

**Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi
Bakı Dövlət Universiteti**

E.Ə. Məsimov, H.Ş. Həsənov, B.G. Paşayev

MAYE MƏHLULLARIN ELEKTRİK KEÇİRİCİLİYİ

(monoqrafiya)

**Monoqrafiya Bakı Dövlət Universitetinin Fizika problemləri
ETİ-nin Elmi Şurasının 30 aprel 2008-ci il
tarixli qərarı ilə çap olunur**

Bakı-2011

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
E.Ə. Məsimovun ümumi redaktorluğu ilə

Rəy verənlər:

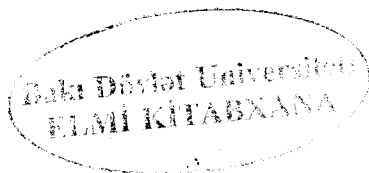
541.1
M54

fizika-riyaziyyat elmləri namizədi
A.R. İmaməliyev,
fizika-riyaziyyat elmləri namizədi, dosent
H.F. Abbasov

E.Ə. Məsimov, H.Ş. Həsənov, B.G. Paşayev. Maye məhlulların elektrik keçiriciliyi-Bakı, 2011, 84 səh.

Monoqrafiyada maye məhlulların ion elektrik keçiriciliyinin nəzəriyyəsi, ölçülməsi üsulu və təcrübi nəticələrin təhlili şərh edilmişdir.

Monoqrafiya Universitetlərin fizika və kimya fakültələrinin magistrləri, aspirantları və elmi işçiləri üçün nəzərdə tutulmuşdur.



GİRİŞ

Çoxlu sayda təcrübi tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, maddənin bərk halında elektrik xassəsi bilavasitə onun strukturu ilə əlaqədardır. Bərk cismin elektrik keçiriciliyinin elektron nəzəriyyəsi də məhz bu prinsip əsasında qurulmuşdur. Bərk cismin struktura malik olması onu göstərir ki, belə cisimlərdə struktur elementi uzaq məsafələrdə təkrarlanır, yəni uzağa düzülüş mövcuddur. Maddənin maye halında isə uzağa düzülüş olmadığından (yaxına düzülüş mövcuddur) elektrik xassəsinin kvant nəzəriyyəsini mayelər üçün ümumiləşdirmək mümkün olmamışdır. Odur ki, maddənin maye halında elektrik xassəsinə analiz etmək üçün elektrik keçiriciliyinin fenomenoloji nəzəriyyəsindən istifadə edilir.

Maye maddələrin elektrik keçiriciliyinə dair təcrübi materialları analiz edərək A.F. İoffe göstərmişdir ki, bərk və maye cisimlərin elektrik keçiriciliyində prinsipal fərq yoxdur. Bu onu göstərir ki, maddənin elektrik xassəsində yaxına düzülüş mühüm rol oynayır.

Əgər mayenin strukturu məlumdursa, onda onun elektrik xassəsinin izahı asanlaşır, əksinə, struktur məlum olmadıqda, onun elektrik keçiriciliyini tədqiq edərək strukturu haqqında müəyyən fikir söyləmək olar. Onu da qeyd edək ki, mayelərin strukturunun elektrik xassələri əsasında analizi Y.İ. Frenkelin ideyasına əsaslanmaqla daha əlverişli olur. Frenkelə görə mayelərin xassələri qazlara nisbətən bərk cismə daha yaxındır. Bu mülahizədən irəli gəlir ki, mayelərdə molekullar, atomlar və ionlar qazlardan fərqli olaraq yaşama müddətinin çox hissəsini tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqsi hərəkətdə olurlar. Odur ki, mayelərdə yaxına düzülüş strukturu, daha dəqiq desək yaxına düzülüşün statistikasının xarakteri mənə kəsb edir. Böhran temperatura yaxınlaşdıqca mayelərdə yaxına düzülüş daha çox pozulur və maye xassəsinə görə qaza yaxınlaşır. Lakin maye

halının ümumi xarakteristikaları bir sıra səbəblərdən mürəkkəbləşə bilər:

Birincisi, mayelərdə onun strukturunu müəyyən edən struktur elementləri dəyişə bilər. Buna klassik misal olaraq kükürdü (S) göstərmək olar. Kükürd maye halında mürəkkəb molekulyar quruluşa malikdir. Belə ki, temperaturdan asılı olaraq S_8 , S_6 və S_2 molekulları əmələ gəlir. Struktur elementinin dəyişməsi ilə təbiidir ki, mayenin fiziki xassələri də dəyişir. Doğrudan da, maye kükürdün özlülüyünün temperaturdan asılılığında 200-240⁰S intervalında kəskin maksimum müşahidə olunur.

