

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI
TOSHKENT FARMASEVTIKA INSTITUTI**

**AMINOV S.N., QURBONOVA M.M.,
RAXMATULLAYEVA M.M.**

FIZIK VA KOLLOID KIMYO

O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligi
bakalavriyatning 5510500-farmatsiya, 5510600-sanoat farmatsiyasi,
5320500-biotexnologiya, 5310900-metrologiya, standartlashtirish va
mahsulot sifati menejmenti yo‘nalishlari talabalari uchun darslik sifatida
tavsiya etilgan

**“IBN-SINO”
TOSHKENT 2020**

UDK: 544.7(076.5)

KBK: 24.58ya73

F 58

Aminov S.N., Qurbonova M.M., Raxmatullayeva M.M.

“Fizik va kolloid kimyo”:-

[Matn]: Darslik.–Toshkent:2022.“Effect-D”.266 b.

Taqrizchilar:

A.A. Shobilolov - Toshkent farmatsevtika instituti Analitik kimyo kafedrası professori, kimyo fanlari doktori, professor ;

I.I. Eshmetov - O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo institutining kolloid kimyo laboratoriyasining mudiri kimyo fanlari doktori, professor .

Darslik Toshkent farmatsevtika instituti fakultetlari, tibbiyot institutlari qoshidagi farmatsevtika filiallarining fizik va kolloid kimyo fani bo'yicha dasturlariga mos qilib yozilgan. U kimyoviy termodinamika, eritmalar, fazoviy muvozanat, elektrokimyo, kimyoviy kinetika, sathdagi hodisalar fizik kimyosi, dispers sistemalar fizik kimyosi, yuqori molekulali birikmalar va ular eritmalarining fizik kimyosi bo'limlarini qamrab olgan. Darslikka bu soha bo'yicha taniqli xorij olimlari bilan bir qatorda o'zbek olimlarining muhim erishgan yutuqlari ham kiritilgan. Fizik va kolloid kimyoning farmatsevt, sanoat farmatsiyasi, biotexnologiya, metrologiya, standartlashtirish va mahsulot sifati menejmenti yo'nalishlari talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etilgan. Darslik talabalar uchun mo'ljallangan bo'lib, undan magistrant, amaliyot xizmatchilari tibbiyot institutidagi ta'lim yo'nalishlari talabalari va pedagoglar ham foydalanishlari mumkin.

ISBN: 9789943826052

© S.N.Aminov, M.M.Qurbonova, M.M.Raxmatullayeva

©Nashriyot “IBN-SINO” nomli

"Tahririy-nashriyot bo'limi" bosmaxonasida chop etildi., 2022.

Asosiy belgilar va qisqartirishlar

A	– absolyut adsorbtsiya;
a	– aktivlik (faollik);
C	– issiqlik sig`imi;
D	– diffuziya koeffitsienti;
E	– aktivlanish enenrgiyasi;
E	– elektr yurituvchi kuch;
e	– elektron zaryadi ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Kl);
F	– Faradey soni 96485 Kl (mol);
G	– Gibbs energiyasi;
g	– sirt aktivlik (sirt faollik);
H	– entalpiya, J;
h	– Plank doimiyliigi ($6,63 \cdot 10^{-34}$)
J	– eritmaning ion kuchi;
Y	– nur tarqatish intensivligi;
I	– tok kuchi;
K	– muvozanat konstantasi;
K	– reaksiya tezlik konstantasi;
Ne	– Boltsman doimiyliigi ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K);
M	– molyar massa, kg/mol;
m	– komponent massasi, kg;
N_A	– Avagadro soni ($6,03 \cdot 10^{23}$ mol);
BET	– Brunauer-Emmet-Teller nazariyasi
YUMB	– yuqori molekulali birikmalar;
GLB	– gidrofil-lipofil balans;
DLFO	– Deryagin-Landau-Fervey-Overbek nazariyasi;
DM	– dispers muxit;
DF	– dispers faza;
QƏQ	– qo`sh elektr qavati;
IEN	– izoelektrik nuqta;
MXQKK	– mitsella hosil qiluvchi kritik kontsentratsiya;
M/S	– moy/suv;
S/M	– suv/moy;
SFM	– sirt faol moddalar;
ƏEYUK	– elektr yurituvchi kuch;
σ	– sirt faollik;
φ_D	– diffuzion potentsial;

φ	– elektron potentsial;
ρ	– zichlik;
π	– osmotik bosim;
μ_i	– i-zarrachalarining kimyoviy potentsiali;
λ	– molyar elektr o`tkazuvchanlik;
χ	– solishtirma elektr o`tkazuvchanlik;
η	– foydali ish koeffitsienti, qovushqoqlik; – elektrokinetik (dzeta) potentsial;
α	– dissotsialanish darajasi;
Γ	– adsorbtsiya;
g^{\prime}	– ion zaryadi;
W	– ish;
V	– xajm;
U	– ichki energiya;
P	– bosim;
S	– entropiya;
R	– gaz doimiyligi;

MUQADDIMA

Mazkur darslik O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan farmatsevtika instituti va farmatsevtika fakultetlari va filiallari uchun tavsiya etilgan.

Darslik mazkur fan bo'yicha dars berib kelayotgan va ilmiy tadqiqotlar olib borayotgan Toshkent farmatsevtika institutining tajribali pedagoglari tomonidan tayyorlandi.

Darslik farmatsiya, sanoat farmatsiyasi va biotexnologiya, metrologiya yo'nalishlari talabalariga mo'ljallangan. Shu bilan bir qatorda u pedagoglar, ilmiy xodimlar, tayanch doktoranturada o'qiyotganlar, shuningdek, o'zining bilimni fizik va kolloid kimyo fanidan oshirishga ehtiyoj sezayotgan barcha mutaxassislariga ham ma'lumotnoma sifatida az qotishi mumkin. Bu fan uchun ajratilgan o'quv soatlari kamligini inobatga olib, materiallarni iloji boricha tushunarli, sodda va qisqa shaklda bayon qilishga xarakat qilindi. Harbir bobning kirish qismida fizik va kolloid kimyoning mutaxassislik fanlar: dorilar texnologiyasi, farmakognoziya, farmatsevtik va toksikologik kimyo va boshqa fanlar uchun zamindor hamda nazariy manba bo'lishi eslatib o'tildi.

Harbir bo'limda undagi materiallarga oid namunaviy masalalar echimi bilan keltirildi. Fizik kimyoviy tadqiqot va tahlil usullariga (kriometriya, osmometriya, potentsiometriya, konduktometriya, xromatografiya, elektroforez va b.) alohida e'tibor qaratildi.

Harbir bob va bo'lim oxirida qisqacha hulosa va mustaqil tayyorlanish uchun nazorat savollari, eslab qolinishi zarur qoida va ta'riflar eslatma tarzida berildi. Darslikning kolloid kimyo bo'limida dispers sistemalarni dorilar texnologiyasiga tatbiq etishga oid qonuniyatlar, jumladan yumshoq dori shakllarning reologik xossalari ko'proq e'tibor qaratildi.

Mualliflar professor A.A. Shobilolovga va professor I.I. Eshmetovga darslik qo'lyozmasini sinchiklab taqriz qilganliklari, bergan takliflari uchun minnadorchilik izhor qiladilar. Shu bilan bir qatorda, darslikni takomillashtirishga oid taklif va mulohazalarni tashakkur bilan qabul qiladilar.

KIRISH

Fizik va kolloid kimyo predmeti.

Barcha kimyo fanlari materiyaning kimyoviy harakat shakllarini o`rganadi. Ular atomlarning harakati, kimyoviy reaksiyalar jarayonida eski bog`larni uzilib, yangi kimyoviy bog`larni vujudga kelishi bilan bog`liq bo`lishi mumkin. Lekin kimyoviy reaksiyalar xar doim fizikaviy hodisalar bilan birga kuzatiladi: kimyoviy reaksiya jarayonida issiqlikni chiqishi yoki yutilishi, elektrik yoki yorug`lik energiyalarini vujudga kelishini misol qilib ko`rsatish mumkin. O`z navbatida fizikaviy hodisalar kimyoviy reaksiyalarni chaqirishi mumkin, chunonchi fotografiyada fotoplenka orqali yorug`likni yutilishi kumush bromidni parchalanish reaksiyasini chaqiradi. Zero, kimyoviy va fizikaviy hodisalarni o`zaro bog`liqligini fizik kimyo o`rganadi. Bu fan kimyo va fizikani o`zaro tutashgan joyida joylashgan deyish mumkin. Fizik kimyo har ikkala fanlarning nazariy va amaliy uslublaridan foydalanib, reaksiyalarni va ularni kuzatuvchi fizikaviy jarayonlarni, ayniqsa vaqt birligida sodir bo`ladigan kimyoviy reaksiyalar va kimyoviy muvozanat qonunlarini o`rganadi. Fizik kimyoning bosh vazifasi – turli sharoitlarda kimyoviy jarayonlarning vaqqli yo`lini va yakuniy natijani (muvozanat xolat) oldindan bashorat qilishdir.

Kolloid kimyo dastlab fizik kimyoning bir bo`limi bo`lgan. Hozirda u kimyo fanining mustaqil predmeti sifatida o`qitiladi. Kolloid kimyo – moddalarning dispers holatini va dispers sistemalar sathidagi hodisalarni o`rganadi. Dispers sistemalar (yoki dispersiyalar) deb geterogen, ko`proq mikroheterogenli ikki va ko`p fazali sistemalariga aytiladi. Ularda hech bo`lmasa, bu fazalardan bittasi dispers holatda bo`ladi, ya'ni mayda zarrachalar, yupqa pardalar, membranalar saqlaydi va dispers - muhitda disperslangan holatda bo`ladi. Zamonaviy kolloid kimyo keng doiradagi dispers sistemalarni – zarracha o`lchami 1 mkm va undan yuqori, solishtirma sathi $S < 1m^2/g$ bo`lgan, shuningdek, yuqori dispers, jumladan zarracha o`lchami 1 nm solishtirma sathi o`n va yuz m^2/g bo`lgan ultramikroheterogen kolloid sistemalar (nonasistemalar)ni ham o`rganadi.

1.Fizik va kolloid kimyo fanining rivojlanish tarixidan qisqacha ma'lumot.

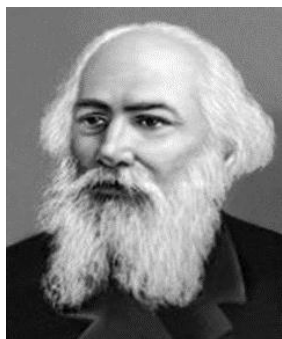
Fizik kimyoning qisqacha rivojlanish tarixiga nazar solsak, fizikaviy va kimyoviy hodisalarni birgalikda va bir fan sifatida o`rganish haqidagi fikr bundan qariyb 270 yil muqaddam buyuk rus olimi M.V. Lomonosov tomonidan fanga kiritildi. U 1752 yilda Peterburg fanlar akademiyasi talabalariga “fizik kimyo” degan kurs o`qidi. Darslarda tajribalar ko`rsatish, amaliy laboratoriya ishlarini olib borishni yo`lga qo`ydi. “Fizik kimyo” degan atama fanga birinchi bo`lib M.V. Lomonosov tomonidan kiritildi.

1752-1754 yillarda M.V. Lomonosov dunyoda birinchi bo`lib fizik kimyo bo`yicha darslik yaratdi. Uni “Chin fizik kimyoga kirish” nomi bilan atadi. U o`z darsligida fizika va matematikani kimyogar uchun nihoyatda muhim ekanligini ta'kidlab o`tgan. Shuningdek, kimyoni tibbiyotga zarur ekanligini “Kimyoni bilmagan shifokor, to`liq shifokor bo`la olmaydi”, - deb ta'riflagan. M.V. Lomonosov ilk bor energiyani va



M.V.Lomonosov
(1711-1765)

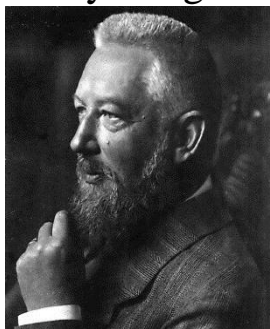
materiyani saqlanish va o`zgarish qonunini yaratdi; gazlar va eritmalarining xossalarni o`rgandi, issiqlikning kinetik nazariyasini ishlab chiqdi. Biroq M.V. Lomonosov tadqiqotlari uncha o`z vaqtida o`rganilmadi, izchillik bilan davom ettirilmadi. Shu sababli fizik kimyo alohida fan bo`lib shakllanishiga oradan 100 yilcha vaqt o`tdi.



N.N. Beketov faqat 1864 yilda Xarkov universitetida fizik kimyo bo`limini tashkil etdi; 1860 yildan boshlab “Fizikaviy va kimyoviy hodisalar o`rtasidagi munosabat” fani, 1865 yildan boshlab esa “Fizik kimyo” fani bo`yicha ma'ruzalar o`qidi; 1876 yilda N.N. Lyubavin tomonidan o`sha vaqt uchun eng yangi “Fizik kimyo” darsligi yaratildi.

N.N. Beketov N.N. Beketovdan keyin oradan 22 yil o`tgach, 1887 (1827-1911) yilda Germaniyadagi Leyptsig universitetida V.Ostvald tomonidan o`quv rejasiga “Fizik kimyo” fani kiritildi. Shu yildan boshlab Leyptsigda birinchi bo`lib “Fizik kimyo” nomi bilan jurnal chiqa

boshlaydi. Asta sekin Leyptsig fizik kimyo markaziga aylandi. Ayni XVIII asr oxiri, XIX asr boshlarida ko'pgina mamlakatlarda fizik kimyoning rivoji uchun muxim bo'lgan) tadqiqotlar amalga oshirildi.



Chunonchi, fizik kimyo yangiligi sifatida adsorbtsiya hodisasi ochildi (Sheeli, Lovits 1985), reaksiyalarning issiqlik effekti (Lavuaze, Laplas, 1779-1784), katalitik jarayonlar (Devi, Bertsellius, 1835), elektroliz qonunlari (Faradey, 1830) shakllandi, rus olimi G.Gess termokimyo -ning asosiy qonunini ochdi (1840); XIX asr o'rtalarida fizik kimyoning taraqqiyotiga termodinamikaning

F.V. Ostvald asosiy qonunlarini yaratilishi (Karno, Gelmgolts, Klauzius, (1853-1932) Tomson), muvozanat qonunlarini kashf etilishi (Beketov, Gulberg va Vaage, Gibbs) katta turtki bo'ldi.

Fizik kimyoni rivojlanishida D.I. Mendeleev ishlari alohida ahamiyatga ega; avvalo davriy qonunni yaratilishi (1869), atom tuzilishi, atom spektrlarini o'rganishda, kimyoviy elementlarni va ular birikmalarining xossalarini tizimga solishda muxim tayanch bo'ldi. D.I.Mendeleev eritmalarning gidrat nazariyasini yaratdi, fanga universal gaz doimiyligini kiritdi, kiritik temperatura (suyuqlikning absolyut qaynash temperaturasi) mavjudligini aniqladi.

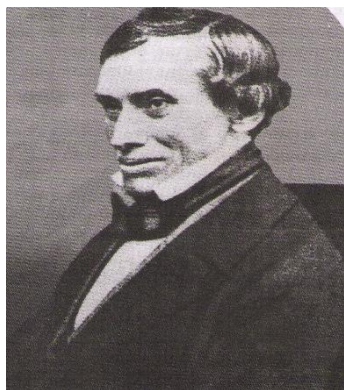
XIX asr oxirlariga kelib fizik kimyo gurkirab rivojlandi va mustaqil fan sifatida batamom shakllandi. Bunga Gibbsning termodinamikaga oid mashhur ishlarini, Vant – Goffning eritmalarning fizikaviy nazariyasini, Arreniusning elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasini, Nernstning elektrod potentsiallariga oid tadqiqotlarini misol qilib ko'rsatish mumkin. Yuqorida eslatilgandek, 1887 yilda Leyptsig universitetida fizik kimyo kafedrası tashkil etildi. Unga rahbar etib Osvald V.F. tayinlandi. Mazkur kafedrada Vant-Goff, Arrenius, Nernst va boshqa buyuk olimlar ishlashdi.

XX asr va ayniqsa XXI asr boshlarida yangi eksperiment usullarini, chuqur vakuum, past harorat olish imkoniyatlarini yaratilishi, elektronika, radiotexnika va avtomatlashtirishni qo'llash tufayli fizik kimyo yanada gurkirab rivojlandi. Chunonchi, atomning yadro modeli (Rezerford,1911) vodorod atomining miqdoriy nazariyasi (Bor,1913), kuchli elektrolitlar eritmasi nazariyasi (Dyubay va Xukkel, 1923), zanjirli reaksiyalar nazariyasi (N.N. Semenov, 1934) va b. bunga misol bo'la oladi. Oxirgi yillarda molekulalarni tuzilishi va xossasini tadqiq qilish metodlari jadal rivojlanmoqda (elektronli paramagnit rezonans, yadro-magnit rezonans,

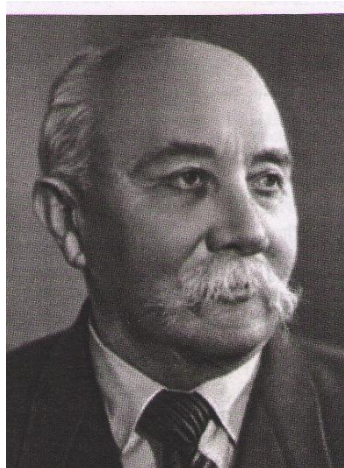
masspektroxromatografiya, yuqori samarali suyuqlik xromatografiya va b.)

Kolloid kimyo tarixiga bir nazar solsak, 1845 y. da Italiya kimyogari Franchesko Selmi turli eritmalar xossasini o'rganib, qon zardobi va plazmasi kabi ba'zi bir eritmalar alohida o'ziga xos xossaga ega ekanligini kuzatdi. Bunday eritmalar Selmi "psevdoeritmalar" deb ataydi. «Psevdoeritma»larning o'ziga xosligi-ular yorug'likni yaxshi tarqatadi, ularda erigan moddalar ozgina tuz ta'siridan cho'kadi. Selmi kuzatgan psevdoeritmalar hozirgi vaqtda kolloid eritmalar yoki zollar deb ataladi. Zol deyilishiga sabab kolloid eritma nemischa "sole", lotincha «solutio» dir. Bu so'zlarning birinchi bo'g'ini sol dan zol kelib chiqqan.

Selmi o'rgangan psevdoeritmalar ingliz olimi Tomas Gremni ham o'ziga jalb etdi. Tomas Gremni kuzatishicha ba'zi modda eriganda tez diffuziyalanib, o'simlik va xayvon membranalaridan oson o'tadi va yaxshi, osonlik bilan kristallanadi. Boshqa turdagi moddalar yomon diffuziyalanadi, kristallanmaydi, amorf ko'rinishda cho'kadi. Birinchi turdagi moddalarni Grem kristalloidlar, 2-turdagilarni kolloidlar (грекча "kolla"- kley va "oidos"-ko'rinish) ya'ni kleyga o'xshash moddalar deb ataydi.



**Tomas Grem
(1805-1869)**



Moddalarni bunday guruhlarga bo'lishga Kiev universitetining professori I.G. Borshov (1869) qarshi chiqadi. Borshov fikricha bu ikki turdagi moddalar o'rtasida umumiylik, o'xshashlik mavjud. Keyinchalik rus olimi P.P. Veymarn tomonidan Borshov fikri to'la tasdiqlandi. U sharoitga qarab bitta moddani o'zi ham kolloid, ham kristalloid xossaga ega bo'lishini isbotladi. Masalan: sovun yoki kanifol suvda kolloid eritma, spirtida chin eritma beradi. Osh tuzi suvda chin eritma, benzolda

kolloid

A.B. Dumanskiy eritma beradi. Demak kolloid modda yo'q, moddaning kolloid holati mavjud.

Kolloid holat - bu moddaning yuqori dispersli (kuchli maydalangan) xolati bo'lib, zarrachalar alohida molekulalar agregatidan tashkil topadi. Dispersli lotincha "dispersus" so'zidan olingan bo'lib, "tarqalgan,

sochilgan” degan ma'noni anglatadi. Kolloid eritma geterogen, ko`p fazali (kamida 2 ta) sistemadir. Ular yorug`likni kuchli tarqatadi, juda kam diffuziyalanadi.

Kolloid eritma bir-birida erimaydigan yoki yomon eriydigan fazalardan vujudga keladi. Demak, kolloid eritma kamida ikkita va undan ko`p komponentlardan tashkil topadi. Shuning uchun kolloid eritmalarni ko`p komponentli sistemalar deb ataladi. Shunday qilib kolloid kimyo - yuqori dispersli geterogen sistemalar xossalari va ularda ketadigan jarayonlarni o`rganuvchi fanidir.

Kolloid kimyo bu tarixan, ramziy tarzda saqlanib qolgan shartli termindir. Aslida P.A. Rebinder kolloid kimyoni “Dispers sistemalarning fizik kimyosi va sathdagi xodisalar” deb atashni taklif etgan.



P.A. Rebinder
B.V.

(1898-1972)

Kolloid kimyo sohasida Zigmondi, Zidentopf (ultramikroskop yaratishgan va kolloid zarrachalarni o`rganishgan), A.B. Dumanskiy zollarni tadqiqotini yangi usullarini hamda tsentrifugani kolloid kimyo tadqiqotlarida qo`llashni taklif etgan. Eynshteyn va Smoluxovski (kolloid zarrachalarni xarakatlanish nazariyasini yaratishgan).

V.Ostvald (kolloidlarni disperslik xolati xaqidagi nazariyalar), I.Lengmyur, Rossiyada P.A. Rebinder,



qiymatga ega bo`lishidir.

B.V. Deryagin Shu sababli, ilgari kolloid kimyoga mansub bo`lgan hodisa

(1902-1994) -lar kimyoga mansub bo`lgan hodisalar, zamonaviy ta'rifga mos ravishda “Dispers sistemalarning fizik kimyosi” deb ham atala boshlandi. Shu sababli ko`pgina xorij mamlakatlarida kolloid kimyo “Sathdagi xodisalar”, “Sathdagi hodisalar va kolloidlar”, “Sathlar fizik kimyosi” deb nomlangan.

O`zbekistonda fizik va kolloid kimyoga oid tadqiqotlarning rivojlanish tarixi Abu Rayxon Beruniy, Abu Ali Ibn Sino davrlariga borib taqaladi. Chunonchi, Xorazmlik Abu Rayxon Muxammad Ibn Axmad al-Beruniy (973-1048 yy.) “Qimmatbaho toshlarni bilib olish bo`yicha ma'lumotlar” (Minerologiya) kitobida yoqut, la'l, olmos, zumrad, aqiq, marvarid, lajuvard, billur, feruza, marjon, zabarjad kabi minerallar hamda oltin, kumush, simob, temir, mis, qalay, qo`rg`oshin kabi elementlar to`g`risida ma'lumotlar berdi. U dunyoda birinchi bo`lib toshlarning solishtirma og`irligini o`rgandi; minerallarning va metallarning qanday vujudga kelishi, ranglari, xossalari, xususiyatlari, metallarni rudadan ajratish texnologiyasini ilmiy asoslab berdi; minerallarning turlarini ajratdi; toshlarning qattiqligini, tiniqligini, og`irlik va magnitga tortilish xususiyatlari xaqida fikr yuritdi.

Buxorolik Abu Ali Ibn Sino (980-1037yy.) birinchi bo`lib distillangan suvni oldi, siydikni rangi, hidi, tiniqligi bo`yicha tahlil qildi; 1200 ta mineral dorilar ustida ishladi. U tabiatda mutloqlik yo`q, har qanday jism xarakterda bo`ladi, degan fikrni olg`a surdi. “Ma`dan va oliy jinslar” nomli risolasida minerallarni toshlar va tuzlar guruhiga bo`ldi (1956 yilda uning sharafiga yangi mineralga “Avetsenit” nomi qo`yildi).

Suvni zararsizlantirish uchun filtrlash, haydash, qaynatish kabi fizik-kimyoviy usullarni taklif etdi. Turli hil gilmoyalarning xossalarni o`rganib, ularni insondagi qo`llansa hidlarni yo`qotishda, ya`ni adsorbtsiya qilishda qo`lladi. Ularga sirka bilan ishlov berib (kislotali ishlov), so`ngra oftobda qizdirib (termik ishlov) g`ovaklarini ochishni, ya`ni aktivlashni taklif etdi, Gilmoyalarni dorishunoslikda qo`llashda, ularning dispersligiga, g`ovakligiga katta e`tibor berdi. Markaziy Osiyo xududida qurilish materiallari, jumladan g`isht tayyorlashda, dastlab g`isht quyiladigan loyni tayyorlashda loyga tuya sutini, hayvon qonini qo`shib, ya`ni polielektrolitlar yordamida loy dispersiyasining struktura mexanik xossasini yaxshilashni amalga oshirilgan. Bularni kolloid kimyoga oid tadqiqotlar deyish mumkin.

Amir Temir, Mirzo Ulug`bek davrlarida turli tuman buyoqlar, qurilish materiallari yaratilgan; zero, fizik va kolloid kimyo usullaridan foydalanilgan deb hulosa chiqarish mumkin. Biroq bu fan tarixi hali bizda o`rganilgan emas. Shuning uchun hozircha ma`lum bo`lgan ahborotlar haqida to`xtalib o`tamiz: 1927 yilda yurtimizda Turkiston Universiteti (hozirgi O`zbekiston Milliy Universiteti) da birinchi bo`lib “Fizik kimyo kafedrasini tashkil etilgan; 1932 yilda Samarqand Davlat Universitetida ham fizik kimyo kafedrasini ochilgan.



O`zbekistonda fizik va kolloid kimyo fanining taraqqiyotiga N.A. Kolosovskiy, M.I. Usanovich, A.M. Murtazaev, B.G. Zapremetov, X.U. Usmanov, K.S. Axmedov, R.S. Tillaev, E. Oripov, S.S. Xamraev, A.A. Agzamxodjaev, S.N. Aminov, S.Z. Muminov, G.U.

B.G. Raxmatkariev, X. Akbarov va b. muhim hissa qo`shdilar.

Zaprometov Prof. B.G.Zaprometov O`zbekiston kolloid kimyo maktabining tashkilotchisi va rahbari B.G. Zaprometov maktabining asoschisi, akademik K.S.Axmedov O`zbekiston kolloid kimyo maktabining tashkilotchisi va rahbari sifatida tan olingan.

Ta'kidlash lozim, insonning tanasidagi qoni, mushaklari, sochi va boshqa organlari ham to`laligicha kolloid holatdagi dispers sistemalaridir. Shuning uchun professor Jukov inson tanasini “yuruvchi kolloid” deb atagan.

Barcha dori shakllari (chin eritmalardan tashqari) kolloid xolatdagi dispers sistemalaridir. Zero, dorishunos mutaxassis kolloid kimyoni yaxshi o`zlashtirgan bo`lishi lozim.

Odatda dispers sistemalar yarim kristall, tolasimon, qatlamli, g`ovakli, sochiluvchan holatlarida bo`ladi.

Dispersli (grekcha “dispergeo”- maydalash, yanchish) disperslangan-mayda zarrachali, ya'ni qandaydir materialni yanchilgan holatidir.



Dispers sistema deganda - ikkitadan kam bo`lmagan fazalar saqlab, bu fazalardan biri zarrachalar, boshqasi esa tutash ko`rinishda bo`ladi. Zarrachalardan tashkil topgan fazalar - dispers faza; tutash ko`rinishdagi fazalar- dispers muhit deyiladi.

Kolloid kimyo ob'ektining o`ziga xos ikkita xususiyati mavjud, bittasi geterogenli (ko`p fazali) bo`lsa, ikkinchisi disperslidir.

K.S. Axmedov Bu belgilarning kolloid kimyo uchun nihoyatda muhimligi rus olimi N.P. Peskov tomonidan 1930 yillardayoq ta'kidlab o`tilgan.

Yuqoridagilardan kelib chiqib, dispers sistemalarning fizik kimyoviy xossalari, xususan fazalar orasidagi chegarada vujudga keladigan sathdagi xodisalar haqidagi fan – Dispers sistemalarning fizik kimyosi (kolloid

kimyo) deb ataladi.

3. Fizik va kolloid kimyo bo`limlari.

Fizik va kolloid kimyo odatda quyidagi bo`limlarga bo`lib o`qitiladi:

Kimyoviy termodinamika. Fizik kimyoning bu bo`limida termodinamika qonunlari asosida kimyoviy va fizik-kimyoviy jarayonlarda har hil energiya turlarini o`zaro bir-biriga o`tishi, shuningdek, tashqi muhitni o`z-o`zidan sodir bo`lish chegarasiga ta'sirini o`rganadi. Kimyoviy muvozanat nazariyasidan kelib chiqadigan qonuniyatlarni qo`llanishi dori vositalarini unumini oshirishga imkon beradi.

Eritmalar. Eritmalar nazariyasi eritmalar xossalarini, ularni tashkil etuvchi moddalar xossalari asosida tushuntiriladi va oldindan bashorat qiladi. Buning uchun eritmalarining molekulyar strukturasi va har hil xossalari tarkibiga bog`liq tarzda o`rganiladi. Xususan, eritmalar suyuq dori shakllarining eng ko`p tarqalgan vakili bo`lib, ularni o`rganish suyuq dori shakllarini tayyorlashda, saqlashda, standartlashda va qo`llashda muhim ahamiyat kasb etadi.

Fazoviy muvozanat. Bu geterogen sistemalarda vujudga keladigan muvozanat xaqidagi ta'limotdir. Farmatsiyada fazoviy diagrammalar tuzish-dori moddalarini tozalik darajasini aniqlash va identifikatsiyalash suppozitoriyalarga asos tanlash, dori preparatlarini bir-biriga qo`shilishi mumkin yoki mumkin emasligini aniqlash uchun qo`llaniladi.

Elektrokimyo. Elektrolitlar eritmasining xossalari, elektr o`tkazuvchanlik, kimyoviy tok manbalari va elektroliz xaqidagi ta'limotdir. Farmatsevtik tahlilda elektrokimyoviy usullar keng qo`llaniladi; ularga konduktometriya, potentsiometriya, polyarografiya, ampermetriya va b. misol qilish mumkin.

Kimyoviy kinetika va kataliz. Kimyoviy reaksiyalar tezligini, uni reaksiyada ishtirok etuvchi molekulalar tuzilishi bilan, tashqi ta'sir va sharoitga bog`liqligini o`rganuvchi fandır. Dori moddalarini ishlab chiqarish ko`p bosqichli jarayondir. Shunday ekan texnologik jarayonlarning tezligini o`rganish, shuningdek, reaksiyalarni tezligini oshiruvchi moddalarni qo`llash ishlab chiqarishning samaradorligini oshiradi. Dorilar texnologiyasining asosiy sohasi – biofarmatsiyada ham kinetik tenglamalar muhim ahamiyat kasb etadi. Tirik mavjudodlardagi

ko`pgina reaksiyalarga katalitik ta'sir etuvchi juda ajoyib moddalar-fermentlardir. Ular farmatsiyada muhim ahamiyat kasb etadi.

Kolloid kimyo asoslari:Sathdagi hodisalar fizik-kimyosi va dispers sistemalar.

Sathdagi hodisalar. Fazovlar sath chegarasida sodir bo`ladigan hodisalar sathdagi hodisalar deyiladi. Ularning eng muhimi-adsorbtsiyadir. Sathdagi hodisalar sathki (chegaradagi) qatlam tarkibi va tuzilishining o`ziga hos alohidaligi bilan bog`liq. Sathdagi xodisalar dorilar texnologiyasida muhim ahamiyat kasb etadi (ishlab chiqarishda, tozalashda, saqlashda, xromatografik usullarda) dori moddalarini ta'sir mexanizmini aniqlashda sathdagi hodisalarni o`rganish muhimdir.

Dispers sistemalarni olish va tozalash usullari. Dispers sistemalarni dispergatsion va kondensatsion olish usullari, ularni dializ, ultrafiltratsiya va b. usullarda tozalash usullari ko`riladi. Dispergatsion va kondensatsion olish usullari suspenziyalar, emulsiyalar, aerezollar kabi dori preparatlarini olishda qo`llaniladi.

Dispers sistemalarning molekulyar kinetik, optik, elektrokinetik, struktura-mexanik xossalari. Kolloid kimyoning bu bo`limlarida dispers sistemalarda diffuziya, osmos, sedimentatsiya, nur tarqatish, elektrokinetik xodisalar (elektroosmos, elektrofarez va b.) o`rganiladi. Dispers sistemalarning bu xossalarni o`rganish dori emulsiyalarini, suspenziyalar, zollar, kukunlar, surtmalar, gellar va boshqa kolloid holatdagi dori shakllarining optimal texnologiyasini yaratishda, ularni tahlil qilishda muhim rol o`ynaydi.

Dispers sistemalarning barqarorligi va koagulyatsiya. Bu bo`limda YuMB eritmalarining xossalari o`rganiladi. Kolloid kimyoning bu bo`limi dispers sistemalarning barqarorlik va koagulyatsiya nazariyasiga bag`ishlanadi. Gap shundaki, turli usullarda olingan dispers sistemalar, vaqt o`tishi bilan o`zining xossalarni o`zgartiradi. Dispers sistemalarning barqarorligini buzilishi koagulyatsiya deyiladi.

Dispers sistemalarning barqarorligi juda tabiiy va texnologik jarayonlarada, barqaror dori shakllarinni olishda muhim rol o`ynaydi.

Yuqori molekulyar birikmalar va ularning eritmasi. Kolloid kimyoning muhim bo`limi bo`lib, YuMBning bo`kishi va erishi ular eritmasining osmotik bosimi va qovushqoqligi, polielektrolitlar, gellar va b. eritmalarining xossalari katta e'tibor qaratiladi. YuMB tibbiyot va farmatsiyada turli asbob-uskunalar yasashda, tish protezlari va emulsiyalar, surtmalar tayyorlashda qo`llaniladi.

I BOB. KIMYOVIY TERMODINAMIKA

Termodinamika XIX asrning birinchi yarmida teplotexnika fanining nazariy asosi sifatida yuzaga keldi. Dastlab termodinamikaning vazifasi issiqlik mashinalarida issiqlikning mexanik ishga aylanishtirish va eng ko'p mexanik ishga aylantirish sharoitlarini o'rganish bo'ldi. Termodinamika asoschisi S. Karno (1792-1832) xuddi shuni nazarda tutgan edi. Keyinchalik uning vazifasi faqat texnik vazifa bulmay qoldi. Endi termodinamika issiqlik energiyasi bilan boshqa tur energiyalar orasidagi munosabatlarni o'rganadi.

Kundalik turmushda bir turdagi energiya ikkinchi bir boshqa tur energiyaga aylanadi. Masalan, metall parmalanganda parma qiziydi – mexanik energiyaning bir qismi issiqlik energiyasiga aylanadi; elektr toki motorni harakatga keltiradi – elektr energiyasi mexanik energiyaga aylanadi; ko'mir yonganda issiqlik ajralib chiqadi – kimyoviy energiya issiqlik energiyasiga aylanadi va h.z. Ammo bunda bir turdagi energiyaning qancha miqdori ikkinchi turdagi energiyaga aylanganligini bila olmaymiz. Buni bilishda termodinamika yordam beradi.

Demak, termodinamika turli jarayonlarda energiyaning bir turdan ikkinchi turga va sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga o'tishini (masalan, issiqlikni issiq jismdan sovuq jisimga o'tishi), shuningdek, berilgan sharoitda jarayonlarni o'z- o'zicha borish yo'nalishi va chegarasini o'rganadigan fandır. Termodinamikada quyidagi bo'limlar bor: 1) Umumiy yoki fizikaviy termodinamika. Bu bo'lim energiyaning umumiy o'zgarish qonunlarini o'rganadi. 2) Texnik termodinamika. Issiqlikning mexanik ishga aylanish qonuniyatlarini o'rganadi. 3) Kimyoviy termodinamika. Kimyoviy reaksiyalarda, fizikaviy jarayonlarda sodir bo'ladigan energiya o'garishlarini o'rganadi.

Termodinamikada fizikaviy va kimyoviy jarayonlar asosan birinchi va ikkinchi qonunlar yordamida o'rganiladi. Birinchi qonun energiyaning saqlanish qonunidan kelib chiqadi. Ikkinchi qonun jarayonlarning yo'nalishini belgilaydi. XX asrda uchinchi qonun yaratildi. Bu qonundan keng miqdorda foydalanilmasada, kimyoviy jarayonlarni nazariy tahlil qilishda ahamiyatga ega. Termodinamikaning yana bir nulinchi qonuni mavjud. Termodinamikaning barcha qonunlari postulat bo'lib, insoniyatning ko'p asrlik tajribalarida tekshirilgan.

1.1 Termodinamika.

1.1.1 Asosiy tushunchalar va ta'riflar.

Termodinamika o'rganadigan ob'ekt sistema deyiladi. Termodinamik jihatdan o'rganish uchun tashqi muhitdan ajratib olingan yoki ajratib olingan deb faraz qilingan doimo bir-biri bilan o'zaro munosabatda bo'lgan jism yoki jismlar guruhi sistema deyiladi. Sistemani tashkil etuvchi qismlari o'rtasida issiqlik yoki modda almashinuvi sodir bo'lsa va uning holati termodinamik parametrlar bilan ifodalansa sistema termodinamik sistema hisoblanadi. Sistemaga reaksiyon idish, galvanik element va boshqalar misol bo'la oladi.

Sistema bilan to'g'ridan-to'g'ri yoki juz'iy aloqada bo'lgan hamma narsa tashqi muhit hisoblanadi. U shunday katta o'lchamga egaki, u tomondan issiqlik berilishi yoki olinishi uning haroratiga ta'sir etmaydi. Termodinamik sistemaning bir holatdan boshqa holatga o'tishi jarayon deyiladi. Tashqi muhit bilan ta'sirlashishiga qarab sistemalar ochiq yopiq, izolirlangan sistemalarga bo'linadi.

Tashqi muhit bilan ham modda, ham energiya almashadigan sistemalar ochiq sistema deyiladi. Masalan: usti ochiq kolbadagi eritma.

Tashqi muhit bilan modda almashmaydigan lekin energiya almashadigan sistemalar yopiq sistema deyiladi. Masalan: usti yopiq kolbadagi eritma.

Tashqi muhit bilan modda ham, energiya ham almashmaydigan sistemalar izolirlangan sistema deyiladi.

Sistema ichida issiqlikning issiqroq qismdan sovuqroq qismiga berilishi, energiyaning bir turdan ikkinchi turga o'tishi, konsentratsiyaning tenglashishi sodir bo'lishi mumkin, lekin bunda sistemaning ichki energiyasi o'zgarmaydi. Ba'zi sistemalarni ularni izolirlangan qiladigan sharoitga o'tkazish mumkin. Termostatda sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalarni izolirlangan sistemaga misol qilish mumkin. Kimyoviy reaksiya vaqtida sodir bo'ladigan energiya o'zgarishlarini isitgichni yoqish yoki o'chirish bilan kompensatsiya qilish mumkin, bunda sistemaning umumiy energiyasi o'zgarmaydi.

Sistemalar gomogen va geterogen bo'ladi. Gomogen sistema bitta fazadan, geterogen sistema bir necha fazadan (masalan, muz-suv, suv-benzol) iborat bo'ladi. Geterogen sistemaning chegara sirt bilan ajralgan va hamma nuqtalarida bir xil fizikaviy va kimyoviy xossalarga ega qismi faza deyiladi.

1.1.2. Termodinamik sistemalar holati. Termodinamik parametrlar. Ekstensiv va intensiv xossalalar.

Sistemaning holati deganda uning barcha fizik va kimyoviy xossalari va termodinamik parametrlari yig`indisi tushuniladi. Sistemaning holatini xarakterlash uchun ko`pincha P , t , V va modda konsentratsiyasidan foydalaniladi. Termodinamik parametrlar intensiv va ekstensiv parametrlarga bo`linadi.

Intensiv parametrlar – sistemaning massasiga bog`liq bo`lmasdan, sistemalar kontaktda bo`lganda tenglashadigan parametrlar (t , P , d , C , μ) – ular sistemaning asosiy holat parametrlar hisoblanib, sistemaning sifat xarakteristikalarini birlashtiradi.

Ekstensiv parametrlar – sistemaning massasiga bog`liq bo`lgan parametrlar (m , V , F , U , H , S , G ,) – sistemaning holat funksiyalari hisoblanadi. Sistemaning ekstensiv xossasi additivlik xossaga ega, ya'ni sistemaning umumiy parametri uning barcha qismlari ekstensiv xossalari yig`indisiga teng. Intensiv parametrlar faqat sistemaning tabiatiga bog`liq bo`lib, additivlik xususiyatiga ega emas.

Tashqi muhit ham termodinamik parametrlarga ega. Odatda ulardan faqat bosim va harorat hisobga olinadi.

1.1.3. Termodinamik jarayonlar.

Jarayon sistemaning bir holatdan boshqa holatga o`tishidir. Bunda sistemaning barcha termodinamik funksiyalari o`zgaradi.

Sistemaning holat parametrlaridan qaysi biri termodinamik jarayon vaqtida o`zgarishsiz qolishiga qarab quyidagilarga bo`linadi:

$T = \text{const}$ – izotermik jarayon (doimiy haroratdagi jarayon)

$P = \text{const}$ – izobarik jarayon (usti ochiq kolbada boradigan jarayon)

$V = \text{const}$ – izoxorik jarayon (avtoklavlarda boradigan jarayon)

$Q = \text{const}$ – adiabatik jarayon (bunday jarayon vaqtida sistema tashqi muhitga issiqlik bermaydi va olmaydi ham. U o`zining ichki energiyasi hisobiga ish bajaradi).

Tabiatda sodir bo`ladigan hamma jarayonlarni o`z-o`zidan sodir bo`ladigan (tabiiy) va o`z-o`zidan sodir bo`lmaydigan jarayonlarga bo`lish mumkin. Kimyoviy termodinamikada muvozanat holat, muvozanatsiz holat, qaytar va qaytmas jarayonlar tushunchalari mavjud.

O`z-o`zidan sodir bo`ladigan jarayonlar – tashqaridan energiya sarflamasdan sodir bo`ladigan jarayonlardir (masalan: issiqlikning issiq

jismdan sovuq jismga o'tishi, gazlarning aralashib ketishi, suvning yuqoridan pastga oqishi va b.).

O'z-o'zidan bo'lmaydigan jarayonlar – tashqaridan energiya sarflanganda sodir bo'ladigan jarayonlardir (masalan: gazlar aralashmasini ajratish, nasos orqali suvni pastdan tepaga tortib olish).

O'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarda muvozanat yuzaga keladi. Sistemaning muvozanat holati deganda, vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan holati tushuniladi.

Qaytar jarayonlar deganda, o'zining dastlabki holatiga hech qanday energiya o'zgarishlarisiz qaytadigan muvozanat holatidagi jarayon tushuniladi. Bunda sistema tomonidan bajariladigan ish qiymati maksimal bo'ladi.

Qaytmas jarayonda sistemaga tashqaridan ta'sir etilganda sodir bo'ladigan va oxirigacha boradigan jarayon tushuniladi. Bunda bajarilgan ish qiymati minimal bo'ladi va sistemada muvozanat qaror topmaydi.

Termodinamik jarayon sistemada energetik o'zgarishlar sodir bo'lishiga olib keladi. Bu o'zgarishlar sistemaning holat funksiyalari (U , H , S , Q , A)ning o'zgarishida ifodalanadi.

1.1.4. Issiqlik va ish.

Sistema energiyasining tashqi muhitga berilishi issiqlik va aksincha, energiyaning tashqi muhitdan sistemaga uzatilishi ish ko'rinishida sodir bo'ladi.

Issiqlik o'tkazuvchi to'siq bilan ikki qismga ajratilgan idishni faraz qilaylik. Idishning har ikkala qismiga gaz to'ldirilgan. Gaz molekulari to'xtovsiz harakat holatida bo'ladi. Idishning chap qismida harorat T_1 , o'ng tarafida harorat T_2 bo'lsin.

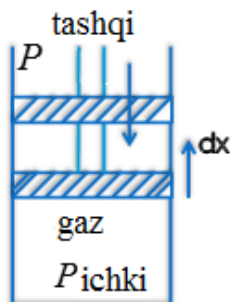
$T_1 > T_2$ bo'lganda idishning chap qismidagi molekularlar katta tezlikda harakatlanadi va to'siqqa to'xtovsiz uriladi va energiya ajraladi. O'ng qismdagi molekularlar kichik tezlikda uriladi va kam miqdorda energiya ajraladi. Chap qismdagi molekularlarning to'siqqa urilishi vaqtida ajralayotgan energiya o'ng qismdagi molekularlarga beriladi. Natijada chap qismdagi molekularlarning energiyalari kamayadi, o'ng qismdagi molekularlarning energiyalari ortadi. Natijada ma'lum vaqtdan so'ng ikkala qismdagi gaz molekularlarining energiyasi tenglashadi, $T_1 = T_2$ bo'lib qoladi.

Molekularlarning tartibsiz harakati natijasida energiyaning sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga berilishi issiqlik deb ataladi.

Ko`rinib turibdiki, issiqlik sistema holatiga emas jarayon bilan bog`lik. Shu sababli u holat funksiyasi emas.

Issiqlik Q bilan belgilanadi. Termodinamikada tashqi muhitdan sistemaga berilgan issiqlik musbat (+), sistema tashqi muhitga bergan issiqlik manfiy (-) qiymatli bo`ladi. Issiqlikning o`lchov birligi – joul (J).

Ishning mohiyatini tushunish uchun ishqalanishsiz harakatlanadigan porshen bor deb faraz qilamiz.



Gazning bosimi $+P_{ichki}$ bilan; tashqi bosimni $-P_{tashqi}$ bilan belgilaymiz

Gazning porshenga beradigan bosim kuchini musbat deb qabul qilamiz: $+P_{ichki} \cdot S$,

S – porshen yuzasi. Tashqi bosim kuchini manfiy desak: $-P_{tashqi} \cdot S$ bo`ladi.

Agar $P_{tashqi} < P_{ichki}$ bo`lsa, porshenni tashqariga itaradigan kuch katta bo`ladi va u dx masofaga siljiydi. Unda porshen bajargan ish $-P_{tashqi} \cdot S$ ga teng bo`ladi, chunki fizikada ish $dA = -F \cdot dX$ edi. Demak gaz bajargan ish $A = -P_{tashqi} \cdot S \cdot dX$ ga teng bo`ladi.

$S \cdot dx = dV$ gaz hajmining o`zgarishini beradi. Bundan sistemaning tashqi muhitga nisbatan bajargan ishi $dA = P_{tashqi} \cdot dV$ ligi kelib chiqadi. Tashqi muhitning sistemaga nisbatan bajargan ishi teskari ishora bilan olingan xuddi shu qiymatga teng:

$$dA = -P_{tashqi} \cdot dV$$

Agar $P_{tashqi} = 0$ bo`lsa, gaz kengayish ishini bajarmaydi.

Agar gaz hajmi V_1 dan V_2 ga kengaysa $A = P_{tashqi} \Delta V$ bo`ladi

Demak, ish sistema energiyasining tashqi muhitga berilishi bo`lib, uning miqdori berilgan energiya miqdoridir. Ish ham holat funksiyasi emas. Jarayon bosib o`tgan yo`liga bog`liq. O`lchov birligi Joul, kJoul.

1.1.5. Entalpiya.

Termodinamikada ichki energiya bilan bir qatorda entalpiya keng qo`llaniladi. Entalpiya doimiy bosimdagi sistemaning energiyasi bo`lib, ichki energiya va potentsial energiyalar yig`indisiga teng.

$$H = U + PV$$

Entalpiya o'zgarishi jarayonni olib borish yo'liga emas balki sistemaning boshlangich va oxirgi holatiga bog'liq bo'lib holat funksiyasi hisoblanadi va sistemaning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishdagi o'zgarishi o'lchanadi.

$\Delta H = H_2 - \Delta H_1$ Shuning uchun $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ o'lchov birligi J/mol yoki kJ/mol. Doimiy bosimda borayotgan jarayonning issiqlik effekti sistema issiqlik saqlamining (entalpiya) o'zgarishiga tengligini ko'rsatadi.

Entalpiya ham sistema energiyasining bir turi bulib, sistema tashqi muhit bilan ham modda ham energiya almashinuvida namoyon bo'ladi. Sistema energiyasini 1872 yilda birinchi bo'lib Gibbs issiqlik funksiyasi deb atadi. Keyinchalik Kamerling-Onnes 1909 yilda **entalpiya** deb atashni taklif etdi. Entalpiya so'zi grekcha so'z bo'lib **enthalpo-isitaman** degan ma'noni anglatadi. Entalpiya termodinamik sistema energiyasini to'liq xarakterlaydi. Uni ochiq va yopiq sistemalar uchun qo'llash mumkin. U ichki energiyaning barcha xossalari o'zida namoyon qiladi va yuqorida keltirilgandek ichki energiya va sistema tomonidan tashqi muhitga nisbatan bajarilgan ish yigindisiga teng.

Kimyoda ko'pincha reaksiyalar ochiq idishda olib boriladi. Shu sababli bosim doimiyligidagi ($P = \text{const}$) jarayon hajm doimiyligidagi ($V = \text{const}$) jarayonlarga nisbatan ko'proq uchraydi.

Ma'lumki, kimyoviy reaksiyalar, fizikaviy jarayonlar issiqlik ajralishi yoki yutilishi bilan boradi. O'zgarmas hajm yoki o'zgarmas bosimda borayotgan qaytmas jarayonlarda doimiy haroratda ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlikning maksimal miqdori shu jarayonning issiqlik effekti deyiladi.

1.1.6. Ichki energiya.

Har qanday termodinamik sistema to'xtovsiz harakatda bo'lgan atom va molekulalardan tashkil topadi. Sistema harakatini miqdoriy xarakteristikasi energiya hisoblanadi.

Ichki energiya (U) – sistemaning umumiy energiya zahirasini xarakterlaydi. Unga energiyaning barcha turlari – zarrachalarning ilgarilanma va aylanma harakat energiyalari, o'zaro tortilish va itarilish energiyalari, atomlarning tebranish energiyasi, ichki molyar, elektronlarning qo'zg'alish energiyalari, yadro ichidagi energiyalar, nurlanish energiyalari kiradi. Ichki energiyaning qiymati modda tabiatiga, uning massasiga, holat parametrlariga bog'liq. Odatda 1 mol modda

uchun hisoblanadi va molyar **ichki energiya** deyiladi, J/mol yoki kJ/mol larda o`lchanadi.

Ichki energiya holat funksiyasi bo`lib, uning mutloq qiymatini o`lchab bo`lmaydi, faqat sistema bir holatdan ikkinchi holatga o`tgandagi o`zgarishi $U_2 - U_1 = \Delta U$ o`lchanadi.

Ichki energiya harorat funksiyasidir. Harorat qancha yuqori bo`lsa, ichki energiya ham shuncha ortadi $\Delta U > 0$, agar ichki energiya kamaysa $\Delta U < 0$ bo`ladi. Ichki energiya hatto absolyut «0»da ham no`lga teng bo`lmaydi, ya'ni molekulalar harakati to`xtamaydi. Shuning uchun ham ichki energiyaning mutloq qiymatini aniqlab bo`lmaydi. Sistemaning to`liq energiyasini aniqlash uchun uni barcha energiyalardan holis qilish lozim. Bu mumkin emas.

1.1.7. Termodinamikaning no`linchi qonuni.

Agar ikkita yopiq sistemani bir-biriga tegizilsa, har ikkala sistemaning holati o`zgaradi. Ma'lum vaqtdan so`ng shunday holat yuz beradiki, bunda sistemalarda o`zgarish ro`y bermaydi. Masalan: haroratlari bir-biridan farq qiladigan ikki jism – sovuq suv va qizdirilgan metall bir-biriga tekkizilsa, suv isib, metall soviy boshlaydi. Bir ozdan so`ng ularning ikkalasi bir xil haroratga ega bo`ladi va issiqlik muvozanati yuzaga keladi.

Issiqlik muvozanati bir nechta jismlar orasida ham yuzaga keladi. Uchta - A, B va D sistemalar ko`rilganda tajriba shuni ko`rsatdiki, A va B sistemalar D sistema bilan muvozanatda bo`lishsa, ular o`zaro ham issiqlik muvozanatida bo`ladi. Bu empirik isbot termodinamikaning no`linchi qonuni deb yuritiladi. Buni 1931 yilda R.Fauler ta'riflagan.

No`linchi qonun termodinamikaning to`rtinchi postulati bo`lib, u XVIII asr o`rtalarida Shotlandiya olimi Jozef Blek termometrni kashf etgandan so`ng ta'riflandi. Bu qonunni termik muvozanat qonuni deb ham yuritiladi.

Bir-biri bilan issiqlik almashadigan 3ta oddiy sistemani olaylik:

$$f_{1,2}(P_1, V_1; P_2, V_2) = 0 \quad f_{1,3}(P_1, V_1; P_3, V_3) = 0$$

No`linchi qonun bo`yicha $f_{2,3}(P_2, V_2; P_3, V_3) = 0$. Chunki, hamma o`zgaruvchilar bir-biri bilan o`zaro bog`liq. Bundan: $f_A(P_A, V_A) = f_D(P_D, V_D)$ va $f_B(P_B, V_B) = f_D(P_D, V_D)$ bo`lsa, $f_A(P_A, V_A) = f_B(P_B, V_B)$ boladi. Bundan:

$$f_A(P_A, V_A) = f_B(P_B, V_B) = f_D(P_D, V_D) = t$$

$$\left\{ \begin{array}{l} t_1 = t_2 \\ t_1 = t_3 \end{array} \right.$$

$t_2 = t_3$ bu empirik harorat deyiladi.

1.1.8. Termodinamikaning birinchi qonuni.

Termodinamikaning birinchi qonuni massalar saqlanish qonunidan kelib chiqadi. Bu qonunni umumiy tarzda 1748 yilda M.V.Lomonosov ta'riflagan. Massalar saqlanish qonuniga binoan «Tabiatning barcha hodisalarida energiya yo`qolib ketmaydi va yo`q narsadan bor bo`lmaydi, u faqat bir shakldan boshqa shaklga qat'iy ekvivalent tarzda o`tishi mumkin».

Termodinamika I qonunining bir qancha ta'riflari mavjud. Ammo ularning hammasi bir maqsadni – energiyani yo`qolmasligini va o`zaro bir-biriga o`tishining qat'iy ekvivalent ekanligini ifodalaydi. XIX asrda R.Mayer, G.Gelmgolts, D.Djoul ishlarida bu qonun yanada rivojlantirildi. **Alohida olingan (izolirlangan) sistemaning energiyasi o`zgarmas qiymatga ega.**

Agar izolirlangan sistemaning energiyasi tashqi muhit bilan ta'sirlashmasdan ortishi mumkin bo`lganda energiya sarflamasdan turib ish bajara oladigan mashina, ya'ni birinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin bo`lar edi. Bunga binoan birinchi qonunning ikkinchi ta'rifi kelib chiqadi:

Birinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas .

Izolirlangan sistema energiyasining doimiy bo`lishi energiyaning bir turdan ikkinchi turga aylanishini inkor etmaydi. Bundan birinchi qonunning uchinchi ta'rifi kelib chikadi: **Energiya yo`qdan bor bo`lmaydi va bordan yo`qolmaydi, faqat bir turdan boshqqa turga ekvivalent miqdorda o`tadi.**

Energiyaning saqlanish qonuniga binoan yozish mumkin: $Q = \Delta U + A$

Q – sistemaga berilgan issiqlik miqdori;

ΔU – sistema ichki energiyasining o`zgarishi;

A –sistema tomonidan bajarilgan ish.

Bu formula termodinamikaning I qonunning matematik ifodasi. Bu ifodada issiqlik va ish holat funksiyalari bo`lmaganligi uchun Q va A larning absolyut qiymatlari keltiriladi. Juda kichik elementar jarayonlar uchun o`zgarishlar ham cheksiz kichik bo`lib, bu ifoda quyidagi ko`rinishga ega bo`ladi:

$dQ = dU + dA$ $A = P\Delta V$ bo`lgani uchun $Q = \Delta U + P\Delta V$

1.1.9. Turli jarayonlar uchun termodinamika birinchi qonunining tadbiqu.

Izotermik ($T=\text{const}$) jarayonda issiqlik bir jismdan ikkinchi jismga doimiy haroratda beriladi. Agar gaz ideal bo'lsa, 1 mol gazning ichki energiyasi u egallagan hajmga ham, bosimga ham bog'liq bo'lmay faqat haroratga bog'liq bo'ladi. $\Delta U=0$ bo'ladi va $Q_T = A = P\Delta V$ kelib chiqadi, ya'ni sistemaga berilgan issiqlik to'liq ishga aylanadi.

Izoxorik ($V=\text{const}$) jarayonda sistemaning hajmi o'zgarmaydi, ya'ni $\Delta V=0$ va

$A=P\Delta V=0$ va $Q_V=\Delta U$ bo'ladi, ya'ni sistemaga berilgan issiqlik to'liqaligicha uning ichki energiyasi o'zgarishiga sarf bo'ladi.

Izobarik ($P=\text{const}$) jarayonda quyidagicha o'zgaradi:

$$Q_p=\Delta U+P\Delta V=U_2-U_1+P(V_2-V_1)=(U_2+PV_2)-(U_1+PV_1)$$

$(U_2+PV_2) = H_2$ $(U_1+PV_1) = H_1$ ekanligidan $Q_p=H_2-H_1=\Delta H$ kelib chiqadi, ya'ni sistemaga berilgan issiqlik uning entalpiyasi o'zgarishi o'lchovidir. Entalpiya holat funksiyasi bo'lganligi uchun Q_p holat funksiyasi xossasiga ega bo'ladi.

Adiabatik ($Q_T=\text{const}$) jarayonda $Q_T = 0$ sistema ichki energiyasi kamayishi hisobiga ish bajaradi $-\Delta U=A$

1.2. Termokimyo.

1.2.1. Issiqlik effektlari. Reaksiya izobar va izoxor issiqlik effektlari.

Termodinamikaning kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini o'rganuvchi bo'limi termokimyo deb ataladi. Termokimyo kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektlarini; moddalarning bir agregat holatdan ikkinchisiga o'tishidagi issiqlik effektlarini, bir kristall holatdan boshqasiga o'tishdagi energiya effektini, modda hamda sistemalarning issiqlik sig'imlarini o'rganadi. Termokimyoning ahamiyati katta. Uning yordamida turli texnologik jarayonlarning issiqlik balansini hisoblanadi. Ishlab chiqarish qurilmalarining sovutish, isitish bo'yicha apparatlari xarakteristikasi belgilanadi. Odatda kimyoviy reaksiyalar o'zgarish hajmi yoki o'zgarish bosimda boradi.

Ma'lumki, kimyoviy reaksiyalar, fizikaviy jarayonlar issiqlik ajralishi yoki yutilishi bilan boradi. **O'zgarish hajmi doimiy harorat yoki o'zgarish bosim doimiy haroratda boradigan qaytmalar jarayonlarda ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlikning maksimal miqdori shu jarayonning issiqlik effekti deyiladi.**

Doimiy hajmdagi jarayonlarning issiqlik effekti ichki energiya U ning kamayishi, doimiy bosimga ega bo'lgan jarayonlardagi ajralgan issiqlik ΔH ning kamayish o'lchovidir. $Q_v = \Delta U$ va $Q_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$

Q_v , Q_p lar izoxor va izobar issiqlik effektlari deb ataladi.

Kimyoviy reaksiyalarda ΔH , ΔU moddaning dastlabki holatiga va reaksiya mahsulotiga bog'liq. Termokimyoviy reaksiyalarda issiqlik effekti ΔH orqali, yoki sistema entalpiyasi (issiqlik saqlami) ning o'zgarishi orqali ifodalanadi.

Jarayonda issiqlik yutilsa endotermik, issiqlik ajralib chiqsa ekzotermik jarayon deyiladi. Ekzotermik jarayonlarda dastlabki moddalarning ichki energiyasi mahsulotlar energiya zahirasidan katta bo'ladi, ya'ni: $\Delta U = U_1 - U_2$ $U_1 > U_2$; $H_1 > H_2$ va $\Delta U < 0$; $\Delta H < 0$ bo'ladi. Masalan: oksidlanish, gidratlanish, galogenlash, polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari. Endotermik jarayonlarda aksincha, issiqlik yutilishi hisobiga hosil bo'lgan moddalarning ichki energiyasi ortadi, $U_1 < U_2$; $H_1 < H_2$ va $\Delta U > 0$; $\Delta H > 0$ bo'ladi. Masalan: qaytarilish, degidratlanish, piroliz, gidroliz reaksiyalari. O'z-o'zidan ma'lumki, reaksiya vaqtida issiqlik ajralsa ($Q > 0$ bo'lsa), sistemaning issiqlik saqlami kamayadi ($-\Delta H$ bo'ladi).

$+Q_p = -\Delta H$ Agar reaksiya vaqtida issiqlik yutilsa ($-Q$), issiqlik saqlami ortadi ($+\Delta H$), bundan $-Q_p = +\Delta H$ kelib chiqadi.

Q_v va Q_p lar orasidagi munosabatni aniqlash mumkin. Reaksiya vaqtida hajm ΔV gacha o'zgarsa, tashqi bosim P bo'lganda sistema $P\Delta V$ ga teng ish bajaradi va bu ish musbat ishora bilan ifodalanadi. Reaksiyaning ozgarmas bosimdagi issiqlik effekti bilan sistema bajargan ishning yig'indasi ichki energiyaning kamayishiga teng, ya'ni:

$$Q_p + P\Delta V = -\Delta U$$

Agar reaksiya vaqtida hajm o'zgarmasa, sistema tashqi ish bajarmaydi va $P\Delta V$ no'lga teng bo'ladi. Bu holda reaksiyaning issiqlik effekti sistema ichki energiyasining kamayishiga teng bo'ladi; $Q_v = -\Delta U$

Bu ikkala ifoda solishtirib ko'rilsa: $Q_p = Q_v - P\Delta V$ yoki

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

ifoda hosil bo'ladi. Mendeleev-Klapeyron tenglamasiga ko'ra $P\Delta V = \Delta nRT$ bundan: $Q_p = Q_v - \Delta nRT$ hosil bo'ladi. Bu erda Δn reaksiya natijasida hosil bo'lgan gaz gramm-molekulalari soni bilan reaksiyaga kirishuvchi gazlarning gramm-molekulalari soni orasidagi farq.

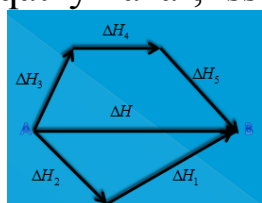


1.2.2. Gess qonuni.

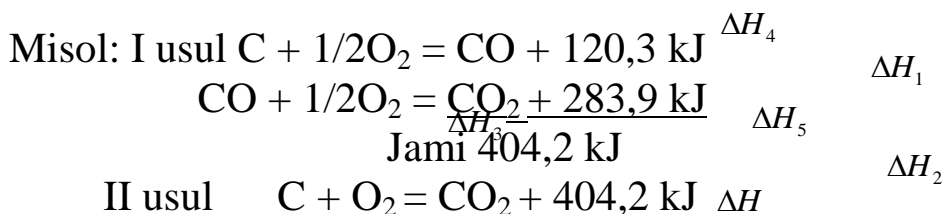
Q_V , Q_P lar holat funksiyalari bo'lganini hisobga olib 1836 yilda rus olimi G.I.Gess tajribalar asosida termodinamik jihatdan asoslangan termokimyoning asosiy qonunini ta'rifladi: Jarayonning G.I.Gess issiqlik effekti

G.I.Gess jarayon bosib o'tgan yo'lga emas, sistemaning boshlang'ich (1802-1850) va oxirgi holatigagina bogliq.

Buni quyidagicha tushunish mumkin: Dastlabki moddalardan mahsulotlarni bir necha usul bilan hosil qilish mumkin bo'lsin: 1) issiqlik effekti ΔH bo'lgan asosiy reaksiya orqali; 2) issiqlik effektlari ΔH_2 va ΔH_3 bo'lgan ikkita bosqich orqali. Gess qonuni $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ ya'ni olish mahsulotlarni usulidan qat'iy nazar, issiqlik effekti bir xil bo'ladi.

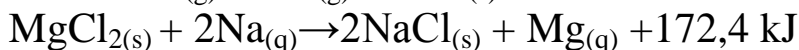
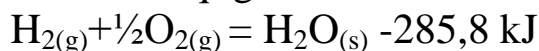


1.1-rasm. Gess qonuni sxemasi



1.2.3. Birikmalarning hosil bo'lish va yonish issiqligi.

1 mol murakkab modda standart sharoitda (harorat 298K va bosim 101,325 kPa) oddiy moddalardan hosil bo'lganda kuzatiladigan issiqlik effekti standart hosil bo'lish issiqligi deb ataladi $\Delta H_{h.b.}^0$. Misollar:



Reaksiyada ishtirok etayotgan barcha moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yoki entalpiyalari ma'lum bo'lsa reaksiyaning issiqlik effektini hisoblab topiladi. Moddalarning jadvallarda berilgan hosil bo'lish issiqlik effektlari qiymatlaridan foydalanib hohlagan reaksiyaning issiqlik effektini hisoblab topish mumkin.

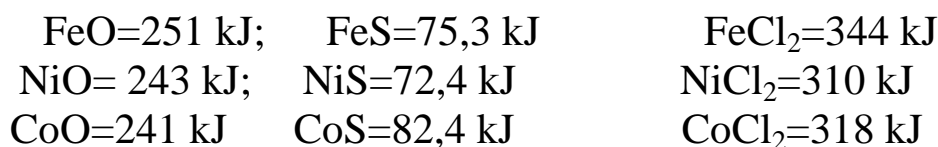
Ko'p moddalarning issiqlik effektlarini solishtirib quyidagi

qonuniyatlarni kuzatish mumkin:

1. D.I. Mendeleev davriy jadvalining ma`lum qatorida turgan elementlardan birikmalar hosil bo`lishida kuzatiladigan issiqlik o`zaro birikuvchi elementlarning tartib nomerlari orasidagi farq ortishi bilan ortib boradi. Masalan: $\text{NaCl}_{(q)} = 411,3 \text{ kJ}$; $\frac{1}{2}\text{MgCl}_{2(q)} = 320,5 \text{ kJ}$; $\frac{1}{3}\text{AlCl}_3 = 232,6 \text{ kJ}$.

2. Bir metalni davriy jadvalning ma`lum guruhidagi metalloidlar bilan hosil qilgan birikmalarining hosil bo`lish issiqligi metalloidning atom massasi ortisi bilan pasayadi. Masalan: $\text{KF}_{(q)} = 562,7 \text{ kJ}$; $\text{KCl}_{(q)} = 436,0 \text{ kJ}$; $\text{KBr}_{(q)} = 392,0 \text{ kJ}$; $\text{KJ}_{(q)} = 327,6 \text{ kJ}$.

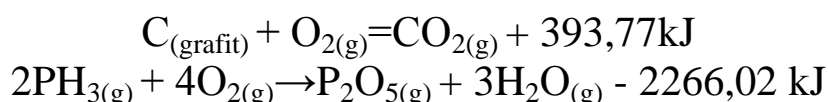
3. Kimyoviy xossalari o`xshash elementlarning boshqa elementlar bilan hosil qilgan birikmalarining hosil bo`lish issiqliklari bir-biriga yaqin bo`ladi. Masalan:



4. Moddalarning kristall holatidagi hosil bolish issiqligi amorf holatidagi hosil bo`lish issiqligidan ortiq.

Moddalarning yonish issiqligi. 1 mol murakkab modda standart sharoitda (harorat 298K va bosim 101,325 kPa) to`la yonganda kuzatiladigan issiqlik effekti standart yonish issiqlik effekti deb ataladi $\Delta H^0_{\text{yonish}}$.

Bunda modda tarkibidagi uglerod karbonat angidridga, vodorod suvga, oltingugurt sulfid angidridga, azot esa erkin holatga aylanishi ko`zda tutiladi.

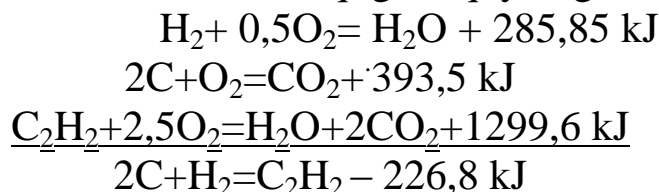


Moddalarning yonish issiqliklari ma`lum miqdor moddani kalorimetrik bombada yondirish orqali topiladi. Reaksiyada ishtirok etayotgan barcha moddalarning yonish issiqliklarining jadvallarda keltirilgan qiymatlari orqali reaksiyaning issiqlik effektini hisoblash mumkin.

$$\Delta H^0_{r\text{-ya}} = \sum \Delta H^0_{\text{yonish dast.moddalar}} - \sum \Delta H^0_{\text{yonish mahsulotlar}}$$

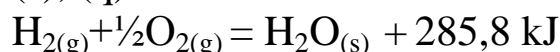
Organik birikmalarning yonish issiqliklarini ba`zi qonuniyatlarga bo`ysunadi. Ulardan eng ahamiyatlisi barcha gomologik qatorlarda bitta CH_2 guruh ortishi bilan yonish issiqligi 660 kJga ortadi. Organik birikmalarni oddiy moddalardan hosil qilib bo`lmaydi va shuning uchun hosil bo`lish issiqligini o`lchash ham mumkin emas. Lekin Gess qonuni xulosasidan foydalanib, yonish issiqliklari orqali aniqlash mumkin.

Masalan atsetilenni hosil bolish issiqligini quyidagicha hisoblab topish mumkin:

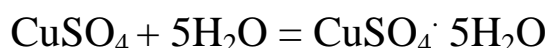


1.2.4. Gess qonuni xulosalari.

Termokimyoda reaksiyalarning termokimyoviy tenglamalaridan foydalaniladi. Termokimyoviy tenglamalar 1) 1 mol modda uchun tuziladi; 2) reaksiyaning issiqlik effekti ko`rsatiladi; 3) moddalarning agregat holatlari (g), (s), (q) simvollar bilan ko`rsatiladi. Masalan:



Gess qonuni asosida tajriba yo`li bilan o`lchab bo`lmaydigan ba'zi reaksiyalarning issiqlik effektini hisoblab topish mumkin. Buni mis (II) sulfat kristallogidratining quyidagi reaksiya bo`yicha hosil bo`lish issiqligini aniqlash misolida ko`rishimiz mumkin:



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristallogidratining hosil bo`lish issiqligini aniqlash qiyin. Chunki turli tarkibdagi kristallogidratlar hosil bo`lishi mumkin va jarayon uzoq davom etadi. Uni aniqlash uchun tuzning ikkita dastlabki holatini, ya'ni suvsiz tuz va kristallogidratini erish issiqliklarini o`lchash orqali topish mumkin. Gess qonunidan foydalanib: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

ΔH_1 - suvsiz tuzning erish issiqligi;

ΔH_2 - kristallogidratning erish issiqligi;

ΔH_3 - kristallogidratning hosil bo`lish issiqligi.

Kristallogidratning hosil bo`lish issiqligi: $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$

Reaksiyalarning issiqlik effekti tajriba yo`li bilan yoki termokimyoviy hisoblashlar yordamida aniqlanadi. Issiqlik effekti 1 mol modda uchun kJ/mol birlikda o`lchanadi. Gess qonuni asosida reaksiyaning issiqlik effektini quyidagi formulalar bo`yicha topiladi:

$$\Delta H_{r\text{-ya}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{h.b.mahsulotlar}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{h.b.dast.moddalar}}^{\circ} \quad (1.2.1.)$$

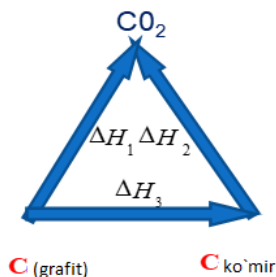
$$\Delta H_{r\text{-ya}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{yonish dast.moddalar}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{yonish mahsulotlar}}^{\circ} \quad (1.2.2.)$$

Gess qonunining 3 ta xulosasi bor.

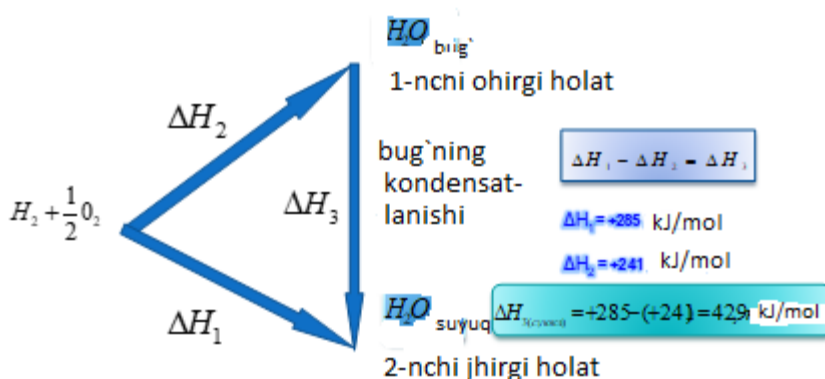
1-xulosa. Lavuaz`e-Laplas qonuni: Murakkab moddaning oddiy moddalardan hosil bo`lish issiqlik effekti, uning oddiy moddalarga

parchalanish issiqligiga qiymat jihatdan teng, lekin ishora jihatdan qarama-qarshi $\Delta H_{h.b.}^{\circ} = -\Delta H_{parch.}^{\circ}$.

2-xulosa. 2 xil dastlabki holatdan bitta oxirgi holatga o'tish issiqlik effektlarining ayirmasi 1-chi dastlabki holatdan 2-chi dastlabki holatga o'tish issiqlik effektiga teng. $\Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_3$



3-xulosa. Bitta boshlang'ich holatdan 2 ta oxirgi holatga o'tish issiqlik effektlarining ayirmasi 1-chi oxirgi holatdan 2-chi oxirgi holatga o'tish issiqlik effektiga teng.



Reaksiya yoki jarayon issiqlik effektining qiymati modda tabiatiga, moddalarning agregat holatiga, reaksiya olib borilayotgan sharoitga va haroratga bog'liq.

1.2.5. Erish issiqligi.

Erituvchi va eriyotgan moddalarning tabiatiga qarab erish jarayoni issiqlik ajralib chiqishi yoki yutilishi bilan boradi. **1 mol modda ko'p miqdordagi (300-400 ml) erituvchida eriganda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik moddaning erish issiqligi deb ataladi.** Eritmani suyultiriganda qo'simcha issiqlik effekti kuzatilmaslgi uchun erituvchini ko'p miqdorda olinadi. Erish jarayoni ikki bosqichda boradi. 1-bosqichda tuzning kristall panjarasi buzilib bu vaqtda issiqlik yutiladi ($-Q_1$).

2-bosqichda zarrachalarning solvatlanisi (gidratlanishi) sodir bo'ladi va bu vaqtda issiqlik ajraladi ($+\Delta H_2$). Erish issiqligi shu ikkala issiqlik effektlarining yig'indisiga tehg: $Q_{erish} = (-Q_1) + Q_2$

Erish issiqligining ishorasi qaysi issiqlik effektining qiymati katta bo`lishiga bog`liq. Tuzning kristall panjarasi mustahkam bo`lsa, ya`ni $Q_1 > Q_2$ bo`lsa issiqlik yutiladi. Aksincha kristall panjasi bo`shroq bo`lib kuchli gidratlansa, ya`ni $Q_1 < Q_2$ bo`lsa issiqlik ajraladi.

1.2.6. Neytrallanish issiqligi.

Neytrallanish reaksiyasi issiqlik ajralisi bilan boradi. Kuchli kislotani kuchli asos bilan suvli muhitda neytrallaganda bir xil issiqlik 57,4 kJ ajraladi. 1 mol suv vodorod va gidroksil ionlaridan hosil bo`lish issiqlik effekti neytrallanish issiqlik effekti deb ataladi ΔH_{neyt}^0 .

Misollar: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + 57,4 \text{ kJ}$



Neytrallanish issiqlik effekti reaksiyaga kirishayotgan kislota va asosning tabiatiga bog`liq bo`lib, modda xiliga bog`liq emas. Agar kislota va asos kuchli bo`lsa $\Delta H_{\text{neyt}}^0 = 57,4 \text{ kJ}$ ga teng bo`ladi. Agar kislota yoki asos kuchsiz bo`lsa, unda neytrallanish issiqligi 57,4 kJ dan kichik bo`ladi.

Masalan: $\text{HClO}_{(\text{e})} + \text{NaOH}_{(\text{e})} \rightarrow \text{NaClO}_{(\text{e})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 40,184 \text{ kJ}$

1.2.7. Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog`liqligi.

Jarayonning issiqlik effekti haroratga bog`liq. Bu bog`liqlikni energiyaning saqlanish qonunidan keltirib chiqarish mumkin. $A \rightarrow B$ reaksiyani ko`rib chiqamiz. To`g`ri yo`nalishda reaksiya T_1 haroratda sodir bo`lsa, Q_1 issiqlik ajraladi. Reaksiya mahsuloti B ni T_2 gacha qizdiriladi, bunda issiqlik yutiladi: $(T_2 - T_1) \Sigma C_2$; bu erda C_2 - B moddaning issiqlik sig`imi. Ajralib chiqqan issiqlikning umumiy miqdori $Q_1 - (T_2 - T_1) \Sigma C_2$.

Endi reaksiyani boshqacharoq o`tkaziladi. Bunda reaksiyaga kirishadigan moddalarni T_1 dan T_2 gacha qizdirilsa $(T_2 - T_1) \Sigma C_1$ miqdorda issiqlik yutiladi, keyin reaksiyani T_2 da o`tkaziladi va Q_2 miqdorda issiqlik ajralib chiqadi. Ikkinchi safar ajralib chiqqan issiqlikning miqdori

$Q_2 - (T_2 - T_1) \Sigma C_1$ Energiyaning saqlanish qonuniga binoan bu jarayonda ajralgan (+) va yutilgan (-) energiyalar yig`indisi 0 ga teng bo`ladi.

$$Q_1 - (T_2 - T_1) \Sigma C_2 - Q_2 + (T_2 - T_1) \Sigma C_1 = 0$$

$$(T_2 - T_1) (\Sigma C_1 - \Sigma C_2) = Q_2 - Q_1$$

$$\frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} = \Sigma C_1 - \Sigma C_2$$

Bu tenglama Kirxgoff qonunining matematik ifodasi.

Bu erda; $Q_1 - T_1$ haroratdagi issiqlik effekti;

$Q_2 - T_2$ haroratdagi issiqlik effekti;

ΣC_1 – dastlabki moddalar issiqlik sig'implarining yig'indisi;

ΣC_2 – oxirgi moddalar issiqlik sig'implarining yig'indisi.

Formuladan ko`rinib turibdiki, haroratni 1^0 ga oshirganda jarayon issiqlik effektining o`zgarishi dastlabki moddalar issiqlik sig'implari yig'indisidan mahsulotlar issiqlik sig'implari yig'indisini ayirmasiga teng. Agar $\Sigma C_1 = \Sigma C_2$ bo`lsa reaksiyaning issiqlik effekti o`zgarmaydi, ya'ni issiqlik effekti haroratga bog`liq bo`lmay qoladi.

1.2.8. Issiqlik sig`imi.

Sistema (modda)ning issiqlik sig`imi deb sistema isitilganda yutiladigan yoki sovutilganda ajraladigan issiqlikning tegishli harorat farqiga nisbatiga aytiladi:

$$C = \frac{\Delta Q}{dT}$$

Issiqlik sig`imi 1kg modda uchun hisoblansa, solishtirma issiqlik sig`imi deyiladi (birligi – kJ/kg).

1 mol moddani 1gradusga isitish uchun zarur bo`lgan issiqlik miqdori molyar issiqlik sig`imi deyiladi. O`lchov birligi kJ/mol·K. Atom uchun hisoblansa, atom issiqlik sig`imi; vaholanki, molyar issiqlik sig`imi molekula tarkibidagi elementlar atom issiqlik sig'implarining yig'indisiga teng. O`lchangan sharoitiga qarab izoxor (C_v) va izobar (C_p) issiqlik sig`imiga bo`linadi:

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad C_p = \frac{dH}{dT}$$

Gazlarda C_p va C_v orasidagi bog`liqlik $C_p = C_v + A$ bilan ifodalanadi. 1mol gaz 1^0 ga isitilganda bajargan ishi $A=R=8,31$ J/mol·K teng bo`lsa, bundan $C_p=C_v+R$ va $C_p-C_v= R=8,31$ J/mol·K kelib chiqadi.

Suyuqliklarda $C_p - C_v < 8,31$. Issiqlik sig`imi haroratga bog`liq:

$$C_p = a + bt$$

Solishtirma issiqlik sig`imi suvda – 1ga teng. Etil spirtida 0,5; shishada 0,2; temirda 0,1ga teng. Faqat suyuq geliy va vodorodning solishtirma issiqlik sig`imi yuqori:– He uchun-1,25; H₂ uchun-3,4.

Qattiq moddalarda Dyulong, Pti 1818 yilda kristall holatdagi har xil oddiy moddalarning atom issiqlik sig'implari bir xil bo`lib, taxminan 26,4

Jga teng ekanligini aniqlashdi. Kopp-Neyman qonuniga binoan kristall holdagi murakkab moddalarning molyar issiqlik sig'implari ular tarkibidagi elementlar atom issiqlik sig'implari yig'indisiga teng. Qattiq moddalarning issiqlik sig'implari uchun quyidagilar o'rinli:

- 1) C_p va C_v orasidagi farq harorat qancha past bo'lsa shuncha kam bo'ladi, juda past haroratda deyarli bo'lmaydi.
- 2) Past haroratlarda qattiq jismning issiqlik sig'imi pasayadi. Absolyut nolga $\rightarrow 0$ intiladi.

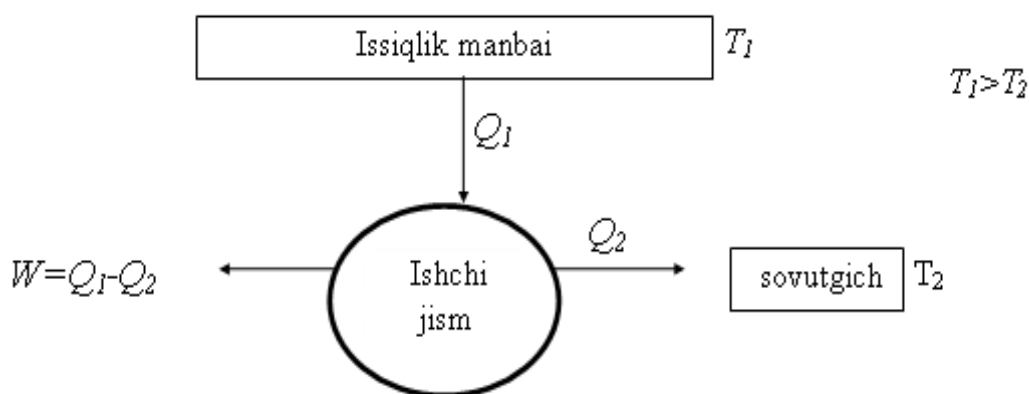
Qizdirilsa oddiy moddalarda C_p cheksiz ortadi, $C_v \rightarrow 3R$ ga intiladi. Murakkab moddalarda $C_v \rightarrow 3Rn$ gacha intiladi, bu erda n - atomlar soni.

1.3. Xarakteristik funksiyalar va termodinamik potentsiallar

1.3.1. Termodinamikaning ikkinchi qonuni.

Termodinamikaning I qonuni tabiatda o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarning yo'nalishini ko'rsatib bera olmaydi. Masalan, issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga berilishi, suvning tepadan pastga oqishi, gazlarning aralashishi. I qonunga binoan izolirlangan sistemalarda hamma jarayonlarda energiya doimiy qiymatga ega deb tushuntiradi va uning asosida izolirlangan sistemalarda qandaydir jarayonlar sodir bo'lishini aniqlab bo'lmaydi.

Termodinamikaning II qonuni o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarning yo'nalishini belgilab beradi. Ikkinchi qonunni birinchi bo'lib S. Karno ta'riflagan. U 1824 yilda issiqlikning mexanik ishga aylanish sharoitini o'rganib, quyidagi xulosaga keldi: **issiqlik mashinalarida issiqlik manбайдan olingan issiqlik to'laligicha ishga aylanmaydi, uning ma'lum bir qismi sovutgichga beriladi.** Issiqlik manбайдan olingan issiqlikni Q_1 deb belgilasak, sovutgichga berilgan issiqlik Q_2 bo'lsa, $Q_1 - Q_2$ issiqlikning ish (A) ga aylangan qismi bo'ladi.



Issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsienti: $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}$

(1.3.1)

formula bo'yicha hisoblanadi. Bunda, Q_1 - isitgichdan berilgan issiqlik;
 Q_2 - sovutgichga berilgan issiqlik;
 η - foydali ish koeffitsienti.

Issiqlik mashinasining η (f.i.k.) ishchi jism tabiatiga bog'liq bo'lmay, isitgich va sovutgich haroratlarining farqiga bog'liq. (Karno-Klaziuz teoremasi).

Bu teoremani ham termodinamikaning II qonunining ta'rifi deb qarab, quyidagi formula bilan ifodalash mumkin: $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

(1.3.2)

Bunda, T_1 - isitgich harorati;

T_2 - sovutgich harorati.

Bu formula 1850 yilda R.Klauziuz taklif etgan ta'rifga mos keladi: **“Issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'z-o'zicha o'tmaydi”.**

V.Ostvald bu qonunni quyidagicha tarifladi: **“Ikkinchi tur abadiy dvigatel yaratish mumkin emas”**, ya'ni isitgichdan olingan issiqlikning hammasini ishga aylantiradigan (ya'ni sovutgichga bermasdan) mashina qurib bo'lmaydi.

Ikkinchi qonunning ta'riflari bir-biriga mos kelishi shuni isbotlaydiki, ikkisidan birortasini postulat ko'rinishida tanlab olib, qolganlarini uning xulosalari deb qarash mumkin.

1.3.2. Entropiya.

Termodinamika ikkinchi qonunining barcha ta'riflarini tahlil qilish shuni ta'kidlaydiki, ularning barchasi jarayonning yo'nalishini va tashqaridan energiya sarflamasdan sodir bo'ladigan jarayonlarning sodir bo'lish chegasini belgilab beradi.

Masalan: gazlarning kengayishi, issiq jismning tashqi muhit haroratigacha sovushi.

Demak, termodinamikaning ikkinchi qonuni qaytar jarayonlarda energiyaning istalgan shakli issiqlikka aylanishi mumkinligini, lekin issiqlik energiyasi boshqa turdagi energiyaga to'liq o'tmasligini ta'kidlaydi. Bu xulosa issiqlik va ishning tabiatidan kelib chiqadi. Molekulalarning tartibsiz issiqlik harakati yonalgan harakatga aylantirish ehtimoli juda kam. Aksincha yonalgan harakatning to'liq ishga aylanishi ehtimoli ko'proq. Gaz o'z-o'zidan kengayadi, lekin siqilmaydi. Turli energiyalarning issiqlikka aylanishi sababi molekulalarning tabiiy tartibsiz harakati bo'lib, issiqlik sovuqroq jismga beriladi. Bu jarayonlar

o`z-o`zidan sodir bo`ladi, tabiiy va qaytmas jarayonlardir. Bulardan shunday xulosa qilish mumkin: jarayon issiqlikning tarqalishi bilan o`z-o`zidan sodir bo`ladi. Ikkinchi qonunning yuqoridagi ta'riflardan issiqlik mashinasining f.i.k., bajarilgan ishning isitgichdan olingan issiqlikka nisbatiga teng ekanligi kelib chiqadi:

$$\eta = \frac{A}{Q} \quad (1.3.3)$$

F.i.k. ning qiymati har doim ($\eta < 1$) birdan kichik bo`ladi.

Haroratlar farqi qancha kam bo`lsa, issiqlikning shuncha kam qismi ishga aylanadi.

$T_1 = 400K$	$T_2 = 100K$ bo`lsa	$\eta = 0,75$
$T_1 = 400K$	$T_2 = 200K$ bo`lsa	$\eta = 0,50$
$T_1 = 400K$	$T_2 = 300K$ bo`lsa	$\eta = 0,25$

Haroratlar farqi qancha kam bo`lsa, issiqlikning shuncha kam qismi ishga aylanadi. Ishga aylanmayotgan qismi esa ortib boradi. Ana shu ishga aylanmayotgan energiyani hisobga olish uchun 1865 yilda nemis olimi R. Klauzius “**entropiya**” tushunchasini kiritdi. **Entropiya** – grekcha “**o`zgarish**” degan ma`noni bildiradi, S harfi bilan belgilanadi. Entropiya jismda qancha foydasiz energiya borligini ko`rsatadi. Entropiya holat funksiyasi bo`lib, jism holati o`zgarsa o`zgaradi.

Izotermik qaytar jarayonda jismga berilgan issiqlikning uning absolyut haroratiga nisbati entropiya deyiladi. $\Delta S = \frac{dQ}{T}$

$$(1.3.4)$$

Cheksiz kichik o`zgarishlar uchun $dS = \frac{dQ}{T}$

$$(1.3.5)$$

$A_{qaytar} > A_{qaytmas}$ edi, bundan $\Delta Q_{qaytar} > \Delta Q_{qaytmas}$ bo`ladi va entropiya uchun

$$\frac{\Delta Q_{qaytar}}{T} > \frac{\Delta Q_{qaytmas}}{T} \quad (1.3.6)$$

$$\text{va } \Delta S > \frac{\Delta Q_{qaytmas}}{T} \quad (1.3.7)$$

Entropiyaning matematik ifodasini umumiy ko`rinishi:

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{dan} \quad T\Delta S \geq Q$$

bo`ladi. Bu tenglamani termodinamikaning I qonuni bilan birlashtirilsa, I va II qonunlarning birlashgan tenglamasi kelib chiqadi:

$$T\Delta S \geq \Delta U + P\Delta V \quad (1.3.8)$$

1.3.3. Turli jarayonlarda entropiya o'zgarishi.

Entropiya holat funksiyasi bo'lgani bilan uning o'zgarishi jarayon qaytar va qaytmas sodir bo'lishiga bog'liq emas. Bu entropiya o'zgarishini barcha real jarayonlarda hisoblash imkonini beradi.

Fazoviy o'zgarishlarda entropiya o'zgarishi. Fazoviy o'zgarishlarga erish, kristallanish, bug'lanish, kondensatsiya va b, misol bo'ladi. Bu jarayonlar o'zgarimas bosim va domiy haroratda sodir bo'ladi. Ushbu jarayonlarda entropiya o'zgarishini quyidagi tenglamalar bo'yicha hisoblash mumkin.

$$\Delta S = S_{\text{oxir}} - S_{\text{bosh}} = \int_{\text{bosh}}^{\text{oxir}} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{\text{bosh}}^{\text{ox}} \delta Q = \frac{1}{T} \int_{\text{bosh}}^{\text{ox}} d(H) = \frac{\Delta H}{T} \text{ va}$$
$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (1.3.9)$$

Bu erda: ΔH va T - fazoviy o'zgarish issiqligi va harorati.

Misol: 1 mol suvning 25°C va $3,16 \cdot 10^3 \text{Pa}$ da bug'langanda entropiya o'zgarishini hisoblang. Suvning shu sharoitda molyar bug'lanish issiqligi $44,0 \text{ kJ/mol}$.

Echish. (1.3.6.) ga binoan:

$$\Delta S = S_{\text{bug}} - S_{\text{suv}} = \frac{44 \text{ kJ/mol}}{298 \text{ K}} = 0,15 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$$

Entropiya o'zgarishining ishorasi issiqlik effekti ishorasi bilan belgilanadi. Bug'lanish sistemaga issiqlik berilishi bilan sodir bo'lgani uchun:

$$\Delta S_{\text{bug}} > 0 \text{ va } \Delta H > 0$$

Kimyoviy reaksiyalarda entropiya o'zgarishi. Kimyoviy reaksiyalarda entropiya o'zgarishini reaksiya ishtirokchilari standart entropiyalari qiymatlaridan foydalanib hisoblanadi:

$$\Delta S_{\text{r-ya}} = \sum(n_i S_i^{\circ})_{\text{mahs.}} - \sum(n_i S_i^{\circ})_{\text{dast.m.}} \quad (1.3.10)$$

$\sum(n_i S_i^{\circ})_{\text{mahs.}}$ va $\sum(n_i S_i^{\circ})_{\text{dast.m.}}$ – reaksiya mahsulotlari va daslabki moddalarning stexiometrik koeffitsientlari hisobga olingan standart entropiyalari yig'indisi.

