

XXX. 4. РЕНТГЕН ҚУРИЛМАСИ ВА УНДАН ФОЙДАЛАНИШДАГИ ХАВФСИЗЛИК ЧОРАЛАРИ

Қурилманинг асосий қисми бўлган рентген трубкаси — икки электродли юқори вольтли электровакуумли шиша асбобдир: биттаси спирал кўринишида (катод), иккинчиси пластинка кўринишида (анод).

Рентген асбоблари юқори кучланишда ишлайди. Юқори кучланиш остида бўлган қисмларга тегиш жуда хавфлидир. Шунинг учун хавфсизлик чораларини кўриш жуда аҳамиятлидир.

Юқори вольтли трансформатор ва бошқа юқори кучланиш остидаги ток ўтувчи қисмлар унинг бошқа қисмларидан ажратилган бўлади. Юқори вольтли қисмларни металл жилдни ерга улаш орқали изоляцияланади. Жилднинг ажратиб қўйилиши асбобнинг қопқоғини очганда юқори кучланишни узиб қўйилишини таъминлайди.

Рентген асбобининг иши пульт орқали бошқарилади. Пультининг ҳамма қисмлари 220 В дан кўп бўлмаган кучланиш остида бўлади.

Айниқса рентген трубкасининг ойналаридан чиқадиغان нурларнинг бирламчи дастаси хавфлидир. Бирламчи нурлар дастаси тушган моддалардан тарқалган иккиламчи нурланишдан ҳам сақланиш лозим.

Рентген структуравий анализ бўйича ишлар бажарилаётганда куйидаги эҳтиёт шартларини бажариш шарт:

1. Асбобни ёкишдан аввал рентген трубкаси ойналаридаги ҳамма металл пардаларни (2 ёки 4) ёпиш керак.

2. Камера факат ойнаси металл парда билан беркитилган жойга қўйилади.

3. Камера жойлаштирилгандан сўнг кўрғошинли шишадан иборат химоя экранини камеранинг чиқиш ойнасидан кейин жойлаштирилади. Факат шундан кейингина рентген трубкасининг дарчасини очишга рухсат этилади.

4. Камера тахминан тўғри ўрнатилганда ва рентген асбобини ёққанда рентген нурларининг дастаси флюоресценцияланувчи экранда яшил доғ ҳосил қилади. Сўнгра доғ экраннинг марказига чиқарилади ва унинг энг катта равшанлигига эришилади. Бунинг учун камеранинг ўрнатувчи винтларидан фойдаланилади.

Доғнинг ҳолати ва равшанлиги химоя экранни орқали кузатилади. Флюоресценцияловчи экранга кўрғошин қўшилган шиша кўзойнақсиз кўз билан қараш ҳеч ҳам мумкин эмас.

5. Расм олингандан ва рентген асбоби ўчирилгандан кейин, камерани олмасдан туриб унинг ойналари бекитилади (камера бирламчи дастадан химоя қилади).

6. Зарурат бўлмаганда иш ҳолатида трубка ёнида туриш ман этилади. Унга яқинлашганда ойналарнинг берк эканлигига ишонч ҳосил қилиш зарур. Рентген нурланишининг таъсири вақтга пропорционал ва манбагача масофа квадратига тесқари пропорционал эканлигини эсда тутиш лозим.

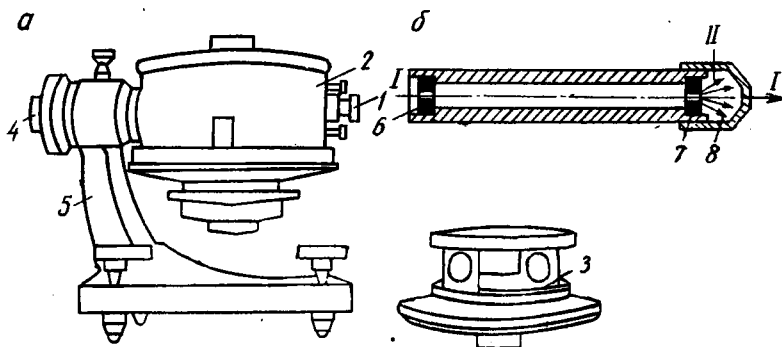
Кубсимон сингонияли поликристалл модданинг намунасини тайёрлаш

Ишнинг мақсади: рентгенограммани олиш ва ҳисоблаш, модданинг таркибини, кристалл панжаранинг доимийсини ва ячейкадаги заррачаларнинг сонини аниқлаш.

Кукун ҳолатидаги текшириладиган модда майда кристаллчалардан иборат бўлиши керак. Акс ҳолда дифракцион чизик бир қатор майда доғлардан иборат бўлади.

Намунани диаметри 0,3—0,5 мм бўлган юпка кичик цилиндрча ҳолатида тайёрлаган яхшидир. Тайёрланган намуна камерага жойлаштирилади ва столчада пластилин ёрдамида маҳкамланади.

Кукунларни суратга олиш учун мўлжалланган камеранинг тузилиши. Кукунларни суратга олувчи рентген камераси XXX. 19, а- расмда тасвирланган.



XXX. 19- расм. Кукунларнинг рентгенограммасини олишга мўлжалланган камера (а) ва рентген камерасининг коллиматори (б):

1 — диафрагмали коллиматор; 2 — намунани маҳкамлайдиган столчали корпус, 3 — пленкани маҳкамлайдиган кассетали қопқоқ; 4 — экран; 5 — асбоб ўрнатиладиган мослама; 6, 7 — рентген нурларининг юпка дастасини кесадиган коллиматорнинг дарчалари; 8 — эҳтиёт қилувчи қалпоқча.

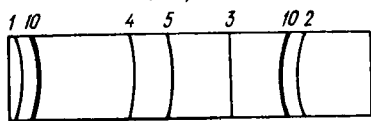
Коллиматор (XXX. 19, б- расм) латун трубкадан иборат бўлиб, унга диафрагмалар киритилган. Коллиматор 7-дарчадан тарқатилган II нурларни ютувчи кўриқловчи қалпоқча билан таъминланган. Бирламчи нурлар қалпоқчанинг тешикчалари орқали унинг деворларига тегмасдан ўтади.

Столчага маҳкамланган намуна камеранинг марказида ўрнатилган бўлиши керак. Бунинг учун I-коллиматор чиқарилади ва 3-қопқоқ олинади. Сўнгра коллиматордан қалпоқча олинади ва экран лупа билан алмаштирилади. Коллиматор билан камера столга қўйилади, бунда намунага лупа орқали қараш мумкин бўлиши керак. Намунани столчанинг айланиш ўқида жойлаштириб, 4-мослама билан қисиб қўйилади. Столчани

айлантириб ва эҳтиётлик билан 4-мосламани босиб, намуна секин-аста камеранинг ўкига келтирилади.

Камерани зарядлаш. Намунани камеранинг ўртасига ўрнатиб, суратхонада камерага плёнка жойлаштирилади.

Найсимон пичок билан рентген нурлари бирламчи дастасининг чиқиши учун плёнкада дарча очилади ва плёнкани камера корпусининг ички цилиндрсимон сиртига жойлаштирилади (плёнканинг учларини коллиматорга томон йўналтирилганлиги кузатиб турилади); плёнканинг пастки қисми эса камера қопқоғининг ҳалқаси билан маҳкамланади. Сўнгра қопқоқ винтлар билан маҳкамланади, коллиматорга қалпоқча кийдирилади ва, ниҳоят лупа экран билан алмаштирилади.



XXX. 20-расм. Рентгенограмма схемаси (расмда турли жадалликдаги чизиклар ифодаланган).

Намунани суратга олиш вақти (экспозиция) рентген трубкасининг тузилиши ва сифатига, унинг ишлаш тартибига, намунанинг табиатига ва бошқаларга боғлиқ. БСВ-2 каби мис анодли трубка учун 30—35 кВ кучланиш ва 10—20 мА ток кучи бўлганда, металлари ва содда бирикмаларни суратга олиш вақти 10—15 мин дан ошмайди.

Суратга олингандан сўнг плёнкадаги расм чикарилади, мустаҳкамланади, ювилади ва курилади.

Рентгенограммани ўқиш учун тушунтиришлар

1. Рентгенограмманинг марказидан бошлаб, плёнканинг бир тарафидаги чизикларга тартиб сонлари қўйилади (1, 2, ..., 12).
2. Ҳар бир баллик шкала бўйича чизикларнинг жадаллиги кўз билан баҳоланади (XXX. 20-расм). Масалан: жуда равшан — 10; ўртача — 6; жуда кучсиз — 1.
3. Рентгенограмманинг экваториал чизиғи $2l_{\text{ўлч.}}$ бўйича симметрик чизиклар орасидаги масофа ўлчанади.
4. Намунадаги ютишга тузатма киритилади ва $2l_{\text{ҳақиқий}}$ топилади.
5. Намунадаги ютишга киритилган тузатмани ҳисобга олган ҳолда, (XXX. 3а) тенглама бўйича сирпаниш бурчаклари ҳисобланади.
6. Θ бурчаклар бўйича $\sin \Theta$ топилади.
7. Рентгенограммадаги чизикларнинг K_{α} — ёки K_{β} — суратга

тегишли эканлиги аниқланади: рентгенограмманинг жадал чизиклари $\sin\theta$ сининг (5 дан 10 гача жадалликдаги) кучсизроқ чизиклар $\sin\theta$ сига (1 дан 5 гача жадалликдаги) нисбати бўйича λ_p чизиклари аниқланади ва кейинчалик улар ҳисобга олинмайди.

8. K_α чизиклари учун (XXX. 2) тенглама бўйича d_α текисликлараро масофалар ҳисобланади. Сўнгра рентгенограммада учта энг жадал чизиклар танланади ва уларга мос келган текисликлараро масофалар бўйича калит ва аниқловчи ёрдамида текшириляётган намунанинг таркиби топилади.

9. Жадвалга стандарт (эталон) текисликлараро масофалар d_α станд. ёзилади ва фазавий таркиб ҳақида хулоса қилинади (389- бетга қаранг).

10. $\sin^2\theta_\alpha$ ҳисобланади.

11. $\sin^2\theta_{\alpha_i}/\sin^2\theta_{\alpha_1} = Q_{\text{туюлувчи}}$ нисбат топилади.

