

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

Акбаров Ҳамдам Икромович
Тиллаев Раҳим Содиқович
Саъдуллаев Бахтиёр Убайдуллаевич

ФИЗИКАВИЙ КИМЁ

Тошкент
“Университет”
2014

УДК 541.1
24.5
А.40

Акабаров Ҳ.И., Тиллаев Р.С., Саъдуллаев Б.У. Физикавий кимё. «Университет», 2014, 440 бет.

КБК 24.5

Ушбу дарслик университетларнинг кимё факультетларида ўқитиладиган физикавий кимё фани ўқув дастури асосида тайёрланган бўлиб, унда кимёвий термодинамика, статистик термодинамика, номувозанат жараёнлар термодинамикаси, гомоген ва гетероген мувозанатлар, кимёвий кинетика ва катализ, эритмалар ҳақидаги таълимот ва электрокимё бўлимлари баён этилган. Унинг ҳар бир боби фаннинг тугалланган мустақил қисмини ташкил қилади ва алоҳида маърузанинг мавзуси бўлиши мумкин.

Дарслик университетларнинг кимё факультетларида таҳсил олаётганлар учун мўлжалланган бўлиб, ундан кимё-технология институтларининг талабалари ҳамда илмий ходимлар ва ўқитувчилар ҳам фойдалансалар бўлади.

Тақризчилар: Раҳмонбердиев Ғаффор Раҳмонбердиевич,
кимё фанлари доктори, профессор,
Муҳамедиев Мухтор Ғаниевич
кимё фанлари доктори, профессор

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта-махсус таълим вазирлиги томонидан университетларнинг кимё факультетларида 5440400 – Кимё йўналишида таҳсил олаётган талабалар учун дарслик сифатида тавсия этилган.

ISBN – 978-9943-4306-9-3

© “Университет” нашриёти, 2014.

СЎЗ БОШИ

Физикавий кимё фани замонавий кимёнинг назарий асосини ташкил этади. Катта жадаллик билан ривожланаётган ушбу соҳа кимё ва физика ўртасидаги чегаравий фандир. Физикавий кимё физика ва кимё фанларининг назарий ва амалий усуллари ҳамда ўзига хос хусусий усуллардан фойдаланиб, кимёвий реакциялар ва улар билан биргаликда боровчи физикавий жараёнлар устида кўп киррали тадқиқотлар ўтказди. Илм-фаннинг ривожланиши билан физикавий кимё курсининг аҳамияти тобора ортиб бормоқда. Ушбу курснинг асосий вазифаси талабаларда фикрлаш қobiliятини ривожлантириш, мазкур фаннинг замонавий ҳолатини чуқур тушуниш ва олинган назарий билимларни амалиётга тадбиқ қилиш қўникмаларини ҳосил қилишга қўмаклашишдан иборатдир.

Ушбу дарслик Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетининг кимё факультетида физикавий кимё умумий курсидан ўқилаётган материаллар асосида тайёрланган. Муаллифлар физикавий кимё мавзуларини нисбатан қисқа ва тушунарли кўринишда ёритишни ҳамда ўқувчиларни физикавий кимё курсини мустақил равишда чуқурроқ ўзлаштиришга йўналтиришни ўз олдларига мақсад қилиб қўйганлар. Дарсликда физикавий кимёни фан сифатида тушуниш учун мукамал билиш талаб қилинадиган энг муҳим масалаларга кўпроқ эътибор қаратилган. У кимёвий термодинамика, статистик термодинамика, номувозанат жараёнлар термодинамикаси, гомоген ва гетероген мувозанатлар, эритмалар термодинамикаси, кимёвий кинетика ва катализ ҳамда электрокимё бўлимларини ўз ичига қамраб олган. Муаллифлар китобхонларнинг дарслик ҳақидаги фикр-мулоҳазаларини ва уни такомиллаштириш бўйича истакларини самимият билан қабул қиладилар.

Ушбу дарслик Ўзбекистонда физикавий кимё фанининг ривожланишига катта ҳисса қўшган устоз – *академик Ҳамдам Усмонович Усмоновнинг* ёрқин хотирасига бағишланади.

