

ИСМОИЛОВА М.А., КАМИЛОВ Х.Ч.

КУРСИ МУНТАХАБИ КИМИЁИ ФИЗИКӢ ВА КОЛЛОИДӢ


$$\tau_{1/2} = \frac{1 \cdot 2^{n-1}}{K(n-1)a^n}$$

ДУШАНБЕ-2007

ИСМОИЛОВА М.А., КАМИЛОВ Х.Ч.

**Курси мунтахаби
кимиёи физикӣ ва коллоидӣ**

**Душанбе
«Ирфон»
2007**

Бо тавсияи ШИМ ДТТ (протоколи № 9 аз 15 май 2007)
чоп мешавад.

Муҳаррир: мудири кафедраи кимиёи физикӣ ва коллоидии
ДДМТ, доктори улуми кимиё, профессор Юсу-
фов З.Н.

Муқарриз: дотсенти кафедраи кимиёи физикӣ ва коллои-
дии ДДМТ, номзади улуми кимиё, дотсент
Суяров Қ.Ҷ.

И-50 Исмоилова М.А., Камилов Х.Ч. Курси мунтахаби кимиёи
физикӣ ва коллоидӣ. – Душанбе: “Ирфон”, 2007, 136 с.

Мундариҷаи китоб ба барномаи ин курс, ки аз тарафи Ва-
зорати Маорифи Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсия шудааст,
мутобиқ мебошад.

Азбаски ҳоло ба забони тоҷикӣ роҷеъ ба кимиёи физикӣ
ва коллоидӣ китобе мавҷуд нест, таҳия ва нашри ин китоб на
танҳо барои донишҷӯёни Донишгоҳи Технологиҳои Тоҷикистон,
балки барои донишҷӯёни он мактабҳои олии, ки аз ин фан тад-
рис мегардад, муфид хоҳад буд.

И $\frac{1708000000\ 00 - 058}{М\ 501\ (12) - 2007}$ - 2007

ISBN 978-99947-30-84-1

© Исмоилова М.А., Камилов Х.Ч., 2007

ПЕШГУФТОР

Китоби дарсини мазкур аз фанни кимиёи физикӣ ва коллоидӣ барои донишҷӯёни Донишгоҳи технологии Тоҷикистон – ихтисоси муҳандис-технологии саноати маводи хӯрока тартиб дода шуда аст.

Мувофиқи барномаи таълимии мавҷуда роҷеъ ба кимиёи физикӣ ва коллоидӣ ин китоби дарсӣ курси систематикӣ набуда, балки танҳо қисматҳои дар барнома зикршударо дар ҳаҷми муайян дар бар мегирад.

Муаллифон зимни таҳия намудани китоби дарсӣ ба забони тоҷикӣ баъзе истилоҳоти ба пуррагӣ қабул нашударо истифода намуда, шаклҳои дигари ин истилоҳотро низ пешниҳод карданд.

Ҳаминро бояд зикр намуд, ки китоби дарсӣ аз фанни кимиёи физикӣ ва коллоидӣ ба забони тоҷикӣ мавҷуд нест. Аз ин лиҳоз ин китоб барои донишҷӯёни дигар мактабҳои олӣ, ки аз кимиёи физикӣ ва коллоидӣ таълим мегиранд, муфид хоҳад буд.

Муаллифон аз мудирӣ кафедраи физикию кимиёи ДДМТ – доктори улуми кимиё, профессор Юсупов З.Н. ва дотсенти кафедраи физикию кимиёи ДДМТ – номзади улуми кимиё Суяров Қ. Қ. барои пешниҳодҳои мушаххасашон изҳори миннатдорӣ мекунанд.

Азбаски ин китоб қадами нахустин аст, шояд аз норасогӣҳо ҳолӣ набошад ва муаллифон фикру мулоҳизаҳои хонандагонро оиди бартараф намудани камбудии ин китоб бо камоли мамқуният қабул хоҳанд кард.

МУҚАДДИМА

«Кимиёи физикӣ фаннест, ки дар асоси таҷриба ва қоидаҳои физикӣ, ҳодисаҳои кимиёӣ дар ҷисмҳои мураккаб ба амал меомадаро тасвир менамояд» - чунин буд тавсифи М.В.Ломоносов, ки ӯ ни фаниро аввалин бор ба шунавандагони Академияи илмҳои Россия соли 1752 хонда буд.

Кимиёи физикӣ фаннест, ки алоқамандӣ ва ба ҳам табдилёбии шаклҳои физикӣ ва кимиёӣ ҳаракати материяро меомӯзад. Асосгузори он М.В.Ломоносов мебошад. Тараққиёти минбаъдӣ он бо қорҳои олимони Я.Г.Вант-Гофф, С.Аррениус, В.Ф.Оствалд, олимони рус Д.И.Менделеев, И.А.Каблуков, Д.П.Коновалов, Г.Г.Гесс, Н.Н.Бекетов, Н.А.Шиллов ва дигарон алоқаманд аст.

Кимиёи қоллоидӣ – як бахши мустақили кимиёи физикӣ буда, пайдоиш ва ташаккули он ба қорҳои олимони Ф.Сельми, Т.Грэм, А.Боршов ва дигарон вобаста мебошад.

Кимиёи физикӣ на танҳо дорони аҳамияти назариявӣ, балки инчунин аҳамияти ҳеле зиёди амалӣ низ дорад. Асарҳои протсессҳои (равандҳои) технологӣ мутабиқи қонунҳои кимиёи физикӣ мегузаранд, ки истеҳсоли металлҳо (филизот), ҳулаҳо, пластмассаҳо ва нуриҳои маъданӣ мисоли онҳо мебошанд.

Маҳсулоти дар саноати ҳулоқа ва барои ғизоӣ истифодашаванда асосан системҳои қоллоидӣ ва баландмолекулярӣ мебошанд. Аз ин лиҳоз барои сохтмони протсесси технологӣ сарфакоронаи қорқарди чунин ашё ва баҳои дуруст додан ба сифати маҳсулоти ҳосилшуда, қонунҳои кимиёӣ, физикӣ ва қоллоидиро ба ҳубӣ омӯхта, онҳоро дар амал татбиқ намуда тавоништан лозим аст.

Кимиёи физикӣ аз чунин қисматҳо иборат мебошад:

1. Термодинамикаи кимиёӣ. Он алоқамандии байни гармо ва дигар намудҳои энергияро, ки зимни таомулоти кимиёӣ ба вуқӯ меаӣ-ванданд, меомӯзад.

2. Маҳлуло. Дар ин қисмат табиати маҳлуло, структурани дохилии онҳо, ҳосиятҳои асосии онҳо, байни ҳам ҳалшавандагии моддаҳо, инчунин вобастагии ҳосиятҳои маҳлуло аз ғализати маҳлуло ва табиати компонентҳои маҳлуло омӯхта мешавад.

3. Кинетикаи кимиёӣ алоқамандии суръат ва механизми таомулоти кимиёиро меомӯзад. Катализ низ дар ин қисмат омӯхта мешавад.

4. Электрехимия(кимиёи барқӣ) алоқамандии байни энергияи барқӣ ва кимиёӣ, ҳосиятҳои маҳлули электролитҳо, электргузарониши электролитҳо, инчунин протсессҳои электролиз ва қори элементҳои ғал-ваниро меомӯзад.

5. Фотохимия алоқамандии энергияи кимиёӣ ва рушноиро тавсиф намуда, асари энергияи рушноиро ба протсессҳои кимиёӣ муайян мена-мояд.

6. Кимиёи қоллоидӣ ҳосият ва рафтори системҳои меомӯзад, ки дар таркибашон зарраҳои нисбатан қалон (агрегати молекулаҳои гуно-гун, ё худ МБМ) мавҷуданд. Кимиёи қоллоидӣ як ҷузи мустақили ки-миёи физикии муосир мебошад.

БОБИ I. АСОСҲОИ ТЕРМОДИНАМИКАИ КИМИЁИ ВА ТЕРМОХИМИЯ (КИМИЁИ ТЕРМИКӢ)

§ I.1. Мафҳум ва истилоҳоти асосии термодинамика

Термодинамика - фаннест, ки он қонунҳои аз як шакл ба шакли дигар гузаштани энергияро дар равандҳои мухталиф меомӯзад. Одатан, термодинамикаи умӯмӣ (физикӣ), техникӣ ва кимиёиро фарқ мекунанд.

Термодинамикаи кимиёӣ татбиқи қонунҳои асосии термодинамикаро ба ҳодиса ва равандҳои кимиёӣ меомӯзад.

Термодинамика ба ду қонуни асосие, ки қонуни якум ва дуюми термодинамика номида мешаванд, асос ёфтааст.

Аслҳои якум ва дуюми термодинамика фарзӣ буда, дар натиҷаи воқеоти таҷрибавии чандин аср ба даст омадаанд.

Мазмун (объект)-и асосии тадқиқи термодинамикӣ систем мебошад.

Систем – ҳисм ё гурӯҳи ҳисмҳоест, ки аз таъдоди зиёди молекулаҳо иборат буда, аз муҳити атроф ҷудо карда шудаанд.

Системҳои термодинамикӣ қушода, пӯшида ва мунзавӣ (изолятсияшуда) буда метавонанд. Системи мунзавӣ - чунин системест, ки бо муҳити атроф тамоман табодула надорад (доду гирифтӣ модда ва энергия мавҷуд нест).

Дар байни системи пӯшида бо муҳити беруна доду гирифтӣ модда ғайру имкон буда, танҳо доду гирифтӣ энергия мавҷуд аст. Системи аз ин маҳдудиятҳо озод, системи қушода мебошад.

Ҳолати систем бо баъзе бузургӣҳое, ки параметрҳои термодинамикии ҳолат ном доранд, тавсиф мешавад. Ҳарорат (T), ҳаҷм (V), фишор (P), гализат (C) параметрҳои термодинамикии ҳолат мебошанд. Параметрҳои ҳолат ба ҳам алоқаманд буда, баъзе аз онҳо асосӣ ва дигарашон ҳосилавианд. Чунончи, агар се параметри ҳолат-ҳарорат, ҳаҷм ва адади моли гази идеалӣ маълум бошад, фишори онро тавассути муодилаи ҳолати гази идеалӣ метавон ёфт.

$$PV = nRT \quad (I. 1)$$

Параметрҳои ҳолат интенсивӣ ва экстенсивӣ мешаванд. Параметрҳои экстенсивӣ (ҳаҷм, масса) ба миқдори модда муносиб буда, параметрҳои интенсивӣ аз миқдори модда вобаста намебошанд (ҳарорат, фишор, ғализат).

Дар термодинамика асосан системҳои мувозинатино меомӯзанд. Системи термодинамикӣ мувозинатӣ номида мешавад, агар дар нуқтаи дилхоҳи он қимати параметри ҳолат яксон буда, бо гузаштани вақт худ аз худ тағйир намеёбад. Масалан, агар ҳарорат, фишор ва таркиби систем дар ҳама нуқтаҳои он яксон бошанд, пас систем дар мувозинати гармӣ, механикӣ ва кимиёӣ қарор дорад.

Параметрҳои ҳолати системи дар мувозинатбуда ба ҳам алоқаманд мебошанд ва бо тағйирёбии яке аз онҳо дигар параметрҳо низ тағйир меёбанд. Миқдоран ин алоқамандӣ чун вобастагии функционалӣ ифода гардида, муодилаи ҳолати систем номида мешавад. Барои як мол гази идеалӣ ин муодила чунин аст:

$$PV = RT \quad (I. 2)$$

Ҳар як параметри ҳолат метавонад функсияи дигар параметрҳои ҳолати систем бошад:

$$\begin{aligned} P &= f_1(V, T); \\ V &= f_2(P, T); \\ T &= f_3(P, V) \end{aligned} \quad (I. 3)$$

Чунин функсияҳо дар термодинамика функсияи ҳолат номида мешаванд. Қимати чунин функсияҳо танҳо аз параметрҳои ҳолат вобаста буда, аз роҳи гузаштани систем ба ҳолати мувозинатӣ вобаста намебошад. Яъне, тағйироти беҳад ками параметр дифференсиали пурра мебошад. Масалан, агар $V = f_2(P, T)$ - (яъне ҳаҷм) функсияи ҳолат бошад, пас.

$$dV = \left(\frac{dV}{dP} \right)_T \cdot dP + \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \cdot dt \text{ мешавад.} \quad (I. 4)$$

Системи термодинамикӣ дар натиҷаи раванди (протсесси) термодинамикӣ метавонад аз як ҳолат ба дигар ҳолат гузарад.

Раванди термодинамикӣ маҷмӯи ҳолатҳои пай дар пай мебошад, ки систем зимни асари ҳамдигарӣ бо муҳити беруна аз онҳо мегузарад. Агар зимни тағйирёбии ҳолати систем параметрҳои он тавре тағйир ёбанд, ки дар ҳар ҳолати мобайнӣ систем мувозинатӣ бошад, пас чунин раванд мувозинатӣ мебошад. Систем раванди мувозинатӣ иҷро намунада, метавонад боз ба ҳолати аввала баргардад. Дар ин маврид вай боз аз ҳолатҳои мувозинатии мобайнӣ, фақат ба самти муқобил, мегузарад. Агар ҳангоми чунин равандро дар систем ва дар муҳити беруна ягон тағйирот намонад, чунин раванд баргарданда ва дар акси ҳол раванд барнагарданда мебошад. Бояд таъкид дод, ки раванди мувозинатӣ, дар амал иҷронашаванда аст, бинобар ин ҳама равандро ҳақиқатан танҳо то як андоза ба мувозинатӣ наздик буда метавонанд.

§ 1.2. Гармо ва кор

Гармо ва кор ин ду шакли интиқоли ҳаракати материя аз як систем ба дигар мебошад. Гармо ин ҳаракати (хаотикӣ) бетартибонаи молекулаҳо зимни баҳам расиши (контакти) ду ҷисми ҳарораташон гуногун мебошад.

Кор – интиқоли энергияи ҳаракати ба самти муайян равонашуда аз як систем ба системи дигар мебошад. Гармо ва кор функсияи ҳолати систем намебошанд, чунки миқдори онҳо аз роҳи гузаштани систем аз як ҳолат ба дигар ҳолат вобастагӣ дорад. Қайд кардан ҷоиш аст, ки гармо ва кор дар систем мавҷуд нестанд, балки дар систем энергия дар шакли гуногуни ҳаракат вучуд дошта, онҳо дар лаҳзаи аз як систем ба дигар систем гузаштан ба кор ё гармо табдил меёбанд.

Агар систем ба муқобили фишори беруна кор иҷро намояд, он гоҳ кори ибтидоӣ (элементарӣ) ба шакли зерин навишта мешавад:

$$\delta A = PdV \quad (1.5)$$

Дар ин ҷо: δA – миқдори беҳад ками коре, ки систем иҷро мекунад, dV – тағйирёбии беҳад ками ҳаҷм мебошад. Ко-

ри хангоми васеъшавии мувозинатӣ аз V_1 то V_2 иҷрошаванда ба шакли зер нишон дода мешавад:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (I. 6)$$

Кори васеъшавии як мол гази идеалиро дар равандҳои изохорӣ, изобарӣ ва изотермӣ ҳисоб кардан мумкин аст.

Раванди изохорӣ ($V - const$)

Кори раванди изохорӣ $A=0$ аст, чунки ҳаҷм тағйир намеёбад, яъне $dV=0$ аст.

Раванди изобарӣ ($P - const$)

Муодилаи (I.6) –ро интегриронида ҳосил мекунем:

$$A = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1 \quad (I. 7)$$

Бо истифода аз муодилаи Клапейрон-Менделеев (I. 2) PV -ро ба RT иваз намуда, ҳосил мекунем:

$$A = R(T_2 - T_1) \quad (I. 8)$$

Раванди изотермӣ ($T - const$)

Дар ин маврид фишорро бо ҳарорат ва ҳаҷм ифода намудан лозим аст. Мувофиқи муодилаи Клапейрон-Менделеев $P = RT/V$ аст. Ба муодилаи (I. 5) қимати фишорро гузашта

дармеёбем: $\delta A = \frac{RT}{V} \cdot dV$. Баъди интегриронӣ

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ мешавад.} \quad (I. 9)$$

Азбаски дар ҳарорати доимӣ $\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$ аст, (қонуни

Бойль-Мариотт), пас нисбати ҳаҷмҳоро ба нисбати фишорҳо иваз намуда, ҳосил мекунем:

$$A = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (I. 10)$$

Дар термодинамика кори систем иҷро намуда мусбат шуморида шуда, агар қувваи беруна нисбат ба систем кор иҷро кунад, он манфӣ шуморида мешавад.

§ 1.3. Қонуни якуми термодинамика Энергияи дохилии систем

Қонуни якуми термодинамика ин татбиқи қонуни бақои энергия ба равандҳои гармоӣ, яъне равандҳои бо фурубарӣ ва ихроҷи энергия гузаранда мебошад. Қонуни якуми термодинамика ба қонуни эквивалентии гармо ва қор асос ёфтааст, ки мувофиқи он

$$Q = I \cdot A \text{ аст.} \quad (I. 11)$$

Дар ин ҷо: Q – миқдори гармои систем қабул карда,
 A – қори систем иҷро намуда,
 I – эквиваленти механикии гармо мебошад.

Қимати I аз интиҳоби воҳидҳои гармо ва қор вобаста мебошад.

Қайд бояд кард, ки муодилаи (I. 11) танҳо ба раванди даврӣ ё сарбаста, яъне чунин раванде, ки дар он систем ҳосиятҳои худро тағйир дода, боз ба ҳолати аввала бармегардад, истифода мешавад.

Ягона натиҷаи чунин раванд, ё худ сикл, иҷрои қори муҳит нисбат ба систем буда, гармо аз систем ба муҳит мегузарад.

Муодилаи (I.11) ба ҳам табдилёбии гармо ва қорро бо таносуби эквивалентӣ ифода менамояд. Бинобар ин миқдори гармо ва қорро бо воҳидҳои якхела чен намудан мумкин аст. Дар термодинамика Q ва A бо калория ифода мегарданд. Бинобар ин доимии I дар муодилаи (I. 11) баробари як буда, барои раванди даврӣ

$$A = Q, \text{ ё ин ки } Q - A = 0 \quad (I. 12)$$

мебошад.

Азбаски қор ва гармо ду шакли интиқоли энергия мебошад, аз муодилаи (I.12) бармеояд, ки чунин машинае сохтан мумкин нест, ки он як равандро чандин маротиба такроран иҷро намуда, дар систем ягон миқдори энергия тавлид намояд. Яъне сохтани ҳаракаткунандаи абадии чинси якҷум гайри имкон аст.

Ин яке аз формулировкаи қонуни якуми термодинамика аст.

Барои равандҳои ғайри даврӣ, муодилаи (I. 12) иҷро намешавад, чунки ба ғайр аз тағйирёбии гармо ба қор ҳуди систем низ тағйир меёбад.

Дар ин маврид $Q - A$ ба сифр баробар набуда, дар ҳар раванд қимати муайян дошта, ба тағйирёбии яке аз хосиятҳои систем, яъне энергияи дохилӣ вобаста мебошад. Энергияи дохилӣ ин маҷмӯи энергияи ҳаракати пешравӣ, чархишӣ, лаппишӣ, инчунин энергияи қувваҳои кашиш ва теладиҳии байни молекулаҳо, атомҳо ва электронҳо мебошад. Энергияи дохилии систем ба ҳолати систем вобаста мебошад. Вай ба параметрҳои ҳолат муайян карда шуда, аз роҳи ба ин ҳолат омадани систем вобаста нест. Пас, энергияи дохилӣ функсияи ҳолат мебошад. Ҳамин тавр, мувофиқи қонуни бақои энергия, барои равандҳои ғайри даврӣ

$$Q - A = \Delta U \text{ мебошад,} \quad (\text{I. 13})$$

ки дар ин ҷо: ΔU – тағйирёбии энергияи дохилии систем буда,

$$\Delta U = U_2 - U_1 \text{ аст.}$$

Тағйирёбии энергияи дохилӣ (ΔU) ин тағйирёбии захираи энергияи системи кимиёӣ дар доимӣ будани ҳаҷм мебошад.

U_1 – энергияи дохилии систем дар ҳолати якум,

U_2 – энергияи дохилии систем дар ҳолати дуюм аст.

Муодилаи (I, 13) дар шакли дифференциалӣ чунин мебошад:

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (\text{I. 14})$$

ки дар ин ҷо: dU – дифференциали пурраи энергияи дохилӣ, δQ ва δA миқдори беҳад ками гармои гирифта ва қори иҷро кардаи систем мебошад.

Аз муодилаи (I, 13) ва (I, 14) меёбем, ки

$$Q = \Delta U + A, \quad (\text{I. 15})$$

ва дар шакли дифференциалӣ:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (\text{I. 16})$$

Ҳамин тавр, микдори гармон ба систем додашаванда ба зиёдшавии энергияи дохилӣ ва иҷрои кор сарф мешавад. Муодилаи (I.12) ифодаи математикии қонуни якуми термодинамика барои равандҳои даврӣ буда, муодилаи (I.15) ва (I.16) барои раванди ғайри даврӣ мебошад.

Агар ба систем танҳо фишори доимии беруна таъсир намояд, муодилаи (I. 16) ба шакли зайл навишта мешавад:

$$\delta Q = dU + p dv \quad (I. 17)$$

Баъзе қонуниятҳоро, ки аз қонуни якуми термодинамика бармеояд, дида мебароем:

1. Системи термодинамикии мунзавӣ (изолятсияшуда)

Чӣ тавре дар боло қайд кардем, дар системи мунзавӣ бо муҳити беруна доду гирифтӣ гармо номумкин аст, яъне $\delta A = 0$ ва $\delta Q = 0$ аст. Ҳамин тавр, энергияи дохилии системи мунзавӣ доимист. Аз ин лиқоз дар ҳама равандҳои дар системи мунзавӣ ба амал оянда, энергия аз як шакл ба дигар табдил меёбад, лекин энергияи пурра доимӣ мемонад.

2. Раванди адиабатӣ

Ин раванд бе доду гирифтӣ гармо дар байни систем ва муҳити беруна мегузарад. Дар ин маврид $\delta Q = 0$ аст ва муодилаи (I. 17) чунин мешавад:

$$-dU = p dv \quad (I. 18)$$

Яъне дар раванди адиабатӣ кор аз ҳисоби камшавии энергияи дохилии систем иҷро мешавад.

3. Раванди изохорӣ

Дар раванди изохорӣ, $\delta V = 0$ буда, мувофиқи муодилаи (I.15) $\delta V = 0$ ва $\delta Q = dU$, ё худ $Q_V = \Delta U$ (I. 19) мебошад.

Индекси v нишон медиҳад, ки раванд дар доимигии ҳаҷм мегузарад. Ҳамин тавр, гармон раванди изохорӣ ба тағйирёбии энергияи дохилӣ баробар аст.

4. Раванди изобарӣ

Муодилаи (I. 17) - ро интегриронида, зимни $P = \text{const}$, барои гармон раванд ҳосил мекунем, ки:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 - U_1) + (PV_2 - PV_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1), \quad (I. 20)$$

$$\text{ки ки: } Q_p = H_2 - H_1,$$

$$\text{Дар ин ҷо: } H = U + PV \text{ мебошад.} \quad (I. 21)$$

Индексҳои 1 ва 2 ҳолати аввала ва ниҳони системро ифода мекунанд.

Азбаски P ва V – параметрҳои ҳолат буда, U – функцияи ҳолат мебошад, пас H низ функцияи ҳолат буда, энталпия номида мешавад.

Ҳамин тавр, гармон раванди изобарӣ ба тағйирёбии энталпияи систем баробар аст.

§ 1.4. Эффекти гармии равандҳои кимиёӣ Қонуни Гесс

Ҳамаи таомулҳои кимиёӣ ба тағйирёбии ҳолати электронҳои атомҳои моддаҳои дар таомул иштироккунанда мегузаранд. Дар ин ҳолат энергияи дохилии систем тағйир ёфта, он дар шакли гармо ва қор зохир мегардад. Пас, гармон таомулҳои кимиёӣ ба тағйирёбии энергияи дохилии систем дар рафти таомул алоқаманд аст. Миқдори гармон хориҷшуда, ё ин ки фурубурдашударо эффекти гармии таомули кимиёӣ меноманд.

Эффекти гармиро ба 1 мол модда махсуб дониста бо қалория ва ҷоул ифода мекунанд. Гармон таомули экзотермиро дар термодинамика манфӣ (-) ва эндотермиро мусбӣ (+) меҳисобанд.

Таомулҳои кимиёӣ дар доимигии ҳаҷм ё фишор мегузаранд. Гармон таомули кимиёӣ дар доимигии ҳаҷм Q_v ба тағйирёбии энергияи дохилӣ баробар аст. (I. 19). Гармон таомули кимиёӣ дар доимигии фишор Q_p мувофиқи муодилаи (I. 20) ба тағйирёбии энталпия ΔH^0 баробар аст.

Дар амалия таомулҳои кимиёӣ бештар бо доимигии фишор мегузаранд.

Барои ба ҳам муқоиса намудани гармон таомулҳои кимиёӣ, шароити гузаштани таомулро аниқ зикр намудан лозим аст. Барои ин мафҳуми ҳолати стандартиро истифода мекунанд, ки гармон таомулҳо дар он муайян карда мешаванд.

Ҳолати стандартӣ ин ҳолати устувори агрегатии модда дар 25°C ($298,16\text{K}$) ва фишори 760 мм ст. симобӣ мебошад. Қимматҳои эффекти гармиро дар ҳолати стандартӣ бо ΔH_{298}° ифода менамоянд.

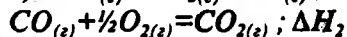
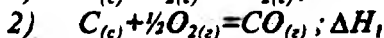
Муодилаи таомули кимиёро, ки дар он эффекти гармӣ нишон дода шудааст, муодилаи термокیمیё меноманд.

Соли 1840 олими рус Г.Г.Гесс бо роҳи таҷрибавӣ муайян намуд, ки эффекти гармии таомули кимиё аз роҳи гузаштани он вобаста намебошад. Қонуни Гесс яке аз қонунҳои асосии термохимия буда, мувофиқи он: Эффекти гармии раванд аз роҳи гузаштани он вобаста набуда, танҳо аз шакл ва ҳолати молдаҳои аввала ва маҳсули ниҳоӣ вобаста мебошад.

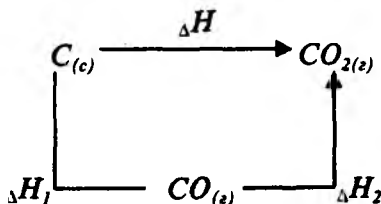
Қонуни Гесс танҳо дар равандҳои бо доимигии фишор ё ҳаҷм ба амал оянда ҳаққонист.

Тадбиқи қонуни Гесс-ро дар мисоли сӯзиши графит то оксиди карбони (IV) дида мебароем:

Ин таомулро бо ду роҳ гузаронидан мумкин аст:



Дар намуни схема:



Аниқ аст, ки $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ (I. 22) мебошад.

Новобаста аз он, ки графит аввал то CO ва баъд аз он то CO_2 ё ин ки якбора то CO_2 месӯзад, эффекти гармии ин равандҳо як хел мешавад.

Аз муодилаи (I. 22) бармеояд, ки $\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2$ аст. Агар гармии якҷанд таомул маълум бошад, бо роҳи комбинатсияи онҳо гармии таомули мобайниро ҳисоб кардан мумкин аст. Аз қонуни Гесс ду хулосаи муҳиме бармеояд:

1. Эффекти гармии таомул ба фарқи суммаи гармон ташкилшавии ($\Delta H_{\text{хос}}$) моддаҳои маҳсули таомул ва суммаи (маҷмуи) гармои ташкилшавии моддаҳои ибтидоӣ бо назардошти зарифи стехиометрии онҳо баробар аст:

$$\Delta H_{\text{таомул}} = \sum \Delta H_{\text{инт}}^{\text{хос}} - \Delta H_{\text{ибт}}^{\text{хос}} \quad (\text{I. 23})$$

2. Эффекти гармии таомул ба фарқи маҷмуи гармон сӯзиши ($\Delta H_{\text{сӯз}}$) моддаҳои ибтидоӣ ва маҷмуи гармои сӯзиши моддаҳои интиҳӣ (маҳсули таомул) бо назардошти зарифҳои стехиометрии онҳо баробар аст.

$$\Delta H_{\text{таомул}} = \sum \Delta H_{\text{сӯз}}^{\text{ибт}} - \Delta H_{\text{сӯз}}^{\text{инт}} \quad (\text{I. 24})$$

Гармои ташкилшавӣ – ин гармои ташкилшавии як мол модда аз моддаҳои содда дар шароити стандартӣ мебошад.

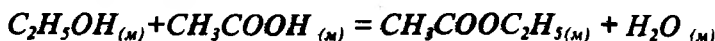
Гармои сӯзиш – ин гармои сӯختани як мол модда то $\text{CO}_{2(\text{г})}$ ва $\text{H}_2\text{O}_{(\text{м})}$ ва оксидшавии дигар элементҳои дар модда буда то оксиди олии онҳо мебошад.

Барои бисёр моддаҳо гармои ташкилшавӣ ва гармои сӯзиш маълум буда, дар справочникҳо гирд оварда шудаанд. Тавассути чунин чадвалҳо бо роҳи комбинатсияи гармои таомулҳои гуногун, қиммати эффекти гармии таомулҳоеро, ки дар шароити мазкур амалан намегузаранд, ҳисоб намудан мумкин аст.

1. Масалан, барои ҳисоб кардани эффекти гармии таомули дарёфт кардани карбиди калсий $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$ аз чадвал гармои ташкилшавии моддаҳои ибтидоӣ ва интиҳоиро меёбем ва ҳисобро мегузаронем:

Азбаски $\Delta H_{\text{CaO}} = -151,7$ ккал, $\Delta H_{\text{C}} = 0$; $\Delta H_{\text{CaC}_2} = -14,1$ ккал ва $\Delta H_{\text{CO}} = -24,4$ ккал мебошад, мувофиқи натиҷаи якуми қонуни Гесс $\Delta H_{298}^0 = -14,1 - 24,4 + 151,7 = 113,2$ ккал аст.

2. Эффекти гармии таомули этерофикатсия ҳисоб карда шавад:



Аз чадвал меёбем, ки:

$$\Delta H_{\text{спирт}(\text{м})}^{\text{сӯз}} = -1366,9 \text{ кҶ/мол}$$

$$\Delta H_{\text{тезоб}(\text{м})}^{\text{суз}} = -873,8 \text{ кЧ/мол}$$

$$\Delta H_{\text{эфир}(\text{м})}^{\text{суз}} = -2254,2 \text{ кЧ/мол}$$

$$\Delta H_{\text{об}}^{\text{суз}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{таомул}} = \Delta H_{\text{спирт}(\text{м})}^{\text{суз}} + \Delta H_{\text{тезоб}(\text{м})}^{\text{суз}} - (\Delta H_{\text{эфир}(\text{м})}^{\text{суз}} + \Delta H_{\text{об}}^{\text{суз}}) =$$

$$-1366,9 - 873,8 + 2254,2 = 13,5 \text{ кЧ аст.}$$

Вобастагии эффекти гармии таомулҳо ба ҳарорат

Эффекти гармии таомул ба ҳарорати гузаштани он вобаста буда, ин вобастагӣ бо муодилаҳои Кирхгофф ифода мегардад.

$$\left(\frac{\partial Q_v}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial}{\partial T}(\Delta U)_v = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v = C_{v_2} - C_{v_1} = \Delta C_v \quad (\text{I. 25})$$

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}(\Delta H)_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p = C_{p_2} - C_{p_1} = \Delta C_p$$

Дар ҳисобкунии эффектҳои гармии таомулҳо шакли интегралӣ ин муодилаҳоро истифода мекунанд.

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{ва} \quad \Delta U_2 = \Delta U_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (\text{I. 26})$$

Нисбати миқдори гармон ба систем додашуда ба зиёдшавии ҳарорат гармигунҷоиши систем номида мешавад. Зимни

$$V_{\text{const}}, \frac{\partial Q_v}{\partial T} = C_v \quad (\text{I. 27})$$

ва зимни

$$P_{\text{const}}, \frac{\partial Q_p}{\partial T} = C_p \quad (\text{I. 28})$$

буда, барои газҳои идеалӣ

$$C_p = C_v + R \quad (\text{I. 29})$$

мебошад.

§ 1.5. Қонуни дуҷуми термодинамика

Чӣ тавре, ки аз қонуни яқуми термодинамика бармеояд, ягон дастгоҳе сохтан ғайри имкон аст, ки он худ аз худ энергия тавлид кунад ва энергияи системи мунзавӣ (изолятсияшуда) доимист. Лекин қонуни яқум дар бораи самти қоришавии равандҳо маълумот намедихад. Дар табиат чунин равандҳое мавҷуданд, ки ба қонуни яқуми термодинамика зид нестанд, вале ба амал намеоянд. Масалан, мувофиқи қонуни яқуми термодинамика гуфта наметавонем, ки гармо аз ҷисми гарм ба сард мегузарад, ё баръакс. Аммо ҳамаи равандҳои дар табиат ба амал оянда самти муайян доранд. Масалан, рӯйи ба тезоби HCl ғутонида шуда дар он ҳал мешавад ва гази ҳидрогенро ҷудо мекунад. Агар як нуги сими филизиро гарм кунем, ҳарорати тамоми он баланд мешавад. Ҳамаи ин равандҳо худ аз худ ба амал меоянд. Ин равандҳои беист то расидан ба ҳолати мувозинатии систем сурат мегиранд. Равандҳои баръакси он бе асари нерӯи беруна ба амал намеоянд. Самти раванди термодинамикиро қонуни дуҷуми термодинамика муайян мекунад.

Қонуни дуҷуми термодинамика аксиомае мебошад, ки дуруст будани онро таҷрибаи бисёрасраи техникӣ ва илмӣ мардумӣ исбот мекунад.

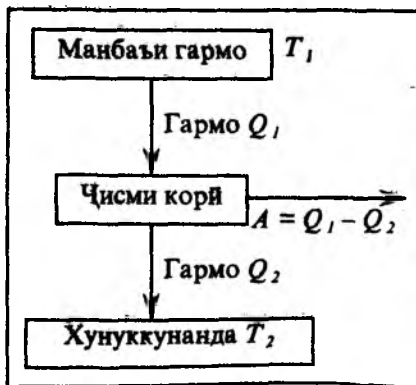
Якчанд истилоҳоти қонуни дуҷуми термодинамика мавҷуд аст. Маълумтарини онҳоро дида мебароем:

“Гармо худ ба худ аз ҷисми сард ба ҷисми гарм намегузарад” (Клаузиус).

“Раванде ғайри имкон аст, ки ягона натиҷаи он табилии гармо ба кор бошад” (Томсон).

“Чунин мошине сохтан ғайри имкон аст, ки (ҳаракатдиҳандаи абадии ҷинси дуҷум) танҳо аз ҳисоби хунукшавии манбаи гармо кор иҷро намояд” (Освалд).

Ду истилоҳоти охиринро дида мебароем:



Рисми 1.1. Схемаи гузариши гармо ба кор

Мухаррики абадии чинси дуом чунин ҳаракатдиханда гармиест, ки як раванд-ро якчанд маротиба такро-ран иҷро намуда, ҳама гармои аз манбаи он гирифт-таро пурра ба кор табдил медиҳад. Лекин чунин мошинро сохтан мумкин нест, чунки ҳар гуна мошини гармидиханда ба ғайр аз манбаи гармо бояд боз хунуккунанда низ дошта бошад. Бинобар ин, як қисми гармо аз манбаи гармо (дег) кор иҷро намуда, қисми дигари он ба хунуккунанда (конденсатор), ки ҳарораташ аз ҳарорати дег сардтар аст, мегузарад.

Ғайри имкон будани раванде, ки ягона натиҷаи он ба кор табдилёбии гармо бошад, аз худ табииати гармо бармеояд. Хориҷшавии гармо ба табдилёбии энергия ба шакли камфоида меорад. Бинобар ин, гузаштани гармо ба кор бе мамнуият (мавҷудияти гармидиханда ва хунуккунанда) ғайри имкон аст. Қайд кардан ҷоиз аст, ки кор пурра ба гармо гузашта метавонад.