Beləliklə, kükürdün təmsalında aydın olur ki, mayenin təşkil olunduğu struktur elementi kristalın struktur elementindən fərqlənir. Onu da qeyd etmək ki, mayelərdə struktur elementləri arasında keçid müəyyən temperatur intervalında baş verir, yəni bir dinamik tarazlıq halı digər tarazlıq halına arasıkmədən keçir. Bu cəhət mayeləri bərk cisimlərdən fərqləndirir. Struktur elementin dəyişməsi ilə yanaşı yaxına düzülüşün xarakterində də dəyişikliklər baş verə bilər. Mayelərin rentgen analizi bu fikrin doğruluğunu təsdiq edir.

Məlumdur ki, allotropik çevrilmələr zamanı kristalların fiziki xassələri dəyişir. Anoloji olaraq, yaxına düzülüş dəyişdikdə mayelərin də fiziki xassələri dəyişməlidir. Bir daha qeyd etmək ki, mayelərdə yaxına düzülüş müəyyən temperaturda sıçrayışla deyil, tədricən müəyyən temperatur intervalında baş verir. Başqa sözlə, mayelərdə "allotropik dəyişmələr" zamanı yaxına düzülüşün müxtəlif struktur elementlərinin dinamik tarazlığı mövcud olur və xarici şəraitdən, xüsusən temperaturdan, asılı olaraq bu və ya digər struktur elementi üstünlük təşkil edir.

§1. Elektrolitlərin dissosiasiyası

Fiziki və kimyəvi xassələrinə görə bir-birinə yaxın olan komponentlərdən təşkil olunan məhlullara ideal məhlullar deyilir (məsələn, benzol-toluol, n-heptan – n-oktan). İdeal məhlullarda komponentlərin molekulları arasında qarşılıqlı təsir çox zəif olur və onlar bir-birindən yalnız ölçülərinə və formalarına görə azacıq fərqlənirlər. İdeal məhlullarda hər bir komponentin aktivliyi onun molyar hissəsi ilə düz mütənəsbidir. Kifayət qədər duru məhlullara ideal məhlullar kimi baxmaq olar. Belə məhlullar üçün Raul, Henri və Vant-Hoff qanunları ödənilir. Vant-Hoff qanununa görə məhlulda həllolan maddənin molekullarının osmotik təzyiği (P_{osm}^0)

$$P_{osm}^0 = cRT \quad (1.1)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada c -məhlulun konsentrasiyası (mol/l -lə), T -mütləq temperatur, R -universal qaz sabitidir. Bu tənliyi real məhlullara tətbiq etmək üçün Vant-Hoff izotermik əmsal (i) adlanan düzəliş əmsalı daxil etmişdir.

$$P_{osm} = icRT \quad (1.2)$$

Bu əmsal hər bir məhlul üçün təcrübi olaraq onun buxarının təzyiqinin azalmasına, qaynama temperaturunun artmasına və ya donma temperaturunun azalmasına əsasən tapılır.

Raul və Vant-Hoff qanunlarına tabe olan məhlullar üçün konsentrasiyaya görə nəzəri hesablanmış qaynama temperaturunun artmasını- ΔT_{qay}^0 , bərkimə temperaturunun azalmasını- ΔT_{don}^0 , osmotik təzyiği- P_{osm}^0 , bu qanunlara tabe olmayan məhlullar üçün isə uyğun olaraq, ΔT_{qay} , ΔT_{don} , P_{osm} ilə işarə etsək onda i izotermik əmsalını

$$i = \frac{P_{osm}}{P_{osm}^0} = \frac{\Delta T_{qay}}{\Delta T_{qay}^0} = \frac{\Delta T_{don}}{\Delta T_{don}^0} \quad (1.3)$$

nisbətləri ilə ifadə etmək olar. Təcrübələr göstərir ki, i əmsalı duzların məhlullarının konsentrasiyası azaldıqca artır və onun qiyməti 2, 3, 4-tam ədədlərinə yaxınlaşır. Məsələn, bir valentli metallardan təşkil olunmuş duzlar və bir əsaslı turşuların məhlulları üçün $i = 2$ qiymətinə, ikivalentli metallardan əmələ gəlmiş duzların və ikiasaslı turşuların məhlulları üçün $i = 3$ konsentrasiyanın kifayət qədər kiçik qiymətlərində isə $i = 2$ qiymətinə yaxınlaşır. Beləliklə, duzlar, turşular və əsaslar suda həll olaraq ekvimolekulyar miqdarda digər maddələrə nəzərən daha çox osmotik təzyiq yaradırlar.