12. Олинган сонларнинг қатори бўйича (XXX. 11-расм) биринчи чизикнинг индекслари ёзилади ва Q_1, Q_2, \dots, Q_i индекслар квадратларининг йиғиндиси ҳисобланади.

13. Танлаш билан HKL аниқланади.

14. (XXX. 5) тенглама бўйича кристалл панжаранинг доимийси аниқланади.

15. Кристалл панжара доимийсининг ўртача қиймати бўйича элементар ячейкадаги формула бирликларининг сони z аниқланади. Моддалар зичликларининг қийматлари XXVI иловада келтирилган.

HKL ва a ларни ҳисоблаш учун логарифмик чизғичдан фойдаланса бўлади.

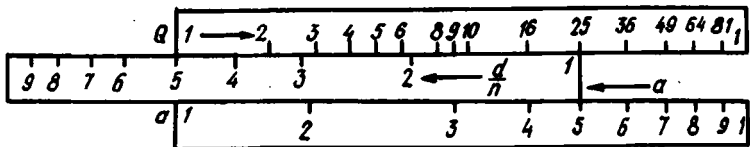
Кубсимон сингония учун ёзилган (XXX. 5) ифода:

$$d = a / \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = a / \sqrt{Q}$$

қуйидаги кўринишда қайта ёзилиши мумкин:

$$(a/d)^2 = H^2 + K^2 + L^2 = Q$$

Бу ерда a — ушбу рентгенограмманинг ҳамма чизиклари учун доимий катталиқдир, Q ва d лар турли чизиклар учун турлича.



XXX. 21-расм. HKL ва a ларни ҳисоблашда логарифмик чизғичдан фойдаланиш схемаси.

HKL ва a ларни аниқлаш учун, a нинг шундай доимий сонини топиш керакки, уни рентгенограмманинг хоҳлаган d сига

бўлганимизда қуйидаги бутун сонни берсин: $H^2 + K^2 + L^2 = Q$.

HKL ва a ларни логарифмик чизғич ёрдамида аниқлаш қуйидагича олиб борилади (XXX. 21- расм). Логарифмик чизғичнинг тескари шкаласига рентнограмманинг K_α — сурати учун қалам билан d_i нинг қийматлари ёзиб чиқилади. Тескари шкалага ёзилган d_i нинг энг катта қиймати квадратлар шкаласидаги бирнинг қаршисига ўрнатилади.

Агар бунда d_i нинг қолган қийматлари квадратлар шкаласининг бутун сонлари билан мос келса, унда $H_1K_1L_1=100$, Q_i эса, тескари шкалада белгиланган d_i нинг қаршисида жойлашган квадратлар шкаласидаги бутун сонга тенг. Унда сонлар шкаласи бўйича тескари шкаладаги бирга мос келган структура параметри a нинг тахминий ўртача қиймати топилади. Агар тескари шкалада белгиланган d_i нинг қолган қийматлари, d_i ни квадратлар шкаласидаги бирнинг қаршисига ўрнатилганда, бутун сонларга тўғри келмаса, унда d_i ни квадратлар шкаласидаги 2 рақамга сурилади, кейин 3 рақамга ва бошқаларга, токи мосликка эришгунга қадар сурилади.

Ўртача сингонияли поликристалл моддани ўрганиш

Ишнинг мақсади: рентнограммани олиш ва ҳисоблаш, модданинг таркибини, кристалл панжара доимийларини, ячейканинг турини ва ундаги формула бирликларининг сонини аниқлаш.

Рентнограммани ҳисоблашга тушунтиришлар (406- бетдаги ҳисоботга қаранг). Ўртача сингонияли рентнограмманинг ҳисоби кубсимон сингонияли кристаллар рентнограммасини ҳисоблашга ўхшашдир:

1. 6- ва 7- устунларни маълумотномаларнинг* бирдан тўлдирилади. Ушбу маълумотлар ёрдамида. K_α — ва K_β — чизикларга тегишли дифракцион максимумлар аниқланади.

2. Аниқловчи бўйича (Иловадаги XXVI ва XXVII жадваллар) текшириляётган кукуннинг кимёвий формуласи аниқланади.

3. Рентнограммани индекслаш Хелл эгрилари ёрдамида олиб борилади (XXX. 12- расмга қаранг).

4. Кристалл панжаранинг доимийларини иккита чизик учун тузилган тенгламалар туркумини (XXX. 9) ечиш орқали аниқланади.

5. Элементар ячейкадаги формула бирликларининг сони аниқланади.

Мисол тариқасида графит учун c ва a параметрларини аниқлашнинг икки ҳолини кўриб чиқамиз.

1. Рентнограммада $00L$ ва HKO индексли дифракцион

Таблица межплоскостных расстояний, Металлургиздат, 1950; Толкачев С. С., Таблица межплоскостных расстояний. Л., Химия, 1968, с. 132.

максимумлар (чизиклар) бўлсин. c параметрини $00L$ индекслар бўйича топилади, масалан, 002 :

$1/d^2 = L^2/c^2$, $c = Ld = 2 \cdot 3,35 = 6,70 \text{ \AA}$ параметрини HKO индекслари бўйича топилади, масалан, 110 :

$$a = 2d \sqrt{H^2 + HK + K^2} / \sqrt{3} = 2 \cdot 1,23 \sqrt{3} / \sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$$

II. Агар рентгенограммада фақат умумий кўринишдаги индексларга (HKL) эга дифракцион максимумлар бўлса, унда ёрдамчи жадвал тузилади:

Чизик тартиби	d_a	HKL	H^2+HK+K^2-A	L^2-B	Белгилаш
6	2,03	101	1+0+0-1	1	1
7	1,798	102	1+0+0-1	4	i

Жадвал маълумотларидан фойдаланиб, қуйидаги чизиклар учун тенгламалар системаси ечилади:

биринчи — $1/2,03^2 = 4 \cdot 1/3a^2 + 1/c^2$.

i — чизик — $1/1,798^2 = 4 \cdot 1/3a^2 + 4/c^2$.

(XXX.9) тенгламалар системасини ечиб, қуйидагилар олинади:

$$1/a^2 = \frac{3}{4} \frac{4/2,03^2 - 1/1,798^2}{1 \cdot 4 - 1 \cdot 1}; \quad a = 2,46 \text{ \AA}$$

$$1/c^2 = \frac{1/1,798^2 - 1/2,03^2}{1 \cdot 4 - 1 \cdot 1}; \quad c = 6,70 \text{ \AA}$$

Иккинчи усул ҳамма турдаги рентгенограммалар учун умумий ҳисобланади.

Симлардаги кристаллчаларнинг ориентациясини

(текстурасини) аниқлаш

Ишнинг мақсади: рентгенограммани олиш, қайта ишлаш ва ҳисоблаш, текстура ўқининг индексларини аниқлаш; элементар ячейканинг расмини чизиш ва кристаллда симнинг ўқига параллел бўлган йўналишни кўрсатиш.

Ориентацияланган (текстурали) кристаллчаларни суратга олувчи камера корпусдан, юпка кассетадан ва диафрагмали коллиматордан иборат бўлади.

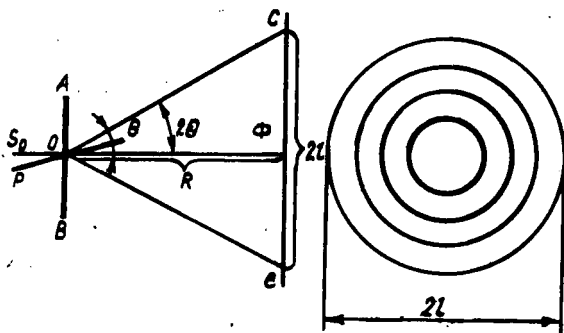
Плёнкани ёруғлик ўтмайдиган, кассетага жойлаштирилади ва коллиматорнинг ўқига перпендикуляр ўрнатилади. Симни пластилин ёрдамида коллиматорнинг чиқиш дарчасининг ўртасига вертикал равишда ўрнатилади. Текстураларнинг рентгенограмма-

ларини олиш учун томонлари текисланган ва текисланмаган кристаллчаларнинг рентген суратини оладиган камерада фойдаланиш қулайдир.

Агар юпка плёнкани рентген нурларининг бирламчи дастасига перпендикуляр қилиб қўйсақ, унда қатор концентрик ҳалқалар ҳосил бўлади. Бу ҳалқалар дифракцион конуслар системасининг плёнка билан кесишиш натижасида ҳосил бўлган чизиклардир (XXX. 22-расм). Бундан

$$\operatorname{tg} 2\theta = l/R \quad (\text{XXX. 13})$$

эканлиги келиб чиқади.



XXX. 22-расм. Текстурали қуқунларни суратга олишнинг принципал схемаси.

Рентгенограммани ҳисоблашга тушунтиришлар

1. Нисбий интенсивлик $I_{\text{нисбий}}$ ўн баллик шкала бўйича кўз билан аниқланади.

2. Ҳалқа диаметри — $2l$, мм (XXX. 22-расм).

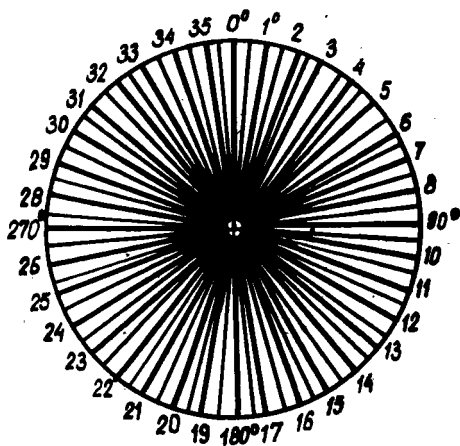
XXX. 23-расм. Бурчакларни аниқлаш учун мўлжалланган ўлчаш тўри.

3. (XXX. 13) тенглама бўйича сирпаниш бурчаги θ аниқланади.

4. Текисликлараро d_a ва d_b масофалар жадваллардан олинади.

5. hkl индекслар (XXX. 5) тенгламадан топилади ёки логарифмик чизғич ёрдамида (XXX. 21-расм) аниқланади.