КИРИШ

Физикавий кимё кимёвий муаммоларни ечишда термодинамик усулларни қўллаш билан боғлиқ равишда XX асрнинг бошида фан сифатида вужудга келган. Термодинамик ёндошув жуда ҳам самарали бўлиб чиқди ва эмпирик кимёнинг ўрганиб қолинган тамойилларини тубдан ўзгартириб юборди. Кимёвий ўзгаришлар муаммосига умуман янги қараш ҳосил қилди. Моддаларнинг кимёвий реакцияларга кириши фақат реагентларнинг табиатигагина боғлиқ бўлмасдан, балки жараёни олиб боришнинг физикавий шароитларига, яъни босим ва ҳароратга ҳам боғлиқлигини кўрсатиб беришга муваффақ бўлинди. Мувозанатдаги системалар учун бундай боғлиқликни миқдоран ифодалашга эришилди ва бу замонавий кимёвий технологиянинг ривожланишига асос бўлди. Термодинамиканинг катта ютуқларидан яна бири кимёвий тажрибалар ўтказмасдан туриб кимёвий мувозанатларни ҳисоблаш мумкин бўлганлигидир. Алоҳида реагентларнинг термодинамик хоссалари ҳақидаги маълумотларга асосланиб реакция маҳсулотларининг унумларини олдиндан айтиб бериш имконияти пайдо бўлди. Шундан кейин термодинамика назарий кимёда мустаҳкам ўрин эгаллади ва ҳар қандай физикавий кимё курсининг биринчи қисми бўлиб қолди. Модда тузилиши назариясининг ривожланиши ва квант механикасининг пайдо бўлиши термодинамиканинг кимёдаги ўрнини камайтира олмади, балки, аксинча, унинг қўлланиш соҳаларини кенгайтди. Замонавий статистик термодинамика молекулаларнинг тузилиши ҳақидаги маълумотларни жалб қилган ҳолда, худди шу муаммоларни ҳал қилади. Бу эса, модданинг кимёвий ўзгаришлари муаммосини муҳокама қилишда, реагент молекулаларининг хоссалари ҳақидаги модель тушунчаларни реагентларнинг термодинамик функциялари қийматларига таянувчи феноменологик термодинамик ёндошув билан бирлаштиришга олиб келди. Шу сабабли, замонавий физикавий кимё курси классик ва статистик термодинамика натижаларининг умумлашувидир, десак адашмаймиз. Назарий физиканинг ушбу қисмлари классик бўлиб, улар ҳеч қачон

эскирмайди. Вақт ўтиши билан уларни кимёда қўллаш услублари, айрим масалаларни баён қилишнинг ўзаро нисбатлари ва уларни амалиётга унумли қўллаш соҳалари ўзгаради, холос.

Физикавий кимё фанининг таърифи биринчи бор 1752 йили М.В.Ломоносов (1711–1765) томонидан қуйидагича берилган: физикавий кимё фани кимёвий ҳодисаларни физика фани ёрдамида ўрганувчи ва бу ҳодисаларнинг қонуниятларини назарий жиҳатдан очиб берувчи ҳамда тушунтирувчи фандир. М.В.Ломоносов физикавий кимёни “кимёнинг фалсафаси” деб айтган. Унинг назарий ва амалий тадқиқотлари ҳозирги кунларда ҳам ўз аҳамиятини йўқотмаган кашфиётларга олиб келган. У материя ва ҳаракатнинг сақланиш принципини тўғри талқин қилишга жуда яқинлашган. М.В.Ломоносовнинг атомистик тушунчалари иссиқликнинг кинетик табиати ҳақидаги хулосага олиб келди ва у “энг катта ва охириги совуқлик даражаси” мавжудлигини тахмин қилди, яъни заррачаларнинг ҳаракати тўлиқ тўхташига мос келувчи жуда кичик ҳарорат борлигини таъкидлади ҳамда термодинамика иккинчи қонунининг таърифларидан бири бўлмиш “иссиқлик совуқроқ жисмдан иссиқроқга ўз-ўзидан ўта олмаслигини” таъкидлаган.