Məhlullarda osmotik təzyiqin qeyri adi böyük olmasının həllolan maddənin hissəciklərinin daha kiçik hissəciklərə parçalanması ilə əlaqədar olduğunu fərz etmək təbii olardı (osmotik təzyiq, məlum olduğu kimi, məhlulun vahid həcmində həllolan maddənin hissəciklərinin sayı ilə müəyyən olunur). Bu fərziyyəni isveç alimi Arrenius irəli sürmüşdür. Duzların, turşuların və əsasların məhlulları daha bir xüsusiyyətə malikdirlər-onlar elektrik cərəyanını keçirirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, susuz duzlar, əsaslar, turşular və təmiz su elektrik cərəyanını keçirmirlər. Deməli, onlar suda həll olduqda sistem ilə dəyişikliyə məruz qalır ki, bu dəyişikliklər alınan məhlulların elektrik keçirməsinə səbəb olurlar.

Beləliklə, duzların, əsasların və turşuların suda duru məhlullarının elektrik keçirməsi və onların bir sıra xassələrinin (bərkimə temperaturunun, qaynama temperaturunun, osmotik təzyiqinin) qeyri elektrolit duru məhlulların uyğun xassələrindən fərqlənmələri Arrenius tərəfindən elektrolitin dissosiasiya, yəni həll olan maddənin hissəciklərinin ionlara parçalanması haqqında fərziyyəsinə gətirib çıxardır. Məhlullarda ionlara parçalanan maddələr elektrolitlər adlanır. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinə görə elektrolitlər suda həll olduqda onlar müsbət və mənfi ionlara dissosiasiya edirlər. Kationlar adlanan müsbət ionlara hidrogen və metalların ionları aiddir. Anionlar adlanan mənfi ionlara isə turşu qalıqlarının ionları və hidroksid

ionları aiddir. Elektrolit dissosiasiyaya misal olaraq xörək duzunun ($NaCl$) Na^+ və Cl^- ionlarına parçalanmasını göstərmək olar.



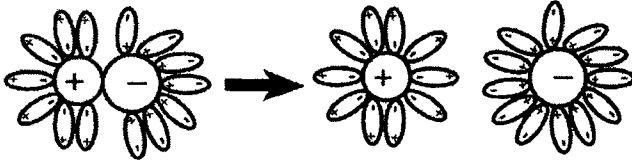
Beləliklə, elektrolitlərin suda məhlullarının Vant-Hoff və Raul qanunlarına ilk baxışdan zidd olan xüsusiyyətləri izah edilir. Lakin Arrenius nəzəriyyəsi məhlullarda baş verən mürəkkəb prosesləri nəzərə ala bilmədi. Beləliklə, bu nəzəriyyədə ionlara sərbəst hissəciklər kimi baxılmış, onların həlledici ilə qarşılıqlı təsirləri nəzərə alınmamışdır. Lakin bu nəzəriyyədən fərqli olaraq, Mendeleyev özünün həllolan maddə ilə həlledicinin qarşılıqlı təsirinə əsaslanmış elektrolit məhlulların kimyəvi və hidrotlaşma nəzəriyyəsini vermişdir. Beləliklə, elektrolitlərin sulu məhlullarında dissosiasiya etmiş ionların hidrotlaşması ideyası bu iki nəzəriyyənin birləşməsinə səbəb oldu.