6. Симнинг ўкига параллел бўлган йўналиш текстуралар рентгенограммасининг марказидан плёнкадаги текс-



тура максимумига боровчи чизик орасидаги δ —бурчак транспортр ёки тўр (XXX. 23- расм) ёрдамида ўлчанади.

7. $\cos\theta$ ва $\cos\beta$ ларнинг қийматлари жадваллардан олинади.

8. Сим ўқининг йўналиши билан қайтарувчи текисликка ўтказилган нормал орасидаги ρ -бурчак; $\cos\rho$ ни (XXX. II) тенгламадан аниқланади.

9. Текстура ўқининг $[hkl]$ индекслари XXVIII илова бўйича аниқланади.

Ҳисобот намунаси

1. Кубсимон сингонияли поликристалл моддани ўрганиш.

чизикнинг тартиби	J нисбий	$2l_{\text{ўлч}}$, мм	$2l_{\text{ҳақ}} = 2l_{\text{ўлч}} \cdot \cos\theta$ — 0,5, мм	$\theta = 0,5 \cdot 2l_{\text{ҳақ}}$	$\sin\theta$	K_{α} — ёки K_{β} суратга тегишли эканлиги	$d_{\alpha} = \lambda/2 \sin\theta_2$, Å	d_{α} , станд., Å	$\sin^2\theta_{\alpha}$	$\sin^2\theta_{\alpha 1} / \sin^2\theta_{\alpha 2}$	$Q = H^2 + K^2 + L^2$	HKL	$a = d\sqrt{Q}$, Å	Z
-------------------	------------	------------------------	--	--------------------------------------	--------------	---	---	--------------------------	-------------------------	---	-----------------------	-----	---------------------	---

2. Ҳртача сингонияли поликристалл моддани ўрганиш.

чизикнинг тартиби	J нисбий	$2l_{\text{ўлч}}$, мм	$2l_{\text{ҳақ}} = 2l_{\text{ўлч}} \cdot \cos\theta$ — 0,5, мм	$\theta = 0,5 \cdot 2l_{\text{ҳақ}}$	$T = \lambda\alpha/2 \sin\theta$	$T\beta = 1,11 d_{\alpha}$	d_{α} , станд., Å	$H^2 + K^2 + L^2 = Q$	HKL	$a = d\sqrt{Q}$, Å	Z
-------------------	------------	------------------------	--	--------------------------------------	----------------------------------	----------------------------	--------------------------	-----------------------	-----	---------------------	---

3. Симнинг текстурасини аниқлаш.

чизикнинг тартиби	J нисбий	$2l$, мм	$\lg 2\theta = l/R$	θ	d_{α} , Å	d_{β}	HKL	(hkr)	δ	$\cos\theta$	$\cos\delta$	$\cos\rho$	ρ	текстуранинг индекслари
-------------------	------------	-----------	---------------------	----------	------------------	-------------	-----	-------	----------	--------------	--------------	------------	--------	-------------------------

ИЛОВАЛАР

I. Калориметрик қурилмаларда қўлланиладиган материалларнинг иссиқлик сиғимлари

Модда	Солиштирма иссиқлик сиғими, Ж/г·К	Модда	Солиштирма иссиқлик сиғими, Ж/г·К
Латуъ	0,389	Полиэтилен	2,301
Мис	0,381	Пробка	2,029
Оддий шиша	0,791	Резина	2,092
Электролитларнинг су- култирилган эритмалари	4,184	Симоб, шиша	1,925 (Ж/см ³ ·К)

II. Сувнинг солиштирма иссиқлик сиғими

t°С	c _p , Ж/г·К	t°С	c _p , Ж/г·К	t°С	c _p , Ж/г·К
15	4,1858	21	4,1813	27	4,1790
16	1849	22	1808	30	1785
17	1840	23	1804	35	1782
18	1832	24	1800	40	1786
19	1825	25	1796	45	1795
20	1819	26	1793	50	1807

III. Симобнинг тўйинган буғ босимлари

t, °С	p, мм см. уст.	p, кПа	t, °С	p, мм сим. уст.	p, кПа
110	0,454	0,060	190	12,28	1,637
120	0,738	0,098	200	17,12	2,282
130	1,173	0,156	210	23,52	3,136
140	1,821	0,243	220	31,92	4,256
150	2,768	0,369	230	42,75	5,700
160	4,213	0,562	240	56,57	7,542
170	6,034	0,804	250	74,12	9,882
180	8,678	1,157	—	—	—

IV. Эритувчиларнинг музлаш константалари (криоскопик доимийлар)

Модда	Суюқланиш ҳарорати, °C	Суюқланиш иссиқлиги, Ж/г	Криоскопик доимий
Бензол	5,45	127,19	5,07
Сув	0	333,34	1,86
Диоксан	11,7—13	145,81	4,71
Камфора	178,5	42,26	40
Сирка кислота	16,65	195,39	3,6 (ҳисоблаб топилган)

V. 2,3 $RT/F = 0,000198 T$ кўпайтирувчининг қийматлари

$t, ^\circ\text{C}$	0,000198 T, B	$t, ^\circ\text{C}$	0,000198 T, B	$t, ^\circ\text{C}$	0,000198 T, B
18	0,0577	21	0,0583	25	0,0591
19	579	22	585	26	593
20	581	23	587		
		24	589		

VI. 25°C да сувли эритмалардаги стандарт электрод потенциаллар $E^\circ_{\text{эл}}$

Электрод	Реакция	E°, B
----------	---------	--------------

Катионга нисбатан қайтар электродлар

Zn ²⁺ , Zn	Zn ²⁺ +2e → Zn	−0,763
Cd ²⁺ , Cd	Cd ²⁺ +2e → Cd	−0,403
Ni ²⁺ , Ni	Ni ²⁺ +2e → Ni	−0,24
Pb ²⁺ , Pb	Pb ²⁺ +2e → Pb	−0,126
H ⁺ , H ₂ (г.)	H ⁺ +e → 1/2H ₂ (г.)	0,0
Cu ²⁺ , Cu	Cu ²⁺ +2e → Cu	0,337
Ag ⁺ , Ag	Ag ⁺ +e → Ag	0,799

Анионга нисбатан қайтар электродлар

Cl ₂ (г), Cl [−]	1/2Cl ₂ (г)+e → Cl [−]	1,360
--------------------------------------	--	-------

Иккинчи тур электродлар

AgCl, Cl [−] , Ag	AgCl+e → Ag+Cl [−]	0,222
Hg ₂ Cl ₂ , Cl [−] , Hg	Hg ₂ Cl ₂ +2e → 2Hg+2Cl [−]	0,268

Оксидланиш-қайтарилиш электродлари

$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+(\text{Pt})$	$\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{Pt})$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}(\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{Pt})$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0,699
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771

Каломель электроднинг потенциаллари E, В

$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ (тўйинган)	0,2415
$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ (1, 0 M)	0,2812- -E(н.к.э.)
$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ (0, 1 M)	0,3341

VII. 25°C да сувли эритмалардаги электролит ионларининг ўртача активлик коэффициентлари γ_{\pm}

Электролит	Концентрация m моль/1000 г H_2O						
	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
AgNO_3	0,90	0,86	0,79	0,73	0,66	0,54	0,43
CdBr_2				0,19	0,13	0,08	0,05
CdJ_2	0,38	0,28	0,17	0,11	0,07	0,04	0,02
CdSO_4	0,40	0,31	0,21	0,15	0,10	0,06	0,04
CuSO_4	0,44	0,32	0,22	0,15	0,10	0,06	0,04
HCl	0,90	0,88	0,83	0,80	0,77	0,76	0,81
H_2SO_4	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132
KCl	0,90	0,87	0,82	0,77	0,72	0,65	0,60
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$				0,27	0,21	0,16	0,13
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$			0,19	0,14	0,10	0,06	
NH_4Cl	0,90	0,86	0,81	0,77	0,72	0,65	0,60
NaOH	0,91	0,87	0,82	0,77	0,73	0,69	0,68
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,69	0,60	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11
ZnSO_4	0,39	0,30	0,20	0,15	0,10	0,06	0,04
CH_3COOH				0,99	0,98	0,95	0,90
CH_3COONa				0,79	0,76	0,74	0,76

VIII. Турли ҳароратлардаги сувнинг ион кўпайтмаси

$K_{\text{сув}} \cdot 10^{14}$

$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{сув}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{сув}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{сув}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{сув}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{сув}} \cdot 10^{14}$
0	0,1139	18	0,5702	23	0,868	35	2,089	55	7,297
5	0,1846	20	0,6809	24	0,948	40	2,919	60	9,614
10	0,2920	21	0,742	25	1,008	45	4,018	100	59,0
15	0,4505	22	0,802	30	1,469	50	5,474		

IX. Буфер эритмалар

Эритманинг таркиби	pH(25°C)
25 см ³ 0,2 M KCl+5,3 см ³ 0,2 M HCl+H ₂ O (100 см ³ гача)	2,00
50 "0,2 M CH ₃ COONa+50 см ³ 0,2 M CH ₃ COOH	4,62
94 "0,2 M H ₃ BO ₃ +6 см ³ 0,05 M Na ₂ B ₄ O ₇ 10H ₂ O	7,09
20 "0,2 M H ₃ BO ₃ +80 см ³ 0,05 M Na ₂ B ₄ O ₇ 10H ₂ O	8,98
60 "0,005 M Na ₂ B ₄ O ₇ 10 H ₂ O+40 см ³ 0,1 M KOH+H ₂ O (100 см ³ гача)	9,97
50 "0,1 M Na ₂ CO ₃ +3 см ³ 0,1 M HCl+H ₂ O (100 см ³ гача)	11,04

X. Хворид кислота эритмаларининг 20°C даги зичликлари

Кислотанинг концентрацияси, моль/кг	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50
Зичлик, г/см ³	0,998	0,999	1,000	1,001	1,002	1,004	1,005	1,007

XI. концентрацияни турли ифодалаш усулларида активлик коэффициентлари орасидаги муносабатлар

$$f_{\pm(x)} = \gamma_{\pm} (1 + 0,01 \nu M_0 m); f_{\pm(x)} = y_{\pm} \frac{\rho + 0,001 c (\nu M_0 - M)}{\rho_0}$$

$$\gamma_{\pm(m)} = \frac{c}{m \rho_0} y_{\pm}; y_{\pm(c)} = \frac{m \rho_0}{c} \gamma_{\pm}$$