§ 1.6. Мафҳуми энтропия

Энтропияи равандҳои баргарданда ва барнагарданда

Истилоҳоти қонуни дууми термодинамика, ки дар боло зикр намудем, имконияти пешгӯӣ намудани самти раванди дилхоҳро намедихад. Барои ин функсияи нави ҳолати системро дохил намудан лозим аст, ки онро энтропия меноманд.

Ба тағйироти баргарданда, ки дар он систем бо муҳит доду гирифтани энергия доранд (дар ҳарорати T) тағйирёбии энтропия чунин аст:

$$dS = \frac{\delta Q_6}{T}. \quad (1.30)$$

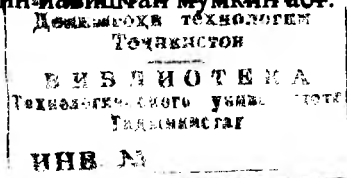
Дар ин ҷо:

dS – дифференсиали пурраи энтропия,

δQ_6 – миқдори беҳад ками гармои фурубаранда ё хориҷкардаи систем,

T – ҳарорати мутлақ.

Агар систем дар раванди баргарданда аз ҳолати 1 ба 2 гузарад, тағйирёбии энтропияро чунин навиштан мумкин аст:



$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_\delta}{T} \quad (1.31)$$

Дар доимигии ҳарорат ва раванди баргарданда

$$\Delta S = \frac{Q_\delta}{T} \quad (1.32)$$

Энтропия функсияи ҳолат буда, бо қиматҳои параметрҳои ҳолати p , V , T муайян карда мешавад. Ченаки энтропия *кал/град·мол* ва *Ў/град·мол* мебошад.

Агар раванди термодинамикӣ барнагарданда бошад, кори иҷро кардаи систем аз кори дар раванди баргарданда иҷрошуда камтар аст. Бинобар ин, тағйирёбии энтропия ба намуди зерин мешавад:

$$\Delta S > \frac{\delta Q_{\delta-n}}{T} \quad (1.33)$$

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\delta-n}}{T} \quad (1.34)$$

$$\Delta S > \frac{Q_{\delta-n}}{T} \quad (1.35)$$

Дар равандҳои баргарданда тағйирёбии энтропия самти табдили гарморо нишон медиҳад. Агар $\delta Q > 0$ бошад, пас $dS > 0$ аст. Агар аз систем гармо хориҷ шавад ($\delta Q < 0$), $dS < 0$ аст.

Дар ҳолати умумӣ

$$\Delta S \geq 0 \quad (1.36)$$

Ҳамин тавр, дар системҳои мунзавӣ зимни равандҳои баргарданда энтропия тағйир намеёбад, дар равандҳои барнагарданда энтропия меафзояд. Равандҳои ҳақиқӣ (реалӣ) ҳамеша танҳо ба самти афзоиши энтропияи систем қарор мегиранд. Аз ин ба хулосае меоям, ки энтропия андозаи бетартибии ҳолати систем мебошад.

§ 1.7. Қиматҳои стандартӣ энтропия Тағйирёбии энтропия дар равандҳои муҳталиф

Қиматҳои стандартӣ энтропия ΔS_{298}^0 бо воҳиди энтропӣ (в.э.) чен карда шуда, дар $p = 1 \text{ атм}$, $t = 25^\circ\text{C}$ ва $C = 1$ мол муайян карда мешаванд.

Энтропияи таомулҳои кимиёӣ ба фарқи суммаи энтропияи маҳсули таомул ва моддаҳои аввала баробар аст.

$$\Delta S_{\text{таомул}} = \sum \Delta S_{298}^0(\text{м. т.}) - \sum \Delta S_{298}^0(\text{м. ав.}) \quad (1.37)$$

Тағйирёбии энтропияи ғудозиш, бухоршавӣ, сублиматсия дар ҳарорати доимӣ бо муодилаи

$$\Delta S = Q/T \quad (1.38)$$

ҳисоб карда мешавад.

Тағйирёбии энтропияи раванди изобарӣ бо муодилаи зерин ҳисоб карда мешавад:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln T \Big|_{T_1}^{T_2} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (1.39)$$

Дар ин ҷо: C_p – гармиғунҷониши модда мебошад.

Дар ҳарорати доимӣ ва тағйирёбии ҳаҷм ё фишор тағйироти энтропияро ба таври зайл ҳисоб мекунанд:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V} = R \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.40)$$

§ 1.8. Потенциалҳои изобарӣ-изотермӣ ва изохорӣ-изотермӣ

Барои муайян намудани самти равандҳои ғайри мувозинатӣ кори иҷро намудани онро доништан лозим аст.

Аз қонуни якуми термодинамика ва муодилаи энтропия бармеояд, ки

$$\delta A = \delta Q - dU \leq TdS - dU \quad (1.41)$$

Аз ин ҷо:

$$\delta A_{\text{м.у.}} = TdS - dU \quad (1.41a)$$

$$\delta A_{\text{г.-м.у.}} < TdS - dU \quad (1.41b)$$

Аз муқоисаи ин ду формула ба ҳулосае меоем, ки $\delta A_{\text{макс}}$ яъне кори раванди мувозинатӣ аъзамист.

Барои кори максималӣ (аъзамӣ) дар доимигии ҳарорат аз муодилаи (I. 41a) меёбем, ки

$$A_{\text{макс}} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \quad (\text{I. 42a})$$

$$A_{\text{макс}} = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \quad (\text{I. 42b})$$

Азбаски U функцияи ҳолат аст, пас ифодаи дохилии қатъи низ функцияи ҳолат мебошад.

Онро чун $F = U - TS$ ифода намуда, ҳисоб мекунем, ки

$$A_{\text{макс}} = F_1 - F_2 = -\Delta F \quad (\text{I. 43})$$

Дар ин ҷо: F – функцияи ҳолат буда, потенциали изохорӣ-изотермӣ, ё худ энергияи озод номида шудааст.

Аз муодилҳои (I. 41 ва I. 43) бармеоҷад, ки энергияи дохилӣ аз ду қисм иборат аст, энергияи озод - F

$$U = F - TS \quad (\text{I. 44})$$

ва пайвасти TS . Энергияи озод пурра ба кор табдил меёбад, энергияи пайваст бошад – ба гармо, чунки $T\Delta S = Q$ мебошад, яъне дар ин маврид энтропия бекӯрбонави энергия аст.

Дар доимии ҳаҷм $\delta A = P\delta V = 0$ аст ва аз муодилаҳои (I.41 – I.44) меёбем, ки

$$\Delta F \leq 0 \quad (\text{I. 45})$$

аст.

Аломати $<$ ба раванди барнагарданда ва $=$ ба раванди баргарданда мансуб аст.

§ I.9. Термодинамикан таомулҳои кимиёӣ ва мувозинати (тавозуни) кимиёӣ

Кори аъзामी (максималии) таомулҳои кимиёӣ ба тағйирёбии потенциали изобарӣ-изотермӣ G баробар аст.

$$A_{\text{макс}} = -\Delta G$$

Бинобар ин, бузургии ΔG , ки андозаи қобилияти ба таомул дохилшавӣ реагентҳо мебошад, қаробати кимиёӣ

номида шудааст. Андозаи худ ба худ сурат гирифтани таомул
коҳиши потенциали изобарӣ-изотермӣ мебошад, яъне $\Delta G < 0$.

Тағйирёбии потенциали изобарӣ-изотермии таомули
кимӣёӣ бо чунин формула ҳисоб карда мешавад.

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{милл}} - \sum \Delta G_{\text{аб}} \quad (I. 46)$$

Дар мавриди иштироки моддаҳои газӣ дар таомул
энергияи озоди як мол газ дар ҳарорат ва фишори доимӣ
баробар аст ба

$$G = G^0 + RT \ln p \quad (I. 47)$$

Дар ин ҷо: G^0 – потенциали изобарӣ-изотермӣ дар
шароити стандартӣ мебошад.

Барои таомули

$$aA_{(z)} + bB_{(z)} = mM_{(z)} + nN_{(z)}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 =$$

$$= [mG_M^0 + nG_N^0] - (aG_A^0 + bG_B^0) + RT(m \ln p_M + n \ln p_N) - (a \ln p_A + b \ln p_B)]$$

Қимати $[mG_M^0 + nG_N^0] - (aG_A^0 + bG_B^0)$ -ро ба ΔG^0 баробар
гуфта, ҳосил мекунем, ки

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (I. 48)$$

Муодилаи (I.48) муодилаи изотермаи таомули кимӣёӣ
номида мешавад.

Дар ҳолати мувозинатӣ $\Delta G = 0$ буда,

$$\ln \frac{P_{M(M)}^m \cdot P_{N(N)}^n}{P_{A(M)}^a \cdot P_{B(M)}^b} = - \frac{\Delta G^0}{RT} = K_M \quad (I. 49)$$

аст. Аз муодилаи (I. 49) бармеояд, ки

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_M \quad (I. 50)$$

аст.

Муодилаи (I.50)-ро ба муодилаи (I.48) гузошта, чунин
шакли муодилаи изотермаи таомули кимӣёиро ҳосил мекунем:

$$\Delta G = -RT \ln K_M + RT \ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Бузургии K_M дар ин муодила собити мувозинат барқарор шудани мувозинатро дар систем тавсиф мекунад, танҳо ба ҳарорат вобаста мебошад. Ин вобастагӣ муодилаи дифференсиалии Вант – Гофф ифода мегардад.

$$\frac{d \ln K_M}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.4)$$

Агар ΔH^0 ба ҳарорат вобаста набошад, пас ифодаи зикршуда татбиқ мешавад:

$$\ln \frac{K_{M_2}}{K_{M_1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.5)$$

БОБИ II. МАҲЛУЛҶО

§ II.1. Хосиятҳои умумии маҳлулҷо

Маҳлулҷо – омехтаҳои ҳомогенӣ мебошанд, ки аз якчанд компонентҳо иборат буда, ҳар яке он дар тамоми ҳаҷми маҳлул дар шакли молекула, атом ё ионҳо паҳн шудаанд. Таркиби маҳлул вобаста ба ҳалшавандагии компонентҳо тағйир ёфта метавонад.

Маҳлулҷо аз ҳисоби қувваҳои байнимолекулавӣ (Ван-дер-Ваалсӣ) ташкил мешаванд. Энергияи ин қувваҳо ($2 + 40$ кҶ/мол) аз энергия бандҳои кимиёӣ хеле кам мебошад.

Моддае, ки зимни ҳалшавӣ ҳолати агрегатииро тағйир наметавонад, ҳалкунанда номида шуда, он одатан ба миқдори зиёдаи гирифта мешавад.

Маҳлулҷо дар се ҳолати агрегатӣ мавҷуданд.

1. Моеъгӣ:

- Моеъ дар моеъ (бензол дар толуол);
- Газ дар моеъ (обҳои минералӣ, маъдани);
- Моддаи ҷомид дар моеъ ($NaCl$ дар об, шакар дар об).

2. Газӣ

- Моддаи моеъ дар газ (туман);
- Моддаи ҷомид дар газ (дуд, ҷангу губор);
- Моддаи газ дар газ (омехтаи газҳо, ки онҳоро маҳлул намеҳисобанд).

3. Маҳлулҳои ҷомид:

- Моддаи газӣ дар моддаи ҷомид (пенوپласт);
- Моддаи моеъ дар моддаи ҷомид (сангҳои қиматбаҳо);
- Моддаи ҷомид дар моддаи ҷомид (хулаҳо, минералҳо).

§ II.2. Тарзи ифодаи ғализати маҳлул

Тавсифи муҳимтарини маҳлулҷо ғализат мебошад. Тарзҳои бештар истифодашавандаи ифодаи ғализати маҳлулҷо чунин мебошад:

1. Ҳиссаи вазнӣ – массаи компоненти Q_i дар воҳиди массаи маҳлул:

$$A_i = \frac{Q_i}{\sum Q_i}$$

2. Фоизи вазнӣ: $A \cdot 100 = P_i \%$.

3. Ҳиссаи моли: $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \sum n_i = 1$.

4. Фоизи молии компонент: $B_i = 100 x_i \%$.

5. Нормали: $N = \frac{n_i}{V}$, n_i – миқдори z -экв-и модда

ҳалшуда дар воҳиди ҳаҷми маҳлул бо литр.

6. Молярӣ: $M = \frac{m_i}{V} = C_i$, m_i – миқдори моли модда

ҳалшуда дар воҳиди ҳаҷми маҳлул.

7. Молялӣ: m – миқдори моли компонент дар 1000 гр ҳалкунанда: $m = \frac{1000 n_i}{n_0 \cdot M_0}$, дар ин ҷо: n_i – миқдори моли

моддаи ҳалшуда,

n_0 – миқдори моли ҳалкунанда, M_0 – массаи молекулавии ҳалкунанда.

§ II.3. Маҳлулҳои идеалӣ. Қонуни Раул ва майлкунӣ аз он

Агар компонентҳои маҳлул бухоршаванда бошанд, ҳамаи онҳо ё баъзеашон ба миқдори гуногун худ ба худ то барқарор гардидани мувозинати байни фазаи газӣ ва моеъ ба фазаи газӣ мегузаранд. Ниҳоят буги сер ташкил мегардад. Фишори умумии буги сер дар сатҳи маҳлул ба маҷмӯи фишорҳои парсиалии компонентҳо баробар мебошанд: $P = \sum P_i$. Фишори умумӣ ва парсиалии буги сер функсияи ҳарорат ва таркиби маҳлул мебошад.

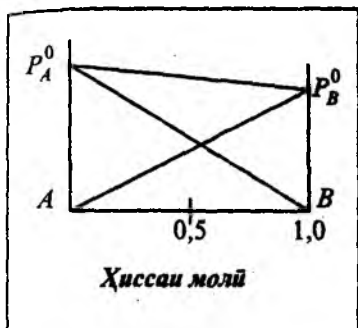
Вобастагии фишори парсиалии ҳалкунанда аз таркиби маҳлули бинарӣ чунин аст:

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i = P^0 (1 - x_2) \quad (\text{II. 1})$$

Фишори парсиалии ҳалкунанда P_i ба ҳиссаи моли он x_i дар маҳлул мутаносиб аст (расми II. 1).

Бо зиёдшавии миқдори компоненти дуюм дар маҳлул фишори парсиалии ҳалкунанда дар сатҳи маҳлул кам мешавад. Ин камшавӣ мувофиқи қонуни Раул ба амал меояд.

Мувофиқи қонуни Раул, камшавии нисбии фишори буги ҳалкунанда дар сатҳи маҳлул ба ҳиссаи моли моддаи ҳалшуда баробар аст:



$$\frac{P^0 - P^1}{P^0} = x_2 \quad (\text{II. 2})$$

Муодилаҳои (II.1) ва (II.2)-ро танҳо ба чунин маҳлулҳое татбиқ намудан мумкин аст, ки фишори буги сери (машбуи) онҳо чун гази идеалӣ рафтор менамояд.

$$f_i = f^0 x_i = f^0 (1 - x_2) \quad (\text{II. 3})$$

Расми II. 1. Вобастагии фишори парциалӣ ва умумии буги маҳлули дукомпонентии идеалӣ ба таркиб.

Маҳлулҳое, ки дар ҳар гуна ғализат ва ҳарорат ба қонуни Раул иттоат мекунанд, маҳлулҳои идеалӣ номида шудаанд. Масалан, бензол-толуол, гексан-октан, бензол-дихлорэтан.

Шарти термодинамикии паҳншавии (таксимшавии) мувозинати як компонент дар байни маҳлул ва буг баробарии потенциали кимиёии ин компонент дар ду фаза мебошад.

$$\mu_i \text{ маҳлул} = \mu_i \text{ буг}$$

Агар маҳлул идеалӣ бошад, пас он ба қонуни Раул иттоат мекунад ва

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln x_i \quad (\text{II. 4})$$

$\mu_i(T)$ – потенциали кимиёии компоненти ҳолис дар фишори P ва ҳарорати T аст.

Маҳлулҳои беҳад рақик низ ба қонуни Раул иттоат мекунанд.

Маҳлулҳои реалӣ ба қонуни Раул иттоат намекунанд. Фишори парциалии чунин маҳлулҳо ва инчунин фишори умумиашон аз қимати аддитивӣ зиёд ё кам мебошад.

2. Фоизи вазнӣ: $A \cdot 100 = P_i \%$.
3. Ҳиссаи молӣ: $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \sum n_i = 1$.
4. Фоизи молии компонент: $B_i = 100 x_i \%$.
5. Нормалӣ: $N = \frac{n_i}{V}$, n_i – миқдори z -экв-и моддаи ҳалшуда дар воҳиди ҳаҷми маҳлул бо литр.
6. Молярӣ: $M = \frac{m_i}{V} = C_i$, m_i – миқдори моли моддаи ҳалшуда дар воҳиди ҳаҷми маҳлул.
7. Молялӣ: m – миқдори моли компонент дар 1000 гр ҳалқунанда: $m = \frac{1000 n_i}{n_0 \cdot M_0}$, дар ин ҷо: n_i – миқдори моли моддаи ҳалшуда, n_0 – миқдори моли ҳалқунанда, M_0 – массаи молекулавии ҳалқунанда.

§ II.3. Маҳлулҳои идеалӣ. Қонуни Раул ва майлкунӣ аз он

Агар компонентҳои маҳлул бухоршаванда бошанд, ҳамаи онҳо ё баъзеашон ба миқдори гуногун худ ба худ то барқарор гардидани мувозинати байни фазаи газӣ ва моеъ ба фазаи газӣ мегузаранд. Ниҳоят буги сер ташкил мегардад. Фишори умумии буги сер дар сатҳи маҳлул ба маҷмӯи фишорҳои парсиалии компонентҳо баробар мебошанд: $P = \sum P_i$. Фишори умумӣ ва парсиалии буги сер функсияи ҳарорат ва таркиби маҳлул мебошад.

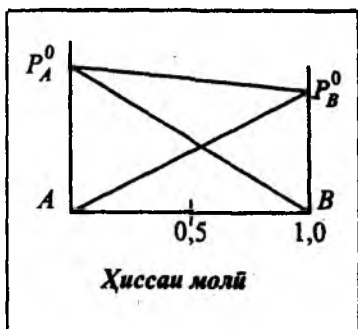
Вобастагии фишори парсиалии ҳалқунанда аз таркиби маҳлули бинарӣ чунин аст:

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i = P^0 (1 - x_2) \quad (\text{II. 1})$$

Фишори парсиалии ҳалқунанда P_i ба ҳиссаи моли он x_i дар маҳлул мутаносиб аст (расми II. 1).

Бо зиёдшавии миқдори компоненти дуюм дар маҳлул фишори парсиалии ҳалқунанда дар сатҳи маҳлул кам мешавад. Ин камшавӣ мувофиқи қонуни Раул ба амал меояд.

Мувофиқи қонуни Раул, камшавии нисбии фишори буги ҳалқунанда дар сатҳи маҳлул ба ҳиссаи моли моддаи ҳалшуда баробар аст:



$$\frac{P^0 - P^I}{P^0} = x_2 \quad (\text{II. 2})$$

Муодилаҳои (II.1) ва (II.2)-ро танҳо ба чунин маҳлулҳое татбиқ намудан мумкин аст, ки фишори буги сери (машбӯи) онҳо чун гази идеалӣ рафтор менамояд.

$$f_i = f^0 x_i = f^0 (1 - x_2) \quad (\text{II. 3})$$

Расми II. 1. Вобастагии фишори парциалӣ ва умумии буги маҳлули дукомпонентии идеалӣ ба таркиб.

Маҳлулҳое, ки дар ҳар гуна ғализат ва ҳарорат ба қонуни Раул итлоат мекунанд, маҳлулҳои идеалӣ номида шудаанд. Масалан, бензол-толуол, гексан-октан, бензол-дихлорэтан.

Шарти термодинамикии паҳншавии (таксимшавии) мувозинатии як компонент дар байни маҳлул ва буг баробарии потенциали кимиёии ин компонент дар ду фаза мебошад.

$$\mu_i^{\text{маҳлул}} = \mu_i^{\text{буг}}$$

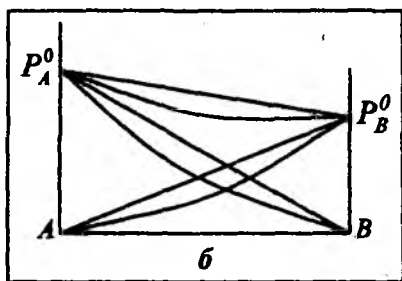
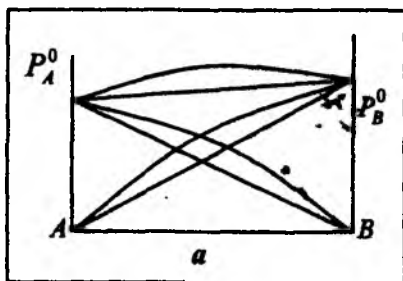
Агар маҳлул идеалӣ бошад, пас он ба қонуни Раул итлоат мекунад ва

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln x_i \quad (\text{II. 4})$$

$\mu_i(T)$ – потенциали кимиёии компоненти ҳолис дар фишори P ва ҳарорати T аст.

Маҳлулҳои беҳад рақик низ ба қонуни Раул итлоат мекунанд.

Маҳлулҳои реалӣ ба қонуни Раул итлоат намекунанд. Фишори парсиалии чунин маҳлулҳо ва инчунин фишори умумиашон аз қимати аддитивӣ зиёд ё кам мебошад.



*Расми II. 2. Вобастагии фишори буғи сер аз таркиби систем
Майлкунӣ аз қонуни Раул. а – мусбӣ, б – манфӣ.*

Маҳлулҳои аз қонуни Раул майли (инхирофи) мусбат дошта чунинанд: атсетон – этанол, об – метанол. Системҳои об – тезоби нитрат, об – тезоби гидрогенхлорид, хлороформ – атсетон, хлороформ – бензол аз қонуни Раул майли манфӣ до-ранд.

Сабаби майлкунӣ (инхироф)-и мусбат дар он аст, ки молекулаҳои табиатан гуногун дар маҳлул ба якдигар нисбат ба молекулаҳои яксон бо қувваи камтар кашида мешаванд. Бинобар ин гузаштани молекулаҳои маҳлул ба фазаи газӣ нисбат ба гузаштани молекулаҳои моеъи ҳолис осонтар меша-вад.

Дар мавриди ба ҳам кашида шудани молекулаҳои гуно-гун дар маҳлул гузаштани молекулаҳо ба фазаи газӣ душвор гашта, майлкунии (инхирофи) манфӣ аз қонуни Раул дида мешавад.

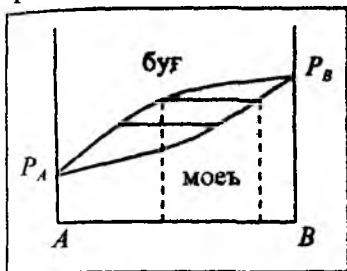
§ II.4. Қонуни Коновалов

Дар натиҷаи омӯзиши хосиятҳои маҳлулҳои устувор Д.П.Коновалов (1881) ба чунин хулосае омад, ки он ҳамчун қонуни Коновалов маълуманд.

Қонуни 1-уми Коновалов: Дар буғи сери бо маҳлул дар мувозинат буда, ҳамон компоненте бештар аст, ки илова на-мудани он ба маҳлул фишори умумиро зиёд мекунад.

Зимни майлкунии (инхирофи) зиёди маҳлулҳо аз қонуни Раул (қонуни маҳлулҳои идеалӣ) дар қатъи фишори уму-мии буғ максимум ё минимум пайдо мешавад.

Коновалов муайян намуд, ки дар нуқтаҳои экстремуми фишори умумии буг таркиби маҳлул ва буг як ҳел (яксон)



мебошад (Қонуни 2-юми Коновалов). Чунин маҳлулҳо азеотропӣ номида мешаванд. Компонентҳои чунин маҳлулҳоро аз ҳамдигар бо ҷушонидан ҷудо кардан ғайри имкон аст.

Расми II.3. Диаграммаи ҷушиши системи идеалии дукомпонента.

§ II.5. Тақсимишавии модда дар ду ҳалқунандаи (муҳаллили) омехтанашаванда

Зимни омехтани ду моеъи ҳолиси байни худ ҳалнашаванда ё ин ки бадҳалшаванда ду қабати моеъ ташкил мешавад, ки дар мавриди яқум аз моеъҳои ҳолис иборат буда, дар мавриди дуҷум маҳлулҳои ҳар ду моддаҳоро ташкил медиҳад. Агар ба чунин систем компоненти сеюмро дохил кунем, баъд аз ба мувозинат омадани маҳлулҳо компоненти сеюм дар ду ҳалқунанда ҳал шуда маҳлулҳои ғализаташ гуногуно ташкил мекунад.

Шарти мувозинатии маҳлулҳо – баробарии потенциали кимиёии компоненти сеюм дар ду маҳлул мебошад.

$$\mu_3' = \mu_3''$$

Барои маҳлулҳои идеалии компоненти сеюм дар ҳар ду фаза навиستان мумкин аст, ки

$$\mu_3^{o'} + RT \ln x_3' = \mu_3^{o''} + RT \ln x_3''$$

аст.

Аз ин ҷо меёбем, ки

$$\ln \frac{x_3'}{x_3''} = \frac{\mu_3^{o'} - \mu_3^{o''}}{RT} = \text{const} \quad (\text{II. 5})$$

Ҳамин тавр,

$$\frac{x_3'}{x_3''} = k \quad (\text{II. 5a})$$

аст.

Дар ин ҷо: k – зариби (коэффициенти) тақсимшавӣ буда, ба ҳарорат вобаста мебошад.

Дар маҳлулҳои рақик тақсимшавии ҳар як моддаи ҳалшуда дар байни ғазҳо ба зариби тақсимшавии ин модда вобаста буда, қимати он аз мавҷудияти дигар моддаҳо вобастагӣ надорад. Ин қонун – асоси усули экстраксияи моддаи ҳалшуда мебошад. Ба маҳлул ҳалқунандаи дигар андохта, моддаи ҳалшударо ҷудо карда гирифтани мумкин аст. Экстраксия танҳо дар он маврид имкон дорад, ки агар коэффициентҳои ҳалшавии модда дар ҳалқунандаи дуҷум бештар бошад.

§ II.6. Маҳлули газҳо дар моеъҳо

Ҳалшавии газҳоро дар моеъҳо инчунин абсорбсияи газҳо ба моеъҳо меноманд.

Ҳалшавандагӣ (инҳилолияти) газ, ки бо мол дар 100 гр ҳалқунанда ифода мегардад, дар ҳарорати доимӣ ба фишори он дар сатҳи маҳлул мутаносиб аст (қонуни Генри).

$$C = K' P \quad (\text{II. 6})$$

Дар ин ҷо: C – ғализати молялии газ дар маҳлул, P – фишори газ, K' – зариби ҳалшавандагӣ (инҳилолият) мебошад, ки аз табиати газ, ҳалқунанда ва ҳарорат вобаста мебошад.

Агар зимни ҳалшавӣ газҳо ба таомули кимиёӣ ворид гарданд, қонуни Генри иҷро намешавад.

Сеченов И.М. ҳалшавандагӣ (инҳилолияти) газҳоро омӯхта, муайян намуд, ки электролитҳо дар маҳлул ҳалшавандагӣ (инҳилолияти) газҳоро кам мекунад.

$$C = C_0 e^{-KC}, \text{ ё ин ки } \lg \frac{x}{x_0} = -KC \quad (\text{II. 7})$$

Дар ин ҷо: x ва x_0 – мутаносибан ҳиссаи молии газ дар маҳлули ғализаташ C ва ҳиссаи молии газ дар оби ҳолис мебошад.

K – собити ба ҳамин намак махсус буда, он аз табиати газ ва ҳарорат вобаста аст. Ҳалшавандагӣ газҳо аз ҳарорат вобаста буда, миқдори ин вобастагӣ барои маҳлулҳои идеалӣ ва беҳад рақик чунин намуд дорад:

$$\ln \frac{x_1}{x_2} = -\frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{II. 8})$$

λ – гармии ҳалшавии газ дар маҳлули машбуъ,
 x_1 ва x_2 – ҳалшавандагии газ (ҳиссаи молӣ) дар ҳароратҳои T_1
 ва T_2 .

§ II.7. Хосияти маҳлули ғайриэлектрولит

Маҳлулҳо бо бисёр хосиятҳояшон аз моеъҳои ҳолис фарқ мекунанд. Масалан, фишори буги ҳалкунанда дар сатҳи маҳлул нисбат ба фишори он дар сатҳи моеъи ҳолис камтар аст (қонуни Раул).

Моддаи ҳалшуда як қисми ҳаҷми маҳлулро ишғол намуда, ғализати зарраҳои ҳалкунандаро кам мекунад ва таносубан адади ба буг гузаштаи онро кам мекунад.

Ду хосияти маҳлулҳо натиҷаи қонуни Раул мебошанд: ҳарорати ҷомидшавии маҳлулҳо пасттар ва ҳарорати ҷушиши маҳлулҳо нисбат ба ҷушиши ҳалкунандаи ҳолис баландтар мебошад. Пастшавии ҳарорати ҷомидшавӣ ва баландшавии ҳарорати ҷушиши маҳлулҳои ғайриэлектрولит ба ғализати молялии онҳо мутаносиби рост мебошад. Дар натиҷа маҳлулҳои обӣ дар ҳарорати аз 100°C болотар ҷушида, дар ҳарорати аз 0°C пасттар ях мекунанд.

Усулҳои муайян намудани ҳарорати ҷушиши маҳлулҳо – эбулиоскопия ва усули ба пастшавии ҳарорати ҷомидшавӣ асос ёфта – криоскопия номида шудаанд. Ин ченкуниҳо – махсусан – криометрия аҳамияти калони амалӣ доранд. Азбаски $\Delta t_{\text{ҷомидшавӣ}}$ ба ғализати молии маҳлул мутаносиб аст, бо ин усул массаи молярӣ моддаи ҳалшударо муайян намудан мумкин аст.

$$\Delta t = K \cdot m \quad (\text{II. 9})$$

Дар ин ҷо:

$$K = \frac{RT^2}{1000 \cdot l} \text{ – собити криоскопӣ,} \quad (\text{II. 10})$$

m – ғализати молялии маҳлул аст,
 l – гармии ғудозиши ҳалкунанда.

Маълум аст, ки

$$m = \frac{a \cdot 1000}{M \cdot b}$$

(II. 11)

мебошад. Дар ин ҷо:

a – массаи намунаи моддаи ҳалшуда ва

b – массаи ҳалқунанда аст.

Аз муодилаҳои (II. 9) ва (II. 11) меёбем, ки

$$M = \frac{K \cdot a \cdot 1000}{b \cdot \Delta t} \quad (\text{II. 12})$$

аст.

§ II.8. Диффузия дар маҳлулҳо

Худ ба худ омехташавии зарраҳои моддаи ҳалшударо диффузия гӯянд.

Диффузия – ин протсесси худ ба худ баробаршавии ғализати моддаи ҳалшуда дар тамоми ҳаҷми маҳлул мебошад.

Қимати миқдории диффузияро ҳисоб мекунем. Бигзор дар масофаи x_1 ғализати маҳлул c_1 буда, дар масофаи $x_2 - c_2$ бошад ва фарз мекунем, ки $c_1 > c_2$ аст. Градиенти ғализат, яъне тағйирёбии ғализат дар воҳиди масофа баробари

$$\frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (\text{II. 13})$$

аст. Аломати (-) камшавии ғилзатро нишон медиҳад, чунки $c_1 > c_2$ аст.

Мувофиқи қонуни Фик миқдори моддаи ҳалшуда (m), ки дар воҳиди фосилаи вақти t аз буриши кундалангии S мегузарад, бо муодилаи

$$m = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot t \quad (\text{II. 14})$$

ифода мегардад. Дар ин ҷо: D – зариби диффузия мебошад, ки он мувофиқи муодилаи Эйнштейн – Смолуховский ба

$$D = \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (\text{II. 15})$$

баробар аст.

Дар ин ҷо: R – собити газӣ, T – ҳарорат бо Келвин, η – ҷаспакии ҳалқунанда, r – нумқутри (радиуси) зарраҳои моддаи ҳалшуда мебошад.

Аз муодилаи Фик инчунин суръати диффузияро муайян намудан мумкин аст:

$$v = \frac{m}{t} = -D \cdot S \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (\text{II.16})$$

§ II.9. Осмос

Осмос – ин протсессии аз байни мембранаи нимнокил гузаштани молекулаҳои ҳалқунанда аз ҳалқунандаи ҳолис ба маҳлул мебошад (ё ин ки аз маҳлули рақиқтар ба маҳлули ғализтар гузаштани молекулаҳои ҳалқунанда мебошад).

Фишори осмотикӣ – ин фишори иловагист, ки барои мувозинат овардани маҳлул бо ҳалқунандаи ҳолиси аз ҳамдигар бо мембрана ҷудо буда ба маҳлул бо он таъсир намудан лозим аст. Мувофиқи қонуни Вант – Гофф фишори осмотикии маҳлулҳои рақиқи ғайриэлектролит ба ғализати молярии маҳлул ва ҳарорат мутаносиб мебошад.

$$\pi = CRT, \quad (\text{II.17})$$

$$C = \frac{n}{V}$$

Аз ин ҷо:

$$\pi = \frac{n}{V} RT \quad (\text{II.18})$$

Осмос дар организмҳои ҳайвонот ва растаниҳо нақши хеле муҳим дорад, чунки дар узвҳои ҳайвонот ва растаниҳо миқдори хеле зиёди мембранаҳои нимнокил мавҷуд аст. Дар дохили ҳуҷайраҳои растаниҳо фишори осмотикӣ ҳолати таърифро нигоҳ медорад, ки онро тургор мегӯянд. Фишори осмотикии растаниҳо $5 \cdot 10^5 + 20 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ -ро ташкил медиҳад ва он сабаби аз решаҳо то ба охирин барги дарахтон расидани оби дар заминбуда мебошад.

Агар ҳуҷайраҳои ҳайвонот ё растаниро ба оби муқаттар гузорем, ҳодисаи ба дохили ҳуҷайра гузаштани обро мушоҳида мекунем. Дар натиҷа ҳуҷайра хеле варам карда, дар

охир мекафад ва махлули дохили хучайра мерезад. Чунин вайроншавии хучайраҳо лизис номида шуда, агар эритроцитҳо вайрон шаванд, гемолиз номида мешавад. Дар махлули ғализи намакҳо баръакс фушурдашавии хучайраҳо ба амал меояд (пязмолиз), чунки об аз хучайра берун мегузарад. Аз ин лиҳоз, ба организми зинда танҳо махлулҳои изотониро гузаронидан мумкин аст (изотонӣ – яъне баробарии ғализатҳои ду махлул).

БОБИ Ш. ЭЛЕКТРОХИМИЯ (КИМИЁИ БАРҚӢ)

Электрохимия – чунин қисмати кимиёи физикист, ки алоқамандӣ ва гузаришҳои энергияи кимиёиро ба энергияи электрӣ (барқӣ) ва баръакс, энергияи барқиро ба энергияи кимиёӣ меомӯзад.

§ Ш.1. Хосияти маҳлули электролитҳо

Электролитҳо – моддаҳои мебошанд, ки дар маҳлул ва ғудохта ҷараёни барқиро мегузаронанд. Аввалин бор моҳияти электргузаронии маҳлули электролитҳо соли 1805 олимони литвонӣ Ф.Гротгус пешгуӣ карда буд. Соли 1887 С.Аррениус гипотезаи пешниҳод намуд, ки мувофиқи он молекулаҳои электролит дар маҳлул ба зарраҳои заряднок - катион(+) ва анион(-) тақсим мешаванд.