Polyar maddə həll olduqda molekulda əks işarəli yükə malik hissəciklər arasındakı qarşılıqlı cazibə zəifləyir və rabitə polyarlaşır. Bu, onunla izah olunur ki, yüksək dielektrik nüfuzluğuna (ϵ) malik olan mühitdə ($\epsilon_{su} = 81$) ionlar arasındakı cazibə qüvvəsi Kulon qanununa görə ϵ dəfə zəifləyir

$$F = \kappa \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2} \quad (1.4)$$

Dielektrik nüfuzluğu böyük olan mühitlərdə maddələr daha çox dissosiasiya edirlər. Xörək duzu kristalı suda həll olduqda suyun polyar molekulları müsbət qütbləri ilə xlor ionuna, mənfi qütbləri isə natrium ionuna yönəlir və onları cəzb edərək mövcud rabitələri zəiflədirlər və $NaCl$ natrium və xlor ionlarına şəkil 1.1-dəki sxem üzrə dissosiasiya edirlər. Bu zaman məhlulda olan ionlar solvatlaşmış (su mühitinə hidratlaşmış) olurlar. Həllolma prosesində ionların ayrılması

üçün sərif olunan iş Gibbs sərbəst enerjisinin azalması ilə müşayiət olunan solvatasiya hesabına görülür.



Şəkil 1.1

Məhlulda ionların əmələ gəlməsi mexanizmi həm həllolma prosesində, həm də həllolmadan sonra ionlarla həlledicinin molekulları arasında güclü qarşılıqlı təsirin olduğunu göstərir. Su məhlullarında hidratlaşma prosesi onların bütün xassələrində özünü biruzə verir. Məhluldan ayrıldıqdan sonra bütün elektrolitlər özündə müəyyən miqdarda kristallizasiya suyu saxlama qabiliyyəti və ya ionların yenidən birləşərək molekul əmələ gətirə bilməməsi məhz hidrotlaşma prosesi ilə bağlıdır. İon-dipol qarşılıqlı təsiri kiçik radiusa və eyni zamanda böyük yükə malik olan müsbət ionların (məsələn, Al^{3+}) hidratlaşma zamanı daha intensiv olur. Elektrolitlərdə ionların dissosiasiyasının onların ölçülərindən asılılığı müxtəlif elektrolitlərin elektrik keçiriciliklərini müqayisə etdikdə daha aşkar nəzərə çarpır (cədvəl 1.1).

Cədvəl 1.1

Xloridlər	Metal ionunun radiusu, Å	Elektrik keçiricilik, $Om^{-1}sm^2mol^{-1}$	
		Ərimiş halda	0.01 mol/l sulu məhlulda
LiCl	0,60	166,6	92,1
NaCl	0,95	135,5	102,0
KCl	1,32	103,5	122,4
CsCl	1,69	66,7	125,2

İlk baxışdan gözləmək olar ki, kristallik halda xloridlərdə ionların radiusları *Li* -dan *Cs* -a qədər artdığından ən böyük elektrik keçiriciliyə (yürüklüyə) litium xlorid ən kiçik elektrik keçiriciliyə isə sezium xlorid malik olmalıdır. Doğurdan da ərimiş xloridlərin elektrik keçiriciliyinin təcrübi öyrənilməsi bunu təsdiq edir. Lakin həmin xloridlərin sulu məhlullarının elektrik keçiriciliyinin tədqiqi göstərir ki, ən böyük elektrik keçiriciliyinə sezium xlorid, ən kiçik elektrik keçiriciliyinə isə litium xlorid malik olur. Buna səbəb çox kiçik radiusa malik olan litium ionlarının daha çox hidratlaşması və bunun nəticəsində onların yerdəyişmə sürətlərinin (elektrik keçiriciliyinin) digər ionlara nəzərən kiçik olmasıdır. Litium ionunun başqa ionlara nəzərən daha çox hidratlaşmasını onun daha böyük hidratlaşma enerjisinə malik olması da təsdiq edir.

Hidratlaşma enerjisi və ya hidratlaşma istiliyi dedikdə ionun qaz halından məhlula köçürülməsi üçün lazım olan enerji (istilik) başa düşülür. İonların hidratlaşma prosesinin əhəmiyyətini göstərmək üçün kalium xlorid kristalının suda həll olmasına baxaq. Kalium xlorid kristalını ionlara ayırmaq üçün 163 *kkal/mol* qədər enerji tələb olunur. Bu enerji əsasən hidrotlaşma enerjisi hesabına təmin olunur. Kalium xlorid üçün bu enerjinin qiyməti 159 *kkal/mol* -dur. Çatışmayan

$$\Delta E = (163 - 159) \frac{\text{kkal}}{\text{mol}} = 4 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$$

(*kT*) hesabına ödənilir və beləliklə, həllolma prosesi ətraf mühitdən enerji (istilik) udulması ilə müşayiət olunur. Maraqlıdır ki, hidratlaşma prosesində ionların özlərinin elektron örtükləri deformasiya olunur (onlar polyarlaşır) və bu da ionlar olan məhlulların rənglərinə təsir edir.