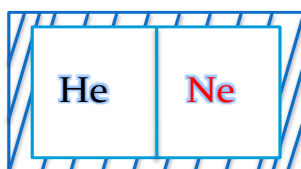
1.3.4. Termodinamika ikkinchi qonunining statistik xarakteri.

Entropiya tartibsizlik funksiyasidir. Sistemaning tartibsizligi qancha katta bo'lsa, entropiyasi ham shuncha katta bo'ladi. Bug'lanishda, qattiq

modda eriganda $\Delta S > 0$ bo`ladi. Kondensatlansa, kristallansa entropiya kamayadi va $\Delta S < 0$ bo`ladi.

$$\Delta S = k \frac{\text{II holatdagi tartibsizlik}}{\text{I holatdagi tartibsizlik}} \quad (1.3.11)$$

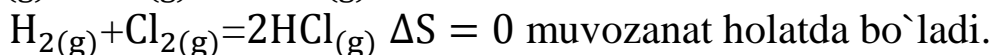
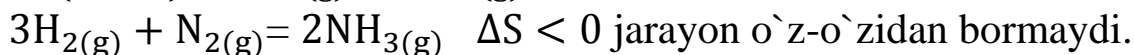
Entropiya modda holatining sodir bo`lish ehtimoligiga bog`liq. $S = k \cdot \ln W$
 W -modda holatining sodir bo`lish ehtimolligi; k -Boltsman doimiysi
 Masalan:



Geliy va neon bir xil (P, T) sharoitda turibdi, lekin to`siq bilan ajratilgan. Bu holatni 1-holat deymiz va bu holatda bo`lish ehtimolligi W_1 , entropiyasi S_1 bo`lsin: $S_1 = k \cdot \ln W_1$. To`siqni olib tashlasak, Ne va He molekulari diffuziya tufayli butun hajm bo`ylab tarqaladi. Sistemaning energetik holati o`zgarmaydi, ya'ni 2-holat yuzaga keladi. Uning sodir bo`lish ehtimolligi W_2 va entropiyasi S_2 bo`lsin $S_2 = k \cdot \ln W_2$. Sistemaning 1-holatdan 2-holatga entropiya o`zgarishi:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln W_2 - k \cdot \ln W_1 = k(\ln W_2 - \ln W_1) \quad (1.3.12)$$

2-holat, ya'ni gazlar diffuziyasi o`z-o`zidan sodir bo`ladi. Lekin teskari jarayon, ya'ni ularni ajratish tashqaridan energiya sarflamasdan sodir bo`lmaydi. Demak, $W_2 > W_1$ va $S_2 - S_1 > 0$ bo`ladi. Ularni ajratish uchun esa energiya sarflanadi, ya'ni bu jarayon o`z-o`zidan sodir bo`lmaydi. Bundan, energiya sarflamasdan o`z-o`zidan sodir bo`ladigan jarayonlarda entropiya ortadi degan xulosa kelib chiqadi. Kimyoviy reaksiyalarning o`z-o`zidan sodir bo`lishida ham $\Delta S > 0$ bo`lishi kerak. Misollar:



Oddiy moddalarning entropiyasi nolga teng emas. ΔS^0 qiymatlari jadvallarda keltiriladi. O`lchov birligi $\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$.

1.3.5. Termodinamikaning uchinchi qonuni.

Moddalar entropiyasini har xil haroratlarda aniqlash asosida 1906 yil Nernst quyidagi xulosaga keldi: Absolyut nolga yaqin haroratda har qanday bir jinsli jismning entropiyasi juda kam. Keyinchalik Plank (1912), Lyuis va Rendal (1923) lar absolyut nolda toza kristall

moddalarning entropiyasi nolga teng degan postuladni ilgari surdilar. Plankning bu postulati termodinamikaning uchinchi qonuni yoki issiqlik teoremasi deb nom oldi. $S_0=0$ ga nisbatan aniqlangan entropiya absolyut entropiya deb ataladi, va u doimo musbat bo`ladi.

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dA}{dT} = 0 \quad (1.3.13)$$

tenglama bilan ifodalanadi, bundan $A=0$ ekanligi kelib chiqadi.

III qonunga binoan $T > 0$ da $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamani $\Delta G_{T \rightarrow 0} \rightarrow \Delta H_{T \rightarrow 0}$ ko`rinishida yozish mumkin.

Shunday qilib $T \rightarrow 0$ da $\Delta G = \Delta H$ bo`lib qoladi. Bu ikkala funksiya orasidagi farq harorat ortishi bilan ortadi. Boshqacha aytganda harorat ortishi bilan kimyoviy reaksiyaning yo`nalishi shu ikkita omilga – entalpiya o`zgarishi ishorasi va entropiya o`zgarishi qiymatiga bog`liq bo`lib qoladi.

1907 yilda A. Eynshteyn absolyut nolda qattiq moddalarning issiqlik sig`imi nolga teng bo`lishini aniqladi. Nernst teoremasiga asoslanib har xil haroratda issiqlik sig`imlarini o`lchab entropiyaning absolyut qiymatini aniqlash mumkin bo`ldi.

Qaytar jarayon uchun $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ tenglamadagi ΔQ ning o`rniga $C_p = \frac{dQ}{dT}$ dan $C_p dT$ ni qo`ysak $dS = \frac{C_p dT}{T}$ kelib chiqadi. Uni 0 dan T gacha integrallansa

$$S_1 - S_0 = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \quad S_1 = S_0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (1.3.14)$$

S_0 –absolyut noldagi entropiya; S_1 – T_1 haroratdagi entropiya

$S_0=0$ ga nisbatan aniqlangan entropiya absolyut entropiya deyiladi. U musbat qiymatga ega. Hisoblashlarda S_{298}^0 standart entropiya qo`llaniladi.

Standart entropiya S_{298}^0 standart bosim $P=101,3 \cdot 10^5 \text{ kPa}$ va 298K haroratdagi entropiya olinadi. 1mol o`zgarmas agregat holatdagi modda uchun entropiya

$$S_T = S_{298}^0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \text{ yoki } S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (1.3.15)$$

formula bo`yicha hisoblanadi.

Termodinamikaning III qonuni asosida reaksiyaning issiqlik effekti orqali uning erkin energiyasi va yo`nalishini aniqlash mumkin.

1.3.6. Termodinamik potentsiallar. O`z-o`zidan sodir bo`ladigan jarayonlarning yo`nalish kriteriyasi.

Entropiya izolirlangan sistemalarda jarayonning o`z-o`zidan sodir bo`lishini mezoni hisoblanadi. Yopiq sistemalarda jarayonning o`z-o`zidan ketishini termodinamik potentsiallar: Gelmgolts energiyasi va Gibbs energiyasi belgilaydi. Kimyoviy reaksiyalar ko`proq o`zgarmas bosimda borganligi uchun Gibbs energiyasi ko`proq qo`llaniladi. Gibbs energiyasi (izobar– izotermik potentsial) va Gelmgolts energiyasi (izoxor – izotermik potentsial) quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$G=H-TS \quad (1.3.16)$$

$$F=U-TS \quad (1.3.17)$$

Bu ikkala funksiya ham holat funksiyasi bo`lib, moddalarning tabiatiga, massasiga va haroratga bog`liq. Bundan tashqari Gibbs energiyasi bosimga, Gelmgolts energiyasi hajmga bog`liq. Termodinamik potentsiallarning absolyut qiymatlari ma'lum emas, shuning uchun hisoblashlarda ularning o`zgarishidan foydalaniladi.

Bu potentsiallar sistemaning ish qobiliyatini belgilaydi, ya'ni energiyaning ishga aylangan qismini ko`rsatadi: $-\Delta G=A_p$

$$(1.3.18)$$

$$-\Delta F=A_v \quad (1.3.19)$$

Buni termodinamikaning I va II qonunlarining birlashgan tenglamasidan keltirib chiqaramiz: $T\Delta S=\Delta U+A_v$ dan $A_v=T\Delta S-\Delta U=T(S_2-S_1)-(U_2-U_1)=TS_2-U_2 - TS_1+U_1=(U_1- TS_1) -(U_2- TS_2) =F_1-F_2=-(F_2-F_1)=-\Delta F$

$$A_v = -\Delta F$$

Xuddi shunga o`xshash $A_p = -\Delta G$ keltirib chiqariladi.

Gelmgolts funksiyasini $F=U-TS$ differentsiyalash quyidagi ifodani beradi:

$dF=dU - TdS - SdT$. TD I va II qonunlarining birlashgan tenglamasi

(1.3.5.) ga muvofiq $dU - TdS \leq -PdV$ edi. Gelmgolts funksiyasini to`liq differentsiali $dF \leq -PdV - SdT$ bo`ladi. (1.3.20)

Formuladan ko`rinib turibdiki, Gelmgolts energiyasi holat parametrlari V va T ga bog`liq. Gelmgolts energiyasining o`zgarishi F ning V va T bo`yicha xususiy hosilalari orqali ifodasi:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \quad (1.3.21)$$

Holat funksiyalari o`zgarganda F qanday o`zgarishini ko`rsatadi.

O`zgarmas haroratda $T=\text{const}$ (1.3.20) tenglamada $dF = -pdV$, (1.3.21)

tenglamada esa: $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$ bo`ladi.

Shuning uchun $-pdV = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$ yoki $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$
(1.3.22)

Agar $V = \text{const}$ bo'lsa (1.3.20) va (1.3.21) tenglamalardan $-SdT = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$ yoki $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ (1.3.23) kelib chiqadi.

(1.3.22) va (1.3.23) tenglamalardan ko'rinib turibdiki, hajm bir birlikka oshirilsa, Gelmgolts energiyasi p birlikka kamayadi. Chunki doimiy haroratda hajm ortishi molekulalarning tartibsiz harakati ortisiga olib keladi va shu tufayli sistemaning ish qobiliyati kamaydi.

Harorat bir birlikka ko'tarilsa, Gelmgolts energiyasi S birlikka kamayadi. Doimiy hajmda haroratning ortishi ham molekulalarning xaotik harakati ortishiga olib keladi. Natijada sistemaning ish qobiliyati pasayadi.

Xuddi shunga oxshash tenglamalarni Gibbs energiyasi uchun ham keltirib chiqarish mumkin va ular quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$T = \text{const da } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1.3.24)$$

bosim bir birlikka oshirilsa Gibbs energiyasi V birlikka ortadi va $P = \text{const}$ da $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ (1.3.25) harorat bir birlikka ko'tarilsa, Gibbs energiyasi S birlikka kamayadi.

Izoxor-izotermik $T = \text{const}$ va $V = \text{const}$ jarayon uchun Gelmgolts energiyasi to'liq integral ko'rinishida $dF \leq 0$ (1.3.26) ga aylanadi. Gelmgolts energiyasi qaytar jarayonlarda o'zgarmaydi, qaytmas jarayonlarda kamayadi.

Izobar-izotermik $T = \text{const}$ va $P = \text{const}$ jarayon uchun Gibbs energiyasi to'liq integral ko'rinishida $dG \leq 0$ (1.3.27) bo'ladi. Gibbs energiyasi ham qaytar jarayonlarda o'zgarmaydi, qaytmas jarayonlarda kamayadi.

Yuqoridagilardan kelib chiqib o'z-o'zidan boradigan jarayonlarning yo'nalishi haqida xulosa qilish mumkin. Demak, termodinamik potentsiallar yopiq sistemalarda o'z-o'zidan boradigan jarayonlarning sharoitini belgilaydi.

1.3.7. Gibbs-Gelmgolts tenglamalari.

Izotermik sharoitda berilgan sistemaning erkin energiya zahirasini xarakterlovchi Gibbs-Gelmgolts tenglamalari:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v$$

(1.3.28)

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

(1.3.29)

(1.3.13.) va (1.3.14.) lardan foydalanib chiqariladi. (1.3.25.) , (1.3.26.) tenglamalar asosida termodinamik potentsiallar o`zgarishini ifodalovchi ifodalar kelib chiqadi:

$$\Delta F_r = \Delta U_r + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v$$

(1.3.30)

$$\Delta G_r = \Delta H_r + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

(1.3.31)

Bu tenglamalar ham **Gibbs-Gelmgolts tenglamari** deb nomlanadi. Ular shunisi bilan ahamiyatliki, ular yordamida izotermik jarayonlarda ΔG_r ni ΔH_r bilan, ΔF_r ni ΔU_r bilan entropiyasiz bog`lash mumkin.

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v = -\Delta S_r \quad \text{va} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_r$$

ekanligidan (1.3.32), (1.3.33)

tenglamalarni

$$\Delta F_r = \Delta U_r - T\Delta S$$

(1.3.34.)

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S$$

(1.3.35)

ko`rinishda yozish mumkin. Bu tenglamalardan reaksiyalar borishi davomida Gibbs va Gelmgolts energiyalari o`zgarishini hisoblashda foydalaniladi.

Eslatma:

Termodinamik sistema tashqi muhitdan butkul yoki fikran (hayolan) ajratilgan jismlar majmuasidir.

Tashqi muhit bilan na modda, na energiya almashmaydigan sistema-izolirlangan sistema deyiladi.

Ekstensiv xossa sistema massasiga bog`liq va additivligi bilan tavsiflanadi.

Intensiv xossa sistema massasiga bog`liq emas va additiv emas.

Issiqlik va ish-jarayon funktsiyasidir.

Termodinamik holat funktsiyasini o`zgarishi jarayon yo`liga bog`liq emas.

Ichki energiya, entalpiya-sistemaning holat funktsiyasidir.

Sistema tomonidan yutilgan issiqlik sistemaning ichki energiyasini ortishiga va ish bajarishga sarflanadi.

Izobar va izoxor jarayonn issiqligi holat funktsiyasi xossasini egallaydi.

Entropiya – termodinamik holat funktsiyasi.

Izolirlangan sistemada o`z-o`zidan sodir bo`ladigan jarayonlar entropiyasini ortishi tomon ketadi.

Entropiya qancha katta bo`lsa, sistemani mazkur holatda turish ehtimolligi shuncha katta bo`ladi. Termodinamik potentsialni o`zgarishi maksimal foydali ishga teng.

Izobar-izotermik jarayon Gibbs energiyasini kamayishi tomon ketadi.

Gelmgolts energiyasini o`zgarishi izoxor-izotermik jarayonni yo`nalish mezoni (kriteriyasi)dir.

Kimyoviy reaksiyalarda Gibbs va Gelmgolts energiyasining o`zgarishini hisoblash uchun Gibbs-Gelmgolts tenglamasidan foydalaniladi.

Nazorat savollari

1. Ochiq, yopiq va izolirlangan sistema qanday bo`ladi?
2. Sistemaning intensivligi va ekstensivligi nima bilan farqlanadi?
3. Qanday funktsiya termodinamik holat funktsiyasi deyiladi?
4. Qaytar, muvozanat, o`z-o`zidan sodir bo`ladigan, aylanma jarayon nima?
5. Issiqlik va ishning umumiyliigi nimadan iborat?
6. Ideal gazni V_1 hajmdan V_2 hajmgacha qaysi kengayish jarayonida bajarilgan ish eng katta bo`ladi?: izotermik, izobar yoki adiabatik.
7. Ichki energiya termodinamik holat funktsiyasi ekanini isbotlang.
8. Termodinamikaning birinchi qonunining turli ta'riflarini keltiring.
9. Sistema holatini cheksiz kichik va yakuniy o`zgarishi uchun termodinamikaning matematik ifodasini keltiring.
10. Termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasini izotermik, izobarik, izoxorik, adiabatik jarayonlar uchun yozing.
11. Termodinamikaning ikkinchi qonunini ta'riflang.
12. Termodinamika ikkinchi qonunining matematik ifodasini yozing.
13. Entropiyaning fizik ma'nosi nimadan iborat?
14. Termodinamikaning uchinchi qonunining ahamiyati nimadan iborat?
15. Xarakteristik funktsiyalar nima?
16. Qaysi jarayonlarda: izotermik, adiabatik, izoxor, izobar- ular qayta sodir bo`lganda sistema entropiyasida o`zgarish ro`y bermaydi?

17. Qanday xolatlarida termodinamik funktsiyalar termodinamik potentsiallar xossasiga ega bo`ladi?

18. Doimiy temperatura va bosim sharoitida jarayon kechmoqda. Bunday sharoitda qanday termodinamik potentsialni o`z-o`zidan sodir bo`ladigan jarayon mezoni (kriteriyasi) sifatida tanlab olish mumkin?

19. Agar reaksiya yopiq avtoklavda doimiy haroratda sodir bo`layotgan bo`lsa, qanday termodinamik potentsial reaksiya yo`nalishi (mezon kriteriyasi) sifatida tanlab olinadi?

20. 1 mol ideal gaz ishtirokida qanday qaytar jarayonlarda entropiya o`zgarishi eng ko`p bo`ladi? 1) 300-400 K da izobar isitish; 2) 300-400 K da izoxor isitish;

3) 300-400 m³ izotermik kengayish; 4) 300-400 m³ adiabatik kengayish?

1.4. Kimyoviy muvozanat termodinamikasi.

1.4.1. Kimyoviy potentsial.

Ochiq sistemalarda borayotgan reaksiyalarda har bir komponentning tarkibi va massasi o`zgaradi. Bu esa har bir qatnashuvchining va umuman olganda butun sistemaning energetik holatiga ta`sir qiladi. Shuning uchun ochiq sistemalarda termodinamik potentsiallar qiymati faqat tashqi parametrlargagina emas, balki modda miqdoriga ham bog`liq bo`ladi. Ya`ni,

$$F = f(T, V, n_1, n_2, n_3 \dots n_i),$$

$$G = f(T, P, n_1, n_2, n_3 \dots n_i)$$

$n_1, n_2, n_3 \dots n_i$ har bir reaksiya qatnashuvchining mol miqdori.

Agar 1 mol modda ichki energiyani μ qiymatga o`zgartirsa ichki energiyaning o`zgarishi umumiy ko`rinishda quyidagicha ifodalanadi:

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \quad (1.4.1)$$

$V = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da $-(TdS - dU) = \mu dn$ berilgan komponentning bo`lgani uchun $-(TdS - dU) = \mu$ (1.3.33.) va $(\frac{\partial F}{\partial n})_{V,T} > \mu$

Ko`rinib turibdiki, μ doimiy hajm va haroratda modda miqdoriga to`g`ri keladigan Gelmgolts energiyasi o`zgarishiga teng.

Xuddi shunga o`xshash ifodani doimiy bosim va harorat uchun ham keltirib chiqarish mumkin $(\frac{\partial G}{\partial n})_{P,T} > \mu$

$$(1.4.2)$$

Sistema tarkibiga kiruvchi componentlar miqdori o`zgarishi bilan bog`liq ichki energiya o`zgarishini xarakterlovchi kattalik μ kimyoviy

potentsial deb ataladi. Kimyoviy potentsial berilgan komponentning bir fazadan ikkinchi fazaga oʻz-oʻzidan oʻtishi va yonalishini belgilab beradi (bugʻlanish, erish, kristallanish). Kimyoviy potentsial holat funksiyasi va uning qiymati haroratga, bosim (yoki hajm) va kontsentratsiyaga bogʻliq. 1 mol gaz uchun:

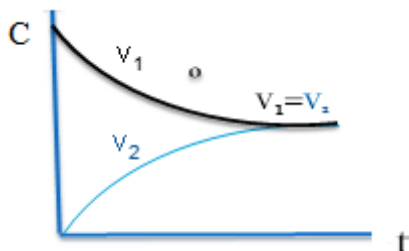
$$\mu = \mu_0 RT \ln x \quad (1.4.3)$$

x – komponentning mol ulushi, μ_0 $x = 1$ boʻlgandagi kimyoviy potentsial qiymati.

Komponent kimyoviy potentsiali yuqori boʻlgan fazadan kimyoviy potentsiali kichik boʻlgan fazaga kimyoviy potentsiallari tenglashguncha oʻz-oʻzidan oʻta oladi.

1.4.2. Massalar taʼsiri qonuni. Muvozanat konstantasi.

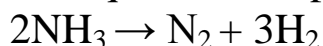
Barcha kimyoviy reaksiyalar bir vaqtning oʻzida ikki qarama-qarshi yoʻnalishda sodir boʻladi: reaksiya mahsulotlari hosil boʻlishi tarafga (oʻngga – toʻgʻri reaksiya) va mahsulotlarni dastlabki moddalarga aylanishi tarafga (chapga – teskari reaksiya). Qaytarlgi tufayli reaksiya oxirigacha bormaydi. Reaksiya tezligi kontsentratsiyaga toʻgʻri proporsional boʻlgani uchun vaqt oʻtishi bilan toʻgʻri reaksiyaning tezligi kamayib, teskari reaksiyaning tezligi ortib boradi. Ikkala reaksiyaning tezliklari tenglashganda kimyoviy muvozanat yuzaga keladi.



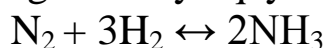
1.2-rasm. v_1 - toʻgʻri reaksiya tezligi; v_2 - teskari reaksiya tezligi.

Bunday muvozanatlar bir jinsli muhitda yoki koʻp jinsli muhitda yuzaga kelishiga qarab gomogen va geterogen boʻlishi mumkin. Biz gomogen qaytar reaksiyani koʻrib chiqamiz. Yopiq idishda 700 K harorat va 50 kPa bosimda ekvimolyar miqdorda azot va vodorod aralshtirib qoʻyilsa, ular orasida quyidagi reaksiya sodir boʻladi: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

Lekin bu sharoitda ammiak beqaror boʻlib parchalanadi:



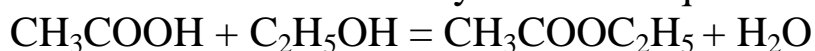
Azot va vodorod oʻrtasidagi reaksiya qaytar reaksiya:



Agar reaksiya davomida reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning konsentratsiyasi o'lchab borilganda aslab azot va vodorodning konsentratsiyalari kamayib borishi, ammiak konsentratsiyasi esa ortib borishini ko'rish mumkin. Lekin vaqt o'tishi bilan shunday holat yuzaga keladiki uchchala komponentning miqdorlari ma'lum yisbatda bo'lib qoladi va bu nisbat vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydi.

Ushbu sistemani shu sharoitda qancha ushlamaylik moddalar konsentratsiyalari o'zgarmaydi. Ammiak hajmiy hissasi 26,4% azot va vodorodniki 73,6% ni tashkil etadi. Bu kimyovi reaksiya sodir bo'lmayotganidan emas, balki to'g'ri va teskari reaksiyalar bir xil tezlikda borayotganini ko'rsatadi.

Murakkab efir hosil bo'lish reaksiyasini misol qilsak:

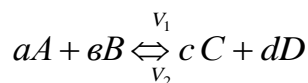


Spirit bilan sirka kislota ekvimolyar miqdorda aralashtirilsa, olingan moddalarning 2/3 qismi reaksiyaga kirishadi, 1/3 qismi reaksiyaga kirishmaydi. Aksincha efir bilan suv ekvimolyar miqdorda aralashtirilsa olingan moddalarning 1/3 qismi reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiya ham qaytar reaksiya. To'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklari tenglashganda muvozanat qaror topadi. Shu sababli bu muvozanat dinamik (harakatchan) muvozanat bo'lib, tashqi ta'sirlar doimiy bo'lganda barcha reaksiya qatnashchilarining konsentratsiyalari (bosimlari) doimiy bo'ladi.

Kimyoviy reaksiyalar TD ning II qonuniga binoan ichki energiya kamayadigan yo'nalishda o'z-o'zidan sodir bo'liadi, qaytar yoki qaytmas bo'lishining mezoni Gibbs energiyasi hisoblanadi. Haqiqiy kimyoviy muvozanat vaqtida Gibbs energiyasi o'zgarmaydi, ya'ni $\Delta G=0$ bo'ladi va uning o'zgarishi kimyoviy moyillikni belgilaydi.

Rus olimi N.N.Beketov 1865 yilda kimyoviy reaksiya tezligi va yonalishiga reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalarining ta'sirini o'rgandi. Keyinchalik A.A.Guldberg va P.Vaagelar 1867 yilda bu holatni massalar ta'siri qonuni ko'rinishda ta'rifladilar: **kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsional.**

Istalgan reaksiyaning gomogen muvozanati massalar ta'siri qonuniga bo'ysunadi.



$$V_1 = k_1 C_A^d \cdot C_B^e \quad V_2 = k_2 C_C^c \cdot C_D^d$$

k_1 va k_2 — to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantalari.

$V_1=V_2$ da muvozanat yuzaga keladi

Undan $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$ deb yozish mumkin

C_A, C_B, C_C, C_D – muvozanat konsentratsiyalari

k_1 va k_2 ning qiymati konsentratsiyaga bogʻliq boʻlmay oʻzgarmas haroratda doimiy boʻlib, nisbati ham oʻzgarmas boʻladi va muvozanat konstantasi deyiladi.

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (1.4.1.) \quad K_c - \text{muvozanat konstantasi.}$$

K_c ning qiymati har bir reaksiya uchun oʻziga xos qiymat. Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga bogʻliq boʻlib, konsentratsiyaga bogʻliq emas. $T = \text{const}$ boʻlganda K_c qiymati ham oʻzgarmas boʻladi. Harorat oʻzgarsa K_c ning qiymati ham oʻzgaradi, shuning uchun yuqoridagi tenglama (1) kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamasi

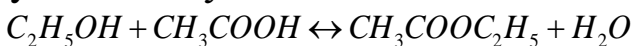
deyiladi. Gazlarda partzial bosimlar orqali ifodalanadi: $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$,

$$(1.4.4)$$

K_p – partzial bosimlar bilan ifodalangan muvozanat konstantasi.

P_A, P_B, P_C, P_D – muvozanat bosimlari.

Massalar ta'siri qonunining ahamiyati shundan iboratki, bu qonun muvozanat holatida reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi va reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasini bogʻlaydi. Birinchi marta Bertlo va Peon de Sen-Jiv, Guldberg va Vaagelar muvozanat konstantasini massalar ta'siri qonuni bilan bogʻlashdi. Muvozanat konstantasining qiymati birdan katta boʻlsa, toʻgʻri reaksiya oʻz-oʻzidan sodir boʻladi, ya'ni reaksiya C va D moddalar hosil boʻlish tarafiga siljiydi. Misol:



$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5] \times [H_2O]}{[C_2H_5OH] \times [CH_3OH]} = \frac{2/3 \times 2/3}{1/3 \times 1/3} = 4$$

Demak, efir hosil boʻlish reaksiyasi ehtimolli 4 marta koʻp.

K_c va K_p orasidagi munosabat Mendeleev-Klayreyron tenglamasidan foydalanib topiladi:

$$PV = nRT \quad P = \frac{nRT}{V} \quad \text{bundan} \quad \frac{n}{V} = C \quad \text{boʻlgani uchun}$$

$P = CRT$ ligini hisobga olinsa va har bir komponent uchun partzial bosim qiymatini qoʻyib chiqilsa:

$$K_p = \frac{C_C^c (RT)^c \cdot C_D^d (RT)^d}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (c+d)-(a+b) = \Delta n$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Δn – stexiometrik koeffitsientlarning algebraik yig`indisi

Bu tenglama orqali K_c ma'lum bo`lsa, K_p ni topish mumkin.

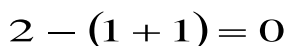
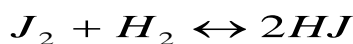
Aksincha, K_p qiymatiga qarab K_c ni ham topish mumkin. Misol:



$$K_p = K_c (RT)^{2-4} = K_c (RT)^{-2} \quad \text{yoki} \quad K_p = \frac{K_c}{(RT)^2}$$

$$2) \quad c+d = a+b \quad K_p = K_c (RT)^0 \quad \text{bo`ladi, ya`ni} \quad K_p = K_c$$

Misol:



$$K_p = K_c$$

Demak, agar reaksiya mahsulotlari hajmi bilan reaksiyaga olingan moddalar hajmi teng bo`lsa $K_p = K_c$ bo`ladi.

Geterogen reaksiyalarda kimyoviy muvozanat ifodasiga faqat gaz moddalarining partsiyal bosimlari kiradi:

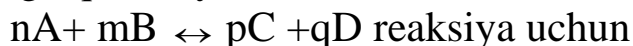


$$K_p = P_{CO_2}$$

qattiq va suyuq holdagi moddalarning bosimi va konsentratsiyasi lga teng deb olinadi.

1.4.3. Kimyoviy reaksiya izoterma tenglamasi. Kimyoviy moyillik.

Ko`rib o`tganimizdek muvozanat sodir bo`lgunga qadar kimyoviy reaksiya boradi. Reaksiya u yoki bu yo`nalishda o`z-o`zidan sodir bo`ladi. Reaksiyaning yo`nalishini izoterma tenglamasi, yani muvozanat konstantasi qiymatiga qarab aytib borish mumkin.



$$K = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^n \cdot C_B^m}$$

K_M qiymati birdan katta bo`lsa, to`g`ri reaksiya o`z-o`zidan sodir bo`ladi, yani reaksiya C va D moddalar hosil bo`lish tarafiga siljiydi.

Muvozanat konstantasi K_M ning qiymatiga qarab kimyoviy moyillik haqida xulosa qilish mumkin. Moddalarning bir-biri bilan reaksiyaga

kirishish qobiliyati kimyoviy moyillik deyiladi. K_M ning qiymati qancha katta bo`lsa, kimyoviy moyillik ham shuncha yuqori bo`ladi.

Turli moddalarning kimyoviy moyilligi turlicha bo`lib, u modda tabiati, kontsentratsiyasi (yoki bosim), haroratga bog`liq.

Masalan: 1) ftor vodorod bilan past haroratda hatto qorong`ida ham oson reaksiyaga kirishadi. Azot xuddi shu sharoitda vodorod bilan ta`sirlashmaydi. Demak vodorodning ftor va azotga nisbatan moyilligi bir xil emas.

2) Past bosimda vodorod tuzlar eritmalaridan metallarni siqib chiqara olmaydi, lekin yuqori bosimda siqib chiqaradi (N.N.Beketov ishlari).

3) Qaldiriq gaz aralashmasi (2 hajm vodorod va bir hajm kislorod) xona haroratida bir-biri bilan ta`sirlashmaydi. Agar aralashmani 700 gradusga qizdirilsa, reaksiya portlash bilan sodir bo`ladi.

Moddalarning kimyoviy moyilligini to`g`ridan-to`g`ri o`lchab bo`lmaydi. Dastlab XIX asr boshlarida M. Bertlo va Yu. Tomson kimyoviy moyillikning o`lchov birligi sifatida reaksiyaning issiqlik effektini hisoblashni taklif etdilar. Ularning fikricha reaksiyada qancha ko`p issiqlik ajralib chiqsa, moddalarning kimyoviy moyilligi shuncha yuqori bo`ladi. Lekin bu fikr noto`g`ri bo`lib, u ko`plab endotermik reaksiyalarning o`z-o`zidan borishini tushuntirib bera olmadi. Golland fizximigi Vant-Goff kimyoviy jarayonlarga termodinamikaning ikkinchi qonunini tatbiq qilib reaksiylar issiqlik ajraladigan yo`nalishda emas, balki erkin energiya kamayadigan yo`nalishda o`z-o`zidan sodir bo`ladi degan fikrga keldi va kimyoviy moyillikni shu reaksiyaning maksimal ish qiymati bilan baholashni (yoki belgilashni) taklif etdi.

Izotermik qaytar jarayonda erkin energiyaning kamayishi ishga aylanishi bilan tushuntiriladi. Kimyoviy muvozanat yuzaga kelgan vaqtda, uning erkin energiyasi minimal qiymatga ega bo`ladi va sistema ish bajarmaydi. $A_v=0$

Agar sistema muvozanat holatida bo`lmasa, unda erkin energiyaning kamayishiga olib keladigan jarayon o`z-o`zidan sodir bo`ladi (yoki, reagentlardan birortasi muvozanat kontsentratsiyasidan ortiqcha olinsa, reaksiya u yoki bu yo`nalishda sodir bo`lib, ma'lum ish bajaradi). Sistema ma'lum vaqtdan so`ng biror muvozanat holatiga o`tadi va sistema ish bajaradi. Bunda isobar-izotermik ($P, T = \text{const}$) jarayonda $A_p = -\Delta G$, izoxor-izotermik jarayonda ($V, T = \text{const}$) $A_v = -\Delta F$

Bajarilgan ish A_{max} qiymatiga qarab, reaksiyaning o`z-o`zidan borishini oldindan aytish mumkin.

$\Delta G < 0$ } $A_{\max} > 0$ bo`ladi, reaksiya to`g`ri yo`nalishda o`z-o`zidan sodir
 $\Delta F < 0$ } bo`ladi.
 $\Delta G > 0$ } $A_{\max} < 0$ reaksiya teskari yo`nalishda o`z-o`zidan sodir bo`ladi
 $\Delta F > 0$ }
 $\Delta G = 0$ } $A = 0$ muvozanat yuzaga keladi.
 $\Delta F = 0$ }

Qaytar reaksiyalarda moddalar kontsentratsiyalari orasidagi munosabat muvozanat konstantasi qiymatiga bog`liq bo`ladi. Bu bog`lanishni Vant-Goff nazariy usulda aniqlagan

$$A_v = -\Delta F = RT \left(\ln K_c - \ln \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^n \cdot C_B^m} \right) \quad (1.4.5)$$

C_A, C_B, C_C, C_D –reaksiya uchun olingan moddalarning dastlabki kontsentratsiyalari.

Bu tenglama izoxor-izotermik reaksiyalarning maksimal ishi (A_v), muvozanat konstantasi (K_c) va reaksiyaga olingan moddalarning dastlabki kontsentratsiyalari orasidagi bog`lanishni ifodalab, reaksiyaning izoterma tenglamasi deb yuritiladi.

Reaksiya o`zgarmas bosim va o`zgarmas haroratda sodir bo`lsa, ya'ni izobarik-izotermik reaksiyalarda izoterma tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$A_p = -\Delta G = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{P_C^p \cdot P_D^q}{P_A^n \cdot P_B^m} \right) \quad (1.4.6)$$

P_A, P_B, P_C, P_D – dastlabki bosimlar.

Bu tenglamalar berilgan sharoitda berilgan tarkibli aralashmada reaksiya qaysi yo`nalishda o`z-o`zidan borishini aniqlash imkonini beradi.

Gazlarni standart sharoitda aralashtirish vaqtida reaksiyaga kirishuvchi har bir komponentning partsiyal bosimlari birga teng, ya'ni

$P_A = P_B = P_C = P_D = 1$ yoki $C_A = C_B = C_C = C_D = 1$ bo`lsa, (1.4.5) va (1.4.6) lar standart sharoitdagi Gibbs va Gelmgolts energiyalariga aylanadi:

$$A_v = -\Delta F = RT \ln K_c \quad \text{yoki} \quad \Delta F^0 = -RT \ln K_c \quad (1.4.7)$$

va

$$A_p = -\Delta G = RT \ln K_p \quad \text{yoki} \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (1.4.8)$$

bo`ladi.

Bu energiyalar turli moddalarning kimyoviy ta`sirlashuvga kirishish qobiliyatini ya`ni kimyoviy moyillikni xarakterlaydi. Qiymatlari vajarayon bosib o`tgan yo`lga bog`liq bo`lmay faqat moddalarning tabiatiga bog`liq. ΔG^0 va ΔF^0 larning ishorasi o`z-o`zidan boradigan

jarayonlarning yonalisini belgilaydi. Manfiy qiymatlari qancha kata bo`lsa, K_p va K_c shuncha katta bo`ladi, jarayon shuncha chuqur kichadi. Muvozanat vaqtida ΔG^0 va ΔF^0 lar nulgga teng bo`ladi va sistemada o`zgarish sodir bo`lmaydi.

Kimyoviy moyillik qiymatini turli sistemalar uchun solishtirish kerak bo`lsa, bir xil haroratda turli reaksiyalarning maksimal ishi (A_p va A_v) shunday sharoitda o`lchanadiki, bunda reaksiyada qatnashuvchi moddalarning konsentratsiyasi yoki portsiyal bosimi 1ga teng bo`lsin.

Masalan: $H_2 + J_2 \Leftrightarrow 2HJ$

$$\frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]} = 1; \quad RT \Sigma \ln C = RT \ln 1 = 0$$

$$A_{\max} = RT \ln K$$

Reaksiyaga kirishuvchi turli moddalarning muvozanat konstantasi qiymati ma`lum bo`lsa, A_{\max} ni hisoblab topish mumkin.

Misol: $H_2 + J_2 \Leftrightarrow 2HJ$ $T=717K$

$$K = \frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]}$$

Boshlang`ich konsentratsiyalar:

- | | | |
|--------------------|----------------------|--------------------|
| a) $[H_2]=2$ mol/l | Б) $[H_2]=1,5$ mol/l | в) $[H_2]=1$ mol/l |
| $[J_2]=5$ mol/l | $[J_2]=0,25$ mol/l | $[J_2]=2$ mol/l |
| $[HJ]=$ mol/l | $[HJ]=5$ mol/l | $[HJ]=10$ mol/l |

$$a) A_{\max} = -\Delta F = RT \ln K_c - RT \Sigma \ln C = 8,31 \cdot 717 \left(\ln 50 - \ln \frac{10^2}{2 \cdot 5} \right) = 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \lg \frac{50}{10} = 9,536 \text{ kJ}$$

$A_{\max} = 9,536 \text{ kJ} > 0$ bo`lsa, reaksiya to`g`ri yo`nalishda boradi.

$$б) A_{\max} = -\Delta G = RT \ln K_c - RT \Sigma \ln C = 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \left(\lg 50 - \lg \frac{5^2}{1,5 \cdot 0,25} \right) = -1711,256 \text{ kJ} = -1,71 \text{ kJ}$$

$A_{\max} = -1,71 \text{ kJ} < 0$ bo`lsa, reaksiya teskari yo`nalishda ketadi.

$$в) A_{\max} = 8,31 \cdot 717 \cdot 2,303 \left(\lg 50 - \lg \frac{10^2}{1 \cdot 2} \right) = 0; \quad \text{reaksiya muvozanat holatida}$$

bo`ladi.

Shunday qilib, izotermik tenglama reaksiyani kerakli yo`nalishda, hohlagan darajada olib borish uchun sharoit qanday bo`lishi va moddalar qaysi nisbatda olinishini aniqlashga imkon beradi.

1.4.4. Muvozanat konstantasining haroratga bog`liqligi.

Muvozanat konstantasi qiymatiga harorat ta'sir etadi. Chunki muvozanatda turgan qarama-qarshi reaksiyalarning tezlik konstantalari,

ya'ni k_1 va k_2 lar harorat o'zgaranda har xil o'zgaradi va mos ravishda muvozanat konstantasi ham o'zgaradi.

$H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$ reaksiya 283^0 dan 508^0C gacha qizdirilsa, parchalanish tezligi k_2 112000 marta, to'g'ri reaksiya tezligi k_1 - 21000 marta ortadi. Muvozanat konstantasining haroratga bogliqligi ta'sirini miqdor jihatdan ifodalash uchun termodinamika (TD) ning I va II qonunlaridan foydalaniladi. TD II qonunining matematik ifodasi:

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \eta \quad \text{dan} \quad \frac{\Delta A}{Q} = \frac{\Delta T}{T};$$

Cheksiz kichik miqdorlar uchun: $\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$ bundan $Q = \frac{T \cdot dA}{dT}$ (1) kelib chiqadi.

TD I qonuniga binoan: $Q = \pm \Delta U + A$ edi

a) $Q = \text{const}$ da $Q = -\Delta U + A$ bo'ladi. Buni (1) ga qo'ysa

$$-\Delta U + A = \frac{T dA}{dT} \quad \text{va} \quad A = \Delta U + T \frac{dA}{dT} \quad (2) \text{ bo'ladi. Gibbs-Gel'mgolts tenglamasi}$$

b) $V = \text{const}$ da $A = p\Delta V = 0$ va $Q = \Delta U$ bo'ladi. Buni (2) ga qo'yilsa,

$$A = Q + T \frac{dA}{dT} \quad (3) \text{ kelib chiqadi.}$$

$A_V = RT \ln K_c$ tenglamani ham $\ln K_c$ ham harorat bo'yicha differentsiallansa,

$$dA = RT d \ln K_c + R \ln K_c dT \quad (4) \text{ ko'rinishga keladi}$$

(4) ni (3) ga olib kelib qo'yilsa:

$$RT \ln K_c - Q_V = T \frac{RT d \ln K_c}{dT} + \frac{RT \ln K_c dT}{dT}; \quad -Q_V = \frac{RT^2 d \ln K_c}{dT} \quad \text{bo'ladi.}$$

Uni $\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{Q_V}{RT^2}$ ko'rinishda yozi'ladi. Bu kimyoviy reaksiyaning izoxora tenglamasi

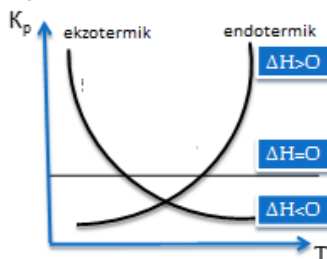
b) $P = \text{const}$ da esa $\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2}$; kimyoviy reaksiyaning izobara tenglamasi

$Q_V = -\Delta U$ va $Q_p = -\Delta H$ bo'lgani uchun

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad \text{va} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{bo'ladi}$$

Yuqoridagi tenglamalardagi $\frac{d \ln K_c}{dT}$ va $\frac{d \ln K_p}{dT}$ lar muvozanat konstantasi logarifmining harorat koeffitsienti deyiladi. Ular harorat 1^0C ga o'zgaranda K_c va K_p larning o'zgarishini ko'rsatadi. Tenglamaning o'ng tarafida reaksiyaning issiqlik effekti turibdi. Uning ishorasi va qiymati K_c va K_p ni haroratga bog'liqligini belgilaydi.

Agar reaksiyaning issiqlik effekti $\Delta H > 0$ bo'lsa, ya'ni endotermik reaksiyalarda K_p harorat ortishi bilan ortadi. $\Delta H < 0$ bo'lgan, ya'ni ekzotermik reaksiyalarda harorat ortishi bilan K_p kamayadi. Issiqlik effekti kuzatilmaydigan reaksiyalarda, ya'ni $\Delta H = 0$ bo'lsa, $\frac{\Delta H}{RT^2} = 0$ bo'ladi va K_p haroratga bog'liq bo'lmaydi.



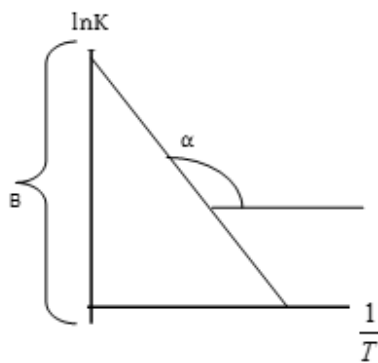
1.3-rasm. Kimyoviy muvozanat konstantasini haroratga bog'liqligi.

Yuqoridagi tenglamalardan foydalanib, reaksiyaning issiqlik effektini aniqlash mumkin. Buning uchun uni quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$d \ln K = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad \text{va integrallanadi.}$$

$$\int d \ln K = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad \ln K = \frac{\Delta H}{R} \left(-\frac{1}{T}\right) + Const$$

Grafik ko'rinishda ifodalasak,



1.4-rasm. Muvozanat konstantasini logarifmasini temperaturaga bog'liqligi.

$$B = Const = \ln K_0 \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H}{R} \quad \Delta H = R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

Agar K – muvozanat konstantasi T_1 va T_2 oralig'ida o'zgargan bo'lsa,

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) \right]$$

$$\ln K_2 / K_1 = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

1.4.5. Standart Gibbs va Gelmgolts energiyalari. Reaksiyaning

Gibbs energiyasini hisoblash.

Tenglamalar (1.4.5), (1.4.6) har qanday haroratda Gibbs va Gelmgolts energiyalarining o'zgarishini belgilaydi. (1.4.7), (1.4.8) tenglamalar termodinamik potentsiallarni standart sharoitda o'zgarishini ko'rsatadi. Ulardan farq qilib 298K da sodir bo'ladigan reaktsilarning termodinamik potentsiallarini quyidagi formulalar orqali hisoblab topish mumkin:

$$\Delta G_{r298}^{\circ} = \sum(\gamma_i \Delta G_i^{\circ})_{\text{mahs.}} - \sum(\gamma_i \Delta G_i^{\circ})_{\text{dast.moddalar}} \quad (1.4.9)$$

$$\Delta F_{r298}^{\circ} = \sum(\gamma_i \Delta F_i^{\circ})_{\text{mahs.}} - \sum(\gamma_i \Delta F_i^{\circ})_{\text{dast.moddalar}} \quad (1.4.10)$$

1 mol modda standart sharoitda oddiy moddalardan standart bosimda ($P^{\circ} = 101 \cdot 10^5$ Pa) barqaror agregat holatda hosil bo'lishidagi Gibbs va Gelmgolts energiyalarining ozgarishi standart energiya deyiladi. ΔG° , ΔF° larning qiymatlari 298K uchun jadvallarda keltiriladi. Oddiy moddalarning standart energiyalari nolga teng. Standart sharoitda Gibbs energiyasining o'zgarishini Gibbs-Gelmgolts tenglamasi bo'yicha ham hisoblash mumkin:

$$\Delta G_{r298}^{\circ} = \Delta H_{r298} - 298 \Delta S_{r298} \quad (1.4.11)$$

ΔH_{r298} va ΔS_{r298} larni hisoblashda (1.2.1.), (1.2.2.), (1.3.7.) formulalardan foydalaniladi.

1.4.6. Kimyoviy muvozanat konstantasini standart termodinamik kattaliklar yordamida hisoblash.

Standart sharoit va 298K dagi kimyoviy muvozanat konstantasini standart sharoitdagi Gibbs energiyasi tenglamasi (1.4.8.) dan hisoblab topish mumkin:

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G^{\circ}}{2,3R298} \quad (1.4.12)$$

ΔG° qiymatini (1.4.8) va (1.4.11) tenglamalar yordamida hisoblab topiladi.

Misol: Metil spirtini standart sharoitda hosil bo'lish reaksiyasining muvozanat konstantasini hisoblang. $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$ $\Delta H_{\text{CO}}^{\circ} = -105,6$;

$\Delta H_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\circ} = -192,4 \text{ kJ/mol}$; $S_{\text{CO}}^{\circ} = 189,2$; $S_{\text{H}_2}^{\circ} = 124,8$; $S_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\circ} = 227,2$ J/(mol grad).

Yechish: $\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\circ} - \Delta H_{\text{CO}}^{\circ} = -192,4 + 105,6 = -86,80 \text{ kJ/mol} = -86800 \text{ J/mol}$

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}} - S^\circ_{\text{CO}} - 2S^\circ_{\text{H}_2} = 227,2 - 189,2 - 2 \cdot 124,8 = -207,6 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta G^\circ = -86800 + 298 \cdot 207,6 = -24936,2 \text{ J/mol}$$

$$\lg K_p = \frac{24936}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 4,38$$

Eslatma:

- ✓ Aktivlik (faollik)-shunday qiymatki, uni termodinamik tenglamalarda konsentratsiya o`rniga qo`yilganda ularni real sistemalar uchun adolatli hisoblashga imkon beradi.
- ✓ Kimyoviy muvozanat dinamikdir: sistemada jarayon uzluksiz sodir bo`lib turadi, lekin to`g`ri jarayon tezligi qaytar jarayon tezligiga teng.
- ✓ Muvozanatning haraktchanligi sharoit o`zgarishi bilan u to`g`ri va qarshi tomonga siljishi mumkin.
- ✓ Muvozanatda, tashqi sharoit o`zgarmaguncha, sistema o`zgarmay qoladi.
- ✓ Muvozanat holatda sistemaning energiyasi minimal bo`ladi.
- ✓ Massalar saqlanish qonuni kimyoviy muvozanatning asosiy qonunidir.
- ✓ Muvozanat konstantasi konsentratsiyaga va reagentlarning portsiyal bosimiga bog`liq emas.
- ✓ Gibbs energiyasi va Gelmgolts energiyasining o`zgarishi bo`yicha kimyoviy reaksiya yo`nalishini aniqlash mumkin.

II BOB. FAZOVIIY MUVOZANAT TERMODINAMIKASI

Termodinamik sistema tarkibiga kiruvchi moddalar har xil agregat holatda – gaz, suyuq, qattiq bo`lishlari, bir yoki bir necha fazani hosil qilishlari mumkin.

Bir necha fazadan tashkil topgan sistemani geterogen sistema, unda yuzaga keladigan muvozanat geterogen muvozanat deyiladi.

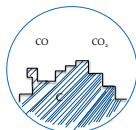
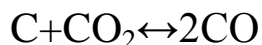
2.1. Asosiy tushunchalar.

Geterogen sistemaning chegara sath bilan chegaralangan, hamma nuqtalarida bir xil kimyoviy, fizikaviy va termodinamik xossalarga ega bo`lgan gomogen qismi faza (Φ) deyiladi.

Fazalar soni bo`yicha sistemalar bir fazali, ikki fazali, uch fazali va ko`p fazali sistemalariga bo`linadi. Misol: chin eritmalar, gazlar aralashmasi (masalan – havo) bitta fazani tashkil etadi. To`yingan eritmaning o`zi birgina fazadan iborat, lekin uning ustidagi to`yingan bug` ham nazarga olinsa, albatta ikki fazadir. Eritma tagida cho`kma (qattiq tuz) ham bo`lsa, bu sistema uch fazali bo`ladi.



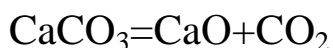
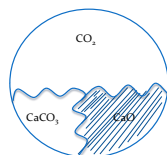
Har bir sistema bir yoki bir necha moddadan iborat bo`lib, bu moddalar sistemasining tarkibiy qismlari deb ataladi. Sistemadan ajralgan holda uzoq vaqt mavjud bo`la oladigan tarkibiy qism (individual kimyoviy birikma) component deyiladi. Komponentlar oddiy va murakkab bo`lishi mumkin.



Termodinamik sistemadagi qar qaysi fazalarning kimyoviy tarkibini to`la ifodalash uchun etarli bo`lgan modda xillarining eng kichik soni komponentlar soni (K) deb ataladi.

Har bir komponent boshqa komponentlarga bog`liq bo`lmagan holda mavjud bo`la oladi va o`zgarishi mumkin. Muvozanatdagi sistemalar komponentlar soniga qarab – bir, ikki va ko`p komponentli bo`ladi. Komponentlar sonini aniqlashda sistemaning hamma tarkibiy qismlari hisobga olinmaydi. Masalan: osh tuzining suvli eritmasida H_2O , H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- zarrachalari bor, lekin komponentlar soni 2 ta - H_2O , $NaCl$. Kaltsiy karbonatning parchlanishida, muvozanat vaqtida sistemada uchta tarkibiy qism (CaO , $CaCO_3$, CO_2) bo`lishiga qaramay, komponentlar soni 2 ga teng.

Fizikaviy sistemalarda komponentlar soni sistemadagi moddalar soniga teng bo`ladi. Kimyoviy sistemalarda komponentlar soni moddalar sonidan sistemada borayotgan kimyoviy reaksiyalar soni ayirmasiga teng bo`ladi:



$$K = 3 - 1 = 2$$

Sistemaning termodinamik holati erkinlik darajasi bilan xarakterlanadi (F).

Fazalar soni va xiliga xalal bermay turib, ma'lum chegarada ixtiyoriy ravishda o`zgartirish mumkin bo`lgan parametrlar soni - sistemaning erkinlik darajasi deyiladi. Ularga harorat T, bosim P, konsentratsiya C misol bo`ladi. Erkinlik darajasi bo`yicha sistemalar invariantli (F=0), monovariantli (F=1), bivariantli (F=2) bo`ladi. Masalan: P-const da tuzning to`yingan eritmasi monovariantli (F=1), chunki haroratning har bir qiymatiga ma'lum konsentratsiyali to`yingan

eritma mos keladi. To'yinmagan eritma - bivariantli (T, C). Gazlar aralashmasi – bivariantli (ta'sir etuvchi parametrlar P, T, va V. Lekin, P va T o'zgartirilsa, V – o'z-o'zidan o'zgaradi. Chunki bu uchchala kattalik $PV=nRT$ bilan bog'langan.

2.2. Gibbsning fazalar qoidasi.

Sistemaning tashqi parametrlari (P, T) o'zgarsa, muvozanat buziladi: eritma konsentratsiyasi o'zgaradi yoki biror faza yo'qoladi, yoki yangi faza hosil bo'ladi. Bu kabi o'zgarishlar sistemada yangi muvozanat yuzaga kelgunga qadar davom etadi. Fazalarni bu kabi bir-biriga aylanishida o'zgaradigan parametrlar soni fazalar qoidasi asosida topiladi. Fazalar qoidasi komponentlar, faza, sistemaning erkinlik darajasi kabi tushunchalar orasidagi munosabatni ko'rsatadi. Fazalar qoidasi: K komponentli geterogen sistemada erkinlik darajasi bilan fazalar sonining yig'indisi komponentlar soni plus 2 ga teng:

$$F + \Phi = K + 2 \quad \text{undan } F = K - \Phi + 2$$

2 – bosim va harorat. Agar tashqi parametrlardan faqat T-harorat ta'sir etsa, ya'ni $P = \text{const}$ bo'lgan sistemalarda (kondensirlangan, ya'ni qattiq va suyuq fazalardan iborat sistemalar uchun) erkinlik darajasi soni

$$F = K - \Phi + 1$$

2.3. Bir komponentli sistemalar.

Fazalari o'zaro muvozanatda turgan bir komponentli geterogen sistemalar muxim amaliy ahamiyatga ega. Bunday sistemalarni o'rganishda fazoviy diagrammalardan yoki holat diagrammalaridan keng foydalaniladi. Bunday sistemalarda fazalar almashinuvi sistema to'yingan bug' bosimini haroratga qarab o'zgarishi bilan ifodalanadi.

Holat diagrammalarini tahlili, sistemadagi fazalar sonini, ularning mavjud bo'lish chegaralarini, komponentlarni o'zaro ta'sirlashuv xarakterini, yangi hosil bo'lgan birikma va uning tarkibini aniqlash imkonini beradi.

Bir komponentli sistemalariga barcha toza oddiy va murakkab moddalar (m: S, Fe, suv, AgNO_3 va boshqalar) kiradi. Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi $F = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$ ko'rinishda yoziladi.

Erkinlik darajasi maksimal qiymatga fazalar soni eng kichik, ya'ni 1 ga teng bo'lganda ega bo'ladi: $F = 1 - 1 + 2 = 2$.

Bu erkinlik darajalari bosim va harorat. Bosimning haroratga bog'liqlik grafigi holat diagrammasi deb ataladi. Holat diagrammasini tahlil qilish fazalar sonini, ularni mavjud bo'la olish chegarasini aniqlash,

komponentlarni ta`sirlashuv xarakterini, yangi birikma hosil bo`lishi va tarkibini aniqlash imkonini beradi. Holat diagrammalari komponentlarni ajratib olmay tahlil qilishga imkon beradi.

Ko`p komponentli sistemalarni tahlil qilishning fizik-kimyoviy usullari 1912-1914 yillarda N.S. Kurnakov tomonidan taklif etilgan. Misol tariqasida suv, muz, bug`dan iborat muvozanatdagi sistemani ko`rib chiqamiz.

Komponent – suv (H_2O) 1 ta. Bu sistema uch fazali, lekin fazalar soni bosim va haroratga bog`liq. Haroratning ortishi muzning hammasini suvga aylanishiga, bosimning ortishi bug`ni suvga aylanishiga olib keladi.

Agar:

$$F=3 \text{ bo`lsa, } F=0$$

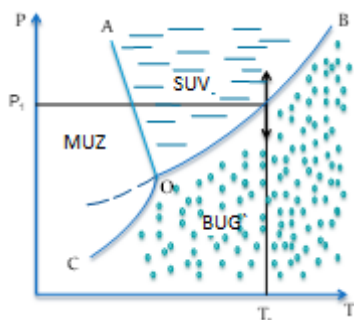
$$F=2 \text{ bo`lsa, } F=1$$

$$F=1 \text{ bo`lsa, } F=2$$

Demak, bir komponentli sistemada fazalar soni ko`pi bilan 3ga, erkinlik darajasi esa 2ga teng bo`ladi, u ham bo`lsa T va P. Shuning uchun ularni tasvirlashda tekislikdagi koordinatalar sistemasidan foydalaniladi.

Rasmda suvning holat diagrammasi keltirilgan. Abtsissalar o`qiga harorat, ordinatalar o`qiga suv bug`ining bosimi qo`yilib, rasmda ko`rsatilgan diagramma hosil qilinadi. Undagi uchta soha – muz, suv va bug`ga to`g`ri keladi. Har bir soha ichida 2ta parametрни (P,T) ham mustaqil o`zgartirish mumkin, chunki $\Phi = 1$ da erkinlik darajasi $F=2$.

$$F=3-1+2=2$$



2.1-rasm. Suvning holat diagrammasi.

AO, BO, va CO chiziqlar sistemada 2ta faza muvozanatda turgan holatni ifodalaydi (ya'ni fazalar chegarasini bildiradi). Har bir egri chiziq bir fazadan ikkinchi fazaga o`tishda haroratning bosimga bog`liqligini ko`rsatadi.

Egrilarning og`ishi Klauzius-Klapeyron tenglamasi bilan belgilanadi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}$$

bu erda:

ΔH - bir fazaning ikkinchi fazaga aylanish issiqligi;

V_2 - yuqoriroq haroratda barqaror bo`lgan fazaning hajmi;

V_1 - pastroq haroratda barqaror bo`lgan fazaning hajmi;

T - bu ikki fazaning muvozanat harorati.

Agar va ΔH ma'lum bo`lsa harorat bir oz o`zgarganda bosim qaysi tomonga o`zgarishini bilish mumkin.

OB chizig`i suvning bug`lanish egrisi. Bunda, Klauzius – Klapeyron tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{\text{ôyè}} - V_{\text{çyè}})}$$

bu erda:

ΔH - suvning bug`ga aylanish issiqligi,

T - suvning bug`ga aylanish harorati,

V_2 – bug`ning hajmi,

V_1 – suvning hajmi.

Klauzius – Klapeyron tenglamasidan foydalanishda suyuqlikning hajmi bug`ning hajmiga qaraganda g`oyat kichik ekanligini nazarda tutsak, yuqoridagi tenglama quyidagi shaklni oladi:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_{\text{bug}}}$$

Suv bug`langanda sistemaga issiqlik beriladi, shuning uchun sistemaning $\Delta H > 0$ va $V_2 > V_1$. Bu holda haroratning oshishi bosimning ortishiga olib kelmoqda. Shuning uchun OB egri o`ng tomonga og`gan.

OA chizig`i suvning muzlash harorati bilan bosim orasidagi bog`lanishni ko`rsatadi. Bu hol uchun

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{\text{suv}} - V_{\text{muz}})}$$

Suv uchun $V_{\text{muz}} > V_{\text{suv}}$ $V_{\text{suv}} - V_{\text{muz}} < 0$ va $\frac{dP}{dT} < 0$ bo`ladi.

Shuning uchun OA egrisi chap tomonga og`adi, ya'ni bosim ortishi bilan muzning erish haroratini pasayishini bildiradi.

OC chizig`i uchun

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{\text{bug}} - V_{\text{muz}})}$$

$V_{\text{bug}} > V_{\text{muz}}$ $\Delta V > 0$, $\Delta H > 0$ va OC chiziq o`ngga og`adi.

Egrilarning har bir nuqtasida sistema monovariantli, ya'ni erkinlik darajasi 1ga teng.

$$F=3-2=1$$

Demak, mustaqil ravishda bitta parametрни yoki P, yoki T ni o'zgartirish mumkin. Ikkinchi parametr unga bog'liq ravishda o'zi o'zgaradi. T_1 haroratda sistema faqat P_1 bosimda muvozanatda bo'ladi. Agar T_1 da P ni ham o'zgartirsak sistema bir fazali bo'lib qoladi. O nuqtada 3ta faza muvozanatda turibdi, erkinlik darajasi $F=3-3=0$ ga teng. Bu holda sistema, ya'ni bug`- suv - muz faqat $0,0076^{\circ}\text{C}$ va $1,033 \cdot 10^5 \text{Pa}$ da birga mavjud bo'la oladi, ya'ni sistema muvozanatda bo'ladi. O nuqta uchlamchi nuqta (yoki evtektik nuqta) deyiladi. Parametrlardan birortasini juda kichik o'zgarishi ham muvozanatning buzilishi va fazalardan birortasini yo'qolishiga olib keladi. Masalan, harorat oshirilsa muz erib ketadi, pasaytirilsa, suv muzlab qoladi. Agar bosim oshirilsa bug` kondensatlanadi va h.z.

2.4. Ikki komponentli sistemalar.

Ikki komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qoidasi quyidagicha yoziladi: $F=2-\Phi+2$.

$\Phi=4$ da $F=0$ bo'ladi. Demak, fazalar soni 4 dan ortiq bo'lishi mumkin emas.

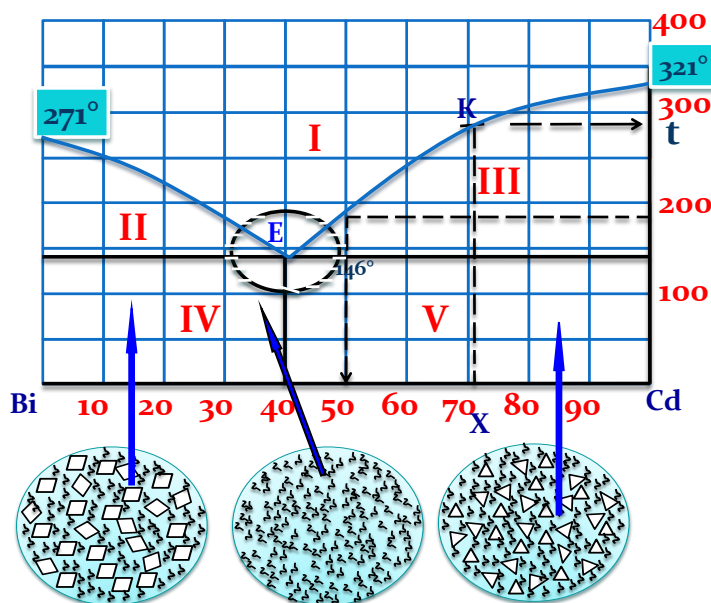
Erkinlik darajasining maksimal qiymati 3 ga teng ($\Phi=1$ da). Bular bosim, harorat va kontsentratsiya. Bu holda sistemaning holatini 3 o'lchovli (fazoviy) diagramma bilan ifodalanadi. Ko`pincha ikki komponentli sistemalar $P=\text{const}$ yoki $T=\text{const}$ da o`rganiladi. Unda fazalar qoidasi

$F=2-\Phi+1=3-\Phi$ ko`rinishida yoziladi, holati harorat-tarkib yoki bosim-tarkib diagrammalarida ifodalanadi. Bu diagrammalar tekislikda yotadi va holat diagrammalari deb ataladi. holat diagrammalarini tahlil qilish - fazalar sonini aniqlash, ularning mavjud bo'la olish chegaralarini belgilash, komponentlarning ta'sirlashish xarakterini aytib berish imkonini beradi. Ular yordamida komponentlarni sistemada turgan holda tahlil qilinadi. Bu usul ko`p komponentli sistemalarni tahlil qilishning fizik-kimyoviy usuli bo'lib, uni 1912-1914 yillarda akademik N.S. Kurnakov taklif etgan.

Fizik-kimyoviy usulning mohiyati shuki, sistemaning tarkibini uzluksiz o'zgartirib borib, fizikaviy xossalari – bug` bosimi, elektr o`tkazuvchanligi, solishtirma og`irligi, sovush harorati o'zgarishi tekshiriladi. Olingan natijalardan tarkib-fizik xossa diagrammasi (holat diagrammasi) tuziladi. Bunday diagrammalardan ba'zilarini ko`rib chiqamiz.

Suyuq holatda bir-biri bilan cheksiz aralashadigan, qattiq holatda bir-birida erimaydigan sistemalarga misollar keltirsak: antipirin-fenatsetin atsetilsalitsil kislota-amidopirin monobromkamfora-salol va boshqalar.

Bunday sistemalarda bug` fazasi bo`lmaydi. Shuning uchun kondensirlangan sistemalar deyiladi. Misol qilib Bi – Cd dan iborat sistemada fazalar o`zgarishini ko`rib chiqamiz. Buning uchun tarkib-harorat koordinatalari tuziladi.



2.2-rasm. Ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

A va B nuqtalar toza moddalarning kristallanish haroratiga to`g`ri keladi. Ulardan yuqorida sistema suyuq holatda, A, B nuqtalardan pastda qattiq holatda bo`ladi. Agar A moddaga B modda qo`shib borilsa, A moddaning kristallanish harorati A nuqtadan pastda bo`lib, B modda miqdori ortgan sari AE chizig`i bo`ylab pasayadi. Xuddi shunga o`xshash B moddaga A modda qo`shib borilsa, kristallanish harorati BE chizigi bo`ylab pasayadi. Bu chiziqlarda 2tadan faza bor – ikkala moddaning suyuq aralashmasi va qattiq A yoki B.

1- sohada 1ta faza – ikkalasining suyuq aralashmasi bor ($F=1$).

AE chizig`i likvidus deb ataladi.

2- sohada A va B ning suyuq aralashmasi va A ning kristallari;

3- sohada A va B ning suyuq aralashmasi va B ning kristallari mavjud.

CED chizig`i solidus chizig`i deyiladi. Undan pastda kontsentratsiya hisobga olinmaydi. U erda faqat harorat erkinlik darajasi bo`ladi.

4- sohada A ning yirik kristali, A va B ning mayda kristallari;

5- sohada B ning yirik kristali va A va B ning mayda kristallari bor.

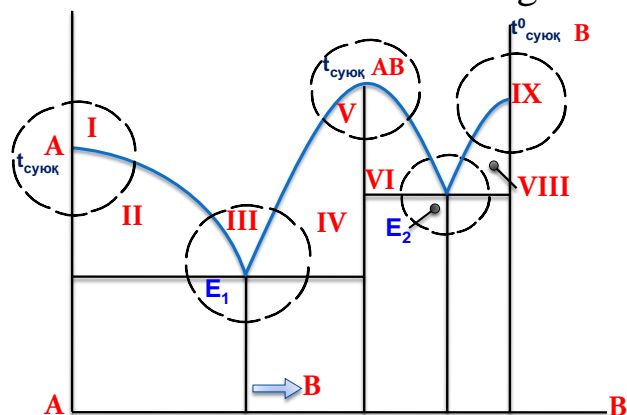
Diagrammadagi E nuqta eng past kristallanish nuqtasi bo`lib, unda A va B moddalar baravar kristallanadi. Bu nuqtaga to`qri keladigan aralashma effektik aralashma deyiladi, harorat esa effektik harorat deyiladi. Bu haroratdan pastda sistema suyuq holatda bo`lmaydi. Effektik haroratda ikkala komponentning kristallari suyuq effektik aralashma tarkibiga proporsional ravishda kristallanadi va oxirigacha shunday davom etadi.

E nuqtada uchta faza $\Phi = 3$ $F = 0$.

Sistema parametrlari o`zgartirilsa qanday o`zgarishlar bo`lishini ko`rib chiqamiz. K nuqtani olsak, u I sohada turibdi; uni tarkibini X deymiz (70% B). U t" gacha sovutilsa, A nuqtaga keladi. Bu aralashma tarkibida B ni kristallari va (A va B) suyuq aralashma bor va sistema muvozanatda emas. X tarkib umumiy bo`ladi. Sistema B ni ma'lum qismi kristallga tushganda muvozanatga keladi. Muvozanatdagi fazalar tarkibini topish uchun t" ni likvidus bilan kesishguncha davom etiriladi. 1 va 2 gacha 1 dan tarkib o`qiga perpendikulyar tushirilib, suyuq aralashma tarkibi topiladi (X1 60% B), qolgani B ni kristalli. A nuqtadan B nuqtagacha tarkibni izotermik o`zgartirilsa suyuq faza bilan qattiq faza tarkiblari o`zgarmaydi, faqat ularning massalari nisbati o`zgaradi. Bu nisbatni richag qoidasi asosida topiladi.

Muvozanat vaqtida fazalar massalarining nisbati umumiy tarkib o`qida izoterma ordinatasiga to`g`ri keladigan kesmalar nisbatiga teskari proporsional bo`ladi. A nuqtada sistemani tashkil etgan moddalar bir-biri bilan reaksiyaga kirishib kimyoviy birikma hosil qiladigan bo`lsa, (masalan: Bi-Te) unda holat diagrammasi murakkablashadi.

Kimyoviy birikma hosil bo`lishi kuzatiladigan erish diagrammasi



2.3-rasm. Bir-biri bilan reaksiyaga kirishadigan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

2.4.1. Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi. Gibbsning fazalar qoidasini ikki komponentli sistemalarda qo'llanishi.

2.4.2. Fizik va kimyoviy tahlil tushunchasi. Termik tahlil.

Har xil sistemalarning holat diagrammalari termik tahlil usuli yordamida chiziladi. Avval tekshirilayotgan moddalardan bir necha xil tarkibli qotishmalar tayyorlanadi. Toza moddalarni va qotishmalarni (7 yoki 9, 11 ta) sovush egrilari olinadi. Buning uchun ularni avval qizdirib suyuq holatga o'tkaziladi (qizdirish moy xamomlarida olib boriladi; qizdirilayotgan paytda sistema xamomdan issiqlik yoki energiya oladi, shuning uchun harorat bir tekisda pasaya boradi) va vaqt birligida haroratlarning o'zgarishi o'lchab boriladi. 1- va 9-chi chiziqlar toza moddalarga mos keladi. Harorat avvaliga bir tekisda pasayadi. Qotish haroratiga yetgach, toza modda qota boshlaydi (chunki sistema sovuyotganida moy xamomidan olgan issiqlikni tashqariga beradi). Bu vaqtda issiqlik ajralib chiqishi tufayli harorat o'zgarmaydi (bu diagrammada gorizontaal chiziqqa to'g'ri keladi). Chunki, bu erda $\Phi = 2$ va $F = 1 - 2 + 1 = 0$. Moddaning hammasi qotib bo'lgach, harorat yana pasaya boshlaydi, bu erda suyuq faza yo'qoladi. $\Phi = 1$ va $F = 1 - 1 + 1 = 1$ Qolgan chiziqlar aralashmalarining kristallanish (qotish) jarayonini ko'rsatadi.

2,3-chi chiziqlarni ko'rsak, avval suyuq qotishma soviy boshlaydi, bu vaqtda harorat bir tekis pasayadi. Moddalardan bittasi qota boshlagach, issiqlik ajralib chiqishi tufayli sovush tezligi pasayadi, chiziq sinadi. Ikkinchi modda kontsentratsiyasi oshib borgan sari sinish nuqtasi pasayaveradi. Ma'lum haroratga yetgach ikkala modda baravar qotadi va harorat o'zgarmay qoladi (ya'ni, ikkala modda bir vaqtda bir fazadan ikkinchi fazaga o'tadi va issiqlik ko'p ajralib chiqadi, shuning uchun gorizontaal chiziq oldingilaridan farqli kengroq bo'ladi). Aralashma qotib bo'lgach sovush davom etadi.

4 – chiziq eftektik aralashmaga mos keladi. U eng past haroratda qotadi. Unda suyuq aralashma tarkibi bilan qattiq aralashma tarkibi bir xil bo'ladi. Olingan sovush egrilaridan qotish nuqtalari tarkib-harorat diagrammasiga ko'chirilib holat diagrammasi chiziladi.

2.5. Farmatsiyadagi ahamiyati.

Farmatsiyada «mos kelmaslik» termini juda ko'p ishlatiladi. Mos kelmaslik deganda o'zining dastlabki xossalarini (fizik, kimyoviy,

farmakodinamik) o`zgarishi va sifatini yomonlashishiga olib keladigan jarayon tushuniladi. Holat diagrammalaridan foydalanib fizikaviy nomutanosiblikni (bu effektik nuqtada kuzatiladi) - kukunlarning nam tortib qolishi, emulsiyalarning qavatlanishi; kimyoviy mos kelmaslik – moddalarning kimyoviy birikmalar hosil qilishining oldini olish mumkin.

Ba'zi hollarda holat diagrammalari dori shakllarini tayyorlashda qo`llaniladi. Masalan: suppozitoriyalar (shamchalar) uchun asos tayyorlashda. Diagrammalar shamchalarning ratsional tarkibini topib olishga yordam beradi. Bu asoslar 35-36⁰C da eriydigan va 32⁰C dan pastda yumshamaydigan bo`lishi kerak. Shu yo`l bilan 40% salomas va 60% metilsteriat; 80% parafin va 20% metilsteriat tarkibli asoslar olingan.

Undan tashqari parchalanmay suyuqlanadigan qattiq dori moddalar aralashmalarining tarkibini tahlil qilishga imkon beradi.

Dorivor moddalarning biologik ta'sirini oshirishda qo`llaniladi. Yomon eriydigan dorivor moddalarning biologik ta'siri ularning dispersligini oshirish bilan ya'ni, zarrachalarining o`lchamini kichraytirish bilan yaxshilanadi. Buning uchun yomon eriydigan dori moddani fiziologik inert yaxshi eriydigan modda bilan aralashtiriladi va termik tahlil usuli orqali effektik aralashma tarkibi topiladi. Bu aralashma tarkibiga to`g`ri keladigan tarkib bo`yicha aralashma tayyorlab, suyuqlantiriladi va sovutiladi. Kristallanganda juda mayda kristallar hosil bo`ladi va ularning biologik ta'siri kuchayadi. Shu yo`l bilan tiozolning biologik ta'siri kuchaytirilgan. Uning fiziologik inert modda – mochevina bilan effektiv aralashmasi tayyorlangan.

III BOB. ERITMALAR

Eritmalar – tabiatda uchraydigan eng ko`p tarqalgan sistemalardan biridir. Havo–gazsimon, suv havzalari–suyuq, tog` jinslari–qattiq eritmalardir.

Inson, hayvon va o`simliklar organizmdagi barcha fiziologik suyuqliklar-eritmalardir. Katta yoshli odam tanasi massasining 60-70 %, chaqaloqlarnikining esa 75-80 % suvli eritmalardan iborat.

Xujayralardagi, organlardagi va to`qimalardagi modda almashinish jarayoni erigan holatda sodir bo`ladi. Inson iste'mol qiladigan ozuqalar ham asosan eritmalardir.

Barcha suyuq dori shakllari – tomchilar, qaynatmalar, damlamalar, nastoyka, qaynatma va in'ektsiyalar eritmalardir. Boshqa dori shakllariga

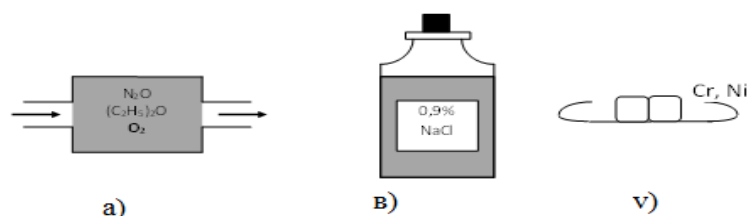
nisbatan eritmalarining ko'pgina afzalliklari mavjud. Ular tez so'riladi, zero ularning farmakologik samarasi tezroq sodir bo'ladi; shilliq pardalarni achishtirmaydi, ularni tayyorlash, dozalash va qo'llash oson. Ta'kidlash lozim, qariyb barcha farmakologik preparatlar organizmga davolash ta'sirini erigan holda ko'rsatadi. Dori vositalarining asosiy qismini sintez qilish, ishlab chiqarish eritmalarda amalga oshiriladi.

Shunday ekan, biologiyadagi, farmatsiyadagi, tibbiyotdagi taraqqiyot ko'p jihatdan eritmalar haqidagi ta'limot rivojiga uzviy bog'liq.

3.1. Eritmalarning umumiy tavsifi. Ideal eritmalar.

Eritma-ikki va ko'p komponentli gomogen sistema bo'lib, unda bitta yoki bir nechta modda boshqa modda muhitida bir tekisda tarqalgan bo'ladi.

Agregat holat iga qarab eritmalar gazsimon, suyuq va qattiq bo'lishi mumkin (rasm 3.1).



3.1-rasm. Tibbiyotda qo'llaniladigan eritmalar ni agregat holati.

a – azot monoksid va kisloroddagi efir (gaz narkozi), b – suvdagi natriy xlorid (fiziologik eritma); v – nikeldagi xrom (tish protezi).

Masalan, gazlar aralashmasi (havo) gazsimon eritma, tuzlarni suvdagi eritmasi – suyuq, oltinni misdagi qotishmasi qattiq eritma. Ko'p sohalarda, xususan farmatsiyada suyuq eritmalar ko'p ishlatiladi.

Har bir eritma erigan modda va erituvchidan tashkil topadi. Umuman, erituvchi va erigan modda qay darajada shartli tushunchalardir. Masalan, spirtni suvdagi yoki suvni spirdagi eritmalarini olsak, ularning o'zaro nisbatiga qarab spirtni suvdagi yoki suvni spirdagi eritmasi bo'lishi mumkin.

Odatda eritmada va eriguncha birhil agregat holatda bo'lgan komponent erituvchi bo'ladi. Masalan, glyukoza (qattiq modda)ning suvli eritmasida suv erituvchi hisoblanadi.

Elektrolitlar eritmasida qanday nisbatda bo'lishidan qat'iy nazar har doim elektrolitlar erigan modda hisoblanadi (masalan, 96%li sulfat kilotaning suvdagi eritmasi).

Eritmalarni organizm hayot faoliyatidagi ahamiyati.

Ko'pgina kimyoviy reaksiyalar faqatgina unda ishtirok etuvchi moddalar erigan holatda bo'lgandagina sodir bo'ladi. Eritmalar haqidagi ta'limot shifokorlar uchun alohida ahamiyat kasb etadi. Chunki muhim biologik suyuqliklar - qon, limfa, peshob, suyuqlik, tel, ko'z yoshi, oqsil uglevodlar, lipidlarning suvdagi eritmasidir. Ovqatni hazm bo'lishi ham ozuqa moddalarni erigan holati bilan bog'liq. Tirik organizmdagi biokimyoviy reaksiyalar ham eritmalarda sodir bo'ladi.

Ta'kidlash lozim, biologik suyuqliklar ozuqa moddalarni (yog'lar, aminokislotalar, kislorod) dori vositalarini organlarga va to'qimalarga etkazib berishda, shuningdek, organizmdan metabolitlar (mochevina, bilirubin, karbonat anhidrid) va boshqalarni chiqarishda ishtirok etadi. Ayrim biologik suyuqliklar tarkibi jadval 3.1 da keltirilgan.

Qon zardobi xujayralar – limfotsitlar, eritrotsitlar, trombotsitlar uchun muhit hisoblanadi.

Organizmning suyuq muhitida doimiy kislotalilik, shuningdek, tuzlar va organik moddalar konsentratsiyasi o'zgarmay saqlab turiladi. Bunday doimiylik konsentratsion **homeostaz** deyiladi.

Keltirilgan misollar shifokorlar uchun eritmalarning xossasini o'rganish naqadar muhim ekanligini ko'rsatadi.

Suv eng noyob erituvchi. Suv er yuzida eng ko'p tarqalgan erituvchi. O'rtacha 70 kg og'irlikdagi odamning taxminan 40 kg massasi suvdan iborat. Bu suvning 25 kg xujayralar ichida bo'lsa, qolgan 15 kg xujayradan tashqarida bo'lib, unga qon zardobidagi, xujayralar orasidagi, bel-miya suyuqligidagi, ko'z ichidagi, oshqozon-ichak tizimidagi suyuqliklarda saqlanadigan suv kiradi. Hayvon va o'simlik organizmidagi suv odatda 50% dan ko'p, ayrim holda suvning miqdori 90-95% gacha bo'lishi mumkin.

Jadval 3.1

Ayrim suyuqliklarning ionli tarkibi, mmol/l

Biosuyuqlik	Na^+	K^+	Ca^+	Cl^-	HCO_3^-	Oqsilning massa ulushi, %
Qon zardobi	140	5	2,5	105	27	6-8
Tserebrospinal suyuqlik	140	3	1,3	120	21	0,03
Sinovial suyuqlik	140	4	-	120	25	0,03
Astsitik suyuqlik	135	3,5	1,8	105	30	-
Tel	75	5	2,5	7,5	-	-
Ko'z yoshi	140	5	-	115	20	0,8
So'lak	60-100	7-20	1,5-4	60-80	10-20	0,5
Oshqozon shirasi	20-60	6-7	-	145	-	0,5
Siydik	150	36	5	160	-	-

Jadval 3.2.da taqqoslash uchun suv va boshqa suyuqliklarning fizik kimyoviy xossalari keltirilgan. Ta'kidlash lozim, suv eng avvalo ionli va ko'pgina qutblangan birikmalarni eritadi. Suvning bunday xususiyati, ko'p jihatdan uning yuqori dielektrik xossasi bilan bog'liq ($\epsilon=78,5$). Kulon qonuniga muvofiq, ionlararo tortilish kuchi ϵ , qiymatga teskari proportsional tarzda o'zgaradi. Ionlararo tortilish kuchi, agar suvda ionli birikmalar eritilganda taxminan 80 marta kamayadi. Natijada ko'pgina ionli birikmalar dissotsiyalanadi va suvda yuqori eruvchanligi bilan ajralib turadi.

Jadval 3.2

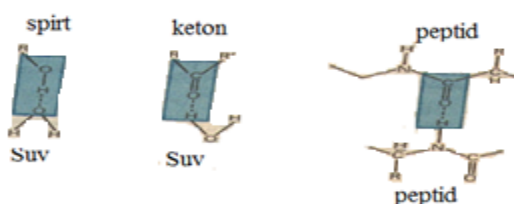
Erituvchilarning fizik-kimyoviy xossalari

Xossasi	Suv	Etil spirti	Geksan
Suyuqlanish (muzlash) temperaturasi, K	273	161	178
Qaynash temperaturasi, K	373	352	342
Zichligi kg/m^3 277 K da	1000		
273 K da	916,7		
293 K da	999,9	789	659
Molyar issiqlik sig'imi S, J/(K·mol)	75,3	112	195
Molyar suyuqlanish issiqlik, kJ/mol	6,00	5,02	
Dielektrik o'tkazuvchanligi	78,5	25,2	1,9
Molyar bug'lanish issiqligi, kJ/mol	40,8	39,3	31,5
Qovushqoqligi, $\text{N}\cdot\text{s/m}^2$, 293 K da	0,01	0,0012	0,0032
Dipol momenti*, $\text{Kl}\cdot\text{m}$	$6,1 \cdot 10^{-30}$	$5,7 \cdot 10^{-30}$	0
Sirt tarangligi, n/m, 293 K da	0,0728	0,0223	0,0184

* $1 \cdot 10^{-30} \text{ Kl}\cdot\text{m}=1\text{D}$

Suvda yaxshi eriydigan moddalar sinfiga, uglevodlar, aldegidlar, ketonlar, spirtlar kabi qutblangan organik moddalar kiradi. Ularning suvda eruvchanligi suv molekulalarini bunday qutblangan funktsional guruxlar saqlovchi moddalar bilan qutblangan bog'lar hosil qilishga moyilligi bilan tushuntiriladi. Masalan, gidroksil guruhli spirtlar va shakarlar bilan yoki karbonil guruhida kislorod atomi saqlovchi aldegidlar va ketonlar bilan shunday qutbli bog'lar hosil bo'ladi.

Quyida biologik sistemalardagi moddalarni erishida muhim bo'lgan vodorod bog'larni vujudga kelishi bo'yicha misol keltirildi:



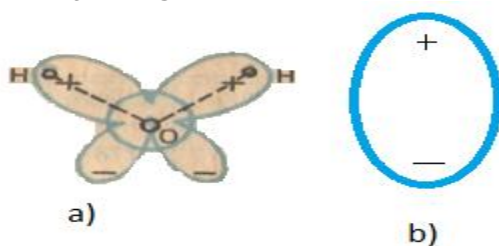
Suv yuqori qutblangan bo'lgani uchun moddalarni gidrolizlashi mumkin.

Suv organizmning ichki muxitini asosiy qismini tashkil etgani uchun organizmdagi so'rilish, ozuqa moddalarni almashinish mahsulotlarini harakatlanishini ta'minlaydi. Ta'kidlash lozim, moddalarning, masalan glyukozaning oksidlanish mahsuloti suvdur. Bu jarayonlar natijasida suvni hosil bo'lishi ko'p miqdorda energiya (tahminan 21-29 kJ/mol) ajralishi bilan sodir bo'ladi.

Jadval 3.2 da ko'rsatilgandek, suvning yana bir qancha o'ziga xos muxim anomal xossalari mavjud, chunonchi sirt tarangligi yuqori, qovushqoqligi past, qaynash va suyuqlanish temperaturasi yuqoriroq, suyuq xolatdagi zichligi qattiq holdagisidan yuqoriroq.

Suv molekulasida bitta atom kislorod va ikkita vodorod atomlaridan tashkil topgan. Bog'lar orasidagi burchak 104.5° . Elektronlarni kislorod atomi atrofida taqsimlanishining assimetriyaliligi natijasida elektron bulutining manfiy elektr zaryadi (juftlanmagan elektronlar) kislorod atomining musbat zaryadi markaziga mos kelmaydi. Bu suv molekulasining katta elektrik dipol momentini vujudga kelishiga olib keladi (rasm 3.2). Bu o'z navbatida suvning qutbli hossasini va qutbli hamda kam eriydigan qutblanmagan moddalarning eruvchanligini yaxshilaydi.

Suv uchun molekularlar guruhlarini vodorod bog'lari bilan bog'langan assotsiatlarni mavjudligi xarakterlidir.



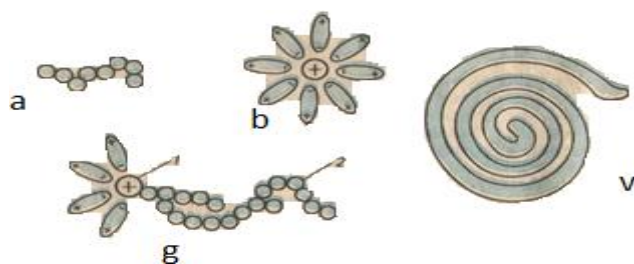
3.2-rasm. Suv molekulasining tuzilishi.

a) molekulada zaryadlarni taqsimlanishi; b) sxematik ifodalash.

Eruvchan zarrachalar funktsional guruhlarining suvga moyilligiga qarab, gidrofil (suvni tutuvchi), suv bilan oson solvatlanuvchi, gidrofob (suvni ittaruvchi) va difil (bir tomoni-gidrofil, ikkinchi tomoni gidrofob) tuzilishlarga bo'linadi.

Gidrofil guruhlariga qutblangan funktsional guruh saqlagan birikmalar: -OH (gidroksil), NH_2 - (amin), -SH (tiol), -COOH (karboksil) kiradi. Gidrofoblarga qutblanmagan guruhlar: masalan, uglevodorodli radikallar: $CH_3-(CH_2)_n -$; $C_6H_5 -$ kiradi. Difil birikmalarga esa

aminokislotalar, oqsillar, yog` kislotalari, sovun va boshqa sirt faol moddalar kiradi.



3.3-rasm. Moddalarni suvga munosabati:

a) gidrofob molekula; b) gidrofil ion; v) dipol molekula; g) oqsil molekulasi; 1) gidrofil qismi; 2) gidrofob qismi.

Suyuq eritma hosil bo`lganda erigan modda alohida molekula yoki bir necha molekulalardan tashkil topgan assotsiatlar holatida, ba'zan qisman yoki to`liq ionlarga dissotsialangan ko`rinishda bo`lishi mumkin. Shu sababli suyuq eritmalar noelektrolitlar va elektrolitlar eritmalariga bo`linadi.

Bundan tashqari kolloid va yuqori molekulali birikmalar eritmaları ham mavjud, ular haqida alohida bo`limlarda ma'lumotlar beriladi.

1. Eritmalar holatini ifoda qiluvchi asosiy parametrlar – temperatura, bosim va konsentratsiyadir. Konsentratsiya turli usullarda ifodalanadi:

2. Molyar konsentratsiya C_i (mol/l yoki mol /m³) 1 litr yoki 1 m³ eritmada erigan moddaning miqdori ko`pincha qisqartirib $M_{\text{qmol/l}}$ deb yoziladi, masalan, 1 mol KCl –bir molyarli (1 mol/l kaliy xlor eritmasi.)

3. Molyal konsentratsiya m_i (mol/kg) – 1 kg eritmada erigan moddaning miqdori.

4. Erigan moddaning molyar xissasi X_i – erigan modda miqdorining tarkibiga kiruvchi barcha moddalar, jumladan erituvchi miqdoriga bo`lgan nisbatiga teng.

5. $X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$, har doim $\sum X_i = 1$

4. Erigan modda massa hisssasi ω_i – erigan modda massasini m_i eritma m_3 massasiga bo`lgan nisbati:

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_3}$$

Fizik kimyoda ko`p xollarda eritmalar konsentratsiyasini ifodalashda molyal konsentratsiya va molyal xissa ishlatiladi; ular orasida quyidagi nisbat mavjud:

$$X_i = \frac{m_i}{m_i + \frac{1000}{M_i}},$$

bu erda m_i – erituvchining molyar massasi.

Misol: natriy bromidning suvli eritmasining massa hissasi ω_{NaBr} 25% bo'lgandagi zichligi $\rho=1,223$ g/ml, eritma tarkibini molyar hissa bilan ifodalasak va uning konsentratsiyasini molyar va molyal konsentratsiya bilan hisoblasak; suvning mollar soni (n_1) va NaBr (n_2) : hisoblaymiz:

$$n_1 = \frac{75}{18} = 4,167 \text{ mol va } n_2 = \frac{25}{102.9} = 0,243 \text{ mol}$$

NaBr ning molyar xissasi:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0.243}{0.243 + 4.167} = 0,0551$$

Suvning molyal hissasi $x_1 = 1 - 0.0551 = 0,9449$

100 g NaBr eritmasining hajmi:

$$V = \frac{g}{\rho} = \frac{100}{1.223} = 81.8 \text{ ml}$$

NaBr eritmasining molyar konsentratsiyasini topamiz:

$$C = \frac{n_2}{V} = \frac{0.243}{81.8 \cdot 10^{-3}} = 2,97 \text{ mol/l}$$

NaBr eritmasining molyal konsentratsiyasini m hisoblaymiz: masala sharti bo'yicha 0,243 mol NaBr 75 g H₂O ga to'g'ri keladi, m – 1000 g H₂O, u holda

$$m = \frac{0.243 \cdot 1000}{75} = 3,24 \text{ mol/kg}$$

3.1.1. Eritmalar nazariyasi haqida.

Eritmalarning fizikafiy nazariyasi. (Vant-Goff, Arrenius, Ostvald) eritmalarni erigan modda zarrachalarni eritma hajmida tarqalishi natijasida hosil bo'lgan sistema deb qaraydilar.

Eritmaning kimyoviy nazariyasi. (D.I. Mendeleev, IA. Kablukov, N.S. Kurnakov) ni kimyoviy jarayon deb qaraydilar, eritmalarni esa, geyoqi qisman dissotsiatsiyalangan holdagi beqaror kimyoviy birikma deb tushuntiradilar.

Eritmalarning zamonaviy nazariyasi fizikaviy va kimyoviy nazariyalarni birlashtiradi, biroq hanuzgacha eritmalar xossasini komponentlar xossasi va eritma tarkibi aniqlashga imkon beradigan umumiy miqdoriy nazariya mavjud emas. Bu molekulyar fizika va kimyoviy bog'lar ta'limoti bo'yicha murakkab muammolardan biri hisoblanadi.

3.1.2. Raul qonunlari.

Suyuqliklarning muhim hossasi ularning to'yingan bug' bosimidir. Toza suyuqlik uchun to'yingan bug' bosimi faqat temperaturaga, eritmalar uchun temperatura va konsentratsiyaga bog'liq. Berilgan erituvchida moddani eritib, biz xajm birligidagi mos ravishda sath birligidagi erituvchi molekulalarining sonini kamaytiramiz. Bu degan so'z, vaqt birligida suyuq fazadan bug' fazasiga o'tayotgan molekulalar soni ham kamayadi. Natijada, suyuqlik va bug' orasidagi muvozanat bug'ning kam konsentratsiyasida, ya'ni uning kam bosimidasodir bo'ladi. Shunday qilib, eritma ustidagi erituvchining to'yingan bug' bosimi har doim, toza erituvchi ustidagiga qaraganda kam bo'ladi.