XIX асрнинг бошларида Англияда Дальтоннинг (1801), Францияда Гей-Люссакнинг (1802), Италияда Авогадронинг (1811) илмий изланишлари натижасида газсимон ҳолатнинг қонунлари очилди ва атомистик тушунчалар кенг ривожланди. Гесснинг термохимё бўйича қилган ишлари ҳам ушбу даврга тегишлидир. Гальваник элементлар, электролиз, электролитларда токни ташиб ўтишга доир тадқиқотлар туфайли электрокимёнинг асослари вужудга келди. 1799 йилда Италияда Гальвани ва Вольт гальваник элемент яратдилар. 1802 йили В.В.Петров электр ёйи ҳодисасини очди. 1805 йилда Гротгус (Россия) электролиз назариясининг асосларини ишлаб чиқди. 1800 йили Дэви моддалар таъсирлашишининг электрокимёвий назариясини илгари сурди ва кимёвий тадқиқотларда электролизни кенг қўллади. Дэвининг ўқувчиси Фарадей 1834 йилда электролизнинг микдорий қонунларини

таърифлаб берди. 1836 йили Якоби (Россия) электролиз жараёнини тажрибага қўллаш масалаларини ҳал қилиб, гальванопластика ҳодисасини очди.

XIX асрнинг иккинчи ярмида Гульдберг ва Вааге (Норвегия) ҳамда Гиббс (АҚШ) кимёвий мувозанат ҳақидаги таълимотни ривожлантирдилар. Ле Шателье (Франция) ташқи шароитлар ўзгариши билан мувозанатнинг силжиши умумий принципларини очди. Вант-Гофф (Голландия) кимёвий мувозанат назариясини ривожлантирди. У суюлтирилган эритмаларнинг микдорий назариясини ҳам ишлаб чиққан. Гитторф ва Кольрауш (Германия) эритмаларда электр токини ташиб ўтишни ўргандилар. Аррениус (Швеция) 1883–1887 йилларда электролитик диссоциланиш назариясини ривожлантирди. Органик моддаларнинг тузилиш назариясини яратган А.М.Бутлеров (1861) ҳам физикавий кимёнинг ривожланишида катта из қолдирган олимлардандир. Буюк рус олими Д.И.Менделеев критик ҳароратнинг мавжудлигини очган (1860), газлар ҳолатининг умумий тенгламасини келтириб чиқарган (1874), эритмаларнинг кимёвий назариясига асос солган (1887). Менделеевнинг шогирди Д.П.Коновалов эритмалар назариясининг асосчиларидан биридир.

XIX асрнинг охиридаги буюк кашфиётлар атом тузилишининг мураккаблигини исбот қилди ва физикавий кимёнинг ривожланишига жуда катта хисса қўшди. Уларга Перрен (1895) ва Томсон (1897) томонидан электроннинг кашф қилиниши, Рентген Х-нурларни (1895) ва Беккерель радиоактивликни очишини (1896) айтиш мумкин. Бундан ташқари Планкнинг нурнинг квант табиатини (1900), Лебедевнинг нур босими мавжудлигини ҳамда Пьер Кюри ва Мария Кюри (Складовская) ларнинг радиоактивлик ҳодисасини ўрганишларини (1889) мисол қилиб кўрсатса бўлади.

XX асрнинг бошига келиб, физикавий кимё модда тузилиши, кимёвий термодинамика, эритмалар, кимёвий кинетика ва электрокимёларни ўрганувчи фан сифатида намоён бўлди. Янги назарий усулларнинг қўлланилиши билан атом, молекула ва кристаллларнинг тузилишини тадқиқот қилиш биринчи ўринга чиқди. Ушбу соҳада Резерфорд томонидан таклиф қилинган атомнинг ядро тузилиши

(1911) ва Бор томонидан водород атомининг биринчи микдорий назариясининг яратилиши (1913) жуда катта ютуқ бўлди. Кимёвий боғнинг табиати ва молекулаларнинг тузилишини ўрганиш атом тузилишини ўрганиш билан биргаликда олиб борилди. 1920 йилларда Коссель ва Льюис кимёвий боғнинг электрон назариясини ишлаб чиқдилар. 1927 йилда Гейтлер ва Лондон кимёвий боғнинг квант-механик назариясини ривожлантирдилар. Кейинчалик атом тузилишидаги катта кашфиётларга асосланиб, квант механикаси ва статистик физиканинг назарий усулларини ҳамда рентген, спектроскопия, масс-спектрометрия, магнит усуллари каби тажрибавий усулларга асосланиб, молекула ва кристаллларнинг тузилишини ўрганиш ва кимёвий боғ табиатини тушунишда катта ютуқлар қўлга киритилди.