Qeyd etdiyimiz kimi, ionu qaz halından məhlula köçürmək üçün tələb olunan istilik və ya hidratlaşma enerjisi ionla həlledicinin moleklları arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyini xarakterizə edir. Bir sıra ionların hidratlaşma

enerjisini K. Mişenko təcrübi olaraq təyin etmişdir. Alınan qiymətlər cədvəl 1.2-də verilmişdir.

Cədvəl 1.2

Müxtəlif ionların hidratlaşma enerjisi

İon	Hidratlaşma istiliyi, kkal/mol	İon	Hidratlaşma istiliyi, kkal/mol	İon	Hidratlaşma istiliyi, kkal/mol
H^+	263	Mg^{2+}	470	F^-	113
H_3O^+	110	Ca^{2+}	375	Cl^-	79
Li^+	121	Sr^{2+}	338	Br^-	72
Na^+	98	Ba^{2+}	312	J^-	63
K^+	80	Zn^{2+}	501	OH^-	116
Rb^+	74	Cd^{2+}	445	NO_3^-	72
Cs^+	63	Ag^+	109	SO_4^{2-}	243
NH_4^+	79	Te^+	80	$HCOO^-$	93

§2. Dissosiasiya dərəcəsi və dissosiasiya sabiti

Əgər elektrolit məhlullarında elektrolitin molekulları tam dissosiasiyaya uğrayıbsa, onun osmotik təzyiqi və ona mütənasib olan bütün kəmiyyətlər qeyri-elektrolit məhlullarında müşahidə olunan qiymətlərindən tam ədədlər qədər böyük olacaqlar. Lakin təcrübələr göstərir ki, izotermik əmsalı (i) kəsr ədədlərə bərabər olur və məhlul durulaşdıqca tam ədədlərə yaxınlaşır. Arrenius bu təcrübi faktı izah etmək üçün hesab etmişdir ki, elektrolitin hamısı yox, bir hissəsi ionlara dissosiasiya edir və bu hissəni xarakterizə etmək üçün dissosiasiya dərəcəsi adlanan α kəmiyyətini daxil etdi.

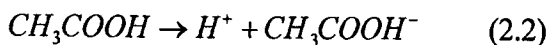
ümumi sayına (n_0) olan nisbətində deyilir.

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \quad (2.1)$$

Müəyyən olunmuşdur ki, elektrolitləri dissosiasiya dərəcələrinə görə güclü və zəif elektrolitlərə bölmək olar.

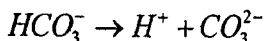
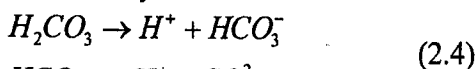
Güclü elektrolitlər su məhlullarında praktik olaraq tam dissosiasiya etmiş olurlar ($\alpha = 1$). Güclü elektrolitlər üçün dissosiasiya dərəcəsi məna kəsb etmir və izotonik əmsalın tam ədəd olmaması başqa hadisələrlə bağlıdır. Zəif elektrolitlər qismən dissosiasiya edirlər, məhlulda ionlar və dissosiasiya etməmiş molekullar arasında dinamik tarazlıq yaranır. Güclü elektrolitlərə bir sıra qeyri-üzvi duzları, praktik olaraq bütün qələviləri və güclü qeyri-üzvi turşuları, zəif elektrolitlərə isə əksər üzvi turşuları aid etmək olar.

Zəif elektrolitlərdə ionlar və molekullar arasında tarazlıq yarandığı halda, kimyəvi tarazlıq qanunlarından istifadə edərək tarazlıq sabitini hesablamaq olar. Məsələn, sirkə turşusunun dissosiasiyası zamanı tarazlıq sabiti üçün



$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (2.3)$$

olduğunu yaza bilərik. Burada kəsrin surətində ionların konsentrasiyaları, məxrəcdə isə dissosiasiya olunmamış molekulların konsentrasiyasıdır. Zəif elektrolitlər üçün tarazlıq sabitini dissosiasiya sabiti də adlandırırlar. Dissosiasiya sabiti elektrolitin və həlledicinin təbiətindən aslıdır. Bu kəmiyyət verilmiş elektrolitin dissosiasiya olunma qabiliyyətini xarakterizə edir. K böyük olduqda elektrolit daha asan dissosiasiya edir. Çox əsaslı turşular və çoxvalentli metalların əsasları mərhələlərlə dissosiasiya edirlər. Məsələn, karbonat turşusu iki mərhələdə dissosiasiya edir.