1886 yilda F. Raul bu borada quyidagi ta'rifni berdi:

Suyultirilgan eritmalar uchun doimiy xona haroratida eritma ustidagi erituvchining to'yingan bug' bosimi P_1 uning eritmadagi molyar xissasiga X_1 proporsionaldir:

$$P_1 = P_1^0 \cdot X_1,$$

(3.1.1)

bu erda P_1^0 – toza erituvchining to'yingan bug' bosimi. Tenglama 3.1 Raul qonunining matematik ifodasini ifodalaydi.

2.1 tenglamani boshqacha ko'rinishda ham yozish mumkin. Buning uchun

$X_1 = 1 - X_2$, (bu erda x_2 —erigan moddaning molyar xissasi) ekanin inobatga olsak: $P_1 = P_1^0 (1 - X_2) = P_1^0 - P_1^0 X_2$, $P^0 - P_1 = P_1^0 X$ Ba $\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2$

(3.1.2)

$P_1^0 - P_1$ farq to'yingan bug' bosimining absolyut pasayishi deyiladi, $\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$ nisbat esa to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi. Shunday qilib,

Eritma ustidagi erituvchining bug' bosimini nisbiy kamayishi suyuqlikda erigan moddaning molyar hissasiga teng. Bu Raul qonunining ikkinchi shaklidir.

Raul qonuniga bo'ysinadigan eritmalar, barcha konsentratsiya va barcha temperaturada ideal eritmalar deyiladi.

Eritmalar nazariyasi uchun nihoyatda muhim bo'lgan suyuq ideal eritmalar tushunchasini batafsilroq ko'rib o'tamiz.

Istagan suyuqlikda molekulalararo ta'sirlanish kuchlari mavjud. Shu sababli ideal eritma deb, undagi bir turdagi va turli turdagi molekulalararo ta'sirlanish bir hil bo'lsa, ya'ni $F_{AA} = F_{AB} = F_{BB}$ bo'lgan eritma, bu erda F –molekulalararo o'zaro ta'sirlanish energiyasi. Zero,

ideal eritmaning hosil bo'lishi fizik-kimyoviy xossalari bo'yicha bir-biridan juda kam farqlanadigan moddalarni aralashtirishni kutish mumkin; Chunonchi, bir-biri bilan faqat izotopli tarkibi bilan farqlanadigan yoki stereoiomerlar aralashtirilganda ideal eritmalar vujudga keladi.

Masalan: ideal eritmalar kam qutblangan, yaqin tarkibli (geksan – geptan, benzol-toluol), izomer tarkibli uglevodorodlardan hosil bo'ladi. Ba'zan Shuncha o'xshasha sistemalarni xossalari yaqin bo'lgan qutbli suyuqliklar ham hosil qilishi mumkin (metanol-etanol).

Shunday qilib, ideal eritmalar uchun quyidagi nisbatlar bajarilishi lozim:

Ideal eritma ichki energiyasi komponentlarning ichki energiyasi yig'indisidan additiv tarzda jamlanadi. Boshqacha aytganda, ideal eritmaning hosil bo'lishida issiqlik effekti sodir bo'lmaydi ($\Delta U=0$).

Ideal eritma xajmi aralashtirilayotgan komponentlar xajmlari yig'indisiga teng. Zero, ideal eritmani hosil bo'lishida xajm o'zgarishi ro'y bermaydi ($\Delta V=0$). n_1 mol erituvchi va n_2 mol erigan moddadan binar eritma hosil bo'lganda Gibbs energiyasini o'zgarishi quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta G=n_1R\ln X_1+n_2R\ln X_2, \quad (3.1.3)$$

Chunki, bu erda $X_1<1$ va $X_2<1$, $\Delta G<0$, ya'ni ideal eritmani o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayoni Gibbs energiyasini kamayishi bilan sodir bo'ladi.

Eritma hosil bo'lishida entropiya o'zgarishi Gipp's energiyasining xususiy xosilasini temperatura bo'yicha o'zgarishiga teng:

$$\Delta S= -\left[\frac{\delta \Delta G}{\delta T}\right]=-n_1R\ln X_1-n_2R\ln X_2 \quad (3.1.4)$$

Chunki, $X_1<1$ va $X_2<1$, u holda $\Delta S>0$, ya'ni ideal eritmani hosil bo'lishi entropiya ortishi bilan kuzatiladi.

Ikkita uchuvchan komponentdan tashkil topgan ideal eritmani ko'rib chiqaylik. Raul qonuniga asosan harbir komponentlarning partsial bug' bosimi: $P_1=P_1^0 \cdot x_1$, $P_2=P_2^0 \cdot x_2$ ga teng. Eritma ustidagi umumiy bosim alohida komponentlar partsial bosimlari yig'indisiga teng.

$$P_1=P_1^0 \cdot X_1 \quad (3.1.5)$$

$$P_2=P_2^0 \cdot X_2 \quad (3.1.6)$$

Eritma ustidagi bug'ning umumiy bosimi alohida komponentlar to'yingan bug' bosimining partsial bosimi yig'indisiga teng.

$$P=P_1+P_2=P_1^0 \cdot X_1+P_2^0 \cdot X_2 \text{ yoki } X_1+X_2=1 \text{ bo'lgani uchun}$$

$$P=P_1^0 \cdot (1-X_2)+P_2^0 \cdot X_2=P_1^0+(P_2^0 - P_1^0) \cdot X_2 \quad (3.1.7)$$

(3.3-3.5) tenglamalardan erituvchi va erigan modda partsial bug' bosimlari, shuningdek, ustidagi bug'ning umumiy bosimi eritma tarkibiga to'g'ri chiziqli bog'liq.

Komponentlarning to'yingan partsial bug' bosimi va umumiy bosimning konsentratsiyaga bog'liqligi 3.1 rasmda ifoda etilgan; $X_2=0$ va $X=1$ bo'lganda: $P=P_1^0$, $X_2=1$ va $X_1=0$ bo'lgan $P_1=0$ va $P=P_2^0$ bo'ladi:

Gazlar suyuqlikda eritilganda sistemaning entropiyasi odatda kamayadi ($\Delta S < 0$), chunki eriydigan modda kam tartibli holatdan (hajm katta) tartibliroq (xajm kichkina) holatga o'tadi (jadv. 3,3). Temperaturani pasayishi gazlarni erishiga imkon tug'diradi, chunki bu holatda T ko'payma kichik va $T\Delta S$ ning absolyut qiymati kam bo'ladi, Gibbs energiyasining pasayishi T qiymati qancha kichik bo'lsa, $T\Delta S$ shuncha katta bo'ladi. Eritma hosil bo'lish jaroyonida sistema entalpiyasi ko'tarilishi (NaCl) va pasayishi (KOH) mumkin (jadval 3.3).

Jadval 3.3

Moddalarni suvda eruvchanligining standart termodinamik tavsiloti

Eritilgan modda	ΔH°_{erish} KJ/mol	ΔS°_{erish} J/(K·mol)	ΔG°_{erish} KJ/mol
NH_4NO_3	+27,1	+110,2	-6,3
$NaCl$	+3,77	+43,5	-9,2
KCl	+17,2	+74,9	-5,0
KNO_3	+34,9	+115,2	+0,5
KOH	-55,6	+31,5	-65,0
$LiBr$	-49,0	+19,7	-54,4
$LiCl$	-37,2	+7,5	-39,3
$CaCl_2$	-76,8	+475	218,3
N_2	-10,5	-26,6*	-2,6
O_2	-12,1	-26,6*	-4,2
CO_2	-19,4	-98,2	+8,4
$CO(NH_2)_2$	+15,1	+71,1	-5,9
CH_3COOH^*	-1,3	+20,1	-7,1
$C_6H_{12}O_6$	+9,4	-	-

Erish jarayoni entalpiyasining o'zgarishini (ΔH_{erish}) Gess qonuniga binoan tushuntirish lozim. Ya'ni erish jaroyoni bilan bog'liq barcha endo va ekzotermik jarayonlar ulushining algebraik yig'indisi deb qarash lozim. Bu modda kristall panjaralarini buzilishining endotermik effekti, molekulalar bog'ining uzilishi, erituvchining dastlabki strukturasi buzilishi va turli ta'sirlanish maxsulotlarining, jumladan solvatlarning hosil bo'lishi ekzotermik effektidir.

Bayonotni soddalashtirish uchun erish entalpiyasini o'zgarishini

ΔH_{erish} eruvchan moddaning kristall panjaralarini buzilishiga sarflanadigan energiyani E_{kr} va erigan modda zarrachalarini erituvchi molekulari bilan solvatlanishida ajralgan energiya E_{sol} farqi deb faraz qilish mumkin (rasm 3,4). Boshqacha aytganda, entalpiya o'zgarishi, kristall panjaralarini buzilishi natijasidagi entalpiya o'zgarishi ΔH_{kr} va erituvchini zarrachalarga solvatlanish hisobiga entalpiyasining o'zgarishining ΔH_{sol} algebraik yig'indisi deb qarash mumkin:

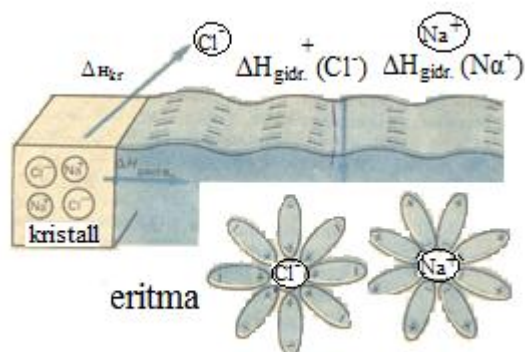
$$\Delta H_{\text{erish}} = \Delta H_{\text{kr}} + \Delta H_{\text{sol}}$$

bu erda ΔH_{erish} –erish natijasidagi entalpiya o'zgarishi.

Masalan, suvda NaCl eritilsa entalpiya o'zgarishi teng:

$$\Delta H_{\text{erish}}(\text{NaCl}) = \Delta H_{\text{kr}}(\text{NaCl}) + \Delta H_{\text{gidr.}}(\text{Cl}^-),$$

Buerda $\Delta H_{\text{gidr.}}(\text{Na}^+)$ va $\Delta H_{\text{gidr.}}(\text{Cl}^-)$ – mos holda natriy va xlor ionlarini gidratlanish entalpiyasini o'zgarishi.



3.4-rasm. Suvda NaCl kristallarini erishi:

ΔH_{kr} –kristall panjarani buzilishida entalpiya o'zgarishi : $\Delta H_{\text{gidr.}}(\text{Cl}^-)$ va $\Delta H_{\text{gidr.}}(\text{Na}^+)$ - Cl^- va Na^+ ionlarini gidratlanishi hisobiga entalpiya o'zgarishi; $\Delta H_{\text{eruvich.}}$ – NaCl kristallarini erishida entalpiya o'zgarishi.

Gazlar eriganda entalpiya $\Delta H_{\text{kg}}=0$, chunki kristall panjaralarni buzish uchun energiya sarf etilmaydi. Shu sababli gazlarni erish jaroyoni qariyb hardoin ekzotermik jaroyondir ($\Delta H_{\text{erish}}<0$) (jadv. 3.3).

Lekin nodir gazlarni organik erituvchilarda erishi ko'p hollarda issiqlik yutilishi bilan kuzatiladi. Masalan, geliy va neonna atsetonda, benzolda, etanolda, siklogeksanda erishi.

Molekulyar kristall strukturali qattiq moddalarni va suyuqliklarni eritilganda molekulyar bog'lar unchalik mustaxkam emas va shuning uchun odatda $\Delta H_{\text{sol}}>\Delta H_{\text{kg}}$. Bu spirtlarni va shakarlarni eritilganda ekzotermik jaroyon ($\Delta H_{\text{erish}}<0$). Sodir bo'lishiga olib keladi.

Ion panjarali qattiq moddalar eritilganda E_{kr} va E_{sol} energiyasi nisbatlari turlicha bo'lishi mumkin. Biroq, ko'p hollarda ionlar

solvatatsiyasida ajraladigan energiya kristall panjaralari buzish uchun sarflanadigan energiyani kompensatsiya qila olmaydi. Ya'ni $\Delta H_{\text{sol}} < \Delta H_{\text{kg}}$, demak, erish jaroyoni ham endotermikdir ($\Delta H_{\text{erish}} > 0$).

Erishda entropiyada va entalpiyada ro'y berishi mumkin (jadv. 3.3). Shu sababli issiqlik chiqishi ($\Delta H < 0$) bilan o'z-o'zidan erish imkoniyati ($\Delta G < 0$) qattiq moddalar uchun aniqlanadi, masalan, qon eriganda entropiya ortishi ($\Delta S > 0$) va entalpiya kamayishi ($\Delta H < 0$) sodir bo'ladi. Issiqlik $\Delta H > 0$, masalan, NaCl – entropiya ortishi $\Delta S > 0$ bilan eriydi.

Suyuq moddalar uchun o'z-o'zidan erish imkoniyati ($\Delta G < 0$) entropiya ortishi ($\Delta S > 0$) va entalpiya kamayishi ($\Delta H < 0$) bilan aniqlandi. Chunki gazlar uchun sistema entropiyasi, odatda kamayadi, erish jaroyoning imkoniyati entalpiyani kamayishi ($\Delta H < 0$) bilan aniqlanadi. Shunday qilib, termodinamik ma'lumotlar turli moddalarni o'z-o'zidan eruvchanligini termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari asosida oldindan bashorat qilishga imkon beradi.

3.1.3. Eruvchanlik.

Agar eriydigan modda ($\Delta G < 0$) erituvchi bilan kontaktlashsa, eritma hosil bo'lish jaroyoni ko'p xolatlarda o'z-o'zidan sodir bo'ladi, toki eritma qandaydir to'yingan konsentratsiyaga etmaguncha (to'yinish yuzaga kelmaguncha). Bu ro'yobga chiqadi, qachonki, muvozanat vujudga kelsa ($\Delta G = 0$) va entalpiya va entropiya omillari tenglashsa, ya'ni: $\Delta H = T\Delta S$.

Masalan, kristallarni suyuqlikka solinsa, kristallar sathidan eritmaga molekula yoki ionlar (rasm 3.5) o'tadi. Diffuziya tufayli zarrachalar erituvchining barcha xajmi bo'yicha bir tekisda tarqaladi. Erish to'yinguncha davom etadi.

- Berilgan temperaturada maksimal miqdorda erigan modda saqlovchi va erigan modda ortiqchasi bilan muvozanatda turuvchi eritma – to'yingan deb ataladi.

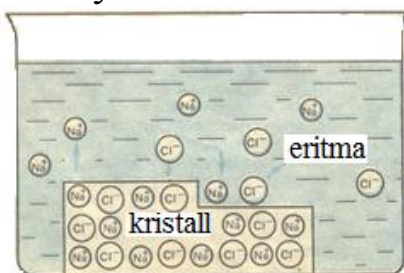
- To'yingan eritma konsentratsiyasidan konsentratsiyasi yuqori bo'lgan eritma – o'ta to'yingan deyiladi.

- To'yingan eritma konsentratsiyasidan konsentratsiyasi past bo'lgan eritma – to'yinmagan deyiladi.

- U yoki bu erituvchida moddalarni erish qobiliyati – eruvchanlik deyiladi. Son jihatdan moddalarning eruvchanligi uning to'yingan eritmasi konsentratsiyasiga teng.

Eruvchanlik, xuddi konsentratsiyaga o'xshash birlikda ifodalanadi; masalan, 1l to'yingan eritmada saqlanadigan erigan moddaning miqdori,

mol/l yoki 100g to`yingan eritmada erigan modda massasi (gram) orqali ifodalanadi. Ko`pincha, eruvchanlik 100g erituvchini to`yintiruvchi erigan modda massasi (gram) bilan ifodalanadi. Shuncha mos qiymat **eruvchanlik koeffitsienti** deyiladi.



3.5-rasm. $NaCl_{(s)} \xrightleftharpoons{\quad} NaCl_{(k)}$ sistemasidagi dinamik muvozanat.

Eruvchanlik eritiladigan modda va erituvchi tabiatiga, temperaturaga, bosimga va boshqa moddalar mavjudligiga bog`liq.

3.1.4. Suyultirilgan noelektrolitlar eritmasining kolligativ xossalar.

Bu bo`limda eritmalarning termodinamik xossalarini erituvchi xossalariga nisbatan o`rganiladi. Kolligativ (kollekti) xossalar, ya'ni bir-biri bilan bog`langan xossalar bo`lib, ular asosan erigan moddalar zarrachalarining soniga bog`liq.

Zero, kolligativ xossalar erituvchi tabiatiga va erigan modda kontsentratsiyasiga bog`liq, ya'ni yuqorida aytilgandek, hajm birligidagi zarrachalar soniga bog`liq bo`lib, bu zarrachalar xossasiga bog`liq emas.

Eritmalarning kollegativ xossalariga quyidagilar kiradi:

- eritma ustidagi erituvchining bug` bosimini nisbiy pasayishi;
- eritmaning qaynash xaroratini toza erituvchiga nisbatan ortishi;
- eritmaning muzlash xaroratini toza erituvchilikiga nisbatan pasayishi;
- Osmotik bosim.

Erituvchiga qandaydir modda solinsa, nafaqat eriydigan modda, balki erituvchining termodinamik xossalari o`zgaradi. Bo`layotgan o`zgarishlar eriydigan modda va erituvchining ta'sirlanish xarakteriga, shuningdek, erituvchi molekulalarining kontsentratsiyasini kamayishiga va erigan zarrach soniga proporsionaldir.

Erituvchi xossasi uchun ideal eritma tushunchsini qo`llash qulaydir.

Ideal eritma deb shunday eritmaga aytiladiki, u hosil bo`lganda kimyoviy ta'sirlanish, hajm o`zgarishi va issiqlik effekti kuzatilmaydi (aralashtirilganda hajm o`zgarmaydi $\Delta V = 0$, entalpiya o`zgarmaydi).

$$\Delta H_{\text{aral}} = 0$$

Ideal eritmalarning asosiy o`ziga xos tomoni (eritma komponentlarining portsiyal bug` bosimi va ular kontsentratsiyalari orasidagi bog`liqlikdir.

Ideal erimalarda erituvchi zarrachalari A...A orasidagi ta'simlanish energiyasi E_{A-A} , erigan modda zarrachalari orasidagi B...B ta'simlanish energiyasi E_{B-B} , hamda erituvchi va erigan modda zarrachalari orasidagi A...B ta'simlanish energiyalari bir-biriga teng: $E_{A-A} = E_{B-B} = E_{AB}$

Shu sababli eritmadagi istalgan komponenti kontsentratsiyasini o`zgarishi proporsional tarzda eritma ustidagi portsiyal bosimini o`zgarishiga olib keladi:

Raul qonuni. Frantsuz fizik kimyogari F.M. Raul (1830-1901) birinchi bo`lib, erituvchining fizikaviy xossasiga erigan modda ta'sirini ifoda qiladigan qonunni shakllantiradigan o`lchovlarni amalga oshirdi.

Bu qonunlar termodinamikaning II-qonunining sharti, ya'ni termodinamikmuvozanat $\Delta G = 0$ fizikaviy jarayonlar uchun, asosida keltirib chiqarilgan.

Agar yopiq idishga toza erituvchi masalan suv solib qo`yilsa: bu sistemada ikki jarayon kechadi: suyuqlik sathidagi suv molekullari bug`lanadi va teskari jarayon – gaz fazasidagi molekullar suyuq sathida kontsentratsiyalanadi. Ma'lum vaqtdan so`ng sistemada dinamik muvozanat vujudga ($\Delta G = 0$), ya'ni vaqt birligi ichida suyuqlik sathidan bug`lanayotgan zarrachalar soni, gaz fazasidan suyuqlikka o`tayotgan zarrachalar soniga teng holat sistema vujudga keladi.

|Suyuqlik bilan muvozanatda turgan bug` to`yingan bug` deyiladi. Bu bug` bosimi P^0 |toza erituvchining to`yingan bug` bosimi yoki to`yingan bug` uprugosti deyiladi.

Berilgan haroratda toza erituvchining to`yingan bug` bosimi-doimiy qiymat bo`lib, erituvchining termodinamik xarakteristikasi deyiladi. Xarorat ortishi bilan erituvchi ustida to`yingan bug` bosimi Le-Shatele printsipiga muvofiq ortadi, chunki bug`lanish endotermik jarayon ($\Delta H_{bug'l} > 0$).

Agar uchuvchan erituvchi (spirt, suv va b.) ga uchmaydigan erituvchi modda qo`shilsa, masalan saxaroza yoki NaCl bo`lgan eritmadagi erituvchi kontsentratsiyasi kamayadi, demak bug` fazasiga o`tayotgan erituvchi zarrachalarining soni kamayadi, mos ravishda erituvchining kimyoviy potentsiali kamayadi. Bu degan so`z, eritma ustidagi uchuvchan moddaning to`yingan bug` bosimi, toza erituvchinikiga nisbatan pasayishi lozim; eritma qancha kontsentrik bo`lsa, eritma ustidagi erituvchining bug` bosimi shuncha past bo`ladi.

1886 yil Raul o`zining qonunini shakllantirib quyidagicha ta'rifladi:

Uchmaydigan erigan modda saqlovchi eritmaning bug` bosimi-erituvchining molyar hissasiga to`g`ri proporsionaldir.

$$P = K_p X(X_1), \quad (3.1.8)$$

bularda P -eritma ustidagi bug` bosimi, Pa;

K_p – Raul konstantasi, Pa; $X(X_1)$ -erituvchining molyar hissasi, $y \frac{n(X_1)}{n(X_1)+n(X_2)}$ ga teng, bu erda $n(X_1)$ – erituvchi moddaning miqdori, mol;

$n(X_2)$ erigan modda miqdori, mol. Agar erituvchining molyar hissasi $X(X_1) = 1$ bo`lsa, proporsionallik koeffitsenti K_p con jihatdan toza erituvchi bug` bosimi P^0 ga teng. U holda 3.1.8 tenglama $P = P^0 X(X_1)$ (3.1.9) ko`rinishga o`tadi; bosh tomondan, $X(X_1) = 1 - X(X_2)$, bu erda $X(X_2)$ erigan modda X_2 ning molyar massasi. Agar ifodani 2.6ga qo`ysak, ma`lum o`zgarishlardan so`ng quyidagi tenglamasi kelib chiqadi:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = X(X_2), \quad (3.1.10)$$

buerda P^0 -toza erituvchi ustidagi bug` bosimi, Pa; P -uchmaydigan modda eritmasi ustidagi erituvchining bug` bosimi, Pa. $P^0 - P$ -eritma ustidagi erituvchi bug` bosimini absolyayut pasayishi, Pa;

$\frac{P^0 - P}{P^0}$ - eritma ustidagi erituvchi bug` bosimining nisbiy kamayishi.

Tenglama 3.1.10 Raul qonunining o`zgacharoq, ko`proq qo`llaniladigan ko`rinishni ifoda etadi.

Uchmaydigan noelektrolit modda eritma ustidagi erituvchining bug` bosimini nisbiy kamayishi erigan modda molyar hissasiga teng.

Raul qonuni faqat ideal eritmalar uchun va tahminan suyultirilgan elektrolit eritmalar uchun ta`luqlidir: eritma qancha suyultirilgan bo`lsa, u shuncha idealga yaqinlashadi.

3.1.5. Eritmalar muzlash temperaturasini pasayishi va qaynash haroratini ortishi.

Eritma ustidagi erituvchi bug` bosimini pasayish oqibatini toza erituvchiga nisbatan eritmalarining muzlash temperaturani pasayishi ΔT_m va qaynash tempearturani ortishi ΔT_k da kuzatish mumkin.

Agar eritma muzlash temperaturasini pasayishi ΔT_m va qaynash tempera-turasini ortishi ΔT_q da kuzatish mumkin.

Agar eritma muzlash temperaturasini T_m va qaynash temperatura-sini T_q deb, erituvchi uchun esa T_m^0 va T_q^0 deb belgilasak; u holda

$$\Delta T_q = T_q - T_q^0 > 0$$

$$\Delta T_m = T_m - T_m^0 > 0$$

Eritma qaynash temperaturasi ortishi va muzlash temperaturasi pasayish effektini sifat jihatdan Le-Shatele printsipli yordamida tushutirish mumkin.

Aslida, muvozanatdagi suyuqlik bug` sistemasiga, masalan, $H_2O_{(s)}$; agar suyuq fazada qandaydir miqdorda uchmaydigan modda (qattiq fazada erimaydigan) eritilsa, suyuq fazadagi suv molekularining konsentratsiyasi kamayadi. Le - Shatele printsiptiga muvofiq suyuq fazada suv miqdorini oshirish muzni erish jarayoni boshlanadi.

Yangi muvozanatni tashkil etish uchun eritmani sovutish zarur, ya'ni temperaturani pasaytirish kerak, chunki jarayon ekzotermik ($\Delta H_{suyuql} < 0$).

Raul qonuniga muvofiq suyultirilgan eritmalar uchun bug` bosimini pasayishi eritma konsentratsiyasiga proporsional.

Zero, bunday eritmalarning qaynash temperaturasi ortishi, muzlash temperaturasi pasayishi eritmalar konsentratsiyasini ortishi bilan ortishi lozim.

Eritmalarning muzlashi va qaynashini Raul o`rganib, quyidagi qonunlarni aniqladi;

Noelektrolitlar eritmasining qaynash temperaturasi ortishi va muzlash temperaturasi pasayishi eritmalarning molyal konsentratsiyasiga to`g`ri proporsionaldir.

$$\Delta T_k = K_e \cdot B(X), \quad (3.1.11)$$

$$\Delta T_m = K_k \cdot B(X), \quad (3.1.12),$$

bu erda $v(X)$ – molyal konsentratsiya, mol /kg;

K_e va K_k – proporsionallik koeffitsientlari ($kg \cdot K \cdot mol^{-1}$) bo`lib, mos ravishda ebullimetrik va kriometrik konstantalar deyiladi.

Agar $v(X)=1$ deb olinsa K_e va K_q konstantalarning fizik ma'nosi kelib chiqadi. Ya'ni $K_e = \Delta T_q$, $K_q = \Delta T_m$. boshqacha aytganda, ebullimetrik konstanta son jihatdan birmolyal eritmaning qaynash temperaturasi ortishiga, kriometrik konstanta esa-birmolyal eritmaning muzlash temperaturasi pasayishiga teng.

Emullimetrik va kriometrik konstantalar faqat erituvchi tabiatiga bog`liq bo`lib, erigan modda tabiatiga bog`liq emas (ideal eritmalar).

Ayrim erituvchilarning ebullimetrik va kriometrik konstantalari 3.6-jadvalda keltirildi.

Eritmalarning qaynash va muzlash temperaturalarini o'lchash ebulometrik va kriometrik usullarda moddalarning molyar massasini aniqlash asosini tashkil etadi (ebuliometriya va kriometriya).

Noelektrolit moddalarning molyar massassini (kg/mol) hisoblash quyidagi formulalar yordamida hisoblanadi:

$$M = \frac{K_e \cdot m_{e.m}}{\Delta T_q \cdot m_{er.chi}}; = \frac{K_m \cdot m_{e.m}}{\Delta T_m \cdot m_{er.chi}};$$

Bu erda $m_{\text{э.м}}$ – erigan modda massasi, g;

$m_{er.chi}$ – erituvchi massasi, g;

ΔT_q – tajribada topilgan qaynash temperaturasi ortishi, K;

ΔT_m – tajribada topilgan muzlash temperaturasi pasayishi, K;

K_e va K_m – ebulometrik va kriometrik konstantalar, kg·K·mol.

Osmos. Osmos xodisasini tushunish uchun, ma'lum kontsentratsiyadagi biron moddani eritmasi ma'lum bir idishda turibti deb faraz qilaylik; bu idish boshqa idishga tushirilgan bo'lsin. Unda ham xuddi o'sha moddaning eritmasi solingan, lekin uning kontsentratsiyasi kichikroq. Ichki idishning tubi yarim o'tkazuvchi membranadan yasalgan bo'lib, u erituvchi molekulalarini o'tkazadi, lekin erigan modda molekulalarini o'tkazmaydi. Bunday holatda kontsentratsiyalarni tengashish jarayoni erituvchi molekulalarini tashqi idishdan ichki idishga o'tishi hisobiga sodir bo'ladi. Bunday yarim o'tkazuvchi membrana orqali bir tomonlama diffuziya jarayoni osmos deb ataladi.

Ta'kidlash lozim, erituvchi molekulalari membrana orqali ikki tomon yo'nalishida o'tishi mumkin, lekin erituvchi molekulalarining diffuziya tezligi kattroq kontsentratsiyali eritma tomon qarshitomondagiga qaraganda yuqoriroq bo'ladi.

Osmosni miqdoriy o'rganadigan asbob osmometr deyiladi. Ichki naychali idish tubi (osmotik yacheyka) yarim o'tkazuvchi membranadan iborat. Tashqi idish ichiga erituvchi quyiladi; Demak, membranalar erituvchi va eritmani yoki turli kontsentratsiyadagi eritmalarini bo'luvchi (ajratuvchi) to'siqdir. Membranalar tarkibi, strukturasi, g'ovaklarning o'lchami, erituvchilarga bo'lgan munosabati bo'yicha bir-biridan farqlanadi. Ular hayvondan olingan (masalan, siydik mufagi), o'simlikdan olingan (xujayra qobig'i) va suniy usulda olingan (tselofan pardasi, kollodiy) bo'lishi mumkin. Ularning ba'zilari faqat erigan moddalarni o'tkazishga, boshqalari – faqat erituvchi molekulalarni o'tkazishga mo'ljallangan. Masalan, g'ovaklarida $Cu_2[Fe(CN)_6]$ tuzini saqlaydigan sapol membranalar faqat suv molekulalarini o'tkazishga mo'ljallangan. Turli hil biologik membranalar faqat erituvchi

zarrachalarini emas, balki erigan modda ionlarini ham o'tkazishga moslashgan.

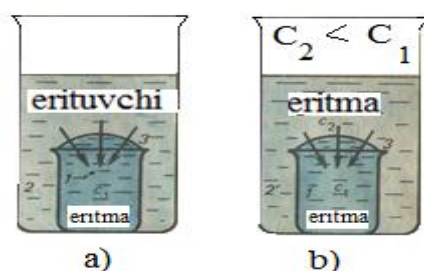
Shunday qilib, osmos deb erituvchi molekulalarini bir aksariyat tomonlama (diffuziya) yarim o'tkazuvchi membrana orqali erituvchidan eritma tomon yoki kichik konsentratsiyadli eritmadan katta konsentratsiyali eritmaga o'tishiga aytiladi.

Osmosni vujudga kelishining zarur shartlari membrana bilan ajratilgan erituvchi va erigan moddani yoki turli konsentratsiyali ikkita eritmani mavjudligidir.

Olaylik, misol uchun suv va glyukozaning suvli eritmasi cho'chqa siydik pufagidan tayyorlangan membrana bilan ajratilgan bo'lsin. U faqat suv molekulalarini o'tkazish uchun mo'ljallangan (rasm 3,6).

Bunda suvni eritma tomon o'tishi kuzatiladi va ma'lum vaqtdan so'ng cho'chqa pufagi shishadi (puflangandek yuqoriga ko'tariladi (rasm 3,6 a). Aniqrog'i, suv membrana orqali har ikkala yo'nalish bo'yicha diffundirlanadi.

Lekin kimyoviy potentsial gradienti bo'yicha eritmaga FIK qonuni bo'yicha teskari yo'nalishga nisbatan ko'p suv molekulalari o'tadi, chunki eritmada suv molekulalarining konsentratsiyasi kichik.

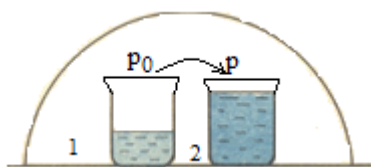


3.6.-rasm. Erituvchi-eritma (a) va eritma-eritma (b) sistemasidagi osmos.
1. Glyukozaning suvli eritmasi (konsentratsiyasi C_1); 2. Toza erituvchi (suv);
 2^1 – glyukozaning suvli eritmasi (konsentratsiya C_2); 3- membrana.

Agar yarim o'tkazuvchi membrana bilan ikkita turli konsentratsiyadagi glyukoza eritmasi ajratilgan bo'lsa, xuddi shunday jarayon ro'y beradi (rasm 3,6 b).

Bu holatda suvni kam konsentrlangan eritmadan kattaroq konsentratsiyali eritmaga shuningdek, kimyo potentsialni pasayishi yo'nalishida o'tishini kuzatish mumkin.

Termodinamika nuqtai nazaridan osmosni xarakatlantiruvchi kuch sistemani konsentratsiyalarini tenglashtirishga bo'lgan intilishidir;



3.7.-rasm.

Osmos mexanizmi

Chunki bunda sistemaning entropiyasi ortadi ($\Delta S > 0$), chunki sistema kam tartibli xolatga o'tadi, sistemaning Gibbs energiyasi G mos ravishda kamayadi, kimyoviy potentsiallar tenglashadi. Zero, osmos o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayon.

Osmosni eritma ustidagi bug' bosimini o'zgarishi bilan bog'liqlik mexanizmini quyidagi oddiygina tajribada tushuntirish mumkin. (rasm 3,7). Agar usti yopiq shisha idishga stakan 1 da toza suv va stakan 2 da qandaydir uchmaydigan modda solingan eritma solingan bo'lsin (1 va 2 idishlardagi suyuqliklar sathi bir hil); ma'lum vaqtdan so'ng stakan 1 dagi suyuqlik sathini pasayishi, stakan 2 dagi suyuqlik sathi esa ko'tarilishi kuzatiladi. Bu holatda erituvchini stakan 1 dagi stakan 2 ga o'tishi kuzatiladi. Bu eritma ustidagi erituvchining bug' bosimini (stakan 2), toza erituvchilikiga (stakan1) nisbatan past ekanligi sababali sodir bo'ldai (Raul qonuni).

Shunday qilib, erituvchi va eritma oralig'idagi havo bo'shlig'i yarim o'tkazuvchi membrana vazifasini o'taydi.

Osmotik bosim. Rasm 3.8, a da keltirilgan asbobga e'tibor qaratsak, yarim o'tkazuvchi devorli idish 2 ga glyukozaning suvli eritmasi solinib, uni suv solingan idish 3 ga tushiriladi; sathi birhil bo'lishi lozim. Osmos natijasida idish 2 dagi eritma hajmi ortib, undagi suyuqlik asta-sekinlik bilan ko'tariladi. Bunda osmosga to'siqlik qiluvchi qo'shimcha gidrostatik bosim P_{gidr} . vujudga keladi. Qandaydir h_{maks} .

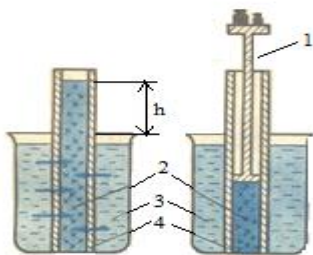
Suyuqlik ustunining qo'shimcha gidrostatik bosimini quyidagi formula bilan hisoblash mumkin: $P_g = h \cdot \rho \cdot g$, bu erda

P_g –gidrostatik bosim (qo'shimcha), n/m^2 ;

h - suyuqlik ustunining balanligi, m;

ρ –suyuqlik zichligi, kg/m^3 ;

g –og'irlik kuchining tezlanishi, $98 m/s^2$ ga teng.



3.8.-rasm.

Osmotik yacheyka ta'sir printsiipi

a –suyuqlik ustuni tomonidan beriladigan gidrostatik bosim;

b – porshon tomonidan beriladigan gidravlik bosim; 1 – porshen; 2 – eritma solingan idish; 3 – erituvchi solingan idish; 4 – membrana; X – erigan modda molekullari.

Osmotik muvozanatdagi suyuqlik ustunining gidrostatik bosimi eritmaning osmotik bosimini aniqlaydi. Osmotik bosimni boshqacha usulda ham aniqlash mumkin.

Olaylik eritma solingan idish 2 ga (rasm 3.8, b) yopiladigan porshen 1 o`rnatilgan. Osmos tufayli idish 2 dagi eritma xajmi ko`tariladi va porshen 1 yuqoriga ko`tariladi. Osmosni to`xtatish uchun, eritma ustiga tashqi kuch ta'sir ettirish zarur.

Osmosni to`xtatish uchun eritmaga qo`yilishi lozim bo`lgan minimal gidravlitik bosim bilan o`lchanadigan qiymat **osmotik bosim** deyiladi.

Osmotik bosim qonunlari. Vant-Goff suyultirilgan noelektrolit eritmalar osmotik bosimini hisoblash uchun empirik tenglama taklif etdi:

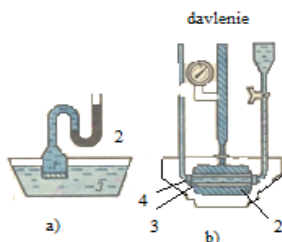
$\pi=c(x)RT$, bu erda π – osmotik bosim, kPa; $c(x)$ – molyar konsentratsiya, mol/l; R – universal gaz doimiyligi, 8.31 kPal/(molK); T – absolyut temperatura, K.

Vant-Goff qonuni tajribalar ma'lumotlar asosida aniqlangan bo`lishiga qaramay uni termodinamik muvozanat $\Delta G = 0$ orqali ham keltirib chiqarish mumkin. Shu sababli bu qonunni termodinamikaning 2-qonuni oqibati deb qarash mumkin.

$\pi=c(x)RT$ dagi ifoda ideal gazlar uchun Klayperon-Mendeleev tenglamasiga monan, lekin bu tenglamalar turli jarayonlarni ifodalaydi.

Osmotik bosimni o`lchash. Osmotik bosimni to`g`ridan to`g`ri (bevosita va bilvosita aniqlash usullari mavjud.) Bevosita o`lchash uchun turli xil osmometrlar ishlatiladi. Oddiy osmometrlar rasm 3.9 a da ko`rsatilgan sxema bo`yicha tuzilgan.

T silindr 1, monometr 2 bilan ulangan, eritma bilan to`ldirilgan. Membran bilan yopilgan va erituvchi solingan 3-idishga tushirilgan (rasm 3.9, a).



3.9-rasm. Osmotik bosimni o`lchash: a – osmometr, osmotik bosimni to`g`ridan to`g`ri o`lchashga mo`ljallangan; 1-eritma solingan sopol idish; 2-monometr; 3-erituvchi solingan idish; b- Berkeli va Xartli tomonidan taklif etilgan osmotik bosimni o`lchash asbobi: 1-manometr; 2-eritma solingan silindr; 3-membrana; 4-erituvchi solingan silindr.

Osmos natijasida hosil bo`lgan ortiqcha bosim suyuqlik ustunini (1) ko`tarilishiga undaydi. Ustunni ko`tarilishini monometr belgilaydi.

Osmotik muvozanat vujudga kelgandagi gidrostatik bosim eritmaning osmotik bosimiga teng. Ta`kidlash lozim, bu usulda aniqlangan osmotik bosim dastlabki eritmaga ta`luqli bo`lmay, osmos natijasida erituvchi bilan suyultirilgan eritmaga ta`luqlidir.

Osmometrning keng tarqalgan turi Berkeli va Xartli (rasm 3.9 b) tomonidan taklif etilgan. Bu asbobda osmotik bosimni o`lchash uchun eritmaga porshen yordamida tashqi bosim beriladi, bu osmotik bosimni aniq kompensatsiya qiladi.

Ko`pincha eritmalarning osmotik bosimi bilvosita usullarda ham aniqlanadi-kriometrik va plazmoliz.

Raul qonuniga muvofiq eritmaning muzlash temperaturasini pasayishi $\Delta T_m = K_k \cdot b(x)$. O`sha eritma uchun Vant-Goff osmotik bosim qonunini tatbiq etsak $\pi = C(X)RT$.

Suyultirilgan eritmalar uchun $b(x) = \frac{C(X)}{\rho^0}$ (mol/kg), bu erda ρ^0 – eritma zichligi, kg/l. Raul qonuni qo`llasak $C(x) = \frac{\rho_0}{K_k} \Delta T_m$

$C(X)$ qiymatini Vant-Goff tenglamasiga qo`ysak, osmotik bosimni eritma muzlash temperaturasini pasayishi bo`yicha hisoblash tenglamasi kelib chiqadi:

$$\pi = K_{\pi k} \Delta T_m, \text{ bu erda } K_{\pi k} = \rho_0 \cdot RT / K_k - \text{berilgan } T \text{ temperaturadagi koefitsient } \text{KPa/K}$$

O`z-o`zidan ma`lum, aksincha berilgan temperaturada noelektrolitlar eritmasining osmotik bosimni o`lchab, $\pi = K_{\Delta \pi k} \Delta T_m$ tenglama orqali ΔT_m ni hisoblab chiqarish mumkin.

Xuddi shunga o`xshash bog`liqlik osmotik bosim va eritmaning qaynash temperaturasini ortishi orasida ham mavjud. Faqat yuqoridagi tenglamadagi ΔT_m o`rniga ΔT_q , kriometrik konstanta K_k , ebulliometrik konstanta E_e qo`yiladi.

Raul qonunini qo`llab, eritmaning muzlash temperaturasini pasayishini va qaynash ortishini hisoblab chiqarish mumkin:

$$\Delta T_m = K_{kr} \cdot \Delta P$$

$$\Delta T_q = K_{eb} \cdot \Delta P$$

Bu erda $K_{kr} = K_k / P^0 \cdot M$ erituvchi, $K_{eb} = K_e / P^0 \cdot M$ erituvchi, bu erda M erituvchi molyar massasi;

ΔP -eritma ustidagi to'yingan bug' bosimini pasayishi;

P^0 -toza erituvchi ustidagi to'yingan bug' bosimi. Shunday qilib, noelektrolitlar suyultirilgan eritmasining kollegativ xossalari miqdoriy bir-biri bilan bog'liq. Shuning uchun ularning bittasini aniqlab, boshqasini hisoblab chiqarish mumkin.

3.1.6- Biologik sistemalarda osmos va osmotik bosimning roli.

Osmos hodisasi ko'pgina kimyoviy va biologik sistemalarda muhim ahamiyat kasb etadi. Osmos tufayli xujayralarga va xujayralararo strukturalarga suv tushishi boshqariladi.

To'qimalarning elastikligini ta'minlovchi va organlarning ma'lum bir shaklini saqlovchi turgor-xujayralar uprugosti osmotik bosimga bog'liq. Xayvon va o'simlik xujayralari qobiq yoki protoplazmaning satxki qatlamiga ega bo'lib, ular yarim o'tkazguvchi membrana xususiyatiga ega. Bu xujayralar turli kontsentratsiyadagi eritmalarga tushirilganda osmos kuzatiladi.

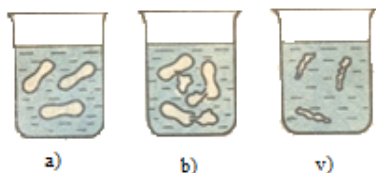
Bir hil osmotik bosimga ega eritmalar – izotonik deyiladi.

Izotonik eritmalar bir hil miqdorda osmotik faol zarrachalar saqlaydi.

Eritmadagi osmotik aktiv zarrachalar osmomolyallik bilan ifodalanadi. Bu qiymat erituvchida saqlanadigan barcha osmotik faol zarrachalar (mol/kg) kontsentratsiyasi bilan aniqlanadi.

Misol. Glyukoza eritmasi $B_{(C_6H_{12}O_6)} = 0,2$ mol/kg natriy xlorid $B_{(NaCl)} = 0,1$ mol/kg eritmasiga izotonik [$\alpha_{(NaCl)} = 1$], chunki bu eritmalarining osmomollyalligi bir hil va 0,2 mol/kg ga teng.

Agar ikkita eritma turlicha osmotik bosimga ega bo'lsa, u holda ikkinchiga nisbatan katta osmotik bosimga ega bo'lgan eritma gipertonik, ikkinchi eritma esa birinchiga nisbatan gipotonik eritma deyiladi.



3.10.- rasm.

Turli kontsentratsiya-dagi NaCl eritmalaridagi qon elementlarida kuzatiladigan o'zgarishlar: a - NaCl (0,9%) izotonik eritmasi; b

– NaCl (0,1%) gipotonik eritmasi;
v – NaCl (2%) gipertonik eritmasi.

Xujayralarni izotonik eritmaga tushirilsa (rasm 3.10 a) xujayrada xech qanday o`zgarish bo`lmaydi, o`zini o`lchamini saqlab normal faoliyatini davom ettiradi.

Xujayrani gipotonik eritmaga tushirilsa suv kam kontsentrangan tashqi eritmadan xujayra ichiga o`tadi va xujayra qobig`ini bo`kishiga va uni yorilishiga olib keladi va xujayra ichidagi suyuqlik oqib ketadi. Xujayrani bunday buzilishi lizis (rasm 3.10 b) deyiladi.

Eritrotsitlarda bunday jarayonlarni gemoliz deyiladi. Gemolizda xujayra ichidagi suyuqlik bilan tashqariga chiqadigan qon o`zining rangiga qarab qon laki deyiladi.

Xujayrani gipertonik eritmaga tushirilsa suv hujayradan chiqib, kontsentratsiyasi yuqoriroq eritmaga o`tadi va xujayrani burishib, qolishi kuzatiladi (rasm 3.10 b). Bu hodisa plazmoliz deyiladi.

Plazmoliz va lizis jarayonlari xujayra qobig`ining o`tkazuvchanligiga bog`liq. Chunonchi, tuzlarining, glyukozaning kontsentrik eritmaları barqaror plazmoliz chaqirsa, spirt, xloroform eritmaları plazmoliz chaqirmaydi. Bu spirt, xloroform va suv molekullari xujayra membranalaridan osonlik bilan o`tadi.

Insonning biologik suyuqliklari – qon, limfa, to`qima suyuqliklari – NaCl, KCl, CaCl₂ kabi kichik molekullari birikmalarning, yuqori molekullari birikmalar – oqsillar, polisaxaridlar, nuklein kislotalar va qonning shakliy elementlari – eritrotsitlar, leykotsitlar, trombotsitlarning suvli eritmalaridan iborat. Ularning yig`indi ta'siri biologik suyuqliklar osmotik bosimini belgilaydi. Inson qonining 310 K (37°C) dagi osmotik bosimi 780 kPa (7,7 atm). Xuddi shunday bosimni NaCl ni 0,9% suvli eritmasi (0,15 mol/l) beradi; zero, bu (fiziologik eritma) qon bilan izotonikdir. Lekin qonda Na⁺ va Cl⁻ ionlaridan tashqari boshqa ionlar hamda YuMB va shakl elementlari ham mavjud. Shuning uchun tibbiyot maqsadlarida tarkibida qon tarkibiga mos keluvchi komponentlarni o`sha miqdorda olingan eritmaları qo`llash maqsadga muvofiq. Bunday eritmalar qon o`rnini bosuvchilar sifatida jarrohlikda qo`llaniladi.

Turli tirik organizmlardagi biologik suyuqliklarning osmotik bosim bir hil emas. Chunonchi, ayrim jengiz hayvonlarining osmotik bosimi odamnikiga nisbatan yuqori. Bu hayvonlarni yuqori kontsentratsiyali sho`r suv muhitidagi yashashi bilan bog`liq. Qurbaqaning osmotik bosimi odamnikidan past yuradi. Ko`pgina o`simlik va dengiz hayvonlarining to`qima suyuqliklarining osmotik bosimi ma'lum darajada tashqi muhitda erigan modda saqlanishiga qarab o`zgarib turadi. Yuqori tartibli

hayvonlar qonining va boshqa biologik suyuqliklarining osmotik bosimi doimiy qiymatga ega, ya'ni osmotik gomeostaz mavjud.

Inson roganizmi osmotik bosimdan tashqari doimiy gomeostaz va qonining boshqa fizik- kimyoviy ko`rmatkichlari, chunonchi kislotali xususiyatiga ega.

Inson va hayvon qonidagi osmotik bosimning o`zgarishi juda kam, xatto og`ir patologiyada ham bir necha o`n kPa dan ortmaydi.

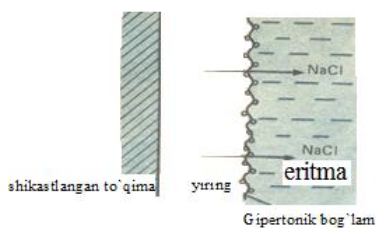
Shunday qilib, turli davolash muolajalarida inson va hayvon qoniga ko`p miqdorda faqat izotonik eritma yuborish mumkin.

Ko`p qon yo`qotganda, masalan og`ir jarroxlik operatsiyasidan yoki yaralangandan so`ng yo`qotilgan qonni o`rnini bosish uchun bir necha litr izotonik eritma yuboriladi.

Osmos hodisasi tibbiyot amaliyotida keng qo`llaniladi. Masalan, jarroxlikda ginertonik bog`lamalar (10% -li NaCl eritmasi bilan ho`llangan doka) qo`llaniladi; uni yiringli yaralarga qo`yiladi (rasm 3.11).

Osmos qonuni bo`yicha yaraning suyuqlik oqimi doka orqali tashqariga yo`naladi, natijada yara muntazam ravishda yiringdan, mikroorganizmdan va ularning chiqindilaridan tozalanadi.

Surgilar – achchiq tuz $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ va глаубер тузи $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ta'siri ham osmos hodisasiga asoslangan. Yuqori qayd etilgan surgi-tuzlarning gipertonik eritmasi qo`llanilganda ichak ichiga shilliq qobiq orqali ko`p miqdorda suv kiradi va tuzlarning surgi ta'sirini boshlanishini rag`batlantiradi.



3.11.-rasm. *Gipertonik bog`lamalarni shikastlangan to`qimalardagi yiring va parchalanish mahsulotlaridan tozalash printsipi.*

Ba'zan glaukoma xastaligida gipertonik eritmalar kam miqdorda yuboriladi. Bunda ko`zning oldingi kamerasidagi namlikning ortiqcha miqdori kamayadi.

Tuzlarning gipertonik eritmasi (rassol) va shakarning gipertonik eritmasi (qiyom) mahsulotlarni konservalashda qo`llaniladi, chunki bunday muhitda mikroorganizmlarni plazmolizi ro`y beradi.

3.1.7. Ikkita bir-biriga aralashmaydigan suyuqliklarda moddalarni taqsimlanishi.

Idishdagi ikkita aralashmaydigan suyuqliklarda, o`nga tushirilgan modda o`zining eruvchanligiga qarab har bir suyuqlik proporsional tarzda taqsimlanadi.

Bir-birida aralashmaydigan suyuqliklarda moddalarni taqsimlanishi Nernst-Shilov qonuniga bo`ysinadi:

Doimiy temperaturada ikkita aralashmaydigan suyuqliklarda (fazalardagi) erigan moddaning muvozanatdagi konsentratsiyalarining umumiy miqdoriga bog`liq emas: $K_H(x) = \frac{C(x)}{C(x)}$, bu erda $K_H(x)$ – x moddaning taqsimlanish koeffitsienti, bu konsentratsiyaga bog`liq emas.

$C_\alpha(x)$, $C_\beta(x)$ - erigan modda x ning α va β fazalardagi mos molyar konsentratsiyalari.

Agar erigan modda hech bir fazada dissotsiatsiyaga yoki assotsiatsiyaga uchramasa – bu qonun shu ko`rinishda qo`llanishi mumkin.

Bunday holatlarda cheklanishni bartaraf etish uchun bu reaksiyalarni erigan modda konsentratsiyasiga ta'sirini inobatga olish kifoya qiladi.

Biroq amalda taqsimlanishining umumiy koeffitsientidan foydalanish qulayroq.

$$K_H^0(x) = \frac{\alpha [x \text{ ning barcha shakllarining umumiy konsentratsiyasi}]}{\beta [x \text{ ning barcha shakllarining umumiy konsentratsiyasi}]}$$

Bu erda $K_H^0(x)$ –umumiy taqsimlanish koeffitsienti, α va β – fazalar.

Hech bir fazada dissotsiatsiyaga uchramaydigan noelektrolit moddalar uchun $K_n(x) = K_H^0(x)$ va $K_H(x)$ muxitning kislotaligiga (pH) bog`liq emas. Elektrolit moddalar uchun $K_H^0(x)$ muxit kislotaligiga bog`liq.

Agar, misol uchun ikki fazali sistema suv (α) – tetraxlor uglerod (β) ga qandaydir miqdorda yod qo`shilsa, aralastirib, suyuqlik tindirilsa, xona xaroratida muvozanat vujudga kelgandan so`ng yodning uglerod to`rt xloriddagi eritmasi (malina rangli qatlam), suvdagi (sariq qatlam) ga nisbatan 85 marta ko`p bo`ladi (rasm 3.12), ya'ni CCl_4-H_2O dagi yodning taqsimlanishi

$$K_n(J_2) = \frac{C_\beta(J_2)}{C_\alpha(J_2)} = 85.$$

Eritma komponentlarining birini erituvchi yordamida ajratib olish usuli ekstraktsiya deyiladi.

Ekstraksiya dori preparatlarini va ularning metabolitlarini ajratishda, shuningdek, bu birikmalarni biologik suyuqliklardan ajratishda keng qo`llaniladi.

Taqsimlanish qonunining biologik membranalarning o`tkazuvchanligini aniqlashdagi ahamiyati.

Moddalarni organizmda taqsimlanishida ularni biologik membranalardan orqali diffundirlanish qobiliyati muhim rol o`ynaydi.

Biroq membranalardan orqali faqat yog`da eriydigan moddalarning ionlashmagan molekullari o`tadi.

Bunday moddalarni membranalardan orqali transportirlanishi taxminan "moy-suv" (oktanol-suv, zaytun moyi-suv, xloroform-suv) sistemasida bunday moddalarni in vitro usulida topilgan taqsimlanish koeffitsienti qiymatiga proporsional deyish mumkin.



3.12. – rasm. Nernst-Shilovning taqsimlanish qonuni- ekstraksiya asosi.

Shu sababli tekshiriluvchi preparatlarning bu sistemalardagi taqsimlanish koeffitsienti va ularni muxitning kislotaligiga bog`liqligi bu preparatlarni biologik membranalardan (biologik samaradorligi) orqali o`tishini oldindan bashorat qilishga imkon beradi.

3.1.8. Ekstraksiya.

Ekstraksiya jarayoni farmatsiyada o`simlik xom ashyosidan efir moylari, alkaloidlar, glikozidlar va boshqa fiziologik aktiv moddalarni ajratib olishda keng miqyosda qo`llaniladi.

Biror erituvchida erigan moddani boshqa erituvchi (ekstragent) yordamida ajratib olish ekstraksiya deyiladi.

Bunda ekstragent eritma erituvchisi bilan aralashmasligi va ajratib olinayotgan modda unda yaxshiroq erishi kerak.

Ekstraksiya taqsimlanish qonuniga asoslanadi. Taqsimlanish koeffitsenti qiymati 1dan qancha katta bo'lsa, shuncha ko'p modda ajratib olinadi.

Ekstraksiyani bir marta ekstragentning hammasini birdaniga qo'shib yoki bir necha marta ekstragentni bir necha portsiyalarga bo'lib ko'p marta bajarish mumkin. Ekstragent qo'shib, chayqatib, fazalar ajralishi uchun bir oz qayta quyiladi va ajratib olingan modda massasi biror analitik yoki fizik kimyoviy usullar bilan aniqlanadi. Ajralish darajasini aniqlash uchun ajratib olingan modda massasini nazariy ajratib olish mumkin bo'lgan modda massasi bilan solishtiriladi.

Masalan: v_1 , m_3 suvli eritmada m_0 kg modda erigan. Uni v_2 m_3 ekstragent bilan bir marta ekstraksiya qilinganda m_2 kg modda ekstragentga o'tadi. Muvozanat vaqtida suv va organik erituvchidagi modda kontsentratsiyalari:

$$C_{suv} = \frac{m_1}{V_1} \quad C_{org.} = \frac{(m_0 - m_1)}{V_2}$$

m_1 -bir marta ekstraksiyadan keyin eritmada qolgan modda massasi.

Taqsimlanish qonuniga binoan

$$k = \frac{C_{org}}{C_{suv}} = \frac{\frac{m_0 - m_1}{V_2}}{\frac{m_1}{V_1}} = \frac{(m_0 - m_1) \cdot V_1}{m_1 \cdot V_2};$$

$$\text{Bundan} \quad m_1 = m_0 \frac{V_1}{(k \cdot V_2 + V_1)}; \quad (3.1.13)$$

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_1}{k \cdot V_2/n + V_1} \right); \quad (3.1.14)$$

m_n -n marta ekstraksiyadan keyin eritmada qolgan modda massasi.

(3.1.13) va (3.1.14) tenglamalar yordamida nazariy jihatdan qancha modda ajratib olish mumkinligini hisoblab topiladi. Bir marta ekstraksiyada ajratib olish darajasi (%) foizlarda quyidagicha hisoblanadi.

$$\beta = m_3 / (m_0 - m_1) \cdot 100$$

m_3 - tajribada ajratib olingan modda massasi.

(3.1.13) va (3.1.14) tenglamalarni solishtirsak, $m_1 < m_n$ ekanligi ko'ramiz. Bundan ekstraksiyani ekstragentni bir necha portsiyalarga (qismlarga) bo'lib bajarilsa, shuncha ko'p modda ajratib olinadi degan xulosa kelib chiqadi. Lekin unda vaqt va energiya sarf bo'ladi, shuning uchun ko'p martali ekstraksiya xamma vaqt ham qulay deyish mumkin emas.

Taqsimlanish qonuni bo'yicha erigan moddani eritmadan ajratib olish uchun eritmaga birinchi erituvchi bilan aralashmaydigan boshqa erituvchi qo'shish zarur.

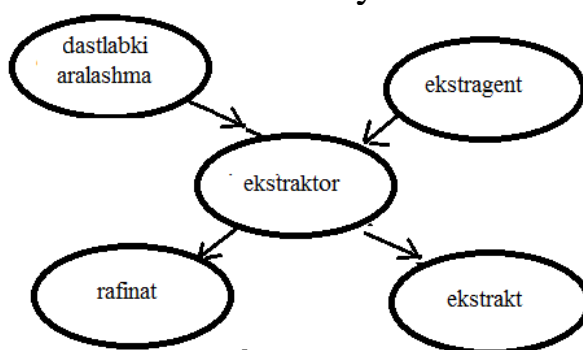
Ekstraksiya – murakkab sistemadan (suyuq yoki qattiq) bitta yoki bir nechta moddani ekstragent deb ataluvchi selektiv erituvchi bilan ajratib olish jarayonidir.

Ekstraksiyaning maqsadi aralashmalarni ajratish, biror-bir moddani kontsentratsiyasini oshirish, erituvchini yot moddalardan tozalash, erituvchini almashtirish, tarkibiy qismni murakkab tabiiy va texnik eritmalardan ajratish va b.

Ekstraksiyani amalga oshirish uchun maxsus apparatlar – ekstraktorlar qo'llaniladi. Ekstraktorga dastlabki aralashma va erituvchi (ekstragent) solinadi.

Ekstraksiya natijasida ekstrakt – ajratilgan komponentlarning ekstragentdagi eritmasi va rafinat – bu komponentlar kontsentratsiyasi kamroq bo'lgan aralashma.

Ekstraksiya jarayonini ushbu sxema bo'yicha ko'rsatish mumkin:



Amalda ekstraksiyani samaradorligini oshirish uchun sharoit tanlanadi (elektrolitlar, SFM qo'shiladi, temperatur, pH va b. o'zgartiriladi), natijada dissotsialanish, assotsialanish kabi qo'shimcha reaksiya ta'siri kamayadi.

Kimyoviy va farmatsevtik ishlab chiqarishlarda ekstraksiya jarayonini jadallashtirish uchun maxsus apparatlar - ekstraktorlar keng qo'llaniladi. Ularning samarasi, ta'siri qarshi oqimga va suyuqliklarni aralashtirishga asoslangan. Sanoat miqyosida ajratishda jarayon apparatlar kaskasida maxsus aralashtirib-tindiruvchi, yoki qarshi oqimli ekstraksiyon kolonnalarda olib boriladi. Ekstraksiyalanadigan eritma vertikal kolonnalarda pastdan yuqoriga, ekstragent esa – eritma qatlamidan yuqoridan pastga o'tadi.

Farmatsevtika amaliyotida ekstraktsiyani ko`pincha qattiq materialda olib boriladi, masalan, ular o`simlik xomashyosidan efir moyi, alkaloidlar va b. moddalar oliganda qo`llaniladi.

Qattiq xomashyoni ekstraktsiyalashda dastlab maydalangan xomashyoga belgilangan erituvchini qo`shib suspenziya qilib olingandan so`ng, ultratovush ta'sir ettirib, ekstraktsiyalash jarayonini tezligini bir necha marta oshirish mumkin.

Farmatsevtik texnologiyada flamin, raunatin, allapinin, silibor kabi preparatlarni olishda ekstraktsiya keng qo`llaniladi. Ekstraktsiya, shuningdek, antibiotiklarni ajratish va tozalashning asosiy usulidir. Masalan, penitsilinni olishning turli bosqichlarida organik erituvchilar (amilatsetat, xloroform, n-butilatsetat va b.) yordamida ekstraktsiya qo`llaniladi. Endi bir martali va ko`p martali ekstraktsiya tenglamalarini keltirib chiqaramiz.

Dastlab, bir xajmdagi V ekstragent bilan n marta ekstraktsiya qilingandan so`ng eritmada qolgan (rafinatdagi modda massasini m_n hisoblab chiqaramiz)

Olaylik, V_0 xajmdagi dastlabki eritmada m_0 ekstraktsiyalanuvchi modda bo`lsin; ekstragentning V -hajmdagi birinchi portsiyasi qo`shilgandan so`ng dastlabki eritmada m_1 g modda qilib, $(m_0 - m_1)$ g modda esa ekstraktsiyalanadi.

U holda sistemada muvozanat vujudga kelgandan so`ng: rafinatdagi modda kontsentratsiyasi – $C_2^{(1)} = \frac{m_1}{V_0}$, ekstraktdagi modda kontsentratsiyasi esa $C_2^{(n)} = \frac{m_0 - m_1}{V}$ bo`ladi.

Taqsimlanish qonuniga muvofiq:

$$K = \frac{C_2^{(n)}}{C_2^{(1)}} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \cdot \frac{V_0}{V} \text{ bundan } m_1 = m_0 \frac{V_0}{V_0 + K \cdot V} \quad (3.1.14)$$

3.1.14 ifodani bir bosqichli ekstraktsiyani hisoblashda qo`llaniladi.

U holda ikkinchi ekstraktsiyadan so`ng:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot \frac{V_0}{V}; \text{ bundan:}$$

$$m_2 = m_1 \frac{V_0}{V_0 + K \cdot V} = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + K \cdot V} \right)^2,$$

bu erda m_2 – ikkinchi ekstraktsiyadan so`ng eritmada qolgan modda massasi.

Endi n marta ekstraktsiya qilingandan so`ng birinchi eritmada m_n g modda qoladi desak:

$$m_n^i = m_0 \frac{V_0}{V_0 + K \cdot n \cdot V} \quad (3.1.15)$$

3.1.14 va 3.1.15 ifodalarni qiyoslash to`g`ri kasridan:

$$\left(\frac{V_0}{V_0+K \cdot V}\right)^n < \frac{V_0}{V_0+K \cdot n \cdot V}$$

$m_n < m_n^1$ ekanligi ko`rinadi.

Shunday qilib, ma'lum umumiy xajmdagi erituvchini portsiyalarga bo`lib, ketma-ket n marta ekstraktsiyalash, ekstragentning umumiy xajmi bilan bir marta ekstraktsiyalashdan samaraliroq ekanligi ma'lum bo`ldi. Buning sababi, har bir yangi ekstraktsiya ekstraktsiyalanuvchi eritma xar safar ekstragentning yangi portsiyasi bilan kontaklashadi va har bir portsiya erituvchi bilan ajralgan modda miqdori bir marta ekstraktsiyalab olingan modda miqdoridan ko`p bo`ladi.

Misol: yuqorida keltirilgan 3.1.14 va 3.1.15 tenglamalardan foydalanib, 10 dm³ mineral suv tarkibidan maksimal miqdorda ajratib olinadigan yod miqdorini hisoblash mumkin. 1dm³ suvda 3·10⁻³ mol J₂ mavjud; ekstragent sifatida 0,1 dm³ serouglerodni ishlatish lozim. Yodni serouglerod va suv orasida taqsimlanish koeffitsienti 25°C da 588. J₂ ning molekulyar massa har ikkala erituvchida birhil.

Endi bir marta ekstraktsiya qilinganda qancha J₂ (2) ajratib olish mumkinligini xisoblaymiz: $m_0=254 \text{ g/mol} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \cdot 10 \text{ dm}^3=7,62 \text{ g}$

endi: $m_1=7,62 \cdot \frac{10}{10+588 \cdot 0.1}=1.11 \text{ g}$.

ajratilgan yod massasi: $7.62-1.11=6.51 \text{ (g)}$

agar ekstraktsiya jarayonini olib borishda erituvchi serouglerodni (CS₂) 4-ga bo`lib, 0,025 dm³ dan dastlabki eritmaga solib, ketma-ket 4 marta ekstraktsiya qilinsa:

$m_4=7,62 \cdot \left(\frac{10}{10+588 \cdot 0.025}\right)^4=0.20 \text{ g}$.

Bunda ekstraktsiya qilingan yod massasi: $7,62-0,20=7,42 \text{ (g)}$ bo`ladi.

Ya'ni, erituvchining barcha hajmini portsiyalarga ekstraktsiya ko`p marta o`tkazilsa, u shuncha to`liq bo`ladi.

Nazorat savollari:

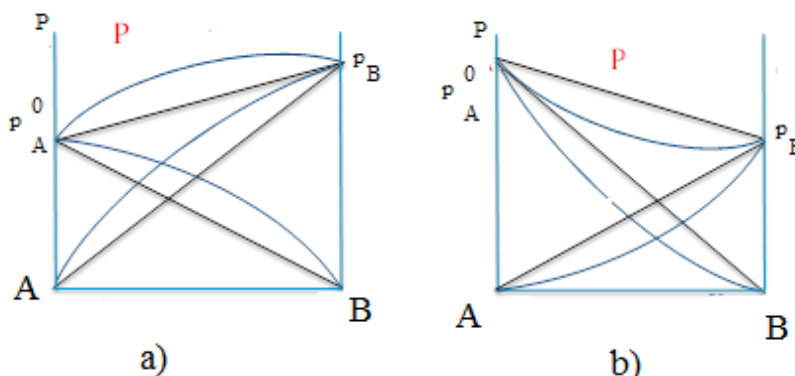
1. Taqsimlanish qonuni—qanday zamindor (fundamental) tabiat qonuni oqibatidir? Taqsimlanish qonunining matematik ifodasini keltiring va uni tahlil qiling.
2. Taqsimlanish koeffitsienti qanday omillarga bog`liq?
3. Qanday hollarda taqsimlanish koeffitsientini hisoblash uchun Nernst tenglmasi, qanday holatlarda Shilov-Lepin tenglamasi qo`llaniladi? Nega?
4. Nernst tenglamasida ifodalangan taqsimlanish qonunidan chetlanish qanday tushuntiriladi?

5. Xloroform va suv orasida sirka kislotaning taqsimlanish koeffitsientini hisoblash uchun qanday tenglamani qo'llash zarur?
6. Shilov-Lepin tenglamasi konstantasi qanday aniqlanadi?
7. Ekstraksiya nima? Qanday tenglama orqali, ko'p marta ekstraksiya qilingan keyin dastlabki eritmada qolgan modda miqdorini hisoblash mumkin? Bu tenglamani keltirib chiqaring va modda to'liq ekstraksiyalash uchun qanday sharoit yaratish lozimligini tushuntiring.
8. Yodni serouglerod va suv, shuningdek, tetraxloruglerod va suv orasida taqsimlanish koeffitsienti 291 K da mos ravishda 590 va 85,5 ga teng.
9. Suvsiz erituvchilardan qaysi biri, yodni suvli eritmasidan ekstraksiyalash uchun samarali bo'ladi? Javobni asoslab bering.
10. Ekstraksiyani n-marta bajarish, o'sha xajmdagi ekstragent bilan bir marta ekstraksiyalashga nisbatan samarali ekanini isbotlang.

3.2. Real eritmalar.

3.2.1. Raul qonunidan chetlanishlar.

Ko'p hollarda real eritmalar Raul qonuniga bo'y sinmaydi. Chetlanish ikki hil bo'ladi: musbat chetlanish – bug' bosimini chiziqli bog'liqlikdan katta qiymat tomon chetlanishi va manfiy- aksincha, kichik qiymat tomon chetlanishi .



3.13- rasm. Raul qonunidan musbat (a) va manfiy (b) chetlanadigan eritmalar uchun komponentlar partial bosimi va bug' bosimining umumiy bosimiga bog'liqligi.

Raul qonunidan musbat chetlanish.

Tekshiriluvchi eritmalarda berilgan komponentlar molekularining ta'sirlanishi, turli hil molekular ta'sirlanishidan kuchliroq.

Bunday sharoitda aralashmada molekular toza suyuqliklardagiga va ideal aralashmadagilarga nisbatan kuchsizroq ushlab turiladi. Chunki toza suyuqliklarda va ideal aralashmalarda bir hil va turli hil molekular orasidagi ta'sirlanish kuchlari teng va eritmaning umumiy bug` bosimi ideal eritmalar bug` bosimlari yig`indisidan yuqori. Bu holatda komponentlarning partsial bosimlari ideal eritmalarnikiga nisbatan katta bo`ladi (rasm 3.13 a).

Musbat chetlanish kuzatiladigan eritmalarga misol qilib – etil spirti xloroformbilan, etil spirti suv, atseton hamda serouglerod va b. ko`rsatish mumkin.

Raul qonunidan manfiy chetlanish.

Bunday chetlanish kam uchraydi, chunonchi suv va azot kislotasi, dietil efir va xloroform aralashmalari va boshqalar. Manfiy chetlanish shunday tushuntiriladi. Turli hil suyuqliklar molekulari bir-biri bilan ayrim komponentlar molekularining ta'sirlanishiga nisbatan kuchliroq ta'sirlashadi. Shu sababli eritmada molekular ideal eritmadagi holatga nisbatan anchagina kuchliroq ushlanadi. Natijada ham alohida komponentlar bug` bosimi, shuningdek, eritma bug` bosimi, Raul tenglamasi bo`yicha hisoblanilganiga nisbatan kamroq bo`ladi (rasm 3.13 b).

3.2.2. Raulning umumlashtirilgan tenglamasi. Eritmadagi komponentning faollik tushunchasi.

Ta'kidlash lozim, fizik kimyodagi eritmalarda bo`ladigan turli hil muvozanatlarni tavsiflaydigan ko`pgina tenglamalar ideal eritmalarga taaluqlidir. Real eritmalar uchun ularni qo`llashda kontsentratsiya o`rniga termodinamik faollik funksiyasi yoki oddiygina tegishli komponent faolligi (aktivligi) Raul tenglamasi ham kiradi. Chunki u bug` va eritma orasidagi muvozanatni ifodalaydi. Eritma esa komponentning partsial bug` bosimi va uning eritmadagi kontsentratsiyasiga bog`liq shaklida bo`ladi. Bu tenglamadagi kontsentratsiya X_i ni tegishli aktivlik a_i qiymatiga almashtirsak: $P_i = P_i^0 \cdot a_i$

(3.2.1)

hosil bo`ladi. Bu tenglama Raulning umumlashgan tenglamasi deyiladi. Chunki uni ideal va real eritmalarga qo`llash mumkin. (ideal

aralashmalarda $a_i = x_i$). Aktivlik qiymati eritmadagi barcha komponentlar tabiati va kontsentratsiyasiga, shuningdek, bosim va temperaturaga bog`liq. Buni shunday tushuntirish mumkin, barcha omillarni o`zgarishdan bir hil va turli hil moddalarning molekulalarini o`zaro bog`lanishi kuchini o`zgarishiga olib keladi. Ayni shu real eritmalar xossasini ideal eritmalaridan chetlanishining sababchisi ekanligini ko`rsatadi.

Yuqoridagi 3.2.1 tenglamani a_i ga nisbatan echib, ushbu tenglamani chiqaramiz: $a_i = \frac{P_i}{P_i^0}$

Bundan, birinchidan a_i o`lchamsiz qiymat ekanligi, ikkinchidan, nisbiy aktivlikka ega ekanligi ma'lum bo`ladi. Chunki, berilgan eritmadagi komponentning bug` bosimini o`sha eritmadagi toza holdagi komponentning bug` bosimiga bo`lgan nisbati, qandaydir standart holat deb qabul qilinadi. Unga nisbatan aktivlik (faollik) aniqlanadi va u x_i kabi birga teng.

Noelektrolitlar eritmalarining aktivlikka bog`liq xossalarini o`rganishda, standart sifatida odatda xuddi shu xolat olinadi.

Aktivlikni o`rganishda eng muhim omil shundan iboratki, unda berilgan eritmadagi komponentning aktivlik qiymati uni aniqlash usuliga bog`liq emas. Bu bitta tenglama orqali topilgan aktivlik qiymatini boshqa tenglamaga qo`yib, shu tariqa eritmaning kerakli xossasini aniqlashga imkon beradi.

Aktivlik qiymati aktivlik koeffitsienti f_i eritmadagi tegishli komponent kontsentratsiyasiga bo`lgan ko`paytmasi bilan ifodalanadi, ya'ni

$$a_i = f_i \cdot x_i, \text{ bundan } f_i = \frac{a_i}{x_i} \text{ kelib chiqadi.}$$

Shunday qilib, aktivlik koeffitsienti shunday ta'sirni tavsiflaydiki, u berilgan eritmadagi komponent kontsentratsiyasi ideallikdan chetlanishni ifodalaydi.

✓ **Eslatma:**

✓ Eritmalar – ko`pkomponentli gomogen termodinamik barqaror sistema.

✓ Molyar kontsentratsiya – eritmaning xajm birligida erigan moddaning miqdori.

✓ Komponentning molyar hissasi – bir mol aralashmadagi (eritmadagi) modda miqdori (ko`pincha % da ifodalanadi, va molyar saqlanish bilan ifodalanadi).

- ✓ Massa xissa – eritma massa birligida erigan moddaning massasi (ko`pincha % da ifodalanadi va massa saqlanishi deyiladi).
- ✓ “Ideal eritma” tushunchasi abstrakt bo`lib, bu barcha eritmalarni suyultirilgandagi intilish chegarasidir.
- ✓ Raul qonuni – ideal eritmalarning asosiy qonunidir.
- ✓ Eritma ustidagi erituvchining bug` bosimi, toza erituvchi ustidagi bug` bosimidan kichik.
- ✓ Eritmalarning kolligativ xossasining qiymatlari berilgan eritma xajmida erigan modda zarrachalar soniga proporsional.
- ✓ Kolligativ xossalari qiymati bir-biriga to`g`ri proporsional.
- ✓ Elektrolitik dissotsiatsiya tufayli elektrolitlar eritmalarining kolligativ xossalari, noelektrolitiklar eritmasining kolligativ xossalardan katta bo`ladi.
- ✓ Izotonik koeffitsient elektrolitlar eritmasida dissotsiatsiyalanish natijasida zarrachalar soni necha marta ortishini ko`rsatadi.
- ✓ Osmos – kichik konsentratsiyali eritmadan katta konsentratsiyali eritmaga erituvchini yarim o`tkazuvchi membrana orqali o`tish jarayoni.
- ✓ Osmotik bosim – osmosni to`xtatish uchun eritmaga qo`yiladigan bosim.
- ✓ Izotonik eritmalar bir hil osmotik bosimga ega bo`ladilar.
- ✓ Inson qon zardobining osmotik bosimi 37°C 780-800 kPa bo`ladi.
- ✓ Vant-Goff qonuni:
 $\pi=C \cdot RT$ (noelektrolitlar eritmasi)
 $\pi=i \cdot C \cdot RT$ (elektrolitlar eritmasi)
- ✓ Eritmaning muzlash temperaturasi – bu shunday temperaturaki, unda berilgan tarkib eritmasi toza qattiq erituvchi bilan muvozanatda bo`ladi.
- ✓ Suyuqlik qachonki uning to`yingan bug` bosimi atmosfera bosimiga tenglashganda qaynaydi.
- ✓ E – ebullioskopik doimiylik (lot. ebullie –qaynash+scopia –tadqiq qilish).
- ✓ K-krioskopik doimiylik (grek. kryos – sovuq, scopia – tadqiq qilish) erituvchi tabiatiga bog`liq.
- ✓ Krioskopiya biologik faol va dori moddalarni, shuningdek, dori moddalarni molekulyar massasini aniqlash uchun ishlatiladi.
- ✓ Real eritmalar Raul qonuniga bo`ysinmaydi;
- ✓ Musbat chetlanish komponentlardan birining assotsiatlarini parchalanishi tufayli sodir bo`ladi;
- ✓ Manfiy chetlanish komponentlar molekullari orasida birikmalar bo`lishi tufayli sodir bo`ladi;

✓ Aktivlik usuli ideal emas eritmalarning xossasi ideal eritmalar qonuniyatlari yordamida ifodalashga imkon beradi.

Nazorat savollari.

1. Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullarini keltiring.
2. Nima uchun eritma ustidagi erituvchining to`yingan bug` bosimi, toza erituvchi ustidagi to`yingan bug` bosimidan kichik?
3. Raul qonunining ikkita shaklini keltiring.
4. Qanday eritmalar ideal eritmalar deyiladi?
5. Eritmalarning qaysi xossalari kolligat deb ataladi?
6. Nima uchun eritma toza erituvchiga nisbatan yuqori temperaturada qaynaydi va past temperaturada muzlaydi?
7. Ebulioskopik va krioskopik doimiylarning fizik ma'nosi qanday ifodalanadi?
8. Kriosokopiya va ebulioskopiya nima?
9. Osmos nima? Osmotik bosimchi? Osmotik bosim qanday qonunga bo`ysunadi?
10. Suyultirilgan eritmalarning osmotik bosimi qanday qonunga bo`ysinadi?
11. Organizmni xayot faoliyatida osmos qanday rol o`ynaydi?
12. Qanday dorivor eritmalar izo-, gipo- va gipertonik eritmalar deyiladi?
13. Teskari osmos nima?
14. Farmatsiyada krioskopik usul nima maqsadda ishlatiladi?
15. Qanday suyuqliklar ideal eritmalar hosil qiladi?
16. Raul qonunidan chetlanishlar qanday izohlanadi?
17. Aktivlik usulining mohiyati nimadan iborat?

IV BOB. ELEKTROKIMYO

Ushbu bobda quyidagi mavzularga e'tibor qaratiladi:

Elektrolitlar eritmasining elektr o'tkazuvchanligi va uning mexanizmi;

elektr o'tkazuvchanlikni ifodalash usullari;

elektr o'tkazuvchanlik qiymatiga ta'sir etuvchi omillar;

Kolraush qonuni.

Konduktometriya asoslari va uning amaliy ahamiyati;

Fazalar chegarasida potentsiallar sakrashi (skochogini) ni vujudga kelish mexanizmi, Nernst va Peters tenglamalari;

Galvanik elementlar, Daniel-Yakobi elementining va elektrodning (vodorod, kalomel, kumush xlorid, shisha, xingidron, ionselektiv) tuzilishi;

Potentsiometriya asoslari va uning amaliy ahamiyati;

Voltamperometr asoslari va uning amaliy ahamiyati.

4.1. Elektrokimyo haqidagi umumiy ma'lumotlar.

Elektrokimyo zaryadlangan zarrachalar ishtirokida sodir bo'ladigan jarayonlar va xodisalar mexanizmini aniqlaydi.

Umuman olganda, elektrokimyo fizik kimyo fanining bir bo'limi bo'lib, elektr maydonini moddalar bilan ta'sirlanishi natijasida bo'ladigan kimyoviy o'zgarishlar qonuniyatlarini va kimyoviy reaksiyalarda sodir bo'ladigan elektr xodisalarini o'rganadi.

Konduktometriya, potentsiometriya, polyarografiya kabi elektrokimyoviy tahlil usullari farmatsevtik kimyo amaliyotida, tibbiy-biologik tadqiqotlarda keng qo'llaniladi.

Elektrokimyoni kelib chiqishi italiya fiziologi L.Galvani(1737-1798) nomi bilan bog'liq. U 1791 yilda metalni qurbaqa mushaklariga tegizganida potentsiallar skachogi ro'y berishini kuzatdi va "hayvon elektr" deb atadi. Boshqa italiyalik olim-fizik A.Volta (1748-1827) birinchi marta kimyoviy elektr manbaini yaratdi va ikkita metal chegarasida potentsiallar skachogi bunyod bo'lishini aniqladi.

Ingliz tadqiqotchisi M. Faradey (1791-1867) elektroliz qonunlarini shakllantirdi va turli elektr turlarini galvanik va statistik o'xshashligini isbotladi.

Elektrokimyo fanining keyingi taraqqiyoti S. Arenius (1859-1927), V. Nernst (1864-1941), Ya. Geyrovskiy (1890-1967), B.S. Yakobi (1801-1874), L.V. Pizarjevskiy (1874-1938), A.N. Frumkin (1895-1976) nomlari bilan uzviy bog'liq.

O'zbekistonda elektrokimyfo fanining asoslari A.M. Murtazaev, G.A. Siganov va b. nomi bilan bog'liq.

4.2. Elektrolitlar eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi.

Elektr toki o'tkazuvchilari tabiatan 2 turga bo'linadi: I tur va II tur; I-tur elektr o'tkazuvchilarda elektr tokini elektronlar tashiydi. Ularga metallar kiradi.

Eritmalar va qotishmalar II-tur elektrodlariga kiradi. Ularda elektr o'tkazish musbat va manfiy ionlar orqali amalga oshadi. Nemets fizik olimi G.Om (1797-1854) o'tkazuvchidagi tok kuchi uning qarshiligiga teskari proporsional ekanligini aniqladi: $I = \frac{\Delta\varphi}{R}$,

$$(4.2.1)$$

bu erda I – tok kuchi, A;

$\Delta\varphi$ -potentsiallar farqi, B;

R – qarshilik, Om.

Moddalarni elektr tokini o'tkazish qobiliyati elektr o'tkazuvchanlik deyiladi.

Agar o'tkazuvchining qarshiligi R, uning elektr o'tkazuvchanligi

$$L = \frac{1}{R},$$

SI sistemasi bo'yicha simens (Sm) yoki teskari Om (Om^{-1}) bo'ladi.

Bir jinsli o'tkazuvchining qarshiligi, uning uzunligiga to'g'ri, ko'ndalang kesma yuzasiga teskari proporsionaldir.

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (4.2.2)$$

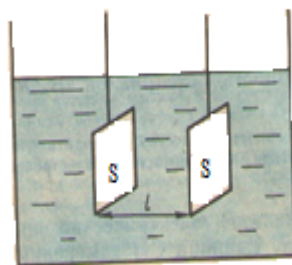
bu erda R - o'tkazuvchi qarshiligi, Om;

l – o'tkazuvchi uzunligi, m;

S – o'tkazuvchining ko'ndalang kesma yuzasi, m^2 ;

ρ - o'tkazuvchi materialining solishtirma qarshiligi, $\text{Om}\cdot\text{m}$.

Ɖritmalar qarshiligi konduktometr yacheykasi yordamida o'lchanadi. Yacheyka ichiga ko'ndalang kesma yuzasi S bo'lgan, bir-biridan l uzoqlikda joylashgan ikkita metal elektrod tushirilgan bo'ladi (4.1-rasm).



4.1 – rasm. Konduktometrik yacheyka: S – elektrod maydoni; l – elektrodlar orasidagi masofa.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deb solishtirma qarshilikka teskari bo'lgan, qiymatga aytiladi.

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \quad (4.2.3),$$

bu erda ρ -solishtirma qarshilik, Om m;

χ -solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, oralaridagi masofa 1 m, ko'ndalang kesma yuzasi 1 m^2 bo'lgan ikkita elektrod orasidagi xajmga tushirilgan moddaning fizik xarakteristikasi deyish mumkin; (4.2.2) va (4.2.3) tenglamalardan $\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$ (4.2.4) kelib chiqadi, bu erda χ - solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;

S - elektrodlar maydoni, m^2 ;

l -elektrodlar orasidagi masofa, m;

R - elektrodlar orasidagi material qarshiligi, Om.

Bir hil modda eritmasining elektr o'tkazuvchanligi eritmadagi modda konsentratsiyasiga bog'liq. Shuning uchun turli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanlik qobiliyatini taqqoslash uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlik o'rniga molyar elektr o'tkazuvchanlik ishlatiladi.

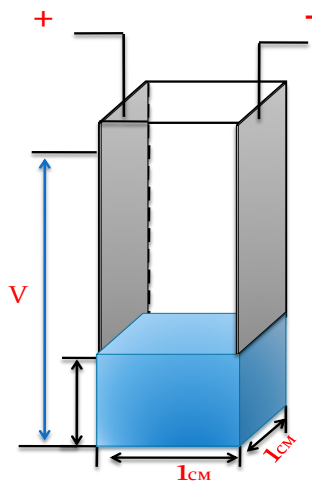
Molyar elektr o'tkazuvchanlik deb bir-biridan 1m uzoqlikda joylashgan, ikkita elektrodlar orasiga solingan, tarkibida 1 mol ekvivalent modda saqlovchi eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi.

Molyar elektr o'tkazuvchanlik qiymati quyidagi tenglama bo'yicha aniqlanadi: $\lambda_v = \frac{\chi}{1000 \cdot C}$ (4.2.5)

bu erda, χ - solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;

C - moddaning ekvivalent konsentratsiyasi, mol/l;

λ_v - molyar elektr o'tkazuvchanlik, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Molyar va solishtirma elektr o'tkazuvchanliklarni bir-biri bilan o'zaro qanday bog'liq ekanligini aniqlash uchun 4.2 - rasmda ko'rsatilgan, yuzasi $S=1\text{m}^2$ bo'lgan kvadrat tubli idishni ko'z oldimizga keltirishimiz lozim. Idishning qarama-qarshi devorlarining ikkitasi platinadan yasalgan bo'lib

elektrod vazifasini bajaradi, ikkitasi shishadan yasalgan. Idishga 1m^3 elektrolit eritmasi quyulsa, bunday xajmdagi eritma eritma elektr o'tkazuvchanligi " χ " ga teng bo'ladi. Idishga o'sha eritmaning yangi portsiyasi quyulganda umumiy elektr o'tkazuvchanlik suyuqlik ustunining ortishi bilan proporsional tarzda ortadi va tarkibida 1 mol ekvivalent elektrolit saqlagan V_m xajm eritma bilan to'lganda, elektr o'tkazuvchanlik λ_v ga teng bo'ladi.

$$\lambda_v = \chi \cdot V_m / 1000, \quad (4.2.6)$$

bu yerda V_m –eritmaning suyultirilishi, litr bilan o'lchangan eritmaga xajmiga teng bo'lib, unda 1 mol ekvivalent elektrolit saqlanadi:

$$V_m = 1/C \quad (4.2.7)$$

(4.2.7) ifodani (4.2.6) ga quyib 4.2.5 formula keltirib chiqariladi.

4.3. Turli omillarni elektr o'tkazuvchanlikka ta'siri.

Eritmalar elektr o'tkazuvchanligi ionlar sonini va berilgan kuchlanishdagi elektr maydonida ularning harakatlanish tezligini ortishi bilan kuchayadi.

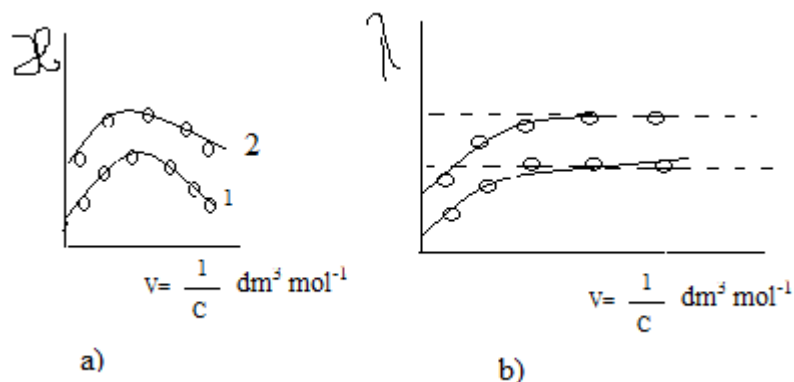
Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ushbu qiymatlarga proporsional va quyidagi nisbatlar bilan ifodalanadi: $\chi = q \cdot c_v \cdot u$,
(4.3.1),

bu erda q -ion zaryadi, Kl; c_v –ionlar zarrachalarning konsentratsiyasi m^{-3} , U -ionlar harakatning tezligi, $E=1\text{m}^2/(\text{B} \cdot \text{C})$ bo'lganda, Ionlar zarrachalari ning konsentratsiyasi c_v , molyar konsentratsiyaga (s) va elektrolitning ionlanish darajasi α ra proporsional $c_v = c \cdot \alpha \cdot 1000$,
(4.3.2),

buerda c_v -ionlar zarrachalarining konsentratsiyasi, m^{-3} ; α -elektrolitning ionlanish darajasi; s-elektrolitning molyar konsentratsiyasi, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Ionlarning xarakatlanish tezligi " U " elektrmaydonining kuchlanishiga ($U=UE$), temperaturaga, eritma qovushqoqligiga, ion radiusi va zaryadiga va ionlararo ta'sirlanishga bog'liq.

Kuchli va kuchsiz elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini suyultirishga bog'liqligi 4,3- a rasmda ko'rsatilgan.



4.3.- rasm. Solishtirma (a) va molyar (b) elektr o`tkazuvchanlikning suyultirishga bog`liqligi: 1 – kuchsiz elektrolit; 2 – kuchli elektrolit.

Keltirilgan grafiklarni tahlil qilish asosida kuchli (1-egri) va kuchsiz (2-egri) elektrolitlarda suyultirishni ortishi bilan solishtirma elektr o`tkazuvchanlik maksimum orqali o`tdi.

Kuchli elektrolitlar eritmasida kuzatilayotgan elektr o`tkazuvchanlikning konsentratsion bog`liqligi (4.3.1) tenglama asosida, ya'ni ikkita bir-biriga qarama-æ qarshi effektlar ta'siri orqali tushuntirish mumkin. Bir tomondan suyultirishni ortishi bilan eritmaning xajm birligidagi ionlar soni kamayadi. Ikkinchi tomondan, ularning xarakat tezligi qarama-qarshi zaryadli ionlarni tormozlashini pasayishi hisobiga ortadi.

Kuchsiz elektrolitlar eritmasi uchun elektr o`tkazuvchanlikni kuzatayotgan konsentratsiyaga bog`liqlik xarakterini shunday tushuntirish mumkin: suyultirishni ortishi bilan bir tomondan elektrolitlar molekulasi konsentratsiyasi pasayadi. Shu bilan bir qatorda ionlanish darajasini ortishi hisobiga ionlar soni ortadi.

Kuchli va kuchsiz elektrolitlar molyar elektr o`tkazuvchanligini suyultirish bilan bog`liqligi rasm-4.3, b da keltirildi. Taqdim etilgan grafiklarni tahlil qilish orqali shunday hulosalar chiqarish mumkin: kuchli (1-egri), kuchsiz (2-egri) elektrolitlarda suyultirishni ortishi bilan molyar elektr o`tkazuvchanlik maksimal qiymatga intiladi.; bu cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o`tkazuvchanlik deyiladi.

Kuchli elektrolitlar eritmasi uchun molyar elektr o`tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog`liqlik shunday tushuntiriladi: ma'lum suyultirishdan boshlab, ionlar bir-biridan shunday uzoqlashadiki, ulardagi ionlararo ta'sirlanish juda kamayadi va ular elektrodga xarakatlanganda bir-biriga xalaqit qilmaydi.

Kuchsiz elektrolitlar molyar elektr o`tkazuvchanlikni kuzatilayotgan konsentratsiyaga bog`liqligi shunday tushuntiriladi: qandaydir suyultirish xajmdagi ionlar sonini oshirmaydi.

Eritma orqali elektr toki o`tganda kationlar katod tomon, anionlar anod tomon yo`naladi. Ionlarning harakat tezligi “U” elektr maydoni ta'sirida suyuq muxitda harakat tezligi “U” Stoks tenglamasi orqali foydalanadi:

$$U_i = \frac{Z_i \cdot eE}{6\pi \cdot r_i \cdot F \cdot \eta_0 \cdot K_i}, \quad (4.3.3)$$

Bu erda Z_i - ionning zaryad soni; e - elektron zaryadi, u ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Kl);

E –maydon kuchlanishi, u $\Delta\phi/q$, $B \cdot M^{-1}$ ga teng; r_i -ionning effektiv radiusi, M; η_0 –eritmaning qovushqoqlik koeffitsienti, Pa·s; K_i - ionlarni o`zaro ta'sirlanish koeffitsienti (konsentratsiyaga bog`liq).