M_0 , M , ρ_0 ва ρ белгилашлар — эритувчи ва эриган моддаларнинг моляр массалари ва уларнинг зичликлари
 ν — молекуладаги ионлар сони

XII. Рангли индикаторлар

Индикатор	Индикаторнинг рК см	Рангнинг ўтиш зонаси, рН	Рангнинг ўзгариши
<i>Икки рангли</i>			
Метилоранж	3,7	3,1—4,4	Қизил — сариқ
Метил қизил	5,1	4,2—6,3	— " —
Бромкрезол қизил	6,3	5,2—6,8	Сариқ — тўқ қизил
Фенол қизил	7,9		Сариқ — қизил
Крезол қизил	8,3	6,8—8,4 7,2—8,8	— " —
<i>Бир рангли</i>			
β — Динитрофенол	3,7	2,2—4,0	Рангсиз — сариқ
α — Динитрофенол	4,0	2,8—4,5	
γ — Динитрофенол	5,15	4,0—5,5	
λ — Нитрофенол	7,15	5,6—7,6	
μ — Нитрофенол	8,3	6,7—8,4	
Фенолфталеин	9,4	8,3—10,0	Рангсиз — қизил

XIII. КСl ва NaCl лар суви эритмаларининг 25°C даги солиштирма электр ўтказувчанлиги χ . (См·см⁻¹ ларда)

с, моль/л	КСl	NaCl	с, моль/л	КСl	NaCl
0,5	0,05940	0,04681	0,02	0,002767	0,002315
0,2	0,02484	0,02034	0,01	0,001413	0,001185
0,1	0,01288	0,01067	0,005	0,0007177	0,0006032
0,05	0,006668	0,005553	0,001	0,0001469	0,0001237

XIV. 25°C даги чегаравий эквивалент электр ўтказувчанлик ва электр ўтказувчанликнинг ҳарорат коэффициенти

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_{25}} \frac{d\lambda}{dt}; \lambda_0 = \lambda_{+(0)} + \lambda_{-(0)}$$

Катионлар	λ_{25}	α	Анионлар	λ_{25}	α
H ⁺	349,8	0,014	OH ⁻	197,6	0,018
Ag ⁺	61,9	0,018	Br ⁻	78,14	0,019
K ⁺	73,5	0,017	Cl ⁻	76,35	0,020
Na ⁺	50,1	0,019	I ⁻	76,85	0,020
NH ₄ ⁺	73,7	0,018	NO ₃ ⁻	71,4	0,019

Катионлар	λ_{25}	α	Анионлар	λ_{25}	α
1/2 Ba ²⁺	63,6	0,019	HCO ₃ ⁻	44,5	0,020
1/2 Ca ²⁺	59,5	0,018	1/2 CO ₃ ²⁻	69,3	0,019
1/2 Cu ²⁺	55,0	0,024	1/2 SO ₄ ²⁻	80,0	0,021
1/2 Zn ²⁺	54,0	0,018	1/2 Cr ₄ O ₂ ⁻	83,0	0,021
			HCOO ⁻	54,6	0,020
			CH ₃ COO ⁻	40,9	0,021
			C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8	0,020
			C ₆ H ₅ COO ⁻	32,3	0,020

XV. Сувнинг тўйинган буғ босими

t, °C	p, мм. сим. уст.	p, кПа	t, °C	p, мм. сим. уст.	p, кПа
15	12,79	1,70519	21	18,65	2,486446
16	13,63	1,81718	22	19,83	2,64378
17	14,53	1,93717	23	21,07	2,80909
18	15,48	2,06382	24	22,38	2,98375
19	16,48	2,19715	25	23,76	3,16773
20	17,53	2,33713	26	25,21	3,36105

XVI. $\Phi(x)$ функциясининг айрим қийматлари

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt; \operatorname{erfc} x = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

x	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0	0,0000	0,0113	0,0226	0,0338	0,0451	0,0564	0,0676	0,0789	0,0901	0,1013
0,5	0,5205	0,5292	0,5379	0,5465	0,5549	0,5633	0,5716	0,5798	0,5879	0,5959
1,0	0,8427	0,8468	0,8508	0,8548	0,8586	0,8624	0,8661	0,8698	0,8733	0,8768
1,1	0,8802	0,8835	0,8868	0,8900	0,8931	0,8961	0,8991	0,9020	0,9048	0,9076
1,2	0,9103	0,9130	0,9155	0,9181	0,9205	0,9229	0,9252	0,9275	0,9297	0,9319
1,3	0,9340	0,9361	0,9381	0,9400	0,9419	0,9438	0,9456	0,9473	0,9490	0,9507
1,4	0,9523	0,9539	0,9554	0,9569	0,9583	0,9597	0,9611	0,9624	0,9637	0,9649
1,5	0,9661	0,9673	0,9684	0,9695	0,9706	0,9716	0,9726	0,9736	0,9745	0,9755
2,0	0,99532	0,99552	0,99572	0,99591	0,99609	0,99626	0,99642	0,99658	0,99673	0,99688
2,5	0,99959	0,99961	0,99963	0,99965	0,99967	0,99969	0,99971	0,99972	0,99974	0,99975

**XVII. KCl ва NaCl суви эритмаларининг 25°C даги
диффузия коэффициентлари**

Элект- ролит	моль/л концентрациядаги $D : 10^2 / \text{с}$							
	0,000	0,001	0,003	0,005	0,010	0,050	0,100	0,500
KCl	1,993	1,964	1,945	1,934	1,917	0,864	1,844	1,850
NaCl	1,610	1,585	1,570	1,560	1,545	1,507	1,483	1,474

**XVIII. Суви эритмаларда электролитлар катионларининг 25°C даги
ташиш сонлари**

Электролит	Концентрация, г-экв/л					
	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0
KCl	0,489	0,490	0,490	0,490	0,490	0,491
K ₂ SO ₄	0,491	0,489	0,487	0,485	0,483	0,479
LaCl ₃	0,423	0,438	0,448	0,458	0,462	0,477
NH ₄ Cl	0,491	0,491	0,490	0,491	0,491	0,491
NaCl	0,382	0,385	0,388	0,390	0,392	0,396

**XIX. Суви эритмалар учун Дебай — Хюккель тенгламасининг
A ва B параметрлари**

$t, ^\circ\text{C}$	A	$B \cdot 10^{-8}$	$t, ^\circ\text{C}$	A	$B \cdot 10^{-8}$
18	0,5053	0,3278	40	0,5262	0,3323
25	0,5115	0,3291	50	0,5373	0,3346
30	0,5161	0,3301			

XX. Сув-ацетон эритмаларининг диэлектрик сингдирувчанлиги

ϵ нинг ҳарорат бўйича интерполяцияси учун тенглама: $\lg \epsilon = a - bt$, бу ерда $t^\circ\text{C}$ ларда

Ацетон- нинг тар- киби % (ҳажмий)	ҳарорат, $^\circ\text{C}$				a	$b \cdot 10^3$
	20	30	40	50		
0	80,08	76,47	73,02	69,73	1,9436	2,004
10	74,84	71,37	68,07	65,01	1,9148	2,040
20	68,58	65,34	62,28	59,45	1,8774	2,070
30	62,48	59,47	56,77	54,17	1,8366	2,061
40	56,00	53,23	50,82	48,52	1,7890	2,069
50	49,52	46,99	44,81	42,81	1,7360	2,103
60	42,93	40,75	38,86	37,04	1,6748	2,129
70	36,51	34,63	33,03	31,44	1,6049	2,153

XXI. Атомларнинг (атом гуруҳларининг) рефракциялари
 R_D см³/моль

Водород	1,100	Азот	
Углерод	2,418	алифатик аминларда	
СН ₂ гуруҳи	4,618	бирламчи	2,322
Кислород		иккиламчи	2,502
гидроксилдаги	1,525	учламчи	2,840
эфирдаги	1,643	бирламчи ароматик аминларда	3,016
карбонилдаги	2,211	нитрилларда	3,118
Фтор	0,997	имидларда	3,776
Хлор	5,967	аммиакда	2,48
Карбонилдаги хлор	6,336	Нитрогуруҳи (алкилнитратларда)	7,59
Бром	8,865	Нитрогуруҳи (нитроарилларда)	7,30
Йод	13,900		
R—SH даги олтингугурт	7,69		

Икрементлар

иккиламчи боғнинг	1,733	уч аъзоли циклнинг	0,7
учламчи боғнинг	2,398	тўрт аъзоли циклнинг	0,46
		С ₈ —С ₁₅ циклнинг	0,55

XXII. Турли ҳароратлардаги сувнинг зичлиги

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$
10	0,9997	18	0,9986	26	0,9968
11	0,9996	19	0,9984	27	0,9965
12	0,9995	20	0,9982	28	0,9963
13	0,9994	21	0,9980	29	0,9960
14	0,9993	22	0,9978	30	0,9957
15	0,9991	23	0,9976	40	0,9922
16	0,9990	24	0,9973	50	0,9881
17	0,9988	25	0,9971		

XXIII. $n=1,300-1,699$ бўлганда $\frac{n^2-1}{n^2+1}$ функциянинг қийматлари.

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Про- порц, қисм
1,30	1870	1876	1881	1887	1893	1898	1904	1910	1916	1921	6
31	1927	1933	1938	1944	1950	1955	1961	1967	1972	1978	1
32	1984	1989	1995	2001	2006	2012	2018	2023	2029	2034	2
33	2040	2046	2051	2057	2063	2068	2074	2079	2085	2090	3
34	2096	2102	2107	2113	2118	2124	2130	2135	2141	2146	4
35	2152	2157	2163	2168	2174	2179	2185	2190	2196	2202	5
36	2207	2212	2218	2224	2229	2234	2240	2245	2251	2256	6