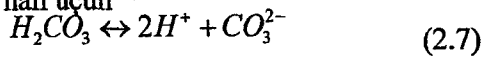
Dissosiasiya sabiti birinci proses üçün

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}, \quad (2.5)$$

ikinci proses üçün isə

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (2.6)$$

olar. Yekun tarazlıq halı üçün



dissosiasiya sabiti

$$K = \frac{[H^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} \quad (2.8)$$

qiymətini alır. Göründüyü kimi, K_1 , K_2 və K kəmiyyətləri arasında əlaqə

$$K = K_1 \cdot K_2 \quad (2.9)$$

kimidir. Mərhələli dissosiasiya halı üçün

$$K_1 > K_2 > K_3 \dots \quad (2.10)$$

bərabərsizliyi ödəyir. Bu onunla izah olunur ki, ionu neytral molekuldan qoparmaq üçün lazım olan enerji minimum olub sonrakı mərhələdəki dissosiasiya üçün lazım olan enerjiden kiçik olur.

İki iona parçalanan elektrolitin konsentrasiyasını c , verilmiş məhlulda dissosiasiya dərəcəsinə α ilə işarə etsək, hər bir ionun məhlulda konsentrasiyası $c \cdot \alpha$, dissosiasiya etməmiş molekulların konsentrasiyası isə $c(1 - \alpha)$ olar. Onda dissosiasiya sabiti üçün tənlik aşağıdakı kimi

$$K = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} \quad (2.11)$$

və ya

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c \quad (2.12)$$

olar. Dissosiasiya dərəcəsinə bilərək bu ifadə vasitəsilə verilmiş konsentrasiya üçün dissosiasiya sabitinin qiymətini hesablamaq olar. Bu ifadə Ostvaldın durulaşdırma qanunu adlanır. Sadə

halda elektrolitin dissosiasiyası zəif olduqda ($\alpha \ll 1$) (2.12) ifadəsinə görə

$$K \cong \alpha^2 c \quad \text{və ya} \quad \alpha \cong \sqrt{\frac{K}{c}} \quad (2.13)$$

alınır. Bu düsturdan görüldüyü kimi, məhlulu durultduqca onun dissosiasiya dərəcəsi artır. Bir sıra zəif elektrolitlər üçün dissosiasiya sabitinin qiymətləri cədvəl 2.1-də verilmişdir.

Cədvəl 2.1

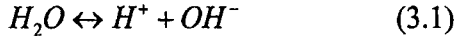
Bir sıra zəif elektrolitlərin dissosiasiya sabitləri

Elektrolit		Dissosiasiya sabiti (K)	Elektrolit		Dissosiasiya sabiti (K)
Adları	Kimyəvi formului		Adları	Kimyəvi formulu	
Azot turşusu	HNO ₃	4 · 10 ⁻⁴	Karbonat turşusu	H ₂ CO ₃	K ₁ = 4.5 · 10 ⁻² K ₂ = 4.7 · 10 ⁻¹¹
Hidrogen peroksid	H ₂ O ₂	K ₁ = 10 ⁻¹² K ₂ = 6 · 10 ⁻²⁵	Sirkə turşusu	CH ₃ COOH	2 · 10 ⁻⁵
Silikat turşusu	H ₂ SiO ₃	K ₁ = 10 ⁻¹⁰ K ₂ = 10 ⁻¹²	Hidrogen flüor	HF	7 · 10 ⁻⁴
Sulfat turşusu	H ₂ SO ₄	K ₁ = 2 · 10 ⁻² K ₂ = 6 · 10 ⁻⁶	Sianid turşusu	HCN	8 · 10 ⁻¹⁰
Hidrogen sulfid turşusu	H ₂ S	K ₁ = 6 · 10 ⁻⁸ K ₂ = 10 ⁻¹⁴	Ammonium hidroksid	NH ₄ OH	2 · 10 ⁻⁵

Nəhayət, qeyd etmək lazımdır ki, dissosiasiya sabiti verilmiş elektroliti xarakterizə edir. Sabit temperaturda verilmiş həlledici üçün dissosiasiya sabiti dəyişmir. Dissosiasiya dərəcəsi isə məhlulun verilmiş konsentrasiyasında elektroliti xarakterizə edir və konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişir. Konsentrasiya artdıqca ionların məhlulda rekombinasiya etməsi, yəni onların birləşib neytral molekula çevrilməsi ehtimalı artır. Bu isə elektrolitin dissosiasiya dərəcəsinə azaldır və tərsinə konsentrasiyanın azalması α -nı artırır və o vahidə yaxınlaşır (tam dissosiasiya halı).