Kuchlanish bir bo`lganda ($E=1B/M$)yuqoridagi 4.3.3 tenglamadan berilgan konsentratsiyada ionlar harakatchanligi quyidagicha ifodalanadi:

$$U_i = \frac{Z_i \cdot e}{6\pi \cdot r_i \cdot \eta_0 \cdot K_i} \quad (4.3.4)$$

(4.3.4) ifodani (4.3.3.) tenglamaga qo`ysak, eritmalar elektr o`tkazuvchanligini turli omillarga bog`liqligi kelib chiqadi.

Birinchi tur o`tkazuvchilar (metallar)dan farqli ravishda, eritmalar elektr o`tkazuvchanligi – hoh kuchsiz, hoh kuchli elektrolitlar bo`lsin (ikkinchi tur o`tkazuvchilari), temperatura ortishi bilan ortib boradi.

Bunday o`shish o`rtacha harbir gradusga 2% bo`lishi tajribalarda aniqlangan. Bu faktni eritma qovushqoqligining pasayishi hisobiga harakatchanlikni ortishi η_0 va ionlararo ta'sirlanishni pasayishi hisobiga tushuntirish mumkin.

Ta'kidlash lozim, elektr maydoni kuchlanishi (E) kam miqdorda (bir necha $V \cdot sm^{-1}$) bo`lganida, xuddi metallar uchun bo`lganidek, elektrolitlar eritmasining elektr o`tkazuvchanligi kuchlanishga qariyib bog`liq emas. Elektr maydonini elektr o`tkazuvchanlikka sezilarli ta'siri kuchlanishni $10^4 V \cdot sm^{-1}$ darajada ortganida namoyon bo`ladi. Elektrolitlar eritmasining elektr o`tkazuvchanligi yanada tez ortadi va kuchlanish birnecha yuz ming $V \cdot sm^{-1}$ ga etganda chegara qiymatigacha etadi.

Kuchsiz elektrolitlar eritmasida elektr maydonining bunday ta'siri maydon ularning ionlanish darajasini ortishi bilan tushuntiriladi.

Cheksiz suyultirilgandagi va elektr maydoni birga teng bo`lgandagi ($1B \cdot m^{-1}$) ionlar xarakat tezligi elektr xarakatchanligi deyiladi (U_i^0). Ayrim ionlarning elektr harakatchanligining qiymati 4.1 – jadvalda keltirildi.

Jadval 4.1

Suvli eritmada 298 K haroratda ayrim ionlarning elektr harakatchanligi

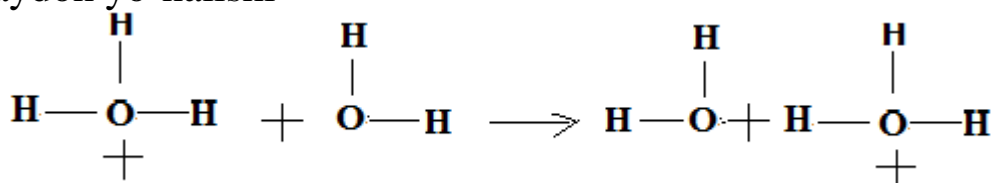
Ion	$U_i^0 \cdot 10^8, \text{m}^2/\text{B}\cdot\text{c}$	Ion	$U_i^0 \cdot 10^8, \text{m}^2/\text{B}\cdot\text{s}$
H^+	36,25	HO^-	20,48
Li^+	4,01	F^-	5,70
Na^+	5,19	Cl^-	7,91
K^+	7,62	J	7,96
Rb^+	7,92	NO_3^-	7,40
Ca^{2+}	6,16	SO_4^-	8,27
Ba^{2+}	6,60		

Jadvaldagi ma'lumotlardan ko`rinib turibiki, H^+ protoni va OH^- gidroksid ioni elektr maydonida anomal (g`ayritabiiy) tartibli katta harakat tezligiga ega. Bu yuqorida qayd etilgan ionlarni eritma o`ziga xos siljishi bilan tushuntiriladi.

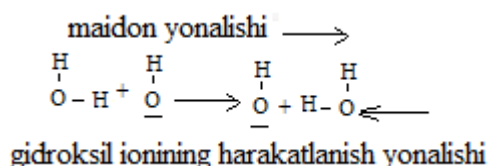
H^+ va OH^- ionlarini “estafeta” mexanizmi bilan siljishi taxmin qilinadi.

Maydon yo`q bo`lganda protonni bitta suv molekulasidan boshqasiga sakrashi istagan yo`nalish uchun teng ishonchlidir. Elektr maydonida protonlar maydon yo`nalishida sakraydi, ya'ni zanjir bo`ylab harakatlanadi:

Maydon yo`nalishi \rightarrow



Proton harakatining yo`nalishi > sakrash tezligi harakat tezligidan anchagina katta. Gidroksil ionining anomal harakatchanligini yuqoridagiga o`xshash tarzda tushuntirish mumkin.



Bu holatda protonni suv molekulasidan o`tishi gidroksil ioniga o`tishi kuzatiladi; bu go`yoki gidroksil ionini anodga o`tishiga o`xshaydi. Oqibatda suv molekulasidan protonni uzilish energiyasidan katta

boʻlganligi uchun OH^- ionlarining harakatlanish tezligi, gidroksoniy H_3O^+ ionlarining harakatlanish tezligidan past boʻladi.

Gidroksoniya ioni H_3O^+ protonni, birnecha suv molekularidan tashkil topgan assotsiatlarga beradi. Natijada bunday assotsiat ortiqcha musbat zaryadga ega boʻladi. Bu oʻz navbatida bitta assotsiat molekularidan bitta protonni uzilishiga sharoit yaratadi; oqibatda protonning bitta sakrashining oʻzi gidroksonit ionining sezilarli siljishiga olib keladi.

4.4. Kolraush qonuni.

Kuchsiz elektrolitlar uchun molyar elektr oʻtkazuvchanlik suyultirish bilan sekin ortadi, lekin uning chegarasini aniqlash qiyin, chunki kuchsiz elektrolitning toʻliq dissotsiatsiyasi juda katta suyultirishda sodir boʻladi, bunga eksperimentda erishib boʻlmaydi. Kuchsiz elektrolitlar uchun λ_∞ tenglama orqali $\alpha=1$ boʻlganda aniqlanadi:

Ion harakatchanligini faradey soniga koʻpaytmasi $U_i = \lambda_\infty$ ionli elektr oʻtkazuvchanlik deyiladi. Shunday qilib, cheksiz suyultirilgandagi molyar elektr oʻtkazuvchanlik ion elektr oʻtkazuvchanliklar yigʻindisiga teng. Bu Kolraush qonuni, yoki cheksiz suyultirilgandagi elektr oʻtkazuvchanlikning additivlik qonuni, yoki ionlar xarakatining bir-biriga bogʻliqmaslik qonuni deyiladi. F. Kolraush (1840-1910) nemis, fizik olimi.

Kolraush qonuni yordamida kuchsiz elektrolitlar uchun λ^∞ ni hisoblab chiqarish mumkin. Buning uchun λ^∞ aniqlanadi.

Masalan, $\lambda^\infty_{\text{HCl}} = I$ va II tenglamalarni qoʻshib, (III) keltirib chiqariladi: $\lambda^\infty_{\text{HCl}} + \lambda^\infty_{\text{CH}_3\text{COONa}^-} - \lambda^\infty_{\text{NaCl}} = \lambda^\infty_{\text{Na}^+} + \lambda^\infty_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \lambda^\infty_{\text{CH}_3\text{COO}_4}$

4.4.1. Dissotsiatsiyalanish darajasi va koonstantasini aniqlash.

Berilgan suyultirishdagi molyar elektr oʻtkazuvchanlik $\lambda = (U_+ + U_-) F \cdot \alpha$, cheksiz suyultirilgandagi molyar elektr oʻtkazuvchanlik $\lambda^\infty = (U_+^\infty + U_-^\infty) F$.

suyultirilgan eritmalaridagi harakatchanlik qiymati U_+ va U_- haraktchanlikning chegarali qiymatidan juda kam farq qiladi.

$$U_+ \approx U_+^\infty \text{ va } U_- \approx U_-^\infty$$

Demak, $\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha$ boʻla oladi; α – qiymatini Ostvaldning suyultirish qonuniga qoʻysak:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{\lambda^\infty (\lambda^\infty - \lambda)}, \quad (4.4.1)$$

Eritma qarshiligini o'lab, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qiymatini ushbu formula $\zeta = \frac{1}{R} = K_e^S$ bo'yicha hisoblab chiqariladi. So'ngra $\lambda = \frac{K}{c}$ formula bo'yicha molyar elektr o'tkazuvchanlik hisoblanadi. λ^∞ qiymati Kolraush qonuni bo'yicha $\lambda^\infty = (U_+^\infty + U_-^\infty) \cdot F = \lambda_+^\infty F + U_-^\infty F = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$ hisoblanadi. Bunda cheksiz suyultirilgandagi ionlarning elektr o'tkazuvchanligi jadval qiymatlaridan olib chiqariladi.

Misol: 18°C da 0,0505 M sirka kislota eritmasining $\alpha = 0,0318$ cm/m. Cheksiz suyultirilgandagi H^+ va CH_3COO^- ionlarning molyar elektr o'tkazuvchanligi mos holda 31,5 va 3,4 cm²/k mol. Sirka kislotaning dissotsiatsiyalanish konstantasini hisoblaymiz. 0,0505 molyarli CH_3COOH eritmasining molyar elektr o'tkazuvchanligi $\lambda = \frac{\alpha}{c}$;

$$\lambda = \frac{0,0318}{0,0505} = 0,630 \text{ sm} \cdot \text{m}^2/\text{k} \cdot \text{mol}.$$

Kolraush qonuni bo'yicha cheksiz suyultirilgandagi molyar elektr o'tkazuvchanligini topamiz: $\lambda^\infty = 31,5 + 3,4 = 34,9 \text{ sm} \cdot \text{m}^2/\text{k} \cdot \text{mol}$.

Endi sirka kislotaning dissotsiatsiyalanish konstantasini aniqlaymiz:

$$K = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda^\infty (\lambda^\infty - \lambda)}$$

$$K = \frac{(0,630)^2 \cdot 0,0505}{34,9 (34,9 - 0,630)} = 1,68 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

4.4.2. Qiyin eriydigan elektrolitlarning eruvchanligini aniqlash.

Qiyin eriydigan tuzlarning eruvchanligini aniqlashda, kam eriydigan elektrolitning to'yingan eritmasini cheksiz suyultirilgandagi eritma deb qarashga asoslangan. Zero, bunday eritmaning molyar elektr o'tkazuvchanligini Kolraush qonuni bo'yicha aniqlash mumkin. Buning uchun jadval ma'lumotlaridan foydalaniladi. To'yingan eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini tajribada aniqlaniladi va keyin kontsentratsiya (eruvchanlik) quyidagi tenglama bo'yicha aniqlanadi:

$$C = \frac{\alpha - \alpha_{H_2O}}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty}$$

(kuchli suyultirilgan eritmalarning C sini aniqlashda suvning o'tkazuvchanligi inobatga olinadi).

Misol: 291K da to'yingan kumush xloridning suvdagi to'yingan eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $1,37 \cdot 10^{-4}$ sm/m. Shu haroratdagi suvning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $4,4 \cdot 10^{-5}$ sm/m kumush xloridning eruvchanligini hisoblash kerak, agar Ag^+ va Cl^-

ionlarining 291K dagi cheksiz suyultirilgan eritmadagi molyar elektr o'tkazuvchanligi mos ravishda 5,35 va 6,60 $\text{sm} \cdot \text{m}^2 / \text{K} \cdot \text{mol}$ ga teng bo'lsin:

$$C = \frac{1,37 \cdot 10^{-4} - 4,4 \cdot 10^{-6}}{5,35 + 6,60} = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol / l.}$$

4.5. Konduktometriya.

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan fizik kimyoviy tadqiqot usuli konduktometriya deyiladi.

Konduktometriya yordamida elektolitlarning turli xil fizik kimyoviy xarakteristikasini aniqlash mumkin: dissotsiatsiyalanish konstantasini, eruvchanlik ko'paytmasini, eritmadagi kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini va h.

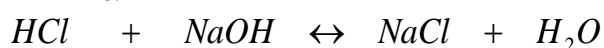
Konduktometrik titrlash. Konduktometrik titrlash katta amaliy ahamiyat kasb etadi. Bu usulda ekvivalent nuqta eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchab aniqlanadi. O'tkazuvchanlikni o'lchash, titrlash jarayonida bir hil ionlar boshqacha harakatchanlikka ionlarga almashinadi.

Misol uchun, kuchli kislota eritmasining elektr o'tkazuvchanligini ishqor bilan titrlanganda qanday o'zgarishini ko'raylik. Dastlabki eritmaning elektr o'tkazuvchanligi nixoyatda katta, chunki unda anomal yuqori o'tkazuvchanlikka ega H^+ ioni ishtirok etmoqda (rasm 4.4). Ishqor qo'shilganda H^+ suv molekulalariga bog'lanadi, H^+ ioni o'rniga kam harakatchan metal kationi keladi, elektr o'tkazuvchanlik pasayadi. Elektr o'tkazuvchanlikning minimal qiymati ekvivalent nuqtada vujudga keladi. Ekvivalent nuqtaga etganda elektr o'tkazuvchanlik yana orta boshlaydi. Chunki eritmada ortiqcha metal va OH^- ionlari paydo bo'ladi. Bunda OH^- ionlarining harakatchanligi yuqori bo'lgani uchun to'g'ri chiziq tikka ko'tariladi. Ekvivalent nuqtani grafik ekstrapolyatsiya orqali aniq aniqlash mumkin.

1) Kuchli kislotani kuchli asos bilan konduktometrik titrlash:

25⁰C da eritmadagi HCl miqdorini aniqlash kerak. Uning kontsentratsiyasi 0,1n bo'lsin. Eritmaning

$$\lambda_{\infty} = \ell_{\text{H}^+} + \ell_{\text{Cl}^-} = 315 + 65,3 = 380,3 \text{ ga teng.}$$



$$V = 10\text{ml} \quad C = 0,1n$$

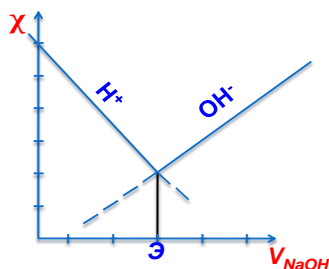
$$C = ? \quad V = ?$$

Titrlashni olib borish uchun λ Kolraush sxemasi yig'iladi. Idishga kontsentratsiyasi noma'lum bo'lgan HCl eritmasi solinadi. Idish

tepasiga byuretka o`rnatilib, 0,1n ishqor eritmasi bilan to`ldiriladi. Ma'lum hajm – 0,5 yoki 1ml dan ishqor qo`shib, elektr o`tkazuvchanlik o`lchanib boriladi.

Xlorid kislotasiga natriy ishqori qo`shilsa, gidroksil ionlari tez harakatlanadigan vodorod ionlari bilan birikadi va dissotsiatsiyalanmaydigan suv hosil bo`ladi. Vodorod o`rnida eritmada unga nisbatan kam harakatlanadigan Na^+ qoladi ($l_{Na^+} = 43$). Eritma batamom neytrallanadi, unda asosan, Na^+ va Cl^- ionlari bo`ladi: $\lambda_{\infty} = 65,3 + 43 = 108,3$ teng .

Shu sababli titrlash borasida elektr o`tkazuvchanlik minimumga etadi. Keyingi qo`shilgan 1 tomchi $NaOH$ ($l_{OH^-} = 174$), ya'ni gidroksil ionlarining harakatchanligi tufayli elektr o`tkazuvchanlik yana ortadi. Olingan natijalar asosida grafik chizilsa ($\chi = f(V, NaOH)$), ya'ni abtsissa o`qiga titrlashga sarflangan ishqorning ml miqdori, ordinata o`qiga esa eritma elektr o`tkazuvchanligi qo`yilsa, rasmda ko`rsatilgan egri chiziq hosil bo`ladi (4.4-rasm).



4.4-rasm. Kuchli kislotani kuchli asos bilan konduktometrik titrlash.

Titrlash davomida hosil bo`lgan egri chiziqning singan joyidan abtsissa o`qiga perpendikulyar chiziq tushirib, E – ekvivalent nuqta aniqlanadi. Bu nuqtadan titrlash uchun sarflangan ishqor miqdori topiladi va quyidagi formula yordamida eritma konsentratsiyasi hisoblab topiladi:

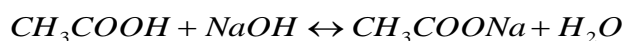
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1(HCl)}; \quad N_1(HCl) = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1}$$

V_1 –berilgan HCl hajmi;

V_2 –titrlash uchun ketgan ishqorning miqdori, grafikdan topiladi;

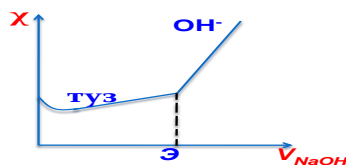
N_2 – ishqor konsentratsiyasi.

2) Kuchsiz kislotani (masalan, sirka kislotasi), kuchli asos (NaOH) bilan titrlash:



$$C = ? \quad C = 0,1n$$

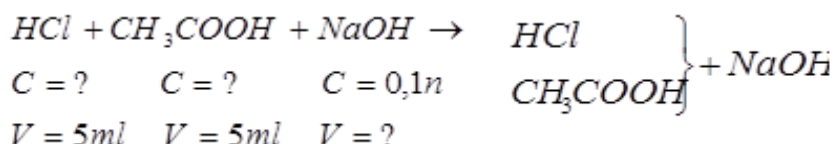
$$V = 10ml \quad V = ?$$



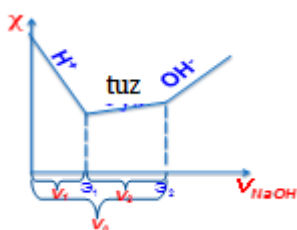
4.5-rasm. Kuchsiz kislota ni kuchli asos bilan titrlash.

Titrlash davomida yomon dissotsiatsiyalanadigan kislota yaxshi dissotsiatsiyalanadigan uning tuziga almashinadi. Shuni hisobiga elektr o`tkazuvchanlik asta-sekin ortib boradi. Ekvivalent nuqtadan so`ng elektr o`tkazuvchanlik ON- ionlari hisobiga keskin ortadi (4.5-rasm.).

3. Kuchli va kuchsiz kislota aralashmasini kuchli asos bilan titrlash:



Dastlab kuchli kislota titrlanadi va χ pasayadi, so`ngra kuchsiz kislota titrlanadi. Bunda elektr o`tkazuvchanlik natriy atsetat hisobiga asta-sekin orta boshlaydi. Ekvivalent nuqtadan keyin elektr o`tkazuvchanlikning ortishi ortiqcha titrant hisobiga kuzatiladi (4.6-rasm.).



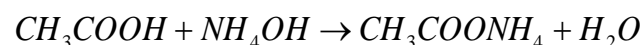
4.6-rasm. Kuchli va kuchsiz kislota aralashmasini kuchli asos bilan titrlash.

V_0 – aralashmani titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi;

V_1 – HCl ni titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi;

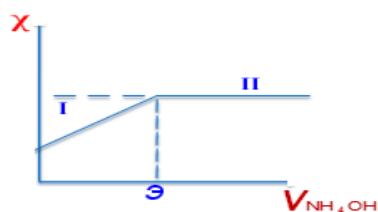
V_2 – CH_3COOH ni titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi.

1. Kuchsiz kislota ni kuchli asos bilan titrlash:



$$C_1 = ? \quad C_2 = 0,1n$$

$$V_1 = 10ml \quad V_2 = ?$$



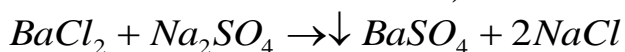
4.7-rasm. *Kuchsiz kislotani kuchsiz asos bilan titrlash.*

I –chiziq– $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (yaxshi dissotsiatsiyalanishi hisobiga elektr o`tkazuvchanlik ortib boradi).

II –chiziq– NH_4OH (kam dissotsiatsiyalanadi).

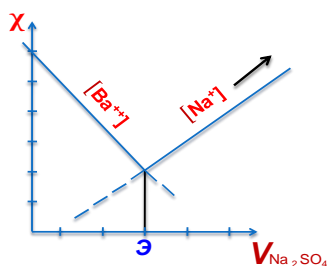
Ekvivalent nuqtadan so`ng elektr o`tkazuvchanlik qariyb o`zgarmaydi. Chunki, hosil bo`lgan tuz – kuchli elektrolit bo`lgani uchun ortiqcha qo`shilgan kuchsiz asos elektr o`tkazuvchanlikka ta'sir ko`rsatmaydi (4.7-rasm.).

2. Tuzni tuz bilan titrlash (yoki cho`ktirish reaksiyasiga asoslangan konduktometrik titrlash):



$$C_1 = ? \quad C_2 = 0,1n$$

$$V = 10\text{ml} \quad V_2 = ?$$



4.8-rasm. *Tuz eritmasini tuz eritmasi bilan titrlash.*

$l_{\text{Ba}^{2+}} = 55$ $l_{\text{Na}^+} = 43$ $l_{\text{Ba}^{2+}} > l_{\text{Na}^+}$ bo`lganligi uchun elektr o`tkazuvchanlik avval kamayadi. Ekvivalent nuqtadan so`ng ionlarning soni ko`payishi hisobiga yana ortadi (4.8-rasm.).

Konduktometrik titrlash oddiy rangli indikatorni qo`llab titrlashdan bir qator avzalliklarga ega: haqqoniylik va aniqlik, loyqa va rangli eritmalarni ham tahlil qilishga imkon tug`iladi, juda kuchsiz asos va kislotalarni ko`p komponentli sistemalarni aniqlashga imkon tug`iladi.

Konduktometrik titrlash dori vositalarini ham tahlil qilishda keng qo`llaniladi: kuchsiz kislotalar va kislotali harakterga ega moddalar – fenobarbital, sulfademizin, timol, kuchsiz asoslar – kofein, amidopirin;

kuchsiz kislotalar tuzlari – natriy silitsilat va benzoat, kuchsiz asos tuzlari – dibazol, papaverin gidrokslorid va boshqalar.

Eslatma:

✓ 1m^3 eritmaning elektr o'tkazuvchanligi – solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyiladi.

✓ Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik eritmadagi ionlar soniga bog'liq.

✓ 1 mol elektrolit saqlagan eritma hajmining o'tkazuvchanligi molyar elektr o'tkazuvchanlik deyiladi.

✓ Molyar elektr o'tkazuvchanlik kuchsiz elektrolitning dissotsialanish darajasiga va kuchli elektrolit ionlarining harakatlanish tezligiga bog'liq.

✓ Cheksiz suyultirilgandagi molyar elektr o'tkazuvchanlik cheksiz suyultirilgandagi ionlarning elektr o'tkazuvchanliklarining yig'indisiga teng.

✓ Kuchsiz elektrolit uchun? Kolraush qonuni bo'yicha hisoblanadi.

✓ Dissotsialanish darajasini berilgan suyultirishdagi molyar o'tkazuvchanlikni cheksiz suyultirilgandagi molyar o'tkazuvchanlik nisbati orqali hisoblash mumkin.

✓ Konduktometrik titrlashda ekvivalent nuqtani eritmaning elektr o'tkazuvchanligi o'zgarishi orqali aniqlanadi.

Nazorat savollari:

1. Ion xarakatchanligi nima? Bu qiymatning o'lchov birligi qanday? Harakatchanlik va ionli elektr o'tkazuvchanlik orasidagi nisbat qanday?

2. Molyar o'tkazuvchanlikni kuchli elektrolitlar eritmasi konsentratsiyasiga bog'liqligini qanday tushuntirish mumkin?

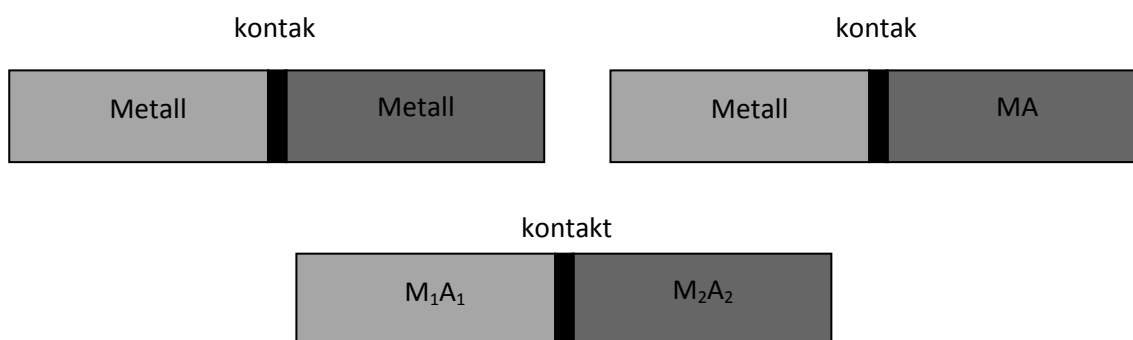
Kuchsiz elektrolitlar uchunchi?

3. Kuchli elektrolitlar uchun cheksiz suyultirilgandagi molyar elektr o'tkazuvchanlik qiymatini grafik usulda aniqlash mumkinmi?

4. Temperatura ortishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlik o'zgaradimi? Nima uchun?

4.6. Elertrokimyoviy elementlar va elektr yurituvchi kuch.

Kimyoviy va fizik jixatdan bir jinsli bo'lmagan materiallar tegizilsa potentsiallar farki vujudga keladi. Metal (1) - Metal (2), metal-metal tuzi eritmasi, elektrolit eritmasi-elektrolit eritmasi (2) va boshqa ayniqsa ahamiyatli (4.6.1 –rasm).



4.6.1 –rasm. Potentsial sakrashi (skachok potentsiala)

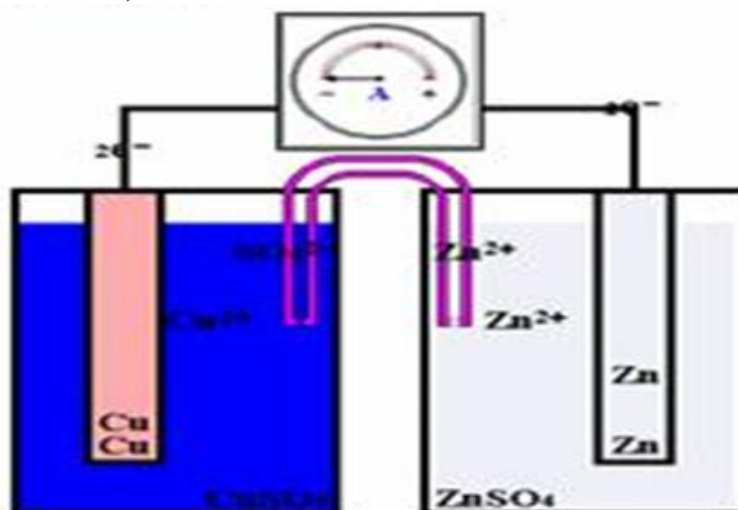
Chegaradan o'tayotganidagi potentsial o'zgarishi keskin, tez sodir bo'ladi. SHuning uchun potentsial sakrashi (skachok potentsiala) deb ataladi.

Potentsiallar farqini vujudga kelishi bir-biriga tegizilayotgan materiallar tabiatiga bog'liq bo'lgan bir qancha sabablarga bog'liq.

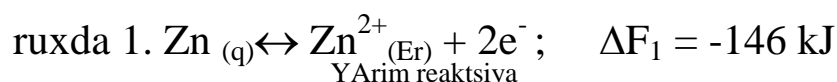
Asosiy sabab, zaryadlangan zarrachalar almashinuvi va uning natijasida sathlar chegarasining bir tomonida ma'lum zaryadli zarrachani ortishi, II tomonda esa etishmovchiligidir. Zaryadlangan zarrachalarni almashinuvchi qo'sh elektr qavatini vujudga kelishiga sababchi bo'ladi.

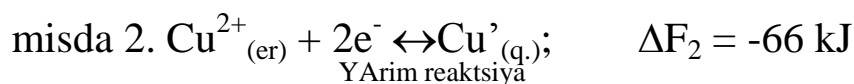
Ba'zan fazalar chegarasi orqali zaryadlangan zarrachalarni o'tishi mumkin emas. (elektrolit suvli eritmasi - xavo, SFM eritmasi - havo). Bunday vaqtda potentsiallar sakrashi sathlar chegarasida moddani adsorbtsiyasi tufayli sodir bo'ladi.

Yakobi - Daniel elementlarini ko'rsak oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi sodir bo'ladi (4.6.2 –rasm).



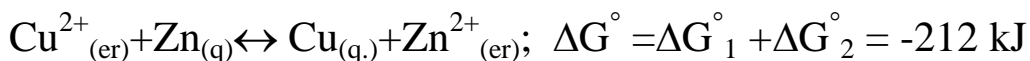
4.6.2 –rasm. Yakobi -Daniel elementi.





Rux tomonda mis sulfat ortadi. Mis tomonda mis sulfat konsentratsiyasi kamayadi.

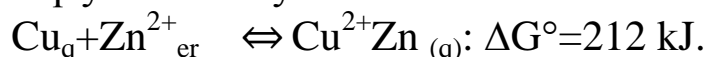
Elektr toki har ikkala oksidlanish-qaytarilish reaksiya yig'indisidan iborat:



Galvanik element oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining sodir bo'lishining asosiy xususiyati elektron qaytaruvchisidan oksidlovchi Cu ga tashqi zanjir orqali o'tib, ishni (W) bajaradi. Zanjirdagi tok yo'nalishini, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi yo'nalishi, termodinamikaning II qonuniga muvofiq Gibbs energiyasi ΔG° orqali bashorat qilish mumkin. D. YA. element uchun $\Delta G^{\circ} = -212 \text{ kJ}$ qiymatga ega. Misning qaytarilishi o'zidan sodir bo'layapti. Zn plastinkasi anod. Cu-katod vazifasini o'tayapti:

1 mol Zn erisa, bajarilayotgan elektr ishi $W_{el.} = \Delta G^{\circ} = -212 \text{ kJ}$.

Daniel-YAkobi elementi qaytar galvanik element, chunki tashqaridan tok berilsa qaytar reaksiya sodir bo'ladi:



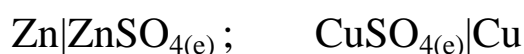
Gibbs energiyasi bu jarayonda (+) qiymatga ega. Ish tashqaridan energiya berish xisobiga bajarilayapti.

Daniel-YAkobi elementiga o'xshatib, termodinamikaning II qonuniga asosan, barcha kimyoviy elektr manbalarini taxlil etish mumkin. Galvanik zanjirni, sodir bo'lgan reaksiyalarni yozishda IYuPAK (1953) ning quyidagi qoidalariga rioya qilish lozim:

1. Galvanik element - ish bajaradigan elektrokimyoviy sistemalari (qabul qiladigan emas), shuning uchun uni EYUK + (musbat) qiymat bilan ifodalandi.

2. Element EYUK xisoblash uchun o'ng elektrod potentsialidan chap elektrod potentsiali ayriladi ("o'ng plyus" qoidasi). SHuning uchun element sxemasi yozilganda xar doim chap tomonga (-) (oksidlanish solir bo'lgan), o'ng tomonga (+) qaytarilish sodir bo'ladigan elektrod yoziladi.

3. I va II elektr o'tkazuvchilari orasidagi chegara bitta chiziq bilan ifodalanadi.

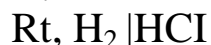
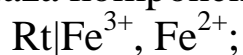


4. Ikkita II tur o'tkazuvchisi orasidagi chegara punktir chiziq bilan ifodalanadi. $\text{ZnSO}_4 : \text{CuSO}_4$

5. Agar 2 ta II tur o'tkazuvchisi orasida elektrolitik ko'prik bo'lsa, unda chegara 2 ta chiziq bilan ifodalanadi.



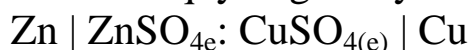
6. Bitta faza komponentlari vergul bilan yoziladi:



7. Elektron reaksiya tenglamasi yozilganda, chapda oksidlangan shakl (ox), o'ngda qaytarilgan (red) shakl bo'lishi lozim.

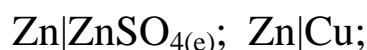


Umumiy tarzda $Z: \text{Ox} + Ze^- = \text{Red}^{z-}$ yuqoridagi qoidalarga, muvofiq YAkobi Daniel elementi quyidagicha yoziladi:



Galvanik zanjirning EYUK - muvozanatdagi elektrokimyoviy sistemaning barcha fazalar chegarasidagi potentsiallar sakrashining algebraik yig'indisiga teng.

YAkobi Daniel elementida 4 ta fazalar chegarasi mavjud:

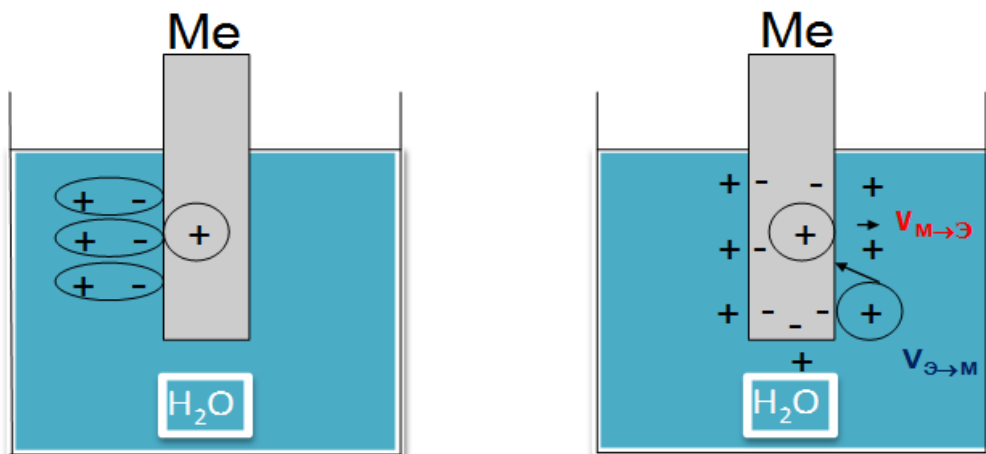


Elementning E.YU.K. 4 ta qiymat algebraik yig'indisi orqali xisoblanadi;

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} + \varphi_{\text{k}^+} - \varphi_{\text{d}}$$

4.6.1. Elektrod potentsialini hosil bo'lish mexanizmi.

Metal plastinkasi suv bilan tegizilsa, sathda joylashgan metall kationlari suvning polyar molekulolari bilan gidratlanadi. Ajralgan gidratatsiya energiyasi E metal kristall reshetkalaridan ion bog'ini uzishga sarflanadi. Natijada sathda joylashgan kationlar suv fazasiga o'tadi. Natijada metall plastinkasi manfiy zaryadlanib qoladi. Unga yaqin turgan suv qatlami musbat zaryadlanadi. Metall-suv sathlar chegarasida qo'sh elektr qavati hosil bo'ladi (4.6.3-rasm).



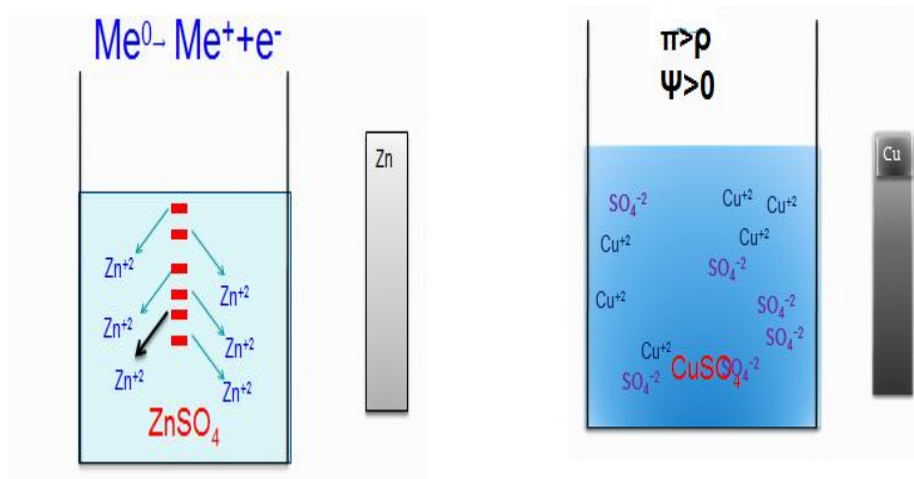
4.6.3 –rasm. Metall-suv sathlar chegarasida qo'sh elektr qavati.

Metall - uning tuzi eritma chegarasida hosil bo'ladigan potensial saqlashi elektrod yoki oksidlanish-qaytarilish potentsiali deyiladi (ϕ_m).

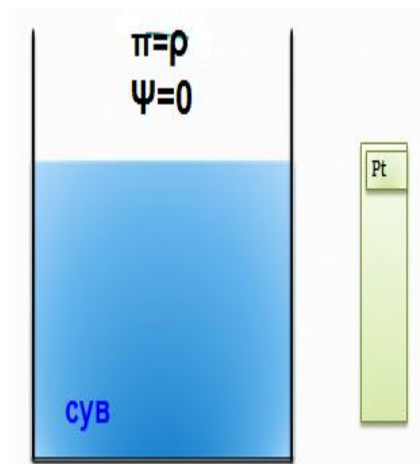
Zaryad ortishi bilan ionni eritilgan o'tish tezligi $V_{s \rightarrow m}$ ortadi. Ma'lum vaqtdan so'ng muvozanat hosil bo'ladi. Bunda $V_{m \rightarrow s} \leftarrow \rightarrow V_{c \rightarrow m}$ tenglashadi. Hosil bo'lgan ϕ metall tabiatiga, erituvchi tabiatiga va temperaturaga bog'liq.

Potensial qiymati metallning tabiatiga qarab har xil bo'ladi, chunonchi, Mg, Al, Zn, Fe va hokazolar kimyoviy aktiv metallar bo'lib – sath eruvchanligi yuqoriligi bilan xarakterlanadi. Bu metallar tuzlarida ozmi - ko'pmi baribir eriydi va elektrod potentsiallari doimo (-) bo'ladi $\phi < 0$ (4.6.4 –rasm).

Nodir metallar yoki aktivligi past metallarning – Cu, Hg, As, Au, Pt –eruvchanligi juda past. Ularning kristall panjaralari juda mustahkam bo'lganligi uchun, o'zini tuzini saqlagan eritmaga tushirilsa, metall ionlari eritmadan plastinka yuzasiga cho'ka boshlaydi.



4.6.4 –rasm. Eritmadagi ionlarning elektrodga (metallga) o'tishi.

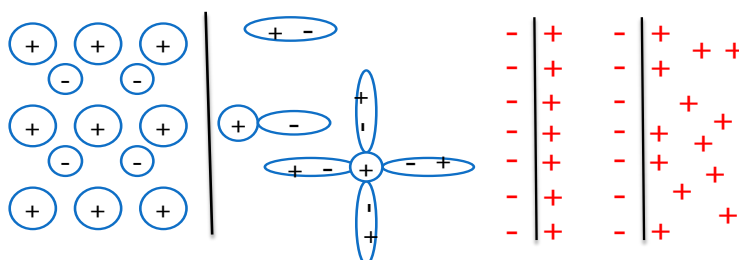


4.6.4 – rasmdagi holat uchun Nernstning elementlarning osmotik bosim nazariyasiga ko`ra, eritmadagi ionlarning elektrodga (metallga) o`tishi – eritmaning konsentratsiyasiga bog`liq bo`lib – uni osmotik bosim kuchi deyiladi va π bilan belgilanadi. Bunda metall (+) zaryadlangan bo`lib, eritma (-) zaryadlanadi. Bu holda ham qo`sh elektr qavat hosil bo`ladi, lekin uning potentsiali $\varphi > 0$ bo`ladi.

4.6.2. Qo`sh elektr qavat haqidagi nazariyalar.

Dastlab qo`sh elektr qavat yassi tuzilishga ega deb faraz qilindi. 1879 yilda Gelmgolts taklif qilgan nazariyaga muvofiq qo`sh elektr qavat yassi kondensatorga o`xshash bo`lib, qatlamlari orasidagi masofa bitta molekula diametriga teng (4.6.5 - rasm) hamda ular orasida faqatgina elektrostatik tortishish kuchlari ta'sir qiladi. Lekin, u eritma konsentratsiyasi va haroratning o`zgarishi bilan qo`sh elektr qavat xossalari o`zgarishini hisobga olmadi.

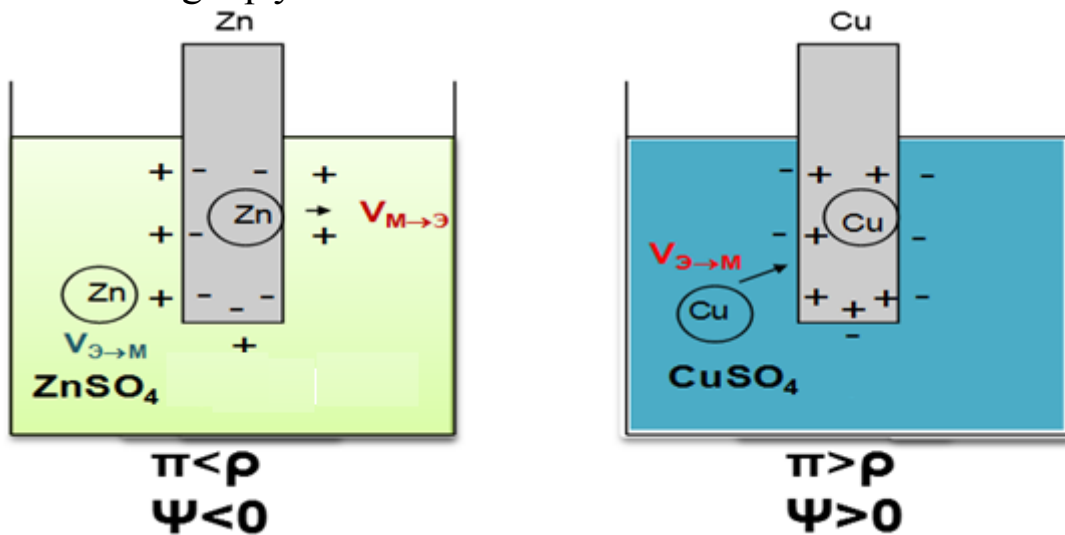
Zamonaviy nazariyaga muvofiq eritmadagi ionlar qatlami elektrostatik tortishish va issiqlik harakatlari tufayli diffuziyalangan ko`rinishga ega (4.6.5 –rasm):



4.6.5 –rasm. Qo`sh elektr qavat shemasi.

Ionlarning ma'lum qismi metall yuzasiga joylashadi va orasidagi masofa elektrolit ionlarining o`rtacha radiusiga teng bo`lgan qo`sh elektr qavat hosil qiladi. Qolganlari eritma bo`ylab diffuziyalangan bo`ladi. Zaryadlar zichligi borgan sari kamayib boradi.

Agar metal suv bilan emas, o'zining tuzi eritmasiga tushirilgan bo'lsa, masalan: Yakobi - Daniel elementida rux plastinkasi rux sulfat eritmasiga tushirilgan (4.6.6.- rasm), mis plastinkasi esa mis sulfat eritmasiga tushirilgan (4.6.7-rasm). Elektrod potentsialini vujudga kelishi kationlarni (M^{Z+}) metall dan (M) uning tuzi eritmasiga va aksincha, eritmadan metalga qayta o'tish bilan tushuntiriladi:



4.6.6-rasm. Zuh elektrodi.

4.6.7 -rasm. Mis elektrodi.

Agar ionlarni M^{Z+} eritmaga o'tish tezligi $V_{m \rightarrow e}$ bo'lsin; SHu ionlarni eritmadan metall sathiga o'tish tezligi $V_{e \rightarrow m}$ bo'lsin Umuman olganda $V_{m \rightarrow e}$ va $V_{e \rightarrow m}$, bir xil bo'lmaydi. Agar suyuq va qattiq fazalar orasida muvozanat vujudga kelsa, ular tenglashadi: $V_{m \rightarrow e} \leftarrow \rightarrow V_{e \rightarrow m}$

Agar dastlab $V_{m \rightarrow e} > V_{e \rightarrow m}$, eritmaga nisbatan metall manfiy zaryadlanadi; eritmaning yaqin qatlami esa musbat zaryadlandi. Bunda ionlarni eritmaga o'tish borasida $V_{m \rightarrow e}$ aksincha $V_{e \rightarrow m}$ ortadi. Potentsiallar skachogining ma'lum qiymatida sistemada muvozanat vujudga keladi: $V_{m \rightarrow e} = V_{e \rightarrow m}$ Ionlarni o'z-o'zidan o'tish yo'nalishi ($m \rightarrow e$ yoki $e \rightarrow m$) va ionlarni o'tish teziligining muvozanatdagi nisbati ($V_{m \rightarrow e}$ va $V_{e \rightarrow m}$) bu jarayonlardagi Gibbs energiyasi bilan ifodalanadi (baxolanadi). Bunda asosiy rolni metal ionlarini erituvchi molekulalari bilan solvatlanish energiyasi (E_s) ning metal kristal panjaralaridagi ionning bog'lanish energiyasi (E_m) orasidagi nisbati o'ynaydi. Agar $E_s > E_m$, u xolda $m \rightarrow e$ o'z-o'zidan sodir bo'ladi. Bunday xolatda metal o'zining tuzi eritmasida manfiy zaryadlanadi. Aksincha, agar $E_m < E_s$, teskari jarayon sodir bo'ladi: $e \rightarrow m$, ya'ni, metal o'zining tuzi eritmasida musbat zaryadlanadi.

Gibbs energiyasini va elektrod potentsiallarini aniq hisoblashlarda entropiya faktorlarini xali inobatga olish zarur.

Shunday qilib, termodinamikaning II qonuniga asoslanib, oksidlanish-qaytarilish potentsialining belgisini oldindan aytish, bashorat qilish mumkin.

Nazorat savollari:

1. Elektrod potentsiali.
2. Nernstning osmotik bosim nazariyasi.
3. Galvanik element deb nimaga aytiladi?
4. Elektrodlar; elektrod potentsiali xosil bo'lish mexanizmi.
5. Qo'sh elektr qavat haqidagi nazariyalar.
6. Elektrod potentsiali uchun Nernst tenglamasi.
7. Galvanik elementlar va elektr yutuvchi kuch.
8. Diffuzion potentsial.

4.6.3. Elektrodning sinflanishi.

Elektrodlar 3 xil bo'ladi:

I - tur elektrodleri;

II - tur elektrodleri;

III - tur oksidlanish-qaytarilish (redoks) elektrodleri.

I - tur elektrodleri:

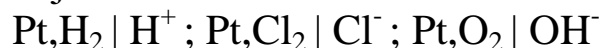
Agar metall yoki metalloid o'z ioni bo'lgan eritmaga tushurilsa, hosil bo'lgan elektrodler I-tur elektrodleri deyiladi.

Masalan: $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$; $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$; $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$

$\text{Se}|\text{Se}^{-2-}$ va x. k.

$$\varphi_{\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Ag}^+] \quad \varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Cu}^+]$$

I-tur elektrodleriga gaz elektrodleri xam kiradi; bunday elektrodler inert metallarni biror bir gaz bilan to'yintirish va tegishli eritmaga tushirish natijasida hosil bo'ladi:



Gaz elektrodlerga asosiy talab elektrod inert bo'lishi, gazni yaxshi yutishi lozim.

Nernst tenglamasi. Elektrod potentsialining metall tabiatiga, eritmadaagi ionlar konsentratsiyasi (aktivligi)ga va haroratga miqdoriy bog'liqligi nemis fizik olimi V.Nernst (1864-1941) tomonidan yaratilgan tenglama orqali ifodalanadi. Nernst tenglamasi kimyoviy reaksiya izoterma

tenglamasi asosida chiqariladi: ya'ni termodinamikaning ikkinchi qonuni xulosalaridan biridir. Elektrod reaksiyalarini ko'rsak: $M^{Z+} + Ze^{-} \rightarrow M$

Metall va eritma orasida potentsiallar farqi hosil bo'ladi. Bir-biriga tegib turgan metall va suyuqlik sathlarida vujudga keladigan potentsial elektrod potentsiali deyiladi. Metall o'z tuzilishiga va metalldagi atom – ion orasidagi bog' mustahkamligiga bog'liq tarzda atom-ion holatidan ionlar eritmaga o'tish qobiliyati bir xil bo'lmaydi. Boshqa tomondan ionlar eritmadan metall sathiga o'tishga intiladi. Bu intilishni Nernst ionlarning osmotik bosimi deb ataydi va (ρ) bilan ifodalaydi. Eritmadagi ionlarning osmotik bosimi eritma konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional: $\rho = KC$

SHunday qilib, M/eritma sathlar chegarasidagi potentsiallar skachogi eritma konsentratsiyasiga va metall tabiatiga bog'liq. Bu holatni Nernst ushbu tenglama bilan ifodalaydi: $\varphi = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\rho_{osm}}{P}$; agar

$\rho = P$ bo'lsa $\varphi = 0$;

$\rho > P$ bo'lsa $\varphi = (+)$;

$\rho < P$ bo'lsa $\varphi = (-)$.

Agar $\rho = KC$ ekanligini inobatga olsak, $\varphi = \frac{RT}{ZF} \ln KC - \frac{RT}{ZF} \ln P$ yoki

$\varphi = \frac{RT}{ZF} \ln K + \frac{RT}{ZF} \ln C - \frac{RT}{ZF} \ln P$ berilgan haroratda $\frac{RT}{ZF} \ln K = const$ va

berilgan metall uchun doimiy haroratda $\frac{RT}{ZF} \ln P = const^2$ bo'lgani uchun

$const^1 + const^2 = const$ zero, $\varphi = const + \frac{RT}{ZF} \ln C$; agar $C = 1$ bo'lsa, $\varphi = const$ bo'lib

qoladi, uni φ^0 deb belgilab, o'rniga qo'ysak Nernst tenglamasi kelib chiqadi:

$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln C$; bu erda φ^0 - normal elektrod potentsialidir. Agar metall 1

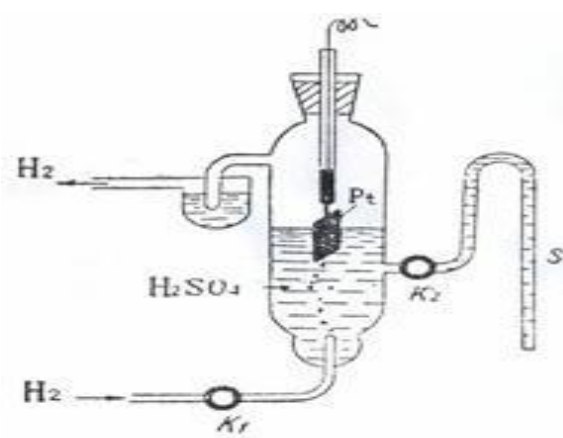
g-ekv o'ziga monand kation saqlovchi 1 litr eritmaga tushirilsa, normal elektrod potentsiali vujudga keladi. φ^0 berilgan metall uchun berilgan

haroratda doimiy qiymat bo'lib, shu metall uchun xarakterli qiymatdir.

Metallarning kuchlanish qatori ko'rib chiqiladi. Metallarning kuchlanish qatori ularning normal elektrod potentsiallari asosida tuzilgan. Bu qatorda vodorodgacha bo'lgan qatorda joylashgan metallar manfiy potentsialga, vodoroddan keyin joylashganlari esa musbat qiymatga ega bo'ladi.

Vodorod elektrodi.

Agar platinalangan platina 1 at (101 kPa) vodorod bosimida to'yintirilsa va vodorod ionlarining konsentratsiyasi 1 ga teng (1 g ekv, 1N, 1 mol) bo'lsa va eritmaga tushurilsa, hosil bo'lgan vodorod elektrodi - normal vodorod elektrodi deyiladi. Uning potentsiali shartli ravishda no'l deb qabul qilingan. Boshqa standart (normal) elektrodlar potentsiali normal vodorod elektrodlariga taqqoslab o'lchanadi. Quydagi jadvalda ayrim elektrodning standart potentsiallari keltirilgan (T=198 K, muxit - suvli). Vodorod elektrodi yasashda platina plastinkasi elektroliz usuli bilan g'ovak platina qatlami bilan qoplanadi. Bundan asosiy maqsad, platina sathini oshirish, vodorod gazini yaxshi adsorbtsiyalanishini, yutilishini ta'minlashdir.



$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[H^+] \quad \text{yoki} \quad (\alpha_{H^+})$$

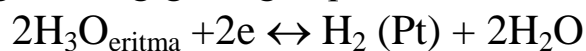
4.6.8 –rasm. Vodorod elektrodi.

Platina sathiga shimilgan vodorod molekulasini, qisman atomlarga dissotsialanadi:

$2H \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$. Potensial saqlovchi $H_2 | 2H^+$ chegarasida hosil bo'ladi (4.6.8 –rasm).

Boshqacha tushuntirish bo'yicha, platinada erigan vodorod, qisman platina atomlarining maydon kuchlari ta'sirida proton va elektronlarga dissotsialanadi: $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$. Natijada platina plastinkasi eritma bilan vodorod ioni almashtirish qobiliyatiga ega bo'ladi: $H^+ (Pt) + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ (Pt)$

Hosil bo'lgan potentsial eritmadagi vodorod ionlarining va plastinkadagi vodorodning aktivligiga bog'liq:

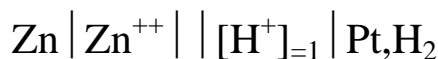


Platinadagi vodorod aktivligi gaz xolidagi vodorod bosimiga to'g'ri proporsionaldir. Vodorod bosimi qancha katta bo'lsa, shuncha ko'p vodorod platinada eriydi: $H_2 \text{ gaz} \leftrightarrow H_2 \text{ eritma} \leftrightarrow H_2 (\text{Pt}) \leftrightarrow 2H^+$

Normal vodorod elektrodi taqqoslash elektrodi sifatiga qo'llanishi mumkin:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{H_2}^0$$

$$\varphi_{H_2}^0 = 0; \quad E = \varphi_{Cu} \text{ shu usulda } \varphi_{Cu} \text{ topiladi, yoki}$$



$$E = \varphi_{H_2}^0 - \varphi_{Zn}$$

$$E = -\varphi_{Zn}$$

$$\varphi_{Zn} = -E$$

$$E = 0,76 \text{ (kompensatsiya usulida topiladi)}$$

$$\varphi_{Zn} = -0,76$$

II - tur elektrodleri:

Metal o'zining qiyin eriydigan tuzi eritmasiga tushurilsa va eritmadi yana yaxshi eriydigan tuz bo'lsada, uning anioni, yomon eridigan tuz anioniga monand bo'lsa, hosil bo'lgan elektrod II-tur elektrodi deyiladi. Masalan, $Ag || AgCl, KCl$; $Hg || Hg_2Cl_2, KCl$.

II-tur elektrodlerining potentsiali yaxshi eriydigan tuz konsentratsiyasiga bog'liq va anionga nisbatan qaytar bo'ladi:

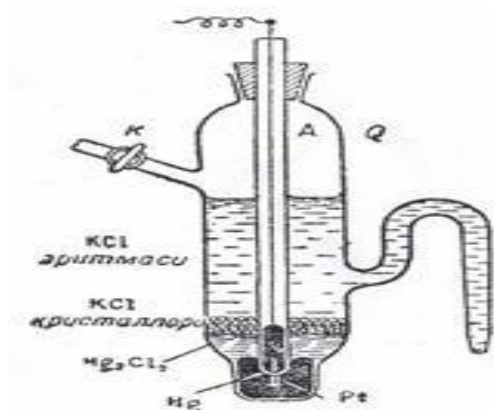
$$\varphi_{kal} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln [Cl^-] \quad \varphi_{Ag} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln [Ag^+]$$

Kalomel elektrodi laboratoriyalarda ko'p qo'llaniladi. Uch xil kalomel elektrodi bo'ladi: 1) normal 1H [KCl]

2) 0,1H [KCl]

3) to'yingan KCl eritmasi

KCl konsentratsiyasi	$\varphi_{kal}, 291 \text{ K}$
0,1	0,336
1,0	0,284
to'yingan eritma	0,2503



4.6.9 –rasm. Kalomel elektrodi.

II-tur elektrodlarining potentsiali turg'un. Temperatura o'zgarishi bilan xam kam o'zgaradi:

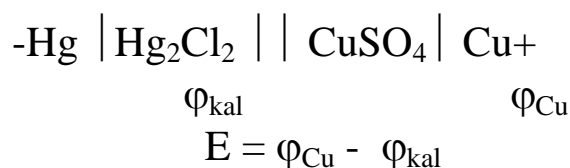
Temperatura, K	φ_{kal} , V
286	0,2538
291	0,2503
293	0,2488
297	0,2463

Ularning potentsiallari yillar tursa xam o'zgarmaydi (4.6.9 –rasm). SHuning uchun kalomel elektrodi vodorod elektrodi o'rnida taqqoslash elektrodi sifatida ishlatiladi.

Yana Hg|HgO,KOH mavjud (simob oksidi)

Odatda to'yingan KCl eritmasini saqlovchi kalomel elektrodi ko'proq qo'llaniladi. Agar aniq o'lchashlar lozim bo'lsa, 1 KCl eritmasi xam ishlatiladi.

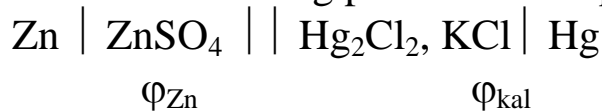
Biror bir elektrod potentsiali aniqlanadigan bo'lsa, masalan mis elektrodniki, kalomel elektrodi bilan zanjir tuziladi:



E kompensatsion usulda topiladi, φ_{kal} spravochniklardan olinadi

$\varphi_{\text{Cu}} = T + \varphi_{\text{kal}}$ tenglamasi orqali mis elektrodining potentsiali topiladi.

Xuddi shu kabi rux elektrodining potentsialini topish mumkin:



$$E = \varphi_{\text{kal}} - \varphi_{\text{Zn}} ; \quad \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{kal}} - E$$

III-Oksidlanish-qaytarilish (redoks) elektrodleri va zanjirlar.

Inert metall (Ag, Pt) biror bir oksidlangan-qaytarilgan shakldagi ionlar saqlovchi eritmaga tushirilishi natijasida hosil bo'lgan potentsial oksidlanish-qaytarilish yoki redoksi potentsial deyiladi.

Inert metall (Ag, Pt) biror bir ionning oksidlangan va qaytarilgan shakllarini saqlovchi eritmaga tushirilgan bo'lsa, hosil bo'lgan elektrod oksidlanish-qaytarilish yoki redoksi elektrodi deyiladi.

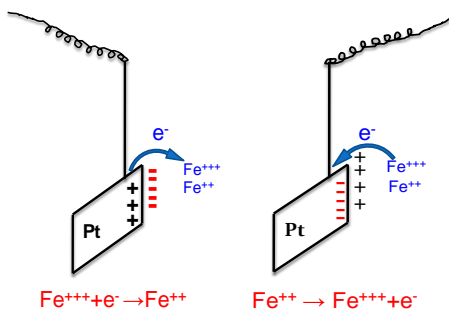
Redoksi elektrodlardagi inert metall eritma bilan na kation va na anion almashmaydi, faqat eritmada erigan moddalar orasida sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi uchun elektron olish yoki berish ta'minlab beradi. Masalan:



Platinani oksidlangan-qaytarilgan shakllarni saqlovchi eritmalarga tushirilsa, oksidlanish-qaytarilish potentsiali vujudga keladi. U qanday vujudga keladi?

$\text{Fe}^{+++} + 1e \rightarrow \text{Fe}^{++}$ ($\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++} + 1e$). Demak, sabab, yuqoridagi tenglamaga binoan, sistemaga elektron berilsa, reaksiya o'nga, agarda elektron sistemadan olinsa, muvozanatni chapga siljitadi: $\text{Fe}^{+++} + 1e \rightarrow \text{Fe}^{++} - 1e$, inert metall redoks o'z elektronini berishi yoki aksincha qabul qilib olishi mumkin.

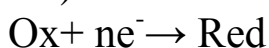
Qo'sh elektr qavat hosil bo'lish mexanizmi: - agar Pt e – ni eritmaga uzatsa, sistemada qaytarilish jarayoni ketadi, elektrod (Q) zaryadlanadi:



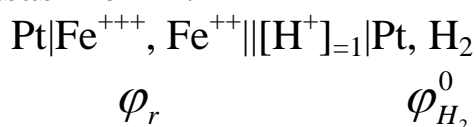
4.6.10 –rasm . Qo`sh elektr qavat hosil bo`lish.

oksidlanish jarayoni sodir bo`ladi. Eritmada borayotgan jarayon natijasida e- ajralib chiqadi. Bu elektron eritmada Pt ga o`tirib, uni (-) zaryadlaydi. (-) zaryadlangan Pt eritmada musbat ionlarni tortib qo'sh elektr qavat hosil qiladi.

Demak, oksidlanish - qaytarilish (redoks) potentsiali elektrod bilan eritma chegarasida – elektrodan eritmaga yoki eritmada elektrodga elektron o'tishi natijasida hosil bo'lar ekan. Umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin (4.6.10 –rasm):



1 dona elektrodning potentsialini aniqlash mumkin emas. Albatta 2 elektrod bilan zanjir yasash lozim:



endi zanjirni ulasak, tok hosil bo'ladi: $E = \varphi_r - \varphi_{\text{H}_2}^0$.

$$E = \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}]} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]} \text{ bu tenglamadagi}$$

Buni istagan redoks sistemaga qo'llash mumkin:

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cr}^{+++}]}{[\text{Cr}^{++}]}$$

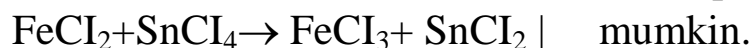
$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

$$\varphi_r = \varphi_r^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Demak φ_q^0 normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali.

Normal oksidlanish-qaytarilish potentsialining ahamiyati katta.

Masalan: $\text{Fe}^{++} + \text{Sn}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{+++} + \text{Sn}^{++}$ | buni faqat qog'ozda yozish



Aslida ketmaydi, chunki

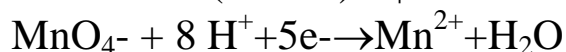
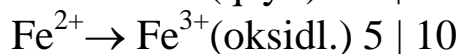
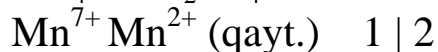
$$\varphi^0 \text{Sn}^{++} = 0,153; \quad \varphi^0_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}} = 0,77$$

bu degan so'z - reaksiya ketmaydi. Binobarin, jadvalga qarab reaksiya ketish-ketmasligini oldindan bashorat qilish mumkin.

Agar oksidlanish-qaytarilish potentsiali vodorod ioni bo'lmagan eritmada paydo bo'lsa-bunday oksidlanish-qaytarilish potentsiali oddiy oksidlanish-qaytarilish potentsiali oddiy oksidlanish-qaytarilish potentsiali deyiladi.

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_r^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Agar eritmada vodorod ionlari yoki gidroksil ionlari bo'lsa, u xolda hosil bo'lgan elektrod murakkab oksidlanish-qaytarilish elektrodi deyiladi. Masalan:



Muvozanat hosil bo'lgandan so'ng:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

bu muxit neytral bo'lsa.
Agar ishqoriy yoki kislotali bo'lsa:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]}$$

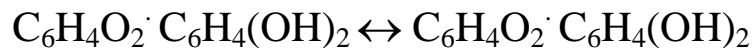
φ_r^0 normal redoks elektrodi potentsiali bo'lib, olingan sistema tabiatiga bog'liq. φ_r^0 qiymati sistemaning oksidlovchilik yoki qaytaruvchanlik xossasini ko'rsatadi. Maxsus spravochniklarda turli redoks sistemalarning normal elektrod potentsiallari keltirilgan.

Shuni ta'kidlash lozimki, yukorida ko'rilgan masalalar birinchi turdagi yoki oddiy redoks sistemalarga misol bo'ladi.

Ikkinchi turdagi, murakkab oksidlanish va qaytarilish elektrodleri xam mavjud. Ularda redoksi potentsial na faqat oksidlangan va qaytarilgan shakllar nisbatiga, balki vodorod ionlarining konsentratsiyasiga (aktivligiga) xam bog'liq. Masalan, xingidron elektrodi ikkinchi tur elektrodiga mansub bo'lib, uning elektrod potentsiali, oksidlangan va qaytarilgan shakllar va vodorod ionning konsentratsiyasiga xam bog'liq.

Xingidron elektrodi.

Xingidron ekvimolekulyar tarzdagi: $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$



xinon gidroxinon

Xingidron suvda: $C_6H_4(OH)_2 \leftrightarrow C_6H_4O_2^- + 2H^+$

$C_6H_4O_2^-$ 2 ta elektronni platinaga berib, Pt va eritma orasida qo'sh elektr qavati hosil bo'ladi.



$$\varphi_{x.z.} = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[xinon][H^+]}{[gidroxinon]} = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[xinon]}{[gidroxinon]} + \frac{RT}{F} \ln[H^+]$$

$$\varphi_{x.z.} = \varphi_0^1 + \frac{RT}{F} \ln[H^+]$$

$$\varphi_{x.z.} = \varphi_0^1 + 0,058 \ln[H^+]$$

pH = $-\ln[H^+]$ bo'lgani uchun $\varphi_{x.z.} = \varphi_0^1 - 0,058pH$

Pt | xingidron H^+_{-1} | Pt, H_2

$$E = \varphi_{x.g.} - \varphi_{x.g.}^0 = +0,704 \text{ V}$$



4.6.11 –rasm. Xingidron elektrodi

$\varphi^0_{x.g.} = 0,704$ V normal xingidron elektrodining potentsiali (4.6.11 – rasm). Xingidron elektrodi pH ni aniqlashda qo'llaniladi.

4.6.4. Kontsentratsion zanjirlar.

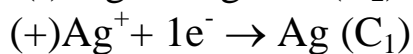
Kontsentratsion zanjirlar 2 xil bo'ladi:

- 1) Tashuvchi;
- 2) Tashuvchisiz.

Tashuvchi kontsentratsion zanjirlarda 2 ta bir xil metal o'zining bir xil tuzining turli kotsentratsiyadagi eritmasiga tushiriladi.



Kumush elektrodlarining potentsiali bir xil emas. Kichik kontsentratsiyali eritmada kumush eritma ko'proq kumush kationini beradi: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1e^-$. Elektrodda ortiqcha elektronlar hosil bo'ladi va u manfiy zaryadlanadi. Kontsentratsiyasi yuqoriroq eritmaga tushirilgan elektrod esa, I yarim elementga nisbatan musbat zaryadlanadi. Elektrodlar ulanganda elektronlar manfiy elektrodan musbat elektrodga o'ta boshlaydi. EYUK yuzaga keladi. Tok eritma kontsentratsiyalarining farqi tufayli paydo bo'ladi.



Kontsentratsion zanjirlar ishlaganda C_1 kotsentratsiya kamayadi, C_2 esa ortadi. Pirovardida kontsentratsiyalar tenglashadi $C_1 = C_2$; tenglashganda EYUK $E = 0$ bo'ladi.

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln C_1 - \varphi_0 - \frac{RT}{F} \ln C_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} = 0,058 \lg \frac{C_1}{C_2};$$

agar $C_1 = 0,1$; $C_2 = 0,01$, bo'lsa $E = 0,058 \lg \frac{0,1}{0,01} = 0,058 \lg 10 = 0,058 \text{ V}$

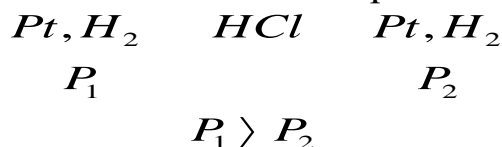
Diffuzion potentsial 2 ta suyuq faza chegarasida vujudga keladi.

Tashuvchisiz kontsentratsion zanjirlar.

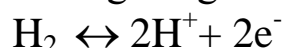
Masalan: $\text{Ag} \cdot \text{Hg} \mid \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag} \cdot \text{Hg}$

Agar amalgamada $C_1 > C_2$ bo'lsa, amalgamadagi metal kotsentratsiyasini tenglashgunicha tok hosil bo'laveradi. Elektrolit o'tmaydi. $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$

Ularga gaz elektrolitlarini xam misol qilib ko'rsatish mumkin:



Vodorod gazining bosimi tenglashgunicha tok hosil bo'laveradi:

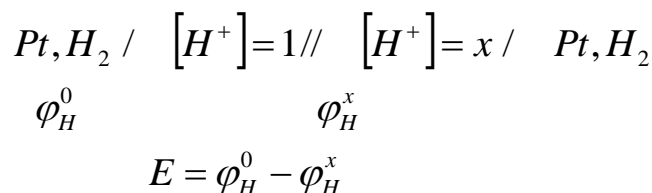


4.6.5. pHni elektrometrik usulda aniqlash.

pH ni vodorod, xingidron va shisha elektrodleri yordamida aniqlash mumkin.

1. Vodorod elektrodi yordamida

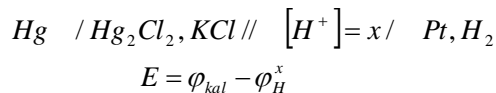
Zanjir tuziladi:



$$\varphi_H^x = \frac{RT}{F} \ln[H^+] + \varphi_H^0; \quad E = \varphi_H^0 - \varphi_H^0 - \frac{RT}{F} \ln[H^+] = -0,058 \lg[H^+];$$

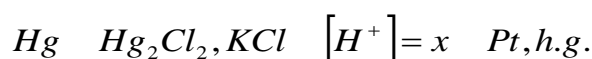
$$\frac{E}{0,058} = -\lg[H^+]; \quad pH = \frac{E}{0,058}$$

H- vodorod elektrodini yasash murakkab bo'lgani uchun taqqoslash elektrodi sifatida ko'pincha kalomel elektrodi qo'llaniladi:



$$\begin{array}{l} E = \varphi_{kal} - \varphi_H^0 - 0,058 \lg[H^+]; \quad -0,058 \lg[H^+] = E - \varphi_{kal} \\ -\lg[H^+] = \frac{E - \varphi_{kal}}{0,058}; \quad pH = \frac{E - \varphi_{kal}}{0,058} \end{array}$$

1. Xingidron elektrodi yordamida



$$E = \varphi_{h.g.} - \varphi_{kal}; \quad \varphi_{h.g.} = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+]$$

$$E = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+] - \varphi_{kal}$$

$$E = 0,704 + 0,0581 \lg[H^+] - \varphi_{kal};$$

$$-0,0581 \lg[H^+] = 0,704 - 0,2488 - E = 0,4552 - E$$

$$-\lg[H^+] = \frac{0,4552 - E}{0,058}; \quad pH = \frac{0,4552 - E}{0,058}$$

Bu usulda pHni aniqlash ancha qulay. Vodorod elektrodida esa platinalangan platina, toza vodorod gazi kerak edi. Potensial hosil bo'lishi uchun kamida 0,5 soat vaqt kerak bo'lardi. Xingidron elektrodining potentsiali bir zumda hosil bo'ladi. Uni oson tayyorlash mumkin. Biroq xar ikkalasi kislotali muxitda yaxshi natija beradi. Masalan, xingidron elektrodi bilan $pH = 8$ gacha o'lchash mumkin. SHu sababli xozirgi vaqtda pHni aniqlash uchun asosan shisha elektrodi qo'llanadi.

Nazorat savollari:

1. Qaytar va qaytmas galvanik elementlar.
2. Cheksiz suyultirilgan eritmalarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi.
3. Alohida olingan elektrod potentsalini o'lchash.
4. Potentsiometrik usulda eritma pH ni aniqlash.
5. Xingidron elektrodi yordamida potentsiometrik usulda eritma pH ni aniqlash.
6. Vodorod elektrodi yordamida potentsiometrik usulda eritma pH ni aniqlash.
7. Redoks potentsialini aniqlash.
8. Potentsiometrik titrlash.

V BOB. KIMYOVIY KINETIKA

Kimyoviy kinetika-fizik kimyo fanining bir bo`limi bo`lib, unda kimyoviy o`zgarishlar tezligi va mexanizmi, shuningdek, ularga ta'sir etuvchi omillar o`rganiladi.

Kinetikani farmatsiya sohasidagi o`rni ham benihoyat katta. Chunonchi, reaksiyalar tezligini turli omillarga bog`liqligini o`rganib farmatsevtika sanoatidagi texnologik jarayonlarni jadallashtirish mumkin.

Temperaturani va boshqa omillarni biofaol moddalar parchalanish tezligiga ta'sirini tajribalarda o`rganish-dori preparatlarini saqlash muddatini aniqlash va ilmiy asoslashga imkon beradi. Bu o`z navbatida dori barqaror qilish omillarini izlash va maqbul texnologiyalar izlashga imkon beradi.

Kimyoviy jarayonlarning kinetik qonuniyatlarini bilish, optimizatsiyalashga imkon yaratadi. Chunki bunda moddalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati o`rganiladi, kimyoviy ta'sirlanish mexanizmi aniqlanadi. Dori preparatlarini so`rilish va organizmdan chiqarish tezligini o`rganish bilan bog`liq farmakokinetik tadqiqotlar dorilarning fiziologik ta'sir mexanizmini interpretirlash (tahlil qilish) imkonini beradi.

5.1. Formal kinetika.

Formal kinetika reaksiya tezligini mexanizmsiz matematik tavsiflaydi.

5.1.1. Kimyoviy reaksiya tezligi va uni o`lchash usullari.

Kimyoviy reaksiya tezligi - bu vaqt va xajm birligida reaksiyaga kirishayotgan modda miqdori, ya'ni reaksiyaga kirishayotgan konsentratsiyasini o`zgarishi. Agar biror moddaning boshlang`ich konsentratsiyasi C_0 , t vaqt o`tgandan so`ng C bo`lsa, reaksiyaning o`rtacha tezligi:

$$V_{o'p.} = \frac{C_0 - C}{t};$$

Chin reaksiya tezligi – bu cheksiz kichik konsentratsiyani cheksiz kichik vaqt oralig`ida o`zgarishi, ya'ni $V = \frac{dc}{dt}$; agar tezlik reagentga nisbatan olinsa, $V = \frac{dc}{dt}$, yoki agar tezlik reaksiya mahsulotiga nisbatan o`lchansa

“ - ” belgisini qo`yilishi, reaksiya tezligi faqat musbat qiymat bo`lishi kerakligini bildiradi.

Reaksiya, tezligi tajribada kimyoviy yoki fizik-kimyoviy usullarda aniqlanadi.

Kimyoviy usulda reaksiya olib boriladigan idishdan ma'lum vaqt oralig`ida namuna olinadi va undagi saqlanadigan modda titrometrik usulda aniqlanadi. Fizik kimyoviy usullarga konduktometriya, spektroskopiya, refraktometriya, dilatometriya, polyarometriya va b. kiradi. Fizik-kimyoviy usullarda namuna olish shart emas, tahlilni uzluksiz, ma'lum vaqt oralig`ida sistemadagi reaksiyaga kirishuvchi modda xossasini qandaydir asbob yordamida o`lchanadi.

5.1.2. Kimyoviy kinetikaning asosiy postulati. Reaksiya tarkibi va molekulyarligi.

Kimyoviy kinetikaning asosiy postulati binoan kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining ko`paytmasini qandaydir darajaga ko`tarilganiga proporsionaldir.

Masalan, quyidagi reaksiya tezligi: $aA + bB + dD + \dots \rightarrow$ mahsulot

$$V = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_D^{n_3} \dots \quad (5.1.1)$$

K –proporsionallik koeffitsienti bo`lib, reaksiyaning tezlik konstantasi deyiladi. Tezlik konstantasining fizik ma'nosini topish uchun $C_A = C_B = C_D = 1$ deb qabul qilib aniqlanadi. U holda $V = K$, bo`ladi; ya'ni kimyoviy reaksiya tezlik konstantasi, barcha reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi birga teng bo`lgandagi reaksiya tezligiga teng. Reaksiya tezlik konstantasi reagentlar tabiatiga, temperaturaga, katalizatorga bog`liq bo`lib, konsentratsiyaga bog`liq emas. Bunday tezlik solishtirma tezlik deyiladi.

n_1, n_2, n_3 daraja ko`rsatkichlari - A, B, D moddalar bo`yicha reaksiya tartibi deyiladi, ular yig`indilarining qiymati $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ - reaksiyaning umumiy tartibi deyiladi. Ko`p xollarda reaksiya tartibi reaksiya tenglamasidagi stexiometrik koeffitsientga mos kelmaydi ya'ni $n_1 \neq a, n_2 \neq b$ va h.k. Bu ko`p reaksiyalarni turli tezlikka ega bo`lgan birnecha bosqichda sodir bo`lishi bilan tushuntiriladi. Shu sababli stexiometrik tenglama – bu barcha elementar bosqichlarning yig`ilmasining natijasi, umumiy reaksiyalar uchun molekulyarlik degan tushuncha kiritilgan. Molekulyarlik elementar kimyo ta'sirlanish aktida ishtirok etadigan molekulalar soni bilan aniqlanadi. Bir-, ikki- yoki uch molekulali reaksiyalar mavjud. Elementar aktda bir vaqtda uchtadan ortiq molekulani ishtirok etishining ehtimolligi kam.

Molekulyarlikdan farqli o`laroq reaksiya tartibi chunonchi, butun sonli yoki kasrli bo`lishi mumkin.

Faqat elementar reaksiyalardagina molekulyarlik va kinetik tartiblilik son jihatdan mos kelishi va stexiometrik koeffitsientlarga teng bo'lishi mumkin.

5.1.3. Oddiy reaksiyalar kinetikasi.

Ko'p holatlarda oddiy reaksiyalar-murakkab kimyoviy jarayonlarning ma'lum bosqichi bo'ladi. Molekulyarligi va tarkibi mos keladigan va birga, ikkiga, uchga teng reaksiyalarning ko'rib o'tamiz.

Birinchi tartibli reaksiyalarning tezligi:

$$V = -\frac{dc}{dt} = K \cdot C \quad (5.1.2)$$

O'zgaruvchilarni bir tomonga o'tkazamiz:

$$\frac{dc}{c} = -K \cdot dt \quad (5.1.3)$$

(5.1.3)ni integrirlaymiz, $t=0$ bo'lganda $C=C_0$ bo'ladigan sharoitda:

$$\int_{C_0}^c \frac{dc}{c} = -K \int_0^t dt; \ln \frac{c}{C_0} = -Kt \quad (5.1.4)$$

Bu amaldagi tadqiqot kontsentratsiyani vaqtga bog'liqlik tenglamasi kelib chiqadi:

$$\ln c = -Kt + \ln C_0 \quad (5.1.5)$$

Bu $\ln C - t$ koordinatlaridagi to'g'ri chiziqli tenglama bo'lib, K ning qiymati son jihatdan to'g'ri chiziqning qiyshatish tangens burchagining qarama-qarshi belgi bilan olingan qiymatiga teng: $K = -\tan \alpha$ (5.1 a rasm).

To'g'ri chiziqni ordinata o'qini kesishgan kesmasi $\ln C_0$ ga teng; (5.1.4) tenglamadan K ni hisoblash uchun formula chiqaramiz:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{c}$$

Tezlik konstantasining o'lchash $[K] = t^{-1} (c^{-1}, \text{daq}^{-1} \text{ va h.})$.

Misol.

Ikkinchi tartibli reaksiyalar:

Ikkinchi tartibli reaksiyalar:

$$V = -\frac{dc}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_2. \text{ Agar } C_1 = C_2 \text{ bo'lsa, u holda } \frac{dc}{dt} = K \cdot c^2$$

$t=0$ bo'lganda $C=C_0$ bo'lishini inobatga olib, integrirlasak:

$$-\int_{C_0}^c \frac{dc}{c^2} = K \int_0^t dt; \frac{1}{c} - \frac{1}{C_0} = K \cdot t \quad (5.1.6)$$

bu erdan:

$$K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (5.1.7)$$

$$\frac{1}{c} = K \cdot t + \frac{1}{C_0} \quad (5.1.8)$$

Demak, $\left(\frac{1}{c}\right) - t$ koordinatlarda to'g'ri chiziqli tenglama kelib chiqadi (rasm 5.1.6).

5.1.4. Reaksiya tartibini aniqlash usullari.

Reaksiya tartibi-muhim kinetik xususiyat hisoblanadi. Reaksiyaning umumiy tartibini aniqlashdan avval har bir reagent bo'yicha reaksiya tartibini aniqlash zarur. Har bir reagent bo'yicha aniqlangan reaksiya tartibining summasi umumiy reaksiya tartibini beradi. Berilgan reagent bo'yicha reaksiya tartibini aniqlash uchun shunday sharoit yaratish lozimki, reaksiya jarayonida faqat o'sha berilgan reagent kontsentratsiyasi o'zgarsin. Buning uchun boshqa barcha reaksiya ishtirokchilarining kontsentratsiyasi shu darajada katta bo'lishi kerakki, ularni vaqt birligida o'zgarishini inobatga olmaslik mumkin bo'lsin. Natijada, bu kontsentratsiyalar qiymatini tezlik konstantasiga kiritish mumkin bo'lsin. U holda reaksiyaning kinetik tenglamasi quyidagicha ko'rinish oladi: $V=K \cdot C^n$ (5.1.9)

bu erda n – berilgan reagent bo'yicha reaksiya tartibi. Reaksiya tartibini aniqlashda interval va differentsial usullar mavjud.

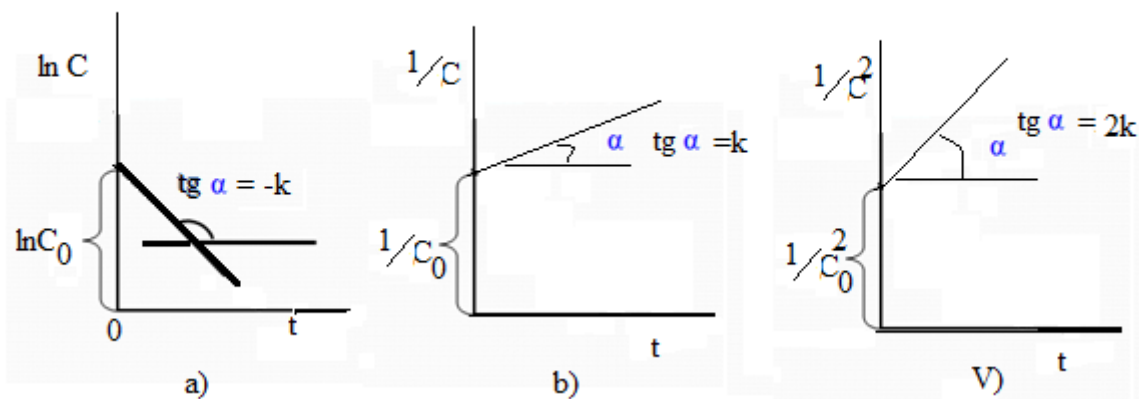
Integral usullar.

Kinetik tenglama tanlash usuli.

Reaksiya jarayonidagi vaqt va kontsentratsiya qiymatlari tezlik konstantalari tenglamasiga qo'yiladi.

Vaqt birligi ichida o'rganilayotgan reaksiyadagi kontsentratsiya qiymatlarini o'zgarishi tajribada aniqlanib, turli tartibli reaksiyalar uchun tezlik konstantalarini aniqlash tenglamalarga qo'yiladi. Qaysi tenglamada tezlik konstantasining qiymati doimiy chiqsa, o'sha tekshiriluvchi jarayon tartibini ifodalaydi.

Mazkur usulning yana bir varianti, c va t larning tajriba qiymatlari tegishli chiziqli bog'liqlikgrafik koordinatlariga qo'yiladi. Birinchi tartibli reaksiyalar uchun $\ln c - t$ koordinatlarida ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun $1/c - t$ kordinatida, uchinchi tartibli uchun esa $1/c - t$ koordinatlarida to'g'ri chiziqli grafik chiqadi (5,1 rasm).



Расм 5.1. $\ln c$ (a), $1/c$ (b), $1/c^2$ (v) larning birinchi, ikkinchi va uchinchi tartibli reaksiyaning kechish vaqtiga bog'liqlik grafigi, mos ravishda.

Misol: Perekis vodorodning suvli eritmadagi platina katalizatorida parchalanish reaksiyasining kinetikasini o'rganish uchun reaksiyaga kirishgan H_2O_2 ($x, \%$) miqdori aniqlandi va quyidagi ma'lumotlar olindi:

t, мин	0	5	15	25	40
x, %	0	8,8	24,0	36,8	52,8

H_2O_2 ning dastlabki konsentratsiyasi 0,2 mol/l; reaksiya tartibini, tezlik konstantasini aniqlaymiz.

Reaksiya tartibi kinetik tenglamani tanlash usuli bo'yicha aniqlanadi. Taxmin qilaylik, reaksiyani birinchi tartibli deb. U holda tezlik konstantasi tenglamasiga konsentratsiya o'rniga unga proporsional-prosentlarni qo'yish mumkin. Amaldagi konsentratsiya boshlang'ich konsentratsiyadan (mazkur misolda 100%) vaqt t ichida kamaygan konsentratsiya ayriladi ($x, \%$).

$$K_1 = \frac{1}{5} \ln \frac{100}{100-8,8} = 1,84 \cdot 10^{-2} \text{ daq.}^{-1}$$

$$K_2 = \frac{1}{15} \ln \frac{100}{100-24} = 1,83 \cdot 10^{-2} \text{ daq.}^{-1}$$

$$K_3 = 1,84 \cdot 10^{-2} \text{ daq.}^{-1}; K_4 = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ daq.}^{-1}.$$

Zero, K_1 , K_2 , K_3 , K_4 qiymatlar bir-biriga yaqin. Demak, bu reaksiya birinchi tartibli ekan deb xulosa qilish mumkin: $K_{opr} = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ daq.}^{-1}$

Yarim o'zgarish davr usuli.

Reaksiyaga kirishuvchi moddaning boshlang'ich konsentratsiyasining yarmini o'zgarish davriga bog'liqligi o'rganiladi. Birinchi tartibli reaksiya uchun $t_{1/2}$ qiymati C_0 ga bog'liq emas, ikkinchi tartibli reaksiya uchun $t_{1/2}$ C_0 ga teskari proportsional, uchinchi tartibli reaksiya uchun esa C_0^2 ga teskari proportsional.

Misol. Ammoniy sianatni suvli eritmada mochevinaga aylanish reaksiyasi ushbu sxema bo'yicha sodir bo'ladi: $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Boshlang'ich konsentratsiyaning yarim o'zgarish davri o'rganilganda quyidagi ma'lumotlar olindi:

C_0 , mol/l	0,05	0,10	0,20
$t_{1/2}$, daq.	2321,8	1170	580

Reaksiya tartibini aniqlaymiz.

Yarim o'zgarish davri boshlang'ich konsentratsiyaga bog'liq; demak, bu reaksiya ikkinchi yoki uchinchi tartibli bo'lishi mumkin. Reaksiya ikkinchi tartibli deb faraz qilaylik U holda:

$$\frac{(t'_{1/2})_1}{(t'_{1/2})_2} = \frac{(C_0^1)_2}{(C_0^1)_1}; \quad \frac{2321,8}{1170} = \frac{0,1}{0,05}; \quad 1,98 \approx 2 \quad \frac{1170}{580} = \frac{0,20}{0,10};$$

$$2,02 \approx 2.$$

Demak, reaksiya ikkinchi tartibli ekan.

Differentsial metodlar. Vant-Goff metodi.

$V=K \cdot C^n$ tenglamani logorifmlaymiz $\ln V = \ln K + n \ln C$

$\ln V - \ln C$ koordinatlarida to'g'ri chiziqli tenglama kelib chiqadi, to'g'ri chiziq og'ishmasining tangens burchagi reaksiya tartibi n qiymatini beradi. Demak, reaksiyaga kirishuvchi moddaning turli konsentratsiyalardagi reaksiya tezligini aniqlab, reaksiya tartibini aniqlash mumkin.

Grafik usul. Reaksiya tezligini aniqlash uchun $C-t$ (5.1 - rasm) koordinatlariga kinetik egri tuziladi; (5.1) ga muvofiq reaksiya tezligi kinetik egri ning kesishgan ma'lum konsentratsiyaga mos keluvchi nuqtasidagi og'ishmasining tangens burchagiga teng.

Mavzuning qisqacha mazmuni:

- Reaksiyaning asosiy kinetik xarakteristikasi – tezlik bo'lib, u vaqt birligi ichida reagentni o'zgarishiga teng.

- Reaksiya tezligini fizik kimyoviy o'lchash usullari reaksiya aralashmasining fizik xossalarini (sinish ko'rsatkichi, polyarizatsiya

tekisligining aylanish burchagi, nur yutish intensivligi va b.) tarkibga bog`liqligiga asoslangan.

- Tezlik konstantasi – bu solishtirma tezlik ya'ni kontsentratsiya birga teng bo`lgandagi tezlik.

- Xususiy reaksiya tartibi – bu kinetik tenglamadagi kontsentratsiyaning ko`rsatkich darajasi.

- Murakkab reaksiyaning tartibi, uning limitirlovchi (eng sekin sodir bo`ladigan) bosqichi bilan aniqlanadi.

- To`g`ri chiziqli bog`liqlik: $\ln(C)-t$. (birinchi tartib), $1/C-1$ (ikkinchi tartib), $1/C-t^2$ (uchinchi tartib) koordinatlarida namoyon bo`ladi.

- Reaksiya tartibi bo`yicha uning tezlik konstantasining o`lchami haqida xulosa chiqarish mumkin.

- Birinchi tartibli reaksiya uchun yarim o`zgarish davri boshlang`ich kontsentratsiyaga bog`liq emas, ikkinchi tartibli reaksiya uchun u C_0 ga teskari, uchinchi tartibli- uchun esa C_0^2 teskari proportsional.

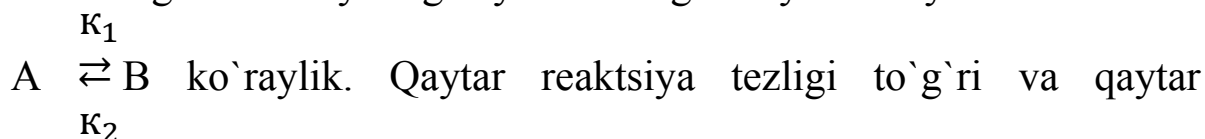
- $\ln(V) - \ln(C)$ to`g`ri chizig`ining og`ish tangens burchagi – reaksiya tartibini beradi.

5.1.5. Murakkab reaksiyalar.

Ko`p hollarda moddalar orasidagi reaksiyalar – ko`p bosqichli jarayonlardir. Murakkab reaksiyalar nazariyasi – alohida bosqichlarni sodir bo`lishini bir-biriga bog`liq emaslik printsiptiga asoslangan, ya'ni har bir bosqich, go`yoki boshqa bosqichlar yo`qdek tezlikka ega bo`ladi.

Qaytar reaksiyalar.

Qaytar reaksiya deb, bir vaqtda ikkita qarama-qarshi yo`nalishda sodir bo`ladigan reaksiyalarga aytiladi. Eng oddiy reaksiya turini:



reaksiyalar tezliklari orasida farqqa teng; ularning har biri birinchi tartibli (5.1.10) reaksiyadir.

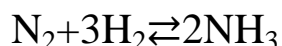
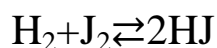
$\frac{dC_B}{dt} = K_1(C_{0,A}-C_B)-K_2C_B$, bu erda $\frac{dC_B}{dt}$ – B modda kontsentratsiyasini o`zgarishini ifodalaydigan reaksiya tezligi, $C_{0,A}$ – A moddaning dastlabki kontsentratsiyasi, $(C_{0,A}-C_B)$ va C_B – A va B moddalarning joriy kontsentratsiyasi.

To`g`ri va qaytar reaksiyalar tezligining muvozanat holati

$K_1(C_{0,A}-C_B^1)=K_2 \cdot C_B^1$ (5.1.11) ga teng, bu erda $(C_{0,A}-C_B^1)$; C_B^1 – A va B moddalarning muvozanat kontsentratsiyasi.

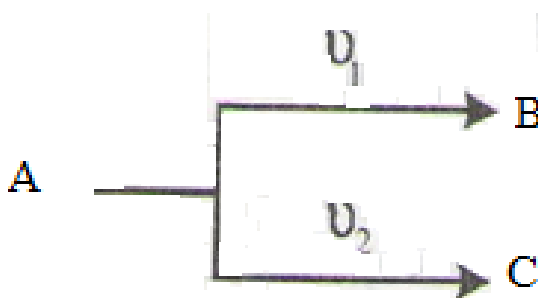
(5.1.10), (5.1.11) tenglamalar sistemasini echib, to'g'ri va qaytar reaksiyalar tezlik konstantalarini aniqlash mumkin. Buning uchun tajriba orqali "V" modda konsentratsiyasini o'zgarishini ($\frac{dC_B}{dt}$), bu moddaning joriy va muvozanat konsentratsiyalarini (C_B va C_B^1) topish talab etiladi.