Лекин Аррениус маҳлулҳо чун омехтаи молекулаҳои ҳалкунанда ва молекулаҳои моддаи ҳалшуда шумурда, асари ҳамдигарии ин зарраҳо ба инобат намегирифт. Аз ин лиҳоз моҳияти ҳодисаи тафкики (диссоциатсия) молекулаҳои электролит номуайян буд. Аз нигоҳи назарияҳои муосир моҳияти тафкики электролитӣ дар он аст, ки молекулаҳои моддаи ҳалшуда бо молекулаҳои ҳалкунанда ба ҳам таъсири мутақобила доранд. Одатан пайвастиҳои бандҳои қутбӣ ё ионӣ дошта таъзия мешаванд.

Дар мавриди ҳалшавии молекулаҳои моддаи банди ионидошта молекулаҳои кубтии ҳалкунанда дар назди ионҳои моддаи ҳалшаванда бо як самти муайян ҷамъ мешаванд. Дар байни ионҳо ва молекулаҳои ҳалкунанда қувваҳои асари ҳамдигарӣ пайдо мешаванд, ки он ба вайроншавии (кандашавии) банди ионӣ дар молекулаҳои ҳалшуда ва ба маҳлул гузаштани ионҳо меоранд.

Зимни ҳалшавии моддаҳои банди қутбидошта (HCl) дар байни молекулаҳои ҳалкунанда ва моддаи ҳалшуда низ қувваҳои асари ҳамдигарӣ пайдо шуда, сустшавӣ ва қутбиши банди байни атомҳо ба амал меояд. Дар натиҷа ионҳо ташкил мешаванд ва онҳо дар маҳлул аз ҳам ҷудо мегарданд.

Электргузаронӣ - яъне қобилияти интиқоли барқ хосияти махсуси маҳлули электролитҳо мебошад, ки сабаби он мавҷуд будани ионҳои заряднок дар маҳлул аст. Қобилияти ба

ионҳо тафкик шудани молекулаҳои электролит ченаки қувваи электролит мебошад, ва аз рӯи он электролитҳо қавӣ ва заиф буда метавонанд.

Электролитҳое, ки пурра ба ионҳо ҷудо мешаванд – электролитҳои қавӣ ($NaCl$, HNO_3) ва электролитҳое, ки зимни диссоциатсия нопурра ба ионҳо ҷудо мешаванд – электролитҳои заиф (CH_3COOH , NH_4OH) номида шудаанд.

Коэффитсиенти (зариби) Вант-Гофф

Маҳлули электролитҳо дорои ҳаман ҳосиятҳои асосии маҳлулҳои ғайриэлектролитӣ мебошанд. Лекин, дар маҳлули электролитҳо нисбат ба ғайриэлектролитҳо фишори осмотикӣ ва ҳарорати ҷушиш баландтар, ҳарорати ҷомиднави пасттар мебошад.

Сабаби ин майлқунӣ дар он аст, ки дар натиҷаи диссоциатсияи (тафкик) электролит дар маҳлулҳо адади зарраҳои аз ҷиҳати кинетикӣ ғайрӣ нисбат ба маҳлулҳои эквимолялии ғайриэлектролит зиёд мебошад.

Барои он, ки қонунҳои асосии маҳлулҳои ғайриэлектролитро ба маҳлулҳои электролитҳо таъбиқ намо-янд, Вант-Гофф саҳеҳии i -ро пешниҳод кард, ки онро зариби Вант-Гофф гӯянд. Зариби Вант-Гофф нишон медиҳад, ки ғализати ҳақиқии зарраҳои кинетикӣ чӣ қадар меафзояд, бинобар ин π , $\Delta T_{\text{ҷом}}$ ва $\Delta T_{\text{ҷушиш}}$ маҳлулҳои электролит аз маҳлули эквимолялии ғайриэлектролит зиёд мешавад:

$$i = \frac{C_{\text{эл}}}{C_{\text{э-эл}}} = \frac{\pi_{\text{эл}}}{\pi_{\text{э-эл}}} = \frac{\Delta T_{\text{эл}}}{\Delta T_{\text{э-эл}}} = \frac{\Delta P_{\text{эл}}}{\Delta P_{\text{э-эл}}} \quad (\text{III. 1})$$

Зариби изотоний - i -ро бо усули таҷрибавӣ, масалан, бо усули криоскопӣ муайян намудан мумкин аст.

Қимати i -ро инчунин бо тарзи назариявӣ ҳисоб намудан мумкин аст:

Фарз мекунем, ки маҳлули обии электролити заиф микдори муайяни ионҳо ва молекулаҳои тафкик нашуда до-рад. Яъне дар об N молекулаи электролит ҳал шуда, аз он n -тояш тафкик шудааст. Адади молекулаҳои тафкик нашуда $N-n$ буда, адади ионҳо ба $m \cdot n$ баробар аст. Дар ин ҳо-лати инҳое, ки як молекулаи электролит ба он ҷудо мешавад.

Микдори умумии зарраҳо дар маҳлул $(N+n)+mn$ ё худ $N+n(m-1)$ -ро ташкил медиҳад. Дар маҳлули ғайриэлектrolит танҳо N мебошад.

$$\text{Азбаски } i = \frac{C_{\text{эл}}}{C_{\text{т-эл}}} \text{ аст, пас}$$

$$i = \frac{N+n(m-1)}{N} = \frac{N}{N} + \frac{n(m-1)}{N} = 1 + \alpha(m-1) \quad (\text{III. 2})$$

мебошад, яъне дар ин ҷо: $\alpha = \frac{n}{N}$ (III. 3) - дараҷаи тафкик, n - адади тафкик шудаи молекулаҳои электролит, N - адади умумии молекулаҳои электролит аст.

§ III.2. Электролитҳои заиф

Электролитҳои заиф пурра тафкик намешаванд. Масалан, тезоби атсетат



Мувофиқи қонуни асари массаҳо суръати тафкики CH_3COOH бо муодилаи $\omega_1 = K_1[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ифода мегардад.

Суръати таомули баръакс $\omega_2 = K_2[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$ мебошад.

Дар маҳлул зуд мувозинат барқарор мегардад

$$\omega_1 = \omega_2, \text{ яъне } K_1[\text{CH}_3\text{COOH}] = K_2[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Собити мувозинати таомули тафкики тезоб чун нисбати K_1/K_2 муайян карда мешавад.

$$K_m = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (\text{III. 4})$$

Қимати собити тафкики электролитҳои заиф бо баландшавии ҳарорат меафзояд.

Зимни рақиқкунии маҳлули электролитҳо дараҷаи тафкики онҳо зиёд мешавад, чунки суръати таомули баракс суратгиранда суст мегардад. Масалан, хангоми ду маротиба рақиқ намудани тезоби атсетат адади молекула ва ионҳо 2 ма-

ротиба зиёд мешавад. Дар натиҷа суръати тафкик ду маротиба, суръати таомули барақс чор маротиба суи мешавад.

$$\omega_1 = K_1 \frac{[CH_3COOH]}{2}, \quad \omega_2 = K_2 \frac{[H^+]}{2} \cdot \frac{[CH_3COO^-]}{2} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{4}.$$

§ III.3. Қонуни рақиққунии Оствалд

Барои маҳлулҳои электролитҳои заиф Оствалд алоқамандии байни собитҳои тафкик K_a , дараҷаи тафкик α ва ғализати молярӣ C маҳлулро муайян намуд.

Ин алоқамандиро дар мисоли тафкики тезоби атсетат дида мебароем.



Микдори молекулаҳои тафқиқшудаи тезоб, аз ин лиҳоз ғализати ҳар як ионҳои $[H^+]$ ва $[CH_3COO^-]$ ба C_a баробар мешавад. Ғализати молекулаҳои тафкик нашуда ба $C - C_a$ ё худ $C(1 - \alpha)$ баробар аст. Ин қиматҳои ғализати ионҳо ва молекулаҳоро ба муодилаи собитҳои тафкик гузошта ҳосил мекунанд:

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C \quad (III. 5)$$

Ин муодила ифодаи риёзии қонуни Оствалд мебошад.

Азбаски барои электролитҳои заиф $\alpha \ll 1$ аст, онро дар маҳраҷ сарфи назар намуда ҳосил мекунем, ки

$$K = C \cdot \alpha^2 \quad (III. 6)$$

аз ин ҷо

$$\alpha = \pm \sqrt{K/C} \quad (III. 7)$$

бузургии $\sqrt{C} = V$, ки серобқунӣ (рақиққунӣ) аст ба муодилаи (III. 7) гузошта намуди зерини онро ҳосил мекунем, ки

$$\alpha = \pm \sqrt{K \cdot V} \quad (III. 7a)$$

Дар асоси муодилаҳои (III. 7) ва (III. 7a) қонуни рақиққавии Оствалд ҷунин тавсиф мешавад:

Дараҷаи тафкики электролитҳои бинарии заиф ва решаи квадратӣ аз ғализати маҳлул мутаносиби чап буда, ё ин ки ба решаи квадрати рақиққавӣ мутаносиби рост аст.

Бо зиёдшавии ғализати маҳлули электролитҳои заиф α кам шуда ба сифр майл мекунад, бо рақиккунии ҳудудӣ баръакс, дараҷаи тафқиқ бо як наздик мешавад. Событи тафқиқи электролитҳои заиф дар ҳарорати доимӣ бе тағйир мемонад.

Дараҷаи тафқиқ ба ҳарорат вобаста мебошад. Барои баъзе электролитҳо α бо баландшавии ҳарорат зиёд шуда, барои баъзеи онҳо, масалан, (CH_3COOH , NH_4OH) аввал зиёд шуда, сипас боз кам мешавад.

§ III.4. Электролитҳои қавӣ

Электролитҳои қавӣ ҳатто дар маҳлулҳои ғализ, амалан пурра тафқиқ мешаванд.

Назарияи классикии Аррениус хосияти электролитҳои қавӣро фаҳмонида наметавонист. Дебай ва Хюккел назарияро пешниҳод намуданд, ки мувофиқи он ҳар як ион дар маҳлул бо ионҳои муқобил заряди ҷӯша шудаанд ва дар байни ионҳои зарядашон яксон қувваҳои талаффуқӣ ва дар байни ионҳо гуногун заряд қувваҳои кашӣ амал мекунанд. Мавҷудияти атмосфераи ионӣ дар атрофии ҳар як ион ба бисёр хосиятҳои электролит таъсир мерасонад. Чунончи, зимни таъсири майдони берунаи барқӣ атмосфераи ионӣ ба як қутб, иони марказӣ бошад, ба қутби муқобил ҳаракат мекунад. Қувваҳои электростатикӣ кашӣ байни атоми марказӣ ва атмосфераи ионӣ ба ҳаракати онҳо бо самтҳои муқобил монеъ мешавад. Ғайр аз ин қабати солватии ионҳо, ки бо онҳо якҷоя ҳаракат мекунанд, низ суръати ҳаракати ионҳоро суст мегардонанд. Қувваҳои асари байни ионҳои бисёрвалента нисбат ба ионҳои яквалента бештар мебошанд. Бинобар ин сустшавии ҳаракатҳои ионҳои бисёрвалента нисбат ба ионҳои яквалента зиёдтар мебошад.

Фаъолият ва зариби фаъолият

Таъсири байни ионӣ ва солвататсияи ионҳо на танҳо суръати ҳаракати ионҳоро суст мекунад, балки инчунин ба фишори осмотикӣ, бузургии пастшавии ҳарорати ҷомидшавӣ таъсир мерасонанд. Ҳамаи ин таҷрибаҳо ба чунин хулосае мероранд, ки $g_{\text{е}}$ молекулаи электролитҳои қавӣ пурра таҷзия нашудаанд. Таҷзияи нопурраи зоҳирии электролитҳои қавӣ ба

он меорад, ки барои тавсифи ин электролитҳо ба ҷои ғализат мафҳуми фаъолиятро (α)-ро истифода барем. Фаъолият - ин ғализати ба таври фаъол зоҳиршаванда мебошад.

Дар байни ғализати маҳлул ва фаъолияти он чунин иртибот мавҷуд аст:

$$\alpha = \gamma \cdot C \quad (\text{III. 8})$$

Дар ин ҷо: γ -зариби фаъолият мебошад. Зариби фаъолият байни ҳам таъсир намудани ионҳоро тавсиф намуда аз сифр то як қиммат мегирад. γ дар беҳад рақибшавии маҳлули электролит қавӣ ба як баробар буда $\alpha = C$ мешавад.

Қувваи ионӣ

Таъсири байни ионӣ дар маҳлули электролитҳо аз ғализати умумии ҳамаи ионҳо иртибот дорад. Дар омехтаҳои гуногун зариби фаъолияти ҳамин як ион зимни як ҳел будани ғализати он дар омехтаҳо аз якдигар фарқ мекунад. Аз ин лиҳоз Льюис мафҳуми қувваи иониро пешниҳод намуд. Қувваи ионии маҳлули электролит - бузургии нисмумаи ҳосили зарби ғализати ҳар яки ионҳо ба квадрати заряди ионҳо мебошад.

$$J = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (\text{III. 9})$$

Дар байни зариби фаъолият ва қувваи ионӣ чунин алоқамандӣ мавҷуд аст:

$$\lg \gamma = -0,5 Z^2 \sqrt{J}. \quad (\text{III. 10})$$

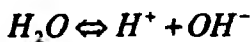
Аз ин ҷо ба хулосае мерасем, ки ҳар қадаре қувваи ионӣ зиёд бошад, зариби фаъолият ҳамон қадар хурд аст. Агар қувваи ионии ду маҳлул баробар бошанд, зариби фаъолияти ионҳои зарядашон якхела дар ҳар ду маҳлул як ҳел аст.

§ III.5. Диссоциатсия (тафкик)-и об Ҳосили зарби ионҳои об

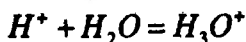
Об яке аз ҳалқунандаҳои универсалӣ аст. Об муҳите мебошад, ки дар он бисёр равандҳои технологӣ мегузаранд.

Ҷенкуниҳои дақиқ нишон доранд, ки оби муқаттар электролити хеле заиф бошад, ҳам ҷараёни электро ро мегузаронад.

ва баркгузаронии он табиатан ионист. Пас, об хеле кам ба ионҳо чудо мешавад:



Ионҳои хидроген зуд бо молекулаи об иони хидроксонийро ташкил медиҳанд



ва дар оби ҳолис маҳз ионҳои хидроксоний мавҷуд аст. Лекин барои содда намудани ҳисобот онро чун иони H^+ қабул мекунамд.

Собити тафкики об мувофиқи қонуни амали массаҳо

$$K_o = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (\text{III. 11})$$

мебошад.

Дарачаи тафкики об хеле кам (дар 25°C $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-19}$) аст, бинобар ин ғализати молекулаҳои тафкик нашудан обро доимӣ ва тақрибан баробари $55,56 \frac{\text{мол}}{\text{л}} \left(n = \frac{1000}{18} \right)$ ҳисобидан мумкин аст.

Бузургҳои доимиро ба як суй гирифта меёбем, ки

$$K_o \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] = K_{oe} \text{ аст.} \quad (\text{III. 12})$$

Доимии K_{oe} ҳосили зарби ионҳои об номида шудааст. Ҳосили зарби об бо тариқаҳои ченкунии баркгузаронӣ, ченкунии ҚМБ муайян карда мешавад. Бо баландшавии ҳарорати об α меафзояд ва қимати K_{oe} низ як қадар зиёд мешавад. Ҷадвали III. 1.

Ҷадвали III. 1.

$t^\circ\text{C}$	K_{oe} г-ион/л	pH
0	$1,139 \cdot 10^{-16}$	7,97
18	$6,702 \cdot 10^{-15}$	7,11
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	6,99
50	$5,474 \cdot 10^{-14}$	6,63
100	$5,900 \cdot 10^{-13}$	6,12

Чӣ тавре дар чадвал мебинем, ҳосили зарби ионҳои об дар 25°C $1,008 \cdot 10^{-14} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ мебошад, пас ғализати ионҳои гидроген дар оби ҳодис ва маҳлулҳои нейтралӣ чунин аст:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1,008 \cdot 10^{-14}} = 1,004 \cdot 10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}} \quad (\text{III. 13})$$

Дар маҳлулҳои турш ва ишқорӣ ғализати ионҳои гидроген ба ҳам баробар намешавад, аммо ба ҳамдигар алоқаманданд, чунки ҳосили зарби онҳо ҳамеша бузургии 10^{-14} доимист.

Дар муҳити турш $[H^+]$ зиёд аз $10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ ва дар муҳити ишқорӣ баракс ғализати ионҳои гидроген аз $10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ кам мешавад. Миқдори ғализати ионҳои обро ба воситаи фаъолияти ионҳои гидроген ифода менамоем. Дар амал аз мафҳуми нишондиҳандаи гидрогенӣ истифода мебаранд. Нишондиҳандаи гидрогенӣ – pH-ро аввалин бор Зерёсен соли 1909 пешниҳод карда буд, ки он ба қимати манфии логарифми даҳии фаъолияти ионҳои гидроген баробар аст.

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (\text{III. 14})$$

Барои маҳлулҳои раққи ғализаташ аз $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ кам барои муайян намудани pH чунин ифодаро истифода менамоем:

$$pH = -\lg C_{H^+} \quad (\text{III. 15})$$

ё ин ки

$$pH = -\lg [H^+] \quad (\text{III. 15a})$$

Муодилаи ҳосили зарби ионҳои обро логарифмирониди ҳосил мекунем, ки

$$\lg [H^+] + \lg [OH^-] = \lg 10^{-14} \quad (\text{III. 16})$$

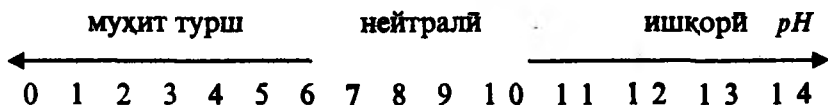
Қимати манфии логарифмҳо

$$pH + pOH = 14 \text{ мешавад.} \quad (\text{III. 17})$$

Бузургҳои pH ва pOH ба ҳам алоқаманд буда суммаи онҳо ба 14 баробар аст. Қимати pH -ро доништа, pOH -и маҳлулро ҳисоб карда метавонем.

$$pOH = 14 - pH \quad (\text{III. 18})$$

Ҳамин тавр, дар муҳити турш pH аз 7 хурд, дар муҳити ишқорӣ аз 7 калон аст. Умуман pH аз сифр то 14 қимат мегирад.



Дар маҳлулҳои тезобҳои заиф ва асосҳо як миқдори муайяни ионҳои озоди ҳидроген ва ҳидроксил мавҷуданд, ки одатан ба ғализати маҳлул мувофиқат намеkunанд. Бинобар ин дар чунин маҳлулҳо тезобнокӣ ё асоснокии умумӣ, фаъл ва потенциалро фарқ мекунанд.

Тезобнокии умумӣ – ба ғализати умумии тезоб баробар буда, онро бо усули титронӣ бо ишқор муайян мекунанд. Аз ин лиҳоз онро тезобнокии таҳлилӣ ё худ титршаванда гӯянд.

Тезобнокии фаъл ба ғализат (ё фаъолияти) ионҳои ҳидроген дар маҳлул баробар буда бо қимати pH муайян мешавад.

Тезобнокии потенциалӣ – ин ғализати молекулаҳои диссоциатсия нашудаи тезоб дар маҳлул мебошад. Онро ҳамчун фарқи тезобнокии умумӣ ва фаъл муайян менамоянд.

Барои муайян намудани тезобнокии фаъл титрониро истифода намудан мумкин нест. Тарикаҳои махсуси муайян кардани pH мавҷуд мебошанд, чунончи тарикаҳои колориметрӣ (индикаторӣ) ва электрометрӣ.

Тарикаи колориметрии муайян намудани pH ба тағйирёбии ранги индикаторҳо вобаста ба ғализати ионҳои ҳидроген ё ҳидроксил асос ёфта аст. Масалан, фенолфталеин дар муҳити турш беранг буда, дар муҳити ишқорӣ гулобӣ аст, метилоранж – дар муҳити ишқорӣ зард ва дар муҳити турш сух мебошад.

Дар замони ҳозира индикаторҳои универсалиро истифода мебаранд, ки аз рӯи тағйирёбии ранги он рН-и муҳитро дар як лаҳза муайян менамоянд. Индикаторҳои универсалий – омехтаи индикаторҳо мебошанд. Барои муайян кардани рН бо индикатори универсалий, як қатра маҳлулро ба коғазӣ дар омехтаи индикаторҳо ба таври махсус коркард шуда мечаконанд. Ранги пайдошударо бо ҷадвали рангҳои ба ин индикатор махсус муқоиса менамоянд. рН-и маҳлулҳо тез иҷрошаванда буда, аппаратураи мураккаб талаб намекунад, вале баъзе норасогиҳо дорад. Онро барои муайян кардани рН-и маҳлулҳои рангнок ва хира истифода намудан ғайри имкон аст. Аз тарафи дигар дар маҳлулҳои ғализ саҳеҳии ин тарика хеле коҳиш меёбад.

Барои дақиқ муайян намудани рН-и маҳлулҳо тарикаи ҷенкунии электрометриро истифода мебаранд.

Нақши ионҳои хидроген дар табиат

Ионҳои хидроген дар байни дигар ионҳо мавҷеи махсус дорад, чунки онҳо ба тамоми протсессҳои кимиёӣ, биологӣ ва технологӣ таъсир мерасонанд. Маълум аст, ки ҳар як протсесси физиологӣ дар як ҳудуди муайяни рН мегузарад. Масалан, пепсини шираи меъда дар рН-и 1,5-2,0, каталазаи хун дар рН-и 7,0 ҷаъол мебошанд. Тағйирёбии рН-и муҳит ҷаъолияти ферментҳоро суст намуда, табдилоти моддаҳоро вайрон месозад.

Майлкунии рН-и муҳит дар организми зинда ба самти турш атсидоз ва ба самти ишқорӣ алкалоз номида шуда аст. Равандҳои биокимиёӣ дар нонпазӣ, пивопазӣ, тайёр намудани панир, чой, коркарди пӯсту тамоку ҳамеша дар як муҳити рН-аш доимӣ мегузаранд.

Бинобар ин муайян намудани ғализати ионҳои хидроген дар тамоми соҳаҳои кимиё, биология, физиология, хоҷагии қишлоқ ва технологияи маводи хурока нақши хеле муҳим дорад.

§ III.6. Маҳлулҳои буферӣ

Маҳлулҳое, ки зимни ба онҳо омехта намудани миқдори муайяни тезоб, асос ва рақиккунӣ рН-и ҳудро устувор нигоҳ

медоранд, махлулҳои буферӣ номида шудаанд. Махлулҳои буферӣ аз омехтаи тезоб ё асоси заиф бо намаки онҳо иборатанд. Масалан, $(CH_3COOH + CH_3COONa)$ махлули буферии атсетатӣ, $(NH_4OH + NH_4Cl)$ махлули буферии аммоний.

Ҳар як махлули буферӣ миқдори муайяни ионҳои ҳидроген дошта, онро зимни тағйирёбии шароит то як андоза доимӣ нигоҳ медорад.

Механизми таъсири буфериро дар мисоли махлули буферии атсетатӣ дида мебароем:

Тезоби атсетат дар махлул қисман диссоциатсия (тафкик) мешавад:



Собити тафкики тезоб баробар аст ба

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad (III. 19)$$

Аз ин ҷо

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (III. 20)$$

Зимни ба тезоб илова намудани намаки атсетати натрий, ки пурра ба ионҳо ҷудо мешавад,



миқдори ионҳои атсетат афзуда мувозинати тафкики тезобро ба ҷан мегардонад. Дар натиҷа ғализати молекулаҳои тафкик нашудани атсетат зиёд мешавад ва тезобнокии потенциали амалан ба ғализати умумии тезоб баробар мешавад. Азбаски намак пурра ба ионҳо ҷудо мешавад, пас ғализати ионҳои CH_3COO^- ба ғализати намак баробар аст. Аз ин лиҳоз ғализати ионҳои ҳидроген дар махлули буферӣ ба

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[тезоб]}{[намак]} \quad (III. 21)$$

баробар мешавад.

Пас, рН-и маҳлули буферии тезобӣ ба собити тафкики тезоб ва таносуби ғализати тезобу намак вобаста мебошад:

$$pH = pK_{тезоб} - \lg \frac{[тезоб]}{[намак]} \quad (III. 22)$$

Агар маҳлули буферӣ асосӣ бошад, рН-и он бо формулаи

$$pH = 14 - pK_{асос} + \lg \frac{[асос]}{[намак]} \quad (III. 23)$$

ҳисоб карда мешавад.

Аз муодилаҳои (III. 22) ва (III. 23) бармеояд, ки ғализати ионҳои ҳидроген аз собити тафкики тезоб ё асос ва таносуби ғализати компонентаҳои маҳлул вобаста мебошад. Бинобар ин барои ба даст овардани маҳлули буферии рН-аш муайян таносуби муайяни компонентаҳои маҳлулро гирифтани лозим аст.

Ғунҷоиши буферӣ

Миқдори грамм-эквиваленти тезоб ё ишқор, ки барои ба як воҳид тағйир додани рН-и як литр маҳлули буферӣ сарф мешавад, ғунҷоиши буферӣ номида мешавад, ки онро зарфияти буферӣ низ хонанд.

$$\beta = \frac{z - экв/л}{pH_2 - pH_1} \quad (III. 24)$$

Ғунҷоиши буферӣ аз ғализати компонентаҳои маҳлул ва инчунин аз таносуби онҳо вобаста аст. Ғунҷоиши буферии маҳлулҳои ғализаташон якхела зимни 1:1 будани ғализати компонентаҳои онҳо қимати аъзамӣ дорад.

Маҳлулҳои буферӣ махсусан дар организмҳои зинда аҳамияти калон доранд, чунки тамоми равандҳои физиологӣ танҳо дар ҳудуди қиматҳои муайяни рН мегузаранд. Чунин қиматҳои доимии рН-ро омехтаҳои буферии дар организмбуда нигоҳ медоранд.

§ III.7. Электр (барк) - гузаронии маҳлулҳои электролит

Электргузаронӣ - бузургӣест, ки қобилияти ҷараёни баркузаронидани моддаҳоро тавсиф менамояд.

Электргузаронӣ ба муқовимати ноқил мутаносиби чап мебошад.

$$L = \frac{1}{R} \text{ (ом}^{-1}\text{)} \quad (\text{III. 25})$$

Электргузаронӣ ба суръати ҳаракати ионҳо (катионҳо ва анионҳо) вобаста буда, ду намуди электргузаронии маҳлулҳои электролитро фарқ мекунад.

1. Электргузаронии хос,

2. Электрогузаронии эквивалентӣ.

Электргузаронии хос. Маълум аст, ки муқовимати ноқил ба дарозии он ℓ мутаносиби рост буда, ба сатҳи буриши кундалангии он S мутаносиби чап аст.

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad (\text{III. 26})$$

Дар ин формула ρ - муқовимати хос мебошад. Бузургии электргузаронии ноқил, ки ба муқовимати он мутаносиби чап аст, мувофиқи муодилаи (III. 26)

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{\ell} \text{ мешавад.} \quad (\text{III. 27})$$

$$\frac{1}{\rho} = \chi \text{ ва } L = \chi \frac{S}{\ell} \quad (\text{III. 28})$$

Бузургии $\frac{1}{\rho} = \chi$ (χ -каппа) - электргузаронии хоси электролит мебошад.

Электргузаронии хос - электргузаронии чунин маҳлулест, ки дар байни электродҳои сатҳашон 1 см^2 ва масофаи байнашон 1 см буда, ҷойгир аст.

Электргузаронии эквивалентӣ - электргузаронии чунин маҳлулест, ки 1-экв модда дошта, дар байни электродҳои аз ҳамдигар дар масофаи 1 см дур истода қарор дорад. Онро ба λ ишора менамоянд (λ -лямбда). Дар байни электргузаронии хос (χ) ва эквивалентӣ (λ) чунин алоқамандӣ мавҷуд аст.

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C_{\text{экв}}} \quad (\text{III. 29})$$

Ченаки $\chi = 1/Om = Om^{-1}$ ва $\lambda = \frac{cm^2}{Om \cdot 2 - экв}$ аст.

Электргузаронии ҳос ва эквивалентӣ аз ғализати маҳлул, ҳарорат ва табиати электролит вобаста мебошад.

Электргузаронии ҳос бо зиёдшавии ғализати маҳлул аввал зиёдшуда баъд кам мешавад, электргузаронии эквивалентӣ бошад, бо рақикшавии маҳлул зиёд шуда, дар беҳад рақикшавӣ қимати аъзамӣ мегирад, ки онро «электргузаронӣ дар беҳад рақикқунӣ» - λ_{∞} меноманд. Дар ин маврид электролитҳо пурра ба ионҳо тақсим мешаванд, яъне дараҷаи тафқиқи электролитӣ α ба як баробар мешавад. Электргузаронии эквивалентии электролит дар беҳад рақикқунӣ ба маҷмӯи ҳаракатнокии ионҳо баробар аст.

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_- \quad (\text{III. 30})$$

Муодилаи (III. 30) ифодаи математикӣ (риёзи)-и қонуни аддитивияи электргузаронии Колрауш мебошад.

Электргузаронии маҳлулҳо аз суръати ҳаракати ионҳо вобаста аст. Ионҳои электролитҳои гуногун дар майдони электрикӣ бо суръатҳои гуногун ҳаракат меkunанд. Агар шиддати майдони электрикӣ $E(v)$ ва масофаи байни электродҳо l (см) бошад, пас афтиши потенциал дар ҳар як сантиметр ба E/l (в/см) баробар мешавад. Ин бузургӣ градиенти потенциал номида шудааст.

Суръати ҳаракати ион v (см/сон) дар майдони градиенти потенциалаш баробари як ($E/l=1$) суръати мутлақии ион ном дорад, пас

$$v_{\text{ион}} = \frac{v \cdot l}{E} \left(cm^2 \cdot v^{-1} \cdot son^{-1} \right), \quad (\text{III. 31})$$

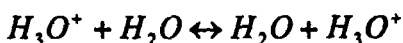
мебошад.

Суръати ҳаракати ион бо бузургии заряди он, андозаи ион, дараҷаи гидрататсия, ҳосиятҳои ҳалқунанда, ҳарорати маҳлул алоқаманд аст. Ионҳои як заряд дошта аз ионҳои бисёрзаряд тазар ҳаракат меkunанд.

Барои ионҳои зарядашон якхела бошад, дараҷаи гидрататсия бо қалоншавии нимкутри ион кам мешавад, аз ин лиҳоз суръати ҳаракати ион меафзояд.

Суръати мутлақи ҳаракати ионҳои H^+ ва OH^- нисбат ба дигар ионҳо дахҳо маротиба зиёд аст ($v_{M[H^+]} = 362 \cdot 10^{-5}$ ва $v_{M[OH^-]} = 205 \cdot 10^{-5}$) (Барои муқоиса $v_{K^+} = 79,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{в} \cdot \text{сон}$).

Сабаби ин дар он аст, ки заряди электрикӣ ба таври эстафетӣ дар натиҷаи доду гирифтӣ протон дар байни ионҳои хидроксоний ва молекулаҳои об ва инчунин молекулаи об ва иони хидроксил ба амал меояд.



Бинобар ин электргузaronии маҳлули тезобҳо ва ишқорҳо нисбат ба электргузaronии маҳлули намакҳо зиёд аст.

Таъсири ҳарорат ба суръати ҳаракати ионҳо зиёд аст, чунончи зимни ба як дараҷа баланд кардани ҳарорат суръати ҳаракати ионҳо ба 1,5-3,0 % меафзояд.

Азбаски суръати ҳаракати катион ва анион як хел намебошад, пас миқдори ҷараёни гузаронидаи онҳо низ аз ҳамдигар фарқ мекунад. Бузургие, ки ҳиссан ҷараёни гузаронидаи ионро тавсиф менамояд, адади гузарониши ион номида шуда бо t_+ ва t_- ифода карда мешавад.

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-}; \quad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-}, \quad (\text{III. 32})$$

дар ин ҷо: v_+ ва v_- - суръати мутлақи ҳаракати катион ва анион мебошад.

Хулоса, миқдори ҷараёни электрикӣ, ки ион мегузаронад ба суръати ҳаракати ин ион мутаносиб аст.

Ҳосили зарби суръати мутлақи ҳаракати ионҳо ва адади Фарадей $F = 96500 \text{ К}$ ҳаракатнокии ион номида шуда аст.

$$\lambda_+ = Fv_+; \quad \lambda_- = Fv_- \quad (\text{III. 33})$$

Ҳангоми беҳад рақиқшавӣ

$$\lambda_\infty = Fv_+ + Fv_- = F(v_+ + v_-) \quad (\text{III. 34})$$

мебошад.

Омузиши электргузаронии маҳлулҳо аҳамияти калони амалӣ дошта, ба ҳалли як қатор масъалаҳо имконият медиҳад. Бо усули ченкунии электргузаронӣ дараҷаи тафкик ва собити тафкики электролити заиф, қимати ҳосили зарби ҳалшавандагии электролити бадҳалшавандаро ва бо титронии кондуктометрӣ ғализати маҳлулҳои тира ва рангинро муайян кардан мумкин аст.

БОБИ IV. ПРОТССЕССҲОИ ЭЛЕКТРОДӢ ВА ЭЛЕМЕНТИ ГАЛВАНИЙ

§ IV.1. Пайдоиши потенциали электродӣ

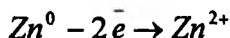
Ҳангоми ба об ғутонидани филиз дар сатҳи он дар натиҷаи аз панҷараи кристаллӣ канда шуда ба маҳлул гузаштани ион-атомҳо заряди манфӣ пайдо шуда, маҳлули назди филиз мусбат заряднок мешавад. Дар маҳлулҳои обии намаки ин филиз низ чунин ҳодиса ба амал меояд.

Дар сарҳади филиз-маҳлул қабати дучандаи электрикӣ ташкил меёбад.

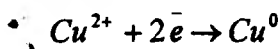
Ионҳои назди филиз буда барои гузаштани ионҳо аз филиз ба маҳлул монеъ шуда, зимни зиёдшавии он раванди баракс – ба филиз гузаштани ионҳо сар мешавад. Ин протсесс то барқарор шудани мувозинати электрокимӣ давом мекунад. Ҷаҳиши потенциали электрикӣ, ки дар сарҳади филиз-маҳлул пайдо мешавад, потенциали электродӣ номида шудааст.

Андозаи потенциали электродӣ аз табиати филиз ва энергияи панҷараи кристаллии он вобаста мебошад. Энергияи панҷараи кристаллӣ чӣ қадаре зиёд бошад, эҳтимолияти ба маҳлул гузаштани ион-атомҳо ҳамин қадар кам аст. Ду филизи қобилияти ба маҳлул додани ион-атомҳояшон гуногунро ба маҳлули намакҳояшон ғутонида элементи галваниро ташкил додан мумкин аст, ки дар он энергияи кимиё ба энергияи электр (барқ) табдил меёбад.

Масалан, рӯй ва мисро ба маҳлули намаки $ZnSO_4$ ва $CuSO_4$ андозем, дар сатҳи ин филизҳо заряди (-) пайдо мешавад. Лекин, азбаски рӯй аз мис фаъолтар мебошад, заряди манфии сатҳи рӯй нисбат ба мис зиёдтар аст. Ин ду маҳлулро бо купрукчаи намакин пайваست намуда электродҳои мис ва рӯйинро бо занҷираи беруна пайвандем, гузаштани ҷараёни барқро мушоҳида мекунем. Электронҳо аз рӯй ба мис мегузаранд. Мувозинат вайрон мешавад. Барои барқарор шудани мувозинат дар электроди рӯйин ион-атомҳо боз ба маҳлул мегузаранд, яъне рӯй оксид мешавад.



Дар электроди мисин барои нейтрализатсияи электронҳои барзиёдотӣ пайдошуда аз маҳлул ионҳои мис ба сатҳи электрод мегузарад, яъне мис барқарор мешавад.



Азбаски дар маҳлули ZnSO_4 зиёдоти ионҳои Zn^{2+} ва дар маҳлули CuSO_4 зиёдоти ионҳои SO_4^{2-} ба амал меояд, ионҳои сулфат ба воситаи купрукча аз маҳлули CuSO_4 ба ZnSO_4 мегузарад ва мувозинат барқарор мешавад.