§3. Suyun dissosiasiyası

Suyun molekulları çox zəif və dönən ionlaşma qabiliyyətinə malikdir və ionlaşma prosesində su molekulu hidrogen (H^+) və hidroksil (OH^-) ionlarına parçalanır. Suyun dissosiasiyası prosesində su molekulları ilə ionlar arasında tarazlıq yaranır.



Suyun dönən ionlaşması onun canlı hüceyrələrdə rolunu və xassələrini başa düşmək üçün çox vacib olduğundan ionlaşma dərəcəsinin kəmiyyətə xarakterizə edilməsi lazımdır. Dönən reaksiyaların bəzi ümumi xassələrinə nəzər yetirək. Tutaq ki, A və B maddələri arasında kimyəvi reaksiya nəticəsində C və D maddələri yaranır və reaksiya dönəndir:



İstənilən kimyəvi reaksiya tarazlıq sabiti ilə xarakterizə olunur. A maddəsinin və B maddəsinin və ya hər ikisinin konsentrasiyası artdıqda (3.2) reaksiyası soldan sağa gedəcəkdir və bu proses yeni bir tarazlıq yaranana qədər davam edəcəkdir. Əksinə C və D maddələrinin konsentrasiyaları artdıqda isə reaksiya sağdan sola gedəcəkdir və yeni tarazlıq halı yaranana kimi davam edəcəkdir. Düz istiqamətdə (soldan sağa) gedən reaksiyanın ν_1 -sürəti reaksiyaya girən A və B maddələrinin $[A]$ və $[B]$ molyar konsentrasiyalarının hasili ilə düz mütənasibdir

$$\nu_1 = K_1[A][B] \quad (3.3)$$

Burada K_1 -mütənasiblik əmsəlidir. Tərs reaksiyanın (sağdan sola) ν_2 -sürəti isə

$$\nu_2 = K_2[C][D] \quad (3.4)$$

olacaqdır. Tarazlıq halında düz və tərs reaksiyaların sürətləri

bərabər olacaqdır.

$$v_1 = v_2 \quad (3.5)$$

və ya

$$K_1[A][B] = K_2[C][D] \quad (3.6)$$

Buradan

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (3.7)$$

alırıq. (3.7) ifadəsində $\frac{K_1}{K_2} = K_{tar.}$ sabiti ilə əvəz etsək (3.7)

ifadəsi

$$K_{tar.} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (3.8)$$

şəklinə düşər. Tarazlıq sabiti verilmiş temperaturda gedən istənilən kimyəvi reaksiyanı kəmiyyətcə xarakterizə edir.

İndi isə ümumi mülahizələr əsasında suyun ionlaşmasına baxaq. Qeyd olunduğu kimi, suyun dönən ionlaşması zamanı hidrogen və hidroksil qrupları əmələ gəlir. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, suda hidrogen ionu (H^+) çılpaq olmur, yəni sərbəst protonlar olmur və onlar həmişə hidratlaşmış olurlar. Hidrogen ionunun hidratlaşmış forması hidronium və ya hidroksonium adlanır. Bu ion (H_3O^+) kimi işarə olunmasına baxmayaraq əslində hər bir ion bir neçə su molekulu ilə əhatə olunmuş olur.