XX асрнинг ўрталарида кимёвий реакциянинг тезлиги ҳақидаги таълимот, яъни кимёвий кинетика жадал ривожланди ва у молекулалар тузилиши ва молекуладаги атомлараро боғларнинг мустаҳкамлиги билан боғлиқ равишда олиб борилди. Физикавий кимёнинг янги бўлимлари пайдо бўлди ва муваффақиятли ривожланди. Уларнинг айримлари алоҳида фан сифатида университетларда ўрганилмоқда. Масалан, квант кимё, модда тузилиши, кинетика ва катализ, электрокимё, коллоид кимё, нанокимё, радиацион кимё, радиокимё, магнетокимё, юқори молекуляр бирикмаларнинг физик кимёси, силикатларнинг физик кимёси ва бошқалар шулар жумласидандир. Шуниси эътиборлики, физикавий кимё ва унинг бўлимлари саноатнинг ривожланиши ва бунинг учун чуқур назарий асослар талаб қилинганда, айниқса муваффақиятли ривожланган. Н.С. Курнаковнинг физик-кимёвий анализ бўйича йирик тадқиқотларини, А.Н.Фрумкиннинг электрокимё соҳасидаги ишларини, Н.Н.Семеновнинг занжирли реакциялар ва А.А.Балан-диннинг гетероген катализ назарияларини яратганликлари бунинг яққол мисолидир.

Физикавий кимёнинг ҳозирги вақтда ҳам жадал ривожланганлигининг далили сифатида куйидаги олимларнинг Нобель мукофоти лауреатлари бўлганлигини келтириш мумкин: энергия-

нинг калта импульси таъсирида мувозанатни силжитиш орқали ўта тез боровчи кимёвий реакциялар устида олиб борган тадқиқотлари учун (М.Эйген ва Р.Норриш, 1967); номувозанат жараёнлардаги ўзаролик муносабатларининг таърифланиши учун (Л.Онзагер, 1968); макромолекулаларнинг физик кимёси соҳасидаги назарий ва тажрибавий тадқиқотлари учун (П.Флори, 1977); номувозанат жараёнларнинг термодинамикасига ва айниқса диссипатив системаларнинг назариясига қўшган ҳиссаси учун (И.Пригожин, 1977); биологик энергияни ташишнинг молекуляр асослари бўйича тадқиқотлари учун (П.Митчелл, 1978); кимёвий реакциялар механизмларининг назариясини ривожлантиргани учун (К.Фукуи, Р.Хоффман, 1981); металлларнинг комплексларида электрон ўтишлари билан боровчи реакцияларнинг механизмларини ўргангани учун (Г.Таубе, 1983); полимер системаларининг термодинамикасига скейлинг концепциясини қўлагани учун (Де Жен, 1987); фотосинтетик реакция марказининг уч ўлчамли структурасини аниқлагани учун (Й.Дайзенхофер, Р.Хубер, Х.Мишел, 1988); магнит майдони юқори кучланганликка эга бўлган ЯМР-спектроскопия методологиясини ривожлантиришга қўшган ҳиссаси учун (Р.Эрнст, 1991); фуллеренни кашф этгани учун (Х.Крото, 1996); квант кимёнинг ҳисоблаш усулини ишлаб чиққани учун (А.Зевайл, 1999); биологик макромолекулаларнинг эритмалардаги уч ўлчамли структурасини аниқлаш учун ЯМР-спектроскопия усулини ишлаб чиққани учун (К.Вюхрич, 2002); хужайра мембраналарида каналларни, сув каналларини очгани учун (П.Эгр, 2002); ион каналларни структуравий ва механистик ўргангани учун (Р.МакКиннон, 2003); каттик юзаларда боровчи кимёвий жараёнлар соҳасидаги тадқиқотлари учун (Г.Эртл, 2007).