Ҳамин тавр, дар натиҷаи таомули оксидшавии рӯй ва барқароршавии мис энергияи кимиёӣ ба энергияи барқӣ табдил меёбад.

Элементи галвани мазкурро шартан чунин тасвир кардан мумкин аст:



Дар ин ҷо як хати вертикалӣ сарҳади филиз – маҳлул ва ду хати параллелии вертикалӣ сарҳади ду маҳлулро ифода менамояд.

Ин элементи галванӣ баргарданда номида мешавад, чунки дар мавриди ба он манбаъи берунаи электрикӣ пайваست намудан, самти таомул баракс мешавад, яъне рӯй барқарор ва мис оксид мешавад.

Бинобар ин кори ҷараёни барқии падидомада аъзамӣ мебошад.

$$A_m = nFE \quad (\text{IV. 1})$$

Дар ин ҷо: n – адади электронҳои дар таомул иштироккунанда,

F – адади Фарадей,

E – қувваи муҳаррики барқии элементи галванӣ мебошад.

Маълум аст, ки дар шароити стандартӣ

$$A_{\text{max}} = -\Delta G^0 = RT \ln K_m \quad (\text{IV. 2})$$

Муодилаи изотермаи таомули дар элементи галванӣ ҷоришаванда

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (\text{IV. 3})$$

аст.

Аз муодилаҳои (IV. 1) ва (IV. 3) меёбем, ки

$$nFE = RT \ln K - RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (IV. 4)$$

Агар $a_{Zn^{2+}} = a_{Cu^{2+}} = 1$ бошад, пас $E = \frac{RT}{nF} \ln K = E^0$ (IV. 5)

аст, ки дар ин ҷо E^0 – ҚМБ (қувваи муҳаррики барқӣ) - стандартӣ аст.

Муодилаи (IV. 5) – ро ба муодилаи (IV. 4) гузошта ифодаи қувваи муҳаррикӣ барқии элементи гальваниро меёбем. Аз баски $E > 0$ аст, пас

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \quad (IV. 6)$$

мебошад.

Муодилаи (IV. 6) муодилаи Нернст номида шудааст.

Азбаски ҚМБ – элементи гальванӣ ба фарқи потенциали ду электрод φ_+ ва φ_- баробар аст, мувофиқи муодилаи Нернст барои потенциали электродӣ дарёфт мекунем:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (IV. 7)$$

Дар 25° , $R = 8,313$ Ҷ/мол, $F = 96500$ кулон

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{8,313 \cdot 298}{96500 \cdot n} \ln a_{Me^{z+}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \ln a_{Me^{z+}}$$

Зимни $\ln a_{Me^{z+}} = 1$ будан φ^0 - потенциали стандартии электродӣ мебошад.

Барои электродҳои нисбат ба анион баргарданда потенциали электродӣ (намуди муодилаи Нернст) чунин аст:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_- \quad (IV. 8)$$

§ IV.2. Потенсиали стандартни (нормалии) электродӣ

Азбаски кимати мутлаки потенциали як электроди алоҳидаро чен намудан ғайри имкон аст, потенциали онро нисбат ба дигар электрод, ки ҳамчун муқоисавӣ гирифта шудааст, чен мекунанд. Чунин электроди муқоисавӣ – электроди нормалии ҳидрогенӣ мебошад. Вай иборат аст аз лавҳаи платинагии бо платинаи хока рупуш шуда, ки ба маҳлули $1\text{н } HCl$ ё H_2SO_4 ғутонида шудааст. Дар ҳарорати 298 К бо фишори 1 атм ба зарф гази ҳидрогенро мегузаронанд.

Молекулаҳои ҳидроген дар лавҳаи платинагин адсорбсия мешаванд ва баъзеи онҳо ба атомҳо тақсим шуда, қисми аз атомҳо дар натиҷаи ионизатсия электронҳояшонро ба лавҳа медиҳанд. Дар натиҷаи ин дар сарҳади платина ва маҳлул қабати дучандаи электрикӣ пайдо мешавад.



Потенсиали дар электроди нормалии ҳидрогенӣ пайдошаванда шартан баробари сифр қабул карда шудааст.

$$\varphi_{H_2/2H^+}^0 = 0 \quad (IV. 9)$$

Барои муайян намудани потенциали стандартии электрод элементи галвание таъкил медиҳанд, ки он аз электроди тадқиқшаванда, ки ба маҳлули намаки ҳалзаташ 1г-ион/л аст, ғутонида шудааст ва электроди ҳидрогенӣ нормалӣ иборат мебошад. ҚМБ-и онро андозагирӣ менамоянд. Бузургии ба даст омада бо кимати мутлақаш ба потенциали стандартии электроди тадқиқшаванда баробар аст. Агар дар элементи таъкилшуда ҳидроген оксид ва металли электрод барқарор гардад, аломати потенциали электроди мусбат(+), ва баракс ҳидроген барқарор шуда металли (филизи) электроди тадқиқшаванда оксид шавад, потенциали он бо аломати(-) манфӣ гирифта мешавад.

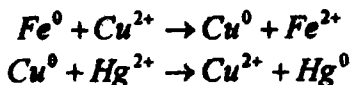
Қатори потенциалҳои стандартӣ электродӣ

Қиматҳои потенциалҳои стандартӣ филизот, ки бо зиддишавиашон бо тартиб гузошта шудаанд, қатори шиддатнокиро ташкил медиҳанд.

Электрод	$\varphi^0, В$	Электрод	$\varphi^0, В$	Электрод	$\varphi^0, В$
Li/Li^+	-3.04	Zn/Zn^{2+}	-0.76	$\frac{1}{2}H_2/H^+$	0.00
K/K^+	-2.92	Cr/Cr^{3+}	-0.74	Cu/Cu^{2+}	+0.34
Cd/Cd^{2+}	-2.90	Fe/Fe^{2+}	-0.44	Ag/Ag^+	+0.97
Na/Na^+	-2.71	Cd/Cd^{2+}	-0.40	Hg/Hg^{2+}	+0.85
Mg/Mg^{2+}	-2.36	Ni/Ni^{2+}	-0.25	Pt/Pt^{2+}	+1.19
Al/Al^{3+}	-1.66	Pb/Pb^{2+}	-0.126	Au/Au^{3+}	+1.50
Mn/Mn^{2+}	-1.18				

Аз қатори потенциалҳои стандартӣ электродӣ бармеояд, ки ҳар як филиз аз маҳлули намакҳо филизи пасояндиرو хориҷ мекунад.

Масалан:



Ҳаминро дар назар гирифта нозим аст, ки ин қоида танҳо дар шароити стандартӣ амал мекунад. Ҷи тавре, ки аз муодилаи Нернст маълум аст, потенциалҳои электрод аз ғалзат вобаста мебошад, бинобар ин дар маҳлулҳои ғалзаташон гуногун қоидаи дар боло зикр шуда мумкин аст, амалӣ нагардад.

Аз қатори потенциалҳои стандартӣ истифода намуда ҚМБ-и элементҳои галвани гуногунро ҳисоб карда метавонем.

Масалан, элементҳои галвани мису рӯйинро мегирием:



ҚМБ-и он ба фарқи потенциали φ_{Cu}^0 ва φ_{Zn}^0 баробар мешавад:

$$E = \varphi_{\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В} \quad (\text{IV. 10})$$

§ IV.3. Элементҳои галванӣ

Элементҳои галванӣ ба ду гурӯҳ ҷудо мешаванд:

1) кимиёӣ ва 2) гализатӣ

1. Дар элементҳои галвани кимиёӣ ҳама аз ҳисоби таомули кимиёӣ ҳосил мешавад. Элементи мису рӯйин ба он мисол шуда метавонад.

2. Элементи гализатӣ. Фарқи потенциалҳо инчунин дар байни электродҳои табиатан як хела, ки ба маҳлули гализаташ гуногунӣ як намак ғутонада шудаанд, пайдо мегардад. Масалан:



$$\varphi_1 \text{ C}_1 < \text{C}_2 \varphi_2$$

ва



$$\varphi \text{ C}_1 < \text{C}_2 \varphi$$

Ин элементҳои галвани гализатӣ мебошанд. Дар элементҳои II электродҳои никелӣ ба маҳлулҳои гализаташон гуногун ғутонада шудаанд. Ҳар ду электрод ҳам ба маҳлул ион – атомхоро мегузаронанд. Вале дар электроде, ки ба маҳлули рақик ғутонада шудааст бештар ионҳо ба маҳлул мегузаранд. Бинобарин ин лавҳаи никелӣ бештар заряди манфӣ мегирад.

Зимни пайвасти намудани электродҳо электронҳо аз электроди зарядаш манфитар ба электроди заряди манфияш камтар буда мегузаранд. Ин протсесс то баробар шудани гализати ҳар ду маҳлул давом мекунад.

ҚМБ – и элементро ба таври зерин ҳисоб мекунамд.

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 \quad \varphi_1 = \varphi_M^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_1; \quad \varphi_2 = \varphi_M^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_2 \quad n = 2$$

$$E = \left(\varphi_M^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_2 \right) - \left(\varphi_M^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_1 \right) = \frac{0,059}{n} (\lg C_2 - \lg C_1) = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1} \quad (\text{IV.11})$$

$$\text{Дар ҳолати умумӣ, зимни } C_2 > C_1 \quad E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1} \quad (\text{IV. 11a})$$

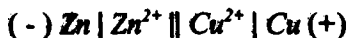
Потенсиали диффузионӣ. Дар мисоли болоӣ мо эҳтимолияти пайдошавии фарқи потенциалро дар сарҳади ду маҳлул сарфи назар намудем.

Лекин мувофиқи қонуни дуҷоми термодинамика дар мавриди $C_2 > C_1$ будан худ ба худ моддаҳои ҳалшуда аз маҳлули ғализаташ зиёд ба маҳлули рақиктар мегузаранд. Дар натиҷаи диффузия ионҳои Ni^{2+} ва SO_4^{2-} аз маҳлули ғализаташ C_2 ба маҳлули ғализаташ C_1 мегузаранд. Азбаски ҳаракатнокии SO_4^{2-} аз ҳаракатнокии Ni^{2+} зиёд аст ($\ell_{SO_4^{2-}} = 80$, $\ell_{Ni^{2+}} = 54 \text{ см}^2/\text{дм}^2\text{-сек}$), пас дар аввал аз байни мем-

брана ионҳои SO_4^{2-} мегузаранд, ва он заряди манфӣ пайдо мекунад. Маҳлули II дар сарҳад заряди мусбатдор мешавад. Бинобар ин дар сарҳади ду маҳлул ҳақиқии потенциал ба амал меояд, ки онро потенциали диффузионӣ мегӯянд.

Қимати потенциали диффузионӣ кам аст, вале он ба қимати ҚМБ – и элемент таъсир мерасонад. Барои бартараф намудани он дар байни маҳлулҳо купруки электролитӣ мегузоранд, ки он бо маҳлули намаки ҳаракатнокии ионҳои якхела (ё ба ҳам наздик) пур карда шудааст.

Мавҷудияти купрукчан электролитиро дар элементи гальванӣ ба ду хати параллелӣ дар байни маҳлулҳо тасвир мекунамд.



Потенсиали диффузионӣ дар ҳисмҳои биологӣ пайдо мешавад. Ҳангоми захмӣ шудани پوست ё ҳучайра электролитҳо аз берун ба ҳучайра ё баръакс мегузаранд, ва дар сарҳади ҷои захм потенсиали захмӣ пайдо мешавад, ки моҳиятан потенциали диффузионӣ мебошад.

§ IV.4. Таснифи (классификация) электродҳо

Ҳамаи электродҳо дар асоси доду гирифтӣ ионҳо дар байни электрод ва маҳлул амал мекунад, бинобар ин нисбат ба катион ё анион баргарданда номида мешавад. Электродҳои навъи якум нисбат ба яке аз ионҳо баргарданда мебошанд.

$$\text{Me} / \text{Me}^{z+} \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \lg a_+ \quad (\text{IV. 12})$$

$$\text{Cl} / \text{Cl}^- \quad \varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \lg a_- \quad (\text{IV. 13})$$

Электродҳои навъи дуюм ҳам нисбат ба катион ва ҳам нисбат ба анион баргарданда мебошанд. Масъалан, электродҳои каломелӣ ва хлорнукрагин. Ин электродҳо инчунин ҳамчун электродҳои муқоисавӣ истифода мешаванд.

Электродҳои навъи дуюм аз филизе иборат мебошанд, ки бо намаки бадҳалшаванда пушида шуда ба маҳлули намаки хуб ҳалшавандаи анионаш бо аниони намаки бадҳалшаванда як хела андохта шуда аст.

$\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$ электроди хлорнукрагин

$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}$ электроди каломелӣ

Потенсиали электроди хлорнукрагин бо формулаи

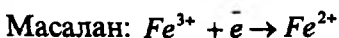
$$\varphi_{\%} = \varphi_{\%}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad \text{ҳисоб карда мешавад ва дар } 25^\circ\text{C}, a_{\text{Cl}^-} = 1$$

$$\varphi_{\%}^0 = 222 \text{ мВ аст.}$$

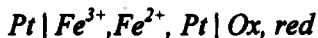
Электродҳои оксиду барқарорӣ.

Дар элементҳои галваниз, ки мо то алҳол дида баромадем, дар таомулҳои оксидшавӣ ва барқароршавӣ, ки асоси кори элементҳои галванӣ аст, масолеҳи ҳуди электрод иштирок менамояд.

Лекин, боз электродҳои мавҷуданд, ки дар онҳо шакли оксид ва барқароршудаи филиз дар маҳлул дар шакли ионӣ мавҷуданд.



Системи иборат аз омехтаи махлули намаки филиз дар ду дараҷаи оксидшавӣ ва филизи бетарафи ба он ғўтонида шуда электроди оксиду барқарориро ташкил медиҳад. Электроди индиферентӣ (бетараф) одатан аз платина, палладий, тилло, нукра сохта мешаванд. Ва ҳамчун нокили электронҳо хизмат мекунанд.



Потенсиали электроди оксиду барқарорӣ аз таносуби ғализати шакли оксид ва барқароршудаи филиз вобаста буда, бо формулаи зерин ҳисоб карда мешавад

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[оксидш]}{[барқар]} \quad (IV. 14)$$

Дар ин ҷо: φ^0 - потенциали нормалии редокс электрод аст, ки дар системи ғализати ҳар ду шакли оксидшавии филиз баробар буда пайдо мешавад $C_{ox} = C_{red}$.

Системе, ки аз ду электроди оксиду барқарорӣ ташкил шудааст занҷираи оксиди барқарорӣ номида мешаванд. ҚМБ – и он аз фарқи потенциали редокс электродҳо, аз ин лиҳоз аз потенциали стандартӣ онҳо ва инчунин аз таносуби ғализати шакли оксид ва барқароршудаи ҳар як электрод вобаста мебошад.

$$E_{занҷ} = \left(\varphi_0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[окс']}{[барқ']} \right) - \left(\varphi_0'' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[окс'']}{[барқ'']} \right) \quad (IV. 15)$$

Электродҳои ҷенкунанда (муайянкунанда)

Потенсиали баъзе электродҳо аз ғализати ионҳои ҳидроген дар маҳлул, яъне рН-и маҳлулҳо вобаста мебошанд. Масалан, агар электроди ҳидрогении ғализати ионҳои ҳидрогенаш аз 1 мол зиёдро ташкил диҳем, дар электрод потенциали мусбӣ ҳосил мешавад, ки ба фаъолияти ионҳои ҳидроген вобаста мебошад. Зимни камшавии ғализат $[H^+] < 1$, баръакс электрод манфӣ заряднок мешавад. Бинобар ин потенциали ҷунин электродро муайян намуда рН-и маҳлулро ҳисоб намудан мумкин аст.

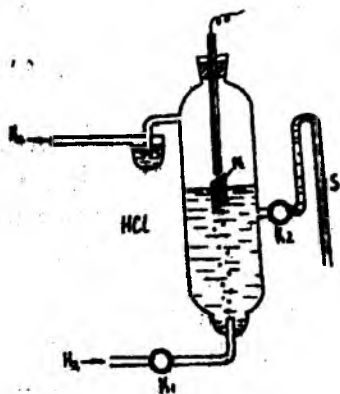
Дар байни қимати потенсиали электроди хидрогенӣ ва рН-и маҳлул, чунин вобастагӣ мавҷуд аст: $\varphi^0 = 0$

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \lg C_{H^+} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg C_{H^+} \quad (IV. 16)$$

$$\varphi = 0,059 \lg C_{H^+}$$

аз ин ҷо $pH = -\lg[H^+] = -\frac{\varphi}{0,059} \quad (IV. 17)$

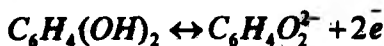
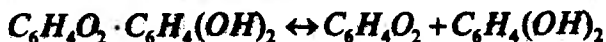
Вале, электроди хидрогениро тайёр намудан душвор буда, онро кам истифода мебаранд. Одатан ҳамчун электродҳои муайянкунанда барои муайян кардани рН-и маҳлулҳои электродҳои хингидронӣ ва шишагиро истифода мебаранд.



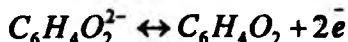
Расми IV.1. Электроди хидрогенӣ.

Электроди хингидронӣ

Хингидрон – ин омехтаи хинон $C_6H_4O_2$ ва гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ мебошад. Ҳангоми ҳалшавии хингидрон дар об қисми хеле камии он ба хинон ва гидрохинон тақсим мешавад. Гидрохинон қисман таҷзия мешавад:



Аниони гидрохинон $C_6H_4O_2^{2-}$ дар шароити муайян электронашро гум карда ба хинон табдил меёбад:



Ҳамин тавр мувозинат пайдо мешавад,



ки ҳолати он аз ғализати ионҳои H^+ вобаста мебошад. Потенциали электроди хингидронӣ баробар аст:

$$\varphi_{x.z.} = \varphi_{x.z.}^0 + 0,059 \lg C_{H^+} \quad (IV. 18)$$

Ин электродро танҳо дар маҳлулҳои тезобӣ истифода мекунамд.

Электроди хингидронӣ аз пластинкаи платинагини ба маҳлули таҳқиқшаванда ғутонида шуда иборат аст. Ба даруни маҳлул каме хингидрон андохтан лозим аст.

Дар $18^\circ C$ потенциали нормалии электроди хингидронӣ $\varphi_{x.z.}^0 = 0,704B$ аст ва $\varphi = 0,704 - 0,059 pH$, аз ин ҷо:

$$pH = \frac{0,704 - \varphi}{0,059} \quad (IV. 19)$$

Электроди шишагин

Электроди шишагин аз зарфи шишагине иборат аст, ки дар дарунаш маҳлули $1N HCl$ андохта шуда ба он электродҳои хлорнукрагин ғутонида шуда аст. Схемаи элементи галванӣ бо электроди шишагин чунин аст:

$Ag, AgCl | HCl | \text{шиша} | \text{маҳлули таҳқиқшаванда} | \text{электроди муқоисавӣ}.$

§ IV.5. Ченкунии электрометрии рН-и маҳлулҳо

Барои муайян намудани рН-и маҳлулҳо бо усули электрометрии элементи галваникии аз электроди муқоисавӣ ва электроди муайянкунанда иборатро ташкил медиҳанд. Потенциали электроди муайянкунанда аз ғализати ионҳои ҳидроген вобаста мебошанд. ҚМБ ин элементҳо бо асбобҳои махсус рН – метр, милливолтметрҳо чен карда мешаванд.

Масалан, рН – и маҳлулро, ки бо электроди хингидронӣ ва хлорнукрагӣ чен карда шудааст, ба таври зерин ҳисоб мекунамд:

$$E = \varphi_{x.z.} - \varphi_{\frac{1}{n}}$$

$$\varphi_{x.z.} = \varphi_{x.z.}^0 + 0,059 \lg C_{H^+}$$

$$E = \varphi_{x.z.}^0 - 0,059 pH - \varphi_{\frac{1}{n}}$$

из ин чо:

$$pH = \frac{\varphi_{x.z.}^0 - \varphi_{\frac{1}{n}} - E}{0,059} \quad (IV.20)$$

БОБИ V. КИНЕТИКАИ КИМИЁИ

Таълимот оид ба суръати таомулҳои кимиёи ва қонуниятҳои суръати гузаштани равандҳои кимиёи вобаста ба омилҳои гуногун, яъне ғализат, ҳарорат, табиати ҳалқунанда, фишор, катализатор, кинетикаи таомулҳои кимиёи номида мешавад.

Термодинамика ва таълимоти тавозуни кимиёи танҳо бо омӯхтани статикаи таомулҳои кимиёи, яъне ҳолати мувозинатӣ, маҳдуд мебошад ва муайян карда метавонанд, ки ин ё он таомул то кадом дараҷа гузашта метавонад.

Лекин омили вақт ба муодилаҳои термодинамикӣ дохил намешаванд, бинобар ин термодинамика гуфта наметавонад, ки ин ё он раванд чанд вақт ва бо кадом роҳ сурат мегирад.

Ҳам назария ва амалия донишмандони қонуниятҳои гузаштани таомулҳои кимиёиро дар воҳиди вақт талаб мекунад. Ба ин саволҳои кинетикаи кимиёи ҷавоб медиҳад. Ба ғайр аз аҳамияти амалӣ кинетикаи кимиёи инчунин аҳамияти калони илмӣ-назариявӣ дорад.

Кинетикаи кимиёи умуман аз ду қисмат иборат аст:

1. кинетикаи формалӣ (мусаввар, зоҳирӣ), ки тасвири математикӣ (формалӣ) суръати таомулҳои кимиёиро ифода намуда, механизми онро ба назар намегирад.

2. назарияи кинетикаи кимиёи, ки дар бораи механизми таомулҳои кимиёи маълумот медиҳад.

§ V.1. Суръати таомулҳои кимиёи

Қонуни амалии массаҳо

Тавсифи асосии таомулҳои кимиёи суръати он мебошад (ω). Таомулҳои гуногун бо суръати гуногун мегузаранд. Баъзеи онҳо дар як чанд лаҳза, дигарашон якчанд соатҳо ва ҳатто рӯзу солҳо давом мекунанд. Дар айни замон суръати таомулҳо вобаста ба якчанд омилҳо: ғализат, вақт ва ҳарорат тағйир ёфта метавонад. Дар оянда мо ҳамаи ин мавридҳоро дида мебароем. Мо метавонем гӯем, ки суръати таомул ба тағйирёбии миқдори моддаи ба таомул дохилшаванда дар воҳиди вақт баробар аст. Лекин ин таъриф таснифоти дидашударо пурра инъикос наменаояд. Чунки дар таомули кимиёи якчанд моддаҳо иштирок мекунанд ва моддаҳои

мобайнӣ ҳосил мешаванд. Пас на дар бораи суръати таомул нисбат ба яке аз моддаҳои дар таомул иштироккунанда, сухан рондан мумкин аст.

Онгоҳ барои равандҳои гомофазӣ суръати (ω) таомули кимиёӣ нисбат ба ҳар яки аз компонентҳо ба тағйирёбии миқдори моддаи мазкур дар воҳиди вақт ва дар воҳиди ҳаҷм баробар мебошад.

Масалан, ба таомули $aA + bB \rightarrow rR + dD$

$$a) \omega_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt}; \quad \omega_B = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dN_B}{dt}; \quad (V. 1)$$

$$б) \omega_D = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_D}{dt}; \quad \omega_R = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_R}{dt};$$

Азбаски суръати таомули кимиёӣ ҳамеша мусбат аст, пас дар формулаҳои (V. 1) ва (V. 2) муодилаҳои (а) аломати (-) манфӣ меистанд. Ҳосилаҳои $\frac{dN_A}{dt}$ ва $\frac{dN_B}{dt}$ аломати манфӣ до-
ранд, чунки ғализати моддаҳои аввала бо гузашти вақт кам мешавад.

Ғализати маҳсули таомул бо гузашти вақт меафзояд, бинобар ин пеш аз ҳосилаҳо аломати «+» меистад. Агар раванди гомофазӣ дар доимигии ҳаҷм ($V = \text{const}$) гузарад, пас V -ро ба зери аломати дифференсиал медарорем:

$$\omega_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{d}{dt} \left(\frac{N_A}{V} \right) = -\frac{dC_A}{dt}; \quad (V. 2)$$

$$\omega_B = -\frac{dC_B}{dt}; \quad \omega_D = \frac{dC_D}{dt}; \quad \omega_R = \frac{dC_R}{dt};$$

Дар ин маврид суръати раванди гомофазӣ чунин таъриф карда мешавад: Суръати таомул нисбат ба ҳар як компоненти таомул ба тағйирёбии ғализати ин модда дар воҳиди вақт баробар аст.

Агар чараёни таомул ба муодилаи стехиометрӣ мувофиқ ояд, пас дар байни тағйирёбии ғализати моддаҳои аввала ва маҳсули таомули чунин таносуб мавҷуд аст:

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dC_R}{dt} \quad (V. 3)$$

Дар ин маврид ω -и таомули кимиёӣ нисбат ба ҳар як компонент байни худ алоқаманд мешаванд, ва онҳо мафҳуми суръати умумии таомул истифода мешавад.

$$\omega = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dC_R}{dt} \quad (\text{V. 4})$$

Суръати таомули кимиёӣ ба адади молекулаҳои дар воҳиди вақт ва ҳам бархӯранда, яъне ба ғализати моддаҳои ба таомул дохилшаванда бо дараҷаи ба зароби стехиометрии муодила баробар буда, мутаносиб аст. Агар таомул дар як марҳила гузарад, пас

$$\omega = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b \text{ аст.} \quad (\text{V. 5})$$

Дар ин ҷо: K – собити суръати таомули кимиёӣ мебошад. Ифодаи (V. 5) постулати асосии кинетикаи кимиёӣ, ё худ қонуни амали массаҳо номида мешавад.

Агар $C_A = C_B = 1$ бошад, он гоҳ $\omega = K$ аст. (V. 6)

Пас, собити суръати таомули кимиёӣ K – суръати таомул ҳангоми ба 1 баробар будани ғализати моддаҳои ба таомул дохилшаванда мебошад. Яъне K -ро суръати ҳоси таомул гуфта мумкин аст. Аммо на ҳамеша таомули кимиёӣ дар як зина мегузарад. Дар аксар мавридҳо таомулҳо бо якчанд зинаҳои пай дар пай мегузаранд, он гоҳ суръати таомул умуман бо суръати зинаи аз ҳама сустарин ифода карда мешавад.

Азбаски дар муодилаи (V. 5) ғализати моддаҳои аввала (на моддаҳои мобайнӣ) дохил мешаванд, пас нишондиҳандаи дараҷаҳо ба зарбҳои стехиометрии баробар нашуда, балки ҳам қимати бутун ва ҳам касрӣ дошта метавонад. Муодилаи (V. 5) намуди зеринро мегирад:

$$\omega = K C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \quad (\text{V. 7})$$

Ин муодила низ ифодаи қонуни таъсири массаҳо мебошад, ки аз тарафи Гулдберг ва Вааге кашф карда шудааст.

Азбаски суръати таомул бо гузаштани вақт тағйир меёбад, яъне $\omega = f(t)$, пас мафҳуми суръати миёнаи таомули кимиёӣ дохил карда мешавад.

$$\bar{\omega} = -\frac{C_A' - C_A''}{t' - t''} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (\text{V. 8})$$

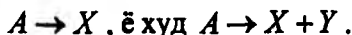
ки дар ин ҷо C_A'' ва C_A' - ғализати моддаҳои аввала дар лаҳзаи вақти t'' ва t' мебошад. Агар $\Delta t \rightarrow 0$, пас $\omega = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{\omega}$ (V. 9) $\omega = -\frac{dC}{dt}$ суръати ҳақиқӣ мебошад.

Ҳамаи муҳокимаи мо ба равандҳои гомофазӣ дар доимигии ҳарорат мувофиқ меояд.

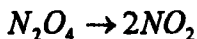
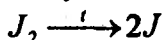
§ V.2. Таснифоти кинетикии таомулҳо Молекулнокӣ ва тартиби таомулҳо

Молекулнокӣ гуфта, адади молекулаҳоро мегӯянд, ки ҳангоми ба ҳам таъсиркунии онҳо акти табaddулоти кимиёӣ ба амал меояд. Вобаста ба ин таомулҳо *моно-*, *би-* ва *се-молекула* мешаванд. Молекулнокии аз се боло амалан во на-мехуранд, чунки эҳтимолияти бархурии якҷояи се ва аз он зиёда молекулаҳо беҳад хурд аст.

Ба таомулҳои мономолекулаӣ чунин таомулҳои дохил мешаванд, ки дар он як молекула ба дигар табдил меёбад. Ба онҳо таомулҳои изомеризатсияи молекулаҳо, диссоциатсия ба як чанд қисмҳо ва дигарҳо мисол шуда метавонанд. Ба таври схематикӣ таомули мономолекулиро ин тавр тасвир кардан мумкин:



Дар амал исбот карда шудааст, ки таомулҳои



мономолекулаӣ мебошанд.

Таомулҳои бимолекулаӣ чунин таомулҳое мебошанд, ки дар акти табaddулоти кимиёӣ ду молекула иштирок мекунанд.



Масалан: $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$; $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$.

Ба таомулҳои семолекулаӣ чунин таомулҳое дохил мешаванд, ки дар он се молекула иштирок мекунанд.



Масалан: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Азбаски механизми аксарияти мутлақ таомулҳо маълум намебошад, пас ифодаи вобастагии ҳақиқии суръати таомул

ба ғализати моддаҳои ба таомул дохилшаванда ғайри имкон аст. Аз ин рӯй ба ҷои он вобастагӣ ифодаи

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = K \cdot C_A^n \cdot C_B^m \quad (V. 10)$$

истифода бурда мешавад.

Нишондиҳандан дараҷаи (n_1 ва n_2) ғализати моддаҳои A ва B тартиби таомул нисбат ба ҳар яке он моддаҳо номида мешавад. Тартиби умумӣ ба маҷмуи ҷамъи тартибҳои таомул нисбат ба ҳар як модда, ё худ ба ҷамъи нишондиҳандан дараҷаҳо баробар аст $n = n_1 + n_2$.

Даставвал чунин мешумориданд (Гулдберт ва Вааге), ки тартиби таомул ба зароби стехиометрии моддан дар таомули кимиёӣ иштироккунанда баробар аст. Лекин чунин мувофиқат хеле кам вохӯранд. Зарибҳои стехиометрӣ хеле калон буда метавонанд, ҳол он ки тартиби таомул аз 3 зиёд шуда наметавонад.

Таҷриба нишон медиҳад, ки аксарияти таомулҳо тартиби дуҷум буда, таомулҳои тартиби сеҷум ва яҷум камтар во меҳӯранд. Тартиби таомул инчунин касрӣ, сифрӣ ва ҳатто манфӣ шуда метавонад.

Барои таомулҳои зиёди нисбатан содда ҳам тартиби таомул ба зарибҳои стехиометрӣ мувофиқ намеояд. Чунин таомулҳо одатан механизми мураккаб дошта бо якҷанд зина мегузаранд, ки он дар муодилаи таомул ифода намоебад. Танҳо ба ҳар як зинаи алоҳида, ё ҷӣ хеле ки меҷӯянд, таомули элементарӣ тартиб бо зароби стехиометрӣ як хел аст.

Бинобар ин ҳангоми истифодабарии (V. 10) n_i -ро ҳамин хел интиҳоб мекунанд, ки ин вобастагӣ иҷро шавад. Фарқияти молекулнокӣ ва тартиби таомулро ин тавр ифода намудан мумкин аст:

Тартиби таомул ба муодилаи кинетикӣ дахлдор буда, молекулярнокӣ ба механизми он дахл дорад.

§ V.3. Таомулҳои барнагардандан тартиби сифрӣ

Барои таомулҳои тартиби сифрӣ мувофиқи постулати асосии кинетикаи кимиёӣ

$$\omega = \frac{dC}{dt} = K_0 \text{ аст,} \quad (\text{V. 11})$$

яъне суръати таомул доимӣ буда, аз ғализати моддаҳои ба таомул дохилшаванда вобаста нест. Ифодаи (V. 11)-ро меинтегралонем:

$$C = -K_0 t + \text{const}$$

Азбаски ҳангоми $t=0$ будан $C=C_0$ аст, пас $\text{const}=C_0$ буда

$$C = C_0 - K_0 t; \quad K_0 = \frac{C_0 - C}{t} \text{ мебошад.} \quad (\text{V. 11a})$$

Даври нимтаксимшавӣ, яъне вақте ки дар давоми он нисфи миқдори аввалии модда ба таомул мебарояд, $\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2K_0}$ аст.

Ҳамин тавр, даври нимтаксимшавӣ барои таомули тартиби сифрӣ ба миқдори аввалии модда мутаносиб аст. Суръати таомули тартиби сифрӣ аз вақт вобаста нест.

§ V.4. Таомули барнагардандан тартиби якум

Дар намуни умумӣ таомули тартиби якум ин тавр навишта мешавад:



Суръати таомул баробар аст:

$$\omega = -\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A \quad (\text{V. 12})$$

Ифодаи собити суръати таомули тартиби якумро ба таври зерин пайдо кардан мумкин аст:

Дар аввали таомул ($t = 0$) а мол моддан A бошад, то вақти t x моли он ба таомул даромада, дар омехтагӣ ($a - x$) моли он мемонад. Он гоҳ дар лаҳзаи вақти t ғализати моддан A

$$C_A = \frac{a - x}{V}$$

мешавад, ки V – ҳаҷми систем аст, C_A -ро ба муодилаи (V. 12) мугузorem ва ҳар ду тарафи онро ба V ихтисор мекунем:

$$-\frac{d(a-x)}{Vdt} = \frac{K_1(a-x)}{V} \quad (\text{V. 13})$$

Азбаски a – доимист:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) \quad (\text{V. 14})$$

Тағйирёбандаҳоро ҷудо мекунем:

$$\frac{dx}{a-x} = K_1 dt$$

ва меинтегриронем:

$$-\ln(a-x) = K_1 t + \text{const} \quad (\text{V. 15})$$

Ҳангоми $t = 0$; $x = 0$ буда, $\text{const} = -\ln a$ мебошад. Қимати онро монда муодилаи (V. 15a)-ро нисбат ба K_1 ҳал мекунем:

$$-\ln(a-x) = K_1 t - \ln a \quad (\text{V. 15a})$$

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (16)$$

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (16a)$$

$$K_1 = t^{-1}, \text{ сон}^{-1}, \text{ дақ}^{-1}.$$

Муодилаи (V. 16) ва (V. 16a) ифодаи собити суръати таомули барнагардандаи тартиби 1-ум мебошад ва K_1 бо t^{-1} чен карда мешавад. Агар барои таомулҳои тартиби якум маълумотиҳои аз эксперимент дарёфт шударо дар шакли графикаи вобастагии $\ln(a-x)$ ба t ифода кунем, хати ростеро дармеёбем, ки тангенс кунчи майлкунии он ба 2,3 K_1 баробар мешавад.

Агар дар ифодаи (V. 16) аз логарифм озод шавем, потенциронида дарёфт мекунем, ки

$$\frac{a}{a-x} = e^{K_1 t} \quad (\text{V. 17})$$

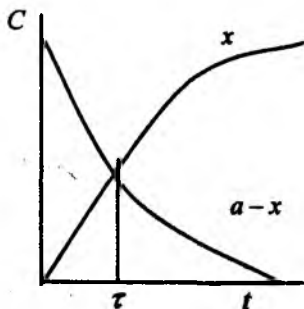
Аз ин ҷо:

$$a-x = a e^{-K_1 t} \quad (\text{V. 18})$$

ва

$$x = a(1 - e^{-Kt}) \quad (V. 18a)$$

Аз муодилаи (V. 18) микдори моддаи А-ро, ки дар вақти t ба таомул дохил нашудааст ва аз (V. 18a) микдори ба таомул дохилшудаи моддаи А, ғ худ микдори моддаи В-ро дар вақти t' ёфта метавонем. Ифодаи графیکی ин муодила чунин аст:



Рисун V.1. Качхаттаҳои кинетикии моддаи аввала ($a-x$) ва нихой (x).