π	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорц. қисм	
37	2262	2267	2273	2278	2284	2289	2295	2300	2306	2311	7	4,2
38	2316	2322	2327	2333	2338	2344	2349	2354	2360	2365	8	4,8
39	2370	2376	2381	2387	2392	2397	2403	2408	2414	2419	9	5,4
40	2424	2430	2435	2440	2446	2451	2456	2462	2467	2472		5
41	2478	2483	2488	2494	2499	2504	2510	2515	2520	2525	1	0,5
42	2531	2536	2541	2546	2552	2557	2562	2568	2573	2578	2	1,0
43	2583	2588	2594	2599	2604	2609	2615	2620	2625	2630	3	1,5
44	2636	2641	2646	2651	2656	2662	2667	2672	2677	2682	4	2,0
45	2687	2693	2698	2703	2708	2713	2718	2724	2729	2734	5	2,5
46	2739	2744	2749	2754	2759	2764	2770	2775	2780	2785	6	3,0
47	2790	2795	2800	2805	2810	2815	2820	2826	2831	2836	7	3,5
48	2841	2846	2851	2856	2861	2866	2871	2876	2881	2886	8	4,0
49	2891	2896	2901	2906	2911	2916	2921	2926	2931	2936	9	4,5
50	2941	2946	2951	2956	2961	2966	2971	2976	2981	2986		4
51	2991	2996	3001	3006	3011	3016	3020	3025	3030	3035	1	0,4
52	3040	3045	3050	3055	3060	3065	3070	3074	3079	3084	2	0,8
53	3089	3094	3099	3104	3108	3113	3118	3123	3128	3133	3	1,2
54	3138	3142	3147	3152	3157	3162	3166	3171	3176	3181	4	1,6
55	3186	3190	3195	3200	3205	3210	3214	3219	3224	3229	5	2,0
56	3234	3238	3243	3248	3252	3257	3262	3267	3272	3276	6	2,4
57	3281	3286	3290	3295	3300	3304	3309	3314	3319	3323	7	2,8
58	3328	3333	3337	3343	3347	3351	3356	3361	3365	3370	8	3,2
59	3375	3379	3384	3389	3393	3398	3403	3407	3412	3416	9	3,6
60	3421	3426	3430	3435	3440	3444	3449	3453	3458	3462		
61	3467	3472	3476	3481	3485	3490	3494	3499	3504	3508		
62	3513	3517	3522	3526	3531	3535	3540	3544	3549	3553		
63	3558	3562	3567	3572	3576	3580	3584	3589	3594	3598		
64	3603	3607	3612	3616	3621	3625	3630	3634	3638	3643		
65	3647	3652	3656	3661	3665	3670	3674	3678	3683	3687		
66	3692	3696	3700	3705	3709	3714	3718	3722	3727	3731		
67	3736	3740	3744	3749	3753	3757	3762	3766	3770	3775		
68	3779	3783	3788	3792	3796	3801	3805	3809	3814	3818		
69	3822	3826	3831	3835	3839	3844	3848	3852	3856	3861		

XXIV. Вектор схема бўйича молекулаларнинг диполь моментларини ҳисоблаш учун группа моментларининг (D ларда) қийматлари (бензол, 25°C)

Группа (X)	$\mu_{C_6H_5-X}$	θ°	μ_{CH_3-X}	θ°
CN	-4,05	0	-3,47	0
NO ₂	-4,01	0	-3,10	0
CHO	-2,96	146	-2,49	125
COCH ₃	-2,96	132	-2,75	120
COOCH ₃	-1,83	110	-1,75	110
COOH	-1,70	106	-1,63	106

Cl	-1,59	0	-1,87	0
Br	-1,57	0	-1,82	0
I	-1,40	0	-1,65	0
CH ₃	0,37	0	-0	0
OCH ₃	1,28	72	1,28	124
NH ₂	1,53	48,5	1,46	91
N(CH ₃) ₂	1,58	30	0,86	71

XXV. К-сериянинг тўлқин узунликлари

Атом номери	Элемент	$\lambda, \text{Å}$			
		α_1	α_1	$\alpha_{\text{ур}}$	β
24	Cr	2,2889	2,2850	2,2869	2,0806
26	Fe	1,9360	1,9321	1,9340	1,7530
27	Co	1,7892	1,7853	1,7872	1,6174
28	Ni	1,6584	1,6545	1,6564	1,4970
29	Cu	1,5412	1,5374	1,5393	1,3894
42	Mo	0,7128	0,7078	0,7103	0,6310
47	Ag	0,5627	0,5582	0,5604	0,4962
74	W	0,2135	0,2086	0,2110	0,1842

XXVI. Айрим кимёвий бирикмаларнинг рентген аниқловчиси калити

d	I	d	I	d	I	Модда		Зичлик, г/см ³	XXVIII Иловада- ги №
4,75	8	2,35	10	1,790	7	Mg(OH) ₂	1 г	2,39	19
4,25	8	3,35	10	1,375	7	SiO ₂	3 г	2,19	19
3,86	10	2,72	10	1,568	6	NH ₄ Cl	2 к	1,54	2
3,77	9	2,94	10	1,83	7	CdCO ₃	2 г	3,54	9
3,35	10	2,23	6	2,03	6	C	4 г	2,26	30
3,28	10	2,27	9	1,440	9	Bi	2 г	9,78	5
3,27	10	2,32	9	1,465	7	KBr	4 к	2,75	10
3,16	5	1,93	10	1,65	5	CaF ₂	4 к	3,17	13
3,13	10	1,93	9	1,64	8	Si	8 к	2,32	14

d	I	d	I	d	I	Модда	Ячейкадаги формула бирликларининг сон ва унинг тури*	Зичлик, г/см ³	XXVIII Иловада- ги №
3,12	10	2,21	9	1,403	7	KCl	4 к	1,98	11
3,09	7	2,19	10	1,860	9	BaF ₂	4 к	4,7	3
2,93	7	1,84	10	1,467	7	PbO	2 г	9,5	26
2,814	10	1,990	9	1,259	8	NaCl	4 к	2,16	24
2,70	10	2,34	10	1,65	10	CdO	4 к	8,24	8
2,62	10	1,93	6	1,79	5	Ca(OH) ₂	1 г	2,25	12
2,46	10	1,61	8	1,474	9	ZnO	2 г	5,83	29
2,46	10	1,506	6	1,28	6	Cu ₂ O	2 к	6,10	21
2,45	10	1,60	7	1,471	8	Mg	2 г	1,74	17
2,35	10	1,442	6	1,229	7	Ag	4 к	10,49	25
2,34	10	2,19	9	2,06	10	BeO	2 к	3,03	4
2,33	10	1,890	4	1,310	8	Cd	2 г	8,75	7
2,33	10	2,02	8	1,219	9	Al	4 к	2,69	1
2,32	9	2,00	10	1,421	10	Li F	4 к	2,57	16
2,32	10	1,639	9	1,037	8	NaF	4 к	2,82	23
2,23	10	1,290	10	1,000	8	W	2 к	19,24	6
2,22	10	1,57	5	1,281	9	Mo	2 к	10,22	22
2,10	10	1,485	9	1,213	6	Mg O	4 к	3,59	18
2,088	10	1,170	7	1,122	7	Zn	2 г	7,12	28
2,08	10	1,81	9	1,089	8	Cu	4 к	8,93	20

* К — кубсимон; г — гексагонал; т — тетрагонал; р — ромбик.

XXVII. Айрим кимёвий бирикмаларнинг рентген аниқловчиси

Биринчи устун — d_i Иккинчи устун — I		2. Аммоний хлорид	NH ₄ Cl
1. Алюминий	Al	3,86	10
		2,72	10
2,33	10	2,23	1
2,03	8	1,92	4
1,43	8	1,73	5
1,219	9	1,568	6
1,168	4	1,362	3
1,011	2	1,287	2

1,214	3	1,117	6
1,164	1	1,000	8
1,111	1		
1,073	1	7. Кадмий	Cd
1,024	3		
		2,79	3
3. Барий фторид	BaF ₂	2,57	3
3,58	6	2,33	10
3,09	7	1,89	4
2,19	10	1,51	4
1,860	9	1,486	4
1,780	1	1,400	2
1,550	3	1,310	8
1,420	4	1,286	1
1,380	5	1,252	1
1,262	2	1,228	1
1,190	4	1,170	1
1,045	3		
		8. Кадмий оксиди	CdO
4. Бериллий оксиди BeO		2,70	10
2,34	10	2,34	10
2,19	9	1,65	10
2,06	10	1,412	10
1,59	5	1,352	7
1,35	6	1,171	2
1,239	5	1,075	7
1,270	1	1,045	8
1,150	4		
1,130	1	9. Кадмий карбонат	CdCO ₃
1,032	1	3,77	9
		2,94	10
5. Висмут	Bi	2,46	5
3,28	10	2,23	1
2,35	8	2,06	4
2,27	9	1,88	4
2,01	7	1,83	7
1,960	7	1,58	4
1,860	8	1,50	3
1,630	8	1,647	1
1,540	1	1,120	4
1,490	5	1,419	2
1,440	9	1,355	2
1,327	6	1,295	1
		1,260	3
6. Вольфрам	W	1,230	1
2,23	10	1,190	2
1,58	4	1,142	2
1,290	10	1,120	4
		1,022	4

10. Калий бромид	КВч	1,370	5
		1,256	3
3,78	5	1,117	4
3,27	10	1,050	3
2,32	9		
1,975	3	14. Кремний	Si
1,895	6	3,13	10
1,638	5	1,93	9
1,510	1	1,64	8
1,465	7	1,36	5
1,343	6	1,25	7
1,162	3	1,11	7
1,096	5	1,05	7
11. Калий хлорид	KCl		
3,12	10	15. Кремний оксиди	SiO ₂
2,21	9	4,25	8
1,812	6	3,35	10
1,567	4	2,45	5
1,403	7	2,29	5
1,281	6	2,23	3
1,110	1	2,12	5
1,045	4	1,97	3
0,991	3	1,82	8
0,944	2	1,66	5
0,905	1	1,54	6
0,869	3	1,450	2
12. Кальций гидроксид	Ca (OH) ₂	1,365	7
4,90	2	1,229	2
3,11	1	1,256	3
2,62	10	1,228	4
2,44	1	1,200	5
1,93	6	1,180	5
1,79	5	1,155	3
1,68	3	1,080	4
1,63	1	1,048	3
1,55	1	1,035	3
1,48	3	1,015	3
1,449	3	16. Литий фторид	LiF
1,314	3	2,32	9
1,229	1	2,00	10
1,271	1	1,421	10
1,176	3	1,211	5
1,143	3	1,160	5
13. Кальций фторид	CaF ₂	1,045	3
3,16	5	17. Магний	Mg
1,93	10	2,77	4
1,65	5	2,60	4