Qariyb barcha reaksiyalar qandaydir darajada qaytardir, lekin amalda qaytar deb, dastlabki moddasi sezilarli miqdorda muvozanatga uchraydigan reaksiyalarga aytiladi.



Parallel reaksiyalar.

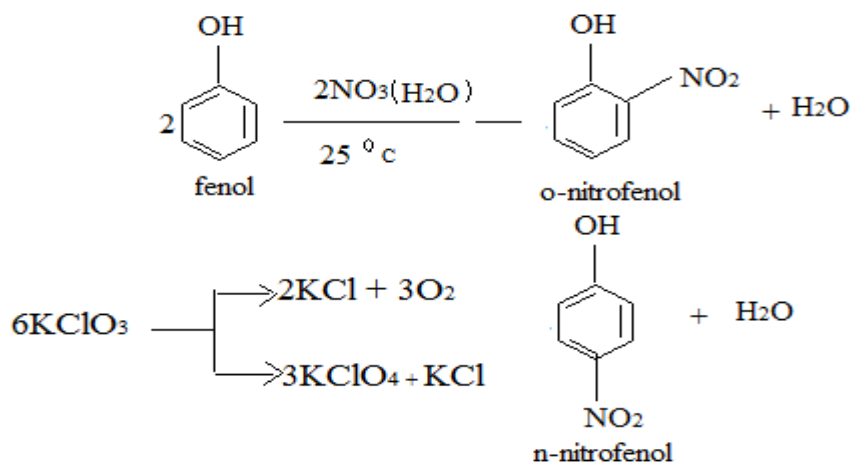
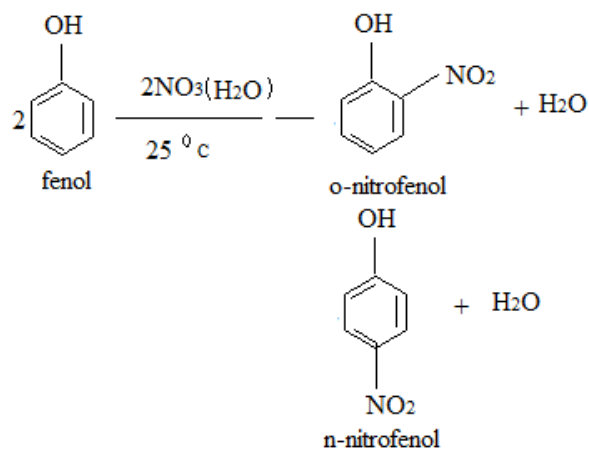
Parallel reaksiyalar deb, dastlabki modda bir vaqtning o'zida ikkita yoki bir necha yo'nalishda reaksiyaga kirishadi.



Agar birinchi reaksiyaning tezligi V_1 , ikkinchisniki V_2 bo'lsa, u holda: $V_1 = K_1 \cdot C$ va $V_2 = K_2 C$, bu erda C - har ikkala reaksiya uchun birhil, chunki bitta modda reaksiyaga kirishadi. Protsessning yig'indi (sumar) tezligi V reaksiyaga kirishuvchi A modda miqdori, binobarin, har ikkala reaksiya tezliklar yig'indisiga teng:

$$V = K_1 \cdot C + K_2 C \text{ yoki } V = (K_1 + K_2)C \quad (5,22)$$

Bu tenglama birinchi tartibli reaksiya kinetik tenglamasiga o'xshash; shu sababli integrirlashdan so'ng birinchi tartibli reaksiya tartibiga o'xshash tezlik konstantasi formulasi kelib chiqadi (faqat K o'rnida $K_1 + K_2$ bo'ladi);



$$(K_1 + K_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

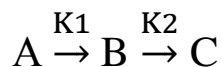
$(K_1 + K_2)$ yig'indisini, xuddi birinchi tartibli reaksiya tezlik konstantasini topish kabi aniqlash mumkin: $y = \ln C - t$ koordinatlarida tuzilgan to'g'ri chiziqli og'ish tangens burchagiga teng; K_1/K_2 nisbati maxsulotlar konsentratsiyasining C_B/C_C nisbatiga teng.

$(K_1 + K_2)$ yig'indisini va K_1/K_2 nisbatini bilib, harbir konstanta topiladi.

Parallel reaksiyaga misol qilib, fenolni nitrolashda orto- va para-nitrofenol yoki xlorat kaliyni qizdirib parchalash reaksiyasini ko'rsatish mumkin.

Ketma – ket reaksiyalar.

Agar birinchi bosqich mahsuloti ikkinchi bosqich uchun dastlabki modda bo'lsa – reaksiya ketma- ket deb ataladi.

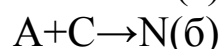
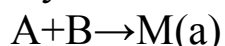


Bu eng oddiy ketma – ket reaksiya. Umuman olganda ketma – ket reaksiyalarda bosqichlar soni ko'p bo'ladi, har bir bosqich monomolekulyar bo'lmay, murakkabroq bo'lishi mumkin.

Ketma – ket reaksiyalar juda ko`p tarqalgan. Ularga, jumladan dikarbon kislotalar murakkab efiri yoki glikollar murakkab efiri, yoki digalogen xosilalarini misol qilib ko`rsatish mumkin. Ketma – ket reaksiyalar kinetikasini hisoblash ancha murakkab. Agar biror bir bosqich tezligi boshqasiga nisbatan kichik bo`lsa, u holda reaksiyaning umumiy tezligi albatta o`sha bosqich bo`yicha aniqlanadi. Agar tezliklarda katta farq bo`lmasa, u holda tezlik konstantasining hisobi ancha murakkab, reaksiya tartibi esa kasrli bo`ladi.

Tutash reaksiyalar.

Quyidagi ko`rinishdagi reaksiyalar tutash reaksiyalar deyiladi:



ulardan bittasi (a) mustaqil sodir bo`lsa, boshqasi (b) faqat birinchi reaksiya birgalikda kechadi, ya'ni reaksiya (a) reaksiya (b) ni qo`zg`atadi (indutsirloydi). Har ikkala reaksiyada ishtirok etuvchi A modda aktor deyiladi; (b) reaksiyani inditsirlovchi V modda – induktor, S modda – aktseptor deyiladi.

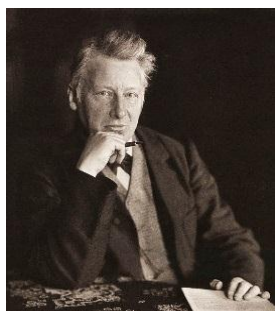
Masalan, Fe^{2+} ionlari suvli eritmada vodorod yodid yo`q bo`lganda ham vodorod peroksid bilan oson oksidlanadi; biroq vodorod yodidni vodorod peroksid bilan oksidlanishi Fe^{2+} ioni yo`q bo`lganda sodir bo`lmaydi. Demak, mazkur misolda vodorod peroksid – aktor, Fe^{2+} ioni – **induktor**, vodorod yodid – **aktseptor** bo`ladi.

Ko`pgina tutash reaksiyalarda induktor katalizator bo`ladi va jarayon beqaror kimyoviy birikma hosil bo`lishi bilan boradi. Lekin induktor va katalizator orasida jiddiy (printsipial) farq mavjud: induktor – katalizatoridan farqli o`laroq reaksiya jarayonida sarflanadi.

Tutash reaksiyalar kinetikasi o`ta murakkab, ta'kidlash lozim, tutash reaksiyalarda sistemada vaqtda sodir bo`ladigan tutash reaksiyalar kinetikasining bir-biriga bog`liqmaslik (nezavisimosti) printsipi buziladi.

5.1.6. Reaksiya tezlik konstantasining temperaturaga bog`liqligi

Vant-Goff qonuni. Temperatura-reaksiya tezlik konstantasiga jiddiy (znachitelno`y) ta'sir ko`rsatadi; odatda, u temperatura ortishi bilan ko`tariladi. Vant-Goffning empirik qonuniga muvofiq temperaturani 10 gradusga ortishi tezlik konstantasini 2-4 marta oshiradi.



$$\gamma = \frac{K_T + 10}{K_T} = 2-4, \quad (5.1.12),$$

bu erda γ –reaksiya tezligining temperatura koeffitsienti.

Ya.X.Vant-Goff (1852-1911) Temperaturani n ta o`nlikka ortishi bilan tenglam quyida ko`rinishda o`tadi:

$$\gamma^n = \frac{K_T + n10}{K_T} \quad (5.1.13).$$

Bu qoida yuqori temperaturalarda bajarilmaydi; bunda tezlikning temperatura koeffitsienti doimiy bo`lmay, birga yaqinlashadi.

Misol: 353 Kda reaksiya 20C sodir bo`ladi; 293 K dagi agar tezlikning temperatura koeffitsienti 2,5ga teng bo`lgandagi reaksiyani sodir bo`lish vaqtini aniqlaymiz. Reaksiyaning sodir bo`lish vaqtini (5.1.13) tenglama orqali hisoblaymiz. Bunda reaksiya tezligi uni sodir bo`lish vaftiga teskari proportsionalligi inobatga olinadi: $\frac{K_2}{K_1} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{t_1}{t_2} = \gamma^n$;

$$\frac{t_1}{20} = 2,5^{\frac{353-293}{10}} = 2,5^6;$$

$$t_1 = 81,4 \text{ daq.}$$

Vant-Goff qonuni dori vositalarini yaroqlilik muddatini aniqlashning “tezkor eskirish” usulining asosini tashkil etadi. Bu usul preparatlarni yaroqlilik muddatini belgilashda va ularni saqlashning optimal temperaturasini aniqlashda zarur bo`lgan vaqtni qisqartirishga imkon beradi.

Buning uchun preparat .qor haroratda t ma'lum vaqt t saqlanadi va preparatni parchalangan miqdori m topiladi. O`rtacha parchalanish tezligi

$$V_T = \frac{m}{t_T} = K_T \cdot C_0. \quad (5.1.14)$$

Agar boshlang`ich konsentratsiya C_0 va standart temperaturadagi miqdor t temperaturada bir hil bo`lsa, u holda:

$$V_{298} = \frac{m}{t_{298}} = K_{298} \cdot C_0 \quad (5.1.15)$$

(5.1.14) va (5.1.15)lardan quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$t_{298} = \frac{K_T}{K_{298}} \cdot t_T \quad (5.1.16).$$

Tajribalar shunday sharoitda olib boriladiki, unda $T=298+n10$, γ esa 2ga teng deb olinadi; 298 K dagi preparatning yaroqlilik muddatini hisoblash uchun yakuniy ifoda: $t_{298} = 2^n \cdot t_T$.

Arrenius tenglamasi. Tezlik konstantasini temperaturaga bog'liqligini Arrenius tenglamasi aniqroq ifodalaydi:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (5.1.17),$$

bu erda E_a –aktivlanish energiyasi.

Arrenius tenglamasini keltirib chiqarish uchun kimyoviy reaksiya izoxor tenglamasi qo'llanilgan (1,44 bo'limga q.):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (5.1.18),$$

bu erda K – muvozanat konstantasi; $\Delta U - V = \text{const}$ bo'lgandagi reaksiyaning issiqlik effekti. Ma'lumki, muvozanat konstantasi teng:



**C.A. Arrenius
(1859-1927)**

$$K = \frac{K_1}{K_2},$$

bu erda K_1 va K_2 – to'g'ri va qaytar reaksiyalar tezlik konstantalari.

Issiqlik effekti: $\Delta U = E_1 - E_2$ farqi deb yo'zsak, u holda (5.1.18) quyidagi ko'rinishni oladi: $\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}$

Oxirgi nisbatni ikkita tenglamaga bo'lish mumkin:

$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B$; $\frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B$, bu erda E_1 va E_2 energiya o'lchamiga ega, V esa to'g'ri va qaytar reaksiyalar uchun bir hil qiymatga ega; tajriba ko'rsatishicha, $V=0$ ga teng. Unda $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

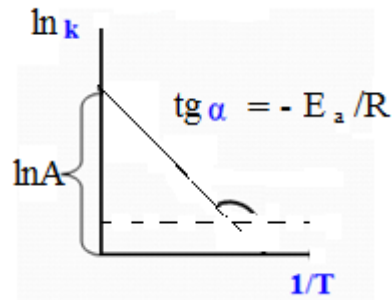
Agar $E_a = \text{const}$ bo'lsa, integrirlash (5.1.17) ni beradi:

$K = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$, (5.1.19), bu erda A –predeksponentsial ko'rsatkich. Ifoda (5.1.17)-Arrenius tenglamasining differentsial shakli bo'lsa, (5.1.19) uning integral shaklidir.

5.1.7. Aktivlanish energiyasining va predeksponentsial ko'rsatkichning hisoblash usullari.

Aktivlanish energiyasining tajriba ma'lumotlari bo'yicha hisoblash uchun (5.1.19) tenglama qo'llaniladi, uni logarifmalash qo'yidagi tenglamani beradi:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (5.1.20)$$



5.2-rasm predeksponentsial ko`paytma va aktivlanish energiyasini grafik usulda aniqlash.

Demak, $\ln K$ teskari temperaturaga to`g`ri chiziqli bog`liq (5.2-rasm).

E ning qiymatini tangens og`ish burchagi bo`yicha topiladi:

$$E_a = -Rtg\alpha$$

Predeksponentsial ko`paytma A ordinata o`qidagi $1/T=0$ bo`lgandagi to`g`ri chiziqni kesishgan nuqtasining kesmasiga teng.

Agar ikkita temperaturada konstantalar qiymati ma'lum bo`lsa, u vaqtda

$$E_a = \frac{R \ln(K_2/K_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (5.1.21) \quad (5.1.22) \text{ dan hosil bo`ladi, bu erda } K_1 \text{ va } K_2$$

$T_1 \text{ va } T_2.$

Aktivlanish energiyasi Dj/mol bilan o`lchanadi. A ning o`lchami tezlik konstantasi o`lchamiga mos keladi. E_a va A tor temperatura intervalida temperaturaga bog`liq emas.

Eslatma:

- ✓ Qaytar reaksiyalar bir vaqtning o`zida ikkita qarama-qarshi yo`naishda sodir bo`ladi.
- ✓ Ketma-ket reaksiyaning birinchi bosqich mahsuloti ikkinchi bosqich uchun dastlabki modda hisoblanadi.
- ✓ Parallel reaksiyalarda dastlabki modda ikkita yoki bir nechta yo`nalishlarda reaksiyaga kirishadi.
- ✓ Agar bitta reaksiya boshqasini sodir bo`lishini qo`zg`atsa (indutirlasa) bunday reaksiya tutash reaksiya deyiladi.
- ✓ Tezlikning temperatura koeffitsienti (γ) reaksiya tezligi reaksiya temperaturasini 10 gradusga oshirilsa, necha marta ortishini ko`rsatadi.
- ✓ “Tezkor eskirish usuli” Vant-Goff qonuniga asoslangan.
- ✓ Aktivlanish energiyasini universal gaz doimiyligini $\ln K - 1/T$ to`g`ri chiziq qiyshayish tangens burchagi ko`paytmasi orqali topish mumkin.

$$\lg k = -E_a / R \cdot T + \text{const}$$

Nazorat savollari.

1. Kimyoviy reaksiya o'rtacha va chin tezliklari nima bilan farqlanadi?
2. Kimyo reaksiya tezligi va tezlik konstantasiga qanday omillar ta'sir ko'rsatadi?
3. Reaksiya tezlik konstantasining fizik ma'nosi nimadan iborat?
4. Reaksiya molekulyarligi nima? Reaksiya tartibichi? V qiymatlarni mos kelmaslik sabablari nimadan iborat?
5. Kimyoviy reaksiya tezligini grafik usulda qanday aniqlanadi? Tezlik konstantasichi?
6. Vant-Goff usulida reaksiya tartibi qanday aniqlanadi? Yarim o'zgarish usulidachi?
7. Qaytar, parallel, ketma-ket, tutash reaksiyalar deb qanday reaksiyalarga aytiladi? Misollar keltiring.
8. Reaksiya temperatura koeffitsienti nima ko'rsatadi?
9. "Tezkor eskirish" usulida dori preparatining yaroqlilik muddati qanday aniqlanadi?
10. Aktivlanish energiyasi va predekspotensial ko'paytma grafik usulda qanday topiladi ?

5.2. Molekulyar kinetika.

Molekulyar kinetika kimyoviy reaksiya mexanizmini o'rganadi; xususan, elementar kimyoviy akti – dastlabki modda molekulasi bitta aktda qanday ta'sirlanib, natijada qanday qilib reaksiya mahsuloti yoki oraliq modda hosil bo'lishini o'rganadi.

5.2.1. Aktiv to'qnashuvlar nazariyasi.

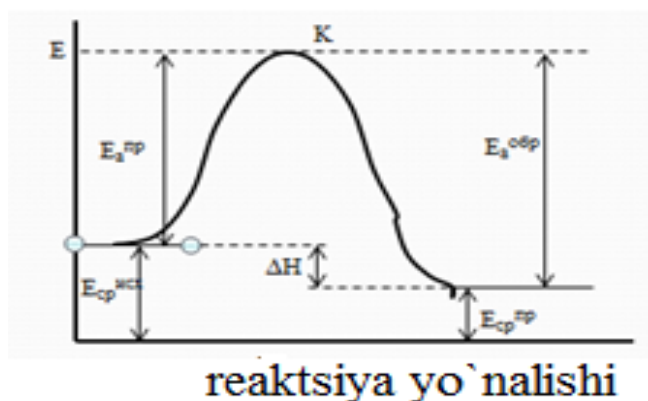
Kimyoviy reaksiya elementar akti amalga oshirishning zarur sharti molekullarni to'qnashuvidir. Bu reaksiya tezligini gazlarning kinetik nazariyasi asosida hisoblash mumkin deb taxmin qilinadi. Hisoblangan reaksiya tezligi ko'p marta tajribada topilgan qiymatdan yuqori chiqadi. Bu alohida ayrim molekullargina to'qnashganda samara berishiga guvoxlik beradi. Bundan tashqari, kinetik nazariyaga asosan to'qnashuvlar soni $T_{1/2}$ ga proporsional, reaksiya tezligi temperatura ortishi bilan eksponentsial tarzda ortadi.

Bu qarama-qarshilikni Arrenius shunday taxmin qildi: reaksiyaning elementar akti shu vaqtda sodir bo'ladiki, agar molekula qandaydir

ortiqcha energiyaga ega bo'lsa; bunday molekularlar aktiv deyiladi, Arrenius nazariyasi aktiv to'qnashuvlar nazariyasi deb nomlandi.

Reaksiyaga kirishuvchi molekularning o'rtacha energiyasiga nisbatan ortiqcha bo'lgan energiyani 1 mol molekulacha hisoblangani aktivlanish energiyasi deyiladi.

Aktivlanish energiyasi molekular yaqinlashganda vujudga keladigan itarish kuchini engish, yoki molekularlardagi atomlararo bog'larni bo'shashtirib, tegishli atomlarni yaqinlashib, yangi bog'lar hosil qilishga imkon bo'lsin.



5.3-rasm. Ekzotermik reaksiya jarayonida energiya o'zgarishi.

Molekular isitganda, aktiv molekular bilan to'qnashganda, elektromagnit yoki elektr zaryadi bilan nurlanganda, α - zarrachalar, neytronlar va b. urilganda molekular aktivlanishi mumkin.

Boltsman statistikasini qo'llab, samarali to'qnashuvlar sonini ko'rsatish mumkin:

$$Z = Z_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.2.1).$$

bu erda Z_0 –umumiy to'qnashuvlar soni; E_a –aktivlanish energiyasi.

agar barcha samarali (effektiv) to'qnashuvlar (Z) reaksiya chaqirsa, reaksiya tezligi effektiv to'qnashuvlar soniga teng bo'ladi:

$$V = Z_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.2.2)$$

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi bir bo'lganda tezlik tezlik konstanta(K)ga teng bo'ladi:

$$K = Z_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.2.3)$$

Aktiv to'qnashuvlar asosida hisoblangan tezlik konstantasi, ko'pgina reaksiyalar uchun tajribada topilganiga qaraganda kattaroq bo'ladi. Demak, barcha to'qnashuvlarning hammasi ham reaksiya chaqiravermaydi. Zero, molekular ma'lum strukturaga ega va ularni

o`zaro orientatsiyasi (yo`nalishi) to`qnashish vaqtida reaksiya sodir bo`lishiga noqulaylik ko`rsatadi. SHu sababli (5.2.3) tenglamaga tuzatuvchi ko`paytma “R” kiritiladi; bu sterik faktor deyiladi:

$$K=PZ_0e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.2.4.)$$

(5,38)ni Arrenius tenglamasining integral shakli bilan qiyoslansa:

$$K=A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

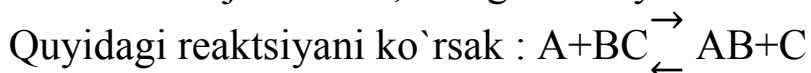
kelib chiqadi, ko`rinib turibiki predeksponentsial ko`paytma $A=P \cdot Z_0$ bo`lib, r-sterik faktor, Z_0 -to`qnashuvlarning umumiy soni.

sterik faktor turlireaksiyalar uchun keng doirada – 10^{-6} dan 1 gacha o`zgaradi.

5.2.2. O`tish holat nazariyasi.

Aktiv to`qnashuvlar nazariyasining bosh kamchiligi shundan iboratki, unda kimyoviy reaksiya elementar akti bir zumda sodir bo`ladi, deb hisoblanadi, aslida esa u qandaydir vaqt oralig`ida amalga oshadi. Reaksiyaga kirishuvchi zarrachalarning energetik ta`sirlanishi kompleks tarzda batafsil o`tish holat nazariyasini ko`zda tutadi, buni yana aktivlantirilgan kompleks yoki reaksiyaning absolyut tezlik nazariyasi deyiladi.

Bu nazariyaga muvofiq istalgan reaksiya “o`tish xolati” yoki “aktivlangan kompleks” bosqichi orqali amalga oshadi; bu bosqich 10^{-12} - 10^{-13} s mavjud bo`lib, so`ng reaksiya mahsulotiga aylanadi.



atom A V S molekulaga yaqinlashganda V va S atomlar orasidagi bog` asta-sekin bo`shashadi va A ham V atomlar orasida bog` shakllana boshlaydi. Shunday holat vujudga keladiki, VS molekula shu qadar deformatsiyalangan bo`ladiki, uni barqaror deb bo`lmaydi, AV molekula esa hali shakllanmagan bo`ladi. Shunday o`tish holatida mazkur sistemani bir-biri bilan juda bo`sh bog`langan $A \cdots V \cdots S$ atomlar deb qarash mumkin, zero aktivlangan kompleks sifatida juda kam vaqt oralig`ida mavjud bo`ladigan V va S atomlar orasidagi bog`lanish yakunlanadi va AV reaksiya mahsuloti bunyod bo`ladi. Reaksiyani ushbu sxema bo`yicha tasvirlash mumkin: $A+BC \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} A \cdots B \cdots C \rightarrow AB+C$

Reaksiyaning eng sekin bosqichi, ya'ni uning limitirlovchi bosqichi aktivlangan komplekslarni hosil bo`lishidir. Demak, reaksiya tezligi xajm birligidagi aktivlangan komplekslar soniga teng. Aktivlangan

komplekslar kontsentratsiyasini statistik termodinamika usulida hisoblanadi.

Qisqacha mazmun:

- Ortiqcha energiyaga-aktivlanish energiyasiga egalik qiluvchi aktiv molekulalarning to`qnashuvi-effektiv (samarali) deb ataladi.
- Arrenius tenglamasidagi predeksponentsial ko`paytma umumiy to`qnashuvlar sonini sterik faktorga ko`paytmasiga teng.
- Sterik faktor reaksiyaga kirishuvchi molekulalarni fazoviy orientatsiyasiga bog`liq.
- Istalgan reaksiya “o`tish holat” bosqichi orqali o`tadi, bunda dastlabki modda molekulasi shuqadar deformirlangan (shaklsizlangan) bo`ladiki, ularni barqaror deb bo`lmaydi, maxsulot molekulalari esa hali oxirigasa shakllanmagan bo`ladi.

5.3. Kataliz.

Kimyoviy jarayonning oraliq bosqichlarida reaksiyaga kirishib, kimyoviy reaksiya tezligini o`zgartiruvchi va reaksiya yakunida regenerirlanuvchi (o`zgarmay qaytib chiquvchi) modda katalizator deyiladi. Katalizator ta'sirida sodir bo`ladigan hodisalar kataliz deb ataladi.

Katalitik reaksiyalar tabiatda keng tarqalgan. Barcha biokimyoviy jarayonlar tezligi biologik katalizatorlar-fermentlar tomonidan boshqariladi. ko`pgina kimyoviy ishlab chiqaruvlarda ham katalitik jarayonlar qo`llaniladi. Bunday jarayonlarga sulfat kislotaga ishlab chiqarish, ammiak sintezi, ammiakni azot kislotagacha oksidlanish, gidrogenizatsiya, polimerizatsiya kabi jarayonlarni misol qilib ko`rsatish mumkin. Katalizatorlar dori moddalarini ishlab chiqarishda ham qo`llaniladi. Fenatsetin, gvyakol, allinazin, galogenlar, aromatik birikmalar va boshqa dorilarni ishlab chiqarishni misol qilib ko`rsatish mumkin.

5.3.1. Katalizatorlarning o`ziga xos xususiyatlari.

Katalizatorlar bir qator o`ziga xos umumiy xususiyatlarga ega:

1. Katalizator reaksiyaning umumiy stexiometriyasiga ta'sir ko`rsatmaydi. U jarayonda kimyoviy ishtirok etib, bir bosqichda sarflanadi, boshqasida esa regenerirlanadi (qayta ajralib chiqadi).

2. Katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini kamaytiradi, shu tufayli reaksiyaning tezligi ortadi ($K=A \cdot e^{Ea/(RT)}$).

3. Katalizator muvozanat konstantasiga ta'sir ko'rsatmaydi. U faqat muvozanatga etishish vaqtini qisqartiradi, to'g'ri va qaytar reaksiyalar tezligini bir xil oshiradi ($K = \frac{K_{to'g'ri}}{K_{qayt}}$).

4. Katalizator selektivlik xususiyatiga ega, ya'ni termodinamik sodir bo'lishi mumkin bo'lgan reaksiyalardan faqat bittasinigina tezlashtiradi.

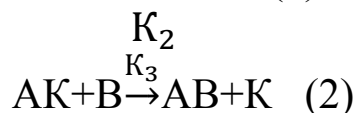
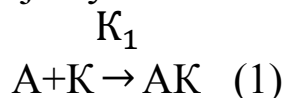
Kataliz gomogen va geterogenlar bo'linadi.

5.3.2. Gomogen kataliz. Gomogen kataliz mexanizmi.

Agar katalizator va reagent faza hosil qilsa gomogen kataliz deyiladi.

Gomogen kataliz mexanizmi oraliq birikmalar nazariyasi bo'yicha tushuntiriladi. Bu nazariya bo'yicha katalizator reaksiyaga kirishuvchi modda bilan beqaror oraliq birikma hosil qiladi, bu birikma keyinchalik boshqa reagent bilan ta'sirlanadi. Katalizator o'zgarmagan holatda yana qaytib chiqadi. Reaksiyani kuzatsak: $A+B \xrightarrow{\quad} AB$

Katalizatorsiz reaksiya bitta bosqichda sodir bo'ladi. aktivlanish energiyasi katta bo'lgani uchun jarayon sekin kechadi. Agar



K katalizator kiritilsa, reaksiya ikkita bosqichda ketadi:

Har bir bosqichdagi engish lozim bo'lgan energetik to'siqlar (barerlar) nokatalitik jarayonlarga nisbatan ancha past shuning uchun ular nokatalitik jarayonlarga nisbatan katta tezlikda sodir bo'ladi.

Ko'rsatib o'tish lozim, reaksiya tezligi katalizator kontsentratsiyasiga proporsional bo'ladi. Oraliq birikma AK dastlabki modda bilan muvozanatda bo'ladi, binobarin to'g'ri (V_1) va qaytar (V_2) reaksiyalar tezliklari teng:

$$K_1 \cdot C_A(C_K - C_{AK}) = K_2 C_{AK} \quad (5.3.1)$$

bu erda - C_{AK} ; C_A ; C_{AK} katalizatorning A modda va AK oraliq moddaning muvozanatdagi kontsentratsiyasi;

Barcha jarayonlarning tezlik yig'indisi V, sekin sodir bo'ladigan, ikkinchi bosqich tezligi orqali aniqlanadi:

$$V = K_3 \cdot C_{AK} \cdot C_B \quad (5.3.2)$$

VI BOB. SATXDAGI XODISALAR FIZIK KIMYOSI

Fazalar oraliq chegarasida sodir bo'ladigan va sathki (chegara) qatlamning o'ziga xos tarkibi va strukturasi namoyon qiladigan jarayonlar sathagi hodisalar deyiladi.

6.1. Adsorbtsiya.

6.1.1 Sorbtsiya. Adsorbtsiya turlari.

Adsorbtsiya eng ko'p tarqalgan sathdagi xodisalardir.

Adsorbtsiya deb modda kontsentratsiyasini sathki qatlamda xajmdagiga nisbatan o'zgartirish xodisasiga aytiladi.

Adsorbtsiya – sintez, ajratish, quritish, kontsentrlash kabi ko'pgina texnologik jarayonlar asosida yotadi. Bundan tashqari, adsorbtsiya tibbiyotda va farmatsiyada na faqat texnologik jarayonlarda, balki bevosita davolash maqsadida ham qo'llaniladi, masalan toksinlarni chiqarishda yoki organizmdagi balansni meyorlashtirishda va h.k.

Gazlarni yoki erigan moddalarni qattiq materiallar yoki suyuqliklar tomonidan yutilishi turli mexanizmida sodir bo'ladi va umumiy tarzda sorbtsiya deb ataladi. Yutuvchi moddalar sorbent, yutiladigan gaz yoki erigan modda – sorbat yoki sorbti deb ataladi.

Sorbtsiya jarayonlari to'rt hil bo'ladi – adsorbtsiya, fizikaviy adsorbtsiya (yoki oddiy adsorbtsiya), xemosorbtsiya va kapillyar kondensatsiya.

Adsorbtsiya deganda bug` yoki gazni qattiq jism yoki suyuqlikning barcha hajmi bilan yutilishi tushuniladi. Adsorbtsiya jarayoni gaz molekulalarini sorbent massasiga kirib, qattiq yoki suyuq eritma hosil bo'lishi bilan yakunlanadi. Gaz molekulasini qattiq yoki suyuq fazada tarqalishi asosan diffuziya yo'li bilan sodir bo'ladi. Chunki qattiq moddalarda diffuziya tezligi juda kichik, adsorbtsiya nihoyatda sekin ketadi va muvozanat hosil bo'lishiga ko'p vaqt kerak bo'ladi. Temperaturani ortishi adsorbtsiyani kuchaytiradi. Faqat bu ko'proq kimyoviy adsorbtsiyada sodir bo'ladi, fizikaviy adsorbtsiyada aksincha bo'lishi mumkin.

Adsorbtsiyaga misol qilib gazlarni va bug'larni turli moddalarga shimilishini misol qilib ko'rsatish mumkin (masalan, vodorodni palladiyga shimilishi, SO₂ va ammiakni suvga adsorbtsiyalanishi va h.k.).

Ushbu bo'limda moddalarni qattiq yoki suyuq fazalar oraliq sathida o'z-o'zidan kontsentrlanishi (Gibbs bo'yicha ijobiy adsorbtsiya) haqida gap boradi.

Adsorbtsiya qiladigan modda – adsorbent, adsorbtsiyalanuvchi modda esa adsorbat yoki adsorbktiv deb ataladi.

Adsorbtsiya aniq, haqiqiy sathdagi jarayon bo`lib, unda adsorbat (gaz yoki erigan modda) molekula yoki ionlari adsorbent sathi bilan o`zaro ta'sirlashadi. Adsorbent – adsorbat ta'sirlanganda vujudga keladigan bog`lar turiga qarab quyidagi adsorbtsiya turlari mavjud:

Fizikaviy adsorbtsiya. Odatda oddiy molekulalararo kuchlar orqali amalga oshadi, faqat farqi shundaki, ular turli fazalar molekulalari orasida ta'sirlanadi. Aslida Van-der-Vaals kuchlari hisobiga adgeziya jarayoni sodir bo`ladi; Agar adsorbtsiya silikat va alyumosilikat turdagi qattiq sath yuzasida sodir bo`lsa, adsorbtsion ta'sirlanishga vodorod bog`lari ham sezilarli ta'sir ko`rsatadi. Biroq fizikaviy adsorbtsiyada adsorbat molekulalari o`zlarining individualliklarini (alohidaligini) saqlab qoladi, shuningdek bog`lar etarlicha bo`sh bo`lgani uchun, adsorbtsiya bilan bir qatorda teskari jarayon desorbtsiya, ya'ni adsorbat molekulalarini adsorbent sathidan uzilishi sodir bo`ladi. Masalan, dorixonalarga kirilsa, farmatsevt kiyimga adsorbtsiyalangan dorilar hidi desorbtsiyaga uchrab hid bera boshlaydi. Ba'zan kiyimlardagi noxush hidni yo`qotish uchun shamollatiladi yoki kiyim yuviladi, bu ham desorbtsiyadir.

Fizikaviy adsorbtsiya qaytar ekzotermik jarayon bo`lib, temperatura ko`tarilsa, adsorbtsiya pasayadi, desorbtsiya esa kuchayadi. Fizikaviy adsorbtsiya jarayoni issiqligi uncha katta emas, odatda 8-20 kJ/mol atrofida bo`ladi. Lekin silikagel va silikat turidagi adsorbentlarda vodorod bog`ni tashkil etuvchi adsorbtsiya energiyasi 25-30 kJ/molni tashkil etadi. Fizikaviy adsorbtsiyaning yana farqli tomoni, uni o`ziga xos emasligi, ya'ni tanlab adsorbtsiyalanmasligidadir.

Agar adsorbent sathi adsorbat molekulalari kirishi uchun qulay bo`lsa, adsorbtsiya amalda bir zumda sodir bo`ladi. Bunday holat suyuqlik-gaz va ideal silliq qattiq sath yuzasida ham kuzatiladi. G`ovak adsorbentlarda esa adsorbtsiya anchagina sekin ketadi, qancha adsorbent g`ovaklari kichik bo`lsa, adsorbtsiya tezligi shuncha kichik bo`ladi.

Xemosorbtsiya (kimyoviy adsorbtsiya). Bu adsorbtsiya turida elektronlarni adsorbent va adsorbat molekulalari orasida qayta taqsimlanishi tufayli kimyoviy bog` hosil bo`lishi hisobiga adsorbtsiya sodir bo`ladi. Xemosorbtsiya fizikaviy adsorbtsiyadan farqli o`laroq, o`ziga xos jarayon bo`lib, adsorbent va adsorbat tabiatiga bog`liq. Bu adsorbtsiya turi natijasida sathki kimyoviy birikmalar hosil bo`ladi, ular mustaqil fazalarda vujudga kelmaydi, biroq ularni erkin ko`rinishda olib bo`lmaydi. Kimyoviy bog` mavjudligini xemosorbtsiya energiyasining

qiymatini yuqori ekanligi, xatto xajm fazadagi kimyoviy bog`lar energiyasiga yaqinligi tasdiqlaydi (80-400 kJ/mol). Temperatura ortishi bilan xemosorbtsiya, kimyoviy kinetika qonunlariga bo`ysinib ortib boradi.

Xemosorbtsiyada, fizikaviy adsorbtsiyadan farqli o`laroq sath yuzasida nafaqat molekula, balki ionlar ham sorbtsiyalanishi mumkin, oqibatda ion almashinish reaksiyalarini vujudga kelish imkoniyati tug`iladi.

Fizikaviy va kimyoviy adsorbtsiyalarni bir-biridan keskin farqlab bo`lmaydi. Chunonchi, temperaturani oshirib fizikaviy adsorbtsiyani kimyoviy adsorbtsiyaga o`zgartirish va teskari jarayonni amalga oshirish mumkin.

Sathki birikmalarga misol qilib “Shilova oksidi” ni ko`rsatish mumkin, u kislorodni ko`mir (uglerod) bilan reaksiyasi natijasida hosil bo`ladi.

Bunday birikmalarning o`ziga xos tomoni, ularda uglerod atomi boshqa atomlar bilan ham ko`mir kristall panjaralarini saqlab bog`langan holatda bo`ladi.

Uglerod atomi va kislorod orasida sathki birikma hosil bo`lishida, stexiometrik nisbat tuzib bo`lmaydi, shuningdek, qattiq adsorbent xajmi orasida hosil bo`lgan kimyoviy birikma orasidagi fizikaviy chegara o`tkazib bo`lmaganidek.

Kimyoviy bog` hosil bo`lishining oqibatida jarayon amalda qaytmas holatda bo`ladi va nafaqat adsorbat strukturasi, balki ko`pgina holatlarda, adsorbent sath strukturasi ham o`zgaradi.

Aktiv sath markazlarida sodir bo`ladigan xemosorbtsiya jarayonlar geterogen sanoat katalizining asosi hisoblanadi.

Odatda, xemosorbtsiya jarayonlari sath yuzasida adsorbat monoqatlamini hosil bo`lishiga olib keladi; shu vaqtda fizikaviy adsorbtsiya qattiq sath yuzasida ko`p hollarda etarlicha ko`p qatlamli bo`ladi, ya'ni bir nechta qatlamlardan tashkil topadi; bu o`z navbatida adsorbtsiya hodisasining yana bir turi - kapillyar kondensatsiyaga olib keladi.

Kapillyar kondensatsiya – qattiq adsorbent g`ovaklarida bug`ni siqilish jarayoni.

Kattiq adsorbentlar g`ovaksiz yoki turli diametrlardagi g`ovaklardan tashkil topgan bo`lishi mumkin. Akademik M.M. Dubinin bo`yicha ular g`ovaklar radiusi r bo`yicha quyidagicha sinflanadi:

mikrog`ovaklar – $r < 0,6-0,7$ nm

supermikrog`ovaklar – $0,6-0,7 < r < 1,5-1,6$ nm

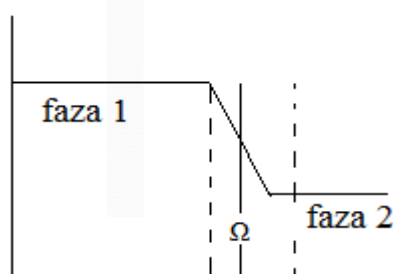
mezog`ovaklar – $1,5-1,6 < r < 100-200$ nm

makrog`ovaklar – $r > 100-200$ nm.

Agar suyuqlik meniskining radius egrisi g`ovak radiusi bilan qiyosli bo`lsa, kapillyar kondensatsiya jarayoni kuzatilishi mumkin.

6.1.2. Suyuqlik- gaz, suyuqlik-suyuqlik chegarasidagi sathki hodisalar.

Sathki energiya va sirt taranglik. Turli fazalar chegarasida vujudga keladigan sathki qatlam Gibbs bo`yicha oraliq faza bo`lib, uning qalinligi bir nechta molekula diametricha bo`ladi. Bunday oraliq qatlam xossasi bir nuqtadan boshqasigacha keskin farqlanadi (rasm 6.1).



6.1-rasm. Sathlar chegarasi uzoqlashgan sari xossalarni o`zgarishi Ω – o`tish sohasi (sathki qatlam)

Ayrim hollarda sathki qatlam tahminan molekula diametri qalinligida bo`ladi. Bunday holatda qatlam monomolekulyar qatlam deyiladi.

Fazalar chegarasida sodir bo`ladigan, sathki qatlam tarkibi va tuzilishining o`ziga xosligi bilan bog`liq jarayonlarga sathki hodisalar deyiladi.

Barcha sathlar chegarasi chegara sathki qatlam tutashgan faza agregat holatiga qarab ikki sinfga bo`linadi:

1. Sathlar chegarasi harakatchan: suyuqlik va gaz (s-g) va ikkita bir-birida aralashmaydigan suyuqliklar (s-s);
2. Sathlar chegarasi harakatsiz: qattiq jism va gaz (q-g), qattiq jism va suyuqlik (q-s), qattiq jism- qattiq jism (q-q).

P.A. Rebinder bo`yicha kolloid kimyoni dispers sistemalarning fizik kimyosi va sathdagi xodisalar deb qarash mumkin.

Chunki dispers sistemalarning asosiy xossalardan biri dispers muxit va dispers fazalar orasidagi sathlarni nihoyatda katta bo`lishidir.

Modda maydalanganda uning hajmi va massasi o`zgarmaydi (doimiylicha qoladi), faqat zarracha o`lchami \emptyset kichrayadi, disperslik

(maydalanish) darajasi $D=1/\emptyset$ va fazalar orasidagi chegara sathi tez ortadi. Quyidagi jadvalda kub shaklidagi kristallni kichik zarrachalarga maydalaganda fazalar orasidagi sathi yuzasini ortishi keltirilgan.

Jadval 6.1

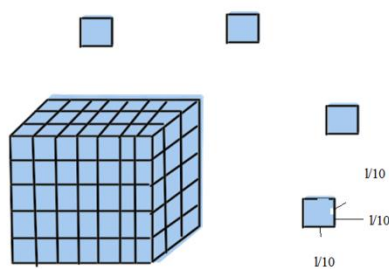
Zarracha o`lchamini kichrayishi bilan fazalar orasidagi sath yuzasini ortishi

Kubchalar qirralarining uzunligi, m	Kubchalar soni	Maydon yuzasi yig`indisi, m ²
10^{-2} (1 sm)	1	$6 \cdot 10^{-4}$ (6 sm)
10^{-3}	10^3	$6 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	10^6	$6 \cdot 10^{-2}$
10^{-5}	10^9	$6 \cdot 10^{-1}$
10^{-6}	10^{12}	$6 \cdot 10^0$
10^{-7}	10^{15}	$6 \cdot 10^1$
10^{-8}	10^{18}	$6 \cdot 10^2$
10^{-9}	10^{21}	$6 \cdot 10^3$

Dispers faza sathini modda maydalanganda ortishini quyidagi misolda ko`rish mumkin.

1-misol. Kub shaklidagi kristallni maydalaganda sath maydonini kengayishini hisoblash lozim. Kub shaklidagi modda bo`lsin (rasm 6.2), uning qirralari $\emptyset=3$ sm bo`lsin, dastlab kubcha sath yuzasi $\Omega=(3^2 \cdot 6)=54$ sm² bo`lsin.

Agar kubchani alohida qirralari 1 smga teng bo`lgan kubchalarga bo`linsa, 27 ta kubchalar hosil bo`ladi.



6.2-rasm. Maydalashda sath yuzasini ortishini hisoblash.

Kichik kubchalarning sath yuzasi $\Omega=6$ sm², mos ravishda barcha 27 ta kubikchalarning sath maydoni 62 sm² ($27,6$ sm²) bo`ladi, zero dastlabki sathga nisbatan 3 marta ortgan. Agar maydalashni davom ettirsak, maydon sathi yanada kattalashadi. Bu jarayonni oddiy tajribada namoish etish mumkin; qachonki bir bo`lak o`lchami $\emptyset=1$ sm bo`lgan bo`mi ishqlab maydalansa, juda katta $\Omega=1$ m² bo`lgan sathni koplashi mumkin.

Istagan jismning sathi ortiqcha energiyaga ega bo'lib, uni sistemadagi mazkur jism sathini vujudga kelishidagi Gibbs energiyasini ortishi deb qarash mumkin.

Suyuqlik bo'lganda bu energiya sirt taranglik deb qaralsa, qattiq jismda esa sathki erkin energiya deb qaraladi va $G = \sigma \cdot S$ nisbati bilan ifodalanadi. Bu erda σ –solishtirma sathki energiya bo'lib, u Gibbs energiyasi sistema sathini 1 m^2 ga ortishi oqibatida vujudga keladigan Gibbs energiyasidir, ya'ni jism sathining 1 m^2 iga to'g'ri keladigan ortiqcha energiya deyish mumkin; S – o'rganilayotgan jism sathining umumiy maydoni.

Termodinamikaning II-qonuniga asosan, jism sathi ishtirokida sodir bo'ladigan jarayonlar uning energiyasini kamayishiga olib keladi:

$$\Delta G = \Delta(\sigma S) < 0$$

Bu shart jism sathi maydonini qisqarganida ($\Delta S < 0$) yoki uning solishtirma sathki energiyasini pasayishi $\Delta \sigma < 0$ oqibatida bajariladi.

Ta'kidlash lozim, yuqorida aytilgandek, fazalar orasidagi sathni sistema xossasiga ta'siri solishtirma sathni ortishi bilan ortadi.

Fazalar chegarasidagi sathlarning yig'indisini S_{yig} . Uning xajmiga (V) bo'lgan nisbati bilan o'lchanadigan qiymat **solishtirma sath** S_{sol} deyiladi.

$$S_{sol} = S_{yig} / V$$

Xususan, sistemaning umumiy Gibbs energiyasini ikkiga bo'lish, ya'ni xajm fazasining Gibbs energiyasi G_V va Gibbsning sath G_S energiyasiga bo'lish mumkin:

$$G = G_V + G_S \quad (6.1.1)$$

Hajm fazasining Gibbs energiyasi uning massasiga proporsional, sistema egallagan xajmga proporsional dip $G = K \cdot V$

$$(6.1.2)$$

Sistemadagi Gibbsning sathi energiyasi sathlar orasidagi sathga proporsional: $G_S = \delta \cdot S$ (6.1.3), bu erda G_S – sistema sathki Gibbs energiyasi, J ;

δ – proporsional koeffitsienti bo'lib, sirt taranglik deb ataladi, J/m^2 ;

S – fazalar orasidagi sath, m^2 .

Gibbs energiyasi bilan o'lchanadigan sathki qatlam maydoni birligiga to'g'ri keladigan qiymat **sirt taranglik** δ deyiladi. **U doimiy temperaturada fazalar orasidagi bir birlikdagi sathni hosil qilish uchun sarflangan ishga teng** (6.1.2) va (6.1.3) larni inobatga olgan (6.1.1) quyidagi ko'rinishga keladi:

$$G = K \cdot V + \delta \cdot S \quad (6.1.4)$$

$$\frac{G}{V} = K \cdot \delta \cdot S_{sol} \quad (6.1.5),$$

Bu tenglamadan ma'lumki Gibbs energiyasini sistema xajm birligiga hisoblansa, sistema solishtirma sath yuzasini ortishi bilan to'g'ri chiziq bo'yicha Gibbs energiyasi ortadi.

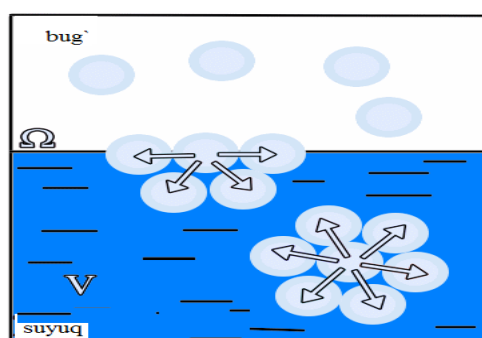
Solishtirma sathning S_{col} kichik qiymatlarida Gibbs sath energiyasini umumiy Gibbs energiyasiga nisbatan inobatga olmasaham bo'ladi; S_{sol} ning kattaqiymatlarida esa Gibbs sath energiyasini hisobga olish shart.

Ma'lumki, tirik organizmda sathlar orasi juda rivojlangan sistema hisoblanadi. Bunga teri sath yuzasini, qon tomirlar devori sathni, shilliq pordalar yuzasini, xujayra membranalari, o'pka alveolalari, mitoxondriy, eritrotsitlar sath yuzasi yig'indisini misol qilish mumkin. Chunonchi, katta kishi teri yuzasining sath yuzasi $1,5-1,6 m^2$ inson barcha qonidagi eritrotsitlar sath maydoni $2500-3800 m^2$ inson jigari kapillyarlari sathining maydoni taxminan $400 m^2$, alveollar sath maydoni taxminan $1000 m^2$, inson barcha skletlar sath yuzasi 2 ming km^2 va h.

Adabiyotlardan, ma'lum organizmdagi juda ko'p biokimyoviy jarayonlar biologik membranalar sathida kechadi. Shu sababli ular mexanizmini tushunish maqsadida sathdagi xodisalar bo'ysinadigan asosiy qonuniyatlarni bilish zarur.

Turli fazalar sathida joylashgan molekulalar, atomlar, ionlar xuddi shu zarrachalarni faza ichida joylashganlari bilan birhil emas.

Buni misol tarzida ma'lum suyuqlikni o'zining bug'i bilan muvozanatda turgan holatda ko'rish qulay (rasm 10.3).



6.3- rasm. O'zining bug'i bilan muvozanatda turgan holat.

Suyuqlik ichida joylashgan molekulalar barcha tomondan o'ziga o'xshash molekulalar bilan o'ralgan. Barcha tomondan ularga ta'sir etuvchi kuchlar bir hil va teng ta'sir etuvchi kuchlar F_m nulga teng. Lekin, fazalar chegarasida joylashgan molekulalardagi suyuqlik va gaz fazalar

tomonidan ta'sir etuvchi kuchlar bir hil emas. Vertikal yo`nalishda ta'sir etuvchi molekulalararo muvozanat holatda bo`lmaydi. Shu sababli bir hil ta'sir etuvchi molekulyar kuchlar F_m nul teng emas va suyuq faza ichiga yo`naltirilgan bo`ladi. Molekulalarni sathga chiqish vaqtida bu kuchga qarshi ish W_s bajariladi. Natijada molekulalarning ortiqcha Gibbs energiyasiga ega sathki qatlami vujudga keladi.

Biokimyoviy fiziologik va klinik tadqiqotlarda sirt taranglikni o`lchashning ko`pgina usullaridan, ko`pincha stalagmometrik va havo pufaklarini bosib chiqarish usulidan foydalaniladi. Turli suyuqliklarning sirt tarangligi bir-biridan farqli bo`ladi. (jadval 6.2)

Jadval 6.2

Turli suyuqliklarning havo bilan chegarasidagi (293 K) sirt tarangligi

Suyuqlik	σ , mJ/m ² suyuqlik - bug`	Suyuqlik	σ , mJ/m ² suyuqlik - bug`
Suv	72.8	Glitserin	64.7
Sirka kislota	27.6	Kastor moyi	36.4
Metanol	22.6	Oktan	21.7
Etanol	22.3	Benzol	28.9
Butanol	24.60	Xloroform	27.1
Fenol	42.3	Qon zardobi	45.4

Jadvaldan ko`rinib turibdiki, sirt taranglik suyuqlik tabiatiga, uning temperaturasi, bosim va erigan modda konsentratsiyasiga bog`liq. Undan tashqari suyuqlik-gaz chegarasidagi sirt taranglik suyuqlik molekulalari orasidagi ta'sirlarni kuchayishi bilan ortadi.

Temperatura ortishi bilan suyuqliklar sirt tarangligi pasayadi va kritik temperaturaga yaqin kelganda nulgaga teng bo`ladi (fazalar orasidagi sath yo`qoladi).

Ta'kidlash lozim, energiya va kuch bilan o`lchanadigan σ birligi bir-biriga mos kelishi lozim. Darhaqiqat, $1 \text{ j}=1\text{n}\cdot\text{m}$, $1 \text{ j/m}^2=1 \text{ n/m}^2$, ya'ni ikkala σ ni aniqlash natijasi ekvivalentdir.

Shunday qilib sirt taranglik deganda, suyuq yoki qattiq moddani (fazani) boshqa faza chegarasidagi ortiqcha Gibbs energiyasini pasaytirishga bo`lgan intilishi deb qarash mumkin.

Bosim ortishi bilan suyuqlik-gaz chegarasidagi sirt taranglik pasayadi, chunki gaz fazasida molekulalar konsentratsiyasi ortadi va kuch F_m pasayadi.

Erigan modda suyuqliklar sirt tarangligini oshirishi, pasaytirishi va amalda ta'sir ko`rsatmasligi mumkin.

Moddalarning ikkita faza chegara sathida konsentrlashib, bu sathlar xossasini keskin o'zgartirish qobiliyati “**sirt faollik**” deyiladi.

Sirt faollikka yorqin misol qilib suvda erigan sovun molekulalarini suv (suyuq faza) va havo (gaz fazasi) orasidagi sathda, ya'ni suv sathida konsentrlanishini, buning natijasida suv-havo chegarasidagi sirt tarangligini sezilarli darajada pasayishini ko'rsatish mumkin.

Sath yuzasida molekulalarni konsentrlanishi, mazkur sathda erigan modda konsentratsiyasini faza hajmidagiga nisbatan ortishidan darak beradi, va bu hodisa “adsorbsiya” deyiladi.

Sirt faollik o'lchovi sifatida konsentratsiya bo'yicha olingan sirt taranglik birinchi hosilasining manfiy belgisi tushuniladi;

$$g = - \frac{dT}{dC} \quad (6.1.6)$$

Tor konsentratsiyalar intervallarida hosilani oxirgi o'zgarishlar nisbati bilan almashtirish mumkin:

$$g = - \frac{\Delta T}{\Delta C} \quad (6.1.7)$$

Suyuqlik-suyuqlik oraliq chegarasidagi sirt taranglik bir-biriga tegib turgan fazalar tabiatiga bog'liq. Turli molekulalar orasidagi molekulyar ta'sirlanish kuchi qancha kichik bo'lsa, sirt taranglik shuncha katta bo'ladi.

Eritma temperaturasi va erigan modda konsentratsiyasi suyuqlik-suyuqlik orasidagi sirt taranglikka xuddi suyuqlik-gaz chegarasidagiga o'xshash ta'sir ko'rsatadi. Bosim esa qariyb ta'sir ko'rsatmaydi.

Biologik suyuqliklarning sirt tarangligi tashxis qo'yish maqsadlarida qo'llaniladi. Chunonchi, qon zardobining sirt tarangligi turli xastaliklarda o'zgarib turadi (saraton, anafilaktik shok va h.). Inson yoshi o'tishi bilan qon zardobining sirt tarangligi pasayib boradi. Sirt taranglik hujayralarini bo'linishida, fagotsitoz, pinotsitoz, hujayra membranalarini o'tkazuvchanligi o'zgarishi kabi xodisalarda sirt taranglik muhim ahamiyat kasb etadi.

Kogeziya va adgeziya.

Molekulalar, atomlar, ionlarni bitta faza ichida (sistemaning gomogen qismida) ta'sirlanishi kogeziya (zanjirlanish) deyiladi.

Suyuqliklar va ko'pgina qattiq jismlar uchun kogeziya kuchlar molekular a'ro (van-der-vaals) ta'sirlanish kuchlaridan iborat. Bunday ta'sirlanish kimyoviy ta'sirlanishdan farqli o'laroq, energiyasining kichikligi, anchagina uzoq masofadan ta'sir eta olishi bilan ajralib turadi. Molekulalararo bog'larni uzilishi shunday sath yuzasini shakllantirish

imkoniga ega bo`ladiki bu sath yuzasiga yaqinlashgan harbir molekulalar bilan van-der-vaals va vodorod bog`lari hosil qila olishi mumkin. Shunday qilib, kogeziya faza ichidagi molekulalarga'ro ta'sirlanishni aks ettiradi. Shu sababli kogeziyani kristall panjara energiyasi, ichki bosim, qaynash temperaturasi va b. parametrlar orqali tavsiflash mumkin. Lekin eng ko`p qo`llaniladigan miqdoriy parametr Garkins taklif etgan kogeziya ishidir.

Bu orqali jismning ko`ndalang kesmasi bo`yicha ajratishga sarflangan maydon birligiga to`g`ri keluvchi energiya aniqlanadi.

Ajratish jarayonida ikkita yangi sath yuzasi hosil bo`ladi. Ularning maydoni ikkita birlikka teng; kogeziya ishi gaz bilan sirt taranglikning ikkilangan: $W_c = 2\sigma$

W_c –

kogezion mustahkamlik yoki ajratish (teskari) mustahkamligi deyiladi. Masalan, suv uchun 298 K da $W_c = 2 \cdot 71,95 \cdot 10^{-3} = 143,9 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$;

Benzol uchun; $W_c = 2 \cdot 28,18 \cdot 10^{-3} = 56,36 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$.

Agar kogeziya bir jinsli moddalar orasidagi bog`lanish kuchini engishga sarflangan ish bo`lsa, adgeziya degenda turli sathlar orasidagi bog`lanish kuchini ajratishga sarflangan ishga aytiladi.

Masalan, suv ustuni ustiga benzol ustuni joylashtirilgan bo`lsin, benzol suv sathidagi bog`langan kuchni engish uchun sarflangan ish adgeziya deyiladi.

$W_a = \sigma_{1.2} + \sigma_{3.2} - \sigma_{1.3}$, bu erda

$\sigma_{1.2}$ – suv – havo chegarasidagi sirt taranglik;

$\sigma_{3.2}$ - benzol- havo chegarasidagi sirt taranglik;

$\sigma_{1.3}$ – suv – benzol chegarasidagi sirt taranglik.

W_a - aniqlash ifodasi Dypre tenglamasi deyiladi.

298 K dagi W_a qiymatini hisoblasak $W_a = (71,95 + 28,18 - 35,0)10^{-3} = 65,13 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ Adgeziya suyuqlik va qattiq jism yoki ikkita qattiq jism orasida kuzatilishi mumkin.

Fazalararo ta'sirlanish yoki turli tabiatga ega kondensirlangan jism sathlar yuzasi kontaktlashgandagi (yopishgandagi) kuch adgeziya deyiladi. Adgeziya sistemani sathki energiyasini kamaytirishga bo`lgan intilish natijasidir.

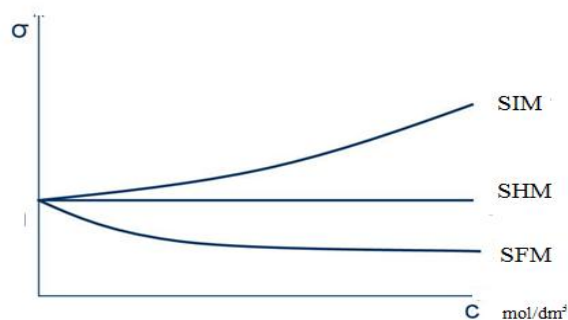
Sirt faol va sirt nafaol moddalar.

Biror moddani berilgan suyuqlikda eriganida quyidagi holatlar kuzatiladi:

1. Erigan modda erituvchini sirt tarangligini pasaytiradi ($\sigma_{eritma} < \sigma_{0(erituvchi)}$). Bunday moddalar sirt faol moddalar (SFM) deb nom

olgan, chunki ular uchun $g > 0$. Agar erituvchi suv bo'lsa, sirt faol moddalar ko'pgina organik moddalar bo'ladi, ularga alifatik spirtlarni, kislotalarni, murakkab efirlarni, oqsil va b. misol qilib ko'rsatish mumkin.

2. Eritgan modda erituvchini sirt tarangligi bir muncha bo'lsada oshiradi. ($\sigma_{\text{eritma}} > \sigma_{0(\text{erituvchi})}$). Bunday moddalar sirt nofaol moddalar (SNM) deb ataladi. Ular uchun $g < 0$ bo'ladi. Suvga nisbatan sirt nofaol moddalarga noorganik kislotalarni, asoslarni, kuchli noorganik elektrolitlarni (NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4), glitserin, α – aminokislotalar va b. organik moddalarni misol qilib ko'rsatish mumkin.
3. Eritgan modda erituvchining sirt tarangligini qariyb o'zgartirmaydi. ($\sigma_{\text{eritma}} \approx \sigma_{0(\text{erituvchi})}$); erituvchi sirt tarangligiga ta'sir etmaydigan (STE) deb ataladi. Ularga saxaroza va b. moddalar misol qilish mumkin.



6.4-rasm. Sirt taranglikni ko'rsatilgan sinflarda eritma konsentratsiyasiga bog'liqligi

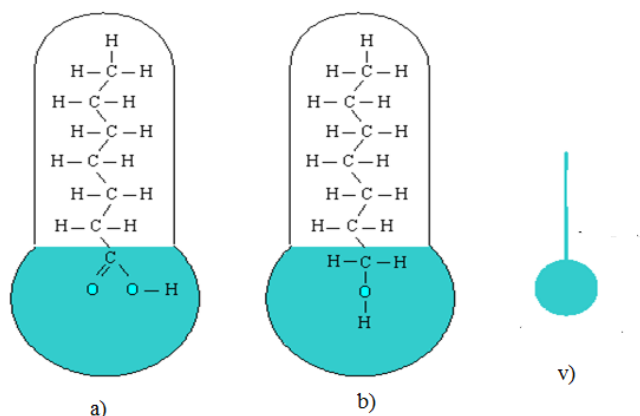
1. Eritma konsentratsiyasini sirt taranglikka ta'sir.
2. Sirt nofaol moddalar.
3. Sirt taranglikka ta'sir etmaydigan moddalar

Rasm 10.4 da sirt taranglikni ko'rsatilgan sinflarda eritma konsentratsiyasiga bog'liq keltirilgan. Yuqorida ko'rsatilgan sinflardagi moddalar ichida fizik va kolloid kimyo uchun eng muhimi SFM bo'lgani uchun kelgusida faqat ular haqida ma'lumotlar beriladi.

Moddalar erituvchilarni sirt tarangligi tushurish qobiliyatiga ega bo'lishi uchun ular molekulasi qutblanmagan gidrofob uglevodorod guruhidan (“dum”) va qutblangan gidrofil (“bosh”) qismlardan tashkil topgan bo'lishi lozim.

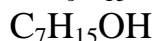
Bunday molekularlar difil molekular deyiladi. Qutublangan guruhlarga: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{NH}_2$, SO_3 va b. kiradi.

SFM molekularlarining tuzilishini sxematik tarzda quyidagicha ifodalash mumkin.



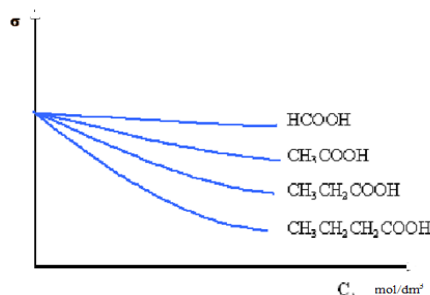
6.5-rasm. Sirt faol modda molekulasining modeli:

a – heptan kislota tuzilishi C₆H₁₃COOH; *b* – heptan spirt tuzilishi



v – SFM molekulasining umumiy modeli

Doimiy temperaturada sirt taranglikni erigan modda konsentratsiyasiga bog'liqligi sirt taranglik izotermasi deyiladi. (Rasm 6.6)



6.6-rasm. Organik kislotalar gomologik qatorining izotermasi.

6.6-rasm ma'lumki, SFM gomologik qatorida metilen guruhini ortishi bilan sirt faollik ortadi. Dyuklo-Traube qonuniga muvofiq:

Birhil moddaning gomologik qatorida zanjiridagi metilen guruhini bittaga ortishi bilan sirt faollik taxminan 3 marta ortadi.

Ayrim hollarda biologik faollik (masalan, narkotik ta'sir, bakterisidlik va b.) birxil moddalarada gomologik qatorni ortishi bilan ya'ni Traube qonuniga mos tarzda ortadi.

Sirt faol moddalar dissotsiellanish qobiliyatiga qarab, ionogenli (elektrolit) va noionogen (noelektrolit) guruhlariga bo'linadi. Ionogen SFM anion faol, kation faol va amfolitlarga bo'linadi. Anion faollarga misol qilib- natriy laurilsulfitni [H₃C(CH₂)₁₁-SO₃]⁻Na⁺, kation faollarga sitiltrimetil ammoniy bromidni [H₃C-(CH₂)₁₅-N(CH₃)₃]⁺Br⁻, amfoterlarga xlogidrat alkildiaminoetilglitsinni

SFM molekulari sathda gidrofil qismi – boshi suvga gidrofob qismi- dumi havoga yo'nalgan holda joylashadi.

Fazalar chegarasida moddalarni hajmga nisbatan konsentrlanishi hodisasi **adsorbtsiya** (sathda yutilish) deyiladi.

Lotinchada “ad” ustida, atrofida va “sorbeo”-yutilish degan ma'noni anglatadi.

Jism hajmida moddani yutilishi **absorbtsiya** (lot. “ab”-ichiga, “sorbo”yutaman ma'noni anglatadi.

Nazariy jihatdan erigan moddani fazalar chegarasida va hajmda taqsimlanishini uch holatini kuzatish mumkin:

1. Erigan modda konsentratsiya hajm fazasiga nisbatan sathki qatlamda (C_{Ω}) ko'p;

2. Erigan modda konsentratsiyasi sathki qatlamda hajm fazasiga nisbatan kichik.

3. Erigan modda konsentratsiyasi sathi va xajm fazasida bir hil bo'ladi.

SFM sathki qatlamda to'planadi ($C_{\Omega} > C_V$). Buday holatda sistema sathki Gibbs energiya zaxirasini pasaytiradi. SNM hajm fazasida ($C_{\Omega} < C_V$) to'planadi, bu holatda sathi Gibbs energiyasi ortadi.

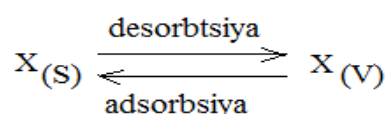
Erituvchi sirt tarangligiga ta'sir etmaydigan moddalarda konsentratsiya sathki qatlamda va hajmda bir hil bo'ladi $C_{\Omega} = C_V$, chunki moddani qayta taqsimlanishi sirt taranglik ta'sir ko'rsatmaydi. Shunday qilib, erigan modda konsentratsiyasini fazalar orasidagi sathlar chegarasida o'z-o'zidan o'zgarishi adsorbtsiya deyiladi.

Adsorbtsiya (Γ) mol/sm^2 yoki mol/m^2 bilan o'lchanadi. Adsorbtsiyani quyidagi tenglama bilan hisoblash mumkin: $\Gamma = \frac{(C_0 - C_V) \cdot V_s}{S}$

bu erda V_s -sathki qatlam xajmi.

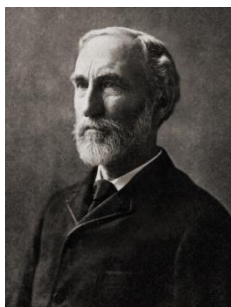
Agar SAM adsorbtsiyasi ijobiy bo'ladi, qachonki $\Gamma > 0$ bo'lsa, chunki $C_{\Omega} > C_V$ sirt faol moddada $\Gamma < 0$, chunki $C_{\Omega} < C_V$. Sirt taranglikka ta'sir qilmaydigan moddalar uchun $\Gamma = 0$, bu erda $C_{\Omega} = C_V$ bo'ladi.

Qandaydir X moddaning adsorbtsiyasi yo'nalishi bo'yicha qaytar bo'lib, pirovardida adsorbtsion muvozanat bilan yakunlanadi. Muvozanat holatida adsorbtsiya tezligi teskari jarayon – desorbtsiya tezligiga teng bo'ladi:



Doimiy haroratda adsorbtsiyani erigan moddaning muvozanatdagi konsentratsiyaga bog'liqligi adsorbtsiya izotermasi deyiladi.

Suyuqlik-gaz orasidagi chegara adsorbtsiyasi to`g`ridan-to`g`ri o`lchanmaydi, uni Gibbs tenglamasi yordamida hisoblab chiqariladi. Bu tenglama termodinamikaning ikkinchi qonuni asosida hisoblab chiqarilgan:



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

bu erda Γ – adsorbtsiya qilingan modda miqdori, mol/m²;
 C – erigan modda molyar konsentratsiyasi, mol/dm³;
 R – gaz doimiyligi; 8,32 J/(mol·K); $-\frac{d\sigma}{dC}$ – sirt faollik.

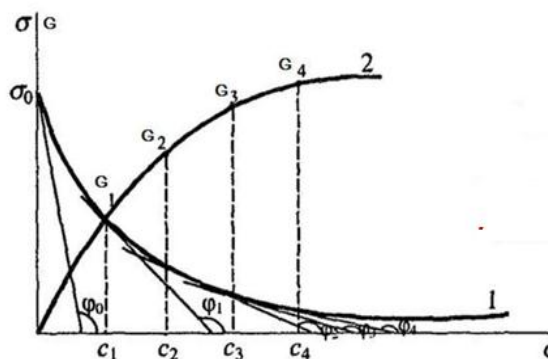
Gibbs J.U. Shunday qilib, adsorbtsiyani topish uchun berilgan (1839-1903) konsentratsiya temperaturadagi sirt faollikni bilishi zarur. Gibbs tenglamasini turli usullarda tekshirib ko`rib, tajribalarda topilgan adsorbtsiyani va Gibbs tenglamasi bo`yicha hisoblab topilgan natijalarni bir-biriga mos kelishi kuzatilgan (jadval 6.3)

Jadval 6.3

Adsorbtsiyani nazariy va tajribada topilgan qiymatlari

SFM	$\Gamma_{\text{tajr.}} \cdot 10^7, \text{ mol/sm}^2$	$\Gamma_{\text{hisob.}} \cdot 10^7, \text{ mol/sm}^2$
Fenol	4,1	4,8
Kapron kislotasi	6,2	6,3
Gidrokorich kislotasi	5,6	5,1

Adsorbtsiya izotermasini $\Gamma=f(c)$ hisoblash uchun sirt taranglik (σ) ni erigan modda konsentratsiyasiga bog`liqligini bilish zarur. Rasm 6.8 da grafik hisoblash sxemasi keltirilgan.



6.8 –rasm. Sirt taranglik (1) va adsorbtsiya (2) izotermalari

Grafikdagi $\sigma=f(c)$ egrisidagi C_1, C_2, C_3, C_4 konsentratsiyalarga to`g`ri keluvchi bir nechta nuqtalardan urinma (egri chiziqning biror nuqtasiga tegib o`tgan to`g`ri chiziq) o`tkazib, abstsissa o`qi bo`yicha tangens qiyalik burchagi φ , ya'ni berilgan nuqalardagi $d\sigma/dc$ qiymati aniqlanadi. Ularni Gibbs tenglamasiga $\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ qo`yib, $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ qiymatlar olinadi va ular bo`yicha adsorbtsiya izotermasi $\Gamma=f(c)$ tuziladi.

Sirt taranglik izotermasi $\sigma=f(c)$ tajribada olingan qiymatlar-eritmaning sirt tarangligini SFM turli konsentratsiyadagi bog'liqligi aniqlanadi. Buning uchun B.A. Shishkovskiyning empirik tenglamasidan ham foydalanish mumkin:

$$\sigma=\sigma_0-a \ln (1+bc) \quad (6.1.8)$$

$$\text{yoki } \Delta\sigma=\sigma_0-\sigma=a \ln (1+bc),$$

bu erda σ_0 va σ –erituvchi va eritmaning sirt tarangligi;
 c –SFM eritmasining konsentratsiyasi;
 a va b –empirik doimiylar.

Ta'kidlash lozim, SFM tabiatiga kam bog'liq va barcha gomologik qator uchun bir hil, b esa solishtirma kapillyarli doimiy bo'lib, har bir gomologik qator a'zosi uchun ma'lum qiymatga ega.

Shishkovskiy tenglamasi yog` kislotalar (yoki boshqa SFM) sirt taranglikni hisoblashda qo'llaniladi, faqat uglerod atomining soni uncha katta bo'lmagan (C_8 gacha) hollarda ishlatiladi.

Shishkovskiy yordamida Gibbs tenglamasidan Lengmyur tenglamasiga o'tish mumkin. Buning uchun Shishkovskiy tenglamasi konsentratsiya bo'yicha differentsiyalanadi: $\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{ab}{1+bc}$

Gibbs tenglamasidag xosilani o'rniga qo'yib, quyidagi tenglamani olamiz:

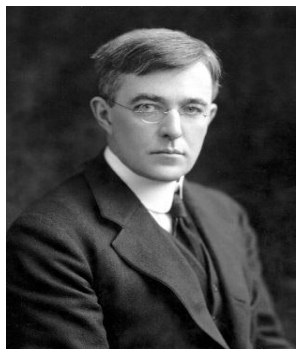
$$\Gamma=\frac{a}{RT} \cdot \frac{bc}{1+bc} \quad (6.1.9)$$

$\frac{a}{RT}$ ni Γ_∞ deb, b ni K bilan belgilasak G amalda

A ga teng bo'lsa, Lengmyur tenglamasini olamiz:

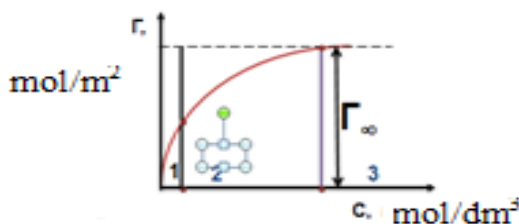
$$\Gamma=\Gamma_\infty \cdot \frac{K \cdot C}{1+K \cdot C} \quad (6.1.10) \quad \Gamma=\Gamma_\infty \cdot \frac{K \cdot P}{1+K \cdot P} \quad (6.1.11)$$

Shunday qilib, Gibbs tenglamasi va termodinamika qonunlari yordamida keltirib chiqarilgan Lengmyur tenglamasi orasida bog'lanish o'rnatildi.



Lengmyur I.
(1881-1957)

Rasm 6.9 da tajriba grafik izotermasi aks ettirilgan:

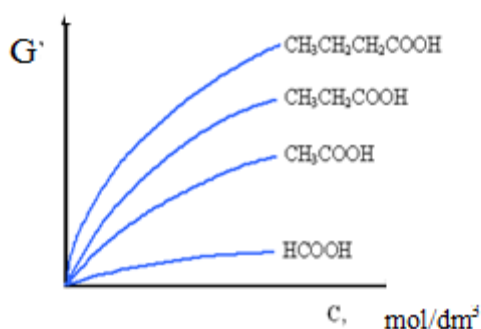


6.9 - rasm. Eritma-gaz chegarasida SFM adsorbtsiya izotermasi

$$\text{mol/dm}^3.$$

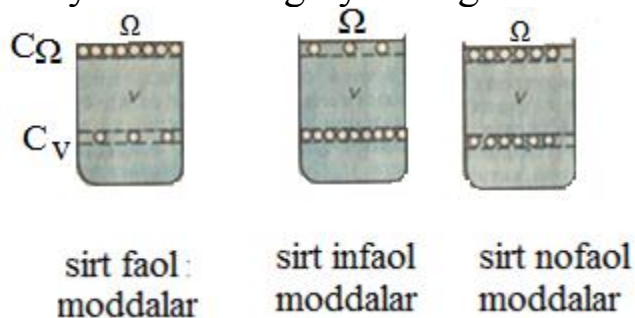
Juda kichik muvozanat konsentratsiyasida adsorbtsiya konsentratsiyaga proporsional bo`lib, adsorbtsiya izotermasi yo`nalishi to`g`ri chiziq yo`nalishida bo`ladi (1-soha). Konsentratsiyani ortishi bilan adsorbtsiyani ortishi sekinlashadi va izotermaning bu sohasi parabola egrisi ko`rinishida bo`ladi (2 - soha). Katta konsentratsiyalarda esa adsorbtsiya to`liq darajaga (Γ_∞) etadi va erigan modda konsentratsiyasini ortishi bilan o`zgarmaydi (3-soha). Bu soha grafikada to`g`ri gorizonal chiziqda ifodalanadi.

Erigan modda konsentratsiyasidan tashqari, adsorbtsiya modda tabiatiga va temperaturaga bog`liq. Gomologik qatordagi bir hil modda uchun adsorbtsiya Dyuklo-Traube qonuniga mos tarzda o`zgaradi (rasm 6.10). temperaturani ortishi bilan adsorbtsiya pasayadi.

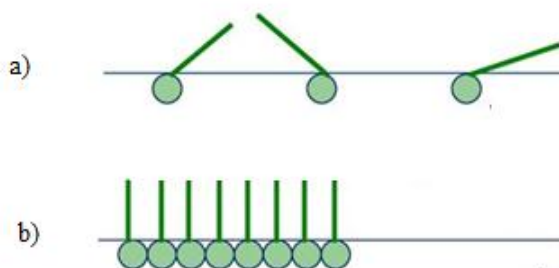


6.10 – rasm. Yog` kislotalar gomologik qatori uchun adsorbtsiya izotermasi

Ta'kidlash lozim, tajribada kuzatilayotgan adsorbtsiya izotermasini ifodalash uchun 20 dan ortiq tenglamalar taklif etilgan. Lekin ulardan eng ko`p qo`llaniladigani Freydlis va Lengmyur tenglamalaridir.



6.11 - rasm Erigan moddani sathki qatlam va xajm fazalari orasida taqsimlanish xollari.



6.12-rasm . Lengmyur bo`yicha monomolekulyar qatlam tuzilishi.

Freydlix izotermasi.

Adsorbtsiya nazariyasi ustida to`htalishdan avval Freydlixning empirik tenglamasi ustida to`xtalib o`tamiz.

$$A = \Gamma = \frac{x}{M} = K \cdot P^{1/n}, \quad (6.1.10)$$

bu erda x – adsorbtsiyalangan modda miqdori;

M – adsorbent massasi;

P – sistemadagi muvozanatdagi gaz bosimi;

K va $1/n$ – konstantalar.

Eritmalardan qattiq adsorbentlarda bo`ladigan adsorbtsiyada Freydnlix tenglamasi quyidagi ko`rinishda bo`ladi:

$$A = \Gamma = \frac{x}{M} = K \cdot C^{1/n}, \quad (6.1.11)$$

bu erda C – eritmanig muvozanatdagi kontsentratsiyasi.

K konstantaning fizik ma'nosi muvozanatdagi kontsentratsiya (yoki bosim) 1 bo`lgandagi adsorbtsiya qiymati; $1/n$ ko`rsatkich to`g`ri kasr bo`lib (gaz muhitidan bo`ladigan adsorbtsiya uchu 0,2/1 va eritmalardan bo`ladigan adsorbtsiya uchun)

K - $1/n$ ko`rsatkich to`g`ri kasr bo`lib, (gaz muxitidan bo`ladigan adsorbtsiyada 0,2/1 oraliq`ida va eritmalardan bo`ladigan adsorbtsiyada esa 0,1-0,5 oraliq`ida bo`ladi) va izoterma darajasini to`g`ri chiziqqa yaqinlashyotganini tavsiflaydi.

Frendlix izotermasi parabolik egrilik tenglamasini ifodalaydi. U faqat muvozanatdagi kontsentratsiyaning o`rtacha qiymati uchun qo`llaniladi. Frendlix tenglamasidagi doimiy sonlarni aniqlash uchun u logarifimlanadi va to`g`ri chizikli tenglamaga o`tkaziladi:

$$\lg \Gamma = \lg K + n \lg C$$

Ordinatadagi koordinat o`qi boshidan u bilan kesishgan to`g`ri chiziq orasidagi masofa $\lg K$ ga teng; to`g`ri chiziq nishabi urinmasining tangensi burchagi φ son jihatdan n ga teng.

6.2 Qattiq jism –gaz chegarasidagi adsorbtsiya.

Qattiq jism sathidagi adsorbtsiya katta amaliy ahamiyatga ega. Kimyo va farmatsevtika sanoatida qo`llanadigan qariyb barcha adsorbentlar va katalizatorlar qattiq jismlardir. Shu sababli qattiq jismdagi adsorbtsiya juda ko`p o`rganilgan. 1773 yilda Sheele ko`mir orqali gazlarni yutilishini o`rgangan.

Gazlarni qattiq jism-gaz chegara sathida kontsentrirlanish hodisasi ilk bor XVIII asr oxirida bir-biridan bexabar tarzda Shved kimyogari va farmatsevti K. Sheeli (1712-1786) va Italiyalik professor F. Fontan (1730-1805) tomonidan yaratilgan.

F. Fontan yog`ochni yondirib yangi olingan ko`mir turli gazlarni o`zining hajmiga nisbatan bir necha marta ko`p miqdorda yutish xususiyatiga ega ekanligini aniqladi.

K. Sheele ko`p hollarda bu jarayon qaytar bo`lishini sharoit o`zgartirilsa, yutilgan gaz qaytadan ajralib chiqishi mumkinligini kuzatdi.

Sath yuzasida adsorbtsiya sodir bo`ladigan qattiq jism adsorbent, adsorbent sathida adsorbtsiyalanadigan modda adsorbktiv yoki adsorbat deyiladi.

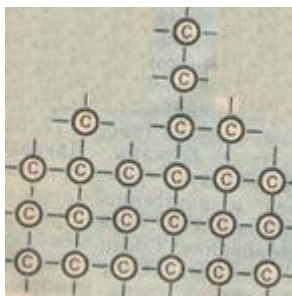
Istagan sath yuzasi elektron mikroskop ostida ko`rilsa, g`adir-budur ko`rinishda bo`ladi. Sathdagi notekisliklar – mikrodefektlar atom o`lchamidan 10-100 marta (o`nlab nanometrlar) yuqori bo`ladi. Bunday mikrodefektlarni mavjudligi sistemada qandaydir ortiqcha Gibbs energiyasi zaxirasi vujudga kelishiga sharoit yaratadi.

$$G_S = \sigma \cdot S \quad (6.2.1)$$

Yuqoridagi tenglamaga muvofiq bu energiya sistemaning solishtirma sath yuzasi qancha katta bo`lsa, shuncha ko`p bo`ladi.

Adsorbtsiya sathidagi ta'sir etuvchi kuchlar tufayli adsorbtsiya sodir bo`ladi. Bu kuchlar molekulyar tortishuv kuchlar (Ban-Der-Vaals kuchlari) tabiatiga ega; masalan, bug`ni suyuqlikka kondensatsiyalovchi kuchlarni misol qilib ko`rsatish mumkin.

Suyuqliklarda bo`lganidek (rasm 6.3) adsorbentning hajmidagi istalgan molekulyar (molekula, atom, ion) zarrachasi qo`shni turgan zarracha maydon kuchlari bilan to`liq kompensatsiyalanadi. Adsorbentning sathida joylashgan zarrachalar maydon kuchlari, qisman kompensatsiyalanadi (rasm 10.13.)



6.13 - rasm. Adsorbentning sathini bir jinsli emasligi ifodalovchi sxema

Shu sababli adsorbent satxidagi ortiqcha kuchlar ta'sir ko'rsatib, adsorbent sathi bilan kontaktda bo'lgan modda molekulalarini tortib olishga qodir bo'ladi. Energetik jihatdan qattiq jism sathidagi uchastkalar bir hil emas. Adsorbtsiya eng avval sathning eng ko'p lokal Gibbs energiyasi to'plangan uchastkasida sodir bo'ladi.

Ta'sir etuvchi kuchlarning xarakteriga qarab adsorbtsiya fizikaviy va kimyoviy adsorbtsiyaga bo'linadi.

Fizikaviy adsorbtsiya uchun katta bo'lmagan issiqlik ($H=4$ dan 40 gacha bo'lgan kJ/mol) va jarayonning qaytarligi (desorbtsiya) xarakterlidir.

Gazlarni qattiq jismga adsorbtsiyasi katta tezlikda sodir bo'ladi, shu sababli adsorbtsion muvozanat amalda bir zumda vujudga keladi.

Kimyoviy adsorbtsiya issiqligi - $40 - 400 \text{ kJ/mol}$ oralig'ida va jarayon esa qaytmas bo'ladi.

6.2.1. Qattiq jism-eritma chegarasida bo'ladigan adsorbtsiya.

Erigan moddalarni qattiq adsorbentlarda bo'ladigan adsorbtsiyasi, gazlarni qattiq jismlarda bo'ladigan adsorbtsiyasiga nisbatan murakkabroq jarayon hisoblanadi. Bunga bir nechta omillar sababchi bo'lgan:

1. Uchinchi komponent-erituvchining mavjudligi; uning molekulalari adsorbat molekulalari bilan raqobatlashib, adsorbent sathidagi joyni talashishadi;
2. Erituvchi va adsorbat molekulalari o'zaro ta'sirlanishi mumkin;
3. Adsorbent sathi va erituvchi orasida bo'ladigan elektrostatik ta'sirlanish;

Molekulyar adsorbtsiya. Rus kimyogari va farmatsevti T.E. Lovits (1757-1804) ilk bor 1785 yilda eritmalardan qattiq jismda bo'ladigan adsorbtsiya xosisasini o'rgangan. Noelektrolitlar va kuchsiz elektrolitlar eritmalardan adsorbent sathida molekula ko'rinishida adsorbtsiyalanadi. Bunday jarayon molekulyar adsorbtsiya deyiladi.

Adsorbtsiya natijasida erigan modda konsentratsiyasi eritmada kamayadi. Adsorbtsiyani dastlabki va muvozanatdagi adsorbat konsentratsiyalar farqi orqali quyidagi tenglama orqali aniqlanadi:

$$\frac{x}{M} = \Gamma = A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (6.2.2)$$

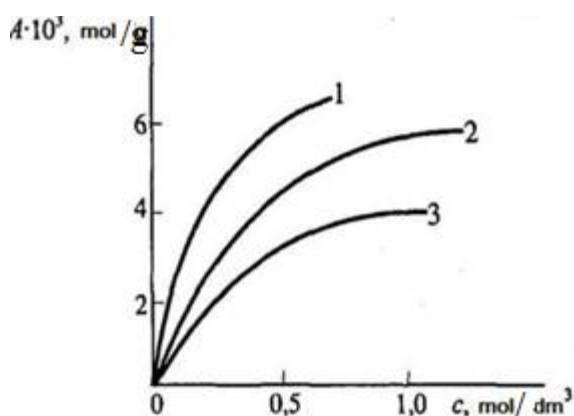
Bu erda C_0 -adsorbatni dastlabki konsentratsiyasi, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;

C -adsorbatning muvozanatdagi konsentratsiyasi, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;

V - adsorbtsiya sodir bo'lgan adsorbat eritmasining hajmi, l;

m - adsorbent massasi, kg; a -adsorbtsiya, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Agarda adsorbentning solishtirma sathi ma'lum bo'lsa adsorbtsiya qiymati satx maydoni birligiga nisbatan olinadi. Olingan adsorbtsiya qiymati A va konsentratsiya bo'yicha adsorbtsiya izotermasi $A=f(C)$ chiziladi.

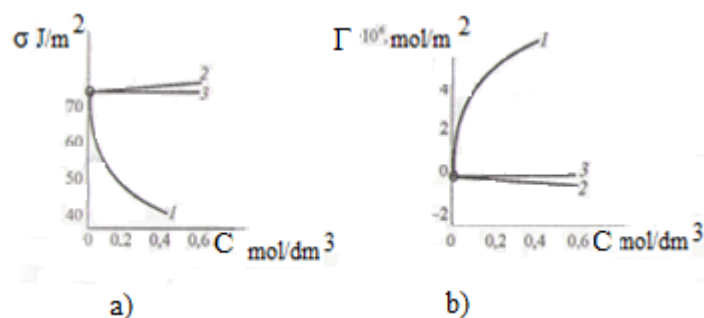


6.14 - rasm. 1. fenol, 2. Qahrobo kislota, 3. Benzoy kislotalarni suvli eritmasidan ko`mirdagi bo`ladigan adsorbtsiya izotermasi.

Dissotsiatsialanmaydigan suyultirilgan eritmalar va kam dissotsiatsiyalanadigan moddalar adsorbtsiya izotermasi xuddi gazlar adsorbtsiyasi izotermasi kabi Frenclix tenglamasi orqali ifodalandi (6.1.11) tenglama, (6.14 – rasm). Ko`p hollarda tajribalar ma'lumoti Lengmyur tenglamasi bilan ifodalanishi maqsadga mofiq bo`ladi (6.1.10) va (6.1.11) tenglamalar. Bundan tashqari adsorbtsiyani Gibbsning termodinamik tenglamasi yordamida hisoblash mumkin.

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (6.2.3)$$

Lekin yuqorida ta'kidlanganidek qattiq jism suyuqlik chegarasidagi solishtirma energiyani o`lchashni ishonchli usuli yo`qligi tufayli bu tahlil faqat sifat tavsifi bo`la oladi. Gibbs tenglamasidan ma'lumki moddani sirt taranglikni σ pasaytirish qobiliyati qancha katta bo`lsa, berilgan fazalar chegarasida shuncha uning sirt aktivligi $-\frac{d\sigma}{dC}$ katta bo`ladi va u yaxshi adsorbtsiyalanadi. Ta'kidlash lozim, ayrim moddalar bitta sathlar chegarasida o`zini sirt faol tutsa boshqasida sirt nofaol tutadi. Masalan saxaroza ko`mir satxida adsorbtsiyalanadi lekin havo va suv chegarasida o`zini indeferent tutadi.



6.15 - rasm. Sirt taranglikni (a) va Gibbs adsorbtsiyasini (b) erigan modda konsentratsiyasiga bog`liqligi: 1. Doditsel amin; 2. Natriy sulfat; 3. Saxaroza.

Eritmalarda bo`ladigan adsorbtsiyara adsorbent, erigan modda va erituvchi tabiati ta'siri ustida to`xtalsak, P.A. Rebenderning qutblanishlar tenglamasi qoidasiga mofiq difilmolekulalar suyuqlik gaz (havo) chegarasida va suyuqlik-suyuqlik chegarasida quyidagicha yo`naladi. SFM o`zining molekulalarining qutblangan qismi bilan qattiq adsorbent sathiga yo`nalgan bo`ladi, qachonki u gidrofil bo`lsa uglevodorod qismi bilan esa qutblanmagan erituvchi tomon yo`naladi. Gidrofob sathli adsorbentlarda esa qutblangan qismi erituvchi (suv) tomon yo`naladi uglevodorodli qismi esa adsorbent tomon yo`naladi.

Sath yuzasida adsorbtsiyalanganda jarayon ikki yoqlama sodir bo`lishi mumkin: qattiq jism sathi va gaz orasidagi ta'sirlanish bo`sh bo`lsa, xuddi gazni kondensatsiyasiga o`xshash jarayon yoki ta'sirlanish kuchli ifodalangan bo`lsa, jarayon xuddi kimyoviy reaksiyaga o`xshash tarzda bo`ladi. Birinchi holda jarayon molekulalararo kuchlar (orentatsion, induksion va dispersion effektlar) tufayli sodir bo`ladi va fizikaviy (yoki van-der-vaales) adsorbtsiya deyiladi. Ikkinchi holatda esa kimyoviy adsorbtsiya (xemosorbtsiya) ro`y beradi.

Fizikaviy adsorbtsiya o`z-o`zidan sodir bo`ladi va qaytardir (desorbtsiyalanadi).

Adsorbat adsorbentning barcha sathini band etishga intiladi, lekin bunga qaytar adsorbtsiya – desorbtsiya to`squinlik qiladi. U modda molekulalarini issiqlik xarakati natijasida bir tekisda taqsimlanishioqibatida chaqiriladi. Adsorbatning dinamik adsorbtsion muvozanat tezlikda vujudga keladi;

Fizikaviy adsorbtsiya issiqligi gazlarni kondensatsiya issiqligi qiymati tartibida (~10-20 kJ/mol) bo`ladi. Haroratni ortishi bilan fiikaviy adsorbtsiya pasayadi.

Kimyoviy adsorbtsiyada – tanlab adsorbtsiyalanish sodir bo`ladi, u fizikaviy adsorbtsiyaga nisbatda adsorbent va adsorbktiv (adsorbat)lar kimyoviy tarkibiga ancha sezgir.

Adsorbent va adsorbat orasida kimyoviy bog` hosil bo`lib, adsorbtsiyadan so`ng har ikkalasi individualligini (alohidaligini), yo`qotadi. Xemosorbtsiya issiqligi ko`p hollarda yuqori (~100-200 kJ/mol). Kimyoviy adsorbtsiya tezligi yuqori emas (ayniqsa past haroratda). Temperatura ortishi bilan uning tezligi ortadi. Xemosorbtsiya, aksariyat hollarda qaytar emas. Ta'kidlash lozim, amalda turli hil adsorbtsiya shakllari bir-biriga o`tib turishi mumkin. Masalan, suv spirtlar, aminlar, ammiak kabi adsorbatlar, sathida gidroksil guruh saqlovchi (silikagel, alyumogel va b.) kabi adsorbentlarda infra qizil spektroskoppeya (A.M. Terenin va b.) tadqiqotlarida isbotlangan. Chunonchi, suvni gidroksilli slikagel sathida adsorbtsiyalanganda vodorod bog` hosil bo`lishi quyidagi sxema bo`yicha tushuntiriladi:



Adsorbtsiya issiqligi vodorod bog`lar hisobiga (~20-40 kJ/mol) ni tashkil etadi. Ya'ni u fizikaviy adsorbtsiyaga yaqin.

Eslatma!

Adsorbtsiya – bu sath qatlamida xajm fazasiga nisbatan o`z-o`zidan o`zgarish jarayoni.