Вақти ба нуқтаи буриши качхаттаҳо мувофиқояндаро бо τ ишора мекунем. Фаҳмост, ки дар нуқтаи буриш

$$a - x = x, \quad \text{ё худ} \quad x = \frac{a}{2} \quad (V. 19)$$

То лаҳзаи вақти τ ними моддаи аввала бо таомул медарояд, пас τ даври нимтақсимшавӣ мебошад. Бинобар ин, аз муодилаҳои (V. 18), (V. 18a) ва (V. 19) дармёбем:

$$\begin{aligned} a e^{-K\tau} &= a(1 - e^{-K\tau}) \\ 2 a e^{-K\tau} &= a \\ e^{-K\tau} &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Аз ин ҷо:

$$\tau = \frac{\ln 2}{K} \quad (V. 20)$$

Ҳамин тавр, даври нимтақсимшавӣ аз микдори аввалаи модда вобаста нест.

§ V.5. Таомулҳои барнагарданандаи тартиби дуҷум

Ба таомулҳои тартиби дуҷум умуман таомулҳои намуни

$$A + B = C + D$$

мисол мешавад. Суръати таомулҳои тартиби дуюм бо муодилаи

$$w = \frac{dx}{dt} = K_2(a-x)(b-x) \quad (V. 21)$$

ифода меёбад, ки дар ин ҷо:

a – миқдори аввалии моддаи А,

b – миқдори аввалии моддаи В,

x – миқдори моли ба таомул дохилшудаи моддаҳо.

Дар ин ҷо ду ҳолат шуда метавонад:

1) $a = b$.

2) $a \neq b$.

Ҳар ду ҳолатро дида мебароем.

Ҳолати якум: ($a = b$).

Азбаски ғализати аввалии моддаҳо бо ҳам баробаранд, муодилаи (V. 21) намуди зеринро мегирад:

$$\frac{dx}{dt} = K_2(a-x)^2 \quad (V. 22)$$

Тағйирёбандаҳоро ҷудо карда, меинтегриронем

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = K_2 \int dt \quad (V. 23)$$

Аз ин ҷо:

$$\frac{1}{a-x} = K_2 t + \text{const} \quad (V. 24)$$

Ҳангоми $t = 0$, $x = 0$ ва $\text{const} = \frac{1}{a}$, пас

$$\frac{1}{a-x} = K_2 t + \frac{1}{a} \quad (V. 25)$$

Аз ин ҷо K -ро меёбем:

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (V. 26)$$

Андозаи собити суръати таомули тартиби дуюм $t^{-1} \cdot c^{-1}$ мебошад.

Бинобар ин, қимати ададии K_2 ба воҳиди ифодаи вақт ва гализати моддаҳо вобаста аст. Агар вақт бо сония ва гализатӣ бо мол/м³ ифода ёбад, андозаи (ченаки) $K_2 = \frac{M^3}{\text{мол} \cdot \text{сония}}$ аст.

Ҳолати дуҷум: ($a \neq b$).

$$\frac{dx}{dt} = K_2(a-x)(b-x)$$

Ҳангоми ҷудокунии тағйирёбандаҳо муодилаи зерин ҳосил мешавад:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K_2 dt \quad (\text{V. 27})$$

Ифодаи $\frac{1}{(a-x)(b-x)}$ -ро ин тавр навиштан мумкин аст:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right)$$

Ин ифодаро ба (V. 27) мегузорем.

$$\int \frac{1}{a-b} \left(\frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right) = \int K_2 dt \quad (\text{V. 28})$$

Баъди интегриронӣ:

$$\frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] = K_2 t + \text{const} \quad (\text{V. 29})$$

Азбаски ҳангоми $t = 0$, $x = 0$ аст, доимии интегриронӣ

$$\text{const} = \frac{1}{a-b} (\ln a - \ln b) \quad (\text{V. 30})$$

мебошад.

Ин ифодаро ба (V. 29) гузошта, меёбем.

$$\frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] = K_2 t + \frac{1}{a-b} (\ln a - \ln b)$$

Аз ин ҷо:

$$K_2 = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{V. 31})$$

Кинетикаи таомули тартиби дуҷумро Кравин С.Г. соли 1895 муфассал омӯхтааст.

Даври нимтаксимшавӣ барои таомулҳои тартиби дуҷум ба $\tau_{1/2} = \frac{1}{K_2 a}$ баробар аст, яъне даври $\tau_{1/2}$ барои таомулҳои тартиби дуҷум ба миқдори моддаҳои аввала чаппа мутаносиб аст.

§ V.6. Таомулҳои барнагардандан тартиби n-ум

Намуди умумии муодилаи стехиометрии таомулҳои тартиби n-ум чунин аст:



Агар таомул дар ҳаҷми доимӣ гузарад ва адади моли ҳамаи моддаҳои дар таомул иштироккунанда ба ҳам баробар бошад, пас муодилаи дифференсиалии суръати таомул

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^n \quad (\text{V. 35})$$

мешавад.

Тағйирёбандаҳоро ҷудо карда, дар ҳудуди аз 0 то t ва аз 0 то x интегриронида, дарёфт мекунем.

$$K = \frac{1}{t(n-1)} \cdot \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{a^{n-1}(a-x)^{n-1}} \quad (\text{V. 36})$$

Ба ин муодила $x = \frac{a}{2}$ ва $t = \tau$ -ро гузошта, барои τ чунин ифодаро пайдо мекунем:

$$\tau_{1/2} = \frac{1 \cdot 2^{n-1} - 1}{K(n-1)a^{n-1}} \quad (\text{V. 37})$$

Ҳамин тавр, даври нимтаксимшавӣ ба миқдори моддаи аввала дар дараҷаи аз тартиби таомул ба як адад хурд мутаносиб аст. Пас, вобастагии амалии даври нимтаксимшавиро аз миқдори аввала омӯхта, тартиби таомулро муайян кардан мумкин аст.

§ V.7. Усулҳои муайянкунии тартиби таомулҳо

Барои тартиби умумии таомулро муайян намудан, пеш аз ҳама, тартиби онро нисбат ба ҳар як моддаи ба таомул

дохилшаванда ёфтан лозим аст. Суммаи тартибҳои таомул нисбат ба ҳар як модда тартиби умумии таомулро ташкил медиҳад.

Барои тартиби таомулро нисбат ба яке аз моддаҳои ба таомул дохилшаванда ёфтан, таомулро дар чунин шароит гузаронидан лозим аст, ки дар рафти он танҳо ғализати ҳамин модда тағйир ёбад. Барои ин миқдори моддаҳои дигарро чунон зиёд гирифтани лозим аст, ки тағйирёбии онҳоро дар воҳиди вақт ба назар нагирем ҳам мешавад. Он гоҳ суръати таомули:



Ҳангоми $B \gg A \ll R$ бо

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = K' C_A^{n_1}$$

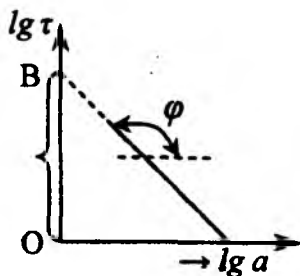
ифода меёбад, ки дар ин ҷо:

$K' = K C_B^{n_2} C_R^{n_3}$ ва n_1 – тартиби таомул нисбат ба моддаи A .

Усулҳои гуногуни муайянкунии тартиби таомул мавҷуд аст.

§ V.8. Муайянкунии тартиби таомул бо даври нимтақсимшавӣ

Чӣ тавре, ки дида будем, барои таомули тартиби n -ум даври нимтақсимшавӣ ба муодилаи



$$\tau_{1/2} = \frac{1 \cdot 2^{n-1} - 1}{K(n-1)a^{n-1}} \quad (V. 37)$$

ифода меёбад.

Барои муайян кардани n аз ин муодилаи логарифм мегирем.

$$\lg \tau = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{K(n-1)} - (n-1) \lg a \quad (V. 38)$$

Расми V. 2. Вобастагии даври нимтақсимшавӣ ба ғализат.

Дар координатаҳои $\lg \tau - f(\lg a)$ ин муодила хати ростро ҳосил мекунад, ки тангенс кунҷи майлқунии он $\lg a = -n + 1$ аст.

$$OB = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{K(n-1)}$$

Аз тангенс кунчи майлкунй тартиби таомулро меёбем.

$$n = - \operatorname{tg} \varphi + 1$$

Агар ғализати аввалаи моддаро гуногун гирем (a_1 ва a_2), он гоҳ аз рӯи муодилаи (V. 37) чунин навишта метавонем:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1} \quad (\text{V. 39})$$

Аз ин ҷо логарифм гирифта, баъди баъзе ҳисобкуниҳо ҳосил мекунем:

$$n = \frac{\lg \tau_1 - \lg \tau_2}{\lg a_2 - \lg a_1} + 1 \quad (\text{V. 40})$$

Пас, миқдори гуногуни аввалаи моддаро гирифта, даври нимтаксимшавии онро омӯзем, аз муодилаи (V. 40) тартиби таомулро муайян карда метавонем.

§ V.9. Усули Вант – Гофф (дифференционалӣ)

Дар ин усул тартиби таомулҳоро нисбат ба яке аз моддаҳо муайян мекунанд. Масъалан, нисбат ба A , яъне $C_A \ll C_B \ll C_D$ ва ҳоказо. Таомулҳоро ҳангоми гуногун будани ғализати аввалаи C_A гузаронида, қимати гуногуни суръати таомулро ҳосил мекунанд.

$$\omega_1 = KC_1^n \quad \omega_2 = KC_2^n \quad \omega_1 = -\frac{\partial C'_A}{\partial t} \quad \omega_1 = -\frac{\partial C''_A}{\partial t}$$

$$-\frac{\partial C'_A}{\partial t} = KC'^n_A \quad (1)$$

$$-\frac{\partial C''_A}{\partial t} = KC''^n_A \quad (2)$$

Муодилаи (2)-ро ба (1) тақсим мекунем:

$$\frac{\partial C'_A / \partial t}{\partial C''_A / \partial t} = \left(\frac{C'_A}{C''_A} \right)^n \quad (3)$$

Ин муодиларо логарифмиронида нисбат ба n ҳал мекунем.

$$n = \frac{\lg dC_A' / dt - \lg dC_A'' / dt}{\lg C'' - \lg C_A'} \quad (V. 42)$$

Ин муодила имконият медиҳад, ки тартиби таомулро нисбат ба моддаи A ёбем. Худи ҳамин ҳел n -ро нисбат ба дигар моддаҳо ёфтан мумкин аст, ҷамъи (суммаи) $n_A + n_B + \dots = n$ тартиби умумӣ таомулро медиҳад.

Таомулро ҳар дафъа аз нав гузаронидан шарт нест. Гализати як моддаро дар ягон лаҳзаи вақт муайян намуда, гализати моддаро дар ин лаҳза чун C - аввала гирифта, гализатро баъд аз вақти муайяни Δt охирон мегиранд ва суръати таомул дар вақтҳои t_1 ва t_2 ба тангенси кунчи расанда ба ин нуқта баробар аст.

$$\omega_1 = tg \alpha_1$$

$$\omega_2 = tg \alpha_2$$

§ V.10. Кинетикаи таомулҳои мураккаб

Ба таомулҳои мураккаб чунин таомулҳо дохил мебошанд, ки онҳо:

1. Ба самтҳои гуногун сурат мегиранд – таомулҳои барнагарданда.
2. Ба як тараф, лекин бо самтҳои гуногун сурат мегиранд – таомулҳои параллелӣ.
3. Бо якчанд зина мегузаранд – таомулҳои пайдарпай.
4. Таомулҳои алоқаманд (пайваст) – ин таомулҳо чунинанд, ки яки он мустақилона мегузарад, ҳол он ки таомули дигар танҳо бо якҷоягии таомулҳои якум мегузарад.

Кинетикаи таомулҳои мураккаб ба асли (принсипи) новобастагии таомулҳои гуногун асос ёфтааст, ки мувофиқи он, агар дар систем якчанд таомул гузарад, пас, ҳар яки он ба қонуни амали массаҳо итоат карда, ба дигар таомулҳо новобаста мебошад. Тағйироти умумии систем ба ҷамъи ҳамаи ин тағйиротҳои мустақил баробар мебошад.

§ V.11. Вобастагии суръати таомулҳои кимиёӣ ба ҳарорат

Маълум аст, ки бо баландшавии ҳарорат суръати аксарияти таомулҳои кимиёӣ ҳеле меафзояд. Чунончи, таомули байни O_2 ва H_2 дар $20^\circ C$ амалан номумкин аст, вале дар $700^\circ C$ ин таомул дар як лаҳза бо тарқиш сурат мегирад.

Я.Г. Вант-Гофф (1884) ба таври таҷрибавӣ қоидаеро кашф намуд, ки мувофиқи он зимни ба ҳар $10^\circ C$ баланд бардоштани ҳарорат суръати таомулҳои кимиёӣ 2 + 4 маротиба меафзояд.

Ин маънои онро дорад, ки зимни ба таври прогрессияи арифметикӣ баландшавии ҳарорат (10, 20, 30, ...) суръати таомул бо прогрессияи геометрӣ меафзояд.

Қоидаҳои Вант-Гоффро танҳо дар ҳудуди хурди ҳароратҳо истифода намудан мумкин аст.

Ба таври математикӣ ин вобастагӣ ба таври зайл ифода мегардад:

$$\omega_2 = \omega_1 \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{ё ин ки} \quad \frac{\omega_2}{\omega_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (V. 43)$$

Дар ин ҷо:

ω_1 ва ω_2 - суръати таомул мутаносибан дар ҳароратҳои t_1 ва t_2 буда,

γ - зариби ҳароратӣ мебошад.

Зариби ҳароратӣ – γ нишон медиҳад, ки зимни ба 10° баланд шудани ҳарорат суръати таомул чанд маротиба меафзояд.

Масалан, зимни аз 10 то $100^\circ C$ баландшавии ҳарорати суръати таомул 512 маротиба меафзояд.

$$\frac{\omega_{100}}{\omega_{10}} = \gamma^{\frac{100-10}{10}} = 2^9 = 512$$

Дар интервали хурди ҳароратҳо вақте, ки γ – доимист собит суръати таомулро дар ҳароратҳои баланд бо чунин формула ҳисоб кардан мумкин аст:

$$K_{t_2} = K_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (V. 44)$$

Хеле зиёд афзудани суръати таомул бо тағйирёбии ҳарорат ба он вобаста аст, ки бо таомул танҳо молекулаҳои дорони энергияи барои ба таомул дохилшавӣ кифоя буда, дохил мешавад.

Энергияи нисбат ба энергияи миёнаи ҳамаи молекулаҳои системи таомулӣ барзиёдати, ки барои ба таомул дохилшавии молекулаҳо кифоя аст, энергияи фаъолшавӣ номида шудааст. Микдори молекулаҳои фаъол бо баландшавии ҳарорат хеле меафзояд.

Вобастагии микдори суръати таомул ба ҳарорат бо назардошти энергияи фаъолшавӣ бо муодилаи С.Аррениус ифода мегардад.

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{V. 45})$$

Дар ин ҷо:

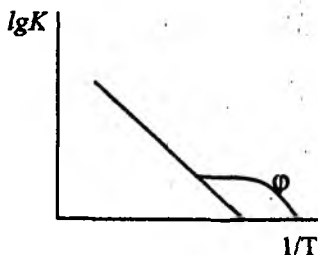
E – энергияи фаъолшавӣ,

K_{T_1} ва K_{T_2} – собити таомул дар ҳароратҳои T_1 ва T_2 мутаносибан,

R – собити универсалии газӣ мебошад.

Қимати (бузургии) энергияи фаъолшавӣ бо якчанд тариқа муайян карда мешавад.

Дар усули якум таомулро дар ҳароратҳои гуногун гузаронида, собити суръати таомулро дар ин ҳароратҳо ҳисоб мекунанд. Муодилаи Аррениусро дар шакли логарифмӣ ифода намуда, вобастагии графикии $\lg K$ -ро аз $1/T$ месозанд.



Расми V. 3. Вобастагии $\lg K$ аз ҳарорат.

$$\lg K = -\frac{E}{2,3RT} + \lg A \quad (\text{V. 46})$$

Аз график тангенси кунчи майлкунии хати ростро ба тири абсисса муайян мекунанд, ки он ба $\lg \varphi = -\frac{E}{2,3R}$ баробар аст.

Дар усули дуҷоми муайян намудани энергияи фаъолшавӣ суръати таомулро дар ду ҳарорат чен мекунанд.

Сипас дар муодилаи (V. 45) логарифми натуралиро бо даҳӣ иваз намуда онро нисбат ба E_0 ҳал мекунанд.

$$E_0 = \frac{2,3R(\lg K_2 - \lg K_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (\text{V. 47})$$

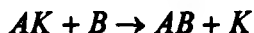
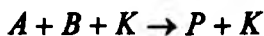
§ V.12. Катализ

Ҳодисаи тағйирёбии суръати таомули кимиёӣ дар мавҷудияти ягон моддан дигар катализ номида мешавад. Моддаҳое, ки суръати таомулро тезонида, дар таомулҳои мобайнӣ якҷандқарата иштирок намуда, дар охири таомул боз ҷудо шуда мемонанд, катализатор номида мешаванд.

Катализ гомогенӣ (агар ҳамаи моддаҳо ва катализатор дар як фаза бошанд) ва гетерогенӣ (агар моддаҳои ба таомул дохилшаванда ва катализатор дар фазаҳои гуногун бошанд) мешаванд.

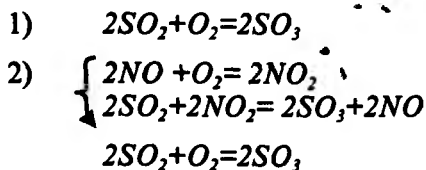
Катализи гомогенӣ

Механизми катализи гомогениро ба ташкилшавии моддан мобайнӣ мефаҳмонанд. Ҳангоми гузаштани катализи гомогенӣ, ки он дар моеъ ва газ мегузарад, таъсири ҳалқунанда, ташкилшавии банди ҳидрогенӣ, таъсири ҳамдигарии онҳо нақши муҳимро мебозанд. Дар намуди умумӣ таомули катализи гомогениро ин тавр навиштан мумкин аст:

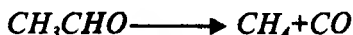


Пас, катализи гомогенӣ ин якҷанд таомули бо зинаҳои пай дар пай гузаранда буда аст. Масалан, таомули оксидша-

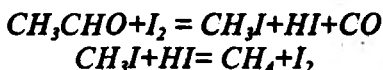
вин дуоксиди сулфур бо оксиген дар мавҷудияти оксиди нитроген тезтар мегузарад:



Тақсимшавии термикии атсеталдегид



бо буғи йод тезонида мешавад. Дар $518^\circ C$ энергияи фаъолияти ин таомулҳо бе катализатор $191,1 \text{ кҶ/мол}$ аст. Дар мавҷудияти катализатор $E_f = 136,5 \text{ кҶ/мол}$ мешавад ва зариби суръати таомул ~ 10000 маротиба меафзояд. Сабабаш дар он аст, ки дар мавҷудияти буғи йод таомул дар ду зина мегузарад:



Энергияи фаъолияти ин таомулҳо аз E_f -и таомулҳои ғайри каталикий хеле хурд аст. Дар ин мисол моддаи мобайнӣ устувор аст. Лекин дар аксар мавридҳо моддаҳои мобайнӣ дар таомулҳои каталикии гомогенӣ хеле ноустувор буда, онро ҷудо кардан номумкин аст. Ҳосилшавии онҳоро танҳо бо усулҳои гуногуни физикӣ – кимиёӣ исбот кардан мумкин аст.

Катализи гетерогенӣ

Дар катализи гетерогенӣ моддаҳои ба таомул дохилшаванда ва катализатор дар фазаҳои гуногун буда, дар байни онҳо сатҳи ҷудошавӣ мавҷуд аст. Миқдори катализатор нисбат ба моддаҳои ба таомул дохилшаванда хеле хурд аст.

Дар замони ҳозира таомулҳои гетерогенӣ каталитикӣ дар саноат хеле зиёд истифода мешавад. Масалан, дарёфти H_2SO_4 , синтези аммиак, метанол ва ҳоказо. Фаъолияти катализатори гетерогенӣ аз ҳолати катализатор вобаста аст. Масалан таомулҳои гидриронӣ ва дегидриронӣ бо иштироки Pt, Pd, Ni, Cu бо роҳи ташкилшавии моддии сатҳӣ сурат мегирад. Умуман раванди катализи гетерогенӣ бо якчанд зинаҳо мегузаранд:

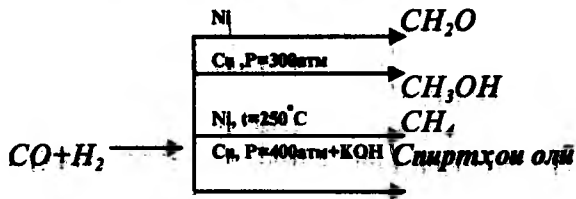
1. Расидани реагентҳо ба сатҳи катализатор;
2. Адсорбсия ва ориентатсияи молекулаҳо дар марказҳои фаъоли катализатор;
3. Деформатсияи бандҳои кимиёии молекулаҳои реагент;
4. Табдилоти кимиёвии молекулаҳои фаъол;
5. Десорбсия ва дуршавии маҳсулоти таомул аз сатҳи катализатор.

Хосиятҳои катализатор

1. Катализатор суръати таомулро метезонад, лекин ба собити мувозинат таъсир намекунад. Ҳангоми истифодаи катализатор ба ҳолати мувозинатӣ тезтар ва дар ҳарорати пасттар расидан мумкин аст, лекин маҳсули таомул бетағйир меонад.

2. Катализаторҳо хосияти интиҳобӣ (селективӣ) доранд, ки ин хосият ба катализатори ферментативӣ (ферментҳо) маҳсусан хос аст.

Вобаста ба табиати катализатор аз моддаи додашуда маҳсулоти гуногун ба даст овардан мумкин аст.



3. Энергияи фаъолияти таомулро паст мекунад, бинобар ин суръати он меафзояд. Камшавии фаъолият дар таомулҳо чунин аст:

- а) таомулҳои ғайрикаталикий $E_f > 45000-3000$
- б) таомулҳои каталитикий $E_f \sim 30000-16000$
- в) таомулҳои ферментативӣ $E_f \sim 12000-8000$ Ҷ/мол

4. Ҳолати дисперсии катализатор ва миқдори он аҳамияти муҳим дорад.

Дар катализи гомогенӣ бо зиёдшавии миқдори катализатор суръати таомул зиёд мешавад. Дар катализи гетерогенӣ суръат ба дараҷаи дисперсионии катализатор, ё ин ки сатҳи

хоси он алоқаманд аст, чӣ қадаре ин сатҳ зиёд бошад, фаъолияти каталитикии катализатор зиёд аст.

Омилҳое, ки ба катализатор таъсир мекунад аз инҳо иборатанд: ҳарорат, фишор ва ҳалқунанда. Таъсири ҳар яки онро дида мебароем.

1. **Таъсири ҳарорат.** Бо баландшавии ҳарорат суръати таомулҳои каталитикӣ меафзояд. Баландшавии ҳарорат на танҳо ба фаъолияти катализаторҳо, балки инчунин ба самти таомулҳои каталитикӣ ҳам таъсир мекунад. Ҳар як катализатор дар як ҳарорати муайян фаъолияти максималӣ дорад. Майлкунӣ аз ин ҳарорат фаъолияти катализаторро суст мекунад. Катализаторҳои биологӣ – ферментҳо ба тағйирёбии ҳарорат хеле ҳассос мебошанд.

2. **Таъсири фишор.** Таҷриба нишон медиҳад, ки суръати баъзе таомулҳои каталитикӣ ба фишор хеле вобаста аст. Махсусан ин ба таомулҳои бо тағйирёбии ҳаҷм гузаранда хеле хос мебошад. Чунин таомулҳо бо баландшавии фишор тезтар мегузаранд.

Дар баъзе таомулҳои каталитикии бе тағйирёбии ҳаҷм гузаранда фишор низ таъсири мусбат мерасонад, ки онро бо зиёдшавии бархурдҳои фаъол фаҳмонидан мумкин аст.

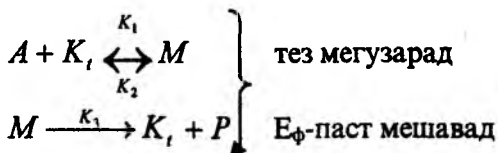
3. **Таъсири ҳалқунанда.** Вобаста ба табиати ҳалқунанда суръати таомулҳои каталитикӣ тағйир ёфта метавонад. Назарияи аниқӣ ин ҳодисаро шарҳдиҳанда вучуд надорад. Танҳо баъзе олимони онро ба кутбнокӣ молекулаҳои ҳалқунанда алоқаманд мекунанд.

§ V.13. Назарияҳои катализ

Бояд ҳаминро қайд кард, ки дар замони ҳозира назарияи ягонан (умумии) ҳамаи равандҳои каталитикиро шарҳдиҳанда (универсалий) вучуд надорад. Яқчанд назарияҳои мавҷуданд, ки ин ё он ҳодисаи катализро шарҳ медиҳанд. Ҳоло чунин назарияҳои мақбул мавҷуданд:

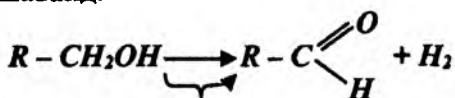
1. Назарияи пайвастиҳои мобайнӣ;
2. Назарияи адсорбсионӣ;
3. Назарияи мултиплетӣ;
4. Назарияи ансамблҳои фаъол;
5. Назарияи электронӣ-кимиёвӣ.

Назарияи пайваستҳои мобайни (НПМ)-ро олими франсуз Сабате П. барои катализи гомогенӣ пешниҳод кард: Мувофиқи НПМ катализатор бо реагентҳо моддаҳои ноустувор (пайвастҳои мобайнӣ) ташкил мекунад ва дар натиҷаи ин E_f паст мешавад. Ин таомулро чунин тасвир намудан мумкин аст: $A \rightarrow P$



Назарияи адсорбсионии катализи гетерогенӣ

Катализи гетерогенӣ бо адсорбсия алоқаманд аст. Адсорбсия - раванди бемайлони гуншавии як ё якчанд модда дар сатҳи моддаи дигар аст. Сатҳи катализатор яклукт ҷаъол набуда, балки аз қисмҳои хеле хурд – хурди ҷаъол иборат аст. Молекулаи моддаҳои ба таомул дохилшаванда ба ин марказҳои ҷаъол адсорбсия шуда пайвасти сатҳии ҷаъол ташкил медиҳанд. Дар ин пайвасти сатҳӣ бандҳои алоҳида деформатсия шуда, дар зери таъсири молекулаҳои катализатор қанда мешаванд.



Назарияи адсорбсионӣ – деформатсионӣ аз тарафи Д.И.Менделеев ва Зелинский пешниҳод шуда буд, ки он аз тарафи олимони Кобозев Н.И., Рогинский С.З. ва Тейлор мукамал гардид. Мувофиқи назарияи маркази ҷаъоли Тейлор (1925), маркази ҷаъоли катализатор дар ҳамон ҷои сатҳи катализатор пайдо мешавад, ки дар он майдони қувваҳои валентӣ носер аст.

Маркази ҷаъол танҳо 0,1% тамоми сатҳро ташкил медиҳад, бинобар ин мавҷудияти миқдори ночизи захри катализатор ҷаъолияти каталитикиро барҳам дода метавонад.

Назарияи мултиплетии Баландин

Ин назария аз тарафи А.А.Баландин соли 1929 пешниҳод карда шуд. Мултиплет ин соҳаҳои хурди алоҳидаи катализатор аст, ки аз якҷанд ягон ё ион иборат буда, онҳо мувофиқи сохти панҷараи кристаллии катализатор ба тартиби муайяне ҷойгир шудаанд.

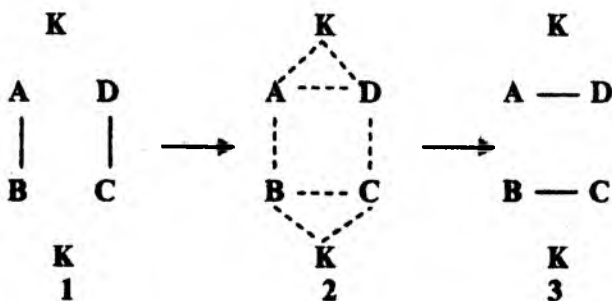
Мувофиқи ин назария таъсири моддаҳои АВ ва CD—ро дар сатҳи катализатор дида мебароем.

1. Молекулаҳо дар сатҳи катализатор хемосорбсия мешаванд.

2. Таъсири каталитикӣ танҳо дар мавриди мавҷудияти муфавикати энергетикӣ ва структурӣ ба амал меояд.

Молекулаҳои моддаҳои ба таомул дохилшаванда бо дусе ва зиёда атомҳо бо сатҳи катализатор пайваст шуда, комплекси мултиплетӣ ташкил мекунад.

Мувофиқати структурӣ – танҳо бо баъзе катализаторҳо дида мешаванд, ки собити панҷараи кристаллии он бо масофаи байни атомҳои молекулаҳои ба таомул дохилшаванда як аст. Дар чунин маврид хемосорбтсия бо аз нав тақсимшавии бандҳо якҷоя мегузарад. Ба таври схематикӣ протсессии ба ҳам таъсиркунии молекулаҳои АВ ва CD – ро ин тавр тасвир кардан мумкин аст:



Дар комплекси мултиплетии 2 аз нав тақсимшавии бандҳо ба амал меояд, ки дар натиҷаи баҳамтаъсиркунии АВ ва CD бо катализатор дар он бандҳои аввала суст мешавад. Ҳамин тавр, табдилоти кимиёӣ бефосила, бе ташкилшавии радикалҳои озод ба амал меояд.

Ба ғайр аз мувофиқати структурӣ боз бояд мувофиқати энергетикӣ ҳам ҷой дошта бошад. Яъне энергияи бандҳои А-В ва С-Д бояд ба энергияи бандҳои хемосорбсионии А, В, С ва D бо катализатор мувофиқ ояд. Бандҳои реагентҳо бо катализатор на бояд хеле суст бошад, чунки дар ин вақт бандҳои аввалин А-В ва С-Д суст намешаванд ва набояд бисёр қавӣ бошад, он гоҳ хемосорбсияи мустаҳкам шуда, сатҳи катализатор захролуд мешавад. Назарияи мултиплетӣ катализро дар сатҳи катализаторҳои кристаллӣ нағз мефаҳмонад.

Назарияи ансамблҳои фаъол

Мувофиқи ин назария фаъолияти катализатор сатҳи аморфӣ (на кристаллӣ) дар болои моддаи кристаллӣ нофаъол ҷойгиршуда мебошад. Атомҳои моддаи аморфӣ дусетогӣ якҷоя шуда ансамблҳои фаъолро ташкил мекунад.

Масалан, оҳани аморфӣ, ки ба асбест ё алюмогел молида шудааст, дар сатҳи он ансамблҳои аз якчанд атомҳои оҳан иборатро ташкил мекунад.

Дар синтези аммиак, масалан, ансамблҳои аз 3 атоми оҳан иборат лозим аст.

Мувофиқи назарияи ансамблҳо атомҳои оҳан дар сатҳи таҳмонак озодона ҳаракат карда метавонанд. Лекин мавҷудияти микротарқишҳо ин сатҳро ба сатҳҳои хурд – хурд аз ҳамдигар ҷудо мекунад.

Назарияи ансамблҳои фаъол ба се асл асос ёфтаанд:

1. Фазаи аморфӣ катализатор дорандаи фаъолияти каталитикӣ буда, моддаи кристаллӣ таҳмонаки катализатор аст.

2. Барои ҳар як протсесс гурӯҳҳое, ки аз n атом иборатанд ва онҳоро ансамбл меноманд, маркази фаъолияти катализатор мебошад.

3. n атоми катализатор, мувофиқи қонуни эҳтимолӣ дар як ҷои соҳаи мигратсия афтида ансамблҳои атомиро ташкил медиҳад. Ансамблҳои фаъоли атомии ташкилшуда дар соҳаи мигратсия аз ҳамдигар бо монеаҳои геометрӣ ва энергетикӣ ҷудо мешавад.

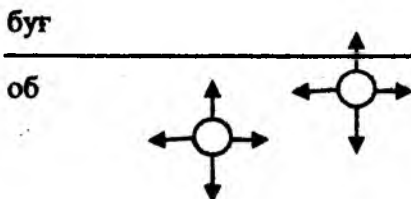
Назарияи электронӣ-кимиёии катализ

Ин назарияи наватарики катализ мебошад ва то охир тадқиқ нашудааст. Дар ин назария эҳтимоли нақши электронҳои озод калон мебошад. Мувофиқи он дар протсессҳое, ки иштироки филизҳо ва оксидҳо мегузаранд, ҳосияти ин катализатор бо бандҳои электрони валентии он алоқаманд аст. Электронҳои озод ба компонентҳое, ки дар сатҳи катализатор адсорбсия ва деформатсия шудаанд, таъсир карда бандҳои онро тағйир медиҳад. Дар натиҷа аз нав тақсимшавии бандҳо ба амал омада молекулаҳои нав ташкил мешаванд.

БОБИ VI. ХОДИСАҲОИ САТҲӢ ВА АДСОРЕСӢЯ

§ VI.1. Ҳодисаҳои сатҳӣ

Ҳолати модда дар қабати сатҳии систем аз ҳолати он дар ҳаҷми модда фарқ мекунад. Масалан дар системи яккомпонентаю дуфазагии об – буғи об



қувваҳои байни молекулаҳои об дар ҳаҷми он аз ҳар чор сӯй як хел таъсир мекунад. Молекулаҳои дар сатҳи моеъ буда ба дохили об бо қувваи бештар кашида мешаванд, чунки қувваи кашиши молекулаҳои об бо ҳаво тамоман суस्त мебошад.

Бинобарин молекулаҳои дар сатҳ буда нисбат ба молекулаҳои дар ҳаҷми об буда энергияи бештар доранд.

Энергияи барзиёдати сатҳи ҷудошавии фазаҳо дар 1 см^2 кашиши сатҳӣ номида шуда аст. Вай ба қувваи ба як см таъсиркунонда баробар аст. (σ , дина/см, ё ин ки эрг/см²).

Кашии сатҳии об дар сарҳади ҷудошавии фазаҳои об-буғи об, об-ҳаво, об-бензол гуногун аст. Бинобарин кашии сатҳии моддаҳоро танҳо дар сарҳади ҷудошавӣ бо фазаҳои яхела муқоиса намудан мумкин аст.

Одатан он дар сарҳади модда – ҳаво муайян карда мешавад. Кашии сатҳии моеъҳо (σ) бо усулҳои гуногун муайян карда мешавад. Энергияи озоди сатҳӣ ба ҳосили зарби кашии сатҳӣ σ ва бузургии сатҳи ҷудошавӣ баробар аст:

$$E_{\text{сатҳӣ}} = \sigma \cdot S, \quad (\text{VI. 1})$$

дар ин ҷо: $E_{\text{сатҳӣ}}$ - $\sigma \cdot S$ энергияи озоди сатҳӣ, эрг.

σ - кашии сатҳӣ, эрг/см²;

S - сатҳи ҷудошавии фазаҳо, см².

Мувофиқи қонуни 2-юми термодинамика ҳаргуна энергияи ғарб ба қимати асгарӣ майл мекунад. Аз ҳамин сабаб катраҳои об шакли кураро дорад. Дар моддаҳои ҷомид S доимӣ аст. Камшавии худ ба худ ба амал ояндаи энергияи

озоди сатҳӣ дар доимигии сатҳи ҷудошавии фазаҳо аз ҳисоби камшавии кашиши сатҳӣ ба амал меояд.

Ҳодисаи фурубарӣ - як модда дар сатҳи моддаи дигар сорбсия номида мешавад. Агар сорбсия дар сатҳи сорбент (моддаи фурубаранда) ба амал ояд, ин ҳодиса адсорбсия ва агар дар ҳаҷми сорбент гузарад, абсорбсия номида мешавад.