2,45	10
1,90	6
1,60	7
1,471	8
1,378	6
1,341	5
1,303	2
1,225	2
1,180	3
1,084	1
1,030	3
1,010	2

18. Магний оксиди MgO

2,42	3
2,10	10
1,485	9
1,266	5
1,213	6
1,050	5

19. Магний гидроксид Mg(OH)₂

4,75	8
2,35	10
1,79	7
1,57	6
1,490	4
1,370	5
1,306	4
1,183	3
1,031	1
1,005	3

20. Мис Си

2,08	10
1,81	9
1,277	7
1,089	8
1,043	3

21. Мис (II) оксиди Cu₂O

2,46	10
2,13	5
1,506	6
1,28	6
1,23	1
1,065	1

22. Молибден Мо

2,22	10
------	----

1,57	5
1,281	9
1,114	4

23. Натрий фторид NaF

2,67	1
2,32	10
1,639	9
1,397	1
1,338	7
1,159	5
1,037	8

24. Натрий хлорид NaCl

3,25	3
2,814	10
1,990	9
1,625	4
1,407	1
1,259	8
1,149	7
1,089	1

25. Кумуш Ag

2,35	10
2,04	5
1,442	6
1,229	7
1,177	2
1,019	1

26. Қўрғошин оксиди PbO

3,06	4
2,93	7
2,72	4
2,36	2
1,99	2
1,84	10
1,79	1
1,71	1
1,63	1
1,52	6
1,467	7
1,288	2
1,245	3
1,200	1
1,170	1
1,135	1
1,115	5

1,100	3	29. Рух оксиди	ZnO
1,050	4	2,81	5
1,020	1	2,61	4
27. Титан оксиди (рутил) TiO_2		2,46	10
3,24	5	1,91	4
2,49	4	1,61	8
2,19	3	1,474	9
1,69	10	1,402	1
1,62	4	1,378	8
1,485	2	1,355	5
1,449	1	1,302	1
1,355	8	1,236	2
1,170	2	1,179	1
1,091	1	1,093	3
1,040	1	1,063	1
		1,042	3
		1,016	1
28. Рух	Zn	30. Углерод (графит) C	
2,47	5	3,35	10
2,30	5	2,23	6
2,088	10	2,13	2
1,684	1	2,03	6
1,330	6	1,798	2
1,170	7	1,675	2
1,122	7	1,542	4
1,040	2	1,320	1
		1,146	2

XXVIII. Атом текисликларига ўтказилган нормаллар орасидаги бурчаклар

Текислик индекслари	Текстура ўқи индекслари		
	{100}	{110}	{111}
(100)	0°; 90°	45°; 90°	54°44'
(110)	45°; 90°	0°; 60°; 90°	35°16'; 90°
(111)	54° 44'	35°16'; 90°	0°; 70°32'
(210)	26°34'; 63°26'; 90°	18°26'; 50°46'; 71°34'	39°14'; 75°2'
(211)	35°16'; 65°54'	30°1'; 54°44'; 73°13'; 90°	19°28'; 61°52'; 90°
(221)	48°11'; 70°32'	19°28'; 45°; 76°22'; 90°	15°48'; 54°44'; 78°54'
(310)	18°27'; 71°34'; 90°	26°34'; 45°52'; 63°26'	43°6'; 68°35'
(311)	25°14'; 70°27'	31°29'; 64°47'; 90°	29°30'; 58°30'; 79°58'

А. Термистор (терморезистор)

Ҳароратни ўлчаш ҳамда уни бошқариб туриш учун мўлжалланган яримўтказгич қаршиликлари. Кичик ўлчамлари туфайли уларнинг иссиқлик инерцияси кам бўлади. Уларни жуда кичик асбобларда ҳам ўрнатиш мумкин.

Термистор қаршилигининг ўзгаришини кўприк схемаси ёрдамида ўлчаб бориб (XIV бобга қаранг), муҳит температурасининг ўзгариши ҳақида фикр юритиш мумкин. Бу ҳолда термистор аввалдан градуирланган бўлиши керак.

Термисторларнинг асосий параметрлари

Тури	Қаршиликларнинг ўзгариш оралиғи, кОм	Қаршилиkning 20°C даги ҳарорат коэффициенти, %	Энг катта ишчи ҳарорат, °C	Қизишни келтириб чиқармайдиган қувват, Вт	Ўлчамлари, мм	
					Баландлиги	диаметри
ММТ-4	1—200	/—2,4/—/—3,4/	120	0,005	20,5	6
КМТ-4	20—1000	/—4,5/—/—6,0/	120	0,005	20,5	6
ММТ-1	1—200	/—2,4/—/—3,4/	120	0,002	12	1,8
КМТ-1	20—1000	/—4,5/—/—6,0/	180	0,002	12	1,8
СТЗ-19	1,5	/—3,4/—/—4,2/	125			

Б. Шлиф ва жўмрақлар учун суртма мойлар

Жўмрақлар учун суртма мой. Бир қисм тоза вазелин ва бир қисм сувсиз ланолинларнинг қотишмаси.

Шлифлар учун суртма мой. Уч қисм вазелин ва бир қисм асалари парафинининг қотишмаси.

Менделеев суртма мойи. Сургични қуйидагича тайёрланади (масса) қисмларда:

Канифоль	100	Канифоль	30
Сарик парафин	25	Сарик парафин	8
Мўмиё	40	Мўмиё	10
Каноп алифи	0,1—1	Каноп мойи	1

Рамзай суртма мойи — вакуумда ишлаш учун. 10—30 г майда-лаб қирқилган хом каучукни 110—120°C да 50 г вазелин ва 10 г парафин аралашмасида эритилади.

Шлифлар учун Крейниг суртма мойи. Бир қисм оқ парафин ва 4 қисм (масса) канифоль қотишмаси тайёрланади.

В. Совутувчи аралашмалар (масса қисмларда)

$t = -20^{\circ}\text{C}$: 1 қисм $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1$ қисм қор;

$t = -21^{\circ}\text{C}$: 1 қисм $\text{NaCl} + 3$ қисм майдаланган муз ёки қор

$t = -55^{\circ}\text{C}$: 1,5 қисм $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1$ қисм қор;

$t = -78^{\circ}\text{C}$: қурук муз (қаттиқ CO_2) + ацетон (диэтил эфир, этанол).

Бундан пастрок ҳароратларни олиш учун суюқ азот қўлланилади.

Г. Электродларни тайёрлаш

Электродларни платиналаш. Платиналаш учун куйидаги таркибли эритма қўлланилади, граммларда:

Платина хлорид кислотаси	3
Кўрғошин ацетат	0,02—0,03
Сув	100

Концентрацияларни ифодалаш усуллари ва улар орасидаги муносабатлар.

Молярлик (c) — 1 л эритмада эритилган модданинг моллар сони:

$$c = \frac{1000\rho m}{1000 + mM}; c = \frac{\rho/M}{100} \cdot 1000\rho = \frac{10\rho\rho}{M}$$

Молярлик (m) — 1 кг эритувчида эритилган модданинг моллар сони

$$m = \frac{1000c}{1000\rho - cM}; m = \frac{1000\rho}{M(100 - \rho)}$$

Моляр қисм (X) — 1 моль эритмада эритилган модданинг моллар сони (эритманинг ўртача моляр массаси: $M = M_1X_1 + M_2X_2$)

$$X = \frac{\rho}{\rho + \frac{M}{M_0}(100 - \rho)} = \frac{1}{1 + \frac{M}{M_0} \frac{100 - \rho}{\rho}}$$

Бу ерда M_0 ва M — эритувчи ва эритилган моддаларнинг моляр массалари; ρ — эритманинг зичлиги, г/см^3 .

Фоиз (масса бўйича, p) — эритилган модданинг граммлар сони ва 100 г эритма.

Лаборатория асбоблари ҳақида муфассал маълумотларни куйидаги китоблардан топиш мумкин:

А. П. Мусакин, Ф. Ю. Рачинский, К. Д. Суглобова. Оборудование химических лабораторий, Л., Химия, 1978, с. 480.

ПРЕДМЕТ ҚҰРСАТҚИЧИ

- Адсорбция махсус (контактли) 138, 338
Алмашиниш токи 139
Айланувчи диск 305
Активлашган комплекс 257, 321
Активлик 36, 38, 261
 ўртача ион 38
Аррениус тенгламаси 255, 257, 261
Ассоциланиши
 ионларнинг 135
- Бекман термометри 57, 89
Борнинг атом тузилиши назарияси 369
Бренстед — Христиансен — Скэтчард тенгламаси 285
Броун ҳаракати 255
Брэгг тенгламаси 385
Бугер — Ламберт — Беер қонуни 186
Буфер сифими 165
Буг
 босими 67, 71, 82, 95
 парциал босими 43
 тўйинган 67
 ўлчов бирлигисиз 43
- Вант — Гоффнинг изотоник коэффициенти 87
Вариантлик 46
 шартли 96
Вольта потенциалли 143
- Гальвани потенциал 143, 148
Гальваник элемент 140
 Вестоннинг нормал 158, 159
 ёнилғили 157
 кимёвий 156
 концентрацион 156
 ташиш бўлмаган 156
- ЭЮК 141, 157, 160
 стандарт 142
 харорат коэффициентли 142
- Гедестранд усули 358
Гесс қонуни 28, 48, 367
Гиббс усули 125
Гиббс — Гельмгольц тенгламаси 43, 142
Гитторф усули 217
Гуй электрометри 338
- Дебай
 тенгламаси 346, 356
 усули 356, 357, 359
- Дебай — Хюккель тенгламаси 285
Диполь моменти 344
 гуруҳий 354
 индуктив 344
 хусусий 344
- Диссоциланиш
 босими 70
- даражаси 130, 195, 200
 иссиқлиги 367, 376
 константаси 164, 176, 207
- Дифракция 384
 индекси 390
 тартиби 385
 чзиқлари 387, 388
- Диффузия 225, 226
 дифференциал 226
 интеграл 226
 конвектив 302
 коэффициенти 193, 225
 ностаціонар 225
 стаціонар 193, 194
 электролитларнинг 232, 333
 ўзаро 228
- Диэлектрик синг-дирувчанлик 139, 262, 345, 362
- Жараёнлар
 квазистатик 32, 141
 квазистационар 239, 243, 246
 термодинамик қайтар 32
 термодинамик қайтмас 31
 ўз-ўзидан борувчи 31
- Зичлик
 оптик 186
 рентген 395
- Иккиламчи электр қават 138, 322
 дифференциал сифим 339
- Импеданс 204
Индикаторлар 185
Индукция даври 239
Иноконгруэнт суюқланиш 116
Ион атмосфераси 199, 285
Ион кучи 178, 262, 286
Ион кўпайтмаси
 сувнинг 165
- Ионларнинг ҳаракатчанлиги 196
Ион мувозанати 163
Иссиқлик сифими 48
 изобар 30, 49, 60
 изохор 49
 калориметрик системанинг 56
 моляр 30, 48
 солиштирма 48
 чин 49
 ўртача 49
- Иссиқлик
 биринчи эриш 52
 интеграл эриш 52
 конденсатланиш (буғланиш) 68, 72
 кристаллгидратлар 55, 61
 нейтралланиш 54, 61
 оралик суюлтириш 53
 охирги эриш 54
 парциал моляр 54