Adsorbtsiya barcha sistemadagi sathki energiyani yoki Gibbs energiyasini minimumga tushurishga intilish tufayli sodir bo`ladi.

Gibbs teglamasi universal termodinamik tenglama, lekin amalda suyuq sathdagi adsorbtsiyani hisoblash uchun qo`llaniladi.

Sirt faollik - moddani adsorbtsion qobilyatini miqdoriy mezon.

Eriganda erituvchini sirt tarangligi (σ_0) pasaytiruvchi modda – sirt faol aktiv moddadir, ko`taruvchi modda esa sirt inaktivdir.

Sirt faol moddalar sathki qatlamda Gibbs tenglamasi bo`yicha to`planadi, sirt inaktiv moddalar esa sathdan qochadi.

Fizikaviy adsorbtsiya Van-der-Vaals kuchlari va vodorod bog`i orqali sodir bo`ladi. Xemosorbtsiyada esa adsorbtsiya kuchlari kimyoviy tabiatga ega.

Fizikaviy adsorbtsiya qaytar bo`lib, temperatura ortsa kamayadi, kimyoviy adsorbtsiya kaytmasi va temperatura ortishi bilan ortadi.

6.3. Sathdagi xodisalarni amaliy ahamiyati.

Sathdagi hodisalar, ayniqsa ho`llash farmatsiyada tibbiyotda, to`qimachilik sanoatida, neft qazib olishda, flotatsiya va yuvish jarayonidava b. sohalarda muhim ahamiyat kasb etadi. Chunonchi, tanlab ho`llash jarayoni tufayli rudalarni boyitish- flotatsiya texnologiyasi amalga oshiriladi.

P.A. Rebinderning fikricha qattiq jism sathiga adsorbtsion qatlam surkalsa, material mustahkamligi pasayadi va ularning deformatsiyasi osonlashadi. Qattiq, jism mustahkamligini adsorbtsion pasayishi (Rebinder effekti) dori preparatlarini ishlab chiqarish texnologiyasida, metallarga ishlov berishda, neft quvurlarini qazishda va b. sohalarda keng qo`llaniladi.

Adsorbtsion qatlamni hosil qilish uchun adsorbentlar sahtini SFM qo`shib, modifikatsiyalanadi. Bu sath yuzasida zich yaltiroq qobiq hosil qilish uchun metallarni elektr cho`ktirish jarayonida suspenziyalarni, ko`piklarni, emulsiyalarni barqarorlashda muhim ahamiyat kasb etadi.

Matolarni gazmollarni ho`llanishini pasaytirish maqsadida matolar sathida adsorbtsion qatlam hosil qilish uchun ularga gidrofob SFM bilan ishlov beriladi (gidrofob xossa beriladi).

Adsorbtsion texnikada uglerordli adsorbentlar - aktivlangan ko`mir keng tarqalgan. Ular yog`och ko`miri yoki qazib olinadigan ko`mirdan yuqori haroratda olinadi. Bunday ishlov berilganda ko`mir ichidagi smolasimon moddalar va uglerod materiallarining ma'lum qismi yonib, g`ovaklar ochiladi, solishtirma sath ko`payadi.

Aktivlangan ko`mir uzuvchan erituvchilarni ushlab qolishda, eritmalarni rangsizlantirishda, havoni zararli gazlar (oltingugurt dioksidi, vodorod oltingugurti va b.) oquvchan suvlarni fenoldan va boshqa zararli moddalardan tozalashda ishlatiladi. Turli sanoat chiqindilarni ushlab qolish, inson hayot faoliyati uchun zarur sanitar sharoitlar yaratish va ekologik muammolarni hal etishda sathdagi hodisalar muhim rol o`ynaydi.

O`zbekiston Respublikasi fanlar akademiyasi qoshidagi Umumiy va noorganik kimyo institutida akademik Axmedov K.S. va uning shogirdlari Oripov E.O., Xamraev S.S., Agzamxodjaev A.A., Aminov S.N., Raxmatkariev G`.U. va b. tomonidan mahalliy xomashyolar asosida olingan bentanitlarni tozalash, modifikatsiyalash usullari ishlab chiqilgan va korxonalar chiqindi suvlarni tozalash, flotoreagentlar, burg`alash reagenlari sifatida qo`llashga joriy etilgan. Toshkent farmatsevtika institutida Ismailova M.G`.., Aminov S.N. va b. mahalliy gilmoyalar, lignin, ko`mir kabi xomashyolarga ishlov berib, probiotiklar va prebiotik

bilan modifikatsiyalab, yuqori samarali adsorbentlar olishga muvofiq bo`lganlar, ularni tibbiyot va farmatsevtika amaliyotida qo`llashga tavsiya etganlar. Kimyogarlar farmatsevtlar va shifokorlarning hamkorlikda olib borgan tadqiqotlari tufayli og`ir xastalikdagi yoki zaharlangan bemorlarni yangi davolash usullari ishlab chiqilgan. Bu usullar qondagi, (yoki plazmadagi, limfadagi) zaharli moddalarni (toksinlarni) yutib olishga asoslangan bo`lib, gemosorbtsiya (yoki plazmosorbtsiya, limfosorbtsiya) deb ataladi. Gemosorbtsiyaning mohiyati shundan iboratki, ingichka katater orqali bemorning arteriyasiga yuborilgan qon aktivlangan ko`mir solingan kalonkaga yuboriladi. U erda qon zararli moddalardan tozalanadi, so`ngra inson organizmiga – naycha orqali venaga yuboriladi. Bu usul aktivlangan ko`mir yordamida tez va samarali ravishda zararli moddalarni organizmdan chiqarib tashlashga, uning ichki muhit tarkibini me'yorlashga imkon beradi. Bu usulning o`ziga yarashuvli jiddiy muammolari mavjud: avvalo, adsorbent – ko`mir qon bilan moslashgan bo`lishi, shakliy elementlarni buzib yubormasligi va bu bilan bog`liq bo`lgan noxush xodisalarni chaqirmasligi lozim. Bu kamchiliklarni bartaraf etish uchun aktivlangan ko`mir granulalari biologik jihatdan mos, yupqa g`ovakli polimer parda bilan qoplanadi. Oxirgi vaqtda Ukrainada gemosorbentlar ishlab chiqarish yo`lga qo`yilgan bo`lib, masalan, SKN yirik g`ovakli (yuqori mustahkamli uglerodli gemosorbent), tarkibida DNK va boshqa moddalar saqlagan gemosorbentlar - peritonit, kuygan xamtalik, ayrim teri kasalliklarida, shuningdek, immun tizimiga bog`liq bemorlarda uchraydigan toksikozlarni davolashda qo`llaniladi.

Xromatografiya. Fizik-kimyoviy tahlil usulining eng muhim ko`p tarqalgan usulining asosida turli hil sarbtsion jarayonlar yotadi. Hromatografiya dinamik tahlil usuli bo`lib, uning asosida ko`p marta qaytariladigan sorbtsiya va desorbtsiya jarayonlari yotadi.

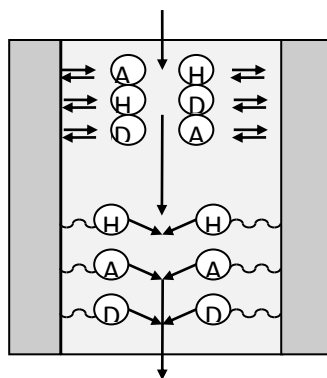
Xromatografiyani amalga oshirish uchun asosiy shart ikkita fazani, ya'ni xaraktsiz (statsionar) va xarakatchan fazani mavjudligidir. Xromatografiyaning mohiyati shundan iboratki, turli moddalar olaylik (A, D, N) statsionar faza bo`ylab turli tezlikda xarkatlanishi natijasida bir-biridan ajraladi (Rasm 6.14)

Xromatografiya – ko`p komponentli namuna tarkibiga kiruvchi moddalarni ajratish va miqdoriy tahlilni aniqlashni o`zida jamlovchi usul hisoblanadi.

Statsionar faza bo`ylab aralashma komponentlarini turli tezlikda xaraktlanishi “modda - harakatchan faza - xarakatsiz faza” sistemasidagi ta'sirlanishni murakkabligi va o`ziga xosligi bilan bog`liq. Eng ilg`or

mexanizm
taqsimlanuvchi,
xemosorbtsion
xromatografiya
qilingan. Ular
ma'lumot beriladi:
Ajraluvchi aralashma

sifatida
va
haqida



adsorbtsion,
ionalmashinuvchi,
molekulyar
mexanizmlar qabul
muxtasar tarzda
xarakatchan faza

6.14 - rasm. Xromatografik ajralish.

Adsorbtsion xromatografiya – ajraluvchi moddalarni adsorbtsion xossalari bo`yicha farqli bo`lishiga asoslangan. Statsionar fazada adsorbtsiyalanmaydigan komponentlar tahlil vaqtida faqat xarakatchan fozada joylashadi, ularning statsionar faza bo`yicha harakatlanish tezligi maksimal darajada imkoniyatli bo`ladi.

Aksincha, yaxshi adsorbtsiyalanadigan komponentlar statsionar faza bo`ylab sekin harakatlanadi.

Taqsimlanish xromatografiyasi. Bu mexanizm taqsimlanish koeffitsienti orasidagi farqqa asoslangan. Taqsimlanish koeffitsienti deganda – xarakatsiz faza suyuqlikdagi modda konsentratsiyasini harakatchan faza gaz yoki suyuqlikdagi modda konsentartsiyasiga bo`lgan nisbatiga aytiladi.

Ionlanish xromatografiyasi mexanizmi bo`yicha moddalarni ajratish, aniqlovchi ionlarning ion almashinish termodinamik konstantalarini farqi bilan bog`liq.

Yupqa qatlamli xromatografiya usuli. Agar adsorbtsiya va desorbtsiya tezliklarini yutilayotgan modda xossasiga bog`liqligi komponentlar aralashmalarini ajratish 1903 yilda M.S. Svet tomonidan birinchi marta rangli organik moddalarni ajratish uchun qo`llanilgan bo`lsa, yupqa qatlamli xromatografiya usulini 1938 yilda N.A. Izmailova va M.S. Shrayber tomonidan ishlab chiqilgan. Hozirda bu usul biologik faol va dorivor moddalarni ajratish, tahlil qilish va identifikatsiyalashda keng qo`llaniladi.



Aralashmani xromatografik usulda ajratish sifat va miqdor tahlilida, bir-biriga yaqin xossaga ega bo`lgan moddalarni ajratishda, kimyoviy reagentlarni tozalashda, kimyoviy preparatlarni identifikatsiyalashda va b. keng qo`llaniladi. Undan tashqari xromatografiya ishlab chiqarishlardagi texnologik jarayonlarni boshqarishda shuningdek, tadqiqot ishlarida adsorbtsiya qiymati va issiqligini, taqsimlanish izotermasini, aktivlanish

koeffitsientini va b. aniqlashda

M.S. Svet qo`llanishi mumkin.
(1872-1919)

Eslatma:

- ✓ Dori preparatlarini ishlab chiqarish texnologiyasida qattiq moddalarni mustahkamligini adsorbtsion pasaytirish usuli (Rebinder effekti) qo`llaniladi.
- ✓ Sirt faol moddalar ko`piklar, emulsiyalar, suspenziyalar va b. dispers sistemalarni barqarorlashda qo`llaniladi.
- ✓ Suvni ionalmashtirish smolalari yordamida tozalash adsorbtsion hodisalarga asoslangan.
- ✓ Gemosorbtsiya (plazmosorbtsiya, limfosorbtsiya) – qondan (plazma, limfadan) toksik moddalarni aktivlangan ko`mir orqali yutkazish jarayoni.
- ✓ Tahlil qilinuvchi aralashmani, uni ayrim harakatsiz fazada harakatlanishi natijasida istagan fizik-kimyoviy usulda ajratish **xromatografiya** deyiladi.
- ✓ Xromatografiya biologik faol va dori moddalarni ajratish, tahlil qilish va identifikatsiyalashda qo`llaniladi.

Nazorat savollari:

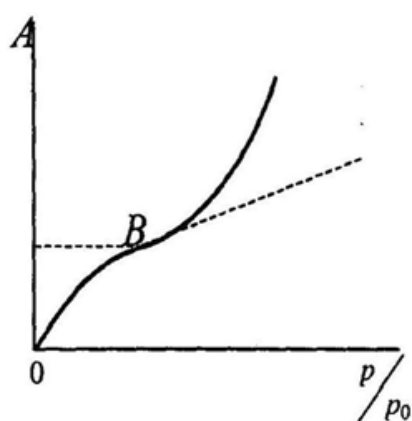
- ✓ Qattiq moddalarning mustahkamligini pasaytirish effekti nimadan iborat?

- ✓ Gemosorbtsiya, plazmasorbtsiya, limfosorbtsiya nima?
- ✓ Xromatografiya nima?
- ✓ Xromatografik ajratishning fizik-kimyoviy printsiplari.
- ✓ Xromatografik usullarni sinflanishi.

6.4. BET – polimolekulyar adsorbtsiya nazariyasi.

Ko'pgina tajribalar natijasida olingan ma'lumotlar monomolekulyar adsorbtsion qatlam sathdagi ortiqcha energiya zaxirasini to'liq kompensatsiya qila olmasligidan guvohlik beradi. Adsorbent tomonidan adsorbktivni bog'lash jarayoni monomolekulyar qatlamdan so'ng ham davom etib, undan keyingi ikkinchi, uchinchi va keyingi adsorbtsion qatlamlarni ham hosil qilishiga olib keladi. Chunonchi, bunday xodisalar gazlar va bug'lar kritik temperaturadan pastda yotganida ro'y beradi. Bunday hollarda adsorbtsiyaning tajriba adsorbtsiya izotermasi rasm 6.15 da ko'rsatilgandek ko'rinishga ega bo'ladi.

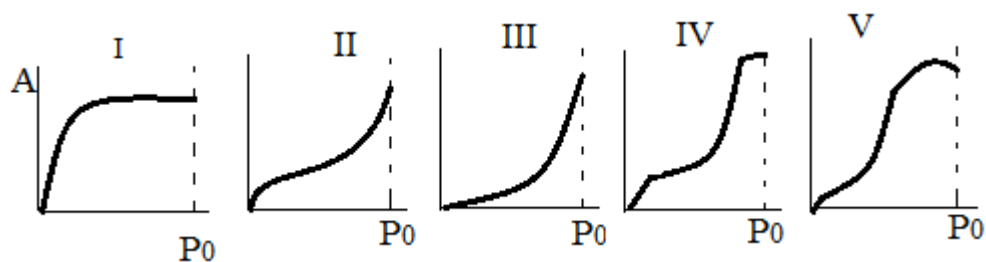
Lengmyur izotermasidan farqli o'laroq, bu egri chiziq V nuqtadan (S-izotermaning egilgan nuqtasi) keskin yuqoriga ko'tariladi.



6.15 - pasm.
Polimolekulyar
adsorbtsiyaning S-
shaklidagi
izotermasi (kritik
temperaturadan
pastda)

Izotermaning bunday ko'rinishi monomolekulyar adsorbtsion qatlam hosil bo'lgandan so'ng adsorbtsiya davom etayotganligidan guvohlik beradi. P. Emmet ikkinchi adsorbtsion qatlam V nuqtadan to'lib borayotganligi taxmin qildi. S. Brunauer 30 ta turli hil adsorbentlardagi real adsorbtsiya izotermalarini tahlil qilib beshta asosiy turlarga sinflashni taklif etdi. (rasm 6.8). Monomolekulyar adsorbtsiyaga 1- tur xarakterli bo'lsa, II-V P_0 ga yaqinlashgan sayin cheksiz kuchayadi (bu g'ovaksiz adsorbentlarga xos), qolgan hollarda esa (IV, V), to'yingan buh bosimi P_0 ga etganda to'yingan adsorbtsiya kuzatiladi (g'ovakli qattiq moddalar uchun).

Bu izotermalar BET polimolekulyar nazariyasi bilan ifodalanadi.

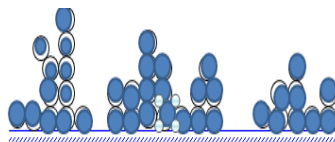


6.16 - rasm. Gaz va bug'larni asosiy adsorbtsiya izotermasining turlari

BET – uchta olim (Brunauer, Emmet, Teller)ning familiyalari bosh harflaridan olingan. Bu nazariya fizikaviy adsorbtsiyaning unifitsirlangan nazariyasini berishga bo'lgan intilishdir. mualliflar tomonidan Lengmyur modeli saqlab qolingani: Bu model bo'yicha adsorbent sathida adsorbentiv molekulalarini ushlab qolish qobiliyatiga ega aktiv markazlar bir tekisda joylashgan. Sath bir jinsli bo'lib, adsorbtsiyalangan molekulalar bitta qatlam chegarasida o'zaro tasirlanmaydi - deb faraz qilinadi (gorizontal bo'yicha).

Polimolekulyar qatlam hosil bo'lishida qo'shimcha sifatida polimolekulyar qatlam tushunchasi kiritildi. Birinchi qatlamning har bir molekulasini keyingi ikkinchi va keyingi qatlamlar uchun aktiv markaz rolini bajaradi. U holda adsorbtsiya jarayonini ketma-ket kvazikimyoviy reaksiya kabi ifodalash mumkin.

$\bar{A} + B \rightarrow \overline{AB}$; $\overline{AB} + B = \overline{AB_2}$; $\overline{AB_2} + B = \overline{AB_3}$ va h. Natijada huyida keltirilgan sxema bo'yicha adsorbtsion qatlam hosil bo'ladi.



6.16 - rasm. Muvozanatdagi adsorbtsion qatlam modeli

Ushbu holatdan kelib chiqib va adsorbtsiyani dinamik xarakterga ega ekanligini inobatga olib (huddi Lengmyurniki kabi) Brunauer, Emmet va Teller polimolekulyar adsorbtsiya izoterma tenglamasini keltirib chiqo'rishdi. $A = f(p)$

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot P/P_0}{(1 - P/P_0) [1 + (C-1)P/P_0]} \quad (6.4.1)$$

Bu tenglama qisqartirilgan holda BET tenglamasi deb ataladi. Tajriba ma'lumotlarini qayta ishlashda BET tenglamasi quyidagi ko'rinishni oladi.

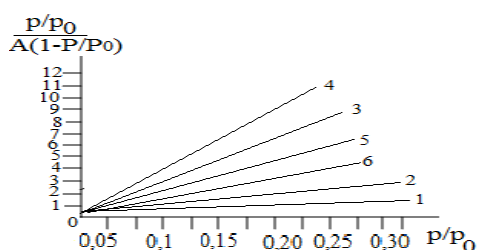
$$\frac{P/P_0}{A(1 - P/P_0)} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot C} + \frac{C-1}{A_{\infty} \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (6.4.2)$$

Bu erda A- cheksiz to'yingan mono qatlamning adsorbtsion hajmi. Bu gaz molekullarining to'yingan mono qatlamdagi egallagan maydonini ko'rsatadi.

C-adsorbtsion qatlamdagi molekullarning tasirlanish energiyasiga bog'liq konstanta; p_0 – tuyingan bug' bosimi; (6.4.1) tenglama to'g'ri chiziqli tenglama bo'ladi, agar chap tomondagi qiymatni funktsiya deb, argument deb- p/p_0 (6.17-rasm) olinsa. Bu tenglama ikkala A_∞ va C parametrlarni grafik tarzda aniqlashga imkon beradi. To'g'ri chiziq ordinata o'qida $\frac{1}{A_\infty \cdot C}$ ga teng kesma hosil qiladi, abstsissa o'qiga nisbatan tangens og'ish burchagi $\frac{C-1}{A_\infty \cdot C}$ ga teng.

Ikkita noma'lumdan iborat ikkita tenglamani echib A_∞ va C ni topish mumkin.

BET tenglamasining to'g'ri chiziqli shakli qanchalik tajriba ma'lumotlari uchun yaxshi ekanini rasm 6.17 da ko'rish mumkin. Rasmda 90,1 k da turli adsorbentlarga azot adsorbtsiyasini o'rganish natijalari keltirilgan.



6.17-rasm. Turli

Adsorbentlar

da azot adsorbtsiyasi ning izotermasi:

- 1 – Fe-katalizatori; 2 – Fe, Al₂O₃ katalizatori; 3 – Cu-katalizatori; 4 – Cr₂O₃ – gel; 5 - silikagel

Turli adsorbentlarda azot adsorbtsiyasining izotermasi. 1- Fe-katalizator; 2- Fe, Al₂O₃ katalizator; 3- Cukatalizator; 4- Cr₂O₃ –Gel; 5- silikagel.

(6.4.1) tenglama orqali adsorbentlarning kukunlarning katalizatorlarning solishtirma sathini S_{sol} hisoblash mumkin. Buning uchun ayrim inert gazlar (N₂, Ar, Kr) ning past temperaturadagi tekshiriluvchi adsorbentga o'rganiladi va A_∞ aniqlanadi. A_∞ ni bilib olingandan so'ng solishtirma sath S_{sol} $S_{sol} = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0$ formula orqali hisoblanadi. S_{sol} ni hisoblash uchun standart sifatida past temperaturadagi

(77K) azotning tekshiriluvchi adsorbentdagi adsorbtsiya izotermasi qabul qilingan. S_0 qiymati bir-biriga bog'liq bo'lmagan usullar bilan aniqlanadi. Azot molekulasi uchun S_0 $16.2 \cdot 10^{-20}$ m² deb qabul qilingan. Past temperaturada turli gazlarni silikagelning solishtirma satxini aniqlash

bo'yicha turli gazlarda olib borilgan tadqiqotlar bir-biriga yaqin natijalar berdi. (jadval 6.4).

Keltirilgan ma'lumotlar boshqa usullarda aniqlangan. S_{sol} ga mos keladi, zero bu BET nazariyasi bo'yicha izoterma shaklini tahlilini to'g'riligini tasdiqlaydi. (6.20) tenglamasi yordamida shuningdek, S_0 ni ham hisoblash mumkin. U vaqtda berilgan adsorbentning S_{sol} qiymati standart modda bo'yicha aniqlanadi. So'ngra tajriba asosidagi tekshiriluvchi adsorbentiv-bug'ning adsorbtsiya izotermasi tuziladi va A_{∞} monoqatlamning xajm qiymati topiladi va hisoblanadi:

$$S_0 = \frac{S_0}{A_{\infty} \cdot N_A} \quad (6.4.2)$$

Jadval 6.4.

Turli gazlarni past temperaturadagi adsorbtsiyasi orqali silikagel solishtirma sathini aniqlash.

Gaz	TemperaturaC°	S_{sol} m ² /t
H ₂	-195.5	560
N ₂	-183	534
Ar	-183	464
O ₂	-183	477
Cl	-185	550
CO ₂	-78	455

Bir qator kamchiliklariga qaramay BET nazariyasi amaliyotda qo'llash uchun eng yaxshi, sodda va foydali deb hisoblanadi.

Adsorbtsiyaning potentsial nazariyasi.

A.Eyken va M. Polyani 1914-1916 yillarda polimolekulyar adsorbtsiya nazariyasini ishlab chiqishdi. Uning asosida lokalizatsiyalanmagan original model qo'yilgan. Ularning nazariyasi bo'yicha adsorbent sathida aktiv markazlar yo'q, bu sath sath yakini gaz fazasi tomonidan uzluksiz kuch maydoni kelib turadi.

Unga asosan adsorbtsiyalangan molekulalar qavat-qavat bo'lib joylashadi. Polyani nazariyasi quyidagilarga asoslanadi:

- 1) adsorbtsiya fizikaviy kuchlar ta'sirida sodir bo'ladi;
- 2) adsorbent sathida aktiv markazlar yo'q, balki uzluksiz maydon kuchi mavjud;
- 3) adsorbtsion kuchlar masofada ta'sir etadi (adsorbtsion hajmda);
- 4) adsorbtsion qavat zichligi sathdan uzoqlashgan sayin kamayib boradi;
- 5) harorat ta'sirida adsorbtsion hajm o'zgarmaydi, ya'ni harorat ta'sir etmaydi.

Polyani nazariyasi adsorbtsiya izotermasida kuzatiladigan keskin ko'tarilishni tushuntirib bera olmadi.

VII BOB. KOLLOID KIMYO

Fizik va kolloid kimyo fani bo'yicha mavjud qo'llanmalardan farqli o'laroq, bu darslikda hozirgi zamon kolloid kimyo fani yutuqlarini xisobga olgan holda va farmatsiya sohasi bilan uzviy bog'liq tarzda yozilgan.

Aziz talaba! Siz kolloid kimyodan taxsil olishga bel bog'lagan ekansiz, avvalo bu fan farmatsiya ixtisosligi, ayniqsa dori turlari texnologiyasi uchun muhim zamin yaratishini, kolloid kimyo va farmatsevtik texnologiya bir-biri bilan chambarchas bog'liqligini va nihoyat kolloid kimyo fani kimyo fanlarining yakunlovchisi ekanligini doimo yodda tuting. Esingizda bo'lsin, dori turlarining qariyb barchasi (chin eritmalar kirmaydi) kolloid holatdagi dispers sistemalaridir, xatto insonning o'zi ham «yuruvchi kolloiddir».

KOLLOID KIMYO PREDMETI

Kolloid kimyo farmatsiya uchun muhim predmetlardan biri bo'lib, sathdagi hodisalar va dispers sistemalarning fizik-kimyoviy xossalari va holatlarini o'rganuvchi fandır. Shuning uchun kolloid kimyoni sathdagi hodisalar va dispers sistemalar fizik-kimyosi deyiladi.

Kolloid nima? Bulut, tuproq, non, go'sht, sut, moy dorilari, suppozitoriya, aerozol kabi ko'pgina dorilar, hatto inson tanasi - materiyaning kolloid holatiga misol bo'la oladi.

Moddaning kolloid holati uning ma'lum darajadagi dispersligi (maydaligi) bilan xarakterlanadi. Bu holatda modda juda mayda zarragacha disperslangan eki juda mayda g'ovaklardan tashkil topgan bo'ladi, bu g'ovak va zarrachalar optik mikroskopda ko'rinmasada, biroq ularning o'lchami oddiy molekulalarnikidan kattaroq bo'ladi.

Kolloid sistemalar disperslanish darajasiga qarab yirik dispers sistemalar va chin eritmalar oralig'ini tashkil etadi, binobarin, barcha dispers sistemalar orasida miqdoriy birlik mavjud (jadval 7.1).

Dispers sistemalar dispers faza va dispers muhit deb ataluvchi ikki va undan ortiq fazalardan tashkil topadi. Ular istalgan agregat holatlarda bo'lishi mumkin. Shuning uchun kolloid sistemalar gaz, suyuq va qattiq holatlarda uchrashi mumkin. Agar sistema dispers muhiti suyuq bo'lsa, liozol (grekcha lyos-suyuq) deyiladi. Dispers muhit tabiatiga qarab liozollar, gidrozol yoki organozollarga bo'linadi. Gidrozollarda dispers muhit suv, organozollarda esa organik suyuqliklar-spirtlar, efir, benzol va h.k. bo'ladi.

Dispers sistemalar klassifikatsiyasi

Dispers sistemalar	Yirik dispers sistemalar (suspensiyalar, emulsiyalar, poroshoklar)	Kolloid eritmalar	Chin eritmalar
Zarracha diametri	100 mmk dan yuqori	1-100 mmk	1 mmk dan kichik
Ko'ndalang kesmi	10^{-7} m dan katta	10^{-7} - 10^{-9} m	10^{-9} m dan kichik

Muhitga nisbatan munosabatiga qarab kolloidlar ikki guruhga bo'linadi: liofob (lyo-eritaman, phobos - qo'rqish, grekcha) va liofil (lyo-eritaman, philos-do'st), yoki dispers muhit suv bo'lsa "gidrofob" va "gidrofil" sistemalar deyiladi. Liofob kolloidlarda dispers muhit bilan ular orasida hech qanday moyillik bo'lmaydi va unda butunlay erimaydi. Liofob kolloidlar kolloid zarrachalar sathda elektr zaryadi vujudga keltiradigan stabilizatorlar borligi tufayli ham turg'undirlar.

Liofil kolloidlar (kraxmal, gummiarabik, jelatina, kauchuk va shu kabilar) dispers muhitga nisbatan yuqori moyillikka ega bo'lib, ular bapqapop bo'ladi va o'z sathida dispers muhitni yaxshi adsorbtsiyalaydi. Liofob va liofil kolloid sistemalar xossalari orasidagi farq kolloidlarni dispers muhit bilan turlicha ta'sirlanishi orqali tushuntiriladi.

Kolloid kimyo mikroskopda yaxshi ko'rinuvchi o'lchami 100 mmk dan to bir necha mikrongacha bo'lgan, mikroeterogen sistema deb ataluvchi, dag'al dispers sistemalarni ham o'rganadi. Bunday sistemalarga farmatsiyada muhim ahamiyat kasb etuvchi emulsiyalar, ko'pik, suspensiya, kukunlar, aerezollar kiradi.

Yuqorida keltirilgan ma'lumotlar juda qisqa bo'lib, kolloid kimyoning eng xarakterli va umumiy tomonlaridan axborot beradi.

Zollarning olinishi va xossalari.

Kolloid sistemalar dag'al dispers sistemalar va chin eritmalar oralig'idagi holatni egallagani uchun, ularni ikki xil: dispersion va kondensatsion usullar bilan olinadi.

Dispersion usulda moddalar mexanik usulda, elektr toki yoki ultratovush yordamida kolloid zarracha o'lchamigacha maydalab olinadi. Barcha dispersion usullar fazalar orasidagi sathni ortishi bilan sodir bo'ladi, binobarin bu usulda sathdagi energiya ortadi va u tashqaridan energiya sarflanishini talab qiladi.

1) Mexanik disperslashda "kolloid tegirmon" deb ataluvchi maxsus maydalovchi mashinalar qo'llaniladi. (7.1–rasm)

Laboratoriyada kolloid eritma olish uchun oz miqdordagi qattiq modda agat havonchalarida tegishli stabilizatorlar yordamida maydalanadi.

2) Elektr disperslash avvalo turli metallar zolini olishda ishlatiladi. Bu usulda suv bilan kimyoviy ta'sirlashmaydigan kumush, oltin, platina va boshqa metallar kolloid eritmaları olingan."Elektr disperslashning modeli" (7.2–rasm)

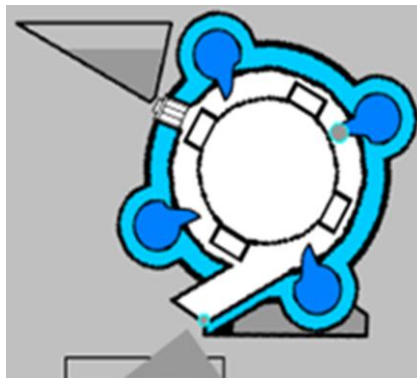
3) Ultratovush yordamida emulsiyalar olinadi. 2 ta bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqlik ultratovush yordamida aralastiriladi va uchinchi modda - emulgator qo'shiladi.

Tabiatda kolloid sistemalar ko'pincha mexanik disperslash ta'sirida vujudga keladi. Bunday ta'sirlarga shamol ta'siri, tuproq eroziyasi, teshik va yoriqlarda suvning muzlashi va boshqalar misol bo'la oladi.

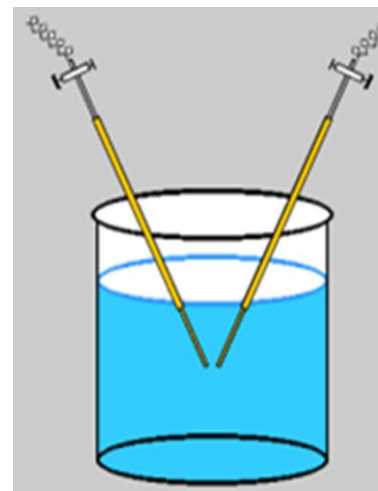
Kondensatsion usullarda kolloid sistemalar olish molekulyar yoki ionli eritmalarıni kolloid eritmalariga o'tishiga asoslangan.

Fizikaviy kondensatsiya.

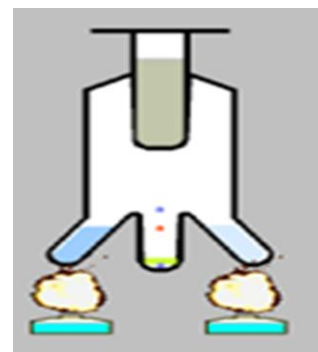
1) Dispersion muhitga qattiq jism bugini yuborish usuli. Shalnikov va Roginskiy usuli (7.3–rasm) Bu usulda modda bug'ini sovutilgan sirtga kondensatlab, metall va metallmaslarning suvdagi hamda organik muhitdagi kolloid eritmaları olinadi.



7.1–rasm. Kolloid tegirmon



7.2–rasm. Ultratovush yordamida maydalash



7.3–rasm. Shalnikov va Roginskiy usuli

2) Muhitni fizikaviy sharoitini o'zgartirish (erituvchisini almashtirish). Bunda chin eritmadagi erituvchini, ya'ni dispers muhitni o'sha modda yomon eriydigan erituvchiga almashtiriladi. Masalan, oltingugurtni spirtidagi chin eritmasini suvga aralashtirilsa, oltingugurtni suvdagi kolloid eritmasi hosil bo'ladi, chunki oltingugurt suvda erimaydi;

Kimyoviy kondensatsiya.

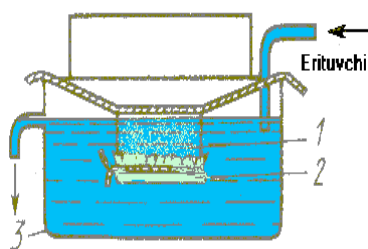
Kimyoviy kondensatsiya turli kimyoviy reaksiyalar (gidroliz, qaytarilish, oksidlanish va h.k.) yordamida yomon eruvchan moddalar hosil qilish, mexanik maydalash yoki fizikaviy kondensatlanish bapqapop kolloid sistema olishga etarli emas. Kolloid zarracha sathida adsorbtsion qavat hosil qiluvchi yoki fazalar sathidagi chegara sirt tarangligini kamaytiruvchi uchinchi bir komponent bo'lishi zarurdir. Bunday moddalar stabilizatorlar deb yuritiladi. Stabilizatorlar sifatida odatda elektrolitlar, polielektrolitlar va sirt faol moddalar qo'llaniladi. Kolloid sistemalarni kimyoviy usulda olishda stabilizator vazifasini reaksiya mahsulotlari bajaradi.

Shuningdek kolloid eritmalarni peptizatsiya jarayoni natijasida olish mumkin. Peptizatsiya deb koagulyatsiya jarayonida hosil bo'ladigan cho'kmalarni qaytadan kolloid eritma holatiga o'tishiga aytiladi. Peptizatsiya cho'kmalarni maxsus moddalar-peptizatorlar yordamida yuvish borasida sodir bo'ladi va odatda bu maqsad uchun elektrolitlar ishlatiladi.

Cho'kmani faqat u amorf holatda bo'lgandagina peptizatsiya qilish mumkin. Kristall holatdagi cho'kmani peptizatsiya qilib bo'lmaydi. Zarrachalarning koagulyatsiyalanishi (agar bu kondensatsiya orqali yuz bersa) natijasida hosil bo'lgan cho'kma zarrachalarining disperslik darajasi peptizatsiya jarayonida o'zgarmaydi, ular bir-biridan ajraladi, xolos. Shuning uchun ham peptizatsiya usuli boshlang'ich bosqichida - dispersiondir, ya'ni peptizatsiya usuli kondensatsion va dispersion usul oralig'ini tashkil etadi.

Kolloid eritmalarni tozalash usullari.

Kolloid eritmalarni bapqapop holatda olish va ularni xossalarini o'rganish uchun zollardan turli aralashmalarni, birinchi galda kolloid eritmani olish jarayonida hosil bo'ladigan elektrolitlardan tozalash zarur. Kolloid eritmalarni tozalashda dializ usuli keng qo'llaniladi.



7.4–rasm. Dializator

Kolloid eritmalarini membranalar (yarim o'tkazuvchi pardalardan) o'tuvchi turli aralashmalardan tovalash dializ deb ataladi. Dializ uchun qo'llaniladigan asbob esa dializator deb yuritiladi. Doimiy tok ta'sirida tez olib boriladigan dializ protsessi elektrodializ deb yuritiladi va u elektrodializatorlarda olib boriladi.

Kolloid eritmalarini tozalashning muhim usullaridan biri ultrafiltratsiyadir. Bunda dispers faza dispers muhitdan ajratiladi. Ultrafiltratsiyada kolloid eritma kolloid zarracha yoki makromolekulalarni o'tkazmaydigan membranalarda filtrlanadi. Bunda dispers faza filtrda qoladi.

Kolloid eritmalarining molekulyar kinetik xossalari.

Kolloid eritmalar ham molekulyar eritmalariga o'xshash molekulyar kinetik xossalarga ega bo'lib, bu eritmalar orasida sifat jihatdan hech qanday farq bo'lmay, faqat kolloid zarrachaning o'lchami va shakliga bog'liq bo'lgan miqdoriy farq bo'ladi xolos. Bu jihatdan dispers zarrachalarning broun harakati ta'sirida bo'lishi to'g'risidagi ta'limotni yaratilishi katta ahamiyatga ega bo'ldi.



R. Broun
(1773-1858)

Broun xarakati to'g'risidagi talimot, kolloid eritmalar ham chin eritmalariga o'xshash bo'lib, bunda erigan (maydalangan) modda zarrachalari doimiy broun xarakati ta'sirida bo'lishini ko'rsatdi.

Broun harakatining tabiati va qonuniyatlarini nazariy va tajriba asosida o'rganish molekula va zarrachalar mavjudligini materialistik asosi va ulardagi issiqlik harakatini isboti bo'ldi.

Issiqlik va broun harakati tufayli eritma hajmida kontsentratsiyani tenglashuvi sodir bo'ladi. Demak, diffuziya hodisasi faqat molekulyar eritmalarda emas,

balki

kolloid - dispers eritmalarda ham ro'y beradi.

Kolloid zarrachalar ma`lum bir osmotik bosimni vujudga kelishiga ham olib keladi. Biroq zarracha o`lchami katta, konsentratsiyasi esa kichik bo`lgani uchun osmotik bosim nihoyatda kichik bo`ladi. Undan tashqari o`lchanayotgan osmotik bosimni bir qismi, odatda aralashmada bo`ladigan elektrolit hisobiga g'am yuzaga keladi.

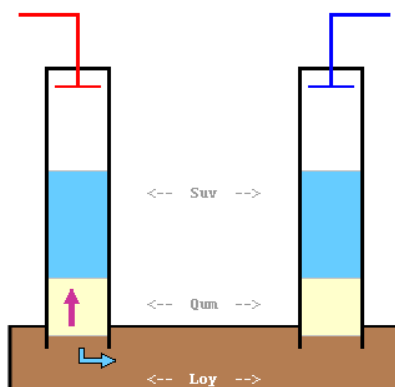
Gaz yoki suyuq muhitda osilib turgan modda zarrachasi ikkita qarshi kuch ta`siriga duch keladi. By zarrachalarni pastki qavatga to`plashga (konsentratsiyalashga) intiluvchi og`irlik kuchi hamda kolloid eritma aerozollaridagi dispers fazani yuqori konsentratsiya va past konsentratsiyadagi eritmalarini aralashtiruvchi diffuziya kuchlaridir. Eritmadagi kolloid zarrachalarni cho`kish jarayoni sedimentatsiya deb ataladi. Dispers sistema zarrachalarini butun hajm bo`yicha bir xil tarqatib va saqlab qolish qobiliyati **sedimentatsion yoki kinetik turg'unlik** (barqarorlik) deyiladi.

Yuqori molekulyar birikmalar (shuningdek gazlar, chin eritmalar) katta kinetik turg'unlikka ega bo`lib, aksincha, dag'al dispers sistemalar kichik kinetik turg'unlikka ega deb hisoblanadi, chunki ularning zarrachalari amalda issiqlik harakatida bo`la olomaydilar. Kolloid sistemalar bo`lsa, ularning o`rtasidagi oraliq holatni egallaydi.

7.1. Dispers sistemalarning elektrik xossalari.

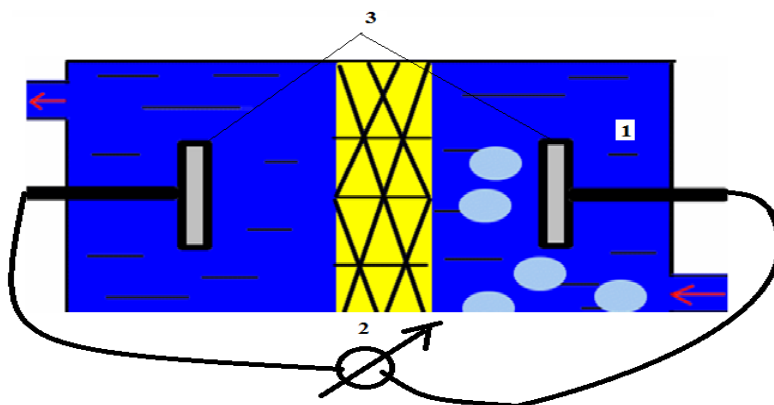
Dispers sistemaga elektr maydoni ta'sir ettirilganda dispers faza dispers muxitni bir-biriga nisbatan aralashishini kuzatish mumkin. Bu sistema zarrachalari elektr zaryadiga ega ekanligidan dalolat beradi. Bu xodisalarni ilk bor Moskva universitetining professori F.F. Reys (1778-1852) 1807 yil o`rgangan.

Reys asbobining sxemasi 7.5- rasmda keltirilgan.

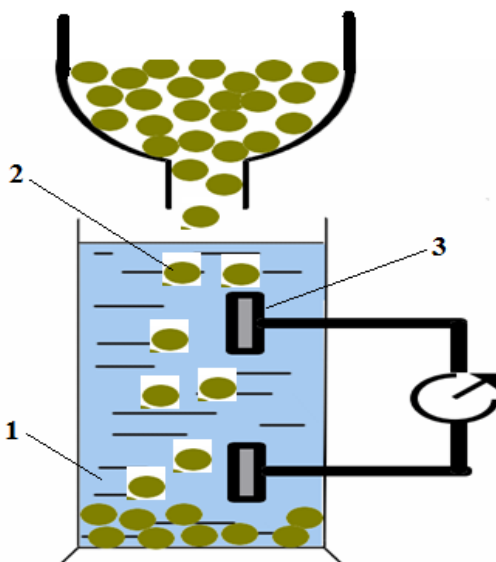


7.5- rasm. Reyss asbobining sxemasi. 1-suv; 2-elektrodlar; 3. Loyning kolloid zarrachalari.

Hoʻllangan loy qatlamiga shisha naychalar oʻrnatilgan boʻlib, ular kvarts qumi va suv bilan toʻldirilgan. Naychalarga elektrod tushirilgan boʻlib, ular doimiy tok manbaiga ulangan. Maʼlum vaqtdan soʻng elektr maydoni taʼsirida anod boʻshligʻidagi suv sathi pasayadi va u loy zarrachalarining suspensiyasini hosil boʻlishi hisobiga loyqalanadi. Katod tomondagi boʻshliqda suv sathi koʻtariladi. Keyinchalik elektr maydonida zarrachalarni xarakatlanishi elektrofarez, erituvchini xarakatlanishi esa elektroosmos deb ataladi; XIX – asrning ikkinchi yarmida dispers muxitni xarakatsiz dispers muxitga fazaga nisbatan xarakatlanishi oqibatida potentsiallar farqini oqish (7.6-rasm) potentsialini vujudga kelishi va aksincha dispers fazani harakatsiz dispers muxitga nisbatan harakatlanishi natijasida (7.7-rasm) sedimentatsiya (choʻkish) potentsiali hosil boʻlishi aniqlandi.



7.6 –rasm. Kvinke asbobining sxemasi: 1. Oquvchan dispers muxit; 2. Xarakatsiz dispers faza. 3. Oʻlchovchi elektrodlar.



7.7-rasm. Dorn asbobining sxemasi. 1. Xarakatsiz dispers muhit; 2. Xaraktlanuvchi dispers faza; 3. Oʻlchovchi elektrodlar.

Tashqi elekt maydoni ta'sirida dispers faza yoki dispers muhit xarakterlanishi yoki dispers faza va dispers muhitni bir-biriga nisbatan xarakterlanishi natijasida potentsiallar farqini vujudga kelishi elektrokinetik xodisalar deyiladi.

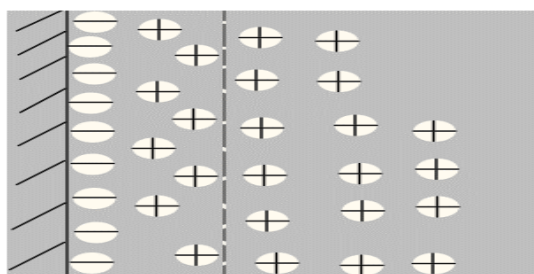
Elektrokinetik xodisalarining sababi – dispers faza va dispers muhit sathlar chegarasida qo`sh elektr qavatini hosil bo`lishi va uning oqibatida dispers faza zarrachalarida va dispers muhitda elektr zaryadining vujudga kelishidir.

Kolloid zarracha tuzilishi va zaryadi.

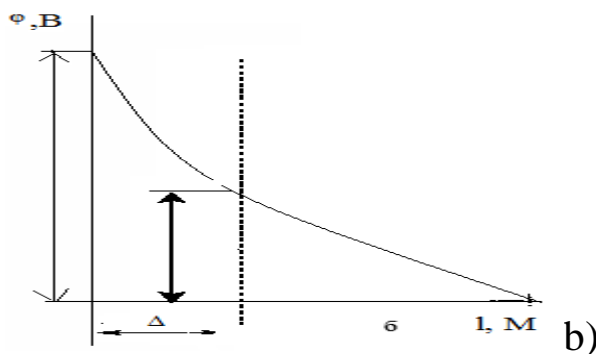
Fazalar chegarasida elekt zaryadini vujudga kelishi birorta erigan ionning tanlab adsorptsiyanalishi yoki dispers faza moddalarning sathki molekullarini dissotsiatsialanishi oqibatida sodir bo`ladi. Fazalar chegarasidagi bunday jarayonlar natijasida qo`sh elekt qavati (QEQ) hosil bo`ladi.

QEQ haqidagi birinchi tushunchalar G.Gelmgolts (1879) tomonidan shakllantirilgan bo`lsa, keyinchalik J.Gui (1910), D.Chepman (1913) va O. Shtern (1924) rivojlantirishdi.

Zamonaviy tushunchalar bo`yicha QEQ dispers faza sathi bilan etarlicha mustahkam bog`langan va patentsial aniqlovchi ionlar va dispers muhitda joylashgan ekvivalent miqdordagi qarama-qarshi ionlardan iborat bo`ladi. (7.8-rasm).



a)



b)

7.8-rasm. Qo`sh elektr qavati: a) zaryadlarni taqsimlanishi; b) elektrokinetik potentsialni tushishi.

Qarshi ionlarni dispers muhitda joylashishi ikkita qarama-qarshi omillar orqali aniqlanadi: issiqlik xarakati suyuq fazaning barcha hajmi bo'yicha bir tekisda taqsimlashga intiladi, elektrostatik kuchlar tortishi esa, aksincha ularni fazalar chegarasi sathida ushlab turishga intiladi.

Bu ikkita omilni (faktorni) ta'siri natijasida qarshi ionlarning diffuzion taqsimlanishi vujudga keladi. Bu fazalararo sathdan uzoqlashgan sari pasayib boradi. Yana qarshi ionlarni dispers faza sathi bilan ham adsorbtsion ta'sirlanishini ham inobatga olish zarur.

Adsorbtsion ta'sirlanish va elektrostatik tortilishi oqibatida qarshi ionlarning ma'lum qismi dispers faza sathi bilan mustahkam bog'langan holatda bo'ladi. Potensial aniqlovchi ionlar bog'langan qarshi ionlar bilan birgalikda adsorbtsion qavatni hosil qiladi, bu qavatning qalinligi uncha katta emas va bir necha ion diametri bilan o'lchandi. Qarshi ionlarning qolgan qismi kontsentratsiyasi kamayib boradigan diffuzion qavatni hosil qiladi.

Potensial belgilovchilar ionlar dispers faza elektr zaryadini hosil qiladi. Zaryad u bo'yicha qarama - qarshi zaryad dispers muhitda to'planadi. Dispers faza va dispers muhit orasidagi farq-elektrodinamik potensial (ushbu dispers sistema xossasi bilan aniqlanadi. Fazalararo chegaradan uzoqlashgan sayin uning qiymati pasayib boradi (7.8 b rasm). Hidrodinamikadan ma'lumki, qattiq fazani suyuq fazada bir-biriga nisbatan harakatlanishi fazalar chegarasida emas, chegaradan bir muncha uzoqlikda sodir bo'ladi. Harakatlanish sodir bo'layotgan sath-siljish (sirg'anish) sathi deyiladi.

Siljish potensialidagi potensiallar skachogi elektrokinetik hodisalar bilan uzviy bog'liq va elektrokinetik potensial (dzeta potensial) deb ataladi. Elektrokinetik potensial elektrotermodinamik potensialning bir qismi hisoblanadi. Uning qiymati diffuzion qatlam qalinligi bilan aniqlanadi. Diffuzion qatlam siqilganda, masalan, dispers muhitda elektrolitlar kontsentratsiyasini ortishida, qarshi ionlarning ma'lum qismi siljishi sathi orqasidan adsorbtsion qatlamga o'tadi. Elektrotermodinamik potensial (bunda o'zgarmaydi), potensial esa absolyut qiymati bo'yicha kamayadi.

Ko'p zaryadli qarshi ionlar bo'lganida elektrolit kontsentratsiyasini ortishi bilan ξ potensial nafaqat kamayadi, balki zaryadi belgisini o'zgartishi va kolloid zarrachani qayta zaryadlanish xodisasi ro'y berishi mumkin.

Elektrokinetik potensial temperaturaga bog'liq. Bir tomondan emperatura ortishi bilan diffuzion qatlam qalinligi ortadi va bu

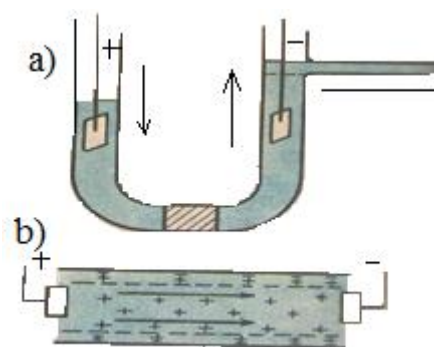
elektrokinetik potentsialni ortishiga olib keladi. Boshqa tomondan, harorat ortishi bilan adsorbtsiya kamayadi, oqibatda potentsial aniqlovchi ion desorbtsiyasi kamayadi. Bu jarayon elektrotermodinamik potentsialni va oqibatda uning tashkiliy qismi - elektrokinetik potentsial ξ ni pasayishiga olib keladi.

Mitsellalar tuzilishi. Zamonaviy tushunchalarga binoan kolloid zarrachalar murakkab strukturali mitsellalardan (lot. Micella - donacha, uvoqcha ma'nosida) tashkil topadi. Mitsella (7.9-rasm) elektroneytral agregat va ionogen qismlardan tashkil topadi. Kolloid zarracha massasi asosan, agregatda mujassamlangan, unda yuzlab atomlar va molekularlar joylashgan bo`ladi.

Misol. Temir gidrozoli mitsellasining o`rtacha massasi - 56500 g/mol, H_2SiO_3 , kremniy kislotasining gidrozoli - 4900 g/mol. Demak, birinchi holatda zarrachaga 530 ta Fe atomi, ikkinchi holatda esa 630 ta Si atomi kiradi.



7.9-rasm. Mitsella tuzilishi.



7.10-rasm. Elektrofarez uchun Kolraush asbobi. A) sxema, b) diffuzion qatlamdagi ionlar xarakati.

Agregat ham amorf, ham kristall holatda bo`lishi mumkin. Mitsellaning ionogen qismi adsorbtsion va diffuzion qatlamlarga bo`linadi.

Agregat ionlarning tanlab adsorbtsiyalanishi yoki sathki molekularni ionlanishi natijasida zaryadli bo`lib olishi mumkin. Agregatning zaryadini belgilovchi ionlar potentsial aniqlovchi ionlar deyiladi. Agregat va potentsial aniqlovchi ionlar yadro tashkil etadi. Zaryadlangan sath bilan yadro qarama-qarshi zaryadlangan ionlarning bir qismi bilan barqaror bog`lanadi.

Suv bilan to'ldirilgan naychaga elektrodlar tushiriladi. Naycha tomonlariga doimiy elektr toki tushirilganda manfiy elektrod tomonida ma'lum sathgacha suv ko'tariladi, naychanning boshqa tomonida esa suv sathi pasayadi. Agar kvarts qumini qo'zg'almas faza deb qaralsa, u holda elektr maydoni ta'sirida dispers muhit aralashadi. Elektr maydonida suyuq dispers muxitni xarakterlanishi elektroosmos nomini olgan. Bu har ikkala hodisa umumiy tarzda elektrokinetik hodisa nomini olgan. Chunki ular uchun zarrachalar va suyuqlik xarakati potentsiallar farqi berilishi bilan harakterilidir. Elektrokinetik hodisalar katta amaliy ahamiyatga ega, elektrofarez zollardan suspenziyalardan zarrachalarni cho'ktirishda yoki laklar, buyoqlar, kauchukdan metall sathiga emulsiyalarni cho'ktirishda qo'llaniladi.

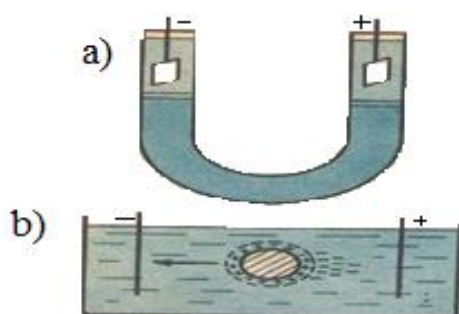
Elektrofarez mexanizmini ushbu sxema bo'yicha tushuntirish mumkin. rasm.7.10 b. musbat zaryadlangan granulalar elektr maydon ta'sirida katod tomon harakatlanadi; difuzion qatlamdagi manfiy qarshi ionlar esa anod tomon yo'naladi. Sifat jihatdan olganda elektrofarez elektrolizga o'xshash, farqi, miqdor jihatidan: elektr maydon ta'sirida elektrofarezda zarrachalar harakatlanadi, elektrolizda esa – ionlar. Elektrodalarda turli massadagi moddalar ajraladi. Chunonchi, mishyak III sulfid zolining elektrofarezida anodda 0,67g As_2S_3 ajralsa, katodda esa bor yo'g'i 10^{-5} g vodorod ajraladi. Elektrofarez yordamida dispers fazadagi zarracha zaryadining belgisini va elektrokinetik potentsialning son qiymatini aniqlash mumkin.

Elektroosmos deb dispers muhitni harakatsiz dispers fazaga nisbatan tashqi elektr maydon ta'sirida harakatlanishiga aytiladi.

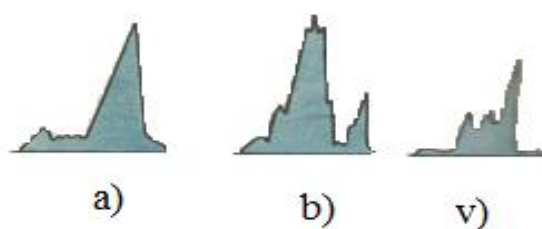
Elektroosmosni amalga oshirish qurilmasining sxemasi 7.7-rasmda aks ettirilgan.

Dispers muxitni elektr maydoni ta'sirida xarakterlanishi (siljishi) 7.7 b rasmda ifoda etilgan. Suv bilan to'ldirilgan kvarts kapillyari elektr maydoniga o'rnatilgan. Tashqi elektr maydoni ta'sirida diffuzion qatlamdagi musbat zaryadlangan qarshi ionlar gidrat qatlami bilan birga katod tomon siljiydi. Natijada kapilyarni to'ldirib turgan suyuqlik qatlamini anod tomon siljishi kuzatiladi.

Elektrofarez va elektroosmos yuqorida ta'kidlangandek, tibbiy biologik tadqiqotlarda ham keng qo'llaniladi. Elektrofarez klinik tadqiqotlarda ko'pgina xastaliklarga tashxis qo'yishda qo'llaniladi. (7.11-rasm)



7.11-rasm. Elektroosmosni amalga oshirish qurilmasining sxemasi (a) va dispers muxitni siljish mexanizmi (b).



7.12-rasm. Oqsil elektroforegrammasi. a) normal so`vorotka (zardob); b, v) nevrozdagi qonning zardobi

Undan tashqari, elektrofarez aminokislotalarni, nuklein kislotalarni, antibiotiklarni fermentlarni, antitelalarni, qonning shakliy elementlarini, bakteriya xujayralarini, shuningdek, oqsil preparatlarini tozaligini aniqlashda qo`llaniladi.

7.2. Kolloid sistemalarni barqarorligi va koagulyatsiya.

Barqarorlik tufayli: kolloid eritmalar termodinamik jihatdan beqaror sistema hisoblanadi. Beqarorligining asosiy sababi fazalararo sathning katta bo`lishidir. Shu tufayli kolloidli dispers sistemalar ortiqcha sathki Gibbs energiyasi zahirasiga ega bo`ladilar. Shuning uchun kolloid eritmalarda agregatsiyalanish jarayonlari o`z-o`zidan sodir bo`ladi va bunda sath yuzasini o`z-o`zidan pasayishi va natijada Gibbsning sathi energiyasini kamayishi kuzatiladi.

Shu bilan birga bir narsani e'tiborga olish kerakki, M. Faradey bundan yuz yil oldin olgan oltin zoli hali ham o`zining xossalarini o`zgartirmay turadi. Lekin ko`pgina kolloid eritmalar tayyorlangandan so`ng bir necha soat o`tar-o`tmas buzilib ketadi. Ta'kidlash lozimki, kolloid sistemalarni barqarorlik masalalari juda katta nazariy va amaliy ahamiyat kasb etadi, xususan farmatsiyada, biologiyada, tibbiyotda.

7.2.1. Liofob kolloid sistemalarning barqarorligi; turlari va barqarorlik omillari.

Kolloid sistemalarning barqarorligi – vaqt birligi ichida o`zining strukturasi o`zgartirmay saqlab turish qobiliyati, ya'ni dispersligi va dispers fazani bir hilda taqsimlanishi.



M.P. Peskov
(1880-1940)

M.P. Peskov bo`yicha barqarorlik ikkita turga bo`linadi: kinetik yoki sedimentatsion barqarorlik-zarrachalarning og`irlik kuchi va cho`kish (qalqib chiqish jarayonlariga qarshi tura olish qobiliyati, ya'ni sistema hajmida zarrachalarni bir hilda taqsimlanishini saqlab qola olishi.

Bu barqarorlikning asosiy sharti yuqori disperslik va braun xarakatining intensivligi (jadalligi) dir.

Agregativ barqarorlik zarrachalarni agregatsiyalanishiga qarshi turaolish qobiliyati. Liofob kolloid sistemalarning agregativ barqarorlikning asosiy omiliga - elektrostatik, ya'ni zarrachalarni elektrostatik ittarilishidir. Bu omil esa zarrachalarning sathidagi ionlarning qo`sh elektr qavati mavjudligiga bog`liq; ikkinchi-adsorbtsion solvat omili – zarracha sathida dispers muhit molekulasidan iborat solvat qatlamini hosil bo`lishidir yoki stabilizatoridan solvat qatlami zarrachalarni yopishishiga qarshi ko`rsatib turadi; yana biri struktura mexanik omil bo`lib, zarracha sathida kolloid sirtfaol moddalar yoki yuqori molekulari birikmalardan tashkil topgan himoya qatlamini (parda) hosil bo`lishidir. Bu qatlam qayshqoqlik va mexanik mustahkamlikka ega.

Sedimentatsion va agregativ barqarorlik hozirda B.V. Deryagin ishlari bo`yicha fazoviy (kondensatsion) barqarorlik tushunchasi bilan boyitiladi. Ya'ni agregatlarni struktura va mustahkamligi (dispers sistemaning koagulyatsiyasi jarayonida hosil bo`ladigan) inobatga olindi.

Barqarorlik muammosi kolloid kimyoning asosiy muammosi hisoblanadi.

Fazoviy barqarorlik: vaqt davomiyligida dispers faza zarrachalarini struktura va mustahkamligini saqlanishi. Ko`p hollarda qattiq dispers muxit zarrachalarining strukturasi muvozanat xolatidagilardan farqlanadi. Misol, chunonchi metall uning oksidi va gidroksid zarrachalari amorf bo`ladi. Keyincha eskirish natijasida kristallanish jarayoni sodir bo`ladi va ma'lum vaqtdan so`ng qattiq faza termodinamik qattiqligi barqaror strukturaga ega bo`lib, kristall panjaralarini xosil qiladi. Xona xaroratida

oltin zoli zarrachalari uchun bu vaqt birnecha daqiqani, kremniy kislotasi uchun 2 yilni tashkil etadi.

Sedimentatsion barqarorlik: bu barqarorlik tortish kuchiga nisbatan bo`lib, u hajmda zarrachalar birtekisda tarqalishini ta'minlaydi, ya'ni zarrachalarni tortish kuchi ta'siriga va cho`kish jarayoniga yoki zarrachalarni qalqib chiqishiga qarshilik ko`rsata olishidir.

Sedimentatsion barqarorlik buzilishini quyidagi omillar chaqirishi mumkin:

1. Dag'al dispers sistema zarrachalarini sedimentatsiyalanishi yoki qalqib chiqishi. Agar dispers muxit zichligi disper faza zichligidan kattaroq bo`lsa, u holda zarrachalarni qalqib chiqishi (emulsiyalarda, "qaymoq" hosil bo`lishida) kuzatiladi. Teskarisi bo`lsa dispers faza zichligi dispers muxit zichligidan katta bo`lsa zarrachalar cho`kadi (suspensiyalardagi cho`kma). Yuqori disperslik va dispers faza zarrachalarini braun xarakatida ishtirok etishi mazkur barqarorlikni ta'minlovchi asosiy sharoit hisoblanadi. Chunonchi, kvarts zarrachalarining suvdagi dispersiyasi uchun, agar zarracha o`lchami $1,4 \cdot 10^{-7}$ m bo`lsa, hisoblangan sedimentatsiya tezligi sutkasiga 1mm (1mm/sutka) bo`ladi.

2. Koagulyatsiya zarrachlarni yopishish jarayonni; bunda sedimentatsion va fazoviy barqarorlik yo`qolib yirikroq zarrachalar hosil bo`ladi. Provardida fazalar ajralib, dispers sistema buziladi. Koalestsentsiya – dispers muxit tomchilari birlashadi. Agregativ barqarorligiga qarab disper sistema 2 ta sinfga bo`linadi:

1. Termodinamik barqarorlik yoki lofil kolloidlar, ular o`z-o`zidan disperslanadi va qo`shimcha stablizatorsiz turaoladi. (SFM eritmalarning mitselyar eritmasi, YuMB eritmasi va hakoza) Bunday sistemalar hosil bo`lganda sistemaning Gibbs energiyasi pasayadi ($\Delta G < 0$), disperslanish o`z-o`zidan sodirbo`ladi. Liofil dispers sistemada fazalarni o`z'aro intensiv ta'sirlanishi uchun birmuncha δ pasayadi. Natijada rivojlangan solvat qatlami hosil bo`ladi. Odatda, koagulyatsiya desolvatlovchi agentlar ta'sirida sodir bo`ladi. Bunday sistemaning agregativ barqarorligi solvat qatlam ortgan sari yuqori bo`ladi.

7.2.2. Kolloid eritmalarni koagulyatsiyasi. Elektrolitlar ta'siridagi koagulyatsiya.

Kolloid zarrachalar agregatsiyaning oqibatlaridan biri – koagulyatsiyadir.

Kolloid sistemalar tomonidan agregativ barqororlikni yo`qotilishi koagulyatsiya (lotincha coagulation – iviqlanish, quyuvlanish) deyiladi.

Kolloid eritmalarning koagulyatsiyasi turli omillar ta'sirida sodir bo`ladi: dispers fazani kontsentratsiyasi, dializ, mexanik ta'sir, temperaturani o`zgarishi, elektromagnit maydoni, turli xil nurlanishlar, elektrolitlar qo`shilishi va h.k.

Kolloid eritmalar koagulyatsiyasida kinetik aktiv zarrachalar soni va o`lchami o`zgaradi. Zero, koagulyatsiya haqida dispers fazadagi zarrachalar soni va o`lchami bilan bog`liq xossalarni o`zgarishiga qarab hukm chiqarish mumkin.

Ta'kidlash lozim, yuqorida sanab o`tilgan omillar ichida elektrolitlar ta'siri nazariy va amaliy jihatdan muhim ahamiyatga ega.

Kolloid eritmalarning elektrolitlar ta'siridagi koagulyatsiyasi F. Selmi, T. Greem, M. Faradey, G.I. Boshov davrlaridayoq ma'lum bo`lgan. Keyinchalik G. Hultse, U. Gardi, G. Frenclix, N.P. Peskov, A.V. Dumanskiy, B.V. Deryagin, K.S. Axmedov va b. ilmiy izlanishlari tufayli lofob kolloid sistemalarni elektrolitlar ta'sirida qonuniyatlari aniqlandi.

Avvalo, koagulyatsiya jarayoni ikki bosqichdan iborat ekanligini: yashirin va ochiq ekanligini bilish lozim.

Yashirin koagulyatsiya deb agregatsiyaning shunday bosqichiga aytiladiki, unda zolning tashqi ko`rinishida hech qanday o`zgarish kuzatilmaydi. Yashirin bosqich xaqida osmotik bosim, diffuziya tezligi, braun harakatining va u nur tarqatish intensivligini elektrofarez tezligi o`zgarishi orqali hulosa chiqarish mumkin.

Ochiq koagulyatsiya deganda kolloid zarrachalarning shunday agregatsiyalanish jarayoni tushuniladiki, unda agregatsiyani oddiy ko`z bilan kuzatish mumkin. Ochiq koagulyatsiyani rang o`zgarishi, kolloid eritmani loyqalanishi yoki cho`kma tushishi orqali kuzatish mumkin. Ta'kidlash lozim, zollardagi kolloid zarrachalarning koagulyatsiyasini boshlanishi, keyinchalik aksariyat hollarda ochiq koagulyatsiyaga o`tadi.

Koagulyatsiya qoidalari haqida quyidagilarni bilish lozim:

1. Istagan elektrolit koagulyatsiya chaqirishi mumkin; lekin ma'lum kontsentratsiyada sezilarli tezlikda namoyon bo`ladi.

Elektrolitlar koagulyatsiya chaqiradigan minimal kontsentratsiyasi – koagulyatsiya chegarasi deyiladi. Koagulyatsiya chegarasi γ mol/l bilan ifodalanadi.

$$\gamma = \frac{C_{el} \cdot V_{el}}{V_e}, \quad (7.2.1)$$

bu erda C_{el} -kiritilgan elektrolit eritmasining kontsentratsiyasi;

V_{el} -koagulyatsiya chaqirgan elektrolit eritmasining hajmi;

V_e -tekshirish uchun olingan zol hajmi.

Koagulyatsiya chegarasiga teskari bo'lgan qiymat "koagulyatsiyalash qobilyati" deyiladi.

$$V_k = \frac{1}{\gamma}$$

Koagulyatsiyalovchi qobilyat (V_q)-bir mmol elektrolit koagulyator ta'sirida koagulyatsiyaga uchragan zol hajmi.

Yuqorida eslatilgandek, koagulyatsiya boshlanishini turli belgilar zol rangining o'zgarishi, uni loyqalanishi, cho'kma tushishi orqali aniqlash mumkin. Lekin, hardoim koagulyatsiya chegarasi qanday usulda aniqlanganlik sharoiti ko'rsatilishi lozim.

2. Elektrolitning kolloid zarracha zaryadiga teskari zaryadli ioni koagulyatsiyasi ta'siriga ega. Ionning zaryadi qancha yuqori bo'lsa, shuncha uning koagulyatsiyalash qobilyati shuncha kuchli bo'ladi. Bu bog'liqlik Shultse-Gardi qonuni deyiladi. Chunki bu qoida ilk bor 1882 yilda Shultse tomonidan aniqlangan va 1900 yilda Gardi tomonidan tasdiqlangan. Bu qoida mish'yak sulfid gidrozolini koagulyatsiyasini o'rganish jarayonida aniqlangan. Shults bir-, ikki- va uch zaryadli kationlarning koagulyatsiyalash qobilyatini quyidagi nisbatda sodir bo'lishini kuzatdi:1:20:350. Demak, ion zaryadi va uning koagulyatsiyalash qobilyati orasida to'g'ri proporsional bog'liqlik yo'q. Zero, koagulyatsiyalash qobilyati ion zaryadiga nisbatan tezroq ortadi.

3. Bir hil zaryadli noorganik ionlarda gidratatsiyalanishi darajasini pasayishi bilan koagulyatsiyalash qobilyati ortadi. Masalan, bir valentli kationlar va anionlar qatorida koagulyatsiyalash qobilyati va gidratatsiya darajasi quyidagicha o'zgaradi:

Koagulyatsiyalash qobilyati ortadi

— — — — — →

$Si^+ Na^+ K^+ Rb^+$

$Cl^- Br^- J^- CNS^-$

← — — — — —

gidratatsiya darajasi ortadi

Koagulyatsiyalash qobilyati ortadi

— — — — — →

← — — — — —

gidratatsiya darajasi ortadi

Shunday qilib, bir hil zaryadli kation va anionlar o'zlarining koagulyatsiyalash qobilyati bo'yicha odatiy liotrop qatorda joylashadi.

4. Organik ionlarda ularning adsorbtsion qobilyatini yaratish bilan koagulyatsiyalash qobilyati ortadi.

5. ζ -potensialni kritik qiymatgacha (25-30 mV) pasayishi koagulyatsiya boshlanganidan dalolat beradi.

6. Koagulyatsiya hosil bo`lgan cho`kmada har doim koagulyatsiyani chaqirgan ionlar bo`ladi.

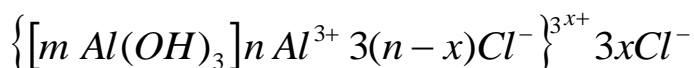
Masalan: $Al(OH)_3$ gidrozoli ortiqcha $AlCl_3$ bilan stabilizatsiyalangan 0,05 l zolga 1 zolga 0,005 mol/l kontsentratsiyali K_2CrO_4 eritmasidan qancha hajm (l)

qo`shish kerak, uning ochiq koagulyatsiyasini chaqirish uchun?

$Al(OH)_3$ gidrozolining koagulyatsiya chegarasi 0,15 mol/l. Dastlab, elektrolit-koagulyator K_2CrO_4 hajmini aniqlab olamiz:

$$V_{el} = \frac{V_e \cdot \gamma}{C_{el}}, V_{el} = \frac{0,15 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05}{0,005} = 0,0015 \text{ л}$$

Kolloid zarracha (granula) zaryadini aniqlash uchun $Al(OH)_3$ gidrozolimitsellasining formulasini yozib olamiz.



Kolloid zarracha zaryadi – musbat. Kolloid zarracha zaryadiga qarama-qarshi zaryad ion CrO_4^{2-} , mazkur ion koagulyatsiyalovchi ta'sir ko`rsatadi.

Kolloid sistemaning barqarorligi deb – vaqt birligi ichida sistemaning dispersligini va dispers faza zarrachalarini birhil taqsimlanishini o`zgarmay saqlab turish qobilyati.

Kinetik barqarorlik – bu og`irlik kuchiga qarshi tura olish qobilyati.

Asosiy omillar: yuqori disperslik, jadallashgan (intensiv) braun harakati.

Agregativ barqarorlik –bu zarrachalarni agregatsiyalanishiga qarshi turaolish qobilyati.

Omillar: elektrostatik, adsorbtsion solvatli, struktura-mexanik.

Koagulyatsiya deb – zarrachalarni yopishishi (birlashishi) natijasida dispersligini kamayishiga aytiladi.

Koagulyatsiya chegarasi – minimal kontsentratsiya bo`lib, undan kontsentratsiyani ortishi koagulyatsiyani chaqiradi.

Koagulyatsiya ion zaryadini ortishi koagulyatsiya chegarasini pasaytiradi.

Koagulyatsiyalash qobilyati - bir mol elektrolit bilan koagulyatsiyalanadigan zol hajmi.

Dzeta potensialning kritik qiymati 20÷30 mV.

Koagulyatsiya nazariyasi. G. Frenydlix 1908 yilda koagulyatsiyaning adsorbtsion nazariyasining asosini shakllantiradi. Bu nazariyaga muvofiq elektrolitlarning koagulyatsiyalovchi ta'siri-agregat sathiga ionlarni adsorbtsiyasining oqibatidir. Agar koagulyatsiyalovchi ionlar potentsial aniqlovchi ionlarga qarama – qarshi zaryadga ega ekanligi inobatga olinsa, zarracha zaryadi neytrallanadi va barqarorlik pasayadi. Xususan, koagulyatsiyalovchi va potentsial aniqlovchi ionlar ta'sirlanganda qiyin eriydigan birikmalar hosil bo`ladi - ya'ni kimyoviy koagulyatsiya sodir bo`ladi.

Hozirgi vaqtda koagulyatsiyaning barcha tomonidan qilingan DLFO deb nomlangan fizikaviy nazariyasi mavjud. Uni DLFO deb atalishiga sabab, bu nazariya 1937 yilda B.V. Deryagin, L.D. Landau va 1943 yilda E. Fervey, Ya. Overbeklar tomonidan taklif etilgan va mualliflar familiyalarining birinchi harfiga mos ravishda DLFO deb atalgan. Mazkur nazariya bo`yicha dispers faza zarrachalarini bir-biriga yaqinlashganida ular o`rtasidagi suyuqlikning pona bosimi molekulyar tortilish kuchlari va elektrokinetik itarilish kuchlari orqali aniqlanadi. Tortilish kuchlari – bu Van-der-Vaals kuchlaridir. Bu kuch orentatsion induksion va dispersion ta'sirlanish kuchlaridan tashkil topadi. Ittarilish kuchlari esa zarracha diffuzion qatlamlarining bir-birini kesib o`tishi oqibatida vujudga keladi. DLFO nazariyasiga ko`ra dispers muhitda elektrolit kontsentratsiyasini ortishi diffuzion qatlam qalinligini kamayishiga olib keladi. Elektrolitning kontsentratsiyasi chegara (porogovaya) kontsentratsiyasiga etganda diffuzion qatlam qalinligi shunday o`lchamgacha kamayadiki, bunday vaqtda molekulyar tortilish kuchlari ta'sir kuchini ko`rsatadi. Natijada dastlab agregativ, keyinchalik esa kinetik barqarorlik yo`qoladi. Koagulyatsiyaning DLFO fizikaviy nazariyasi birinchi miqdoriy nazariyadir. Bu nazariya koagulyatsiya chegarasining Hultse-Gardi qonunining oqibatida kelib chiqadi.

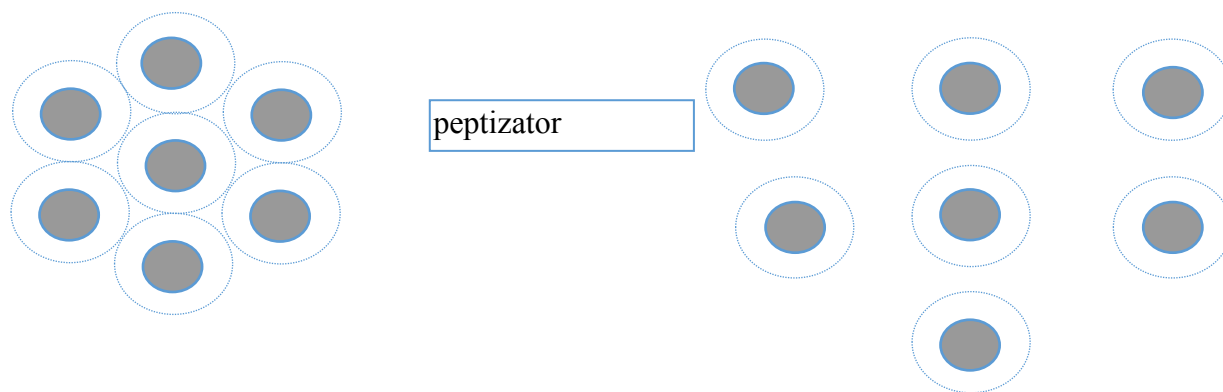
Elektrolitning koagulyatsiya kontsentratsiyasi (koagulyatsiya chegarasi) – 11 zolni koagulyatsiyaga uchratish uchun qo`shilgan elektrolitning mmol miqdori bilan ifodalanadi va formula asosida hisoblab topiladi.

$$\gamma = \frac{N \cdot g_{el} \cdot 1000}{g_{el} + \omega_{zol}}$$

Peptizatsiya. Bu atama kolloid kimyoga T. Grem tomonidan kiritilgan bo`lib, pepsin ta'sirida cho`ktirilgan oqsillarni kichik molekulali bo`lakchalarga eritmaga o`tishiga monan tarzda “peptizatsiya” deb atalgan.

Peptizatsiya deb – koagulyatsiya natijasida yangi olingan choʻkmani peptizator deb ataluvchi modda taʼsirida zolga oʻtishiga aytiladi.

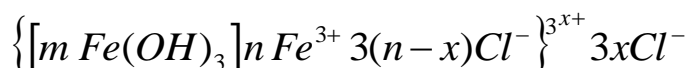
Ya'ngi peptizatsiya koagulyatsiyaga teskari jarayon boʻlib, u choʻkma zarrachalarini dezagregatsiyalanishi natijasida alohida kolloid zarrachalarga oʻtishida namoyon boʻladi. (7.9- rasm)



7.9-rasm. Peptizatsiya mexanizmi.

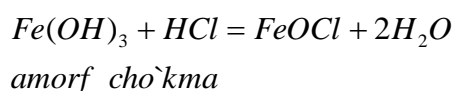
Peptizatorlar sifatida elektrolitlar va noelektrolitlar boʻlishi mumkin. Peptizatorlar ionlari yoki molekulari choʻkma kolloid zarrachasiga adsorbtsiyalanib, qoʻsh elektr qatlami yoki zarracha atrofida solvat qatlamini hosil qiladi, bu ular orasidagi molekulalararo yopishish kuchini bartaraf etishga olib keladi. Peptizatsiya ikki xil-adsorbtsion va dissolyutsion turlarga boʻlinadi. Adsorbtsion peptizatsiyaga misol qilib yangi olingan, suv bilan yuvilgan temir (III) gidroksid zolining choʻkmasini unga oz miqdorda temir (III) xlorid eritmasi qoʻshilganda qayta zolga oʻtishini koʻrsatish mumkin.

Ta'kidlash lozimki, $Fe(OH)_3$ choʻkmasining zarrachalari Fe^{3+} ionini tanlab adsorbtsiya qilib, zarrachalarga musbat elektr zaryad beradi. Natijada zarrachalar orasida elektrostatik ittarilish kuchi paydo boʻladi va choʻkma osilgan holatdagi-zolga oʻtadi. Oqibatda vujudga kelgan zol mitsellasining tuzilishini quyidagicha ifodalash mumkin:

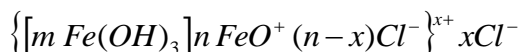


Dissolyutsion peptizatsiyaga misol qilib - $Fe(OH)_3$ choʻkmasiga oz miqdorda HCl eritmasi qoʻshilganda zolga oʻtishini koʻrsatish mumkin.

Bunda HCl ning oʻzi peptizator boʻlmaydi, lekin u choʻkma sathi bilan kimyoviy taxsirlanib oʻzining peptizatori $FeOCl$ ni hosil qiladi:



Natijada hosil bo'lgan mitsella tuzilishini quyidagicha ifodalash mumkin:



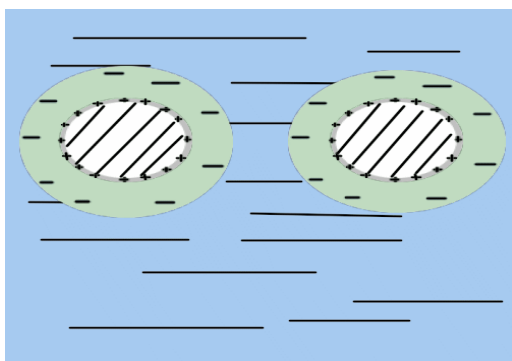
Cho'kmani uzoq muddat saqlab turish uni peptizatsiyalanish qobiliyatini pasaytiradi. Bunda cho'kma zarrachalarini o'sishi hisobiga rekristallanishi sodir bo'lib, cho'kmani eskirishi ro'y beradi.

Peptizatsiya sovun va detergentlarni yuvish ta'sirida muhim rol o'ynaydi. Undan tashqari qon zardobini suv yomon eriydigan moddalarga nisbatan eruvchanligini oshirishda, yangi hosil bo'lgan tromblarini peptizatorlar-antikoagulyantlar ta'sirida dispergirlashda ham muhim ahamiyat kasb etadi.

Kolloid himoya. Liofob zollarga yuqori molekulali birikmalar (YuMB) qo'shilganda zollarning barqarorligi sezilarli darajada ortadi. Bu hodisa kolloid himoya deyiladi.

Kolloid himoyaning mexanizmi zarracha sathida YuMBdan iborat adsorbtsion qatlam hosil bo'lishidir (7.10-rasm).

Kolloid himoya ta'siri oqsillarda (jelatin, albumin, kazein), polisaxaridlarda (kraxmal, destrin), ayrim kolloid sirt faol moddalarda (sovunlar saponinlar) kuzatiladi.



Chunonchi, agar temir (III) gidroksid zoliga oz miqdorda jelatin eritmasi solinsa bunday zolni koagulyatsiyasiga himoya qilinmaganiga nisbatan anchagina ko'p miqdorda elektrolit talab etiladi.

7.10-rasm. Kolloid ximoya mexanizm

Himoyalangan kolloid eritmalarini quriguncha bug'latilsa, ko'pgina cho'kma hosil bo'ladi. Cho'kmani oddiygina dispers muhit bilan ta'sirlatilsa, cho'kma yana zol xoliga o'tadi. Zero, himoyalangan kolloid zarracha agregatsiyalanishidan xuddi liofil sistemalardagi kabi barqarorlik baxsh etadi.

Kolloid himoyani miqdoriy tavsiflash uchun "oltin" soni, "surma" soni, "rubin" soni, "temir" soni, "kumush", va boshqa sonlar qo'llaniladi. Barcha bu sonlar nisbiy qiymatga ega bo'lib, faqat o'sha berilgan standart zolga nisbatan himoya ta'sirini ifodalaydi. Agar "oltin" sonini olsak-

milligramida ifodalaydigan minimal massadagi quruq himoyalovchi moddaning 10 ml qizil oltin gidrozoliga 1 ml 10% natriy xlorid jeritmasi qo`shilganda uni koagulyatsiyadan saqlovchi miqdoriga aytiladi.

Olaylik, spinn-miya suyuqligining “oltin” soni tashhiz qo`yish maqsadida qo`llaniladi. Chunki, normal spinn-miya suyuqligining “oltin” soni, turli patologik (nevrosifilis, meningit) spinn-miya suyuqligi “oltin” sonidan farqlanadi. Kolloid ximoya biologiyada va farmatsiyada ham katta ahamiyatga ega. Qondagi oqsil, qonda saqlanadigan gidrofob moddalarni koagulyatsiyadan himoya ta'sir pasaysa, xolesterin qon tomirlar devorlarida to`planib qolishi, buyrak va jigarda to`paydo bo`lishiga olib keladi. Qonda kaltsiya karbonat va fosfatlarni bo`lishi ularni suvda erishini birmuncha yaxshilaydi. Qondagi himoya qiluvchi moddalar bu tuzlarni, kolloid zarrachalarini birlashib erimaydigan holatga o`tib, agregatsiyalanishidan va cho`kishidan saqlaydi. Organizmda o`t pufagidagi va siydik toshlarini hosil bo`lishi himoya qalami buzilganligi natijasida yuzaga keladi.

Nazorat savollari:

1. Kolloidlar qanday omillar ta'siridan koagulyatsiyalanadi?
2. Shultse-Gardi qoidasi nimadan iborat?
3. Kolloid eritmalarning koagulyatsiyalanishini qanday usullar bilan tezlatish mumkin?
4. «Sensibilizatsiya», «antagonizm» va «additivlik» tushunchalarini izohlang.
5. Tabiatda va turmushda uchraydigan koagulyatsiyalanishlarga misollar keltiring.
6. Koagulyatsiyalash tezligi haqida Smoluxovski nazariyasi nimadan iborat?
7. Peptizatsiya jarayoni haqida nima bilasiz?
8. Koagulyatsiyalanish va peptizatsiyaning qanday ahamiyati bor?
9. Koatservatsiya hodisasi nima va uning biologiyadagi ahamiyati qanday?
10. Zollarning barqarorligini farmatsevtikadagi ahamiyati.
11. 10. Kolloid eritmalarni o`zaro koagulyatsiyasini qanday tushuntirish mumkin?
12. Zollarni ko`pikuvchanlik hodisasi nima?
13. Kolloid ximoya mexkanizmi qanday tushuntiriladi?
14. Farmatsiyada, fiziologiyadagi kolloid himoyaning ahamiyati?
15. 13. Zollarga YuMB qo`shilganda sensibilizatsiyaning sababi?

7.3. Dispers sistemalarning alohida sinfi.

7.3.1. Gazli dispers muxitga ega sistemalar.

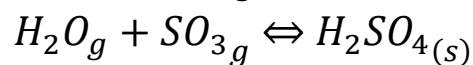
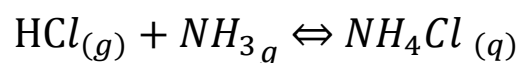
Aerozollar (grekcha –aero-havo va lotincha solutio-eritma) deb gazzimon dispers muhitga ega dispers sistemalarga aytiladi.

Dispers fazaning agregat holatiga qarab aerozollar quyidagicha sinflanadi: tumanlar-suyuq dispers fazaga ega bo`lsa; tutunlar va changlar qattiq dispers fazaga ega bo`lsa; smoglar- (inglizcha smoke-tutun, fodduman aralash dispers fazaga ega bo`lsa. Aerozollarning dispers faza zarrachasining o`lchami 10^{-7} - 10^{-9} m atrofida bo`ladi. Ko`p hollarda aerozollarga 10^{-4} - 10^{-5} m o`lchamli zarrachali ham kiritiladi; aslida ularni aeroemulsiyalar va aerosuspenziyalar deyish lozim edi.

Boshqa dispers sistemalar kabi aerozollar ham kondensatsion va dispergatsion usullarda olinadi.

Dispergatsion ayoazollar qattiq jismlarni maydalab yoki suyuqliklarni purkab olinadi. Ularning dispers fazasi kattaroq o`lchamli va polidispers holatda bo`ladi. Zarracha o`lchamining birturdagi va yuqori dispersli aerozollar kondensatsion usullarda olinadi. Buning uchun o`ta to`yingan bug`lardan yoki kimyoviy reaksiyalardan foydalaniladi.

Chunonchi, to`yingan bug`lardan molekullarni fizikaviy kondensatsiya jarayoni orqali kolloid zarrachalar olinadi. Masalan, yuqori kontsentratsiyali bug` sovuq gaz bilan suyultirilib yoki tezlikda kengaytirib olinadi. Kimyoviy reaksiya usulida aerozollar olishga quyidagilarni misol qilib ko`rsatish mumkin:



Ko`pincha kondensatsion usulda aerozollar yonish reaksiyasi natijasida olinadi (masalan, tibbiyotda qo`llaniladigan “chekish yig`malari”).

Aerozollar nur tarqatish qobilyatiga ega. Ularda Faradey Tindal konus kuzatiladi. Dispers faza va dispers muhit sinish ko`rsatkichlaridagi farq katta bo`lgani uchun aerozollardagi nur tarqatish intensivligi liozollarnikiga nisbatan kattaroq bo`ladi.

Aerozollarning molekulyar - kinetik xossalari liozollarda kuzatiladigan qonunyalarga bo`ysunadi. Gaz dispers muhitning qovushqoqligi va zichligi kichik bo`lgani uchun broun xarakati, diffuziya tezligi va sedimentatsiya tezliklarining intensivligi liozollarnikiga

nisbatan sezilarli darajada katta bo`ladi. Tajribalar natijasi Eynshteyn va Smolxovskiyni broun xarakatiga oid nazariyasini aerozollarga ham qo`llash mumkinligini ko`rsatdi.

Aerozellarning dispers fazasi zarrachalarida qo`sh elekt qavati bo`lmaydi. Lekin dispers faza zarrachalari juda ko`p hollarda elektr zaryadga ega bo`ladi. Zaryad gaz ionlarining ishqalanishi yoki adsorbtsiyasi oqibatida vujudga keladi.

Ta'kidlash lozim, ko`pincha aerozellarning zarrachalari (mayda va yirik) qarama-qarshi zaryadlangan bo`ladi. Katta hajmdagi aerozellarning zarrachalarini o`lchamiga qarab turli balandlikda bo`linishi katta kuchlanishdagi elektr maydonini vujudga keltiradi. Oqibatda bulutlarda elektzaryadi-chaqmoqlar yuzaga keladi.

Aerozellar - kinetik va agregativ barqaror sistema, chunki yuqorida ta'kidlangandek, fazalar chegarasida qo`sh elekt qatlami yo`q. Shu sababli aerozellar liozellarga nisbatan tezroq koagulyatsiyaga uchraydi.

Aerozellarga xos bo`lgan termofarez, fotofarez va termopretsipitatsiya xodisalari ham ular kinetik xossalari bilan bog`liq.

Aerozellarga xos bo`lgan termofarez, fotofarez a termopretsipitatsiya xodisalari ham ular kinetik xossalari bilan bog`liq.

Termofarez xodisasi – aerozol zarrachalarini harorat pasayishi tomon xarakatlanishini ifodalaydi. Termofarezni yuzaga kelishida zarrachalarning ko`proq isitilgan tomoniga kamroq isitilgan tomonga nisbatan gaz molekulalari kattaroq tezlikda uchib boradi, shu sababli zarracha harorat pasayishi yo`nalishida impuls uzatadi.

Fotofarez – aerozol zarrachalarini bir tomondan yoritilganda, ularni yorug`lik nuri (yoki undan) yo`nalishida harakatalanishidir.

Termopretsipitatsiya – termofarez tufayli aerozol zarrachalarini sovuq sath yuzasida cho`kishiga aytiladi. Termopretsipitatsiyaga misol qilib changni devorlariga, shipiga, radiatorlar, lampalar, pechkalar ustiga cho`kishini ko`rsatish mumkin.

Aerozellar xalq xo`jaligida, tibbiyotda va farmatsiyada keng qo`llaniladi.

Ular qishloq xo`jaligida o`simlik zararkunandalari va begona o`tlarga qarshi kurashishda keng qo`llaniladi. *AgI* va *PbI₂* aerozollaridan sunniy usulda yomg`ir yog`dirishda, shuningdek, do`l yog`ishini oldini olishda foydalaniladi. Suyuq va ko`pgina qattiq yonilg`ilar aerozol holda yog`diriladi. Avtomashinalar va boshqa sathlarni bo`yashda aerozol hamda buyoqlar, laklar qo`llaniladi. Tibbiyotda aerozollar ingyatsion

terapiyada, zararlangan teri yuzini muhofozalash, dezinfektsiyalashda keng qo`llaniladi.

Ayrim vaqtda aerezollarni hosil bo`lishi zararlidir. Quyish va asbest sopol ishlab chiqarishda, ruda, ko`mir kabi foydali qazilmalarni olishda aerezollarni hosil bo`lishi inson salomatligiga zararlidir. O`simliklar changi, paxtani, zig`irni, kanopni qayta ishlashda hosil bo`ladigan aerezollar allerentlar hisoblanadi. Ko`pgina aerezollar sil, gripp, o`pka va boshqa xastaliklarini chaqiradi, yonilg`i yonganda chiqadigan aerezollar, smola, qorakuya, kullar, kontserogen uglevodorodlar aerezollari ham o`ta zararlidir.

Sanoat ishlab chiqarish aerezollari ham o`simlik va hayvonat olamiga ko`p zarar keltiradi. Dispers faza sifatida radioaktiv moddalar saqlaydigan aerezollar ham insonlar uchun o`ta xavflidir.

Shu sababli atmosferani changlardan iflosliklardan muhofoza qilish nihoyatda dolzarb masala hisoblanadi. Shu maqsadda hozir chiqindisiz texnologiyalarni joriy etish (dispers fazani ushlab qolish uchun turli filtrlarni, chang yutkichlarni qo`llash) muhim vazifa hisoblanadi.