Физикавий кимё мустақил фан бўлиб, у ўзининг тадқиқот усулларига эга ва кимё-технологик фанларнинг назарий базасидир. Физикавий кимёнинг ишлаб чиқаришдаги аҳамияти катта, чунки кимёвий жараёнларни амалга оширишда унинг механизмини мукамал билиш талаб қилинади. Шу сабабли, физикавий кимё фақатгина назарий фан сифатидагина ривожланмасдан, балки қўпгина ишлаб

чиқариш жараёнларининг пайдо бўлишига ҳам сабаб бўлган. Физикавий кимёнинг қатор амалий йўналишлари техник фанларнинг бўлимларига айланган (металлургия жараёнларининг назарияси, металллар коррозияси ҳақидаги таълимот). Кимёвий технологиянинг ривожланишида ҳам физикавий кимёнинг аҳамияти катта: жараён ва аппаратларнинг барча назарияси амалий физик кимёдир.

Ҳозирги кунда, юқорида таъкидлаганимиздек, “Квант кимё”, “Модда тузилиши”, “Коллоид кимё”, “Нанокимё” ва “Юқори молекуляр бирикмалар кимёси” курслари мустақил фанлар сифатида университетларда ўқитилаётганлигини инобатга олиб, замонавий физикавий кимё фанининг қуйидаги асосий бўлимларини кўрсатиш лозимдир: кимёвий термодинамика (феноменологик термодинамика, кимёвий мувозанат, статистик термодинамика, номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси), эритмалар термодинамикаси, гетероген фазавий мувозанатлар, кимёвий реакцияларнинг кинетикаси ва катализ, электрокимё.

Дарслик физикавий кимёда ҳозирги кунда ташкил топган ҳолатни акс эттиради ва Ўзбекистон Миллий университетининг аввал физикавий кимё ва ҳозирда физикавий ва коллоид кимё деб номланувчи кафедра профессор-ўқитувчиларининг кўп йиллик илмий-педагогик тажрибаси асосида, университетларнинг кимё факультетлари учун физикавий кимё курси бўйича дастурга мос равишда ёзилган.

I БОБ. КИМЁВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА

I.1. Термодинамиканинг ривожланиш босқичлари, вазифалари ва қўлланилиш чегаралари

Термодинамика физик, техник ва кимёвий термодинамикаларга бўлинади. Термодинамика иссиқлик билан ишни ўзаро ўтиш ҳодисаларини ифодаладиган макроскопик назариядир. Термодинамикада кўриладиган макроскопик системаларнинг муҳим томони шундан иборатки, уларнинг энергиясини бевосита ўлчаб бўлмайди, фақат система алоҳида заррачалари (атом, молекула, ион) энергиясининг ўзгаришини ўлчаш имконияти бор. Макроскопик система энергиясининг ўзгариши иссиқлик ёки иш кўринишида аниқланади. Аввал иссиқлик ва иш бир-биридан мустақил равишда кўриб чиқилар эди. Фақат XIX асрнинг ўрталаридагина макроскопик системада ички энергиянинг қандайдир физик катталиқ сифатида мавжуд эканлигини ўрнатишга муваффақ бўлинди. Бунинг учун эса, аввал номаълум бўлган табиат қонуни – термодинамиканинг биринчи қонуни очиш талаб қилинди. Кейинчалик бошқа ўлчаб бўлмайдиган катталиқлардан (энтропия, кимёвий потенциал) фойдаланиш зарурати туғилди. Бундай ўлчаб бўлмайдиган катталиқларнинг термодинамиканинг математик аппаратида кенг қўлланилиши термодинамика фанининг ўзига хос томони бўлиб, уни ўрганишни жуда ҳам қийинлаштиради. Аммо, ҳар бир ўлчаб бўлмайдиган катталиқ термодинамикада ўлчанадиган катталиқларнинг функциялари сифатида аниқ белгиланган ва термодинамиканинг барча хулосаларини тажрибада текшириш мумкин. Система хоссаларини ифодалаш учун махсус термодинамик ўзгарувчилардан ёки термодинамик параметрлардан фойдаланилади. Улар ёрдамида иссиқлик ва ишнинг ўзаро ўтишлари билан боғлиқ бўлган ҳодисалар физик катталиқлар орқали ифодаланади. Буларнинг ҳаммаси макроскопик катталиқлар бўлиб, молекулалар катта гуруҳининг хоссаларини ифодалайди. Ушбу катталиқларнинг ҳаммасини бевосита ўлчаб бўлмайди.