- эриш 51
хосил бўлиш 29
- Иш 26
максимал фойдала 32
электр 141, 151
- Калориметр 55
Каталитик захарлар 313
Катализ
гетероген 313
гомоген 314
кислота — асосли 246, 270
механизми 313
- Катализаторлар
каттик 313
Кирхгофф қонуни 30
Кислоталик
актив 165
умумий 165
электрод яқинидаги кават-
нинг 334
- Клаузиус — Клапейрон тенгламаси 21
Клаузиус — Мосотти тенгламаси 346
Кольрауш қонуни 200
Кольрауш кўприги 203
Компонент 35, 45
Коновалов қонуни 97, 102
Константа
активлашган комплекснинг 259
диссоциланиш 164
кислота ассоциланишининг 135
музлаш 85
реакция тезлигининг 239, 242
ўлчаш идишининг 206
- Концентрация
ўлчов бирлигисиз 40
ўртача ион 36
шқаланинг 39
- Қоши формуласи 347
Коэффициент
адсорбцион модданинг 339
активлик 36, 38, 135, 182
осмотик 88
рационал 40
тажрибавий 40
ташиш 321, 333
трансмиссион 260
учувчанлик (фугитивлик) 35
ўртача ион 40, 165
кутбланиш 345
- Криоскопик доимий 85
Кристалл панжара 381
мураккаб 382
сода 381
тавсифлари 382
фазовий 381
- Кулометрлар 218
- Ламинар ҳаракат
суюқликнинг 304
- солиштирма 73
стандарт ҳосил бўлиш 51
стандарт ёниш 50
суюлтиришнинг парциал моляр 54
ўла эриш 52
- Лаплас тенгламаси 339
Лауэ усули 385
Леден усули 179
Ликвидус 114
Лимитловчи босқич 317
Липпман тенгламаси 338
Лоренц — Лоренц тенгламаси 346
- Магнит моменти
электроннинг 370
Максвелл муносабати 346
Менделеев — Клапейрон тенгла-
маси 26, 35
Меншуткин реакцияси 227
Молекуланинг массаси
келтирилган 373
Молекуланинг инерция моменти 373
Мувозанат
термодинамик 42, 44, 239
Мультиплетлар 370, 373
- Навье — Стокс тенгламаси 303
Нернст тенгламаси 147, 321
Нукта
дистектик 116
перитектик 118
фигуратив 258
эфтектик 113, 149
- Орбиталлар
атом 371
боғловчи 373
бўшаштирувчи 371, 373
молекуляр 371
- Осциллятор 374
ангармоник 374
- Параметрлар
кинетик 242
ҳолат 25
- Пикнометр 348
Поляриметр 271
Потенциал
диффузион 145
ионланиш 370
ички 143, 322
кимёвий 34, 36, 45, 193, 226, 301
контакт 143
сиртки 143
стандарт 147
ташки 143
электроднинг 321
электронкимёвий 146
яримўлқин 331
- Рассел — Саундерс қондаси 371
Рауль қонуни 37, 96

Реакцион ўзгарувчи 234**Реакция**

аралаш соҳада 302, 308
 бирламчи 293
 бир томонли 235
 боскичи 325
 диффузион соҳада 302, 308
 занжирли 293
 иккиламчи 293
 икки томонли 235
 квазикайтар 32, 141
 квант чикиши 293
 кинетик соҳада 302, 308
 молекулярлик 237
 сенсibilланган 292
 солиштирма тезлик 236
 суммар 250
 тартиби 242, 250
 тескарн 240
 тўғри 292
 фотокимёвий 292
 элементар акт 237, 238, 321
 эндотермик, экзотермик 28
 яримдаври 252
 ўтганлик даражаси 236
 ўтиш чуқурлиги 234

Рейнольдс сони 305
Релаксация 289
Рефрактометр 349, 350
Рефракция 346
 аддитивлик 374
 моляр 346
 солиштирма 348

Розебом усули 125
Ротатор каттик 373

Синдириш кўрсаткичи 346
Синглет 370
Сингония 382
Система 25
 гетероген 45
 ёпик 25, 234, 238
 изоляцияланган 25
 квазибир компонентли 48
 очик 25, 238
 термодинамик 25
 ўз-ўзидан протонланувчи 163

Сирт 305
Сирт таранглиги 339
Сиртки актив модда 338
Смолуховский — Эйнштейн тенгламаси 225
Солидус 114
Сони
 водород атомлари спектри 369
 ионларни ташиш 201
 ташкил қилувчи моддалар 45
 тўлқин 368
 эркинлик даражалари 45

Спектр

абсорбцион (ютиш) 367
 узлуксиз 380
 чизиксимон 380
 эмиссион (нурланиш) 367

Спектрал серия 369, 371
Спин 370
Стандарт ҳолат 34, 36, 39, 41
Стилоскоп 377

Танлаш кондаси 369
Тафель тенгламаси 323
Текстура 385
Терм 371
Текисликлараро масофалар 383
Тенглама

реакция изобараси 43
 реакция изотермаси 41
 ҳолат 25

Тормозланиш
 релаксацион 199
 электрофоретик (катафоретик) 199
Туз эффекти 244

Учувчанлик 35

Усул

айланувчи диск 305, 332
 айланиш 385
 колориметрик 164
 кондуктометрик 164, 209
 кукун 385
 оким 289
 полярографик 329
 потенциометрик 164, 166
 ҳаракатланувчи чегара 217

Ҷаза 44

Ҷазавий таркиб 389
Ҷарадей қонуни 317
Ҷик қонуни 193, 225, 303
Ҷольмер — Фрумкин тенгламаси 323
Ҷранк — Кондон принципи 376
Ҷрумкин изотермаси 342
Ҷункция

комплексланганлик 180
 ҳолатнинг 26, 27, 33

Ҷелл эгриси 392
Ҷунд кондаси 371

Ҷегаравий қават
 гидродинамик 304
 диффузион 304

Шредер тенгламаси 115
Штарк усули 356

Эгри

буғланиш 70
 суюқланиш 70
 электрокапилляр 338
 каттик ҳайдаш 70
 кутбланиш 324

Электрод

- айланувчи диск 332, 334
 водород 167
 ёрдамчи 319
 зондли 334
 инерт 140
 металл иккинчи тур 336
 металл — водород 334
 микрошиша 336
 нормал каломель 155.
 синфланиши 149
 симоб томчи 329, 333, 339
 солиштириш 319
 стандарт 148
 хингидрон 168
 шиша 169
 кутбланмайдиган 161
- Электрометр капилляр 338
 Электр ўтказувчанлик 194
 Энергия
 активланиш 254
 активлаштирилган комплекс
 ҳосил бўлиши 261, 285
 Гиббс 33, 41, 43, 146, 149
 ион реакцияси 286
 ички 26
 нодинчи 374
 сақланиш қонуни 26
- Энтальпия 27, 255
 активлаштирилган комплекс
 ҳосил бўлиши 261, 286
- Энтропия 33
 активлаштирилган комплекс
 ҳосил бўлиши 261, 286
- Электр занжири 144
 тўғри ажратилган 144
- Электрод сиртининг заряди 338
- Элементар ячейка 383, 384
 Электр ўтказувчанлик 194
 моляр 198
 солиштирама 195
 чегаравий 201
 эквивалент 198
- Эритма
 азеотроп 102
 идеал 37, 96, 115
 реал 38
 чексиз суюлтирилган 82
 каттик 118.
- Эришнинг критик температураси 109
- Эффект
 иссиқлик 27, 44, 258
 кафас 245
- Ўз-ўзига диффузия 225
 Ўзгариш даражаси 235
 Ўтишларнинг ғалаёнланиши 368
- Қонда
 пишанг 99
 фазалар 44
- Қонун
 тақсимланиш 128
 энергиянинг нурланиши ёки
 ютилиши 367
- Қутбланиши
 ёруғликнинг 270
 молекулаларнинг 344
 ориентацион 345
 тўлик 345
 электроднинг 317
 электронларнинг 346
 ядроларнинг 345
- Қутбланувчанлик 344

МУНДАРИЖА

Сўз боши	3
I боб. Ўлчаш натижалари устида ишлаш	5
I.1. Ўлчаш хатолари	5
I.2. Ўлчаш натижаларини жадваллар, графиклар ва тенграмалар кўринишида ифодалаш	15
Биринчи қисм. МУВОЗАНАТДАГИ СИСТЕМАЛАР	25
ТЕРМОДИНАМИКА ВА ТЕРМОҚИМЕ	25
II боб. Термодинамика асослари	25
II.1. Тушунчалар ва таърифлар	25
II.2. Термодинамиканинг биринчи қонуни	26
II.3. Термодинамиканинг иккинчи қонуни	31
II.4. Гиббснинг фазалар қондаси	44
III боб. Калориметрик ўлчашлар	48
III.1. Иссиқлик сизими	48
III.2. Иссиқлик эффектлари	50
III.3. Калориметрик ўлчашлар	55
III.4. Ишнинг бажарилиши	59
III.5. Машқлар	65