Агар дар байни моддаи фурураванда (сорбтив) ва адсорбент таомули кимиёӣ ба амал ояд, ин протсесс хемосорбсия (адсорбсияи кимиёӣ) номида мешавад.

Адсорбсия дар сатҳи ҷудошавии фазаҳои мухталиф - моеъ-газ, ҷисми ҷомид-газ, ҷисми ҷомид-маҳлул, моеъ-моеъ ба амал меояд. Миқдори моддаи адсорбсия шударо аз рӯи миқдори барзиёдати модда дар сатҳи ҷудошавии фазаҳо муайян мекунанд.

Адсорбсия - яъне миқдори модда дар сатҳи 1 см^2 бо формулаи зерин ҳисоб карда мешавад:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_m}{S} \text{ мол/см}^2 \quad (\text{VI. 2})$$

дар ин ҷо: C_0 ва C_m ғализати аввала ва мувозинатии сорбтив (мол) мебошад. Агар сатҳи сорбент маълум набошад, қиммати адсорбсияро ҳамчун миқдори модда дар сатҳи 1 г адсорбент ҳисоб мекунанд.

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_m}{m} \text{ мол/г} \quad (\text{VI. 3})$$

Адсорбсияро бештар ҳамчун вобастагии миқдори моддаи сорбсияшуда ба ғализати мувозинатӣ, ё худ фишори мувозинатии сорбтив муайян намуда, вобастагии графики $\Gamma = f(C_m)$, ё $\Gamma = f(P_m)$ - ро дар ҳарорати доимӣ месозанд, ки онро изотермаи адсорбсия гӯянд.

§ VI.2. Адсорбсия дар сарҳади газ-моеъ

Кашиши сатҳии маҳлулҳои обӣ ҳамеша аз $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{20} = 72,75$ эрг/см² фарқ мекунанд.

Моддаҳои ҳалшуда аз ҷиҳати таъсирашон ба кашиши сатҳии ҳалкунанда ба моддаҳои сатҳан фаъол (МСФ) ва моддаҳои сатҳан нофаъол (МСНФ) ҷудо мешаванд.

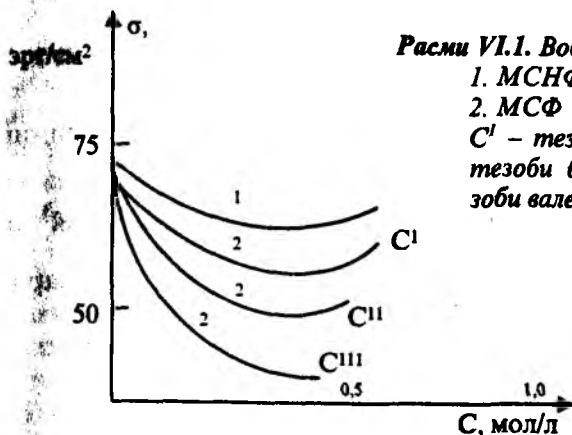
Моддаҳое, ки кашиши сатҳиро зиёд мекунанд, ё ин ки бе таъсир мемонанд, (МСНФ) мебошанд. Дар системҳои ҳаллули обӣ-ҳаво ҳамаи электролитҳои гайриузвӣ (тезобҳо, қорроҳо, намакҳо) МСНФ мебошанд.

МСФ – моддаҳои мебошанд, ки аз ҳисоби қобилияти дар сатҳи ҳалкунанда чамъ шуданашон кашиши сатҳии онро зиёд мекунад, ва дорои чунин хосиятҳо мебошанд:

1. Кашиши сатҳии МСФ аз кашиши сатҳии ҳалкунанда кӯтар аст, дар акси ҳол чамъшавӣ дар қабати сатҳӣ (адсорбция) ба амал намеояд.

2. Ҳалшавандагии МСФ бояд кам бошад (дар акси ҳол молекулаҳои ба тамоми ҳаҷми ҳалкунанда паҳн мешавад).

МСФ ба σ_{H_2O} таъсири хеле зиёд мерасонад.



Расши VI.1. Вобастагии σ_m аз C

1. МСНФ

2. МСФ

C^I – тезоби атсетат, C^{II} –

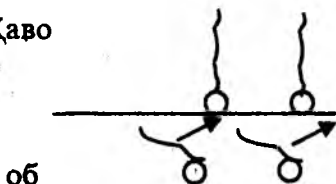
тезоби бутират, C^{III} – те-

зоби валерат.

МСФ - моддаҳои узвие мебошанд, ки дар молекулашон ҳайгуруҳи кутбӣ ва ҳам радикали гайри кутбӣ доранд ($R-OH$, $R-COOH$, $R-NH_2$). Бинобар ин, онҳо молекулаҳои дифилӣ номида мешаванд. Онҳо ҳам ба фазаи кутбӣ ва ҳам гайри кутбӣ қаробат доранд. Молекулаҳои дифилӣ дар об бо қисми кутбиаш ба об ва бо қисми гайри кутбиаш аз об берун (бо сӯи ҳаво) самт мегиранд (ориентасия мешаванд), (расми VI. 2.) радикали бекутби карбогидридҳо аз об тела меҳӯранд ва ба фазаи гайри кутбӣ (ҳаво) кашида мешаванд. Масалан, спирти бутил дар қабати сатҳии об чамъ шуда σ_{H_2O} – ро коҳиш

медихад, чунки $\sigma_{C_4H_9OH} = 24,6$ эрг/см², буда, аз $\sigma_{H_2O} = 72,75$ эрг/см² кам аст. Бинобарин сабаби пастшавии σ -и маҳлулҳои обии МСФ натиҷаи ҷамъшавии онҳо дар қабати сатҳӣ – яъне адсорбсия мебошанд.

Ҳаво



об

Расми VI.2. Ориентатсияи молекулаҳои дипилӣ:
о – қисми қутбӣ;
~ – қисми ғайриқутбӣ

Адсорбсияи МСФ – ро бо муодилаи Гиббс ҳисоб кардан мумкин аст.

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad \text{мол/см}^2 \quad (\text{VI. 4})$$

Дар ин ҷо C – ғализати МСФ дар маҳлул, мол/л; R – доимии универсалӣ, $8,31 \cdot 10^7$ эрг/мол·град, T – ҳарорат, К.

Дар муодилаи Гиббс нисбати $-\frac{d\sigma}{dc}$ фаъолияти сатҳӣ номида шуда (бо пешниҳоди Ребиндер) бо ҳарфи G ишора карда мешавад. G – ро Гиббс меноманд.

$$G = \frac{-d\sigma}{dc} \text{ эрг} \cdot \text{см} / \text{мол}$$

Барои маҳлули моддаҳои фаъоли сатҳӣ $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, $G > 0$ ва $\Gamma > 0$ аст. Барои маҳлулҳои МСНФ $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, бинобарин $G < 0$ адсорбсияҳо манфист $\Gamma < 0$.

Траубе (1884-1888) муайян намуд, ки фаъолияти сатҳии тезобҳои узви қатори гомологи алифатӣ бо зиёдшавии радикал ба як гуруҳи CH_2 - 3 - 3,5 баробар меафзояд. Ин вобастагӣ қоидаи Траубе номида шуда аст.

Лэнгмюр муайян намуд, ки қоидаи Траубе танҳо барои маҳлулҳои рақиқи МФС амал мекунад.

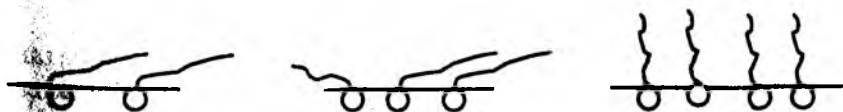


Рис. VI.3. Дар сатҳи адсорбент ҷойгиришавии молекулаҳои сорбтив вобаста ба гализати он.

§ VI.3. Адсорбсия дар сатҳи ҷисмҳои ҷомид Табиати қувваҳои адсорбсионӣ

Адсорбсия дар сатҳи ҷисмҳои ҷомид ду намуд мешавад:

1. Адсорбсияи газ дар ҷисми ҷомид.
2. Адсорбсияи моддаи ҳалшуда дар сарҳади ҷисми ҷомид – маҳлул.

Дар натиҷаи адсорбсия дар сатҳи ҷисмҳои ҷомид кашиҷи сатҳи низ кам мешавад, вале то алҳол тариқаи аниқ муайян намудани кашиҷи сатҳи ҷисмҳои ҷомид мавҷуд нест. Бинобар ин адсорбсияро ҳамчун миқдори моддаи дар воҳиди массаи адсорбент ҷамъшуда муайян мекунам. Механизми адсорбсия то алҳол пурра маълум нест. Чунки сатҳи ҷисми ҷомид якҷинса набуда, адсорбсия танҳо дар марказҳои фаъолӣ он ба вуқӯ мепаӣвандад. «Заҳрноқшавии» катализаторҳо шохиди ин мебошад. Чунончи барои аз кор баромадани («заҳрноқшавии») катализатори оҳанӣ, ки дар синтези NH_3 , истифода мешавад, миқдори нозизи об, ки ҳамагӣ $1/2000$ сатҳи онро пушида метавонад, кифоя аст.

Адсорбсия дар сатҳи ҷисми ҷомид дар натиҷаи қувваҳои адсорбсионӣ, ки дар сатҳи ҷудошавии фазаҳо пайдо мешаванд, ба амал меояд. Табиатан ин қувваҳо физикӣ (Ван-дер-Валсӣ) ва кимиёӣ мебошанд.

Бо таъсири қувваҳои Ван-дер-Валсии адгезионӣ адсорбсияи физикӣ ба амал меояд.

Адсорбсияи физикӣ – баргарданда мебошад. Вай протсессии экзотермӣ буда бо баландшавии ҳарорат кам мешавад, протсессии муқобили он, яъне десорбсия – баръакс меафзояд. Суръати адсорбсияи физикӣ аз ҳарорат вобастагии хеле кам дошта, асосан аз диффузияи газҳо вобаста мебошад. Дар ша-

роити муайян (t, p, c) дар байни $v_{адс}$ ва $v_{дес}$ мувозинати динамики барқарор мегардад.

Дар адсорбсияи кимиёӣ қувваҳои амалкунанда табиатан кимиёӣ мебошанд. Дар байни моддаи адсорбсияшаванда ва адсорбент таомули кимиёӣ мегузарад. Эфекти гармии адсорбсияи кимиёӣ ($\Delta H_{адс.к} \approx 200 \frac{ккал}{мол}$) аз адсорбсияи физикӣ

($\Delta H_{адс.физ} = 2 + 8 \frac{ккал}{мол}$) садҳо маротиба зиёд аст. Миқдори адсор-

бсияи кимиёӣ ва суръати он бо баландшавии ҳарорат меафзояд.

Адсорбсия аз табиати адсорбент ва сорбтив вобаста буда, ба он омилҳои беруна P, t ва C таъсир мерасонад.

Масалан, дар ангишт агар омехтаи ҳаво ва хлорро гирем, танҳо хлор адсорбсия мешавад. Яъне, сорбентҳо хосияти интихобан адсорбсиякунонӣ доранд. Ин хосияти адсорбентҳоро Зелинский дар тайёр намудани противогаз истифода бурд.

§ VI.4. Адсорбсия дар сарҳади ҷисми ҷомид – газ.

Адсорбсияи газ дар сатҳи ҷисми ҷомид ҳодисаи соддатарини адсорбсия мебошад. Якчанд назарияҳои адсорбсияи физикӣ мавҷуд аст, ки яке аз онҳо назарияи Лэнгмюр аст. Мувофиқи ин назария:

1. Адсорбсия бо қувваҳои валентии кимиёӣ ташкил мешавад.

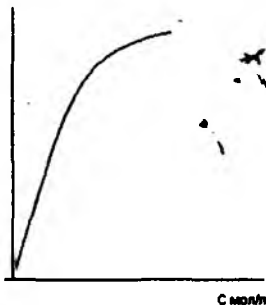
2. Адсорбсия дар марказҳои фаъоли сатҳи адсорбент мегузарад.

3. Нимкутри (радиуси) таъсири қувваҳои адсорбсионӣ хеле хурд буда, дар ҳар як маркази фаъол танҳо як молекулаи газ адсорбсия мешавад, яъне дар сатҳи адсорбент танҳо қабати мономолекулии сорбтив ташкил мешавад.

4. Дар байни молекулаҳои адсорбсияшуда ва десорбсияшуда дар фазои газӣ мувозинати динамики мавҷуд аст.

Мувофиқи ин назарияи Лэнгмюр муодилаи изотермаи адсорбсияро исбот намуд, ки он намуди зерин дорад:

Г мол/л



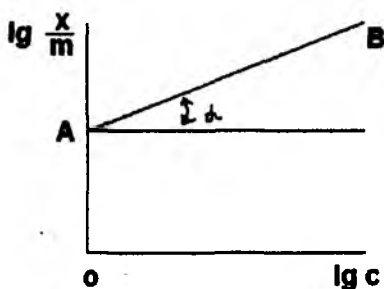
Расми VI.5. Изотермаи адсорбсияи Фрейндлих.

Собитҳои изотермаи адсорбсияи Фрейндлихро аз графики вобастагии $\lg \Gamma = f(\lg C)$ муайян мекунам.

$$\lg \Gamma = \lg \frac{x}{m} = \lg a + \frac{1}{n} \lg C \quad (\text{VI. 8})$$

Дар ин муодила x – миқдори моддаи адсорбтив, m – массаи адсорбент (z) мебошад.

Аз график тангенси кунчи α ба $1/n$ ва порчаи $O - A$ дар тире ординат ба $\lg a$ баробар аст.



Расми VI.6. Вобастагии $\lg x/m$ аз $\lg C$.

§ VI.5. Адсорбсия дар сарҳади ҳисми ҷомид – маҳлул

Умуман адсорбсияи моддаи ҳалшуда аз маҳлул дар сатҳи адсорбенти ҷомид ба адсорбсияи газ бо ҳисми ҷомид монанд аст. Вале мавҷудияти ҳалкунанда ин протсессро мурракаб месозад, чунки молекулаҳои ҳалкунанда низ адсорбсия мешаванд. Дар ин маврид табиати адсорбент ва ҳалкунанда нақши муҳим мебозанд. Дар ин ҷо қоидаи умумие амал мекунад, ки мувофиқи он, агар ҳалкунанда сатҳи адсорбентро бад тар кунад (ё тар накунад), адсорбсияи моддаи ҳалшуда аз чунин маҳлул зиёд аст. Меъёри коршоямии адсорбент дар ҳалкунандаи додашуда гармои таршавии адсорбент бо ин ҳалкунанда мебошад. $Q_{тарш}$ - ин миқдори гармоест, ки зимни

адсорбсияи ҳалшаванда дар 1 грамм адсорбент хориҷ меша-

Масалан, ангишти фаъол бо об бад тар мешавад ($Q_{тарм} = 10 \text{ кал/г}$), пас вай бояд моддаҳои ҳалшударо аз маҳлулҳои нағз адсорбсия намояд.

Дар адсорбсияи моддаҳои ҳалшуда аз маҳлулҳо ду ҳисса ба назар мерасад: адсорбсияи молекулии ғайри электролитҳо ва адсорбсияи электролитҳо.

§ VI.6. Адсорбсияи молекулӣ аз маҳлулҳо

Қимати адсорбсияи молекулиро аз маҳлулҳо ҳамчун нисбати тағйирёбии ғализати маҳлул дар натиҷаи адсорбсия дар сатҳи як грамм адсорбент ҳисоб мекунанд.

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_m)V}{m} \text{ мол/г} \quad (\text{VI. 9})$$

Дар ин ҷо: C_0 ва C_m – ғализати аввала ва мувозинатии адсорбтив, мол/л

V – ҳаҷми маҳлуле, ки аз он адсорбсия мегузарад, л
 m – массаи адсорбент, г

Вобастагии адсорбсияи молекулӣ аз маҳлулҳо бо температураи Фрейндлих (барои маҳлулҳои рақик) ва Ленгмюр (маҳлулҳои ғализ) ифода мегардад. Адсорбсия аз маҳлулҳо нисбат ба адсорбсияи газҳо сулста мегузарад. Адсорбсияи молекулӣ баргарданда буда бо баландшавии ҳарорат кам тағйир меёбад, чунки табиатан адсорбсияи молекулӣ адсорбсияи физикӣ мебошад.

§ VI.7. Адсорбсияи электролитҳо

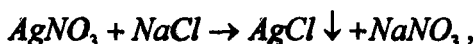
Адсорбсияи электролитҳои қавӣ аз маҳлулҳои обӣ адсорбсияи ионӣ номида шудааст. Адсорбсияи ионӣ нисбат ба молекулӣ ҳодисаи мураккабтар мебошад, чунки дар ин ҷо қувваҳои кимийӣ амал мекунанд. Адсорбсияи ионӣ ба маънои то маш адсорбсия намебошад, чунки он таомули кимийӣ байни молекулаҳои сорбтив ва сатҳи адсорбент мебошад. Дар натиҷа пайвастиҳои сатҳӣ ташкил мешаванд, лекин қувваи бандҳои ташкилшуда барои кандани атомҳои сатҳи адсорбент кофӣ нест, бинобар ин молекулаҳои сорбтив дар сатҳи адсорбент мемонанд.

Махсусияти адсорбсияи электролитҳо боз дар он аст, ки адсорбсияи катион ва аниони электролит як хел нест. Қариб ҳамеша яке аз ионҳо интихобан адсорбсия мешавад.

Қоидаи адсорбсияи интихобии ионҳоро Н.П.Песков ва К.Фаянс чунин тавсиф намуданд:

I. Қоидаи якум: Дар сатҳи адсорбенти чомид бештар ҳамон ионҳое адсорбсия мешаванд, ки бо ин сатҳ гуруҳҳои атомии умумӣ (якхела ё изоморфӣ) доранд.

Аз ин лиҳоз дар сатҳи таҳшини хлориди нукра, ки бо таомули зерин ташкил шудааст:



асосан ионҳои Ag^+ ва Cl^- адсорбсия мешаванд, на Na^+ ва NO_3^- . Ҳодисаи адсорбсияи интихобӣ дар ҳосилшавии маҳлулҳои коллоидӣ нақши муҳим мебозанд.

Сатҳи адсорбентҳои кутбӣ дар маҳлули электролитҳо заряднок мебошанд, бинобар ин мувофиқи қоидаи дууми Песков-Фаянс:

II. Қоидаи дуум: Дар сатҳи адсорбент ҳамон ионе адсорбсия мешавад, ки зарядаш ба заряди сатҳи адсорбент муқобил аст.

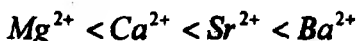
Табиати ионҳо ба қобилияти адсорбсияшавии онҳо таъсири зиёд мерасонад. Ионҳои валентнокиашон якхела вобаста ба нимкуتراшон дар панҷараи кристаллӣ (яъне вобаста ба дараҷаи гидротатсияшавиашон) бо зиёдшавии нимкутрашон хубтар адсорбсия мешаванд.

Ионҳо аз рӯи зиёдшавии қобилияти адсорбсияшавиашон ба қаторҳои лиотропӣ ё Гофмейстер ҷойгир мешаванд.

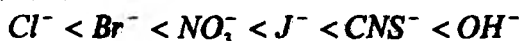
Масалан, катионҳои яквалента чунин қатори лиотропи-ро ташкил медиҳанд.



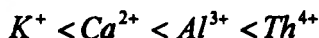
Ионҳои дувалента



Баъзе анионҳои яквалента чунин қатори лиотропи-ро ташкил медиҳанд:

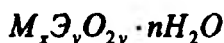


Ионҳои бисёрвалента бештар ва хубтар адсорбсия мешаванд. Қобилияти адсорбсияшавии ионҳо бо зиёдшавии зарядашон меафзояд.



Пахншудатарин намуни адсорбсияи ионӣ адсорбсияи ионивазкунанда (ионивазшаванда) мебошад. Моҳияти ин ҳодиса чунин аст: фазаи сахт, ки амалан дар об ҳал намешавад ионҳояшро ба ионҳои маҳлул иваз менамояд ва ин мубодила бо микдори эквивалентӣ аз рӯи қонуни амали массаҳо ба амал меояд.

Ба сифати массаҳои ионивазкунанда аввалин алюмосиликатҳои табиӣ (цеолитҳо) истифода мешуданд, ки таркиби онҳоро чунин ифода намудан мумкин аст:

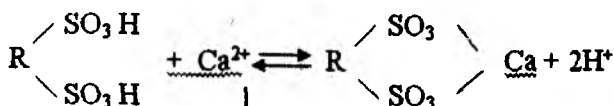


Дар ин ҷо: $M - Na^+, K^+, Ca^{2+}$; $\text{Э} - Si, Al$ мебошад.

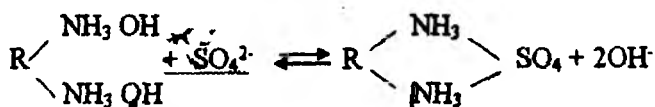
Алюмосиликатҳои сунӣ (пермутитҳо)-и таркибашон $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ низ ҳамчун масолеҳи ионивазкунанда истифода мешаванд.

Дар замони ҳозира бештар қатронҳои баландмолекулярӣ синтез карда шудаанд. Ионитҳо гуруҳҳои муайяни ғайроқҷа, онҳо ионҳояшонро ба электролитҳои маҳлул иваз менамояд. Аз рӯи амалашон ионитҳо ба катионитҳо ва анионитҳо ҷудо мешаванд.

Дар катионитҳо гуруҳҳои ғайроқҷа $-SO_3H, -SO_3H, -COOH, -OH$ (фенолӣ) мебошад. Ҳамаи онҳо табиатан тезобӣ буда, дар маҳлулҳои обӣ ионҳои ҳидрогенро ба катионҳо иваз менамоянд.



Дар анионитҳо гуруҳҳои ғайроқҷа $-NH_2, =NH, \equiv N$ мебошанд, ки дар муҳити обӣ ба $-NH_3OH, =NH_2OH, \equiv NHOH$ табдил меёбанд, ки қобилияти ба анионҳо иваз намудани гуруҳи OH^- - ро доранд.



Чй тавре аз муодилаҳои болой бар меояд, дар чунин ионивазшавӣ pH -и маҳлулҳо тағйир меёбад. Афзалияти катронҳои ионивазкунанда дар он аст, ки онҳо аз ҷиҳати механикӣ устувор буда, ғунҷоиши мубодилавии зиёд доранд.

БОБИ VII. СИСТЕМҲОИ КОЛЛОИДӢ

§ VII.1. Тавсифи умумии системҳои коллоидӣ

Дар миёнаҳои асри 19 олимони мушоҳида карданд, ки баъзе моддаҳо дар ҳалқунандаҳои гуногун ҳаракатнокии гуногун зоҳир менамоянд. Моддаҳое, ки суръати диффузияшон суст аст, аз байни мембранаҳои биологӣ намегузаранд (сафедаҳо, крахмал). Онҳо аморфӣ мебошанд ва олимони англис Грэм (1861) онҳоро коллоидҳо номид (ширешмонанд). Моддаҳои суръати диффузияшон зиёд, ки амалан дар шакли кристалл ҷомид мешаванд, кристаллоидҳо номида мешаванд.

Дар Россия асосгузори кимиёи коллоидӣ Боршов И.Г. мебошад, ки он бар зидди ақидаи Грэм таъкид мекард, ки моддаҳои коллоидӣ ва кристаллоидӣ не, балки ҳолати коллоидӣ ва кристаллоидии моддаҳо мавҷуд аст. Мавҷудияти модда дар ҳолати коллоидӣ ё кристаллоидӣ ба табиати ҳалқунанда ва шароити ҳалшавӣ вобаста мебошад. Масалан, моддаи кристаллии ҳақиқии $NaCl$ дар об маҳлули ҳақиқӣ ва зими ҳалшавӣ дар бензол маҳлули шир барин сафеди коллоидӣ ташкил медиҳад. Дар замони ҳозира ҳамчун маҳлулҳои коллоидӣ системҳои мегӯянд, ки дар он моддаи ҳалшуда то молекулаҳо ҷудо нашуда, чун агрегатҳои дараҷаи дисперснокиашон гуногун тақсим мешавад. Моддаи резашуда ғазии дисперсӣ ва ҳалқунандае, ки дар он ягон модда резашудааст, муҳити дисперсионӣ номида шуда аст. Системҳои дисперсӣ бо дараҷаи дисперснокиашон ва ҳолати агрегативашон фарқ мекунанд. Аз рӯи дараҷаи дисперснокиашон системҳои дисперсӣ ба як чанд гурӯҳҳо ҷудо мешаванд.

1. Системҳои дараҷаи дисперснокиашон дағал.
 - андозаи зарраҳо $> 10^{-5}$ см (100 мкм) – суспензияҳо, эмулсияҳо.
2. Системҳои коллоидӣ - андозаи зарраҳо $10^{-5} + 10^{-7}$ см (100 ÷ 1 мкм).
3. Системҳои молекула-дисперсӣ $r = 10^{-8}$ см (1 мкм)
 - маҳлули ғайри электролитҳо.
4. Системҳои ионӣ – дисперсӣ - андозаи зарраҳояш аз 10^{-8} см хурдтар, яъне маҳлули электролитҳо.

Системҳои молекула- ва ионӣ-дисперсӣ маҳлулҳои ҳақиқӣ мебошанд. Маҳлулҳои коллоидӣ газӣ, моеъ ва ҷомид

мешаванд. Системҳои муҳити дисперсионии моеъ лиозол номида мешавад.

Ҷадвали VII.1

Таснифи системҳои дисперсия аз рӯи ҳолати агрегатсион.

Муҳити дисперсионӣ	Фазои дисперсия	Системи дисперсия	Намунаҳо
Моеъ	Ҷисми ҷомид	Суспензияҳо	Обҳои табиӣ, золи филизот.
Моеъ	Моеъ	Маҳлулҳои коллоидӣ эмулсияҳо	Шир, майонез, нефт
Моеъ	Газ	кафк	Кафки собун
Газ	Ҷисми ҷомид	Аэрозол	Ҷанг, дуд
Газ	Моеъ	Аэрозол	Туман, абрҳо
Ҷисми ҷомид	Ҷисми ҷомид	Хулаҳо	Лаъл, пулод, чуян
Ҷисми ҷомид	Моеъ	Минералҳо	Марворид,
Ҷисми ҷомид	Газ	Ҷисмҳои ковок	Пемза, пенопласт, Хлеб (нон)

Вобаста ба табиати ҳалкунанда (муҳити дисперсионӣ) лиозолҳо гидрозол (обӣ) ё органозол (моеъи органикӣ) номида мешаванд.

Дар маҳлулҳои коллоидӣ баъзе хосиятҳои моддаҳо аз андозаи зарраҳои фазои дисперсия вобаста мебошад. Масалан, парешоншавии нур ва коагулятсия. Хосиятҳои махсуси маҳлулҳои коллоидӣ вобаста ба он аст, ки системҳои коллоидӣ - системҳои микрогетерогенӣ мебошанд ва моддаи дар ҳолати коллоидӣ буда сатҳи хеле калони ҷудошавии фазаҳои дорост. Масалан, агар куби қирраҳои 1 см (сатҳи умумӣ 6 см²) бударо пай дар ҳам 10 маротиба реза намоем, сатҳи он $S=6000 \text{ см}^2$ мешавад. (андозаи зарраи коллоидӣ). Қори барои вайрон кардани бандҳои сарфшуда ба энергияи сатҳӣ табдил меёбад. Сатҳи ҷудошавӣ S чӣ қадар зиёд бошад, энергияи сатҳӣ ҳамон қадар зиёд аст. Системҳои коллоидӣ аз

мати термодинамикӣ ноустуворанд, чунки дорои сатҳи
зами имконпазир мебошанд.

Энергияи хеле зиёди сатҳии маҳлулҳои коллоидӣ сабаби
қаршавии ҳосиятҳои махсуси онҳо мебошад. Масалан,
филияти адсорбсияшавӣ, таъсири каталитикӣ, калоншавии
қараҳо ва ҲОКАЗО.

Маҳлулҳои коллоидӣ лиофилӣ ва лиофобӣ мешаванд.

Системҳои, ки дар он фазаи дисперсӣ бо муҳити
дисперсионӣ хеле суст пайваست мешаванд, лиофобӣ мебошанд.
Масалан, маҳлулҳои коллоидии филизот, гидрооксиди
сони(III), сулфиди сурмаи(III).

Системҳои, ки дар онҳо зарраҳои фазаи дисперсӣ бо
муҳити дисперсӣ пайваст буда, дар гирди онҳо аз молекулаҳои
муҳити дисперсионӣ лиофофа мавҷуд аст, системҳои лиофилӣ
мебошанд. Масалан, маҳлули собун, пептидҳо, алкалоидҳо.

Маҳлули МБМ, ки пештар ба синфи коллоидҳои
лиофилӣ мансуб дониста мешуданд дар замони ҳозира ба
сатҳи алоҳида ҷудо карда шуданд, чунки онҳо аз ҷиҳати
термодинамикӣ устувор буда, танҳо бо баъзе ҳосиятҳоишон ба
маҳлулҳои коллоидӣ монанд мебошанд.

УП.2. Ҳосиятҳои молекула-кинетикӣ системҳои коллоидӣ

Ҳаракати броунӣ. Соли 1827 ботаники англис Р.Броун
дар микроскоп гарди гулро дар об нигоҳ карда мушоҳида на-
муд, ки зарраҳои гарди гул беист бетартибона дар ҳаракат
мебошанд. Ин ҳаракати бетартибонаи худ аз худ ба амал оян-
да номи ҳаракати броуниро гирифт. Сабаби ҳаракати броунӣ
дар он аст, ки зарраи андозааш калон якбора аз ҳар сӯй
зарбаҳои зиёд мегирад ва то таври ҳаотикӣ ҳаракат мекунад.
Ҳаракати броунӣ аз табиати фазаи дисперсӣ вобаста набуда,
танҳо аз андозаи зарраҳо вобаста мебошад. Андозаи зарраҳо
аз 4 мк хурд бошад зарбаҳо якдигарро компенсатсия намеку-
нанд ва зарраҳо ба як сӯй, ғоҳ ба сӯи дигар ҳаракат мекунад.
Бо камшавии андозаи зарра интенсивияти ҳаракати он зиёд
мешавад. А.Эйнштейн ва М.Смолуховский новобаста аз
ҳамдигар чунин вобастагии ҷойивазкунии миёнаи квадрати
зарраҳоро (Δx^2) аз ҳарорат, (T), вақти (t) мушоҳида, андозаи
зарраҳо (r) ва ҳаспакии муҳитро (η) исбот намуданд:

$$\Delta X^2 = k \frac{T \cdot t}{\eta \cdot r} \quad (\text{VII. 1})$$

дар ин ҷо: k - зароби мутаносибист.

Диффузия дар маҳлулҳои коллоидӣ нисбат ба маҳлулҳои ҳақиқӣ сусттар мегузарад. Диффузия аз табиати фазаи дисперсӣ вобаста набуда, аз андозаи зарра (r), ҳарорат (T), ва ҳаспакии муҳити дисперсионӣ вобаста мебошад. Муодилаи Эйнштейн имконият медиҳад, ки зароби диффузия ҳисоб карда шавад:

$$D = \frac{RT}{N_A \cdot 6\pi\eta \cdot r} \quad (\text{VII. 2})$$

Зарраҳои коллоидӣ инчунин як миқдори муайяни фишори осмотикиро ба амал меоранд. Ба сабаби калон будани андозаи зарраҳо ва кам будани ғализати онҳо фишори осмотикии маҳлулҳои коллоидӣ хеле кам аст. Масалан, фишори осмотикии маҳлули 1% золи тилло $\pi = 0,00045$ атм. аст, ҳоло он ки фишори осмотикии маҳлули 1%-и сахароза 0,725 атм. аст. Фишори осмотикии маҳлулҳои коллоидӣ низ ба ғализати моддаи ҳалшуда мутаносиб аст.

Седиментатсия. Зарраҳои коллоидӣ таҳти таъсири ду қувва-қувваи кашиши замин ва диффузия қарор доранд. Ба таъсири қувваи вазнинӣ фазаи дисперсӣ таҳ менишинад, диффузия бошад, зарраҳоро аз ҷои ғализаташ зиёд ба ҷои рақик мегузаронад.

Агар қувваҳои вазнинӣ нисбати ба диффузия зиёд шавад зарраҳо таҳшин мешаванд. Ин таҳшиншавӣ седиментатсия номида шудааст. Зарраҳои андозаашон аз 4 мк калон хеле суст диффузия шуда, онҳо пурра таҳшин мешаванд. Қимати ҳаспакии муҳит (η), фарқи зичии ҳалкунанда ва зарраҳоро ($d_1 - d_2$), радиуси (нимқутри) зарраҳо (r)-ро доништа суръати седиментатсияро ҳисоб кардан мумкин аст.

$$U = \frac{2,18r^2(d_1 - d_2)}{\eta} \quad (\text{VII. 3})$$

Дар ин ҷо: 2,18 = $\frac{2g}{9}$ қувваи кашиши замин аст.

Вақте, ки қувваи вазнинӣ ва диффузия бо ҳам баробар шавад, мувозинати седиментатсионӣ барқарор мегардад.

§ VII.3. Хосиятҳои оптикӣи системҳои коллоидӣ

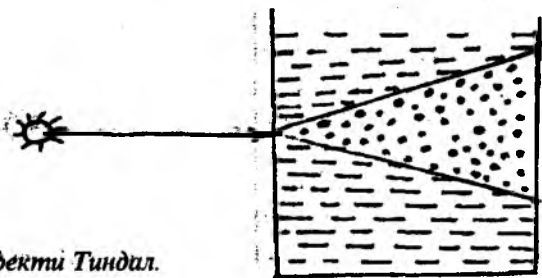
Зарфи маҳлули коллоидӣ доштаро аз ҳолатҳои (самтҳои) гуногуни рӯшноӣ нигоҳ кунем, тағйирёбии ранги онро мушоҳида мекунем.

Дар рӯшноии нури гузаранда як ранг, дар нури инкосшаванда ранги дигар мегирад. Ин ҳодиса опалессенсия номида мешавад. Гидрозоли сулфур, канифол, шир дар нури инъикос шуда ранги нилгун доранд.

Зарраҳои коллоидӣ, ки андозаашон аз $\frac{1}{2}$ дарозии мавҷи рӯшноӣ хурд аст, нурро пароканда мекунанд. Мавҷҳои рӯшноии дарозиашон кам (кабуд, нилгун 0,45 мк) бештар пароканда мешаванд. Мавҷҳои дарозиашон зиёд (сурх 0,70-0,62) зарраҳо давр зада мегузаранд. Бинобар ин дар нури инъикосшаванда ранги нилгун ва дар нури гузаранда ранги зарди-сурхча мушоҳида карда мешаванд.

Парешоншавии дифраксионӣ нур аз тарафи Ломоносов, Фарадей ва Тиндал омӯхта шудааст. Тиндал зарфи маҳлули коллоидӣ доштаро дар ҳонаи торик аз паҳлу дар нури гузаранда нигоҳ карда конуси рӯшанро мушоҳида намуд, ки он дар натиҷаи парешоншавии нур аз зарраҳои коллоидӣ ҳосил мешаванд. Расми VII.1. Ин ҳодиса ҳосилшавии конуси Тиндал номида шуда, бо он маҳлулҳои коллоидиро аз маҳлули моддаҳои кристаллӣ фарқ кардан мумкин аст.

Парокандашавии нурро Релей омӯхта қонуни парокандашавии нурро каниф намуд, ки мувофиқи он интенсивнокии нури парешоншуда (I_p) ба адади зарраҳо (n), квадрати ҳаҷми зарраҳо (V^2) мутаносиби рост буда, ба



Расми VII.1. Эффе́кти Тиндал.

дарозии мавҷи нур дар дараҷаи чор мутаносиби чап мебошад.

$$J_n = J_a k \frac{nV^2}{\lambda^4}$$

(VII. 4)

Дар ин ҷо j_a - интенсивнокии нури афтанда, k - собити аз нишондихандаи шикасти муҳити дисперсионӣ ва фазаи дисперсӣ вобаста мебошад. Вобастагии интенсивнокии парокандашавии нур аз дарозии мавҷ барои сигнализатсия бо нур истифода мешаванд.