Suspenziyalar.

Qattiq dispers faza va suyuq dispers muhitga ega bo`lgan mikroeterogen sistemalar supeziyalar (lotincha suspension-osilgan) deyiladi.

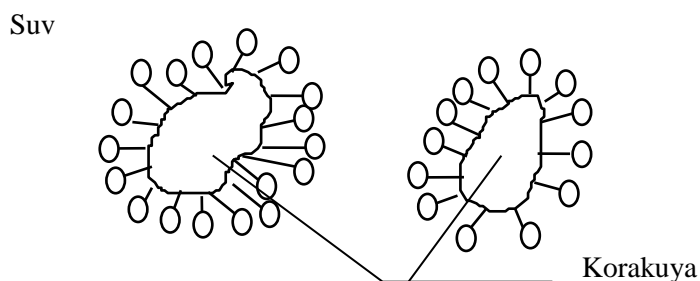
Suspenziyalar dispers fazasi zarrachalarinin o`lchami 10^{-4} – $10^{-6}m$ atrofida bo`ladi.

Suspenziyalar zollar kabi kondensatsion va dispergatsion usullarda olinadi.

Dispers faza kontsentratsiyasiga qarab suspenziyalar suyultirilgan va kontsentrik bo`ladi. Kontsentrik suspenziyalar – pastalar deyiladi. Suyultirilgan suspenziyalar ham o`tguvchi ham tarqalgan yorug`lik ta'sirida loyqalaniladi. Suspenziyalarda Faradey-Tindal konusini hosil bo`lishi, dispers faza zarrachalari sathida yorug`lik nurining tartibsiz qaytarilishi bilan bog`liq. Dispers faza zarrachalarining o`lchami katta bo`lgani sababli suspenziyalarda braun harakati, diffuziya va osmotik bosim qariyb kuzatilmaydi. Fazalar orasidagi chegarada qo`sh elektr qavatini hosil bo`lishi mumkin.

Suspenzilar kinetik barqaror sistema hisoblanadi: dispers fazazarrachalari o`zining og`irlik kuchi ta'sirida cho`kadi. Cho`kish tezligi zarracha o`lchamiga, dispers faza va dispers muhit zichliklarining farqiga, qovushqoqlik va haroratga bog`liq.

Suspenszilarning agregativ barqarorligi, xuddi zollarniki kabi, sathki Gibbs energiya zahirasiining kattaligiga bog'liq. Suspensziyalar agregativ barqarorligini oshirish uchun SFM - stabilizatorlardan foydalaniladi. Ushbu rasm-12.20 da SFMning stabilizirlovchi sxema aks ettirilgan:



7.11-rasm. Suspensiya zarrachalarini stabillanishi.

SFM molekulari dispers faza zarrachalari sathida adsorbtsiyalanib, yupqa strukturalangan parda hosil qiladi. Bu parda mexanik mustahkamlikka ega bo'lib, dispers muhit bilan ho'llanishni kuchaytiradi, oqibatda agregatsiyalanishni oldini oladi. Dispers muxining qovushqoqligini va zichligini oshirib, suspensziyalarni kinetik barqarorligini oshirish mumkin.

Suspensziyalar xalq xo'jaligida, tibbiyotda va farmatsiyada keng qo'llaniladi. Ko'pgina dorilar suspensiya ko'rinishida ishlab chiqariladi va tibbiyot amaliyotida qo'llaniladi. Sement, burg'ilash eritmalari, beton, turli hil zaharli reagentlar, o'g'itlar, suspensiya holatida qo'llaniladi.

Emulsiyalar.

Dispers fazasi va dispers muhiti bir-birida aralashmaydigan suyuqliklardan iborat mikroeterogen sistemalar emulsiyalar (lotincha emuldeo-siqib chiqarish) deyiladi.

Dispers faza zarrachasining suyuqlik tomchisining o'lchami $10^{-4} - 10^{-6}m$ atrofida bo'ladi. Dispers faza konsentratsiyasi (W_g) ga qarab emulsiyalar: suyultirilgan ($W_g < 1\%$), konsentrik ($W_g < 74\%$) va yuqori konsentrik ($W_g > 74\%$) emulsiyalarga bo'linadi.

Dispers faza va dispers muhit tabiatiga qarab: a) to'g'ri emulsiyalar-dispers fazasi (DF) si qutblanmagan suyuqlik dispers muhiti (DM) qutblangan – ya'ni birinchi tur emulsiyalari yoki moy/suv (M/S) emulsiyalariga, shuningdek (DF) qutblangan va (DM) qutblanmagan - teskari emulsiyalar, ya'ni ikkinchi tur emulsiyalari yoki teskari – suv/moy

(S/M) emulsiyalariga bo`linadi. Bu erda “suv”-istagan qutblangan suyuqlik, “moy” - istagan qutblanmagan suyuqlik.

Emulsiyalar turini aniqlashni uchta oddiy usuli mavjud:

a) mikroskopiya usuli. Emulsiyadagi tomchi etarlicha katta; shu sababli ularni oddiy mikroskopda ko`rish mumkin. Lekin emulsiya, dastlab ma'lum bir buyoqda, masalan, sudan III da (moyda eriydi) eritib olinadi. Agar to`g`ri emulsiya bo`la, mikroskop ostida moyning pushti rang tomchilari suvning yorug` - tiniq fonida ko`rinadi, agar teskari emulsiya bo`lsa suvning yorug` tiniq tomchilari moyning pushti rang fonida ko`rinadi.

b) Ikkinchi – aralashtirish usuli: emulsiya dispers muhiti (DS) ga mos qutbli suyuqlikda oson aralashadi. Zero, to`g`ri emulsiya suvda yaxshi moyda esa, yomon aralashadi.

v) Elektr o`tkazuvchanlikni o`lchash usuli; ya'ni emulsiya yaxshi elektr o`tkazuvchanlikka ega u M/S, teskari bo`lsa, S/M turiga mansub bo`ladi.

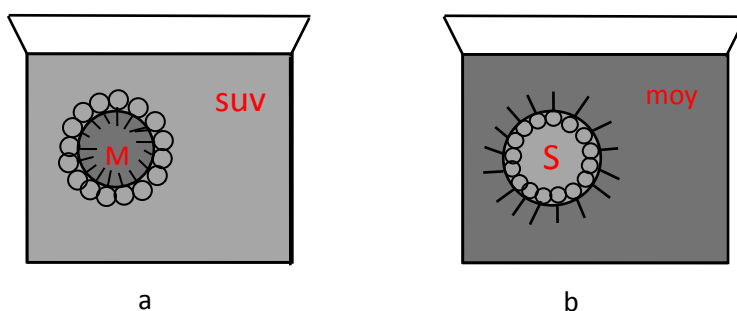
g) Xo`llash usuli – emulsiya tomchisini gidrofob yoki gidrofil sathda tarqalishiga qarab uning turini aniqlash mumkin.

Emulsiyalar asosan mexanik dispergirlash (chayqaltirish, aralashtirish, ultratovush ta'siri orqali), shuningdek, suyuqlikni katta bosim ostida mayda teshikchalardan o`tkazish orqali olinadi. Ularni olishda kondensatsion usuldan ham foydalaniladi - erituvchi almashtiriladi va bug`lar kondensatsiyaga uchratiladi.

Emulsiyalar dag`al dispers sistema bo`lgani uchun kinetik va agregativ beqaror. Dispers faza tomchilari to`qnashganda, ularni birlashishi (koalestsentsiya) sodir bo`ladi. Koalestsentsiya natijasida emulsiya ikki suyuq fazaga qatlamlashadi.

Emulsiyalarni barqarligini oshirish uchun stabilizatorlar-emulgatorlar qo`llaniladi. Emulgator fazalar chegara sathidagi sirt taranglikni pasaytiradi va adsorbtsion pardalar hosil qiladi; Zero u sirt faol modda bo`lishi kerak. Agar emulgator – ionogen SFM bo`lsa, dispers faza tomchilarida bir hil ishorali elektr zaryadi hosil qiladi, natijada tomchilar bir-biridan itariladi.

Hosil bo`ladigan emulsiyalar turi emulgator xossasiga bog`liq. Emulgatorni yashiroq eritadigan yoki ho`llaydigan suyuqlik har doim dispers muhit bo`ladi. Emulsiyani stabilizatsiyalash sxemasi rasm 12.21 keltirildi:



7.12-rasm. Emulsiya zarachalarini stabilizatsialash:
a – mo`g`pu emulsiyasi M/S; b – meckapu emulsiyasi S/M

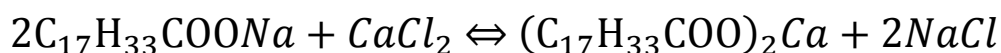
Emulgator sifatida yuqori yog` kislatalarning tuzlari, yuqori yog` kislotalar va ko`p atomli spirtlarning murakkab efirlari, uzun zanjirli aminlar qo`llaniladi. Emulgator sifatida bentonit gilmoyasining maydalangan kukuni, ayrim metallarning oksidlari va sulfidlari ham qo`lanishi mumkin. Hidrofil kukunlar esa teskari S/M emulsiyalarini stabilizatsiyalaydi (7.13-rasm).



7.13-rasm. Qattiq emulgatorlar bilan emulsiyalarni stabilizatsiyalash:
A)-to`g`ri emulsiya M/S; b- teskari emulsiya S/M.

Emulsiyani barqarorligi haqida uning ikkita fazaga qatlamlanish vaqti bilan hukm chiqarish mumkin.

Ma'lum sharoitda emulsiyalarda fazalar almashinuvi sodir bo`lishi mumkin. Bu xodisaning mohiyati emulgator turini o`zgarishi oqibatidir. Masalan, oleat natriy bilan barqarorlashtirilgan M/S emulsiyasiga, jadal aralashtirib turib kaltsiy xlorid eritmasi qo`shilsa, S/M turidagi –teskari emulsiya hosil bo`ladi. Bu ushbu reaksiya bo`yicha kechadi:



Reaksiya natijasida yangi SFM (kaltsiy oleat) hosil bo`ladi. Bu SFM qutblanmagan suyuqlikda yaxshi eriydi.

Emulsiyalar tabiatda keng tarqalgan. Emulsiyalarga sut, qaymoq, smetana, sariyog`, tuxum sarig`i, o`simliklar sut sharbati, ishlov berilmagan neft va boqalar misol bo`la oladi.

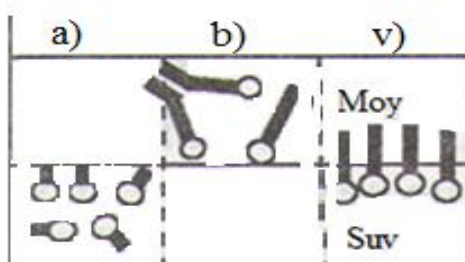
Emulsiyalar xalq xo`jaligining turli sohalarida keng qo`llaniladi: parfimer sanoatida (kremlar, losonlar), oziq ovqat sanoatida (margarin,

mayonez), qishloq xo`jaligida – ko`pgina zararkunandalarga va yovvoyi o`tlarga qarshi qo`llanadigan vositalar emulsiya holatida bo`ladi. Dori moddalar saqlagan moddalar tibbiyotda keng qo`llaniladi: I tur (M/S) emulsiyalari ichish uchun, II tur (S/M) emulsiyalari esa tashqariga qo`llash uchun tavsiya etiladi.

Ma'lumki, o`simlik va hayvon yog`lari organizmda emulsiya holida yaxshi xazm bo`ladi (sut). Bunday emulsiyalar hosil bo`lishida xolev va dezoksixolev kislotalarining hosilalari emulgator vazifasini bajaradi.

Ayrim hollarda hosil bo`lgan emulsiyalarni buzishga ehtiyoj paydo bo`ladi. Emulsiyalarni buzish deemulgirlash deb ataladi. Deemulgirlash haroratni oshirib va pasaytirib, elektr maydoni ta'sir ettirib, sentrifugirlash, elektrolitlar va telomer kislotalar (VIK-1) qo`shib amalga oshiriladi. Deemulgatorlar emulgatorlarga nisbatan katta sirt aktivligiga ega bo`lsada, mexanik jihatdan mustahkam adsorbtsion qatlam hosil qilish qobiliyatiga ega emas.

Emulgatorlarni ta'sir mexanizmi xaqida to`xtasak, yuqorida ta'kidlanganidek, emulgator fazalar orasidagi chegara sirt tarangligini pasaytiradi, zero emugator SFM bo`lishi kerak, lekin uning ta'siri sathki energiyani pasayishi bilan cheklanmaydi. Tajribalarda agar past spirtlar va yog` kislotalari gidrofob qismidagi $n_c < 8$ bo`lsa, emulgatorlik xossasi past bo`ladi. SFM gidrofob qismidagi n_c qiymati 10 – 18 atrofida bo`lsa, eng yuqori emulgatorlik xossani namoyon etadi. Zanjir uzunligi yanada oshishi bilan SFMning emulsiyalash qobiliyati yana pasayadi. Demak, SFM emulgatorlik xossasini namoyon etishi uchun difil molekulasining gidrofil va lipofil xossalari bo`yicha qandaydir optimal nisbat mavjud. Agar, gidrofillik ko`proq bo`lsa SFM molekulalari suv tomon tortiladi (rasm 7.14 a), uzun zanjirli SFM ko`proq lipofil xossaga ega bo`lsa, uning molekulasini ko`proq moy tomon tortiladi (rasm 7.14 b); molekula xossalari ma'lum bir balansida molekula faza sath orasiga joylashadi (*rasm 7.14 v*).



7.14- rasm. Gidrofil-lipofil balans (GLB) sxemasi:
A-gidrofil tomon siljigan; B-lipofil tomon siljigan; V-optimal variant.

Shunday qilib, yaxshi ifodalangan emulgatorlik ta'siriga ega bo'lish uchun nisbiy muvofiqlik (moslik) bo'lish bilan barcha qutbli va qutbsiz tomonga birmuncha diabalans bo'lishi zarur.

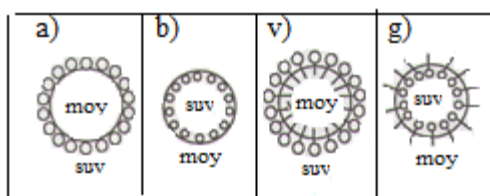
Bankroft qoidasiga muvofiq, moyga nisbatan suvda yaxshi eriydigan emulgatorlar to'g'ri emulsiyani barqarorlaydi va aksincha, emulgator eruvchanligi suvga nisbatan moyda ko'p bo'lsa, u S/M emulsiyasini barqarorlaydi.

SFM molekulasining gidrofil va lipofil xossalarning nisbati gidrofil-lipofil balans (GLB) deyiladi. GLB miqdor jihatdan gidrofillikni ortishini bog'liq son bilan baholanadi. SFMning GLB soni 1dan 40 gacha o'zgaradi. M/S turidagi emulsiyalarni GLB soni 8÷18 bo'lgan emulgatorlik barqarorlaydi, teskari emulsiyalarni esa, GLB soni 3÷6 bo'lgan emulgatorlar barqarorlaydi. Birinchi emulgatorlar gidrofil, ikkinchisi-gidrofob deyiladi.

GLB qiymatini tajribada yoki SFM molekulasiga kiruvchi atom guruhlarining guruhlar soni orqali (ma'lumotnoma adabiyoti) topiladi. Guruhlar soni mazkur guruhni suvga moylligini aks ettiradi.

Kuchli emulgatorlik qobiliyatini alkil radikalida n_c 12 dan 18 gachabo'lgan sovunlar (oleatlar, stearatlar) namoyon etadi. Ular fazalararo chegaraga adsorbtsiyalanib strukturalangan qatlam hosil qiladi. Bu qatlamning ionogen guruhi suvga, qutblanmagan zanjiri (radikali) - moyga yo'naltirilgan bo'ladi (rasm 7.15 v.g). Shunday qilib, emulgatorning barqarorlovchi ta'siri nafaqat sirt taranglikni pasaytirishi, balki struktura-mexanik to'siqni qattiq kukun emulgatorlar ham hosil qiladi. Masalan, agar mineral moyni gilmoya ishtirokida suv bilan chayqab aralashsaksak, dastlab ikki turga mansub: M/S va M/Semulsiyalar hosil bo'ladi.

Lekin gilmoya zarrachalari fazalar orasidagi chegarada har bir emulsiyalar turi uchun turlicha joylashadi (rasm 7.15 a,b)



7.15-rasm. Gilmoya zarrachalarini tomchi sathida joylashish sxemasi.

Suv tomchilari xolatiga kelsak (rasm 7.15 v) gilmoyaning gidrofil zarrachalari qariyb to'laligicha tomchi ichiga tortilgan bo'ladi va ular

birlashishiga xalaqit beraolmaydi. Shu sababli S/M emulsiyasi barqaror bo`la olmaydi. Moy tomchilari ustida (rasm 7.15 a) gilmoya zarrachalari mexanik jihatdan mustahkam bo`lgan qatlam hosil qiladi, bu qatlam tomchilarni birlashishiga yo`l qo`ymaydi. Natijada barqaror M/Semulsiyasi hosil bo`ladi. Hidrofob emulgatorlar-qorakuya qo`llanilganda barqaror S/Memulsiya hosil bo`ladi. Zero, gidrofil emulgator to`g`ri emulsiyani, gidrofobi esa – teskari emulsiyani barqarorlaydi. Dispersion muxit bo`lib emulgator bilan o`zaro yaxshi ta`sirlanadigan suv hizmat qiladi.

Kichik molekulali SFM va kukunlardan tashqari yuqori molekulali SFM lar ham samarli emulgator bo`la oladi (jelatin, saponinlar, polivinil spirti va h.k.). Bu moddalar fazalar orasidagi chegarada o`lchamli to`r hosil qiladi. Yuqori molekulali emulgatorlar ham Bankroft qonuniga bo`ysunadi. Chunki to`r hardoim oraliq chegaralarining yuqori molekulali SFM eriydigan tomonida hosil bo`ladi. Ushbu suyuqlik uzluksiz fazaga aylanadi.

Dori emulsiyalarini olishda oksietillangan noionogen SFM tvinar va plyuroniklar keng qo`llaniladi.

Plyuronik turdagi moddalar qon aylanish sistemasiga yuboriladigan dori preparatlari dispersiyalarini olishda; chunonchi perftoruglevodrodlarni emulsiyalashda; tvin turidagi SFM esa ko`proq tashqariga qo`llaniladigan dori emulsiyalarini olishda qo`llanadi.

Ta`kidlash lozim, emulsiya turi qo`shilayotgan emulgatorning GLB qiymatiga bog`liq. Emulgatorning GLB qiymatini emulsiya turiga ta`sirini yuqori ko`rsatilgan fazalar almashinuvi xodidasida yaqqol ko`rish mumkin.

Emulsiyalar inson hayoti faoliyatida katta ahamiyat kasb etadi. Organizmda yog`larni o`zlashtirilishi, ularni o`t (safro) ta`sirida emulsiyalanishi orqali sodir bo`ladi. Sum, tuxum oqsili, qaymoq kabi mahsulotlar emulsiyalangan holatda organizmda yaxshi hazm bo`ladi. Emulsiyalar suyuq dori shakllariga mansub bo`lib, ularni tashqarida va ichish uchun qo`llashga tavsiya etiladi. Dori vositalarini organizmga og`iz orqali (per os) yuborilganda to`g`ri emulsiyalardan foydalanish maqsadiga muvofiq; ularni teri orqali kiritilganda esa (per cutanum) - teskari turdagi emulsiyalardan foydalaniladi. Chunki teri suv uchun va unda erigan moddalar o`tkazmaydi.

Eslatma:

- ✓ Emulsiyalar - erkin dispers sistemalar bo`lib, ularda dispers muxit va dispers faza bir-birida aralashmaydigan yoki chegarali aralashadigan suyuqliklardan iborat.
- ✓ To`g`ri (I -tur) emulsiyalari qutblangan muhit va qutblanmagan fazadan (M/S), teskari (II -tur) emulsiyalari qutblanmagan muhit va qutblangan fazadan (S/M) iborat bo`ladi.
- ✓ Dispers faza konsentratsiyasiga qarab emulsiyalar suyultirilgan; konsentrlangan va yuqori konsentrlanganlarga bo`linadi.
- ✓ Emulgatorlar - eruvchan SFM va YuMB yoki erimaydigan kukunsimon moddalar bo`lib, emulsiyalarga qo`shilganda ular barqarorlaydi.
- ✓ Tomchilarni o`z-o`zidan birlashib emulsiyalar hosil qilish jarayoni koalestsentsiya deyiladi.
- ✓ SFM molekulalarining qutblangan gidrofil qismlari va qutblanmagan uglevodorod radikallari (gidrofob) qismlarining nisbati gidrofil-lipofil balans (GLB) deyiladi.
- ✓ Hidrofil emulgator to`g`ri emulsiyalarni, gidrofoblari esa teskari emulsiyalarni barqarorlaydi.
- ✓ Yuqori molekulyar emulgatorlar fazalar orasidagi chegarada uch o`lchamli to`rlar hosil qiladi.
- ✓ Flokulyatsiyada agregatlar birlashmagan tomchilardan hosil bo`ladi.
- ✓ Fazalar almashinuvi deb to`g`ri turdagi emulsiyalarni teskari turdagi emulsiyaga o`tishi va uning aksiga aytiladi. Emulsiya turlarining almashish manbai emulgator tabiatining o`zgarishidir.
- ✓ Emulsiya suyuq dori shakli bo`lib, emulsiyalar va ichkariga (to`g`ri emulsiyalar) qo`llaniladi.

Ko`piklar.

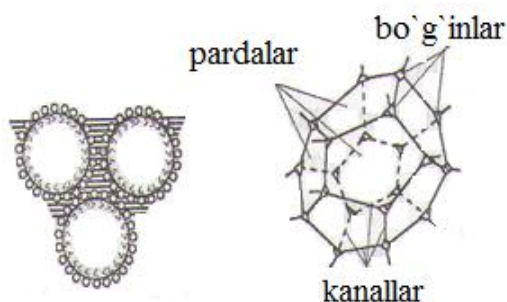
Ko`piklar-yuqori konsentrik geterogen sistema bo`lib, uning dispers fazasi gaz pufakchalaridan, dispers muhiti esa (suyuq yoki qattiq) pufakchalar orasida yupqa parda hosil qiladi, pardaning o`lchami $10^{-3} - 10^{-2}m$ bo`ladi.

Ko`piklarni olinishi. Ko`piklarni olish uchun dispergatsion (qattiq silkitish, jadal aralashtirish), hamda kondensatsion usullardan (qaynatilganda gazning yangi fazasini ajralishi yoki to`yintirish)

foydalaniladi. Ko`piklar toza suyuqliklarda juda beqaror. Barqarorroq ko`pik hosil qilish uchun stabilizatorlar - ko`pik hosil qiluvchilar qo`yiladi. Ko`pik hosil qilishning mohiyati shundan iboratki, gaz pufakchalari ko`pik hosil qiluvchining adsorbtsion qatlami bilan o`raladi va sathga qalqib chiqadi; sathda ko`pik hosil qiluvchining adsorbtsion qatlami bo`lib, u pufakchalar ta'sirida cho`ziladi, natijada ikki tomonlamali parda vujudga keladi. Agar bu pardalar etarlicha mustahkam bo`lsa, qalqib chiqadigan pufaklar ko`pik hosil qiladi.

Ko`pik strukturasi uning karraliligi bilan aniqlanadi.

Karralilik-ko`pik hajmini ko`pik hosil qiluvchi eritmasining dastlabki hajmiga bo`lgan nisbati aniqlanadi: $\beta = (V_g + V_s)/V_s$, bu erda V_g - gaz hajmi. Agar $\beta < 10$ bo`lsa, "ho`l" ko`pik hosil bo`ladi. Ho`l ko`pik sharsimon pufaklardan tashkil topgan bo`lib, ular qalin pardalar orqali ajratilgan bo`ladi (rasm-7.16, a). "Quruq" ko`piklar uchun pufaklarni ajratuvchi yupqa parda gaz bilan to`ldirilgan poliedrik yacheykalar shaklida bo`lib, β qiymati 1000 atrofida bo`ladi. Zero, bunday hollarda ko`pik xuddi yuqori kontsentratsiyali emulsiyalar kabi yacheykali strukturaga ega bo`ladi. (rasm 7.16, b)



7.16, 6-rasm. Sharsimon strukturali (a) va poliedrik (b) ko`pik sxemasi

Ko`piklarning barqarorligi. Ko`piklarning barqarorligi alohida gaz pufagining yashash vaqti yoki ma'lum balandlikdagi ko`pik ustunining buzilish vaqti bilan tavsiflanadi. Ko`pik barqarorligi ko`pik hosil qiluvchining tabiati va kontsentratsiyasiga bog`liq. Ko`pik bir necha soniya yoki bir necha soat tura olishi mumkin. Kichik molekulari SFM-spirotlar va yog` kislotalari barqarorligi kichik bo`lgan ko`piklar hosil qilib, ularni yashash vaqti 20°C dan oshmaydi, SFMning o`rtacha gomologik qatori uchun maksimum barqarorlik kuzatiladi. Chunonchi, sovun barqarorroq ko`pik hosil qiladi. Ko`pikning maksimum

barqarorligi sovunning uglevodorod radikali qiymati o`rtacha bo`lganda kuzatiladi.

Glikozidlar (saponinlar), tannidlar, buyoqlar va ayniqsa yuqori molekulali birikmalar (oqsillar) barqaror ko`piklar hosil qiladi. Aytish lozim, ularning (ko`piklarning) barqarorligi kontsentratsiya ortishi bilan uzluksiz ortadi.

Yuqori barqarorli ko`piklarning turg`unligi ko`pik hosil qiluvchining adsorbtsion qatlamining struktur-mexanik xossalari bilan bog`liq. Bu qatlamlar, bir tomondan suyuqlikni oqishini va pardan yupqalanishini pasaytirsa, boshqa tomondan ko`pik pardalariga yuqori strukturali qovushqoqlik, qayshqoqlik va mexanik mustahkamlik beradi.

Deryagin B.V. yuqori barqarorli ko`piklarning turg`unligini pona bosimi orqali tushuntiradi.

Ionli suyuqliklar bilan barqarorlashtirilgan ko`piklar pardasida pona bosimining sababi-eritmada ko`pik hosil qiluvchi ionlarining pardaning ikkala sathida hosil bo`lgan qo`sh elektr qatlamining ittarilishi bilan izohlanadi.

Ko`pik hosil qiluvchining tabiati va kontsentratsiyasidan tashqari ko`pikning barqarorligiga harorat, dispers muhit qovushqoqoligi, pH ham ta'sir ko`rsatadi.

Ko`pikni buzilishi. Ayrim hollarda ko`pik hosil bo`lishi noxush oqibatlariga olib keladi. Ko`pik bug` mashinalari qozonida issiqlik energetik qurilma ishini buzadi, eritmani aralashtirishga, bug`latishga halaqit qiladi. Suv havzalari sathini ko`p qoplab olib suvga kislorod kirishiga to`sqinlik qiladi; fauna va flora salbiy ta'sir etadi.

Antibiotiklar, vitaminlar, drojjelar, shakar ishlab chiqarishda ko`pikni o`chirish uchun moy, hayvon yog`i, kremniy organik birikmalar qo`llaniladi.

Ko`pik hosil qilish va ko`pik katta amaliy ahamiyatga ega. Ko`pik hosil qilish qurilish sanoatida va issiqlikni izolyatsiyalovchi materiallar (penobeton, penoshisha) olishda polastik massalar (penoplastlar), ma'dan saralashda (flotatsiya), oziq-ovqat sanoatida (nisholda) keng qo`llaniladi. Ko`pikni yong`inga qarshi ishlarda qo`llanishi alohida ahamiyat kasb etadi.

Eslatma:

- ✓ Ko`piklar yupqa suyuq yoki qattiq dispers muhit pardasi bilan ajratilgan gaz pufakchalaridan iborat bo`ladi.

- ✓ Ko`pik strukturasi karralik bilan aniqlanadi. Karrlik ko`pik xajmi ko`pik hosil qiluvchi hajmi nisbatiga teng.
- ✓ Yuqori barqaror ko`pikning turg`unligi ko`pik hosil qiluvchining adsorbtsion qatlamlarining struktur mexanik xossalari bog`liq.
- ✓ Ko`pikli aerezollar qon to`xtatuvchi vositasifatida qo`llaniladi.

Nazorat savollari:

1. Dispers faza agregat holatiga qarab aerezollar qanday sinflanadi? Smog nima?
2. Aerezollarining molekulyar kinetik xossalari o`ziga xos tomoni nimadan iborat?
3. Termofarez, termopretsipitatsiya fotofrez nima?
4. Nima uchun aerezollar tuman pardasini yaratish uchun qo`llaniladi?
5. Aerezollarining agregativ barqarorligining sababi nimada?
6. Aerezol dori shakllarining avzalligi nimada?
7. Kukunlar qaysi xususiyatlari bo`yicha xarakterlanadi? Sochilma zichlik nima? Kukunlarning oquvchanligi qanday baholanadi?
8. Nima uchun kukunlar granulyatsiyalanadi? Kukunlarning dispersligi organizmning biologiyasiga qanday ta'sir ko`rsatadi?
9. Suspenziya va loifob zollarning bir-biriga o`xshashligi va farqi nimadan iborat?
10. Farmatsevtika amaliyotida suspenziya va pastalar qanday qo`llaniladi?
11. Emulsiyalar dispers faza kontsentratsiyasiga qarab qanday sinflanadi?
12. To`g`ri va teskari emulsiyalar nima? Emulsiyalarda fazalar almashinuvi qanday amalga oshiriladi? Emulsiya turlari qanday aniqlanadi?
13. Emulsiyalarni ta'sir mexanizmi nimadan iborat? Gidrofil-lipofil balans nima?
14. "Quruq" ko`pik qanday strukturaga ega? Ko`piklarning amaliy ahamiyati nimadan iborat? Ko`pik apparatlari tibbiyotda qanday qo`llaniladi?

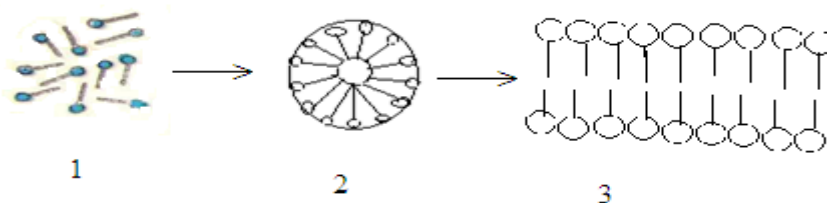
7.3.2. Liofil dispers sistemalarni hosil bo`lishi va xossalari. Kolloid sirt faol moddalar.

Kolloid sirt faol moddalar (SFM) deb shunday moddalarga aytiladiki, ular bitta erituvchining o`zida sharoitga bog`liq tarzda chin va kolloid eritma hosil qiladi.

Bunday sistemalar uchun quyidagi dianmik muvozanat xarakterlidir:

Chin eritma \Leftrightarrow Kolloid eritma

Yuqorida ta'kidlanganidek, SFM molekulari difil tuzilishga ega. Ular qutbsiz va qutblangan guruhlardan tashkil topadi. Qutblanmagan radikallar, masalan uglevodorodli zanjirlarida polyar erituvchi-suvga bo`lgan moyillik (intilish) yo`q, qutbli guruhlarda esa bunday moyillik etarlicha yuqori. Qutblanmagan guruhlara gidrofob (Van-der-vaals) ta'sirlanish mavjud. Radikaldagi uglerod atomlarining soni 10-22bo`lganda, uglevodorod radikalining gidrofob ta'sirlanishi va polyar guruhlarning suv bilan kuchli ta'sirlanishi natijasida SFM molekularining assotsiatsiyasi sodir bo`ladi va mitsellalar hosil bo`ladi. Kolloid SFM eritmasida mitsellalarni hosil bo`lishi sxemasi 7.17- rasmda ko`rsatilgan.



7.17-rasm. Kolloid SFM mitsellasini hosil bo`lishi: 1-kichik kontsentratsiya; 2-o`rtacha kontskentartsiya; 3-yuqori kontsentartsiya.

Kolloid SFM eritmasida mitsellar hosil bo`lish jarayoni termodinamik jihatdan qulaydir. Bir hil kutblanmagan guruhlarni o`zaro kontaktlanishi qutblangan va qutblanmagan guruhlarni kontaktlanishiga nisbatan Gibbs energiyasini tahminan 2 kJ/molga pasaytiradi. Hosil bo`lgan mitsellalar yadrosini qutblanmagan radikallar tashkil etadi. Tashqi o`ramani esa qutblangan guruhlarni tashkil etadi va gidrofob guruhlarni suv bilan kontaktini eng kichik bo`lishini ta'minlaydi.

Ta'kidlash lozim, a) SFMning ikkita muhim xossasi alohida ahamiyatga ega; sirt tarnglikni kamaytirishi va u bilan uzviy bog`liq bo`lgan dispers sistemalarni (emulsiyalar, ko`piklar, suspenziyalar va h.) stabilizatsiyalashtirish.

B) SFM ning yana bir muhim hossasi mavjud, etarlicha katta kontsentartsiyada SFM molekulari o`zaro birlashib, mitsellarni hosil qilishi mumkin.

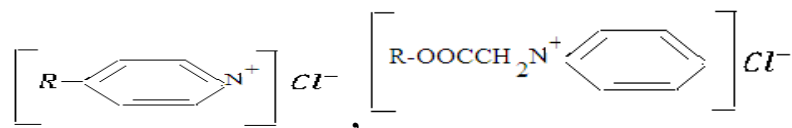
Bunday SFMning gidrofob qismidagi uglevodorodli tomoni kamida 10-12 ta uglerod atomidan iborat bo'lishi lozim.

Demak, kolloidli sirt faol modda deganda mitsellyar sistemalar hosil qilish qobiliyatiga ega SFMlar tushuniladi.

Kolloid SFM ning sinflanishi. Kolloid SFM suyuq muhitda dissotsiatsiyalanishiga qarab: ionogen (anion aktiv, kation aktiv, amfoter) va noionogenlarga bo'linadi.

Anionaktiv kolloid SFM da sirt faol ionlar manfiy zaryadlangan bo'ldai. Ular yog` kislotalarning ishqoriy tuzlari (sovunlar)- RCO_2Me , alkilsulfatlar-yuqori spirtlarning sulfoefirlari va ularning tuzlari $ROSO_3Me$; alkil- va arilsulfonatlar $ROSO_3Me$ –yuqori molekularli sulfokislotalarning ishqoriy tuzlari, bu erda $R = C_{12}H_{2n+1}$ bo'lib, $C_{10} - C_{20}$, $Me - Na^+, K^+, NH_4^+$ ionlari.

Kationaktiv kolloid SFMda sirtaktiv ionlar musbat zaryadlangan ionlar bo'lib, ularga aminlarning tuzlari, to'rtlamchi ammoniyli asoslar, alkilpiridinli tuzlar $[RN^+(CH_3)_3]Cl^-$,



alkilatsetatpiridin xloridlar va boshqalar kiradi.

Amfoter kolloid SFM ga alkilaminokislotalar RNH_2COOH , sulfobetainlar va boshqalar kiradi. Muhit pH qiymatiga qarab ular anion - yoki katioaktivlikni namoyon qiladi.

Noionogen kolloid SFM ionlarga dissotsiylanmaydi. Ularni spirtlarga, fenollarga, yog` kislotalariga va boshqa qutbli guruhli birikmalariga etilen oksidi ta'sir ettirib olinadi.

Noionogen kolloid sirt faol moddalarning umumiy formulasi $R(OCH_2CH_2)_nOH$. Noionogen CFM ning gidrofilligi oksietilen zanjirining uzunligi bilan belgilanadi.

Farmatsevtik preparatlar ishlab chiqarishda yog` kislotalari va sorbitlarning oksietillirlangan efirlari keng qo'llaniladi.

Kolloid SFM ning muhim xossalaridan biri gidrofil va gidrofob qismlarining nisbati bo'lib, u GLB soni bilan belgilanadi. GLB soniga qarab kolloid SFM gidrofob emulgatorlar

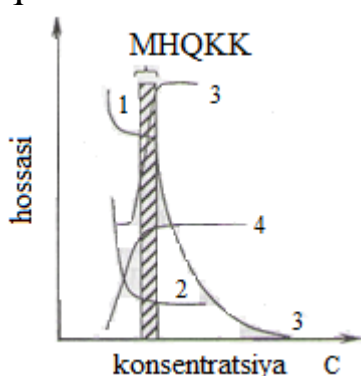
(3÷6), ho'llovchilar (7÷9), yuvuchi vositalar (13÷15), gidrofil emulgatorlar (8÷18) sifatida qo'llaniladi.

7.3.3. Mitsella hosil qiluvchi kritik konsentratsiya (MHQKK).

Mitsellalarni hosil bo'lishi ma'lum bir konsentratsiyada sodir bo'ladi – bu MHQKK deyiladi.

IYuPAK ta'rifiga binoan, MHQKK bu kolloid SFMning, shunday konsentratsiyasiki, undagi eritmada ko'p miqdorda mitsellalar paydo bo'ladi. Hosil bo'lgan mitsellalar eritmada molekulalar (ionlar) bilan termodinamik muvozanatda bo'lib, eritmaning bir qator xossalari (elektr o'tkazuvchanlik, qovushqoqlik, sirttaranglik, osmotik bosim, yuvish qobilyati)ni o'zgartiradi.

Kolloid SFMning fizik-kimyoviy xossalarini mitsella hosil qiluvchi (nuqtada) keskin o'zgarishi MHQKKni aniqlash usullariga asoslangan. Masalan, molyar elektr o'tkazuvchanlik λ ni konsentratsiyaga bog'liqlik egrisida (rasm 7.18,1) λ ni keskin kamayish nuqtasida sinish kuzatiladi – bu MHQKK nuqtasida egri chiziq gorizantal maydonga chiqadi (rasm 7.18, 2). Xuddi shunday boshqa hossalalar ham mitsellar hosil bo'lish nuqtasida keskin o'zgaradi, chunonchi, yuvish qobilyati (rasm 7.18, 3) osmotik bosimi (rasm 7. 18, 4), nur tarqatish, sinish ko'rsatkichi va boshqalar.



7.18-pasm. Kolloid SFM (dodetsilsulfat natriy eritmasining xossalarini konsentratsiyaga bog'liqligi.

1-molyar elektr

o'tkazuvchanlik;

2-sirt taranglik;

3-yuvish qobilyati;

4-osmotik bosim.

MHQKK qiymatiga turli omillar ta'sir ko'rsatishi mumkin. Chunonchi, SFM gomologik qatorida molekulyar massani ortishi bilan MHQKK kamayadi. Chunki uglevodorod zanjiri uzunligi ortishi bilan assotsiatsiyalanish qobilyati ortadi. Elektrolitlar sezilarli darajada ionogen SFMning MHQKKni pasaytiradi.

Bunda SFM ioniga qarama - qarshi zaryadlangan ionlar asosiy rol o'ynaydi. Ular mitsella zaryadini pasaytiradi, natijada elektrostatik itarilish kichrayadi va yangi molekulalarni mitsellaga birikishi osonlasha -di. Haroratni ortishi zarrachalarning issiqlik harakatini kuchaytiradi va ularni agregatsiyalanishiga to'sqinlik qiladi. Lekin ionogen kolloid SFM xarorat ortishi gidratatsiya ham pasayadi, bu mitsella hosil bo'lishiga undaydi.

Ayrim SFM ning MHQKK jadval 7.2 da keltirildi.

Jadval 7.2

Ayrim kolloid SFMning mitsella hosil qilish kritik konsentratsiyasi (mol/l)

Kolloid SFM	MHQKK, mol/l
Kaliy stearat (50 °C)	0,0005
Kaliy oleat (25 °C)	0,0012
Kaliy palmitat (50 °C	0,0022
Kaliy dodetsilsulfat (50 °C	0,008
Dodetsilammoniy xlorid (30 °C)	0,0014
Natriy xlorat (25 °C)	0,0013
Dezoksixolat (25 °C	0,0021

1. Masala: Dodetsilsulfat natriyning mitsella hosil qilish kritik konsentratsiyasi 20, 40 va 60 °C da mos tarzda $1,5 \cdot 10^{-3}$; $1,62 \cdot 10^{-3}$ va $1,87 \cdot 10^{-3}$ mol/l ga teng. 20 °C (293 K) dagi mitsella hosil qilish issiqligi, Gibbs energiyasi va entropiyasini hisoblash kerak.

Mitsella hosil qilish issiqligini MHQKK ni haroratga bog`liqligi orqali topamiz: $\ln MHQKK = -\frac{\Delta H}{RT} + const$; hisoblab topamiz, buning uchun $\ln MHQKK$ ni $\frac{1}{T}$ ga bog`liqlik grafigini tuzamiz (7.3 – jadval):

Jadval 7.3

$\ln MHQKK$	-6,50	-6,42	-6,28
$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}, K^{-1}$	3,41	3,19	3,00

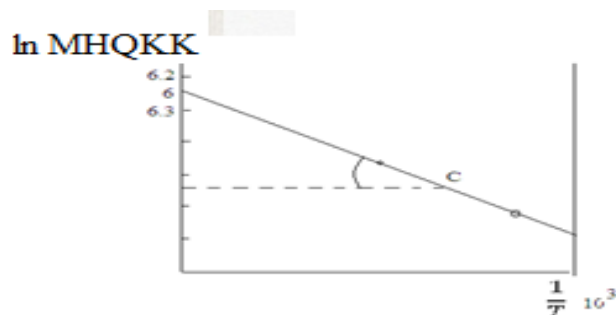
7.18.a - pasmdagi grafik bo`yicha to`g`ri chiziqning tangens qiymatini burchagini aniqlaymiz: $tga = \frac{\alpha\beta}{\alpha\gamma} = \frac{-6,49+6,28}{(3,41-3,0) \cdot 10^{-3}} = -512$.

Mitsella hosil qilish entropiyasini aniqlaymiz:

$$tga = -\frac{\Delta H}{R}; \Delta H = -tga \cdot R = -(-512) \cdot 8 < 314 = 4256,8 \text{ J/mol},$$

$$-\Delta G = RT \ln MHQKK; \quad -\Delta G = 8,314 \cdot 293 \cdot \ln 1,51 \cdot 10^{-3} = -15823,4 \text{ J/mol}.$$

Mitsella hosil qilish entropiyasini Gibbs-Gelgolts tenglamasidan foydalanib topamiz: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, bundan $\Delta S = \frac{-4256,8+15823,4}{293} = 39,47 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$



7.18. *a-pasm.* $\ln MHQKK$ ni $\frac{1}{T}$ ga bog`liqlik grafigi.

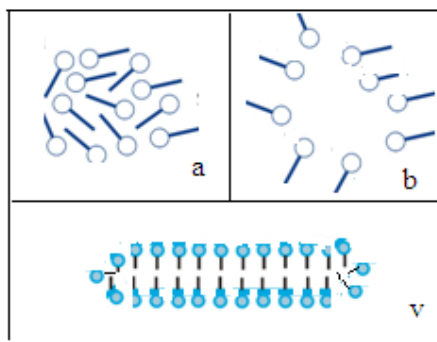
Liofil dispers sistemalardagi mitsellalar tuzilishi.

Kolloid SFM eritmasida MHQKKga mos konsentratsiyada sferik (sharsimon) mitsellalar yoki Gartli mitsellari hosil bo`ladi. Suvli eritmada sferik mitsellar qutbli guruhlardan qobiqlangan suyuq uglevodorod yadrosidan tashkil topgan zich ixcham hosilalardan iborat bo`ladi (rasm 7.19, b).

Konsentratsiyani ortishi bilan kolloid SFM eritmasidagi mitsellalar o`lchami kattalashadi, uglevodrodli zanjirlar bir-biriga nisbatan ko`proq paralellashib boraveradi; natijada plastinkasimon mitsellar (Mak-Ben mitsellalri) hosil bo`ladi (rasm 7.19,v). Suvli eritmada bu mitsellalar kolloid SFM molekularining ikkita qatlamidan tashkil topgan va bir-biriga qarama-qarshi joylashgan uglevodorodli zanjirlardan tashkil topadi;

Erituvchi tomoniga esa moleuklarning qutblangan tomoni o`chirilgan bo`ladi. Plastinkali mitsellalar bir-biriga paralel joylashadi, etarlicha konsentrik bo`lgan eritmalarda mitsellalar lentalar va pardalar ko`rinishidagi gel strukturasi ga o`tishi mumkin.

Mitsellalar agregatsiyalar soni (mitselladagi molekular soni) va mitsellalar massasi (molekular massasining yig`indisi) bilan harakterlanadi.



7.19-rasm. Mitsellalar hosil bo`lish sxemasi:

a-suyultirilgan eritma-kolloid SFMning alohida molekullarini saqlaydi;

b-konsentrik eritma-sferik mitsella saqlaydi;

v- kontsentrik eritma-plastik mitsella saqlaydi.

Suvdagi ayrim kolloid SFM mitselalarining o'lchami nur tarqatish va diffuziya usullarida aniqlangan. Ularning natijasi jadval 7.4 da keltirildi.

Jadval 7.4.

Suvdagi ayrim SFM ning mitsellyar massasi va agregatsiya soni

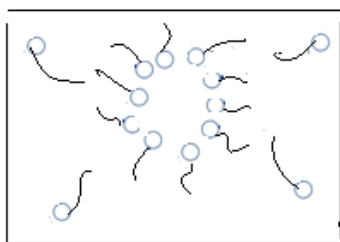
Таркиб	Mitsellyar massa	Agregatsiyalar soni
<i>Natriy dodetsilsulfat</i> $C_{12}H_{25}OSO_3Na$	26000	90
<i>Natriy laurat</i> $C_{11}H_{23}COO Na$	12400	50
<i>Natriy miristat</i> $C_{13}H_{27}COO Na$	23800	95
<i>Natriy palmitat</i> $C_{15}H_{31}COO Na$	47300	170
(8) Oksietilirlangan oktilfenol $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_8H$	208000	373
(9) Oksietilirlangan oktilfenol $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$	81300	135
(12) Oksietilirlangan oktilfenol $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}H$	53500	73

Jadvalda keltirilgan ma'lumotlar quyidagilarga guvohlik beradi:

1) kolloid SFM gomologik qatorida uglevodorod zanjirini uzayishi bilan mitsellyar massa va agregatsiyalar soni ortadi;

2) SFM molekulyatsiyasidagi qismini ortishi bilan mitsellyar massa va agregatsiyalar soni kamayadi.

SFM larning suvsiz eritmalarda teskari mitsellalar vujudga keladi: ularning yadrosi qutblangan guruhlarni, uglevodorodli zanjirlar esa erituvchi tomon yo`naladi (rasm-7.42).



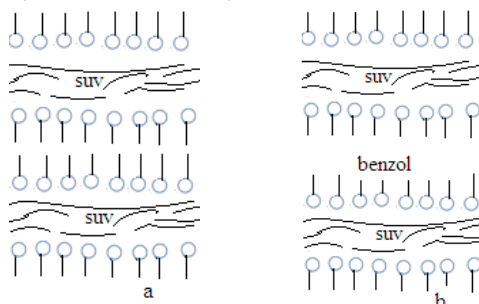
7.20-rasm. Kolloid SFM teskari mitsellalarining struktura sxemasi.

Solyublizatsiya. Kolloid SFM eritmasining muhim xossalaridan biri solyublizatsiyadir. Bu xossasi bilan SFM xalq ho`jaligining va tibbiyotning turli sohalarida keng qo`llanilmoqda.

Solyublizatsiya deb erimaydigan yoki kameriydigan kichik molekulari birikmalarni kolloid SFM ishtirokida (mitsellyar sistemalarda) suvli fazaga o`z-o`zidan o`tishiga aytiladi. Masalan, kolloid SFMning etarlicha kontsentrik eritmasida suvda amalda eriydigan organik birikmalar eriydi: alifatik va aromatik uglevodorodlar, moyda

eriydigan buyoqlar va boshqalar. Solyublizatsiyani, shuningdek, kolloid eruvchanlik ham deyiladi. Suvni kolloid SFMning suvsiz eritmasida kolloid eritmasi teskari solyublizatsiya deyiladi.

Solyublizatsiyaning mexanizmi-mitselalarning gidrofob yadrosida qutblangan moddalarning erishi bilan tushuntiriladi. Masalan, kolloid SFM eritmasiga benzol solinsa, bu qutblanmagan modda SFM ning gidrofob qatlamida eriydi (rasm 7.21,b).



7.21-rasm. Solyubilizatsiya sxemasi

Solyublizatsiyalangan moddalarning miqdori kolloid PAV konsentratsiyasiga bog`liq. Mitsellyar sistema eriydigan modda solyublizat deyiladi.

Solyublizatsiya xodisasi xalq ho`jaligining, tibbiyotning turli sohalarida keng qo`llaniladi. Jumladan, oziq-ovqat sohasida, farmatsevtik texnologiyada suyuq dori vositalarini olishda muhim ahamiyat kasb etadi.

Suv-fosfolipid sistemasi yaxshilab aralashtirilganda sferik mitsellalari – liposoma hosil bo`ladi (rasm 7.22).



7.22 - rasm. Liposoma tuzilishi

Fosfolipidlar molekulasi liposomalarda ikki qatlamli membrana hosil qiladi; unda qutblangan guruhlar suvga, qutblanmaganlari esa bir-biriga yo`naltirilgan holatda bo`ladi. Liposomalarni biologik membranalar modeli deb qarash mumkin. Liposomalar yordamida membranalar o`tkazuvchanligi o`rganish va unga turli omillarning birikmalarining ta'sirini sinash mumkin.

Liposomalar dori moddalarini u yoki bu organlarga yoki jarohatlangan.

Eslatma:

- ✓ Liofil dispers sistemalar termodinamik jihatdan barqaror, qaytar va o`z-o`zidan ham makrofazadan, ham kolloid SFM eritmasidan hosil bo`ladi.
- ✓ Kolloid sirt faol moddalar-mitselyar sistema hosil qilishga qobilyatli SFM dir.
- ✓ Kolloid SFM aionaktiv, kationaktiv, amfoter va noionogen turlarga bo`linadi.
- ✓ Kolloid SFM eritmalarida mitsellalarni hosil bo`lishi ma'lum bir kontsentratsiyada sodirbo`ladi bu mitsella hosil qiluvchi kritik kontsentratsiya (MHQKK) deyiladi.
- ✓ MHQKKga mos kontsentratsiyada sferik mitsellalar (Gartli mitselallari), qatta kontsentratsiyalarda esa – plastinkasimon mitsellalar (Mak-Ben mitselallari) hosil bo`ladi.
- ✓ MHQKK ni aniqlash usullari sistemadagi MHQKK sohasida keskin o`zgartiradigan fizik-kimyxo xossalari o`lchashga asoslangan.
- ✓ Solyublizatsiya (kolloid eruvchanlik)- bu mitsellyar sistemalarda berilgan erituvchida erimaydigan birikmalarni o`z-o`zidan erish jarayoni.
- ✓ Solyublizatsiya – solyublizatni mitsella ichiga kirishi bilan tushuntiriladi.
- ✓ Solyublizatsiyadan suvda erimaydigan dori vositalarini yoki biologik faol moddalardan suvda eriydigan preparatlar olishda foydalaniladi.
- ✓ Kolloid SFM farmatsevtika sanoatida emulgatorlar, stabilizatorlar sifatida qo`llaniladi.

Nazorat savollari:

1. Qanday dispers sistemalar liofil sistema deyiladi? Ular liofob sistemalardan nima bilan farqlanadi?
2. Liofil dispers sistemalarni o`z-o`zidan hosil bo`lishda qanday termodinamik sharoitlar lozim?
3. Liofil sistemalarda dispers faza zarrachalarini (mitselalarni) hosil bo`lishi qanday sodir bo`ladi?
4. Kolloid SFM nima? Ular qanday sinflanadi?
5. Kolloid SFM eritmasida mitsellarni hosil bo`lishi nimalarga bog`liq?
6. Mitsella hosil bo`lish kritik kontsentratsiyasi (MHQKK) nima? U nimaga bog`liq? U qanday aniqlanadi?

7. Gartli mitsellasi qanaday tuzilgan? Mak-Ben mitsellasichi? Oleat kaliy mitsellasining suvda va benzoldagi tuzilish sxemasini chizing.

8. Solyublizatsiya nima, bundan farmatsevtika amaliyotida qanday foydalaniladi?

9. Kolloid SFMning qaysi xossalari ularni keng qo'llanishiga sababchi bo'ladi?

VIII BOB. YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR.

Yuqori molekulyar birikmalar (YuMB) deganda molekulyar massasi 10000 g/mol dan katta moddalar tushuniladi.

$$M_{\text{YuMB}} \geq 10000 \text{ g/mol.}$$

YuMB inson hayot faoliyatida, shuningdek, fan texnikaning turli sohalarida muhim ahamiyat kasb etadi. Biopolimerlar – tabiiy yuqori molekulyar birikmalar bo'lib, barcha tirik organizmlarning struktura asosini tashkil etadi va hayot faoliyatining barcha jarayonlarida ishtirok etadi. Biopolimerlarga oqsillar, nuklein kislotalar, polisaxaridlar va boshqalar kiradi. Tabiiy YuMBga aralash biopolimerlar ham kiradi, masalan, lipoproteidlar, glikoproteidlar, lipopolisaxaridlar ham YuMBga kiradi.

Farmatsevtika amaliyotida YuMB yo'naltirilgan biologik ta'sirga ega moddalar (dori vositalari yoki yordamchi vositalar, dori turlari) ishlab chiqishda muhim ahamiyat kasb etadi. Dori moddalarining ta'sir doirasini uzaytiradigan – prolongirlovchi yuqori molekulyar birikmalar, qon va plazmalarni almashtiruvchi YuMB eritmaları alohida ahamiyat kasb etadi. Polimerlar dori shakllarini olishda muhim ahamiyatga ega kapsulalar qobig'ini olishda, tabletkalarni qoplashda, ular uchun yordamchi vositalar olishda, shuningdek, surtmalar, gellar, pardalar, plasterlar olishda ham nihoyatda zarur.

8.1. Yuqori molekulyar birikmalarning sinflanishi va nomenklaturasi

YuMB bir-biri bilan kovalent bog'lar orqali bog'langan ko'p sonli zvenolardan tashkil topadi. Shu sababli ko'pincha "YuMB" atamasi o'rniga "polimerlar" atamasi qo'llaniladi. Yuqorida ta'kidlagandek, biologik kelib chiqishga ega YuMB – biopolimerlar deyiladi.

Polimerlarni hosil qiluvchi monomerlar turiga va soniga qarab – gomopolimerlar (barcha zvenolari bir hil bo'lsa) va geteropolimerlarga (YuMB bir nechta turdagi monomerlardan tashkil topgan) bo'linadi. Chunonchi, kraxmal va glikogen – gomopolimerlar, nuklein kislotalar va oqsillar – geteropolimerlardir.

Agar geteropolimerlar tartibli ravishda 2-3 ta bir hil zvenolardan tashkil topgan bo'lsa – sopolimerlar deyiladi.

Gomopolimerlar polimerizatsiya reaksiyalarida, geteropolimerlar – polikondensatsiya reaksiyalari orqali olinadi.

YuMB kelib chiqishiga qarab yana tabiiy va sintetik polimerlarga bo'linadi. Tabiiylariga oqsillar (proteinlar), yuqoripolisaxaridlar

(kraxmal, sellyuloza, inulin), tabiiy kauchukni misol qilib ko'rsatish mumkin.

Sintetik YuMB yuqorida ta'kidlangandek, polimerizatsiya va polikondensatsiya usullarida olinadi. Ularga sintetik kauchuk, polibutadien, polixloropren va b.

8.1.1. Yuqori molekulali birikmalarni olish usullari

Avvalo ta'kidlash lozim, YuMB turli hil o'simlik va hayvonlar organizmida saqlanadi. Ularni ekstraktsiya, fraksion cho'ktirish va boshqa usullarda ajratib olish mumkin (oqsillar, polisaharidlar va b.).

Polimerizatsiya – bu ko'p miqdordagi qo'shb kichik molekulali birikmalarni (monomerlarni) birlashtirish jarayonidir. Polimerizatsiya jarayonida yot moddalar ajralmaydi. Bu usulda polietilen, polivinilxlorid, poliizobutilen va boshqa YuMB sintez qilinadi.

Polikondensatsiya deganda bir hil molekulali yoki turlicha tuzilishga ega bo'lgan molekulalarni kichik molekulali birikmalar ajratib birlashtirish jarayoniga aytiladi. Polikondensatsiyada dastlabki monomerlar o'z molekulasida kamida ikkita funktsional guruh (-OH, -COOH, -NH₂, va b.) saqlashi lozim.

Bifunktsional birikmalar polikondensatsiyaga uchraganda chiziqli yoki xalqali YuMB olinadi. Uch – va tetrafunktsional birikmalar polikondensatsiyalanganda fazoviy YuMB hosil bo'ladi. Masalan, ikki atomli spirtlar polikondensatsiyalanganda chiziqli oddiy poliefirlar hosil bo'ladi:



YuMBni, shuningdek, kimyoviy o'zgartirishlar (modifikatsiyalar) yordamida olish mumkin. Bu usul kimyoviy reaksiyalarga asoslangan bo'lib, unda tayyor YuMBga chngi funktsional guruhlar kiritiladi, yoki mavjud guruhlar yangisiga almashtiriladi, yo bo'lmasa, makromolekulani destruktiviyasi, ularni tikilishi sodir bo'ladi.

Modifikatsiya reaksiyalarini xarakteriga qarab, ular ikki turga bo'linadi:

1) polimer o'zgarishlar va makromolekulali reaksiyalar.

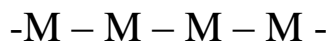
Masalan, sedyuyuyulozani azot kislotasi bilan reaksiyaga kiritib trinitrat sellyuloza olinsa – polimeranalogli o'zgarish bo'ladi; poliakril kislotani makromolekulasi etilenglikol bilan tikilsa, fazoviy polimer hosil bo'ladi.

Yuqori molekulali birikmalarni sinflanishi.

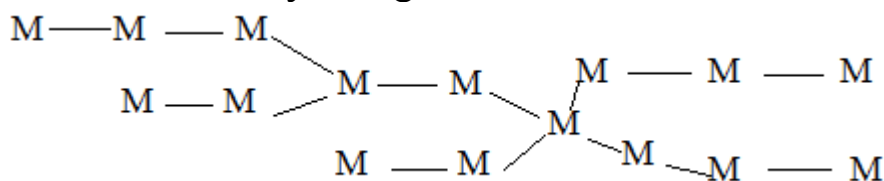
YuMB tabiiy (oqsillar, yuqori polisaxaridlar, pektinlar, tabiiy kauchuk, ipak) sintetik YuMB mavjud. Ular polimerizatsiya polikondensatsiya usullarida olinadi (plastmassalar, sintetik tolalar).

YuMB muhim amaliy xossasi ularning tuzilishi bilan uzviy bog`liq. Polimer zanjirining 3 hil strukturasi mavjud: chizikli, tarmoqlangan, fazoviy.

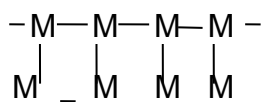
Chizikli polimerlar (tabiiy kauchuk) bir o`lchamli uzun zanjirdan tuzilgan.



Tarmoqlangan polimerlar yon tomondan tarmoqlangan. Masalan, kraxmal molekulasi shunday tuzilgan.

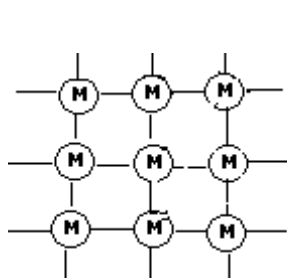


Narvonsimon polimerlar:

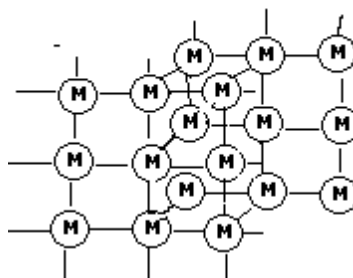


Ularga ayrim sellyuloza va sun`iy tolalar kiradi.

Fazoviy polimerlar uch o`lchamli to`r ko`rinishida bo`lib, zanjirlar kesmasini kimyoviy bog`lar bilan bog`lanishi natijasida hosil bo`ladi (masalan, formaldegid smolalari). Fazoviy polimerdan tikilgan strukturaga ega bo`lgan polimerlar alohida o`rin egallaydi. Zanjirlar qisqa ko`prik – kimyoviy bog`lar bilan kislorod yoki oltingugurt bog`langan bo`ladi. Bunday strukturaga rezinani misol qilib keltirish mumkin;



yassi to`r



fazoviy to`r

8.2. YUMB Eritmasining qovushqoqligi. Shtaudinger tenglamasi

Qovushqoqlik (ichki ishqalanish) – muxit xarakatlanishga karshilik qilish mezon. Bu qiymatni qovushqoqlik koeffitsienti η tavsiflaydi.

I. Nyuton suyuqliklarni laminar (qatlamli) oqishi uchun ushbu bog`liqlikni aniqladi:

$$P = \eta \frac{dy}{dt}$$

Bu erda: P – kuchlanish, Pa;

η – dinamik qovushqoqlik koeffitsienti Pa.s;

$\frac{dy}{dt}$ nisbiy deformatsiya tezligi, c^{-1}

YuMB eritmaları Nyuton qonuniga bo`ysinmasligi ko`rsatadi. Qovushqoqlik koeffitsienti η kuchlanishga bog`liqligi murakkab xarakterga ega (rasm 8.1) va nazariy jihatdan taxminiy ifodalanadi, chunki qovushqoqlik nazaryasi faqat suyultirilgan eritmalar uchun ishlangan.

Agar erituvchining qovushqoqlik koeffitsienti η bilan belgilansa, YuMB eritmasining qovushqoqlik koeffitsienti $\eta_{er.}$ Orqali belgilansa, u holda bu qiymatlarning nisbati $\eta_{er.}/\eta_0$ kapillyardan oqish vaqtiga t/t_0 ga teng bo`ladi va nisbiy qovushqoqlik deyiladi.

$$H_{nisb.} = \eta_{er.}/\eta_0 = t/t_0. \quad (8.2.1)$$

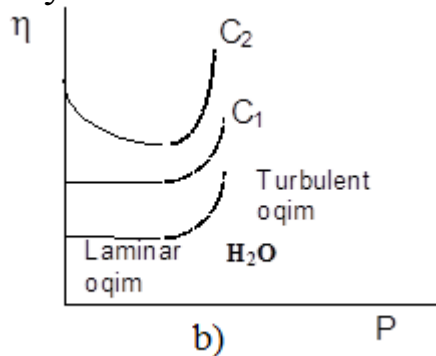
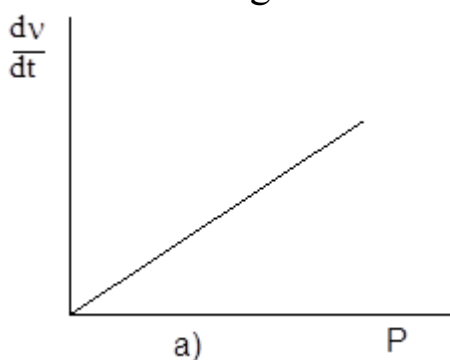
Nisbiy qovushqoqlikdan tashqari, solishtirma qovushqoqlik ham ishlatiladi. Ushbu formula bo`yicha ifodalanadi:

$$H_{sol.} = \frac{\eta_{\text{ep.ma}} - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{nis.} - 1, \quad (8.2.2)$$

Keyingisi keltirilgan qovushqoqlik:

$$H_{kelt.} = \eta_{solt.}/c \quad (8.2.3),$$

buerda C -eritmadagi VMB konsentratsiyasi.

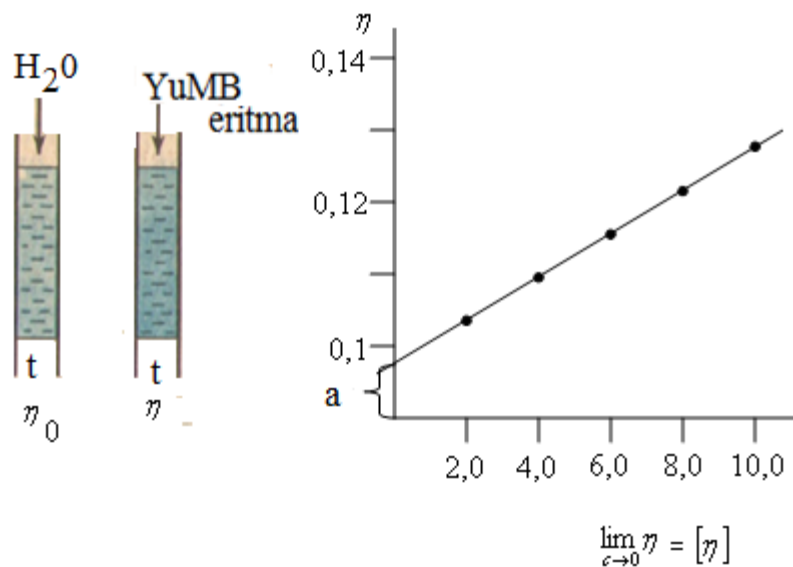


8.1- rasm. Nyuton suyuqliklarining (a) laminar oqim uchun nisbiy deformatsiya tezligini (a) va suvning dinamik qovushqoq koeffitsenti va YuMB eritmasining (C_1, C_2) quyilgan kuchlanishga bog`liqligi (b)

Kontsentratsiyalar intervali kichik bo`lsa oddiyroq bog`liqlik mavjud:

$H_{kelt.} = a + bc$, (8.2.4), buerda a, b-doimiy koeffitsientlar.

Bu bog`liqlikning grafigi to`g`ri chiziqli bo`ladi (rasm 8.2; b)



8.2-rasm. Nisbiy η_{nisb} keltirilgan η_{kelt} va xarakteristik $[\eta]$ qovushqoqliklar va ular orasidagi o`zaro bog`liqlik.

Rasm 8.2 dan ko`rinib turibiki, to`g`ri chiziqni ordinata o`qi bilan kesishgan joyidagi kesma a tajriba orqali topiladi polimer eritmasining va xarakteristik qovushqoqligi deyiladi.

Xarakteristik qovushqoqlik polimerning molekulyar massasi bilan Shtaudinger formulasi orqali bog`langan.

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (8.2.5)$$

bu erda K-proportsionallik koeffitsienti bo`lib, tajribada topiladi; α -daraja ko`rsatkichi; y $\frac{1}{2} \leq \alpha \leq 1$ oralig`ida o`zgaradi; α – qiymati elastik (globula) polimerlar uchun $\frac{1}{2}$ ga, qattiq (tayoqchasimon) polimerlar uchun esa 1 ga teng.

8.2.5 Shtaudinger tomonidan empirik tarzda topilgan bo`lib, YuMB molekulya massasini tajribada topishda qo`llaniladi.

Shtaudinger formulasi polimerlar eritmasining qovushqoqlik oqimi molekulyar zanjirning konformatsiyasi va ularning qattiqligi bmlan uzviy bog`liqligini qo`rsatadi. Tuguncha (sfera) oqimini kuchayishi bilan YuMB molekulalarining suyuqlik oqimida cho`zilishi va oqim

qarshiligini pasayishi kuzatiladi. Molekulalar ushbu oqim yo`nalishi bo`yicha yoki ko`ndalangiga cho`ziladi, natijada YuMB eritmasining qovushqoqligi o`zgaradi.

Eslab qoling:

- ✓ Polielektrolitlar – YuMB bo`lib, ionogen guruhlar saqlaydi.
- ✓ Oqsilning ionlashgan asosiy guruhlari, uning ionlashgan kislotali guruhlari teng bo`lgan vaqtdagi pH qiymati – izoelektrik nuqta deyiladi.
- ✓ Koatservatsiya (YuMB ning kontsentrlangan eritmasidan yangi fazani ajralishini) – dori vositalarini tashqi muhit ta'siridan himiyalash uchun mikroapsulirlashda qo`laniladi.
- ✓ Polielektrolitlar eritmalarinig osmotik bosimini ortiqcha kichik molekulali birikma mavjud bo`lganda o`lchash lozim; shunda faqat ionlarninggina osmotik bosimi o`lchanadi;
- ✓ Iviq – oquvchanligi yo`qotilgan va qattiq jismning ayrim xossalari (mustahkamlik, qayishqoqlik, shaklni saqlab qolish qobiliyati) ega bo`lgan YuMB eritmasidir.
- ✓ YuMB eritmasining iviqlanishi sababi – makromolekulalar orasida bog`lar va natijada fazoviy to`r hosil bo`lishidir.
- ✓ Tikotropiya – mexanik ta'sir natijasida buzilgan iviqni o`z-o`zidan yana tiklanishi.
- ✓ Sinerezis – iviqdan o`z-o`zidan yangi faza – kichik kontsentratsiyali YuMB eritmasini ajrash.
- ✓ Iviq ko`rinishidagi dori preparatlarini yumshoq zich va tog`aysimon ko`rinishda tayyorlash mumkin.

Nazorat savollari:

1. YuMB ni eritish mexanizmi kichik molekulali moddalarni eritish mexanizmidan nima bilan farqlanadi?
2. Bo`kish, chegarali bo`kish? Chegarasiz bo`kish nima?
3. Bo`kish darajasi nima? U qanday aniqlanadi?
4. Bo`kish tezligi konstantasi qanday hisoblanadi?
5. Polimerni erishiga qanday omillar ta'sir ko`rsatadi?
6. YuMBni eritishda jarayon termadinamikasi qanday rol o`ynaydi?
7. Tuzlash va koagulyatsiya xodisalari nima bilan farqlanadi?
8. Tarkibida globulin ($U\text{ЭH}=7,0$), albumin($U\text{ЭH}=4,9$) va kollagen ($U\text{ЭH}=4,0$) saqlagan eritmadan qaysi pH da albuminni ajratib olish mumkin? Bu qanday amalga oshiriladi?
9. Koatservatsiya nima?

10. Nima uchun polielektrolitlarning osmotik bosimi o`rganilganda Donnan effekti inobatga olinish zarur? Yuqori molekulyar ionlarning osmotik bosimini qanday o`lchash mumkin?

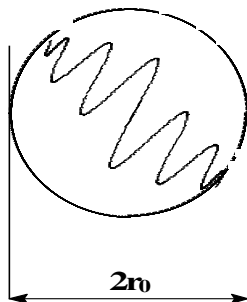
11. Membranali biopotensial nima? Uning vujudga kelishining sababi nimada?

12. Iviqlar hosil bo`lishining sharoiti qanday? Iviqlarning asosiy xossasi qanday? Farmatsiyada ular qo`llanadi?

8.2.1. Yuqori molekulyar birikmalar eritmalari (molekulyar kolloid sistemalar)

YuMB eritmalari o`zining xossalari bo`yicha kichik molekulyar birikmalar eritmasidan keskin farq qiladi. Shu bilan bir qatorda ular asliyi dispers sistemalar-gidrozollarga o`xshash tomonlari ko`p. Shu sababli YuMB eritmalari ko`p vaqtdan beri dispers sistemalarga kiritilib, molekulyar kolloid sistemalar deyiladi.

Sintetik qayishqoq zanjirli YuMBning makromolekulalari suyultirilgan eritmalarda g`ovak tuganakli-globula konformatsiyasini egallaydi (rasm 8.3).



8.3-rasm. YuMB globulasi. r_0 - globulani tabsiflovchi sfera radiusi.

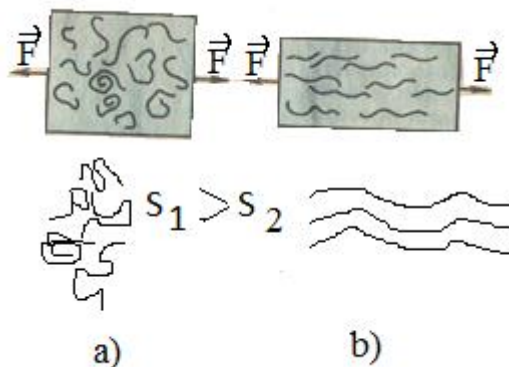
Bu tuganakli xajmida monomer zvenolarining konsentratsiyasi juda kichkina. Makromolekulalarning katta o`lchami va turli hil konformatsiyasi kichik molekulyar birikmalar eritmasinikidan farqli o`laroq YuMB eritmasini suyultirilgan va konsentrikklarga bo`lish har doim to`g`ri emas. YuMB eritmasini suyultirilgan deyish mumkin, agarda erigan modda konsentratsiyasi shu darajada kichikki, undagi makromolekulalar orasidagi o`rtacha masofa tuganak o`lchamidan anchagina katta bo`lsin.

YuMB xossasi nafaqat makromolekulalar o`lchamiga, balki ularning konformatsiyasiga ham bog`liq.

Masalan, YuMB globula-molekulyar bo`lsin (gemoglobin, pepsin, tripsin, pankreatin) quruq ko`rinishda kukun holida bo`ladi va eritilganda

kuchsiz bo`kadi. Bunday YuMB eritmasi xattoki nisbatan yuqori konsentratsiyada ham kichik qovushqoqlikka ega bo`ladi.

Kuchli assimetrik molekulari YuMB (jelatin, sellyuloza va uning xosilalari) eritilganda kuchli bo`kadi va yuqori bo`kuvchan eritmalar hosil qiladi. Buni quyidagicha yozish mumkin: $[K]_{in} = C_{o,p}^K + y$, $[A]_{in} = C_{o,p}^{-a-x}$, bu erda u va x – o`rtacha qiymatdan chetlanish ($C_{o,p}^K$ va $C_{o,p}^A$) bo`lib, unda “in” bo`limda YuMB mavjud bo`lganda vujudga keladigan muvozanatdagi konsentratsiyalarini ($[K]_{in}$ va $[A]_{in}$) ko`rsatadi.

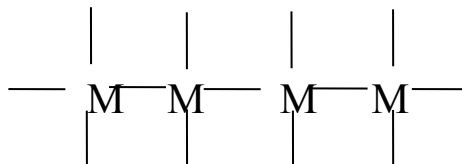


8.4.-rasm. YuMB mehanik tasirda strukturasi o`zgarishi: a) globula, b) mehanik tasiridagi elastic holati

S_1 Erigan moddasi > yuqori molekulari birikmalar (YuMB) dan tashkil topgan eritmalar molekulyar kolloid sistemalar deyiladi. Bunday eritmalar uzoq vaqt zollarga o`xshash xossalari bo`yicha dispers sistemalariga kiritilgan. Aslida bunday ta'rif mantiqqa to`g`ri kelmaydi. Chunki YuMB eritmaları bir fazali gomogen sistema bo`lib, barcha chin eritmalar kabi mikroheterogen zollardan farqlanadi.

Makromolekulalarga (grek. “makros” –katta va molekula) shartli ravishda, 1000 va undan ko`p kimyoviy bog`langan atomlar kiradi. Shunday makromolekulalardan tashkil topgan moddalar, yuqori molekulari birikmalar deyiladi. YuMB molyar massasi 106 g/mol va undan yuqori bo`lishi mumkin.

Polimerlar deganda makromolekulalardan tashkil topgan, zanjirli strukturadan iborat moddalarga aytiladi. Bunday makromolekulalar bir hil yoki turli atom guruhlaridan (zvenolar M tarkibi) tashkil topadi. Zvenolar bir-biri bilan kovalent bog`lar orqali chiziqli ketma-ket zanjir hosil qiladi. Monomer zveno – YuMBda takrorlanib turuvchi struktura birligidir:



bu erda M_n marta takrorlanadi (n – polimerlanish darajasi)

Ko'p hollarda "YuMB" va "polimer" tushunchalari sinonim sifatida qo'llaniladi. Masalan, polibutadien (kauchuk), polietilen, polivinilxlorid va b. Boshqa guruh polimerlar polikontsensatsiya reaksiyasi yordamida sintez qilinadi. Bunday YuMBga oqsillar, poliamidlar, polisaxaridlarni misol qilib ko'rsatish mumkin.

8.2.2. YuMB eritmasining xossalari.

YuMB ga kichik molekulalari birikmalar qo'shilsa, ularning xossalari keskin o'zgaradi. Masalan, sellyulozadan ishlab chiqarilgan sellofan parda glitserin bilan ho'llansa, uning kichik molekulalari sellyulozaning molekulalararo bo'shlig'iga kirib, xuddi moylangandek ta'sir etadi. Natijada YuMB ning molekulalararo bog'i yumshaydi va parda yumshoqroq, elastikroq holatga o'tadi, bundan holat, ya'ni: polimer (YuMB)ning ilastikligini (yumshoqligini) ozgina miqdordagi kichik molekulali birikma ta'sirida ortishi plastifikatsiya deyiladi.

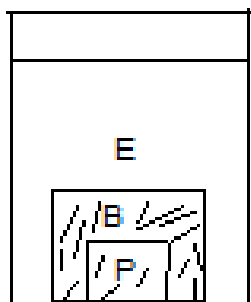
YuMB bo'kishi va erishi.

YuMBning erituvchi (KMB) bilan kontaktlanishi natijasida avval bo'kish, keyin palimerini erishi kuzatiladi. Polimer modda ichiga erituvini kirib, uning hajmi va massasini kattalashishi bilan kuzatiladigan jarayon bo'kishi deyiladi. Bo'kishning miqdoriy jihatdan bo'kish darajasi bilan o'lchanadi:

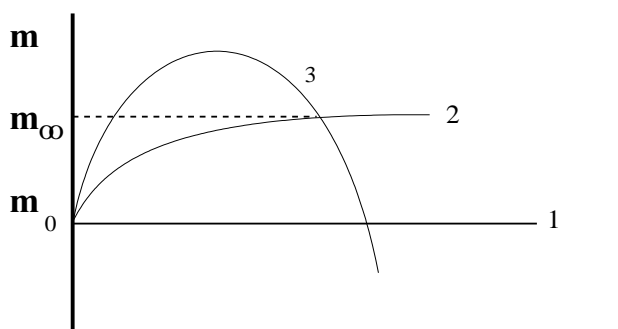
$$\alpha_m = \frac{m-m_0}{m_0} \text{ yoki } \alpha_v = \frac{V-V_0}{V_0} \quad (8.2.6)$$

bu erda m_0 - boshlang'ich massa; V_0 –polimer namunasining boshlang'ich hajmi; m -massa, V – bo'kkan namuna xajmi. Rasm 8.5 polimerning bo'kishi ifodalangan. YuMB ning bo'kish darajasi uning qatqlashiga bog'liq. Polimer zanjirlari orasida ko'ndalang bog'lar (tikilgan) soni ko'p bo'lgan qattiq YuMB da bo'kish darajasi katta bo'ladi.

Masalan, kuchli vulkanizatsiyalangan rezina - ebonit benzolda amalda bo'kmaydi (rasm 8.6., 1- egri). Kauchuk (rezina) benzinda chegarali bo'kadi (2-egri). Sovuq suvda jelatin ham chegarali bo'kadi. Jelatina issiq suv yoki tabiiy kauchukka benzol qo'shilsa bu polimerlarni chegarasiz bo'kishga olib keladi (3-egri).



8.5-rasm. Bo'kishda namuna hajmi va massasini ortishi.



8.6-rasm. Turli qattqlikka ega polimer zanjiri saqlagan YuMB ning bo'kish kinetikasi.

Bo'kish jarayonining termodinamikasi.

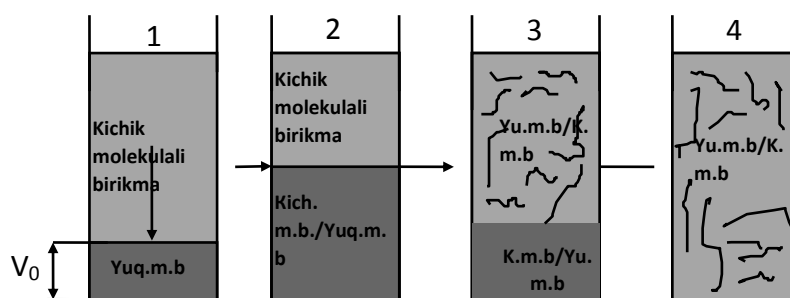
Kichik molekullali birikmalar (KMB) YuMBga qaraganda xarakatchanroq bo'lgani uchun, bo'kish jarayonida ular polimer ichiga kiradi; bunda zanjirlar bir-biridan itariladi, polimer hajmi kengayadi. KMBning polimer ichiga kirishi ushbu tengsizlik bo'lganda ro'yobga chiqadi: $\mu_0(H_2O) > \mu_n(H_2O)$

bu erda $\mu_0(H_2O)$ -toza suvning kimyoviy potentsiali, $\mu_n(H_2O)$ - polimerdagi suvning kimyoviy potentsiali.

Bo'kish o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayon. Binobarin, termodinamikaning II qonuniga muvofiq, bo'kishda Gibbs energiyasining o'zgarishi manfiy qiymatga ega bo'ladi:

$n(\mu_0 - \mu_n) = \Delta G_{\text{bo'kish}} < 0$, bu erda n -polimerga o'tgan suvning molyar miqdori.

Keyingi rasmda bo'kish jarayonining ketma-ket sodir bo'ladigan bosqichlari ifodalangan. Bo'kish jarayonida sistemaning entalpiyasi va entropiyasi o'zgaradi.



8.7. – rasm. Bo'kish bosqichlari

Rasmdagi 1dan→2ga o'tishda erituvchini polimerga kirishi ifodalangan. Bu jarayon issiqlik chiqishi bilan kechadi: $\Delta H_{bo'kish} < 0$. Buning sababi YuMB molekulasini solvatlanadi. Entropiya juda kam o'zgaradi, binobarin, bu bosqichdagi Gibbs energiyasining o'zgarishi entalpiya omili (faktori) bilan belgilanadi: $\Delta G_{1,2} \cong \Delta H_{bo'kish} < 0$

Rasmdagi 2 dan→3 ga o'tish jarayonida esa makromolekulani erituvchining barcha hajmi bo'yicha tarqalishining dastlabki bosqichi ko'rsatilgan. Bunda sistemaning entropiyasi ortadi ($\Delta S_{2,3} > 0$). Buning sababi polimer to'ri g'ovaklashadi va erish mobaynida polimer molekulasini qisman erkinlashadi. Sistemaning entalpiyasi bu bosqichda juda kam o'zgaradi. ($\Delta H_{2,3} = 0$) va Gibbs energiyasining o'zgarishi entropiya omili tufayli sodir bo'ladi (17.5 – rasm):

$$\Delta G_{2,3} = -T\Delta S_{2,3} < 0$$

Rasmdagi 3dan 4ga o'tishda YuMB makromolekulasini erituvchida tarqalishi natijasida gomogen eritma hosil bo'lish jarayonining oxirgi bosqichi ifodalangan. Bu jarayonda sistemaning entropiyasi keskin ortadi ($\Delta S_{3,4} \gg 0$), entalpiya bo'lsa, qariyb o'zgarmaydi ($\Delta H_{3,4} = 0$). Chunki eski bog'larni uzilishi yoki yangilarini hosil bo'lishi kuzatilmaydi. Bu bosqichdagi Gibbs energiyasining o'zgarishi butkul entropiya o'zgarishi bilan tushuntiriladi.

Termodinamikaning I qonuniga muvofiq polimerning bo'kish va erish jarayonining to'liq Gibbs energiyasi oraliq bosqichlar Gibbs energiyalarining yig'indisidan topiladi. (Gess qonuniga o'xshash).

$$\Delta G_{erish} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3} + \Delta G_{3,4}$$

Birinchi ikkita qo'shiluvchi ($\Delta G_{1,2}$ va $\Delta G_{2,3}$) bo'kishga ta'luqli bo'lgani uchun, bo'kishdagi Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta G_{bo'kish} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3}$$

$\Delta G_{bo'kish}$ manfiy qiymatga ega, binobarin, YuMB bo'kishi o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayondir.

8.2.3. Yuqori molekulali birikmalar eritmasining reologik xossalari.

Reologiya (gekcha “rhcos”-oqish, oqim “logos”-fan)—jismlarning deformatsiyalanishi va oquvchanligi xaqidagi fan; bu fan egiluvchanlik, plastiklik (mayinlik) va qovushqoqlikni turlicha bog`lanishini aniqlaydi.

Jismning deformatsiyasi deb, uning yaxlitligi saqlab qolinganda uning shaklini nisbiy o`zgarishiga aytiladi.

“Reologiya” degan atamani ilk bor amerikalik olim Yu. Bingam fanga kiritgan. U suyuqlik va dispers sistemalarning reologik xossalarini o`rgangan.

Polimer jismlar ularga yuk ta'siridan ettirilganda egiluvchan va plastik deformatsiyaga uchraydi.

Egiluvchan deformatsiyada jism strukturasi undan yuk (kuchlanishi) olinishi bilanoq to`liq qaytariladi (tiklanadi).

Qoldiq deformatsiya qaytmas bo`lib, jism strukturasi o`zgarish yuk olingandan so`ng ham o`zgarmasdan qoladi.

Plastik deformatsiya – qoldiq deformatsiya bo`lib, unda jismning buzilishi ro`y bo`lmaydi.

Egiltuvchan (uprugaya) deformatsiya jismda yuk ta'sirida sodir bo`ladi va yuk olinishi bilan u yo`qoladi. Egiluvchan deformatsiya xajmli jismni cho`zilishi yoki siqilishi, siljish va buralish deformatsiyasiga bo`linadi.

Plastik deformatsiya faqat shunday xolatda vujudga keladiki, qachonki yuk ta'sirida hosil bo`lgan kuchlanish, oqish chegarasidan yuqori bo`lsin va kuchlanish olingandan keyin ham saqlanib qolsin.

Qovushqoq oqish shu bilan farqlanadiki, u istalgan kichik kuchlanishda ham sodir bo`laveradi. kuchlanish ortishi bilan oqish tezligi kuchayadi va doimiy kuchlanishda chegarasiz davom etaveradi.

Polimerning muhim xususiyati – bu ularda rezinkaga o`xshash yuqori elastiklikni namoyon bo`lishidir. Rezinkaning lentasi o`n marta uzunlikkacha cho`zilishga chidamlidir; kuchlanish (yuklama) olingandan so`ng u yana dastlabki uzunligiga qaytadi.

Tipik reologik jarayon – bu egiluvchan (uprugiy), plastik (mayin) yoki yuqori elastik xossalari kuzatiladigan moddaning nisbatan sekin oqadigan holatidir.

Jismning reologik xossasi siljish deformatsiyasida ham kuzatiladi, bunda tashqi kuch ta'sirida jism qismlarida yassi parallel siljish (surilish) sodir bo`ladi.

Surilish deformatsiyasi nisbiy siljish γ bilan o`lchanadi $\gamma=y/x=\operatorname{tg}\alpha$

yoki kichik aralashganda $\gamma=dy/dx$, buerda y-yuqori qatlam aralshganda;

x-aralashish sodir bo`layotgan balandlik.

Jism deformatsiyasini chaqiruvchi kuchlanish R, kuch F ni u ta'sir qiladigan maydon Ω ga bo`lgan nisbati bilan o`lchanadi (o`lchov birligi – n/m^2 yoki Pa)

$$P=F/\Omega$$

Moddaning reologik xossasi qovushqoqlik yoki oquvchanlik orqali aniqlanadi.

Qovushqoqlik (ichki ishqalanish) – bu muhitni harakatlanishga bo`lgan qarshiligi.

Qovushqoqlik (dinamik) – bu moddaning xossasini tavsiflovchi qiymat bo`lib, moddaning bir qismini boshqasiga nisbatan siljishiga ko`rsatilgan qarshilikdir.

Suyuqlikning oqishi – qovushqoqlikka teskari qiymat. Agar qovushqoqlik suyuqlikni harakatlanishiga ko`rsatilagn qarshilik bo`lsa oqish uning tashqi ta'sir orqali harakatlanishidir.

Qovushqoqlik modda molekulalarini surilganida o`zaro ta'sirlanishi bo`lib, molekulalarni tortilish kuchini ortishi bilan kuchayadi. Shu sababli qutbli moddalar qovushqoqligi har doim qutbsiz moddalarnikidan katta bo`ladi.

Berilgan modda (suyuqlik yoki gaz) qatlamlarini bir-biriga nisbatan harakatlanishi natijasida sodir bo`ladigan ichki ishqalanish koeffitsienti η ko`pincha qovushqoqlik deyiladi.

Oquvchanlik – qovushqoqlikka teskari qiymat: $\tau=1/\eta$. Agar qovushqoqlik suyuqlikni harakatlanishga ko`rsatgan qarshiligini tavsiflasa, oqish esa – tashqi ta'sir bilan uni harakatchanligini ko`rsatadi. Moddaning uning tabiati va fizikaviy holatiga bog`liq bo`lib, suyuq, qattiq va oraliq (o`tuvchi) holatlarda turlicha namoyon bo`ladi.

Realogik xossalarni turli omillarga bog`liqligi grafik tarzda reologik egrilar ko`rinishida ifodalanadi: $\eta=f(P)$ yoki $Y=f(P)$ bu erda Y-suyuqlikni oqish tezligi; R-siljish kuchlanishi.

Suyuqliklarni oqishi ikkita turga bo`linadi laminar va turbulent.

Laminar deganda suyuqliklar qatlamini bir-biriga paralel tarzda oqishi tushuniladi. Laminar oquvchi suyuqliklarga misol qilib tinch ravon oquvchi daryolar suvini ko`rsatish mumkin. Turbulent oqishga – notinch turlicha to`lqinlonuvchi, o`ramalar hosil qiluvchi va qatlamlari o`zaro keskin aralashuvchi suyuqliklar oqimi tushuniladi. Masalan, tog`dan tushayotgan daryo suvi.

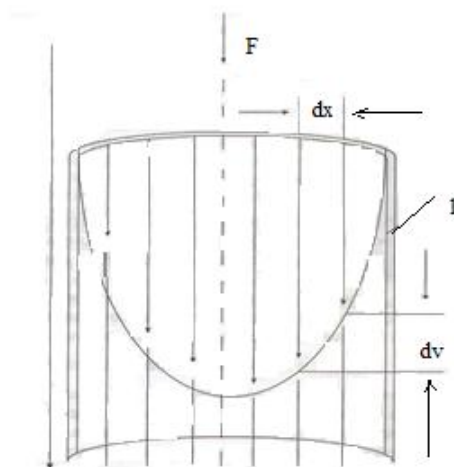
Laminar oqimni turbulentga o'tishi suyuqlik katta tezliklarda oqqanda kuzatiladi. Qovushqoqlikning biz ko'radigan qonuniyatlari faqat laminar oqimga taaluqli bo'ladi. Laminar rejimdagi qovushqoqlik ko'rsatkichlari bo'yicha suyuqliklar Nyutoncha (qovushqoqligi normal Nyuton qonuniga bo'ysinadigan) yoki Nyutoncha emas (Nyuton qonuniga bo'ysinmaydiganlarga bo'linadi).

8.2.4. Nyutonning reologiya qonuni.

Suyuqlikni siljish ta'siriga qarab n'yutonli va non'tonlilarga bo'linadi.

Nyutonlilarga shunday suyuqliklar kiradiki, ularning harakatlanishi I.Nyuton (1687) tomonidan aniqlangan reologiya qonuniga bo'ysinadi.

Nyuton qonuni silindrsimon naychadan laminar (qatlama-qatlam, burilishsiz) oquvchi suyuqliklar uchun ishlab chiqilgan.



8.8-rasm. Silindr naychadan suyuqlikni parabolik profil tezlikda oqishi: 1-naycha; dx -suyuqlik qatlamining qalinligi; F -berilayotgan kuch; dy -suyuqlikni qatlamdan qatlamga o'tish tezligi.

Silindrdagi suyuqlikga berilgan kuch F , naychadagi suyuqlik ustunini o'rtacha V tezlikda aralashtiradi. Suyuqlikning silindr ustunidagi tezligi naycha devoriga yaqin joy nuldan naycha o'qidagi maksimal qiymatgacha bo'lgan masofa uzaygan sari silindr qatlam tezligi oshadi. Agar qalinligi dx bo'lgan har bir suyuqlik qatlami uchun yo'nalish va oqish tezligi vektor bilan ifodalansa va vektorlar uchun silliq sath bilan birlashtirilsa, silindrdagi tezlik profili olinadi.

Nyutonli suyuqliklar uchun tezlik profili paraboloid aylanmasi ko'rinishida bo'ladi (8.8 rasm).