БИР ВА ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР	67
IV боб. Тўйинган буг босими.	67
IV.1. Каттик жисм-суюклик-буг системасидаги мувозанат	67
IV.2. Ишларнинг бажарилиши	71
IV.3. Машклар	76
V боб. Диссоцияланиш босими	77
V.1. Каттик жисм-газ системасидаги мувозанат.	77
V.2. Ишнинг бажарилиши	78
V.3. Машклар	81
VI боб Криометрик ўлчашлар	82
VI.1. Эритма устидаги эритувчи буг босимининг камайиши.	82
VI.2. Суюлтирилган эритма қайнаш ҳароратининг кўтарилиши.	83
VI.3. Суюлтирилган эритма музлаш ҳароратининг пасайиши.	84
VI.4. Ишнинг бажарилиши	89
VI.5. Машклар	94
VII боб. Чексиз аралашувчи суюкликлар	95
VII.1. Таркиб-ҳосса диаграммалари	95
VII.2. Идеал эритмалар	96
VII.3. Нондеал эритмалар	100
VII.4. Ишнинг бажарилиши.	103
VIII боб Чекланган миқдорда аралашувчи суюкликлар	107
VIII.1. Суюкликларнинг ўзаро эрувчанлиги.	107
VIII.2. Ишнинг бажарилиши	110
IX боб. Қотишмалар. Термик анализ	110
IX.1. Суюк ҳолатда чексиз эрувчи ва кристалл ҳолатда эримайдиган моддалар	111
IX.2. Барқарор кимёвий бирикмалар ҳосил қилувчи моддалар.	115
IX.3. Беқарор кимёвий бирикмалар ҳосил қилувчи моддалар.	116
IX.4. Суюк ва кристалл ҳолатларда чексиз эрувчи моддалар.	118
IX.5. Суюк ҳолатда чексиз ва кристалл ҳолатда чекли эрийдиган моддалар	119
IX.6. Ишнинг бажарилиши	121
УЧ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДАГИ ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТЛАР	125
X боб. Чекли аралашувчи суюкликлар.	125
X.1. Таркибларни ифодалаш усуллари.	125
X.2. Ишнинг бажарилиши.	127
XI боб. Тақсимланиш қонуни.	128
XI.1. Тақсимланиш коэффициенти	128
XI.2. Текширилаётган модданинг фазалардаги ҳолати ва тақсимланиш қонуни	130
XI.3. Экстракциялаш	133
XI.4. Ишнинг бажарилиши	134
XI.5. Машклар	137
ЗАРЯДЛАНГАН ЗАРРАЧАЛАР ТУТГАН СИСТЕМАЛАРДАГИ МУВОЗАНАТЛАР	138
XII боб. Электр юритувчи кучлар	138
XII.1. Электрод потенциалининг пайдо бўлиши.	138
XII.2. Гальваник элементлар термодинамикаси.	140

XII.3. Электр юритувчи кучларни ўлчаш асослари	144
XII.4. Электрокимёвий потенциал ва алоҳида электроднинг потенциали	146
XII.5. Нернст тенгламаси	147
XII.6. Гальваник элементи схематик ифодалаш	147
XII.7. Стандарт потенциалларнинг водород шкаласи	148
XII.8. Электродларнинг синфларга ажратилиши	149
XII.9. Гальваник элементларнинг синфларга бўлиниши	156
XII.10. Э, Ю, К ни ўлчашнинг компенсациялаш усули	157
XII.11. Ишнинг бажарилиши	160
XII.12. Машқлар	162
XIII боб. Ион мувозанатлар	163
XIII.1. Кислота-ишқор мувозанатлари	163
XIII.2. Водород кўрсаткич (рН)	164
XIII.3. Буфер эритмалар	165
XIII.4. Потенциометрик ўлчашлар	166
XIII.5. Фотоколориметрик ўлчашлар	185
XIII.6. Машқлар	190
Иккинчи қисм. НОМУВОЗАНАТ ҲОЛАТДАГИ СИСТЕМАЛАР	
ТАШИШ ҲОДИСАЛАРИ	192
XIV боб. Электролит эритмаларининг электр ўтказувчанлиги	194
XIV.1. Солиштирма электр ўтказувчанлик	195
XIV.2. Моляр ва эквивалент электр ўтказувчанликлар	198
XIV.3. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг чегара қийматини аниқлаш	201
XIV.4. Электр ўтказувчанликка ҳароратнинг таъсири	202
XIV.5. Электр ўтказувчанликни ўлчаш усуллари	203
XIV.6. Ишларнинг бажарилиши	205
XIV.7. Машқлар	213
XV боб. Ташиш сонлари	214
XV.1. Электролиз ва ташиш сонлари	214
XV.2. Ишнинг бажарилиши	218
XV.3. Машқлар	224
XVI боб. Эритмалардаги диффузия коэффициентлари	225
XVI.1. Ностационар диффузия қонуниятлари	225
XVI.2. Ўзаро диффузия коэффициентларини ўлчаш	228
XVI.3. Электролитларнинг диффузия коэффициентларини ҳисоблаш	232
XVI.4. Машқлар	233
КИНЕТИКА	234
XVII боб. Кимёвий жараёнларнинг кинетикаси	234
XVII.1. Кимёвий кинетиканинг мазмуни ва мақсади	234
XVII.2. Элементар реакциялар	237
XVII.3. Кимёвий кинетиканинг принциплари	238
XVII.4. Мувозанат константаси ва реакциялар тезликлари константалари орасидаги муносабат	239
XVII.5. Стационар ҳолатлар усулининг қўлланиши	242
XVII.6. Эритмалардаги реакциялар	244
XVII.7. Кислота-асос катализи	246
XVII.8. Кинетик эгри чизиқлар ва уларни математик ифодалаш	248
XVII.9. Реакция тартибини аниқлаш	249
XVII.10. Биринчи ва иккинчи тартибли реакциялар тезликларининг константаларини ҳисоблаш	251
XVII.11. Синтез натижасида олинган асосий модда микдори	252
XVII.12. Элементар реакциялар назарияси	254
XVII.13. Мономолекуляр ва биомолекуляр реакциялар	262
ГАЗ ВА ЭРИТМАЛАРДАГИ ГОМОГЕН РЕАКЦИЯЛАР	263
XVIII боб. Айрим органик моддаларнинг бугларини парчалаш	263

XVIII.1. Парчалаш реакцияларнинг турлари	263
XVIII.2. Ишларнинг бажарилиши	265
XIX боб. Ўзига хос кислота-асосли катализ	270
XIX.1. Шакарқамиш (сахароза)нинг инверсия тезлик константасини аниқлаш	270
XIX.2. Мураккаб эфирнинг совунланиш реакциясининг тезлик константасини аниқлаш	276
XIX.3. Ацетонни йодлаш реакциясининг тезлик константасини аниқлаш	280
XIX.4. Машқлар	284
XX боб. Эритмалардаги ион реакцияларининг кинетикасига муҳитнинг таъсири	285
XX.1. Активлаштирилган комплекс назариясининг эритмалардаги ион-лараро реакцияларга қўлланилиши	285
XX.2. Ион реакцияларининг кинетикасига ион кучи ва диэлектрик синдирувчанликларнинг таъсирини ўрганиш	287
XXI боб. Эритмаларда тез боровчи реакциялар	289
XXI.1. Эритмаларда тез боровчи реакцияларнинг кинетикасини ўрганиш	289
XXI.2. Малахит яшили бўёғи карбинолли асоси эфирларининг ҳосил бўлиш тезлик константасини аниқлаш	290
XXI.3. Ишнинг бажарилиши	291
ФОТОКИМЕВИЙ РЕАКЦИЯЛАР	292
XXII боб. Фотокимёвий реакциянинг квант чиққиши	292
XXII.1. Фотокимёвий ўтиш конунлари	292
XXII.2. Ишнинг бажарилиши	294
XXII.3. Машқлар	300
ГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ	301
XXIII боб. Гетероген жараёнлар	301
XXIII.1. Гетероген жараёнларнинг турлари ва уларнинг шароитлари	301
XXIII.2. Чегаравий қават назариясининг асослари	302
XXIII.3. Айланувчи диск реакциянинг сирти сифатида	305
XXIII.4. Эриш тезлигини ўлчаш ва таъриба натижаларини қайта ишлаш	308
XXIII.5. Қаттиқ кислоталарнинг сувда эриши	311
XXIII.6. Машқлар	312
XXIV боб. Платина қорасида водород пероксидининг каталитик парчаланиши	313
XXIV.1. Водород пероксидининг сувли эритмалардаги оксидлаш ва қайтариш хоссалари	313
XXIV.2. Ишнинг бажарилиши	314
XXV боб. Электрокимёвий реакцияларнинг кинетикаси	317
XXV.1. Концентрацион қутбланиш	318
XXV.2. Ўта кучланиш	319
XXV.3. Водороднинг ажралиб чиқишидаги ўта кучланишни текшириш	323
XXV.4. Электрод реакцияларининг кинетикасини ўрганиш	329
XXV.5. Электрод яқинидаги қаватнинг рН ини ўлчаш	334
XXVI боб. Электрод сиртида органик моддаларнинг адсорбцияси	338
XXVI.1. Электрокапилляр ўлчаш	338
XXVI.2. Дифференциал сифини ўлчаш	340
XXVI.3. Томувчи симоб электродда сиртга актив моддалар иштирокдаги электрокимёвий реакцияларнинг кинетикасини ўрганиш	341
XXVI.4. Ишнинг бажарилиши	342

Издательство «Ўзбекистон»— 1999, 700129, Ташкент, Навои, 30.

Бадий муҳаррир И. Кученкова
Техник муҳаррир Н. Сорокина, М. Хўжамқулова
Мусаҳҳиҳ М. Мажитхўжаева

Теришга берилди 20.06.94. Босишга рухсат этилди 25.09.98. Бичими
60×90^{1/16}. «Литературная» гарнитурда терилди. Юқори босма усулида
босилди. Шартли босма табоғи 27,0. Нашр табоғи 28,76.
Нусхаси 2000. Буюртма № 593.

«Ўзбекистон» нашриёти, 700129, Тошкент, Навоий 30. Нашр. № 29—93.