Барои светомаскировка (ниқобониши равшанӣ) лампаҳои кабуд (чунки нури кабуд дар ҳаво хеле зуд пароканда мешаванд) истифода мешаванд. Баръакс, барои нишон додани роҳ дар маякҳо нури сурх истифода мешаванд, ки он дар масофаи дур пароканда намешавад.

Ультрамикроскопия. Асбобе, ки бо он зарраҳои коллоидро мушоҳида менамоянд, ультрамикроскоп номида мешавад. Дар он маҳлулро аз паҳлу мушоҳида мекунанд. Зимни дар ультрамикроскоп нигоҳ кардан зарраҳои коллоидӣ дар фони торик ҳамчун нуқтаҳои нурафкани дар ҳаракатбуда зоҳир мебарданд.

§ VII.4. Хосиятҳои электрокинетикӣ ва сохти системҳои коллоидӣ

Системҳои коллоидӣ дар маҳлулҳои таъсир мешаванд, ки электролит доранд. Зимни таъсири мутақобилаи зарраҳои коллоидӣ (муаллақ) бо электролитҳо дар сатҳи зарраҳо яке аз ионҳо мувофиқи қонуни интихобии Песков-Фаянс адсорбсия мешавад. Дар натиҷаи ин фазаи дисперсӣ заряднок мешавад. Бинобар ин, муҳити дисперсионӣ низ дорони заряди муқобил пайдо мекунад. Зимни аз берун бо майдони электрикӣ таъсир намудан фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсионӣ ба самтҳои муқобил ба сӯи электродҳои муқобил заряднок ба ҳаракат медароянд.

Ҳаракати зарраҳои коллоидӣ дар майдони электрикӣ – электрофорез ном дорад.

Ҳаракати моеъи муҳити дисперсионӣ дар майдони электрикӣ – электроосмос номида шуда аст.

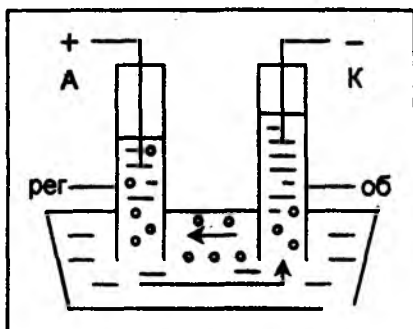
Ҳодисаи электрофорез ва электроосмос с.1808 аз тарафи профессори Университети Давлатии Москва ба номи М.В.Ломоносов Ф.Ф.Рейсс кашф карда шуд. Ӯ чунин таҷриба гузаронд: ба як микдор гили тар ду найчаи шишагиро андохта, ба онҳо реги тоза шустаро андохт ва ба болои онҳо об рехт, сатҳи об дар ҳар ду найча як хел буд. Баъд ба найчаҳои оби тамоман шаффоф дошта электродҳоро андохта, ба манбаи ҷараёни электрикӣ васл намуд. Рейсс мушоҳида намуд, ки дар найчаи А, ки электроди (+) заряднок дошт, об хира шуда, аз байни рег зарраҳои гил ба найча гузафта, дар об суспензия ҳосил мекунанд. Дар айни замон сатҳи об дар найчаи Б боло рафта, дар найчаи А поён меравад. Яъне ҳаракати зарраҳо нишон дод, ки онҳо манфӣ заряднок мебошанд.

Дар оянда ду ҳодисаи ба электрофорез ва электроосмос гуё муқобил кашф гардид:

1. Пайдошавии фарқи потенциалҳо зимни ҳаракати зарраҳо – эффекти Дорн ё худ потенциали таҳшиншавӣ;
2. Пайдошавии фарқи потенциал дар натиҷаи ҳаракати моеъ – потенциали ҷоришавӣ.

Ин чор ҳодиса номи умумии ҳодисаҳои электрокинетикӣ ном доранд.

Барои фаҳмидани хосиятҳои электрикӣ системҳои коллоидӣ электрофорез ва электросомос нақши муҳим доранд. Заряди зарраҳои коллоидӣ аз ҳисоби ташкил шудани қабати дучандаи электрикӣ дар сатҳи фазаи дисперсӣ ҳосил мешавад. Тасаввурот оид ба қабати дучандаи электрикӣ чун конденсатори ҳамвор, ки Гелмголтс пешниҳод карда буд, дар оянда аз тарафи олимони Гуи (1910), Чепмен (1913), Штерн (1924) ва олимони шӯравӣ А.Н.Фрумкин ва Б.В.Дерягин тақмил дода шуд.



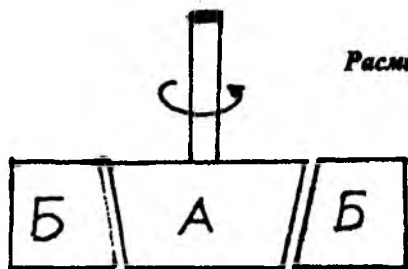
Рисун VII.2. Схемати таҷрибаи Рейсс.

§ VII.5. Усулҳои дарёфт кардани маҳлулҳои коллоидӣ

Андозаи зарраҳои коллоидӣ дар байни андозаи зарраҳои системҳои дағалдисперсия ва маҳлулҳои ҳақиқӣ мавқои мобайниро ишғол мекунад. Бинобар ин маҳлулҳои коллоидиро бо ду усули мутақобила: дисперсионӣ ва кондисатсионӣ дарёфт кардан мумкин аст.

Усулҳои диспергатсионӣ ба резакунӣ моддаҳо то андозаи зарраҳои коллоидӣ бо усули механикӣ, электрикӣ ва ултрасадо асос ёфтаанд. Бо ин усулҳо сатҳи ҷудошавии зарраҳо хеле меафзоянд ва энергияи сатҳӣ зиёд мешавад, бинобар ин сарфи энергия талаб карда мешавад.

Барои диспергатсияи механикӣ осеби коллоидиро истифода мебаранд. Пешаки моддаро то 200-100мк реза меkunанд. Баъд онро осеби коллоидӣ то 0,1-1,0мк месояд. Схемани осеби коллоидӣ чунин аст:



Рисунг VII.3. Схематична осебност коллоид.

Вай аз ротори тез чархзананда (А) (10-20 ҳазор давр/дақ) ва корпуси беҳаракати (Б) иборат аст. Моддаро ба роғи байни ротор ва корпуси осиб мезананд. Барои ба ҳамдигар наҷаспидани зарраҳои резашуда моддан стабилизатор ҳамроҳ мекунанд.

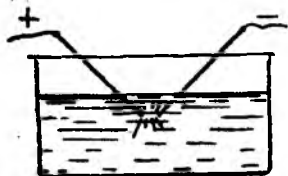
Дар осиеби коллоидӣ рангҳои саҳт, баъзе дорувориҳо, крахмал, какао, моддаҳои кимиёро реза мекунанд. Моддаҳоро бо усули ултрасадо низ реза намудан мумкин аст.

Дигар усули диспергатсионӣ- пептизация мебошад.

Пептизация - ин аз таҳшини ковок ба маҳлул гузаронидани коллоид мебошад. Ин амалро бо истифодаи пептизатор аз таҳшини нав гузаронидан мумкин аст. Масалан, таҳшини $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ро ба маҳлули FeCl_3 ба зол гузаронидан мумкин аст.

Золи филизҳои қиматбаҳоро бо роҳи истифодаи камони барқӣ ҳосил намудан мумкин аст.

Расми VII.4. Схемани истифодаи камони барқӣ.

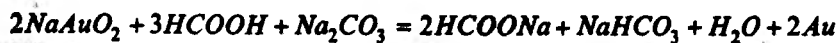


Барои ин ба нуғи электродҳо миқдори муайяни филизи лозимаро васл менамояд ва электродҳоро дар сатҳи ҳалқунанда ба ҳамдигар ҳеле наздик меоранд ва ҷараёни электрикӣ мегузаронанд. Дар байни электродҳо камони барқӣ пайдо шуда ҳарорат то 1000°C баланд мешаванд. Филизи нуғи электрод бухор шуда, ба ҳалқунанда, ки стабилизатор дорад, мерезад. Ҳамин тавр, маҳлули коллоидии тиллоро дарёфт мекунанд.

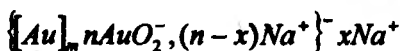
Усулҳои конденсатсионӣ. Бо ин усулҳо маҳлулҳои коллоидиро бо ду роҳ: таомулҳои кимиёӣ ва ивазкунии ҳалқунанда, дарёфт мекунанд. Шартҳои асосии ин усулҳо бадҳаллшавандагии моддаи дарёфтшаванда мебошад.

Таомули кимиёӣ

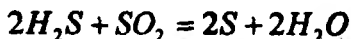
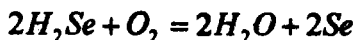
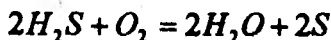
1) Таомули барқароршавӣ. Бо ин усул золи тиллоро дарёфт мекунанд:



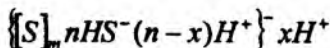
Дар кристаллҳои тилло ионҳои AuO_2 адсорбсия мешаванд. Сохти зарраи коллоидӣ чунин аст:



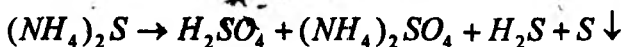
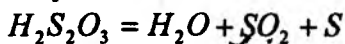
2) Оксидшавӣ асосан барои дарёфт кардани золи сулфур ва селен истифода мешавад.



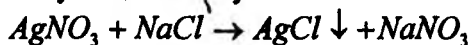
Сохти зарраи коллоидиро ин тавр тасвир намудан мумкин аст.



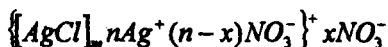
3) Таомули тақсимшавӣ:



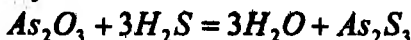
4) Таомули ҷойивазкунӣ:



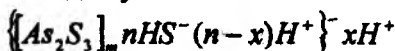
Дар барзиёдати $AgNO_3$ схемаи зарраи коллоидӣ чунин аст:



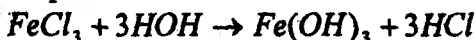
Золи сулфиди арсениро бо таомули байни As_2O_3 ва H_2S дарёфт намудан мумкин аст:



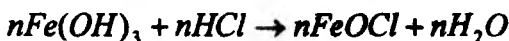
Сохти зарраи коллоидӣ чунин аст:



5) Таомули гидролиз:



Схемаи ташкилшавии маҳлули коллоидӣ чунин аст:



6) Иваз намудани ҳалкунанда. Маълум аст, ки сулфур дар спирт нағз ҳал шуда, дар об ҳал намешавад. Агар ба об қатра-қатра маҳлули спиртии сулфурро резем, маҳлули коллоидии сулфур дар об ташкил мешавад.

§ VII.6. Усулҳои тоза намудани маҳлулҳои коллоидӣ

Зимни дарёфт намудани маҳлулҳои коллоидӣ дар систем омехтаи электролитҳо боқӣ мемонад, ки аз ин омехтагӣ маҳлули коллоидиро тоза кардан лозим аст. Маҳлулҳои коллоидиро бо усулҳои диализ ва электродиализ тоза мекунанд. Дар саноат бо ин усул клей, желатин, рангуборро аз намак тоза мекунанд. Протсесси диализ ба қобилияти худ аз худ аз маҳлули ғализаташ зиёд ба сӯи маҳлули рақик гузаштани зарраҳо асос ёфтааст. Мембрана нимгузарон мебошад. Аз

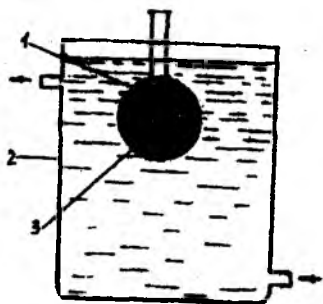
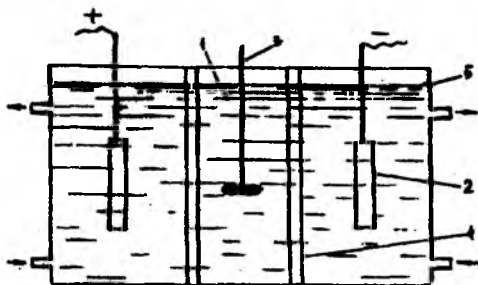


Рис. VII.5. Диализатор:

метавонад (нитроселлюлоза, коллоидӣ). Ионҳои электролит аз маҳлул ба ҳалқунандаи ҳолис мегузаранд ва маҳлули коллоидӣ тоза мешавад (масалан, дар об нигоҳ доштани моҳии шур).

Диализ дар диализатор суҷт мегузаранд, бинобар ин барои тезонидани тозакунии аз электродиализатор истифода менамоянд.



*Рис. VII.6.
Электродиализатор*

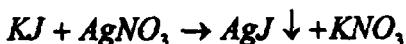
Дар расми VII.6. схемаи электродиализатор оварда шудааст.

Маҳлули коллоидиро ба қисми мобайнӣ (1) ва ҳалқунандаро ба ду қисми паҳлугии асбоб (5), ки ба он ҷо электродҳо низ ғутонида шудаанд мерезанд. Дар ҳар ду қисми паҳлӯӣ ҳалқунанда ҷорӣ мешавад. Зимни гузаронидани дараёни электрикӣ ионҳои электролит аз байни мембранаҳои (4) гузашта бо ҳалқунанда ба сӯи электродҳои муқобил заряднок ҳаракат мекунанд ва маҳлули коллоидӣ аз электролит тоза мешавад.

Ультрафилтратсия - ин протсессии чудо намудани фазаи дисперсий аз муҳити дисперсионӣ бо роҳи филтратсияи маҳлулҳои коллоидӣ аз байни мембранаи нимноқил мебошад. Дар натиҷа зарраҳои коллоидӣ дар филтр (мембрана) монда, филтрат, ки электролит дорад, ба ҳалқунанда мегузарад.

§ VII.7. Сохти митселлаи коллоидӣ

Дар натиҷаи тадқиқи қабати дучандаи электрикӣ дар сарҳади фазаи ҷомид – маҳлул ва хосиятҳои электрикии системҳои коллоидӣ ба ҳулосае меоем, ки заряди зарраи коллоидӣ аз ҳисоби ионҳои стабилизатор, ки дар сатҳи зарра адсорбсия мешавад, пайдо мегардад. Масалан, дар мавриди ба миқдори барзиёдати гирифтани KJ бо таомули



митселлаи дарёфтшуда чунин аст:

$$I. \left\{ \underbrace{[AgI]_m}_{\text{ядро}} \cdot \underbrace{nI^-(n-x)K^+}_{\text{қабати адсорбсионӣ}} \right\}^+ \cdot \underbrace{xK^+}_{\text{қабати диффузионӣ}}$$

Агар ба миқдори барзиёдати $AgNO_3$ гирем, структураи митселлаи AgJ чунин мешавад:

$$II. \underbrace{\left\{ \underbrace{[AgI]_m}_{\text{ядро}} \cdot \underbrace{nAg^+(n-x)NO_3^-}_{\text{қабати адсорбсионӣ}} \right\}^+}_{\text{гранула}} \cdot \underbrace{xNO_3^-}_{\text{қабати диффузионӣ}}$$

Мувофиқи қоидаи Песков-Фаянс, дар сатҳи ядро акнун ионҳои Ag^+ адсорбсия мешаванд. Сатҳи ядро мусбат заряднок шуда, аз маҳлул ба он ионҳои манфӣ зарядноки NO_3^- кашида мешаванд. Гранула мусбат заряднок буда, митселла умуман безаряд аст.

Дар зарраҳои коллоидии I. ионҳои J^- потенциал муайянкунанда буда, дар II. ионҳои Ag^+ потенциал муайянкунанда мебошанд.

Бузургиҳои m , n , x вобаста аз шароити дарёфтшавии итселла қимати гуногун дошта метавонанд, вале ҳамеша $m > 0$ аст.

Дар мавриди хеле зиёд будани ғализати маҳлул зарраи коллоидии безаряд ҳосил мешавад.

$$\left\{ [AgJ]_m \cdot nAg^+ nNO_3^- \right\}^0$$

$$\left\{ [AgJ]_m \cdot nJ^- nK^+ \right\}^0$$

Дар ин маврид потенциали электрокинетикӣ (ζ -дзета потенциал) ба сифр баробар шуда, систем дар ҳолати ноустувори изоэлектрикӣ қарор дорад.

§ VII.8. Устувории системҳои коллоидӣ ва коагулятсия

Устувории ҳаргуна системҳои дисперсия ба қобилияти дараҷаи дисперсионии фазаи дисперсиро нигоҳ доштани он вобаста мебошад. Новобаста аз он, ки системҳои коллоидӣ аз ҷиҳати термодинамикӣ ноустувор буда, энергияи сатҳии хеле зиёд дорад, онҳо муддати дароз бе тағйир меистанд.

Соли 1922 П.Н.Песков мафҳумҳои устувории агрегативӣ ва кинетикии (седиментатсионӣ) системҳои коллоидиро пешниҳод намуд.

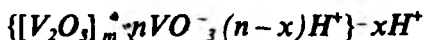
Устувории кинетикӣ ё седиментатсионии системҳои коллоидӣ – ин хосияти ба тақшиншавӣ муқобилият намудани он мебошад. Он ба ҳаракати броунии зарраҳои коллоидӣ алоқаманд аст.

Устувории агрегативӣ – ин қобилияти нигоҳдории дараҷаи дисперснокии зарраҳои коллоидӣ мебошад.

Ин қобилият ба мавҷудияти заряди электрикӣ зарраҳои коллоидӣ алоқаманд аст. Заряди электрикӣ ба ҳаспидани зарраҳои коллоидӣ монеъ мешавад. Устувории агрегативии зол ба иштироки стабилизатор вобаста мебошад. Ҳамчун стабилизатор электролитҳо ва МСФ истифода мешаванд.

Ионҳои электролит ба сатҳи зарраҳо адсорбсия шуда, онро заряднок мекунанд ва энергияи сатҳии системро кам менамоянд. Ба ғайр аз ин, ионҳо гидрататсия шуда, дар атрофи зарраи коллоидӣ қабати гидрататсиониро ташкил медиҳанд, ки он ба агрегатсияи (калоншавии) зарраҳо монеъ мешавад. Заряди электрикӣ дар зарраҳои коллоидӣ инчунин,

аз ҳисоби таҷзияи гурӯҳҳои ионӣ пайдо мешавад. Масалан, дар сатҳи золи панҷоксиди ванадий аз ҳисоби таҷзияи тезоби ванадий заряди манфӣ пайдо мешавад. Сохти митселлаи панҷоксиди ванадий чунин аст:



Стабилизатор дар натиҷаи таомули панҷоксиди ванадий бо об ташқил мешавад.



Устувории системҳои коллоидӣ гуногун мебошад. Баъзеи онҳо ҳамагӣ якҷанд дақиқа вуҷуд дошта метавонанд, дигарҳояшон солҳо бетағйир мемонанд. Масалан, золи тилло, ки Фарадей бештар аз 200 сол пеш тайёр намуда буд, то ҳол устувор мебошад. Зимни камшавии устувории агрегативӣ системҳои коллоидӣ вайрон мешаванд.

Раванди вайроншавии системҳои коллоидӣ коагулятсия номида шудааст.

Коагулятсия – ин раванди ба ҳам часпида калон шудани зарраҳои коллоидӣ мебошад. Ба устувории золи шакли зарраҳои коллоидӣ таъсир мерасонад. Зарраҳои дарозшакл, ки соҳаҳои заряд ва дараҷаи гидрататсияи гуногун доранд, тезтар коагулятсия мешаванд. Протсессҳои коагулятсияро бо таъсири як қатор омилҳо чунончи, шурдихии механикӣ, баланд ё паст кардани ҳарорат, зиёд намудани ғализати зол, андохтани электролит ба амал овардан мумкин аст. Дар ҳама ҳолат сабаби коагулятсия сустшавии нерӯи алоқаи зарраҳои дисперсӣ бо муҳити дисперсионии онро ихотакунанда мебошад.

Зинаи аввали коагулятсия бе ягон зухуроти беруна ба амал меояд, ки онро коагулятсияи ниҳонӣ мегӯянд. Дар зинаи дуюми коагулятсия – коагулятсияи аён – тағйирёбии ранг, хирашавӣ ба амал омада, таҳшиншавӣ низ мушоҳида мешавад.

§ VII.9. Коагулятсияи системҳои коллоидӣ бо электролитҳо

Маҳлулҳои коллоидиро бо электролитҳои гуногун коагулятсия намудан мумкин аст, вале ғализати барои коагулятсия кифояи онҳо гуногун аст.

Коагулятсия вақте сар мешавад, ки дар систем микдори муайян электролит пайдо мешавад. Ғализати асғарии электролит, ки дар он коагулятсия сар мешавад, **остонаи коагулятсия** номида шуда, бо ммоли электролит дар як литр маҳлули коллоидӣ ифода мегардад.

Одатан он иони электролит, ки зарядаш ба заряди граула муқобил аст, таъсири коагулятсионӣ дорад. Барои золҳои зарядашон мусбӣ иони коагулятсиякунанда анионҳо, ва барои золҳои манфӣ заряднок – катионҳо мебошанд.

Қимати **остонаи коагулятсия** аз заряди иони коагулятсиякунанда вобаста мебошад. Ҳар қадаре заряди иони коагулятсиякунанда зиёд бошад, ба ҳамон андоза қобилияти коагулятсиякунии он меафзояд ва остонаи коагулятсияи зол ҳамон қадар кам мешавад, ки қондаи Шултсе-Гарди ном дорад.

Ҷадвали VII.2

Қобилияти коагулятсиякунии электролитҳо

Электролит	Остонаи коагулятсия, ммол/л	
	Золи As_2S_3	Золи $Fe(OH)_3$
NaCl	51	9,25
KCl	49,5	9,0
$MgCl_2$	0,72	-
$MgSO_4$	0,81	0,22
$AlCl_3$	0,093	-
$K_3[Fe(CN)_6]$	-	0,08

Умуман, остонаи коагулятсияи ионҳои як-, ду- ва севалента ба дараҷаи шашуми заряди ион мутаносиби чап мебошад.

$$\gamma = \frac{a}{Z^6},$$

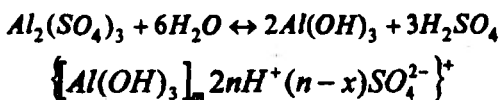
дар ин ҷо: γ - остонаи коагулятсия,

a – зарибест, ки аз доимии диэлектрикии муҳит, ҳарорат ва дигар омилҳо вобаста мебошад.

Чӣ тавре дар чадвал мебинем, остонаи коагулятсияи электролитҳое, ки валентнокиашон яксон аст, аз ҳамдигар хеле кам фарқ мекунад.

Фарқияти ҳосияти коагулятсионии ионҳои K^+ ва Na^+ ба андозаи онҳо ва дараҷаи гидрататсияи он вобаста мебошад, ки онҳо ба остонаи коагулятсия хеле кам таъсир мерасонанд.

Коагулятсияро инчунин зимни ба як зол илова намудани золи зарядаш муқобил мушоҳида намудан мумкин аст. Дар ин маврид коагулятсияи байни ҳамдигарии золҳо ба амал омада, ҳар як зол ба дигараш коагулятор мебошад. Дар коагулятсияи байни ҳамдигарӣ зарраҳои ҳар ду зол таҳшин мешаванд. Ин ҳодисаро барои соф намудани оби нушукӣ истифода мебаранд. Яъне обро аз зарраҳои дисперснокиашон зиёди рег, гил ва дигар модда (золҳои манфи заряднок) тоза менамоянд. Барои ин ба об миқдори ками сульфати алюминийро меандозанд, ки он дар натиҷаи гидролиз золи мусбат заряднокро ташкил медиҳад.



Дар натиҷаи коагулятсияи байни ҳамдигарӣ зарраҳои оби лойқа ва золи $Al(OH)_3$ таҳшин мешаванд.

Устувории маҳлулҳои коллоидиро бо роҳи ба он илова намудани миқдори ками моддаи баландмолекулярӣ (МБМ) зиёд намудан мумкин аст. Ин ҳодисаро химояи коллоидӣ меноманд.

Барои муқоисаи қобилияти химоякунии моддаҳои химоякунанда бузургии адади тиллогинро истифода менамоянд.

Адади тиллогин – миқдори минималии моддаи хушкӣ химоякунанда (m_2) мебошад, ки он 10 мл маҳлули стандартии золи тиллоро зимни ба он илова намудани маҳлули 10%-и $NaCl$ аз коагулятсия химоя менамояд.

Сабаби химояи коллоидӣ дар он аст, ки дар сатҳи зарраи коллоидӣ аз молекулаҳои МБМ қабати адсорбсионӣ ташкил ёфта барои ба ҳам часпидани онҳо монеъ мешаванд.

Дар баъзе мавридҳо раванди баракси коагулятсия – гузаштани таҳшин ба зол ба амал меояд, ки онро пептизатсия меноманд. Масалан, зимни ба таҳшини гидроксиди оҳани(III) илова намудани микдори ками хлориди оҳани(III) таҳшин ба маҳлул мегузарад. Дар ин маврид ионҳои потенциал муайянкунандаи Fe^{3+} дар сатҳи зарраҳои таҳшин адсорбсия шуда онҳоро заряднок месозанд, ки он сабаби устувории маҳлули коллоидӣ мегардад. Суръати пептизатсия бо таъсири механикӣ ва ҳарорат меафзояд.

Ҳодисаи коагулятсия дар саноатҳои маводи ҳуҷра, фармасевтӣ, қаннодӣ, протсессҳои нонпазӣ, собунпазӣ васеъ истифода мешавад.

Ҳимояи коллоидӣ дар протсессҳои физиология нақши муҳим мебозад. Микдори зиёди фосфати калсий дар шир (гарчанде он бадҳалшаванда мебошад), ба он вобаста аст, ки ин намак дар шир дар шакли зарраи коллоидии гидрофобии бо моддаҳои гидрофилии шир ҳимоя гашта қарор дорад.

БОБИ VIII. СИСТЕМҲОИ ДИСПЕРСНОКИАШОН ДАҒАЛ

Системҳое, ки андозаи зарраҳои фазаи дисперсиашон аз 10^{-5} см калон аст, системҳои дисперснокиашон дағал номида шудаанд.

Ба онҳо эмулсияҳо, суспензияҳо, кафкҳо ва хокаҳо шомиланд. Системҳои дисперснокиашон дағал бо як қатор хосиятҳояшон ба системҳои микрогетерогенӣ наздик буда, бинобарин ба маҳлулҳои коллоидӣ монанд мебошанд.

Ҳамчун коллоидҳо онҳо гетерогенӣ буда, ба сабаби хеле зиёд будани сатҳи ҷудошавии зарраҳояшон аз ҷиҳати агрегативӣ нрустувор мебошанд. Барои устувор гардонидан ба чунин системҳо стабилизатор илова менамоянд.

Системҳои дисперснокиашон дағал дар табиат хеле зиёданд. Онҳо махсусан дар технологияи тайёр намудани хурока аҳамияти калон доранд, чунки аксарияти маҳсулоти қаннодӣ (кулинарӣ) ва маҳсулоти нимтайёр, эмулсия, суспензия, хока ва кафкҳо мебошанд.

§ VIII.1. Эмулсияҳо

Эмулсияҳо – системҳои гетерогение мебошанд, ки аз моеъҳои дар ҳам ҳалнашаванда ташкил ёфтаанд. Дар чунин системҳо як моеъ (фазаи дисперсӣ) дар шакли қатраҳо паҳн шуда аст.

Эмулсияҳо одатан аз об ва моеъи дигар, ки онро “равған” гӯянд, иборатанд. Моеъҳои узвии бекутб, масалан бензин, керосин, бензол, равғанҳои минералӣ, равғанҳои ҳайвонот ва растаниҳоро “равған” меноманд.

Дар натиҷаи дисперсиронии (резакунии) бензол дар об эмулсияи бензолро дар об дарёфт намудан мумкин аст. Агар баръакс, обро дар бензол реза намоем, эмулсияи об дар бензол ташкил мешавад. Яъне ду намуди эмулсия мавҷуд аст: об дар равған (ба шакли кӯтоҳ об/р) ва равған дар об (р/об).

Ба эмулсияҳои навъи якум шири гов (эмулсияи равған дар гидролизи сафеда) ва эмулсияи навъи дуюм нафт, ҳаргуна кремҳо (эмулсия об дар равған) мисол мебошанд.

Эмулсияро одатан бо роҳи дисперсиронии (резакунии) механикии як моеъ дар моеъи дигар дарёфт мекунанд.

Бо шурдиҳанда, осиеби коллоидӣ ва ултрасадо ин моеъҳоро бо шиддат омехта мекунад, метаконанд ва реза мекунад.

Зимни ҳурукпазӣ моеъҳоро бо асбобҳои махсус лат дода, барои тортҳо крем тайёр менамоянд.

Ба сабаби беҳад зиёд шудани сатҳи чудошавии ду моеъ эмулсияҳо дорони энергияи хеле зиёди сатҳӣ $E = \sigma \cdot S$ мебошанд.

Бинобар ин эмулсияҳо аз ҷиҳати термодинамикии ноустувор буда, ба камшавии энергияи озоди сатҳӣ майл мекунад. Ин раванд бо роҳи коҳиши ҳам сатҳи чудошавии фазаҳо S ва ҳам кашиши сатҳӣ σ ба амал меояд.

Агар пастшавии энергия E аз ҳисоби камшавии сатҳи чудошавии фазаҳо ба амал оянд катраҳои фазаи дисперсӣ ба ҳам мечаспанд, ки онро коалестеенсия меноманд. Дар натиҷаи коалестеенсия эмулсия вайрон мешавад.

Пастшавии энергияи озоди сатҳиро бо роҳи кам кардани σ низ ба даст овардан мумкин аст. Барои ин ба эмулсия моддаҳои сатҳан ғайри қобилияти дар сатҳи катраҳои эмулсия адсорбсияшавӣ доштаре меандозанд. Ин моддаҳо ба ҷашиши катраҳои фазаи дисперсӣ монеъ мешаванд ва онҳоро эмулгаторҳо меноманд. Эмулсияи дар ин маврид ташкил шуда, аз ҷиҳати агрегативӣ устувор мебошад.

Эмулсияҳо рақик, ғализ ва желатиносо мешавад.

Дар эмулсияҳои рақик ҳиссаи ҳаҷмии фазаи дисперсӣ аз 1% камтар буда, онҳо бе эмулгаторҳо ҳам устуворанд.

Дар эмулсияҳои ғализ ҳиссаи ҳаҷмии фазаи дисперсӣ аз 1% то 74%-ро ташкил медиҳад. Бо зиёдшавии ғазилат устувории агрегативии эмулсия кам мешавад. Бинобар ин эмулгаторе истифода мебаранд, ки дар сарҳади чудошавии ду моеъ адсорбсия шуда, кашиши сатҳиро кам мекунад. Вобаста ба намуди эмулсия эмулгатори гидрофилӣ ё гидрофобиро истифода менамоянд.

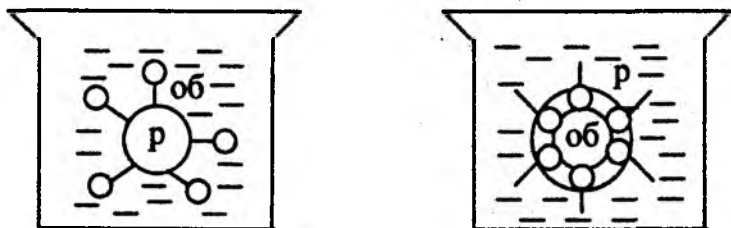
Эмулгатор бояд табиатан бо моеъи муҳити дисперсиониро ташкилдиханда яксон бошад. Чунончи, эмулсияҳои намуди р/об-ро МБМ-и дар об ҳалшаванда, масалан, сафедаҳо ё собунҳо устувор мекунад.

Барои ҳосил намудани эмулсияҳои об/р МБМ-и дар об ҳалнашаванда, инчунин собунҳои дар об ҳалнашаванда, вале

дар карбогидридҳо ҳалшаванда, инчунин собунҳои дар об ҳалнашавандаи филизҳои бисёрвалента истифода мешаванд.

Дар қабатҳои абсорбсионӣ молекулаҳои гуруҳҳои кутбӣ ва бекутбдоштаи эмулгатор бо қисми кутбиашон ба моеи кутбнок ва бо қисми бекутбашон ба моеи бекутб самт мегиранд.

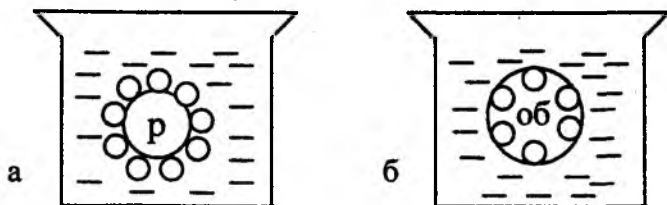
Дар сатҳи қатраҳои моеи эмулсияҳои навъи об/р ва р/об ориентатсияи баръакси молекулаҳои чунин эмулгаторҳо мебинем (расми VIII.1).



Расми VIII.1. Стабилизатсия (устуворшавии) эмулсияҳо бо собунҳо.

Гайр аз МБМ ва собунҳо чун эмулгаторҳо ҳам барои эмулсияҳои навъи якум ва ҳам барои эмулсияҳои навъи дуум хоаҳо, яъне эмулгаторҳои ҷомид истифода мешаванд.

Дараҷаи дисперсионии хоаҳо бояд баланд буда, бо моеи муҳити дисперсиониро ташкилдиханда беҳтар тар шавад. Дар ин маврид қисми бештари зарраҳои ҷомид дар сатҳи берунаи қатра ҷой гирифта, қабати устувори муҳофизавиро ташкил медиҳанд. Ин қабат барои ба ҳам часпидани қатра монеъ мешавад. Агар зарраҳои хоа ба моеи фазаи дисперсиро ташкилдиханда хубтар тар шавад, пас қисми зиёди онҳо ба даруни қатра кашида мешавад. Сатҳи қатра озод монда, чунин эмулсияҳо коалестенсия мешавад (яъне вайрон мешаванд).



Расми VIII.2. Эмулсияи бо эмулгатори сахт устуворгардида (а) ва ноустуворшуда (б).

Бинобар ин хоқаҳои гидрофилӣ, масалан орд, бур, оксиди оҳани (III), гил эмулсияҳои навъи р/об-ро устувор карда, графит ва дигар хоқаҳои гидрофобӣ эмулсияҳои нави об/р-ро устувор менамоянд.

Дар баъзе шароитҳо як навъ эмулсия ба навъи дигар табдил меёбад. Ин ҳодиса табдилёбии фазаи эмулсия номида шудааст.

Табдилёбии фазаи эмулсияро дар натиҷаи иваз намудани эмулгатор ба амал овардан мумкин аст. Масалан, олеати натрий эмулсияи навъи р/об-ро устувор мекунад. Зимни ба он андохтани хлориди калсий олеати калсий ташкил мешавад, ки он эмулсияи об/р-ро устувор мегардонад, яъне эмулсияи нави р/об ба эмулсияи об/р табдил меёбад.

Табдилёбии фазаи эмулсияҳо, инчунин дар натиҷаи таъсири механикии дарозмуддат, масалан, аз қаймоқ ҳосил намудани равғани маска ба амал меояд. Дар ин маврид эмулсияи р/об (қаймоқ) ба эмулсияи об/р табдил меёбад, ки миқдори хеле ками об дорад.

Эмулсияи ғализиаш хеле баланд, ки ғализаташ аз 74% зиёд аст, желатин мебошад. Дар онҳо қатраҳои фазаи дисперсия деформатсия шуда, чунин эмулсияҳо шакли худро нигоҳ медоранд, немерезанд. Масалан, равғани маска, маргарин, майонез, кремҳо.

Вайроншавии эмулсияҳо ба таври зерин ба амал меояд:

1. Вайронкунии кимиёии қабати муҳофизавӣ бо моддаҳои гуногун. Масалан, вайронкунии эмулгатори шир бо тезоби сулфат зимни муайян намудани равғаннокии он.