8.2.5. Polielektrolitlar eritmasining osmotik bosimi. Gibbs-Donnanning membrana muvozanati.

Polielektrolitlar (polimer elektrolitlar) eritmasining osmotik xossasi birqator o'ziga xos xususiyatlarni nomoyon qiladi. Ta'kidlash lozim, polielektrolitlar – mitsellyar va molekulyar kolloid elektrolitlar bo'lib, eritmalarda makroionlarga (yuqori molekulyarli zaryadlangan zarrachalar) va kichik ionlarga (kichik molekulyarli zaryadlangan zarrachalar) dissotsiyalanadi.

Polielektrolitlar ikkita guruhga bo'linadi:

Suyuq – mitsellyar va molekulyar kolloidlar eritmalari, oqsillar eritmalari;

Qattiqsimon – ya'ni iviqlar, kichik va yuqori molekulyar ionlarni membrananing ikki tomoni bo'yicha bab-baravar taqsimmasligini u Gibbs oldindan bashorat qilgan, keyinchalik uni F. Dannon tajribada (1911 yilda) tasdiqlagan. Bu hodisa Gibbs-Dannon effekti deb nom olgan.

Mazkur effekt quyidagi sharoitlarda sodir bo'ladi:

a) ikkita bo'lmadan iborat sistema (rasm 8.9) bo'lsin. (ularni “in” ichki va “ex” tashqi deb belgilaylik). Bo'lmalar shunday membrana bilan ajratilganki, u eritma va kichik molekulyar ionlarni o'tkazadi, lekin makromolekulalar uchun o'tkazmaydigan xususiyatga ega;

b) yuqori molekulyar birikmalar (M) faqat bitta (olaylik “in”) bo'lmada bo'lib, qandaydir Z manfiy zaryadga ega;

b) har ikkala bo'lmada kichik molekulyar ionlar – kationlar (Kat^+) va anionlar (AH^-) mavjud; kation ham, anion ham bir zaryadli bo'lsin;

γ) umuman sistema zaryadga ega emas. Chunki manfiy zaryadlarning bir qismi YuMB molekulasidan iborat, sistemadagi kichik molekulyar anionlar kationlar nisbatan kam.

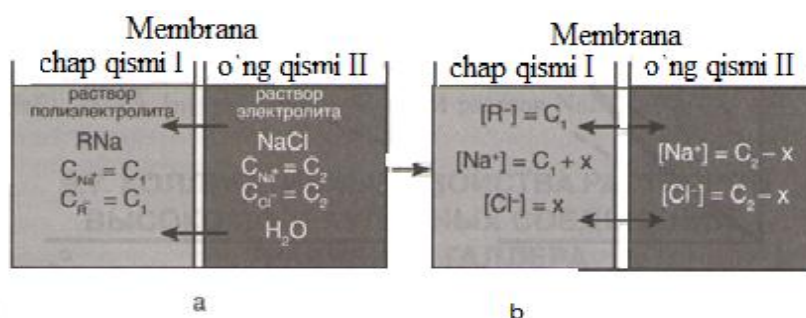
2. a) Dastlabki holatdagi sistemada ionlarning har bir turi (Kat^+ va AH^-) bo'lmalarda bab-barobar (ularning xajmiga proporsional tarzda) taqsimlangan, ya'ni bo'lmaning har ikki tomonida bir hil (o'rtacha) konsentratsiyaga mos holda, $C_{o,p}^K$ va $C_{o,p}^A$.

б) Bunday holat termodinamik beqaror. Termodinamik muvozanat holatga o'tganda “in” bo'lmadagi yuqori molekulyar anionlar (M^Z) kichik molekulyar ionlarni membranadan o'tishga undaydi:

- “in” bo'lmadan “ex” bo'lmaga qandaydir miqdordagi anionlar itariladi.

- “ex” bo'lmadan “in” bo'lmaga qanday miqdorda kationlar o'tadi.

Donnan tomonidan bajarilgan tajriba sxemasi quyidagi rasmda keltirilgan (rasm 8.9).



8.10–pasm. Gibbs-Donnan effekti:
a- dastlabki muvozanatda bo`lmagan sistema;
b- membrana muvozanati

Dastlabki muvozanatda bo`lmagan sistema (rasm 8.10 a). Chap bo`lmada yuqori molekularli elektrolitning suvli eritmasi mavjud (masalan, oqsil tuzli eritmasi RNa), uning ionlarining konsentratsiyasi C_1 . O`ng bo`lmada kichik molekularli elektrolitning suvli eritmasi mavjud (masalan, NaCl tuzining eritmasi). Undagi ionlar konsentratsiyasi C_2 . Sitemaning bo`lmalari makroionlarni o`tkazmaydigan membrana bilan ajratilgan.

Kichik ionlarning (Na^+ va Cl^-) membrana orqali diffuziyasi natijasida sistemada vaqt o`tishi bilan muvozanat tiklanadi (rasm 8.10 b). O`ng bo`lmadagi kichik ionlar konsentratsiyasi X qiymatga pasayadi va $C_2 - X$ bo`lib qoladi; chap bo`lmadagisi esa aksincha mos ravishda ortadi va $C_1 + X$ bo`ladi. Chap bo`lmadagi makroionlar konsentratsiyasi o`zgarmaydi, chunki ularning o`lchami katta bo`lgani uchun membrana g`ovaklaridan o`ta olmaydi.

Termodinamikaning 2-qonuniga muvofiq. Gibbs ko`rsatganidek, muvozanatda chap va o`ng bo`lmalardagi zarrachalarning elektrik potentsiallarning tenglashishi lozim.

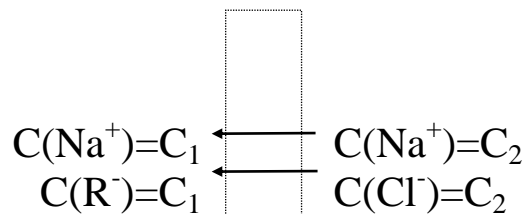
NaQ ionlari uchun bu tenglik ushbu ko`rinishda bo`ladi:

$$M_+ + Z F \varphi = M_+ + Z F \varphi$$

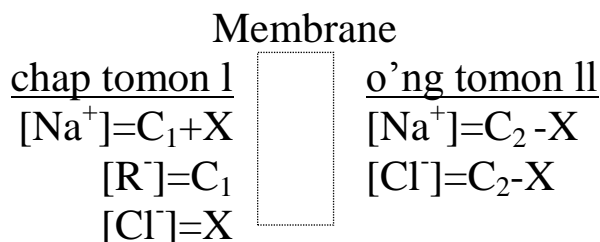
Chap bo`lma I o`ng bo`lma II

Bu effekt quyidagicha tushuntiriladi; olaylik, dastlab kichik molekularli (masalan, tuzi) va yuqori molekularli (masalan, oqsil tuzi) birikmalar ionlarining konsentratsiyasi membrananing har ikki tomonida quyidagicha taqsimlangan bo`lsin;

membrana	
<u>chap tomon I</u>	<u>o`ng tomon II</u>
polielektrolit	kichik molekularli elektrolit
RNa^+ eritmasi	Na^+Cl^- eritmasi



Bunday sistemada muvozanat vujudga kelganda kichik anionlar Cl^- ko'proq o'ng tomondan (II) chap tomonga (I) o'tadi. Makroionlar R^- esa membranadan o'ta olmaydi. SHu sababli elektroneytrallikni saqlash uchun anion Cl^- bilan birga o'ngdan chapga kationlarning ortiqcha N_x miqdori ham o'taboshlaydi. Natijada muvozanat vujudga kelganda idishning har ikkala tomonida ionlar konsentratsiyasi quyidagi holatda bo'ladi:



Bu erda $[\text{Na}^+]$, $[\text{R}^-]$, $[\text{Cl}^-]$, Na^+ , R^- , Cl^- ionlarining muvozanatdagi konsentratsiyasidir, $X - \text{Na}^+$, Cl^- ionlarining konsentratsiyasini NaCl ni o'ngdan chapga o'tishi natijasida o'zgarishidir. Termodinamikaning II qonuniga muvofiq muvozanat vaqtida chap va o'ng tomondagi zarrachalar elektrokimyoviy potentsiallarining tengligi ta'minlanishi kerak.

Na^+ ionlari uchun bu tenglik quyidagi ko'rinishda ifodalanadi:

$$\mu_{+}^{-} + zF\phi^{-} = \mu_{+}^{+} + zF\phi_{\phi}$$

Chap tomon I O'ng tomon II

Bu erda $\mu_{+} = \mu_{+}^0 + RT \ln a_{+}$; belgilar ustida chiziqlar μ^{-}, ϕ^{-}, s^{-} chap tomondagi sistemaga tegishli qiymatlarni ko'rsatadi.

$\mu_{+}^{-} = \mu_{+}^0$, $z_{+} = -z_{-} = z$ hisoblansa, 2 ta nisbat olinadi:

$$\text{Na uchun: } RT \ln \bar{a}_{+} + zF\phi^{-} = RT \ln a_{+} + zF\phi_{\phi}$$

$$\text{Cl uchun } RT \ln \bar{a}_{-} - zF\phi^{-} = RT \ln a_{-} - zF\phi_{\phi}$$

$$\text{Yig'indisi } RT \ln \bar{a}_{+} \bar{a}_{-} = RT \ln a_{+} a_{-}$$

$$\text{Bindan } \bar{a}_{+} \bar{a}_{-} = a_{+} a_{-} \text{ kelib chiqadi}$$

Bu membrana muvozanatining sharti (Donnan muvozanati) deyiladi. Chap va o'ng tomondagi aktivlik koeffitsientlarini $f_i=f_i$ deb olsak, Donnan muvozanatini membrananing xar ikki tomonidagi ionlar konsentratsiyasi uchun yozish mumkin: $C_+ C_- = C^2$ Yuqoridagi misol uchun tenglama quyidagicha yoziladi: $(C_1+X)X=(C_2-X)^2$ bu erdan NaCl konsentratsiyasining o'zgarishidir:

$$X = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}$$

Shunday qilib, termodinamikaning II qonunidan shunday xulosa kelib chiqadi: Kichik molekulari elektrolit membrananing xar ikki tomonida bir xil taqsimlanmaydi. Bu Gibbs-Donnan effekti deb yuritiladi.

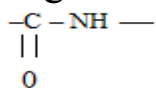
8.2.6. Oqsillar (polielektrolitlar).

Oqsillar hayotning asosiy substrati hisoblanadi. Ular barcha hayvon organizmi tarkibiga kiradi. Oqsillar oziq-ovqat mahsulotlari zarur qismi hisoblanadi. Organizmdagi mikrobiologik va biokimyoviy jarayonlar ko'p jihatdan oqsillarning xossalari bilan aniqlanadi. Oqsillar YuMB bo'lib bir vaqtning o'zida ionlashgan guruhlar ham saqlaydi, ya'ni polielektrolitlar xossalarini namoyon qiladi. Ulara bir qator o'ziga xos kolloidkimyoviy xossalarni namoyon qiladi. Polielektrolitlar polikislotalar poliasoslar va poliamfolitlarga bo'linadi. Kuchli elektrolitlar kuchsizlaridan farqli ravishda suvli eritmada to'liq ionlashadi. Kuchli elektrolitlar sulfo-, sulfatli yoki фосфатли guruhlar saqlaydi. Masalan, polivinilsulfokislotalar $[-CH_2 - CH(SO_3H) -]$, kuchli asoslar esa tertlamchi ammoniy guruhlar $(CH_3)_2 - N^+(CH_3)_2$ saqlaydi. Kuchsiz elektrolitlarga polikislotalar kiradi.

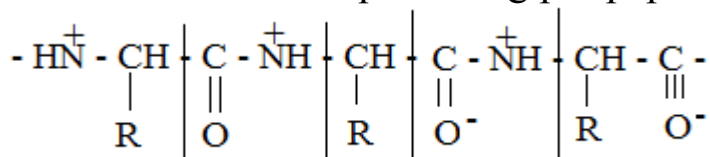
Polielektrolit xossaga ega oqsillar.

Polielektrolitlar YuMB bo'lib, ulardagi makromolekula tarkibiga eritmada ionlashish qobilyatiga ega guruhlar kiradi. Polektrolitlar ko'p miqdorda «poli» ionogen guruhlar saqlaydi; ularni eritmasi elektr tokini o'tkazish – elektrolitik qobilyatga ega. Ionogen guruhlar kislotali yoki asosli, shuningdek, bir vatning o'zida ham kislotali ham asosli bo'lishi mumkin. Kislotali karboksil (-COOH) guruhni kraxmalning eruvchan qismi, sulfoguruhni (-SO₃-) agar-agarining eruvchan qismi saqlaydi. Polielektrolitlarning асосли xossasi -NH₂ guruh bilan belgilanadi. Oqsillarning eng ko'p tarqalgan polielektrolitlar hisoblanadi. Kislotali (-

COOH) guruhlardan tashqari oqsillar asosli ($-NH_2$)guruh ham saqlaydi. Shu sababli ularni amfolitlar deb hisoblash mumkin. Oqsil makromolekulalari aminokislotalar ($NH_2 - R - COOH$) dan shakllanadi. Karboksil va aminoguruxlar bir-biri bilan ta'sirlanganda peptid bog'lar



hosil bo'ladi. Ular asosida oqsillarning polipeptid zanjiri



shakllanadi.

Bu erda peptid bog'lar to'g'ri burchakka olingan, «-» va «+» belgilar ortiqcha zaryadni ifoda etadi, ya'ni elektron bulutini siljishi va makromolekulani gidrofilligini ifodalaydi. Oqsillar makromolekulasida 20 ta oddiy aminokislotalarni birikishi natijasida shakllangan turli xil polpeptid zanjirlari vujudga keladi. Bu aminokislotalarni turlicha birlashuvi orqali hosil bo'ladigan makromolekulalar soni belgilanadi. (tahminan $10^3 - 10^4$ atrofida) va talaygina konformatsion erkinlik darajasi ($10^2 - 10^3$) mujassamlanadi. Shu sababli polipeptid zanjirida ko'plab mikroskopik, konformatsion holatlar namoyon bo'ladi, tahminan 10^n

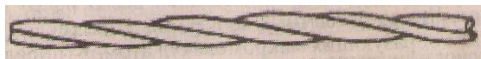
(n-aminokislotalar qoldig'i -100 tagacha boradi), bu oqsillar turini turlicha bo'lishini ta'minlaydi. Polipeptid zanjirlar oqsillarning birlamchi strukturasi hosil qiladi. Birlamchi struktura deganda makromolekulalarning kovalent struktura asosi va aminokislotalar qoldig'ining ma'lum ketma-ketlikda joylashuvi tushuniladi. Oqsillar makromolekulasining molekulyar massasi $1,2 \cdot 10^4$ dan 10^6 atrofida bo'lishi mumkin.

Ushbu tabiiy oqsillarning barcha molekulalari aminokislotali tarkibi, aminokislotalar qoldig'ining joylashish tartibi va polipeptid bog'larning uzunligi bo'yicha birxil. Chunonchi, inson qon gemoglobini 574 ta aminokislota qoldig'idan iborat bo'lib, molekulyar massasi 64500 ga teng.

Tabiiy holdagi oqsillarning nativli oqsillar deyiladi. Ularning kollid hossasi makromolekul strukturasi bog'liq; Oqsillar globulyar va fibrillyar strukturalarga ajratiladi.

Fibrillyar oqsillar makromolekulalari polipeptid zanjirlardan iborat bo'lib, bitta o'q bo'yicha cho'zilgan. Fibrillyar oqsillar odatda suvda

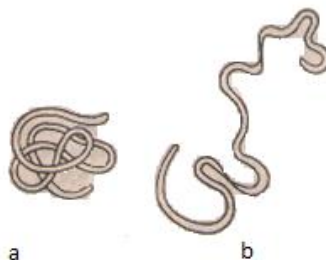
erimaydi. 8.11- rasmda fibrillyar oqsil soch kreatining strukturasi keltirilgan.



8.11–pasm. *Fibrillyar oqsil kreatining makromolekulyar strukturasi.*

Rasmdan ko`rinib turibdiki keratin makromolekulasi bir-biriga arqon singari o`ralgan. Organizmda fibrilyar oqsillar ko`pincha mexanik funktsiyalarni bajaradi. Masalan fibrillyar oqsillarga kollogen va jelatin mansub bo`lib, ular mushak tarkibiga kiradigan teri va paylarning, shuningdek, miozinning tarkibiy qismini tashkil etadi.

Globularlar hosil qiladigan oqsillar globulyar oqsillar deyiladi (8.12–pasm.). Globulyar oqsillar bo`shliqda polipeptid zanjirining o`ziga hos ivish shakli bilan tavsiflanadi. Globulyar oqsillarda kolloid kimyoviy hossalari fibrillyar oqsillarga nisbatan ko`proq darajada namoyon bo`ladi. Chunki qutblangan gidrofil markazlar oqsil makromolekulasida ko`proq bo`ladi.



8.12–pasm. *Globulyar oqsil strukturasi: nativli (tabiiy) (a) va denaturatsiyadan keyingi struktura (b).*

Bu ularni suvda yaxshi erishini va reaksiyaga kirishish qobiliyatini yuqori bo`lishini ta'minlaydi.

Globulyar oqsillar qonda limfada, xujayralar protoplazmasida saqlanadi. Bu guruh oqsillariga tuxum oqsilidagi sutdagi, qon zardobidagi albuminlar va glabulinlar, shuningdek me'da shirasidagi pepsin kiradi.

Oqsillar kolloid kimyoviy eritmalar xossasini namoyon qiladi. Chunonchi, oqsillar uchun elektrofarez xarakterlidir. Ya'ni oqsillarni elektrofarez qilish mumkinligi, kolloid eritmalar singari ularda elektr zaryadi borligidan dalolat beradi, Oqsil eritmalarida tashqi elektr maydoni dispers sistemalardagi kabi elektrokinetik xodisalar namoyon qiladi: elektrofarez va elektroosmos.

Oqsillardagi izoelektrik nuqta (IEN) $pH = 2$ (peksinda) dan $pH = 10.6$ gacha (tsitroxrom S da) bo`ladi. Lekin, oqsillardagi IEN ko`pincha $pH < 7$ bo`ladi. Chunonchi, ayrim oqsillar uchun IEN quyidagi pH qiymatlarda namoyon bo`ladi: pepsin (oshqozon shirasi fermenti) $-2,0$

; kazein (sut ivitilganda hosil bo`ladigan oqsil) -4.6; tuxum albumini – 4.8; karboksigemogloblin- 6.87; himotripsin (oshqozon osti bezi shirasi fermenti) – 8.16. Oqsillar suvli eritmasining pH qiymati ular makromolekulasining konformatsion holatini belgilaydi. Bu esa o`z navbatida eritmaning qovushqoqoligi va bo`kishiga ta'sir ko`rsatadi.

Oqsillarni ular aralashmasidan ajratib olish uchun dastlab kichik molekulali birikmalardan dializ usulida tozalab olinadi. Dializ jarayoni dayirik makromolekulalar idishda qoladi, yarim o`tkazuvchi pardadan esa kichik molekulali birikmalar esa o`tib ketadi.

Oqsillar YuMB sifatida gidrofillik hossasi tufayli suyuqliklarni (suvni) yutib, bo`kadi va iviqlar hosil qiladi.

Oqsillar eritmasi, boshqa YuMB lar singari (nur tarqatish, osmos, diffuziya va b.) kolloid kimyoviy xususiyatlarga ega bo`ladi. Oqsillarning diffuziya koeffitsienti $(0,1 \div 10) 10^{-11} m^2/s$.

Oqsillar bir qator o`ziga hos kolloid kimyoviy xususiyatlarga ega. Turli fizik va kimyoviy omillar ta'sirida oqsillar strukturasi o`zgarish sodir bo`ladi. Ular qatoriga denaturatsiyani kiritish mumkin. Denaturatsiyada makromolekuladagi bo`sh bog`lar uzilib, oqsil strukturasi tabiiylik buziladi.

Oqsillar eritmasi liofil xususiyatga ega bo`lgani uchun termodinamik barqaror sistema hisoblanadi. Ular elektrolitlar ta'sirida oqsil eritmasining barqarorligi buziladi va cho`kma tushishi sodir bo`ladi. Bu hodisa – tuzlash deb ataladi. Masalan, tuxum albumini yarim to`yingan sulfat ammoniy ta'siridan $(NH_2)SO_4$ cho`kma tushsa, tuxum globulini - to`liq to`yingan tuz eritmasi ta'sirida cho`kadi. Hulosa qilib, ta'kidlash lozimki, oqsillarning inson organizmida noyob hossalari ularni "proteinlar" (grekcha "birinchi") deyilishidan sezilib turadi. Oqsillar oziq-ovqatning zarur va o`zgarmas komponenti hisoblanadi. Ipak va yung hamtabiiy oqsil tolasi hisoblanadi. Oqsillarni qayta ishlab jelatina olinadi. Oqsillar asosida tibbiyot preparatlari (gormonlar, antisivoratka va b.) olinadi. Masalan, yod-tanqisligi tufayli dunyoning 118 ta mamalakatida turli xil patologik jarayonlar kuzatiladi. Ularni oldini olish va yod tanqislik xamtaligini davolash maqsadida sut oqsili kazeinni yodlab – yodkazein olingan. Hozirda yodkazein sanoat miqyosida ishlab chiqarilmoqda va tibbiyot amaliyotiga joriy etilgan. Dori vositalardagi oqsillarni tabiiy manbalardan ajratib olish va biotexnologik usulda olish jarayonida oqsillarni miqdoriy tahlili, spektrofotometrik usulda aniqlanadi. Spektrometrik usulda oqsilni aniqlash oqsil eritmalarini 280

nm (aromatik aminokislotalar uchun) yoki 205-220 nm to`lqin uzunligida peptid bog`lari bo`yicha aniqlanadi.

8.2.7. Iviqlar va gellar.

Iviqlar gomogen sistemalar bo`lib, eskirganda ularning gomogenligi sinerezis tufayli buziladi. Sinerezis – bu polimer to`rini (matri) asta-sekinlik bilan siqilib, suyuq fazani ajralishidir. Sinerezis to`rning fazoviy strukturasi zichlanishi va iviqning hajmini kichrayishi bilan sodir bo`ladi. Qonning ivishi natijasida zardobning ajralishi sinerezisga yaqqol misol bo`la oladi.

Shunday qilib, iviq – YuMB ni chegaralangan bo`kishi natijasida hosil bo`ladi. Iviq strukturalangan sistema bo`lib, uning strukturasi (sinchi) makromolekulalar zanjiridan tashkil topadi. Strukturaning ichidagilari esa erituvchidan iborat bo`ladi.

Ta'kidlash lozim, iviqlar YuMB eritmasidan (ularni iviqlanish jarayonida hosil bo`ladi). Iviqlanishda polimer zanjiri birlashib, yagona fazoviy turga o`tadi.

Iviqlar konsistentsiyasi bo`yicha gellarga o`xshab bog`langan dispers sistema. Lekin ular orasida quyidagi farqlar mavjud:

Gellardan farqli ravishda iviqlarda **tiksotropiya** xususiyati – ya'ni strukturasi mexanik tarzda buzilgandan so`ng qayta tiklanish xususiyatiga ega emas. Bu degan so`z – zollardan gel hosil bo`lish jarayoni – qaytar (zol gel). Lekin, iviqdan qayta VMB eritmasini olib bo`lmaydi.

Iviqlar gomogen sistema, **gel** bo`lsa – ikki fazali sistemadir. Gelda zarrachalar orsidagi mustahkam ko`ndalan bog`lar yo`q; shu sababli ma'lum sharoitda gelni zolga o`tishi mumkin. Iviq esa eritmaga o`taolmaydi.

Endi gel va iviqlarni bir-biriga o`xshash tomonlarini ko`rsak:

I. Har ikkalasi qattiq jism belgilarini namoyon etadi – qayishqoqlik, elastiklik va ma'lum bir shakl.

II. Iviq va gel kolloid sistema sifatida na faqat nurni yutadi, balki tarqatadi.

III. Tarkibida suv saqlagani uchun gel va iviq suyuqlik xossasini ham namoyon etadi. Chunonchi, har ikklasida makromolekulalar va ionlarni diffuziyasi bo`lishi va toza kimyoviy reaksiya sodir bo`lishi mumkin. Aniqrog`i, diffuziya tezligi yuqori bo`lmagani uchun kimyoviy reaksiyalar tezligi chegaralangan bo`ladi.

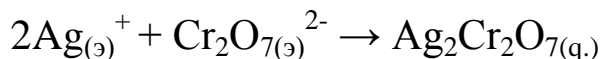
Yana bir narsaga e'tibor qaratilsa: a) iviq va gellarda erituvchi aslida ikki qismga bo'linadi (ba'zida ularni fazalar deyiladi, lekin yuqorida iviqlar gomogen sistemalar deb ta'riflangan bo'lsa ham). Suvning bir qismi – bog'langan (gidrat qobiq tarkibida), boshqa qismi esa – erkin (bog'langan suv kabi, u iviqsinchi yoki gel granulasi ichida joylashgan bo'ladi).

b) Iviq va gellarni eskirishi oqibatida sinerezis- sinchning (granulaning) siqilishi ro'y berib, aksariyat hollarda erkin suv, siqib chiqariladi.

Yana shuni ta'kidlash lozim, iviq va gel orasida umumiylik mavjud bo'lgani uchun, ko'pincha, iviqlarni gellarning bir turi deb ham qarashadi. Masalan, tajribalarda ko'pincha gel – elektroforez va gel-filtratsiya qo'llaniladi. Bunda “gel” polimer eritmasini (odatda turli polisaxaridlarni) iviqlantirib olinadi.

Iviqlarda, eritmalarda bo'lganidek, kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lishi mumkin. Iviqlardagi ionlar va molekular tezligi iviq konsentratsiyasiga bog'liq.

R. Lizegang 1885 yilda $K_2Cr_2O_7$ eritmasi shimdirilgan jelatina ivig'ida $Ag_2Sr_2O_7$ cho'kmasini hosil bo'lishini kuzatdi. Agar jelatin plastinasi markaziga $AgNO_3$ eritmasi yuborilsa, quyidagi reaksiya sodir bo'ladi.



Reaksiya na faqat eritma yuborilgan joyda, balki butun plastinaning ustida sodir bo'ladi. Shunisi qiziqki, plastida qizg'ish halqa $Ag_2Cr_2O_7$ va bo'yalmagan gel tasmalari ketma-ket joylashadi. Reagent tomizilgan joydan o'zoqlashgan sari bo'yalmagan xalqalar soni ortib, bo'yoq rangining pasayishi kuzatiladi. Ya'ni davriy reaksiya kuzatiladi.

Ta'kidlash lozim, kumush dixromat cho'kmasini hosil bo'lishi uchun eritmani mazkur modda bilan to'yinishi zarur. Cho'kma tushgandan so'ng uning yaqinidagi bo'shliq Ag^+ ionlari ko'proq darajada $Cr_2O_7^{2-}$ ionlariga nisbatan kamayadi.

Chunki nisbat $n(Ag^+); (Cr_2O_7^{2-}) = 2:1$ reaksiya stexiometriyasiga mos holda. $Cr_2O_7^{2-}$ ionlari etarlicha Ag^+ ni topolmaydi va cho'kma hosil bo'lmaydi. Shunday qilib, bo'yalgan xalqadan so'ng, bo'yalmagan xalqa kelavermaydi.

Davriy (tebranuvchan) reaksiyalar bir qator biologik jarayonlarda uchraydi. Chunonchi, nerv impulslarini generatsiyasida, mushaklarni qisqarishida, bioritmlarni generatsiyasi (tiklanishida), buyrak va boshqa toshlarni paydo bo'lishida.

Glossariy

Absorbtsiya - sath, yuzasi katta bo`lgan moddalar tomonidan gazlar yoki suyuqdik buglarini (kamdan kam suyuqliklarni) yutilishi.

Agregativ barqarorlik - geterogen sistemalardagi zarrachalarni birlashishi (agregatsiyalanishi)ga va yirikroq zarracha hosil qilishiga qarshi barqarorlik aksariyat holda kolloid dispers sistemalar (zollar)ga nisbatan qo`llaniladi.

Adiabatik jarayon- sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashmaydigan jarayon.

Adsorbent - sathdagi adsorbtsiya sodir bo`ladigan qattiq jism.

Adsorbktiv (adsorbat) — adsorbent sathida adsorbtsiyalanadigan modda.

Absorbtsion qatlam (Shtern qatlami) - elektrostatik va vandervaals ta'sirlanish tufayli qattiq jism sathida potentsial aniqlovchi ion bilan mustahkam ushlab turadigan qo`sh elektr kavatining qismi.

Adsorbtsiya - fazalar chegarasida erigan modda kontsentratsiyasini o`z-o`zidan o`zgarishi.

Aktivlik (faollik) - real eritmalarda termodinamik nisbatlarni ifodalashda kontsentratsiya o`rnida ishlatiladigan parametr.

Alkalimetriya - titrant sifatida ishqor (NaOH yoki KON) ko`llanadigan kislota yoki eriganda kislotali eritma hosil qiladigan moddalarni miqdorini anikdashda ishlatiladi.

Amfoter SFM - ishkoriy muhitda anion aktivlik va kislotali muhitda kationaktivlik xossa namayon qiladigan sirt faol moddalar (amino-kislotalar, sulfobetainlar va boshqalar).

Anion aktiv SFM - suvli eritmada dissotsialanib anionlar hosil qiladigan sirt faol moddalar (sovun. Ya'ni yutsori yog kislotalarning natriyli yoki kaliyli tuzlari, alkilsulfatlar, alkilsulfonatlar, alkilarilsulfanatlar va boshqalar).

Argentometriya -titrlash taxlilining usuli bo`lib, titrant sifatida kumush nitrat ishlatiladi: ko`proq; galogen ionlari (Cl^- , Br^- , I^-) ni miqdorini aniqlashda ko`llanadi.

Atsidometriya - titrlash taxlilining usuli bo`lib, titrant sifatida kuchli kislota ishlatiladi (HCl kamroq; H_2SO_4) ko`proq; asos yoki erigan ishqoriy eritma hosil qiluvchi moddalarni miqdorini aniqlashda ishlatiladi.

Atom- musbat zaryadlangan yadro va manfiy zaryadlangan elektronlardan tashkil topgan - elektroneytral zarracha; moddadagi elementning eng kichik zarrachasi

Atom massa - (elementning nisbiy atom massasi) berilgan elementning izotonlarini er kobigida tarqalishini inobatga olgan holda atomning o`rtacha tortilgan massasini 1 m.a.b. (massa atom birligi)ga, ya'ni uglerod C¹² izotopining 1/12 qismiga bo`lgan nisbati.

Atom radius- birikmalardagi yadrolararo masofani taxminan baholovchi parametr; orbital radius (yadrodan tashqi elektron bulutining maksimal zichligacha bo`lgan masofani nazariy xisoblangan qiymati) va kovalent radius (molekula yoki kristallardagi boshqa atomlar bilan bog`langan atom radiusi).

Aerozollar -gazsimon ko`pincha havo dispers muhitiga ega bo`lgan dispers sistema.

Biomoskulyar elementar akt - turli tabiatga ega bo`lgan ikkita zarrachani to`qnashishi natijasida sodir bo`ladigan reaksiya mexanizmini bosqichi.

Braun harakati - suyuq yoki gazsimon dispers muhitda dispers muhit molekulalarining urilishi bilan boshlanadigan dispers faza zarrachalarini xaotik tartibsiz xarakati.

Bufer sig`im - bufer ta'sirni mikdoriy ifodalovchi qiymat; son jihatidan - 1l bufer eritmaning pH qiymatini birga o`zgartirish uchun kuchli kislota yoki kuchli asosga ekvivalent modda miqdoriga teng; bufer sig`im kislota va ishqor buyicha bo`lishi mumkin.

Bufer sistema - ma'lum tashqi ta'sir ko`rsatilganda biror bir parametrni taxminan doimiy saqlab turish qobiliyatiga ega muvozanatdagi sistema. Bufer sistemalar organizmdagi biologik suyuqliklardagi pH qiymatini doimiy saqlab turuvchi ko`proq gidrokarbonatli, gemogloblinli, fASFatli va oqsil sistemalar.

Valentlik - atomlarni (yoki atomlar guruhini) boshqa atomlar (yoki atomlar guruhi bilan hosil qilgan kimyoviy bog`lar soni; faqat molekulyar tuzilishga ega bo`lgan moddalarga nisbatan qo`llaniladi (kovalent bog`li moddalarga yoki gaz xolatdagi ion birikmali molekulalarga qo`llaniladi).

O`zaro koagulyatsiya - liazolarni qarama qarshi zaryadlangan zarrachalar aralashirilgandagi koagulyatsiya, ya'ni bir zolning potentsial aniqlovchi ionlari kationlar, boshqasini anionlar bo`ladi.

Vodorod bog` - vodorod atomi va kuchli elektromanfiy element atomi bilan va o`sha yoki boshqa elektromanfiy element (ftor, kislrorod, azot orasida vujudga keladigan elektrostatik va donor-aktseptor mexanizmli xarakterdagi bog`larni birlashtiruvchi ta'sirlanish.

Vodorod ko`rsatgichi- suvli eritmadagi giroksoniy ionlarining aktivligini ko`rsatuvchi (manfiy zaryadli o`nli logarifm); aniqligi juda zarur bo`lmagan xollarda aktivlik o`rnida H^+ konsentratsiyasi qo`llaniladi va shartli ravishda uni o`lchovsiz qiymat deb qabul qilinadi.

Vodorod elektrodi - suvli eritmaga tushirilgan vodorod gazi bilan to`yintirilgan platina plastinkasi bo`lib, unda $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ yarim reaksiya sodir bo`ladi.

Vol'tampermetriya - depolyarizator ishtirokida elektrodلarni polyarizatsiyasi (qutblanishi) ga asoslangan fizik-kimyoviy tahlil usuli.

Galvanik element - oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining kimyoviy energiyasi hisobiga elektr ishini sodir etadigan qurilma.

Gel hosil qilish (iviqlanish) - liozollar yoki YuMB eritmasidagi barqarorlik buzilish turi; bunda fazoviy tur hosil bo`ladi va oquvchanlik yo`qoladi.

Gel - dispers faza zarrachalaridan tashkil topgan fazoviy turda joylashgan suyuq dispers muhitli dispers sistema; shaklni saqlab qolish qobiliyatiga ega.

Gemodializ - «sunnii buyrak» apparati yordamida bajariladigan, qondagi kichik molekulali moddalarni yarimo`tkazuvchi membrana orqali diffraksiyasiga asoslangan davolash usuli.

Gemosorbtsiya - qondagi toksik moddalarni adsorbtsiyalashga asoslangan organizmning detoksikatsiyalash usuli.

Geterogen reaksiya - dastlabki moddalar turli fazalarda joylashgan reaksiyalar.

Geterogen sistemalar - ikki yoki undan ortiq fazadan tashkil topgan sistemalar.

Gidrofil guruhlar - suv molekulasi bilan vodorod bog` hosil qila oladigan qutblangan funktsional guruhlar (-OH, -COOH, -CH₂ va boshqalar).

Gidrofillipofil balans GLB –faol moddalar kimyoviy strukturasiidagi gidrofil va gidrofob guruqlarning bir-biriga nisbatan balansi.

Gidrofob guruhlar - suv molekulasi bilan kuchsiz molekulalararo ta'sirlanadigan molekulalarning qutblangan fragmentlari (uglerod zanjiri, benzol xalqasi va boshqalar).

Gipertonik eritma - berilgan eritmaga nisbatan kattaroq osmotik bosimga ega bo`lgan eritma; ko`pincha organizmdagi katta osmotik bosimga ega eritma sifatida qo`llanadi.

Gipotonik eritma - berilgan eritmaga nisbatan kichikroq osmotik bosimga ega bo'lgan eritma; ko'pincha organizmdagi xujayralarga qaraganda kichik osmotik bosimga ega eritma sifatida qo'llanadi.

Gomeostaz - fiziologik funktsiyaning barqarorligini ta'minlovchi, organizmdagi ichki muhit xossasi va tarkibining nisbiy dinamik doimiyliigi.

Gomogen reaksiyalar- barcha dastlabki moddalar bitta fazada bo'lgan reaksiyalar.

Gomogen sistemalar- fakat bitta fazada bo'lgan mavjud bo'lgan sistema.

Dag'al dispers sistemalar- dispers faza zarrachalarining o'lchami taxminan 10^{-7} m dan 10^{-5} m gacha bo'lgan dispers sistemalar.

Dializ- yarim o'tkazuvchi membranalar orqali kichik molekulyar moddalar ionlari va molekulalarini diffuziyalanishi qobiliyatiga asoslangan liozollarni yuqori molekulyar birikmalar aralashmasidan tozalash usuli. Dipol- shunday elektroneytral zarrachalarki, ulardagi qisman manfiy va qisman musbat zaryadlar markazi fazoda mos kelmaydi.

Dispers muhit - dispers sistemaning uzluksiz fazasi, yani mazkur fazadan chiqmagan holda bitta ixtiyoriy nuqtadan istalgan boshqa nuqtaga o'tishi mumkin bo'lgan faza.

Dispersion ta'sirlanish - bir zumdagi dipollar orasidagi elektrostatik tortishish.

Dispers faza - maydalangan zarrachalar majmuasidan tashkil topgan dispers sistema fazasi.

Dispers sistema - dispers muhit (uzluksiz faza) va o'lchami molekula o'lchamidan katta bo'lgan zarrachalardan iborat dispers faza (yoki bir nechta faza) dan tashkil topgan geterogen sistema.

Diffuzion potentsial - galvanik elementda elektrolitlarni kontaktlanishi natijasida vujudga keladigan potentsial skachogi; bu ionlarning turlicha diffuziyalanish tezligi bilan bog'liq.

Diffuzion qatlam (Gui qatlami) - qo'sh elektr qatlamining tashqi yuvilgan (razmo'tal) qismi bo'lib, potentsial aniqlovchi ion tomonidan elektrostatik bush ushlab turiladigan qarshi ionlardan tashkil topadi.

Kovalent bog` hosil bo`lishining donor-aktseptorli mexanizmi - bog` hosil bo`lishida atomlardan bittasi elektron juftini "takdim etadi" (ikkita juftlashgan elektron), boshqasi esa bo`sh orbital beradi.

O'lchov birligi - fizikaviy qiymatlarning elementar portsiyasi, ya'ni barcha o`xshash fizikaviy qiymatlarni o'lchash uchun asos sifatida qabul

kilingan berilgan o`lchamdagi fizikaviy qiymat (masalan, metr, mol). Kratno`e (karrali) birliklar qabul qilingan elementar portsiyalardan katta (masalan, mega paskal, kilomol), ulush birliklari esa kichik - (masalan, santimetr, millimol).

Ber qonuni - eritma optik zichligi (rang intensivligi), modda konsentratsiyasi va eritma nur yutish qatlamining qalinligi orasidagi bog`liqlikni ifodalaydigan qoida.

Vant-Goff qonuni - eritma osmotik bosimini temperatura va eritma konsentratsiyasiga bog`likligini belgilaydigan qonun.

Genri qonuni - erigan gaz miqdori uning portsiyal bosimiga proporsionalligini tasdiqlovchi qonun.

Gess qonuni - termodinamikaning birinchi qonunining davomi bo`lib, doimiy bosim va doimiy hajmda sodir bo`ladigan kimyoviy reaksiya issiqligi faqat dastlabki modda va mahsulot tabiatiga bog`lik, lekin oraliq; bosqichlar soniga va ketma-ketligiga bog`lik emasligini tasdiqlovchi qonun, agar issiqlik bir hil temperaturada o`lchangan bo`lsa.

Dal'tonning partsiyal bosim qonuni - gaz aralashmasining xar bir komponentining paralell bosimi shu komponentining egallagan hajmi hissasiga proporsional ekanligini tasdiqlovchi qonun.

Kol'raush qonuni - elektrolitlarining cheksiz suyultirilgan eritmasidagi ionlarning elektr tokini bir-biriga bog`lik bo`lmagan tarzda o`tkazishni tasdiqlovchi qonun.

Taqsimlanish qonuni - ikkita bir-birida aralashmaydigan erituvchilarning har birida erigan uchinchi komponent konsentratsiyasining nisbati doimiy qiymatga ega ekanligi va boshqa moddalar borligiga bog`liq emasligini tasdiqlovchi qonun.

Raul qonuni - eritma ichidagi tuyingan bug bosimining nisbiy kamayishi erigan modda molyar xissasiga teng ekanligini tasdiklaydi.

Rele qonuni (yorug`lik tarqatish, nur taratish qonuni) - tarkalgan nurning dispers faza zarrachaning konsentratsiyasiga va ularning hajmiga, shuningdek tushayotgan nurning tulqin uzunligiga bog`lik ekanligini tasdiqlovchi qonun.

Sechenov qonuni - suvda elektrolitlar bo`lganda gazlar eruvchanligini pasayishini ifoda etuvchi qonun.

Ekvivalentlik qonuni - reaksiyaga kirishuvchi moddalar orasidagi stexiometrik nisbatni tasdiqlovchi qonun; ko`pincha titrometrik taxlil hisobida qo`llaniladi.

Yopiq sistemalar - tashqi muhit bilan energiya almashib, modda almashmaydigan termodinamik sistema.

Zollar (kolloid dispers sistemalar) - shunday dispers sistemalarki ulardagi dispers fazalar o`lchami taxminan 10^{-9} - 10^{-7} m atrofida bo`ladi.

Oltin soni - liazolga nisbatan YuMB ning himoyalovchi qobilyatining mikdoriy xarakteristikasi bo`lib, son jixatidan 10 ml standart oltin kolloid eritmasiga 1 ml 10% xlorid natriy eritmasi qo`shilganda, uni koagulyatsiyadan saqlab qolaoladigan milligram bilan o`lchanadigan quruq YuMB ning minimal miqdoriga aytiladi.

Bufer ta'sir zonasi - bufer sistemaning bufer ta'siri ta'sir kiluvchi pH qiymati intervali.

Ideal eritma - molekulalarga'ro barcha ta'sirlanish kuchlarining tengligi kuzatiladigan gipotetik eritma.

Tanlab adsorbtsiyalanish - elektrolitlarni eritmalardan adsorbtsiyasining bir turi bo`lib, unda adsorbent sathida kationlar yoki anionlar to`planadi.

Izobar jarayon - doimiy bosimda sodir bo`ladigan jarayon.

Izolirlangan sistema - tashqi muhit bilan na modda, na energiya almashmaydigan gipotetik sistema.

Izotermik jarayon - doimiy temperatura sodir bo`ladigan jarayon.

Izotoni koeffitsient (Vant-Goff koeffitsient) - eritmalarining kolligativ xossasini xarakterlovchi o`lchangan qiymatni xisoblangan qiymatdan chetlanish darajasini ko`rsatuvchi empirik koeffitsient; ko`pincha elektrolitlar eritmasiga nisbatan qo`llaniladi.

Izotoni eritma - berilgan eritmaga nisbatan bir xil osmotik bosimga ega bo`lgan eritma; qon plazmasiga osmotik bosimga teng osmotik bosimga ega eritma.

Izoxor jarayon - doimiy xajmda sodir bo`ladigan jarayon.

Izoelektrik nuqta - amfolit izoelektrik holatda bo`ladigan pH qiymat. Ingibitorlar - salbiy kataliz chaqiruvchi; ya'ni reaksiyani sekinlatuvchi modda.

Ionli bog` - elektronni bir atomdan boshqasiga ugib, barkaror elektron konfiguratsiyalanishi hisobiga natijasida turlicha zaryadlangan ionlarni va ular orasida elektrostatik tortilishini bunyod bulishi.

Ion kuchi - ionlararo elektrostatik ta'sirlanish natijasida vujudga keladigan effektik kontsentratsiya uzgarishini baxolash uchun mikdoriy xarakteristika.

Ion metall elektrod - uzining tuzi eritmasiga, metall sistemasidan tashkil topgan sistema masalan, Cu, CuSO₄, Zn, ZnSO₄ tushirilgan.

Ionalmashtirshi adsorbtsiyasi - adsorbent va eritma o`zaro ekvivalent mikdorda birxil zaryadlangan zarrachalar bilan almashinish jarayoni.

Ionselektiv elektrod - membranali elektrod bo`lib, uning potentsiali, odatda chegaralangan ionlar sonining, ba'zan esa fakat bir turdagi ionlar aktivligiga bog`lik.

Ionlar - elektrik zaryadlangan zarrachalar bo`lib, bir yoki bir necha elektron yukotgan yoki biriktirib olgan atomlardan (atomli ionlar, masalan H^+ , Ca^{2+} , H^- , O^{2-}) yoki elektrik zaryadga ega bo`lgan o`zaro ta'sirlanuvchi atomlar sistemasidan iborat(molekulyar ionlar, masalan (NH_4^+) , (SO_4^{2-})).

Musbat zaryadli ionlar kationlar, manfiy zaryadlanganlari esa anionlar deb ataladi.

Kapilyar kondensatsiya - adsorbentning tor g`ovaklarida yutilgan gaz yoki bug`ni suyuq xolatga o`tishi.

Kataliz - reaksiya yakunlangandan so`ng o`zi va miqdori o`zgarmay qoladigan moddalar ishtirokida kimyoviy reaksiya tezligini uzgarishi.

Katalizatorlar - ijobiy kataliz chaqiradigan, ya'ni reaksiyani tezlatadigan moddalar.

Kationaktiv (faol) SFM - suvli eritmada dissotsialanganda sirt aktivlik namoyon qiladigan kationlar hosil qiladigan sirt faol moddalar (to`rtlamchi ammoniy asoslarining tuzi va alkilpiridinli asoslar).

Kinetik tenglamalar — kimyoviy reaksiya tezligi va reaksiyaga kirishuvchi modda konsentratsiyasi yoki reaksiya maxsuloti orasidagi bog`liklikni ifoda qiluvchi, shuningdek reaksiyon sistemadagi modda konsentratsiyasi va reaksiya boshlangandan o`tgan vaqt orasidagi bog`liklikni ko`rsatuvchi matematik ifoda.

Koagulyatsiyalanish qobilyati - o`rganilayotgan liazolni berilgan ion kanchalik samara bilan elektrolitik koagulyatsiyaga uchrata olishini xarakterlovchi paramet; koagulyatsiya chegarasiga teskari qiymat.

Koagulyatsiya - zollarning strukturasi buzib, sedimentatsion barqarorligini yukolishi okibatida dispers fazasini cho`kma yoki flokulyant (g`ovak, paxtasimon agregat) holida og`irlashishi. Zolning disperslik darajasini pasayishini ko`zga ko`rinmaydigan belgilar orqali sodir bo`lishi yashirin koagulyatsiya. Zolning rangini o`zgarishi, loyqalanishi yoki flokulyant hosil bo`lishi bilan kuzatiladigan koagulyatsiya - ochiq koagulyatsiya deyiladi. Elektrolitlar qo`shib chaqiriladigan koagulyatsiya elektrolitik koagulyatsiya deyiladi.

Koalestsentsiya — emulsiyalar va ko`piklar disperslik darajasini pasayishi (emulsiya dispers faza tomchilarini bir-biriga tekkanda birlashishi. Ko`piklarning gazli dispers fazalarini birlashishi).

Koatservatsiya - YuMB eritmasining barqarorligini buzilish turi bo`lib, qatlamlanish natijasida ikkita yangi suyuq faza hosil bo`ladi, ularning biri dastlabki eritmaga nisbatan polimerga boyigan bulsa, boshqasidagi polimer kam bo`ladi.

Kovalent bog` - ikkita atom tomonidan elektronlarni umumlashtirilishi natijasida hosil bo`lgan barqaror elektron konfiguratsiya.

Eritmalarning kollegativ xossalari - eritma xossasini asosan erigan zarrachalar konsentratsiyasiga bog`liq bo`lib. Kamroq darajada ularning o`lchamiga molyar massasiga va boshqa xossalari bog`liqligi.

Kolloid himoya- zollarning elektrolitik koagulyatsiyaga barqarorligini unga oz miqdorda YuMB qo`shib oshirish.

Kolloid SFM - shunday sirt faol moddalarki, ular eritma yoki liozollar hosil qila oladi.

Kolloidli immunitet - liozolga elektrolit qo`shish tezligini pasayishi natijasida elektrolitning koagulyatsiyalovchi ta'siriga zolning barqarorligini ortishi.

Zollarni kondensatsion uluda olish — zollarni olishning bir guruh usuli bo`lib, ularning asosida molekulyar o`lchamdagi zarrachalar yiriklashib, kolloid o`lchamigacha yiriklashadi.

Konduktometrik titrlash - berilgan moddaga titrant qo`shilganda ekvivalent nuqtani eritma elektr o`tkazuvchanligini o`zgarishi bo`yicha indikatsiyalash.

Konduktometriya - eritmalarning elektr utkazuvchanligini o`lchashga asoslangan fizik-kimyoviy usullar majmuasi.

Muvozanat konstantasi - termodinamik sistemadagi muvozanat xolatni ifodalovchi doimiy temperaturadagi doimiy qiymat. Kimyoviy muvozanat konstantasi son jixatidan reaksiya maxsulotlari aktivligining ko`paytmasini dastlabki moddalar aktivlik ko`paytmasiga bo`lgan nisbatiga teng; reaksiya tenglamasida aktivlikning stexiometrik koeffitsientlar bo`lgan taqdirda ular shu koeffitsientlarga mos tarzda darajaga kutariladi.

Reaksiya tezlik konstantasi - tezlik o`lchanadigan moddalar konsentratsiyasi 1 mol/l bo`lganda reaksiya tezligi.

Kontakt potentsiali - galvanik elementlarda ikkita qattiq faza, amalda xardoim metallar chegarasida vujudga keladigan potentsial skachogi.

Tindal konusi - liozol va aerezollarda yon tomondan yoritish natijasida nur tarqalishi bois vujudga keladigan yoritilgan konus.

Aktivlik koeffitsienti - aktivlik va konsentratsiyani bog'lovchi matematik ifodadagi proportsionallik koeffitsienti. Real eritma xossasini ideal eritma xossasidan chetlanish mezonini kursatadi.

Eruvchanlik koeffitsienti (eruvchanlik) — erituvchining ma'lum massasida ko'pincha 100 g, erishi mumkin bo'lgan moddaning maksimal massasi.

Titrlash egrisi - titrlash jarayonida o'lchanadigan eritmaning xossasini va qo'shilayotgan titrant xajmi orasidagi bog'liklikni ko'rsatadigan grafiq masalan, kislota asoslik titrlashda $pH = A(V_{\text{titrant}})$ bog'likligi.

Erituvchining krioskopik koeffitsienti — matematik ifoda eritmaning muzlash temperaturasini pasayishini va molyal konsentratsiyasini bog'lovchi proportsionallik koeffitsienti. Rasmiy jixatdan molyal konsentratsiyasi 1 mol/kg bo'lgan eritmaning muzlash temperaturasini pasayishi; lekin bu unchalik tug'ri emas, chunki Raul qonuni faqat suyultirilgan eritmalar uchun taalluqlidir.

Mitsella hosil qiluvchi kritik konsentratsiya (MHQKK) assotsiatsialanmagan SFM zarrachalari: molekulalar yoki ionlar bilan muvozanatda turgan barqaror mitsellalar hosil qiluvchi eritmadagi SFMning minimal konsentratsiyasi.

Liozollar - suyuq dispers sistemali kolloid dispers sistemalar.

Luampon qator (Goffmeyster qatori) — oqsillarni bo'kishiga ta'sir etuvchi ionlarning (ko'pincha anionlarning) kamayish tartibida ketma-ket joylashishi.

Liofil zollar - dispers faza va dispers muhit orasida kuchli ta'sirlanish bo'lgan sistema. Avvallari liofil sistemalar yuqori molekulari birikmalar va kolloid SFM eritmalarini kiritilgan edi. Hozirda YuMB eritmasi va kolloid SFM eritmasi alohida guruhlariga ajratilganligi munosabati bilan, liofil sistemalar atamasi asta-sekinlik bilan qullanishdan chiqib bormoqda.

Liofob zollar - dispers faza dispers muhit orasida kuchsiz ta'sirlanish bo'lgan sistema.

Makrotsiklik kompleks - polidentatli siklik ligand ("mezbon") va uning ichiga joylashgan markaziy atom ("mehmon") dan hosil bo'lgan kompleks.

Maksimal foydali ish - sistema gipotetik qaytar jarayonda bajarilishi mumkin bo'lgan ish. Bunda kengash siqilish ishi xisobiga olinmaydi (izobar - izotermik jarayon uchun).

Massa hissasi - erigan modda massasini uning eritmasi massasiga bo'lgan nisbati.

Massa kontsentratsiyasi - erigan modda massasini xajm birligiga nisbati. Membrana muvozanati (Donnan muvozanati) - xujayra membranalarining turli tomonida elektrolitlarni nomutonolib taqsimlanishi, bu oqsillar mavjudligi va membranalarni tanlab o'tkazish bilan tushuntiriladi.

Reaksiya mexanizmi - kimyoviy reaksiyalar elementar boskichlarining ketma-ketligi va xarakteri (tavsifi).

Mitsellar - zollarning kinetik jihatdan mustaqil elektroneytral birligi; ular qo'sh elektr qavat bilan o'ralgan elektroneytral agregatlardan tashkil topadi.

Molyal kontsentratsiya - modda miqdorini erituvchi massasiga bo'lgan nisbati.

Fermentning molyar aktivligi - fermentning ishlash samaradorligining miqdoriy tavsifi (xarakteristikasi) - teng vaqt birligi ichida reaksiya mahsulotiga aylanadigan substrat molekularining soniga teng bo'lib. Bunda ferment substrat bilan to'liq; tuyingan bo'lishi shart.

Molyar kontsentratsiya - modda miqdorini eritma xajmiga bo'lgan nisbati.

Molyar elektr o'tkazuvchanlik — tarkibida 1 mol ekvivalent modda saklagan va bir-biridan 1 m uzoklikda joylashgan elektrodlar orasiga tushirilgan hajmdagi eritma elektr o'tkazuvchanligi.

Monomlekulyar elementar akt - kimyoviy reaksiya mexanizmining boskichi bo'lib, dastlabki modda molekulasi yoki zarrachasining parchalanib oraliq moddaga o'tishi.

Mul'tipletik — atomdagi juftlanmagan elektronlar soni.

Bo'kish - suyuqlikni yutish natijasida YuMB namunasi xajmini ortishi; chegarali bukishda namuna shakli o'zgarmaydi, chegarasiz bo'kishda esa YuMB eritmasi hosil bo'ladi.

Tuyingan eritma - erigan modda ortiqchasi bilan muvozanat holatida turgan eritma.

Noionogen SFM - ionlarga dissotsiatsiyalanmaydigan SFM; ko'proq oksietilirlangan spirtlar, kislotalar va boshqa organik birikmalar hosilalari kiradi.

Qaytmas jarayon - istagan real termodinamik jarayon, ya'ni shunday jarayonki, uning sodir bo'lishi atrof muhitda o'zgarish qoldiradi.

Uz-uzidan sodir bulmaydigan (majburiy, endergonik) jarayon - tashqi energetik ta'sir ostida muvozanat hosil bo'lishiga qarshi yunalishda sodir bo'ladigan jarayon.

Noelektrolitlar — eritma yoki suyultirilgan xolatida ionlar dissotsialanmaydigan moddalar.

Termodinamikaning nulinchi qonuni - agar sistema uchunchi sistema bilan termik muvozanatda bulsa, ular bir-biri bilan o`zaro termik muvozanatda bo`ladilar degan pastulat.

Qaytar (yunalish buyicha) reaksiyalar - reaksiya mahsuloti o`zaro reaksiyaga kirishib, o`zi qanday hosil bo`lgan bo`lsa xuddi o`sha sharoitda dastlabki moddalarni hosil qiladigan reaksiyalar.

Qaytar jarayon - gipotetik jarayon bo`lib, cheksiz ko`p muvozanatdagi holatlarni kuzatuvchi termodinamik sistemani taqdim etadi va u yakunlangandan so`ng tashqi muhitda xech kanday o`zgarish qoldirmaydi.

Hajm hissasi - berilgan moddaga xos hajmni eritmaning umumiy hajmiga nisbati.

Onkotik bosim - qon osmotik bosimining qismi bo`lib, undagi kolloid o`lchamdagi oqsil va boshqa zarrachalar mavjudligiga bog`liq.

Opalestsentsiya - kolloid dispers sistemaning optik bir jinsli emasligiga bog`liq uziga xos belgisi bo`lib, nur tarqatishi bilan bog`liq: o`tuvchi nurda liozollar xuddi chin eritmalar singari optik shaffof (tinik) qaytar nurda esa xuddi dag`al dispers sistemalar kabi optik loyqadir.

Orientatsion ta'sirlanish - dipollar orasidagi elektrostatik tortilish. Osmomolyallik va osmomolyarlik - ideal yarim o`tkazuvchi membranalardan o`tmaydigan zarrachalarning aktiv (faol) kontsentratsiyasi.

Osmos - erigan moddaning turli qiymatidagi kontsentratsiyasini ajratib turuvchi membrana orqali erituvchi molekulalarini o`z-o`zidan ma'lum yunalishda o`tishi.

Osmotik bosim - sistema parametri son jihatdan yarimo`tkazuvchi membrana sathi birligiga tug`ri keluvchi kuch bo`lib, erituvchi molekulalarini eritma tomon o`tishiga to`sqinlik qiladi.

Ochiq sistema - tashqi muhit bilan ham energiya, ham modda almashadigan termodinamik sistema.

Parallel reaksiyalar - bitta dastlabki modda ishtirokida bir vaktida kamida ikkita turlicha jarayon sodir bo`ladigan murakkab reaksiya.

Parametr - modda yoki jarayonning qandaydir fizik xossasini xarakterlaydigan qiymat.

Solyublizatsiya- suvdagi kolloid SFM mitsellasi ichiga erimaydigan yoki yomon eriydigan moddalarni kirishi (masalan, uglevodorodlarni, ayrim spirtlarni).

Tiksotropiya – strukturalangan sistemalarni buzilgandan soʻg yana tiklanish qobilyati.

Turbidimetriya – zollar zarrachalarining oʻlchami va konsentratsiyasini aniqlash usuli, Usul yuqori dispers sistemalarni nur yutish qobilyatiga asoslangan.

Sedimentatsiya – suyuq yoki gaz dispersion muhitida dispers faza zarrachalarini choʻkishi.

Tuzlash – YuMB makromolekulasining solvat (gidrat) qobigʻini elektrolitlar bilan buzish, natijada ular eruvchanligini yoʻqotadi va choʻkmaga tushadi.

Koʻpik - gazsimon dispers faza va suyuq dispers muhitdan tashkil topgan liofob dispers sistema.

Peptizatsiya - kogulyatsiya orqali yangi olingan choʻkmani peptizatorlar taʼsirida zolga aylantirish jarayonini ifodalovchi kimyoviy disperslash turi. Peptizatsiyani koagulyatsiyaga teskari jarayon deb qarash mumkin; bunda choʻkma zarrachalari dezagregatsiyaga uchrash natijasida aloxida kolloid zarrachalarga oʻtadi.

Termodinamikaning birinchi qonuni - energiyani saklanish va oʻzgarish qonuniga mos keluvchi termodinamikada qoʻllaniladigan atama; ekvivalent taʼriflardan bittasi kuyidagicha: izolirlangan sistemaning ichki energiya doimiy qiymatiga ega.

Oʻtish holati (aktivlangan kompleks) - shunday atomlar majmuasidirki, unda eski bogʻlar xali oxirigacha uzilgan emas, yangilari esa toʻliq darajada hosil boʻlmagan.

Yarim oʻzgarish davri - dastlab moddalarning yarmi reaksiyaga kirishgan vaqt; bezarar izotoplar uchun oʻxshash qiymat yarimparchalanish davri deb ataladi.

Elementlar davriy sistemasi - davriy qonunni grafik shaklida tasvirlanishi; u elementlarning guruhlar (vertikal qatorlar) va davrlaridan (gorizantal qatorlar) tashkil topgan.

Fazalar chegara sathi - qalinligi buyicha yakuniy qatlam boʻlib, tarkibi va termodinamik tavsifi bilan fazalar chegarasida turgan xajmiy faza xossasidan farqlanadi. Ikkita suyuq faza sathlar chegarasi yoki suyuqlik va gaz chegarasidagi sath xarakatchan chegara, qattiq jism va istalgan boshqa faza chegara sathi esa xarakatsiz chegara deyiladi.

Sirt aktivligi (faolligi) - erigan moddani erituvchining sirt tarangligini oʻzgartirish qobilyati; sirt aktivlik mezoni - konsentratsiya boʻyicha olingan birinchi sirt taranglikning manfiy qiymati.

Sirt faol moddalar (SAM) - erituvchining eng avvalo-suvning sirt tarangligini pasaytiradigan modda.

Sirt taranglik - doimiy temperaturada fazalar chegarasini hosil qilish uchun sarflanadigan, sathi qatlam maydoni birligiga to'g'ri keladigan. Son jixatdan Gibbs energiyasiga teng qiymat.

Sirt noaktiv modda - erituvchi ko'pincha suvning sirt tarangligini kamaytirmaydigan yoki qisman oshiradigan modda.

Sathki xodisalar - sathdar chegarasida sodir bo'ladigan. Sathki qatlam tarkibi va tuzilishining o'ziga xosligiga bog'liq bo'lgan jarayonlar.

Poliamfolitlar - kislota asosli ta'sirlanishda ikkiyoqlamalik namoyon qiladigan yuqori molekulali birikmalar; muhim tabiiy oqsillar kiradi.

Polyarografiya - voltamperimetriyaning bir turi bo'lib. unda kutblanadigan elektrod sifatida simobli telochi elektrod qo'llaniladi.

Koagulyatsiya chegarasi - ochiq koagulyatsiya chaqiradigan elektrolitning minimal miqdori.

Kinetik tenglama tartibi - reaksiya tezligini reagentlar konsentratsiyasiga qanday bog'likligini ko'rsatuvchi qiymat; son jihatidan kinetik tenglama orqali tajribada topilgan moddalar konsentratsiyasining darajalar yig'indisiga teng.

Ketma-ket reaksiyalar - oxirgi reaksiya maxsuloti dastlabki moddadan tug'ridan tug'ri hosil bo'lmay, bir qator oraliq mahsulotlar orqali vujudga keladigan murakkab reaksiya.

Oqish potentsiali - dispers muhitni dispers fazaga nisbatan mexanik xarakatlanishi natijasida vujudga keladigan potentsiallar farki; elektroosmosga teskari bo'lgan xodisa.

Sedimentatsiya potentsiali - dispers faza zarrachalarini xarakatlanishi natijasida vujudga keladigan potentsiallar farqi, masalan zarrachani cho'kishi.

Potensial aniqlovchi ion - qattiq jism sathida adsorbtsiyalanadigan va unga zaryad beradigan ionlar; qo'sh elektr qavatining qismi bo'lib, uning ionlari qattiq jism sathida molekulalar ta'sirlanishi xisobiga mustahkam ushlab turiladi.

Potentsiometrik titrlash - o'lchov elektrodida ma'lum modda saqlagan elektrolitga titrant qo'shilganda EYuK qiymatini uzgarishi bo'yicha ekvivalent nuqtani indikatsiyalash.

Potentsiometriya — maxsus galvanik elementlardan tashkil topgan asbobning elektr yurituvchi kuchini o'lchashga asoslangan fizik kimyoviy usullar majmuasi.

Vant-Goff qonuni - ko'pgina kimyoviy reaksiyalarning tezligi temperatura 10°C ga oshganda taxminan 2-4 marta oshishini tasdiklaydigan qonun. Kutblanishni tenglashtirish qonuni (Rebinder koidasi) - adsorbtsiya kontaktlanuvchi fazalar qutblanishining tenglashuvchi tomon sodir bo'ladi, yana shuni ta'kidlash lozimki, boshlang'ich polyarlilik orasidagi farq qancha katta bo'lsa, adsorbtsiya shuncha kuchli bo'ladi.

Panet-Fayans soidasi - eritmadan ko'prok shunday ionlar adsorbtsiyalanadiki, qachonki u qattiq fazaning kristall panjarasi tarkibiga kirsin yoki unga izomorf bo'lsin.

Traube qoidasi - empirik qoida bo'lib, kichik kontsentratsiya soxasida moddalarning sirt aktivligi birxil gomologik qatorda uglerod zanjirini bitta -SN2- guruxga ortishi bilan tahminan 3,2 marta ortadi.

Shul'tse Gardi qoidasi - elektrolitning koagulyatsiyalovchi qobilyati koagulyatsiya chaqiruvchi ion zaryadini ortishi bilan ortadi, shuningdek qarshi ion bilan zaryadi birxil, ion koagulyatsiyaga ta'sir qiluvchi ion xisoblanadi ya'ni mitsella granulasiga qarama-qarshi.

Ionning cheksiz suyultirilgandagi molyar elektr o'tkazuvchanligi - elektr xarakatchanligiga to'g'ri proporsional qiymat; 1 soniyada 1 mol ekvivalent ion o'tkazadigan elektr miqdori.

Predeksponentsial ko'paytma - Arrenius tenglamasidagi koeffitsient; mazmuni buyicha aktivlanish energiyasining qiymati 0 ga teng gipotetik reaksiya tezlik konstantasiga mos keladi, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi zarrachalarning barcha to'knashuvlari samarali bo'lgan reaksiya.

Keltirilgan qovushqoqlik - eritmalar qovushqoqligining miqdoriy xarakteristikasi bo'lib, solishtirma qovushqoqlikni polimer asosiy mol kontsentratsiyasi bo'lgan nisbatiga teng.

Qovushqoqlik - oquvchan jismlar (suyuqlik gaz) xossasi bo'lib, ularning birxil zarrachalarini boshqasiga nisbatan xarakatlanishga qarshilik qilishidir.

Oqsillar - YuMB va polielektrolitlar bo'lib, ularning makromolekulasi peptid bog' bilan bog'langan aminokislotalar o'ldig'idan tashkil topadi.

Kimyoviy muvozanatni siljish printsiplari (Le-Shatel'e printsiplari) - tashqi ta'sir natijasida muvozanatni yunalishini ifoda etadigan qonuniyat: muvozanat ta'sir yunalishida samarasini kamaytirish yo'nalishida pasayadi. Qarshi ionlar - potentsial aniqlovchi ion zaryadiga qarama-qarshi zaryadga ega bo'lgan. Adsorbtsion va diffuzli qatlam orasida taqsimlanadigan qo'sh elektr qavati ionlari.

Oddiy reaksiyalar - birturli elementar akt orqali sodir bo`ladigan reaksiyalar.

Potolitik bufer sistema — oz miqdorda kislota va asos qo`shilganda, shuningdek suyultirilganda ma'lum chegaragacha pH ni, doimiy saqlab tura oladigan sistema.

Ish - energiyani tartibli ravishda berish shakli bo`lib, sistemaning tashqi (hajm, bosim) parametrlarini uzgarish holatiga bog`liq ish shaklida energiyani beruvchi biror jism (sistema ma'lum tarzda yunaltirilganda kuchli rivojlantiradi va shuning xisobiga ushbu kuch ta'sir qiladigan boshqa jismdagi sistemada ish bajaradi.

O`lcham - SI qiymatlarining asosiy qiymatlariga mos keladigan simvollar ko`paytmasi bo`lib, talab etiladigan darajaga ko`tariladi; berilgan parametrni SIga xos qiymatga mos fizik qiymat.

Eritmalar - o`zgaruvchan tarkibli gomogen sistema.

Neytrallanish reaksiyasi - kislota va asosni o`zaro reaksiyasi.

Redoks bufer sistemalar - organizmdagi oksidlovchi va qaytaruvchilarni kerakli darajada nisbatini saqlab turuvchi bufer sistema bo`lib, biosistemalardagi redoks potentsiallarning qiymatini shunday ta'minlaydiki, ulardagi normal funktsionalanish me'yorida amalga oshadi. Redoks potentsial -redoks elektrodalarda, ya'ni inert metall, ko`pincha platina va bitta yoki birnecha redoks juftlik (atamani aloxida olingan moddaga nisbatan qo`llanmaydi) saklovchi suvli eritma fazalar chegarasida vujudga keladigan potentsiallar skachogi.

Redoks elektrod - inert metall, ko`pincha platina va redoks sistemadan tashkil topgan yarim element.

O`z-o`zidan (ekzotermik) jarayon - muvozanat hosil bo`lish tomon yo`naladigan jarayon, ya'ni Gibbs energiyasini kamayishi tomon, zero xechqanday tashqi ta'sir ko`rsatmasdan sodir bo`ladigan energetik xarakterdagi jarayon.

Erkin dispers sistemalar - dispers faza zarrachalari orasida kuchsiz ta'sirlanish mavjud dispers sistemalar bo`lib, bir-biriga nisbatan zarrachali taxminan erkin xarkatlana oladi.

Sedimentatsion barqarorlik -og`irlik kuchi ta'sirida dispers sistema zarrachalarini cho`kishga bo`lgan barqarorligi.

Sedimentatsion muvozanat - dispers faza zarrachalarining cho`kish tezligi (sedimentatsiya)ni ular o`lchami, dispers muhit qovushqoqligi va dispers faza hamda dispers muhit zichliklarining farqiga bog`likligini belgilovchi matematik ifoda.

Kuch ko`rsatkichi - kislotali konstantani o`nli logarifmini manfiy qiymati.

Kuchli elektrolitlar - butkul dissotsiatsialanish qobilyatiga ega modda bo`lib, eritmada modda amalda faqat ion ko`rinishda ekanligi bo`ladi.

Sinerezis - gel xajmini suyuq faza ajralishi va struktura turini zichlanishi hisobiga kamayishi.

Titrlanish skachogi - ozgina titrant qo`shilganda eritma xossasini keskin o`zgarishi (bir tomchi oralig`ida).

Reaksiya tezligi - reaksiyaga kirishuvchi modda (yoki reaksiya maxsuloti kontsentratsiyasini vaqt birligi ichida (gomogen reaksiyalar uchun) o`zgarishi.

Xaqiqiy tezlik - vakt buyicha birinchi kontsentratsiya hosilasini matematik ifodasini, o`rtacha tezlik vaqt oralig`i (intervali)dagi kontsentratsiya farqini vaqt farqiga bo`lgan nisbatini ifodalaydi.

Kuchsiz elektrolitlar - juda kam darajada dissotsiatsiyalanadigan modda, bu degan so`z ular, ko`prok eritmada molekula hoida bo`ladi.

Murakkab reaksiyalar - turli xil elementar aktlar orqali amalga oshadigan reaksiyalar.

Tuzli ko`prik - kationlar va anionlarning diffuziya koeffitsienti bir-biriga maksimal yaqin bo`lgan (ko`pincha KCl , NH_4NO_3) elektrolitlarning oraliq kontsentrik eritmasi bo`lib, potentsiometrik o`lchashlarda galvanik elementlarning yarim elementa oralig`iga joylashtiriladi; diffuzion potentsialni minimallashtirish uchun qo`llaniladi.

Solidozollar - qattiq dispers muhitli kolloid-dispers sistemalar.

Solyubilizatsiya - kolloidli SFM ishtirokida erimaydigan yoki kam eriydigan kichik molekulali birikmalarni o`z-o`zidan suvli fazaga utishi.

Sorbent - atrof muhitdan aniq aniqlanmagan mexanizm bilan moddalarni yutadigan qattiq (ayrim kam xollarda suyuq) jism.

Sorbtsiya - adsorbtsiya, absorbtsiya va kapillyar kondensatsiyani o`z ichiga oluvchi murakkab fizik-kimyoviy jarayon.

Dispers sistemalar stabilizatorlari - dispers faza zarrachalari sathli modifikatsiyalash yo`li bilan agregativ barqarorlikni oshiruvchi va dispers faza xamda dispers muhit sathlari orasidagi konflikt (ixtilof) ni pasaytiruvchi modda. Stabilizator sifatida ko`pincha, qutblangan dispers muhit (suv) sistemasi uchun dispergiranuvchi zarracha sathini liofilizatsiyalovchi yoki kutblanmagan dispers muhit uchun esa gidrofoblik xossasini oshiruvchilar qo`llaniladi.

Standart EYuKli galvanik elementlar - galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi yarim elementda ionlar aktivligi buyicha 1 ga teng bo'lgan sharoit.

Moddaning standart hosil bulish ental'piyasi - 1 mol moddani barqaror modifikatsiyadagi oddiy moddalar standart sharoitda hosil bo'lishida kuzatiladigan entalpiyaning o'zgarishi.

Reaksiyaning standart ental'piyasi - dastlabki va oxirgi modda standart xolatda bo'lgan sharoitda termokimyoviy reaksiya tenglamasida yozilgandek moddaga nisbatan reaksiya bo'yicha entalpiya o'zgarishi.

Moddaning standart yonish ental'piyasi - standart xolatda olingan 1 mol moddani ortiqcha kislorod bilan oxirgi oksidlanish maxsulotigacha oksidlanganda: uglerod IV oksid, azot, oltingugurt VI oksid entalpiyasini kamayishi.

Standartlanish (yoki urtacha kvatli hato) - uslub (metod)ni qayta takrorlanish meyori (mezoni).

Standart holat - 1 atm (101325 Pa) va berilgan temperaturada individual suyuqlik yoki qattiq jismning fizikaviy xolati. Gaz va bug' uchun standart xolat gipotetik xolatga javob beradi; unda gaz 1 atm bosimda va berilgan temperaturada ideal gazlar qonuniga javob beradi.

Standart elektrod potentsial - metall va ushbu metall tuzi eritmasidagi chegarasidagi Me^{2+} ionlarining aktivligi 1 ga teng bo'lgandagi skachogi.

Standart holat - sistema va tashqi muhit orasidagi modda va energiya almashinuvi doimiy bo'lgandagi parametrlar doimiyliigi.

Shisha elektrod - potentsiali eritmadagi gidroksoniy ioni aktivligiga bog'lik ionsektiv elektrod; ishchi qismi maxsus shisha membrananan iborat.

Ionlanish darajasi - molekulyar elektrolitni dissotsiatsiyalanish qobiliyatining mikdoriy xarakteristikasi; son jixatidan ionlarga parchalangan molekulalar sonini, eritmadagi umumiy molekulalar soniga bo'lgan nisbatiga teng.

Bo'kish darajasi - YuMB ning bo'kkan namunasi xajmini o'sishini uning dastlabki xajmiga bo'lgan nisbatiga teng.

Suspenziya - qattiq dispers faza va suyuq dispers muhitdan iborat dag'al dispers sistema.

Issiqlik - energiyaning tartibsiz shaklini bir sistemadai boshqasiga o'tishi; o'tish molekulalarining issiqlik xarakati tufayli mikroskopik ta'sirlanish (to'qnashish) majmuasi orqali sodir bo'ladi.

Termodinamik ehtimollik - berilgan mikroskopik holatga mos keladigan mumkin bo'lgan mikroholatlar; sistemani tashkil qiluvchi zarrachalarning ehtimolliigi yuqori taqsimlanish soni bilan xarakterlanadi.

Termodinamik sistema - tashqi muxddan real yoki xayolan his qilish orqali sath, chegarasi orqali ajratilgan jism yoki jismlar guruhi.

Termodinamik jarayon - sistemaning bir xolatdan boshqa xolatga o'tishi; jarayon parametrlarini o'zgarishi bilan kuzatiladi.

Tiksotropiya - dispers sistemalarni mexanik ta'sir natijasida qaytadan izotermik "zol \rightleftharpoons gel"ga o'tishi.

Titrant - aniq kontsentratsiyaga ega eritma bo'lib, uni asta sekinlik bilan analiz qilinuvchi eritmaga ekvivalent nuqtaga kelguncha tomiziladi.

Ekvivalent nuqta - titrant paytida analiz qilinadigan modda miqdoriga titrant modda miqdori ekvivalent bo'ladi.

Termodinamikaning uchunchi qonuni (Plank postulati) - absolyut no'lda to'g'ri hosil bo'lgan toza modda kristallining entropiyasi no'lga teng.

Eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi - sath yuzasi 1 m bo'lgan oralari 1 m masofada joylashgan ikkita elektrod orasidagi xajmga tushirilgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi.

Ultramikroskop - oddiy mikroskopdan farqli ravishda tadqiqot ob'ekti tarqalgan nur ostida kuzatiladigan mikroskop.

Ultrafiltratsiya - bosim ostida amalga oshiriladigan, gradienta ichki idishda bosimni ortishi (tozalanuvchi dispers sistema saqlovchi), yoki tashqi idishda esa bosimni kamayishi (erituvchi saklagan) bilan kuzatiladigan dializ.

Arrenius tenglamasi - kimyoviy reaksiya tezligini sistemadagi zarrachalar to'knashuv soni va aktivlanish energiyasini bog'liqligini tasdiqlovchi matematik ifoda.

Bufer sistema tenglamasi - bufer eritma pH qiymatini bufer sistema tarkibi, ya'ni komponentlar tabiati va komponentlarning miqdoriy nisbati bilan bog'liqligini ifodalovchi tenglama.

Lengmyurning adsorbtsion izoterma tenglamasi - adsorbtsion muvozanat hosil bo'lishida adsorbtsiya qiymati va adsorbktiv kontsentratsiyasi orasidagi bog'liqlik ifodalovchi matematik ifoda.

Reaksiyaning izoterma tenglamasi - reaksiya Gibbs energiyasini va aktivligini bog'liqligini (birlamchi yakinlashuvda) aks ettiruvchi matematik ifoda.

Reaksiyaning izobara tenglamasi - kimyoviy muvozanat konstantasi qiymatiga temperaturani tasiri aks ettiruvchi matematik ifoda.

Klauzius-Klapeyron tenglamasi - suyuqlik ustidagi bug`ning muvozanatdagi bosimini temperaturaga bog`liqligi aks ettiruvchi matematik ifoda.

Nernst tenglamasi - potentsialni redoks-sistema tabiati, uning komponentlarining aktivligi va temperaturaga bog`liqligini ifodalovchi tenglama.

Ostvald tenglamasi (Ost'valdning suyultirish qonuni) - kuchsiz elektrolitning ionlanish darajasini uning kontsentratsiyasiga bog`liqligini aks ettiruvchi matematik ifoda.

Holat tenglamasi - sistema xolatini parametrlarga funksional bog`liqligini ifodalovchi matematik ifoda.

Shtaudinger tenglamasi - polimerning xarakteristik qovushqoqligi va molekulyar massasi orasidagi bog`liqlikni ifodalovchi matematik ifoda.

Enshteyn - Smoluxovski tenglamasi - broun xarakatini zarrachaning o`rtacha kvadrat siljishi proektsiyasi yordamidagi intensivligi aks ettiruvchi tenglama.

Faza - fizikaviy chegara sathiga ega geterogen sistema qismi.

Fermentlar — oqsil xarakteriga ega bo`lgan biokimyoviy reaksiya katalizatori.

Xarakteristik qovushqoqlik - cheksiz suyultirilgan eritmaning keltirilgan qovushqoqligi.

Xemosorbtsiya - adsorbtsiyaning turi bo`lib, adsorbent va adsorbktiv orasida kimyoviy tasirlanish sodir bo`ladi.

Kimyoviy potentsial - moddaning partsial molyar energiyasi; berilgan moddaning kimyoviy potentsiali - o`rganiluvchi sistemaga 1 mol modda qo`shilganda Gibbs energiyasini o`zgarishini aks ettiradi.

Kimyoviy muvozanat - yopik sistemaning dinamik holati bo`lib, unda to`g`ri reaksiya tezligiga teng va sistemadagi barcha moddalar kontsentratsiyasining doimiylikini taminlanadi.

Xlorokumush elektrodi - kumush sim ustiga kumush xlorid qatlami qoplangan va aniq kontsentratsiyali (ko`pincha 0,1 mol/l, 1 mol/l yoki to`yingan) kaliy xlorid eritmasiga tushirilgan taqqoslash elektrodi.

Xromatografiya - taxlilning dinamik usuli bo`lib, sorbtsiya va desorbtsiya jarayonlarini ko`p marta takrorlanishiga asoslangan. Muvozanat hosil bulishida adsorbtsiya qiymati va adsorbktiv kontsentratsiyasi orasidagi bog`liqlik ifodalovchi matematik ifoda.

Tavsiya etilgan adabiyotlar ro`yxati

1. Физическая и коллоидная химия: учебник/Под ред. проф. А.П. Беляева.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010.-704с.
2. Физическая и коллоидная химия: учебник/В.И. Кабачный, Л.К. Осипенко, Л.Д. Грицан, В.П. Колесник, Т.А. Томаровская, Я.А. Лабузова. – 2-е изд., перераб. и доп.-Х.: Изд-во НФаУ, 2010-432с.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для мед. спец. вузов/ю. А.Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. –М.: Высш.шк., 1910,-560с,
4. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия: Учебник для медицинских вузов (с задачами и их решениями). – 3-е изд.испр. и доп.- М. ООО “Медицинское информационное агенство”, 2010,-456с.
5. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия в центре наук: В 2-х частях. Пер. С англ.-М: Мир. 1983,-448с., ил. ч.1.
6. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия в центре наук: В 2-х частях. Пер. с англ.-М: Мир. 1983,-520с., ил. ч.1.
7. Abdusamatov A., Raximov A., Musaev S. Fizik va kolloid ximiya. Toshkent. “O`qituvchi” 1982.
8. Бенсон С. Основы химической кинетики. Пер.с англ.-М.: Мир, 1984-603с.
9. Хамраев М. История развития коллоидной химии в Узбекистане /М. Хамраев.-Москва.: Наука, 2015.-336с.
10. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов-М.: Химия, 1982.-400с.
11. Голиков Г.А. Руководство по физической химии: Учеб. пособие для хим. технол. спец. вузов. –М. Высш.шк., 1988.-386с.
12. Сергеев Г.В. Нанохимия: учебное пособие/Г.Б. Сергеев.-3-е изд.-М.: 2009.
13. Попков В.А., Пузаков С.А. Общая химия: Учебник.-М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007.-976с.
14. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем: учеб.для студентов учреждений высш. образования/Ю.А Ершов.- М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012.-352 с.

15. Physical Chemistry with Application to Biological Systems/Raymond Chang. Macmillan Publishing Co., Inc. New York, Collyvi Macmillan Publishers.-1977
16. Tuxtaev X.R., Sharipov A.T., Aminov S.N., Noorganik kimyo. Darslik.-T.: “Fan va texnologiya”, 2018, 560 b.
17. Поверхностно-активные вещества: синтез свойства, анализ, применение/ К.Р. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 стр.
18. Ахметов Б. В., Навиченко Ю.П., Чапурин В.Н. Физическая и коллоидная химия: Учеб. Л: Химия, 1986 – 320 с.
19. Akbarov H.I., Sagdullayev B.U., Xoliqov A.J. Fizikaviy kimyo. Darslik. – T.: “Universitet”, 2019. 540 b.
20. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия : Учебник для вузов. –М.: Агар, 2001,-320 с.
21. D. H. Everett, F.R.S. Colloid science. Department of Physical Chemistry University of Bristol.ISBN 0-85186-443-0 © The Royal Society of Chemistry
22. P. Atkins, J.Paula. Physical chemistry. New York, 2010.

Mundarija

Asosiy belgilar va qisqartirishlar.....	3
Muqaddima.....	5
Kirish.....	6
1. Fizik va kolloid kimyo predmeti.....	6
2. Fizik va kolloid kimyo fanining rivojlanish tarixidan qisqacha ma'lumot.....	7
3. Fizik va kolloid kimyo bo`limlari.....	12
I BOB. KIMYOVIY TERMODINAMIKA.....	15
1.1. Termodinamika.....	16
1.1.1. Asosiy tushunchalar va ta'riflar.....	16
1.1.2. Termodinamik sistemalar holati. Termodinamik parametrlar. Ekstensiv va intensiv xossalari.....	17
1.1.3. Termodinamik jarayonlar.....	17
1.1.4. Issiqlik va ish.....	18
1.1.5. Entalpiya.....	19
1.1.6. Ichki energiya.....	20
1.1.7. Termodinamikaning no'linchi qonuni.....	21
1.1.8. Termodinamikaning birinchi qonuni.....	22
1.1.9. Turli jarayonlar uchun termodinamikaning birinchi qonunining tadbiri.....	22
1.2. Termokimyo.....	23
1.2.1. Issiqlik effekti. Reaksiya izobar va izoxor issiqlik effektlari.....	23
1.2.2. Gess qonuni.....	25
1.2.3. Birikmalarning hosil bo`lish va yonish issiqligi.....	25
1.2.4. Gess qonuni hulosalari.....	27
1.2.5. Erish issiqligi.....	28
1.2.6. Neytrallanish issiqligi.....	29
1.2.7. Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog`liqligi.....	29
1.2.8. Issiqlik sig`imi.....	30
1.3. Xarakteristik funktsiyalar va termodinamik potentsiallar.....	31
1.3.1. Termodinamikaning ikkinchi qonuni.....	31
1.3.2. Entropiya.....	32
1.3.3. Turli jarayonlardagi entropiya o`zgarishi.....	33
1.3.4. Termodinamikaning ikkinchi qonunining statistik harakteri.....	34
1.3.5. Termodinamikaning uchinchi qonuni.	35
1.3.6. Termodinamik potentsiallar. O`z-o`zidan sodir bo`ladigan jarayonlarning yo`nalish kriteriyasi.....	36

1.3.7. Gibbs –Gelmgolts tenglamalari.....	38
1.4. Kimyoviy muvozanat termodinamikasi.....	40
1.4.1. Kimyoviy potentsial.....	40
1.4.2. Massalar ta'siri qonuni. Muvozanat konstantasi.....	41
1.4.3. Kimyoviy reaksiya izoterma tenglamasi. Kimyoviy moyillik.....	44
1.4.4. Muvozanat konstantasini haroratga bog`liqligi.....	48
1.4.5. Standart Gibbs va Gelmgolts energiyalari. Reaksiyaning Gibbs energiyasini hisoblash.....	50
1.4.6. Kimyoviy muvozanat konstantasini standart termodinamik kattaliklar yordamida hisoblash.....	50
II BOB. FAZOVIY MUVOZANAT TERMODINAMIKASI.....	52
2.1. Asosiy tushunchalar va ta'riflar.	52
2.2. Gibbsning fazalar qoidasi.....	53
2.3. Bir komponentli sistemalar.....	54
2.4. Ikki komponentli sistemalar.....	56
2.4.1. Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi. Gibbsning fazalar qoidasini ikki komponentli sistemalarda qo`llanishi.....	59
2.4.2. Fizik va kimyoviy tahlil tushunchasi. Termik tahlil.....	59
2.5. Farmatsiyadagi ahamiyati.....	60
III BOB. ERITMALAR.....	61
3.1. Eritmalarning umumiy tavsifi. Ideal eritmalar	61
3.1.1. Eritmalar nazariyasi haqida.....	66
3.1.2. Raul qonunlari.....	66
3.1.3. Eruvchanlik.....	71
3.1.4. Suyultirilgan noelektrolitlar eritmasining kolligativ xossalari.....	72
3.1.5. Eritmalar muzlash temperaturasini pasayishi va qaynash haroratini ortishi.....	74
3.1.6. Biologik sistemalarda osmos va osmotik bosimning roli.....	80
3.1.7. Ikkita bir-birida aralashmaydigan suyuqliklarda moddalarni taqsimlanishi.....	83
3.1.8. Ekstraksiya.....	85
3.2. Real eritmalar.....	89
3.2.1. Raul qonunidan chetlanishlar.....	89
3.2.2. Raulning umumlashtirilgan tenglamasi, eritmadaagi komponentlarning faollik tushunchasi.....	91
IV BOB. ELEKTROKIMYO.....	94
4.1. Elektrokimyo haqidagi umumiy ma'lumotlar.....	94
4.2. Elektrolitlar eritmasining elektr o`tkazuvchanligi	95

4.3. Turli omillarning elektr o`tkazuvchanlikka ta'siri.....	97
4.4. Kolraush qonuni.....	101
4.4.1. Dissotsiatsiyalanish darajasi va koonstantasini aniqlash.....	101
4.4.2. Qiyin eriydigan elektrolitlarning eruvchanligini aniqlash.....	102
4.5. Konduktometriya.....	103
4.6. Elertrokimyoviy elementlar va elektr yurituvchi kuch.....	107
4.6.1. Elektrod potentsialini hosil bo'lish mexanizmi.....	110
4.6.2. Qo`sh elektr qavat haqidagi nazariyalar.....	111
4.6.3. Elektrolarning sinflanishi.....	113
4.6.4. Kontsentratsion zanjirlar.....	121
4.6.5. pHni elektrometrik usulda aniqlash.....	122
V BOB. KIMYOVIY KINETIKA.....	124
5.1. Formal kinetika.....	124
5.1.1. Kimyoviy reaksiya tezligi va uni o`lchash usullari.....	124
5.1.2. Kimyoviy kinetikaning asosiy postulati. Reaksiyani tartibi va molekulyarligi.....	125
5.1.3. Oddiy reaksiyalar kinetikasi.....	126
5.1.4. Reaksiya tartibini aniqlash usullari.....	127
5.1.5. Murakkab reaksiyalar.....	130
5.1.6. Reaksiya tezlik konstantasini temperaturaga bog`liqligi.....	134
5.1.7. Aktivlanish energiyasining va predeksponentsial ko`rsatkichning hisoblash usullari.....	135
5.2. Molekulyar kinetika.....	137
5.2.1. Aktiv to`qnashuvlar nazariyasi.....	137
5.2.2. O`tish holat nazariyasi.....	139
5.3. Kataliz.....	140
5.3.1. Katalizatorning o`ziga hos xususiyatlari.....	140
5.3.2. Gomogen kataliz. Gomogen kataliz mexanizmi.....	141
VI BOB SATXDAGI XODISALAR FIZIK KIMYOSI.....	142
6.1. Adsorbtsiya.....	142
6.1.1 Sorbtsiya. Adsorbtsiya turlari.....	142
6.1.2 Suyuqlik- gaz, suyuqlik-suyuqlik chegarasidagi sathki hodisalar..	145
6.1.3.Suyuqlik-gaz sathlar chegarasidagi adsorbtsiya.....	154
6.2 Qattiq jism –gaz chegarasidagi adsorbtsiya.....	159
6.2.1. Qattiq jism eritma chegarasidagi bo`ladigan adsorbtsiya.....	161
6.3. Sathdagi xodisalarni amaliy ahamiyati.....	164

6.4. BET – polimolekulyar adsorbtsiya nazariyasi.....	168
VII BOB. KOLLOID KIMYO.....	173
7.1. Dispers sistemalarning elektr xossalari.....	178
7.2. Kolloid sistemalar barqarorligi va koagulyatsiya.....	185
7.2.1. Liofob kolloid sistemalar barqarorligi, turlari va barqarorlik omillari.....	186
7.2.2. Kolloid eritmalar koagulyatsiyasi. Elektrolit ta'siridagi koagulyatsiya.....	187
7.3. Dispers sistemalarning alohida sinflari.....	195
7.3.1. Gaz dispers muxitga ega sistemalar.....	195
7.3.2. Liofil dispers sistemalarni hosil bo`lishi va xossalari. Kolloidli sirt faol moddalar.....	207
7.3.3. Mitsella hosil qilish kritik konsentratsiyasi (MHQKK).....	209
VIII BOB. YuQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR.....	216
8.1. Yuqori molekulali birikmalarning sinflanishi va nomenklaturasi....	216
8.1.1. Yuqori molekulali birikmalarni olish usullari.....	217
8.2. YuMB eritmasining qovushqoqligi. Shtaudinger tenglamasi.....	219
8.2.1. Yuqori molekulali birikmalar eritmaları (molekulyar kolloid sistemalar).....	222
8.2.2. YuMB eritmasining xossalari.....	224
8.2.3. Yuqori molekulali birikmalar eritmasining reologik xossalari.....	226
8.2.4. Nyutonning reologiya qonuni.....	228
8.2.5. Polielektrolitlar eritmasining osmotik bosimi. Gibbs-Donnanning membrana muvozanati.....	229
8.2.6. Oqsillar (polielektrolitlar).....	233
8.2.7. Iviqlar va gellar.....	236
Glossariy.....	239
Tavsiya etilgan adabiyotlar ro`yxati.....	258

**AMINOV S.N., QURBONOVA M.M.,
RAXMATULLAYEVA M.M.**

FIZIK VA KOLLOID KIMYO

Nashr.lits. № 8606. 21.04.2022.

«IBN-SINO» nashriyoti 100015, Toshkent shahar, Oybek ko'chasi-45.

Format 60x84 1/20. «Times New Roman» garniturası.

Raqamli bosma usulida chop etildi.

Shartli.b.t.13.3. Hisob.b.t.16.6

Adadi: 120

Muharrir: *M.Mo'minkulova*

Texnik muharrir: *S.Ashirova*

Musahhih: *S.Abdurahmonova*

Guvohnoma № 10-4273

Toshkent farmatsevtika instituti
"Tahririy-nashriyot bo'limi" bosmaxonasida chop etildi.,2022.
100015,Toshkent shahar,Oybek ko'chasi- 45.