2. Таъсири механикӣ.

3. Вайронкунии термикӣ.

Аҳамияти эмулсияҳо. Эмулсияҳо дар табиат хеле зиёд мебошанд. Аксарияти маводҳои хӯрока низ эмулсия мебошанд (шир, қаймоқ, маргарин, маска).

Эмулсия ва эмулсияҳосилкунӣ дар технологияи маводи хӯрока аҳамияти хеле зиёд дорад.

Зимни хӯрокпазӣ ба протсессҳои эмулсияҳосилшавӣ диққат додан зарур аст. Чунончӣ, дар амали кулинарӣ дарёфт намудани эмулсияи равған дар об барои осон шудани ҳазми хӯрока бо ферментҳо ёрӣ мерасонад. Лекин дар протсесси пухтани гӯшт дар об ташкил шудани эмулсияҳо нодаркор аст.

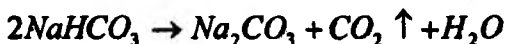
(ин ҳодиса зимни сахт чушидани хӯрок ба амал меояд), чунки чарбӯи эмулсияшуда ба осонӣ гидролиз мешавад (собунонида мешавад) ва тезобҳои рағайде, ки чудо мегарданд, ба хӯрок маза ва бӯи собунро медиҳанд.

§ VIII.2. Кафкҳо

Кафкҳо – системҳои дараҷаи дисперсияшон дағал ва хеле ғализ мебошанд. Дар кафкҳо фазаи дисперсӣ газ ва муҳити дисперсионӣ моеъ мебошанд, ки чун пардаи тунук ҳубобчаҳои газро аз ҳам чудо мекунад. Дар кафкҳо 99%-ро фазаи газӣ ташкил медиҳад. Устувории кафкҳо-яне вақте, ки ҳаҷми муайяни он нигоҳ дошта мешавад гуногун мебошад.

Моеъҳои тоза кафк намекунад. Барои дарёфт кардани кафки устувор стабилизатори (устуворкунадаи) хеле хуб – кафкҳосилкунада лозим аст. Чунончи, собунҳо ва моддаҳои баланд молекулаи кафкҳосилкунадаҳои хуб мебошанд. Кафкдиҳандаҳои хуб моддаҳои мебошанд, ки пардаи мустаҳкам ташкил мекунад. Агар ин пардаҳо қобилияти сахтшавӣ дошта бошанд, кафкҳои сахти устувор ташкил мешаванд (пенобетон, пенопласт, резини ковок, хлеб ва ҳоказо). Барои ба даст овардани пенопластҳо ба моддаҳои пластикӣ профорҳоро меандозанд. Профорҳо моддаҳои мебошанд, ки дар 150-180°C таҷзия шуда маҳсулоти газӣ хориҷ менамоянд.

Барои ковок шудани маҳсулоти хамирӣ гидрокарбонати натрий, карбонати аммоний истифода мешавад, ки онҳо бо таври зерин таҷзия мешаванд:



Дар хамирҳои бо хамирмоя (дрожжи) тайёршаванда ковокшавӣ аз ҳисоби дуоксиди карбон, ки дар натиҷаи таомули гидролизи гексоз ташкил мешавад ба амал меояд.



Кафкҳоро бо усулҳои гуногун ба даст овардан мумкин аст, танҳо шартҳои асосӣ мавҷудияти моддаҳои сатҳан ғазол мебошад.

Дар баъзе мавридҳо баръакс пайдоиши кафкҳо номатлуб аст. Вайроншавии кафкҳо – ҳомушкунӣ ба таври таъсири механикӣ ё истифодаи кафк ҳомушкунандаҳо ба амал меояд. Эфирҳои мураккаб, спиртҳо, тезобҳои узвӣ, кафк ҳомушкунандаҳои хуб мебошанд. Масъалан, як қатра эфири мураккаб кафки як стакан пиваро пурра барҳам медиҳад.

Бисёр кафкҳо дар хоҷагии халқ аҳамияти калон доранд, чунки масолеҳи бинокорӣ ва изолятсионӣ, масъалан: пемза, туф, пенобетон, пенопласт, кафкҳои саҳт мебошад.

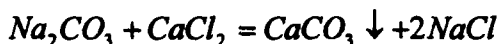
Баъзе маводи хӯрока аз қабилӣ нон, зефир, пастила, суффё, кафкҳои чомид мебошанд. Кафкҳои моеъ, ки дуоксиди карбон доранд, барои ҳомуш кардани сӯхтор истифода мешаванд.

§ VIII.3. Хокаҳо Суспензияҳо Аэрозолҳо

Хокаҳо, суспензия ва аэрозолҳо низ мисли эмулсияҳо системҳои дисперснокиашон дағал мебошанд.

Хокаҳо. Бештари модда ва масолеҳи дар саноат, хоҷагии қишлоқ, тиб истифодашаванда ва инчунин аксарияти маводи хӯрока дар шакли хока тайёр карда мешавад. Чунончи, масолеҳи гуногуни сохтмонӣ (семент, алебастр, бур, оҳак), рагуборҳои чомид, дорувориҳои гуногун, моддаҳои гизой (орд, крахмал, какао) ва хоказо. Дар хокаҳо фазаи дисперсӣ моддаи чомид буда муҳити дисперсионӣ газ мебошад. Хокаҳо системҳои хеле ғализ мебошанд. Андозаи зарраҳои хокаҳои гуногун аз якдигар хеле фарқ мекунанд. Масалан, андозаи зарраҳои орди навъаш яхела аз $5 \cdot 10^{-3}$ то $6 \cdot 10^{-2}$ см буда метавонад. Хокаҳоро ба ду усул, конденсатсионӣ ва дисератсионӣ ҳосил мекунанд.

Усули конденсатсионӣ барои ба даст овардани хокаҳо дар натиҷаи коагулятсияи золҳо истифода мешавад. Масалан, хокаи бурро бо таомули зерин дарёфт мекунанд:



Баъзе хокаҳои дараҷаи дисперснокиашон баланд бо роҳи сӯхтани филизҳо ба даст меоянд.

Усули диспергатсионӣ ба резакунии масолеҳи аввала дар осиеҳои коллоидӣ асос ёфтааст. Хокаҳои ҳосилшуда полидисперсӣ мебошад, бинобар ин онҳоро вобаста ба андо-

заи зарраҳояшон ба фраксияҳо ҷудо мекунанд. Дисперсионии хоҳаҳо аҳамияти калони амалӣ дорад, масалан, ҷилои ранг, массаи хоҳаҳои барои хӯрок истифодашаванда (кофе, какао, орд, крахмал) асосан аз дисперсионии онҳо вобаста мебошанд.

Суспензияҳо. Суспензия – ин системи иборат аз моддаҳои ҷомиди дар моеъ реза шуда мебошад. Андозаи зарраҳои фазаи дисперсӣ тақрибан 10^{-5} – 10^{-3} см-ро ташкил медиҳад.

Суспензияҳо мисли хоҳаҳо бо усулҳои конденсатсия ва диспергатсия ба даст овардан мумкин аст. Дар саноат асосан усули диспергатсия истифода мешавад. Барои ин аз моддаҳои дар муҳити дисперсионӣ ҳалнашаванда (квартс, гил, рангубор ва диг.) хокаи маҳин ҳосил мекунанд, сипас онро дар моеъ ме-ошуранд.

Суспензияҳо раққ ва гализ мешаванд. Суспензияҳои раққ барои рангубори матоъ, суспензияи гализ дар саноати чиниворӣ ва сохтмонӣ истифода мешаванд. Суспензияҳои гуногунро дар амали хӯрокпазӣ во меҳурем: ҷунони суспензияи крахмал дар об, шоколад – суспензияи какао дар равған ва хоказо.

Аэрозолҳо. Системҳои дисперсие, ки муҳити дисперсионӣ газ мебошад, аэрозол номида шудаанд. Аэрозоли фазаи дисперсияи моеъ – туман мебошад. Аэрозолҳои фазаи дисперсияи моддаҳои ҷомидбуда, дуд ва ҷангро ташкил медиҳанд.

Аэрозолҳо дар табиат ҷун абрҳо, туман, ҷангу губор, дуд во меҳуранд. Системҳои, ки якҷоя ҳам туман ва ҳам дуд мебошанд, бо мафҳуми англисӣ – “smog” номида мешаванд.

Аэрозолҳо дар саноат, қори ҳарбӣ ва тиб истифода мешаванд. Аэрозолҳо барои табобати бемориҳои инфекционии роҳҳои нафас ва шуш ҳамчун ингалатсияи антибиотикҳо истифода мебаранд.

БОБИ IX. МАҲТУЛИ МОДДАҲОИ БАЛАНДМОЛЕКУЛӢ (МБМ)

§ IX.1. Пайвастиҳои баландмолекули

Моддаҳои баландмолекули моддаҳои мебошанд, ки молекулашон аз садҳо ва садҳо ҳазор атомҳо иборат буда, масалан молекулашон аз якчанд ҳазор то якчанд миллион мерасанд.

Моддаҳои баландмолекули табиӣ ва синтетикӣ мавҷуданд.

Моддаҳои баландмолекули муҳимтарини табиӣ – сафедаҳо (масалан: албумин, желатин), полисахаридҳо (крахмал, селлюлоза, агар-агар, пектинҳо, каучуки табиӣ) мебошанд.

Сафедаҳо – моддаҳои баландмолекули мураккабтарин мебошанд, ки молекулаҳои онҳо аз α – аминотезобҳо ташкил ёфтаанд.

Аминотезобҳои дар таркиби сафеда буда байни худ бо банди пептидӣ пайваст мебошанд:



Занҷираҳои полипептидии сафедаҳои табиӣ бо тартиби муайян ҷойгир буда, тарзи ҷойгирӣ онҳо барои ҳар як сафеда махсус аст. Структураи сафедаҳои мураккаб буда, якчанд дараҷаи структурӣ мавҷуд аст. Структураи якумаи аз ҳама соддаи сафеда занҷираи полипептидӣ аст, ки дар он атомҳои байни худ бо банди устувори ковалентӣ пайваст мебошанд. Дар савияи баландтари организми (структураи дуҷома) занҷирҳои пептидӣ параллелӣ ҷой гирифта ба ҳам мепечанд. Дар ин маврид байни атом ва радикалҳои занҷираҳои ҳамсоя бандҳои кимиёӣ ташкил меёбанд. Структураи дуҷома боз байни худ бо тарзи гуногун мепечанд ва дар натиҷа лундаҳои ҳосил мешаванд, ки шакли он ба ҳар як сафеда махсус мебошад. Структураи сеҷома сафеда бо бандҳои сусти байнимолекули, ки дар байни радикалҳои бекутб ва қисмҳои кутбноки молекулаи сафеда пайдо мешаванд, нигоҳ дошта мешавад.

Яке аз полимерҳои табиии хеле муҳими хурока крахмал мебошад. Крахмал ҳамчун гликоген, селлюлоза ва клетчатка полисахариди формулаи умумиашон $(C_6H_{10}O_5)_n$ мебошад.

МБМ дар чор ҳолати физикӣ мавҷуданд, аз онҳо се ҳолати амфотерӣ — шишашакл, чоришавандаи часпак, эластикӣ, чорум ҳолати онҳо кристаллӣ мебошад. Бо баландшавии ҳарорат МБМ аз як ҳолат ба дигар мегузарад. Полимерҳо диэлектрик мебошанд. Бо мурури замон, бо таъсири оксигени ҳаво, ҳарорат, гармӣ ва дигар омилҳо дар полимерҳо табдилоти гуногуни кимиёӣ ба амал меоянд, яъне полимерҳо «пир» мешаванд.

Барои ин падидаро пешгирӣ намудан ба таркиби полимерҳо ҳангоми синтези онҳо моддаҳои махсус — стабилизаторҳо меандозанд. Ба сабаби хосиятҳои гуногун доштани полимерҳо онҳоро дар техникаи муосир хеле васеъ истифода мебаранд.

Полимерҳо барои тайёр кардани пластмассаҳо, катронҳои ионивазкунанда, нахҳои сунъӣ, клей, плёнкаҳои суратгирӣ ва сабти кино руйпушҳои масолеҳи гуногун истифода мешаванд.

Дар ҳалқунандаҳои махсус МБМ маҳлулҳои ҳақиқии гомогенӣ ташкил медиҳанд. Ин маҳлулҳо аз ҷиҳати термодинамикӣ устуворанд, чунки онҳо худ аз худ бе сарфи энергия ($\Delta G < 0$) ва стабилизатор ташкил мешаванд. Лекин, азбаски дар маҳлул молекулаҳои андозаашон хеле калони МБМ, ки ба андозаи зарраҳои коллоидӣ наздик мавҷуданд, ин маҳлулҳо бо баъзе хосиятҳояшон ба системҳои коллоидӣ шабоҳат доранд. Аз ҷумла макромолекулаҳо хеле суст диффузия мешаванд, фишори осмотикиашон кам буда, суръати таомулҳои кимиёӣ дар чунин маҳлулҳо хеле суст мебошад.

Аммо ин монандӣ ба маҳлулҳои коллоидӣ танҳо зоҳирӣ аст, чунки он ба андозаи зарраҳо вобаста мебошад.

Моддаҳои баландмолекулаӣ инчунин маҳлулҳои коллоидӣ низ ташкил мекунад. Масалан, желатин дар об ҳал шуда маҳлули ҳақиқӣ ташкил менамояд, дар спирт бошад, вай маҳлули коллоидиро ташкил мекунад, ки фазаи дисперсии он аз агрегатҳои молекулаҳои полимер иборат аст. Дар латексҳои синтетикӣ (маҳлули коллоидии каучук дар об)

намчун стабилизатор собун ва дигар моддаҳои қабати адсорпсионии муҳофизавӣ ташкилдихандаро истифода мебаранд.

Ба чунин системҳо электролит илова намуда онҳоро коагулятсия намудан мумкин аст.

Устувории хуби маҳлули моддаҳои баландмолекулярӣ ба ду омил – мавҷудияти заряди сатҳи зарраҳо ва қабати зичи сольватӣ алоқаманд аст.

Устувории маҳлули МБМ ба тағйир додани ҳарорат, илова намудани ҳалкунандае, ки МБМ дар он ҳал намешавад ва таъсири электролитҳо суст мешавад. Зимни ба маҳлули сафед маҳлули ғализи электролит илова намудан сафед аз маҳлул ҷудо мешавад, ки онро намакҷудошавӣ меноманд.

Лекин дар баъзе мавридҳо протсессии баракс ба вуқӯъ мепаивандад, маҳлул ба ду қабат ҷудо мешавад, қабати поёӣ, ки асосан аз фазаи дисперсия иборат аст ва болоии иборат аз маҳлули рақик. Ин ҳодисаро коасерватсия меноманд.

Барои баъзе сафедҳо ҳодисаи денатуратсия – яъне сахтшавӣ бо таъсири ҳарорат, спиртҳо, ишқор ва тезобҳо хос мебошад. Масалан, сафедан тухм зимни гармкунӣ ба массаи сафеди сахт мубаддал мегардад. Ҳодисаи денатуратсия барнагарданда мебошад. Хосияти махсуси моддаҳои баландмолекулярӣ варамкунии онҳо мебошад. МБМ пеш аз ҳалшавӣ варам мекунанд. Варамкунӣ ҳудудӣ ва беохир мешавад. Зимни варамкунии беохир маҳлули МБМ ташкил мешавад. Агар варамкунии МБМ ҳудудӣ бошад гел ташкил мешавад.

§ IX.2. Гелҳо

Ба ғайр аз системҳои коллоидии моеъ, системҳои мавҷуданд, ки дар шароити муайян хосияти моддаҳои ҷомидро пайдо мекунанд.

Раванди гум кардани хосияти ҷоришавӣ дар натиҷаи он ба амал меояд, ки зарраҳои фазаи дисперсия ба ҳам пайваست шуда структураи фазогии мустаҳкамро ташкил мекунанд. Муҳити дисперсионӣ бошад, байни митселлҳои пайвастро пур мекунанд.

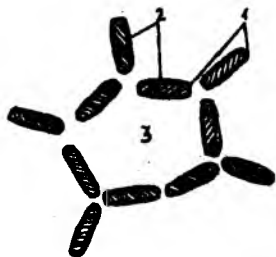
Чунин системҳои коллоидии структураи ҷомид дошта гел номида шуда, ҳодисаи аз маҳлули коллоидӣ ҳосилшавии гелро раванди яхшавӣ, ё худ гелшавӣ меноманд.

Вобаста ба табиати системҳои коллоидӣ гелҳои сахт-системҳои дуфазагии структураашон устувор, ё гелҳои мулоим, ки яхнӣҳо номида шудаанд, ташкил мешаванд.

Гелҳои сахт (мурт) аз зарраҳои коллоидии сахт ташкил мешаванд. Ҳаҷми ҷуяин гелҳо зимни таркунӣ ва хушккунӣ хеле кам тағйир меёбанд. Аз ин лиҳоз онҳоро гелҳои барнагарданда, ё худ варам накунада мегӯянд. Зимни пурра хушконидаи онҳо мурт шуда ба ҳока табдил меёбанд. Ба ҷуяин системҳо коагелҳо-яъне системҳои дар натиҷаи коагулятсияи золҳои лиофобӣ (масалан, гидроксидаи оҳан, тезоби силикат) ва лиогелҳо, ки дар натиҷаи коагулятсияи системҳои 80% фазои моеъ дошта (масалан, собун, маҳсулоти хурока-кисел, ҷургот ва ҳоказо) дохил мешаванд.

Гелҳои яхнӣҳо аз маҳлули моддаҳои баландмолекулярӣ (МБМ), инчунин бо варамкунии МБМ-и хушк ҳосил мешаванд. Яхнӣҳо - системҳои як фазагӣ мебошанд, ки дар онҳо макромолекулаҳо бо ҳам часпида, тури фазогиро ташкил медиҳанд. Дар байни гирехҳои ҷуяин турҳо ҳалқунанда ҷамъ мешаванд, ки он тақрибан то 99% - и вазни яхнӣро ташкил медиҳад.

Соҳти гелҳо мисли тури фазогӣ мебошад, ки структураи механикии ба андозае устувор дошта, дар натиҷаи бо соҳаҳои гидрофобӣ ба ҳам часпидани зарраҳои фазои дисперсӣ ҳосил мешаванд.



Расми IX.1. Схемаи соҳти гел.

1 - Соҳаи гидрофобӣ;

2 - Қабати солватӣ;

3 - Ҳалқунанда

Асоси ташкилшавии ҷуяин структура коагулятсия мебошад, аз ин лиҳоз яхнӣшавиро коагулятсияи структуришаванда низ меноманд. Ташкилшавии структураи ҷомид дар маҳлулҳои МБМ дар натиҷаи бо ҳам часпидани соҳаҳои фаъоли макромолекулаҳо ба амал омада, занҷираҳои асосӣ ва паҳлугии молекулаҳо ба ҳам мепечанд ва структураи туршақро ташкил медиҳанд.

Гелҳои хушкида, ки миқдори хеле ками муҳити дисперсионӣ доранд-ксерогелҳо номида шудаанд. Масалан, ширеши саҳт, албумин, казеин, айнусшамс (опал), ақиқ (агат) ксерогел мебошад.

Омилҳои, ки ба раванди ташкилшавии гел таъсир мерасонад

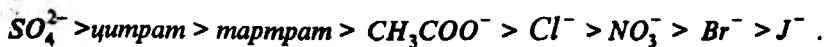
Ба раванди гелташкिल्шавӣ шакл, андоза ва шоханок будани молекулаи полимер таъсир мерасонад. Ҳар қадаре зарра дароз, андозааш калони шоханок бошад, гел ҳамон қадар осон ташкил меёбад.

Ғализати маҳлули зол низ нақши муҳим мебозад. Аз маҳлулҳои ғализ гел тезтар ташкил мешавад.

Бо баландшавии ҳарорат раванди гелташкिल्шавӣ душвор мегардад, чунки ҳаракати гармии зарраҳо зиёд гашта, банди байни онҳо суст мешавад. Раванди гелташкिल्шавӣ дар як фосилаи муайяни вақт мегузарад.

Вақти гелташкिल्шавӣ ба ғализат, табиати моддаҳо ва шароити ҳосилшавии гел вобаста мебошад. Таъсири электролитҳо ба раванди гелташкिल्шавӣ гуногун аст. Баъзе электролитҳо ин равандро метезонанд, дигарашон баръакс суст мекунанд. Таъсири анионҳо ба ин раванд бештар мебошад.

Масалан, сулфат ва атсетати калий гелташкिल्шавиро метезонанд, хлорид ва иодиди калий баръакс онро суст мекунанд. Анионҳо бо тартиби зерин ба гелташкिल्шавӣ таъсир мерасонанд:



Катионҳо ба ин раванд кам таъсир мерасонанд.

Ҳосиятҳои тавсифии гелҳо (полимерҳо) тиксотропия, синерезис ва варамкунӣ мебошанд.

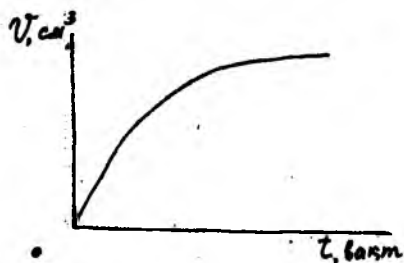
Гузариши гел $\leftrightarrow$ зол дар ҳарорати муайян ба амал омада ба он ғализати зол ва электролитҳо таъсир мерасонанд. Ин ҳодисаро дар золҳои гидроксиди оҳани (III), алюминий, хроми (III), оксиди ванадий (V), дар гилҳои бентонитӣ, эмулсияҳои рағганин дидан мумкин аст.

Варамкунии гелҳо. Варамкуний ҳодисаи ба гелҳои эластикӣ ҳос мебошад. Варамкуний маҳлуд ва номаҳлуд мешавад. Дар варамкунии номаҳлуд гел бо маҳлул табдил меёбад.

Варамкунии гелҳо интихобист: масалан, резин обро фуру намебарад, ӯ нисбат ба об гидрофобист, лекин дар бензол варам карда, ҳаҷм ва вазнаш хеле меафзояд.

Мувофиқи назарияи Песков ва Липатов варамкуний дар ду зина мегузарад. Аввал дар сатҳи полимер як миқдори ками ҳалкунанда фуру меравад (зинаи солвататсия) ва ҳаҷми гел тағйир намеёбад. Баъдан ҳалкунанда ба дохили фазои байни-молекулии гел фуру меравад (фубарии осмотикии ҳалкунанда) ва ҳаҷми гел хеле зиёд мешавад. Зиёдшавии ҳаҷми гел метавонад 1000-1500%-ро ташкил диҳад.

Раванди варамкунии дар оғози он хеле тез гузашта, баъд суст мешавад. Онро бо таври графикӣ чунин тасвир кардан мумкин аст.



Расми IX.2. Вобастагии суръати варамкунии ба вақт.

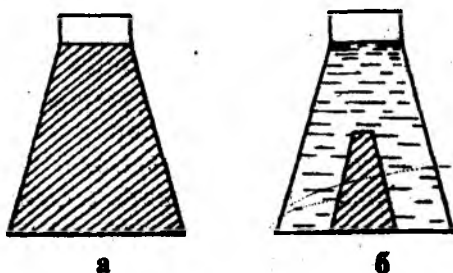
Варамкуний раванди экзотермӣ буда, гармон хеле зиёд хориҷ мешавад. Масъалан, гармон варамкунии 1г желатин 5,7 кал, крахмал-6,6 кал, гуммиарабик - 9 кал мебошад.

Гармон варамкунии гел ба маҷмӯи эффекти гармии солвататсия Q_c (раванди экзотермӣ) ва гармон вайроншавии структураи гел Q_e (раванди эндотермӣ):

$$Q_{\text{ж}} = Q_c + Q_e \text{ баробар аст.}$$

Ҷисми варам карда фишори хеле зиёдро (то 1000 атм.) пайдо мекунад, ки он муқовимати пеш омадаро ба осонӣ бартараф менамояд. Чунончи, нахуди варамкарда зарфи нахудоштаро метарконад. Ин ҳодисаро дар анатомия барои ҷудо кардани устухонҳои косаи сар истифода мебаранд.

Синерезис. Гелҳо системаҳои ноустувор буда баъди чанд вақт пир мешаванд. Зимни пиршавӣ дар сатҳи онҳо қатраҳои моеъ пайдо шуда, онҳо охиста-оҳиста зиёд мешаванд ва аз гел худро ҷудо мешаванд. Дар натиҷа гел ба таҳшини саҳт ва қабати моеъ тақсим мешавад. Ин ҳодиса худ аз худ ба амал омада, синерезис ном дорад. Ҳаҷми гел хурд мешавад, лекин система шакли зарфро нигоҳ медорад (Расми IX.3.).



Расми IX.3. Ҳодисаи синерезис. а - гел то пиршавӣ;
б - зимни пиршавӣ

Сабаби синерезис дар натиҷаи фишурдашавии тури структурии гел хориҷшавии як қисми моеъи пайвасти гел мебошад.

Моеъи зимни синерезис хориҷшуда ба ғайр аз ҳалкунанда боз электролитҳо ва миқдори муайяни гелро дорад.

Ҳодисаи синерезис дар яхҳои крахмал, агар-агар, желатин, собун, дар маводҳои хурока-панир, нон ва дар гелҳои ғайри узвӣ-тезобии силикат, оксиди ванадий (V) мушоҳида мешавад.

Аҳамияти гелҳо. Гелҳо табиӣ ва (сунъӣ) синтетикӣ, узвӣ ва ғайри узвӣ мебошанд.

Сафедаҳо, агар-агар, крахмал, каучук, бофтаҳои узвҳои ҳамаи ҳаёт, протоплазма ва ҳоказо-гелҳои табиӣ мебошанд.

Каучуки синтетикӣ, резин, эфирселюлоза, полиакриламид, собунҳои саҳт-гелҳои сунъӣ мебошанд.

Гелҳо ва равандҳои гелташқилшавӣ дар саноати маводи хурока хеле васеъ истифода мешавад. Раванди гелташқилшавӣ яке аз зинаҳои асосии технологияи нонпазӣ, панирпазӣ, саноати қаннодӣ мебошад.

Гелташкнлшавй дар равандҳои биологии ҳаётан муҳими растаниҳо ва ҳайвонот нақши асосиро мебозад, чунки аксарияти узвҳои ҳайвонот ва растаниҳо гел мебошад.

Масалан, гавҳараки чашм, протоплазмаи ҳучайраҳо, пуст, моеъи байни устухонҳо, мембранаҳои байни узвҳои дохилӣ ҳама гел мебошанд.

Варамкунии гелҳои узвҳои зинда дар равандҳои регенератсияи бофтаҳо, сухтани пуст ва ҳоказо дида мешавад.

Пиршавии гелҳо дар узвҳои зинда ба саҳт шудани мембранаҳо ва камшавии қобилияти гузаронандагии онҳо меоварад, ки дар натиҷаи он доду гирифти моддаҳо байни ҳучайра ва муҳити беруна вайрон мешавад.

Дар натиҷаи пиршавӣ қобилияти об нигоҳдории онҳо суст мегардад, хушкиши онтогенетикӣ ба амал меояд ва ҳучайраҳо пажмурда мешаванд.

Муҳимтарин собитҳои физикию кимиёӣ

Ҷадвали 1

Массаи атоми ҳидроген m_H ...	$1,673 \cdot 10^{-27}$ кг
Массаи оромии электрон, m_e ...	$9,110 \cdot 10^{-31}$ кг
Заряди электрон, e ...	$1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл
Адади Авогадро, N_A ...	$6,022 \cdot 10^{23}$ мол $^{-1}$
Доимии Планк, h ...	$6,626 \cdot 10^{-34}$ Ҷ·с
Доимии универсалии газ, R ...	$8,314$ Ҷ·мол $^{-1}$ ·К $^{-1}$ $1,987$ кал·мол $^{-1}$ ·К $^{-1}$ $0,082$ л·атм·мол $^{-1}$ ·К $^{-1}$
Доимии Болтсман, k ...	$1,381 \cdot 10^{-23}$ Ҷ·К $^{-1}$
Зичии об (аъзамӣ) (3,98°C) ...	$999,973$ кг·м $^{-3}$
Суръати нури рушноӣ, C ...	$2,9979 \cdot 10^8$ м/с
Воҳиди атомии масса, в.а.м...	$1,66 \cdot 10^{-27}$ кг
Доимии Фарадей, F ...	$9,6485 \cdot 10^4$ Кл·мол $^{-1}$
Адади Пи, π	3,1416

Мухимтарин вохидҳои СИ ва таносуби онҳо бо вохидҳои
дигар системҳои мавҷуда

Ҷадвали 2

Бузургӣ	Вохиди СИ			Таносуб бо вохидҳои дигар системҳо
	ифода- намой	андозанокӣ	номгуй	
1	2	3	4	5
Дарозӣ	l	м	метр	$1\text{ м} = 10\text{ дм} = 100\text{ см} = 10^{10}\text{ А}^\circ = 1,09\text{ ярд}$
Масса	m	кг	килограмм	$1\text{ кг} = 1000\text{ г} = 2,205\text{ фунт}$
Вақт	t	с	сония	$1\text{ соат} = 60\text{ дақиқа} = 3600\text{ сония}$
Ҳаҷм	V	м³	метри мукааб	$1\text{ литр (л)} = 10^{-3}\text{ м}^3 = 1,057\text{ кварта}$
Неру	E	Ҷ	Ҷоул	$1\text{ калория (кал)} = 4,184\text{ Ҷ (Ҷ = Н·м)}$
Қувва	F	кг·м·сон⁻²	Нютон	$1\text{ Н} = 1 \cdot 10^5\text{ дина (дн)}$
Фишор	P	Па	Паскал	$1\text{ Па} = 1\text{ Н/м}^2\text{ 1 атм} = 1,013 \cdot 10^5\text{ Па} = 760\text{ мм·сүт·сим}$
Қувваи рушной	I	Кл	кг·м¹·сон⁻² кандела	-
Муқовимати электрикӣ	R	ом	ом	-
Электрғузаронӣ	L	См	сименс	-

Адабиёт:

1. Евстратова К.И., Жупина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1990.
2. Кульман А.Г. Физическая и коллоидная химия. М.: Пищепромиздат, 1965.
3. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1981.
4. Липатников В.Е., Казаков К.М. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1981.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1988.

МУНДАРИЧА

Дешгуфтор	3
Мукаддима	4
Боби I. Асосҳои термодинамикаи кимиёӣ ва термохимия (кимиёӣ термикӣ).....	5
§ 1.2. Гармо ва қор	7
§ 1.3. Қонуни якуми термодинамика Энергияи дохилии систем	9
§ 1.4. Эффе́кти гармии рава́ндҳои кимиёӣ Қонуни Гесс	12
§ 1.5. Қонуни дуҷоми термодинамика.....	16
§ 1.6. Мафҳуми энтропия Энтропияи рава́ндҳои баргарданда ва барнагарданда	17
§ 1.7. Қиматҳои стандартии энтропия Тағйирёбии энтропия дар рава́ндҳои муҳталиф.....	19
§ 1.8. Потенциалҳои изобарӣ-изотермӣ ва изохорӣ-изотермӣ.....	19
§ 1.9. Термодинамикаи таомулҳои кимиёӣ ва мувозинати (тавозуни) кимиёӣ	20
Боби II. Маҳлулҳо	23
§ II.1. Хосиятҳои умумии маҳлулҳо	23
§ II.2. Тарзи ифодаи гализати маҳлул.....	23
§ II.3. Маҳлулҳои идеалӣ. Қонуни Раул ва майлқунӣ аз он	24
§ II.4. Қонунҳои Коновалов	26
§ II.5. Тақсимшавии модда дар ду ҳалқунандаи (муҳаллили) омехтанашаванда	27
§ II.6. Маҳлули газҳо дар моеъҳо	28
§ II.7. Хосияти маҳлули ғайриэлектrolит	29
§ II.8. Диффузия дар маҳлулҳо	30
§ II.9. Осмос.....	31
Боби III. Электрохимия (кимиёӣ барқӣ)	33
§ III.1. Хосияти маҳлули электролитҳо.....	33
§ III.2. Электролитҳои заиф.....	35

§ III.3. Қонуни рақикқунии Оствалд.....	36
§ III.4. Электролитҳои қавӣ.....	37
§ III.5. Диссоциатсия (тафкик)-и об Ҳосили зарби ионҳои об	38
§ III.6. Маҳлулҳои буферӣ.....	42
§ III.7. Электр (барқ) - гузарони маҳлулҳои электролит.....	44
Боби IV. Протсессҳои электродӣ ва элементи гальванӣ.....	49
§ IV.1. Пайдоиши потенциали электродӣ	49
§ IV.2. Потенсиали стандартӣ (нормалии) электродӣ...	52
§ IV.3. Элементҳои гальванӣ	54
§ IV.4. Таснифи (классификатсия) электродҳо	56
§ IV.5. Ченкунии электрометрии рН-и маҳлулҳо	59
Боби V. Кинетикаи кимиёӣ.....	61
§ V.1. Суръати таомулҳои кимиёӣ Қонуни амали массаҳо	61
§ V.2. Таснифоти кинетикии таомулҳо Молекулнокӣ ва тартиби таомулҳо.....	64
§ V.3. Таомулҳои барнагардандаи тартиби сифрӣ.....	66
§ V.4. Таомули барнагарданандаи тартиби якум.....	66
§ V.5. Таомулҳои барнагарданандаи тартиби дуум.....	68
§ V.6. Таомулҳои барнагардандаи тартиби n-ум	71
§ V.7. Усулҳои муайянкунии тартиби таомулҳо.....	71
§ V.8. Муайянкунии тартиби таомул бо даври нимтаксимшавӣ	72
§ V.9. Усули Вант – Гофф (дифференционалӣ).....	73
§ V.10. Кинетикаи таомулҳои мураккаб	74
§ V.11. Вобастагии суръати таомулҳои кимиёӣ ба ҳарорат	75
§ V.12. Катализ	77
§ V.13. Назарияҳои катализ	80
Боби VI. Ҳодисаҳои сатҳӣ ва адсорбсия.....	85
§ VI.1. Ҳодисаҳои сатҳӣ.....	85
§ VI.2. Адсорбсия дар сарҳади газ-моеъ	86

§ VI.3. Адсорбсия дар сатҳи ҷисмҳои ҷомид	
Табиати қувваҳои адсорбсионӣ	89
§ VI.4. Адсорбсия дар сарҳади ҷисми ҷомид – газ.	90
§ VI.5. Адсорбсия дар сарҳади ҷисми ҷомид – маҳлул....	92
§ VI.6. Адсорбсияи молекули аз маҳлулҳо.....	93
§ VI.7. Адсорбсияи электролитҳо	93
Боби VII. Системҳои коллоидӣ.....	97
§ VII.1. Таъсифи умумии системҳои коллоидӣ	97
§ VII.2. Хосиятҳои молекули-кинетикӣ ва системҳои коллоидӣ	99
§ VII.3. Хосиятҳои оптикӣ ва системҳои коллоидӣ	101
§ VII.4. Хосиятҳои электрокинетикӣ ва сохти системҳои коллоидӣ	102
§ VII.5. Усулҳои дарёфт кардани маҳлулҳои коллоидӣ	104
§ VII.6. Усулҳои тоза намудани маҳлулҳои коллоидӣ ..	106
§ VII.7. Сохти митселлаи коллоидӣ	108
§ VII.8. Устувории системҳои коллоидӣ ва коагулятсия.....	109
§ VII.9. Коагулятсияи системҳои коллоидӣ бо электролитҳо.....	111
Боби VIII. Системҳои дисперсияҳои дағал.....	114
§ VIII.1. Эмулсияҳо	114
§ VIII.2. Кафкҳо.....	118
§ VIII.3. Хокаҳо Суспензияҳо Аэрозолҳо	119
Боби IX. Маҳлули моддаҳои баландмолекули (МБМ)	121
§ IX.1. Пайвастҳои баландмолекули	121
§ IX.2. Гелҳо	123