Məlumdur ki, aşağı temperaturlarda su çox zəif dissosiasiya edir. $t = 25^{\circ}S$ -də təmiz suyun verilmiş anda hər on milyon molekulundan biri ionlaşmış olur. Suyun belə zəif ionlaşmasına baxmayaraq əmələ gələn H^+ və OH^- ionları bioloji proseslərdə mühüm rol oynayır. Bu proses üçün tarazlıq sabitini yazsaq

$$K_{tar.} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (3.9)$$

alarıq. Sistemdə dissosiasiya olunmamış su molekullarının konsentrasiyası çox böyük olduğundan 1000q suyun onun molyar kütləsinə nisbəti $1000/18 \approx 55,5 \text{ mol}$ olur. Suda hidrogen və hidroksil qruplarının çox kiçik konsentrasiyalarında ($1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$) bu kəmiyyət praktik olaraq sabit götürülə bilər. Onda (3.9) ifadəsini

$$K_{tar.} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{55,5} \quad (3.10)$$

və ya

$$55,5 K_{tar.} = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (3.11)$$

kimi yaza bilərik. $K_{tar.}$ -kəmiyyətinin ədədi qiyməti təmiz suyun elektrikkeçiriciliyinin ölçülməsindən alınan qiymətlərə əsaslanaraq tapılmış və $t = 25^0 S$ -də $K_{tar.} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l}$ olmuşdur. Tarazlıq sabitinin bu qiymətini (3.11)-də yerinə yazsaq

$$55,5(1,8 \cdot 10^{-16}) = 99,9 \cdot 10^{-16} \approx 1 \cdot 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (3.12)$$

alarıq. Burada $55,5 K_{tar.} = K_w$ -əvəzlənməsini etsək

$$K_w \approx 1 \cdot 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (3.13)$$

yaza bilərik. Burada K_w -kəmiyyəti suyun ion hasilı adlanır. Hidrogen və hidroksil ionlarının miqdarı təmiz suda olduğu kimi bir-birinə bərabər olan sulu məhlullar neytral məhlullar adlanır. İon hasilinin ədədi qiymətini bilməklə təmiz suda H^+ və OH^- ionlarının konsentrasiyasını hesablamaq olar. Təmiz su üçün $[H^+] = [OH^-]$ olduğundan

$$K_w = [H^+][OH^-] = [H^+]^2 \quad (3.14)$$

Buradan

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol} \quad (3.15)$$

Təmiz su üçün $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol}$ olar. Beləliklə təmiz suda və neytral sulu məhlullarda hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyaları bir-birinə bərabər götürülür. Suyun ion hasilı sabit olduğundan hidrogen ionunun konsentrasiyası $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ olarsa, onda $[OH^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ olar və əksinə.

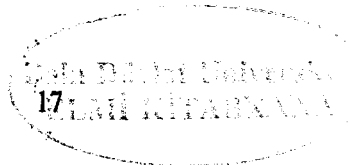
Sulfat turşusunun (H_2SO_4) suda məhlulunda hidrogen ionlarının konsentrasiyası çox böyük olduğundan hidroksil qruplarının konsentrasiyası çox kiçik, natrium hidroksidin ($NaOH$) suda məhlulunun isə əksinə, hidroksil qruplarının konsentrasiyası çox böyük olduğundan hidrogen ionlarının konsentrasiyası çox kiçik olur. Beləliklə, məhlulun H^+ və OH^- ionlarından birinin konsentrasiyasını bilməklə digərinin konsentrasiyasını hesablamaq olar.

§4. Suda hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyaları pH şkalası

İstənilən su məhlulunda hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyalarını ifadə etmək üçün ən əlverişli üsul

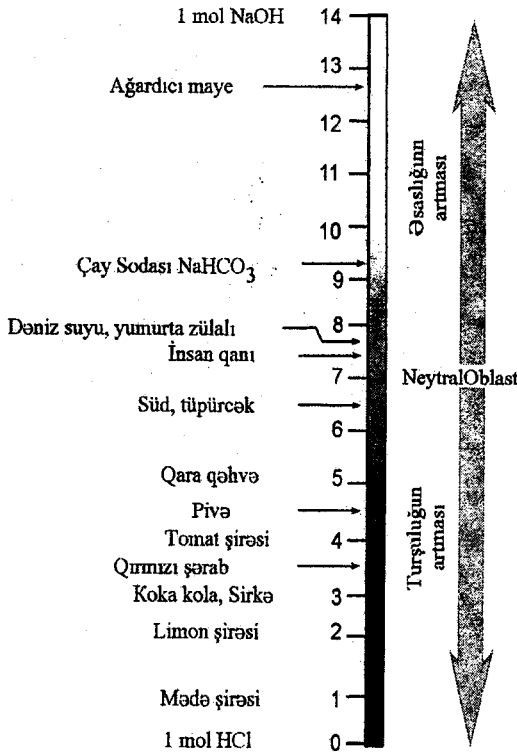
$$pH = \lg \frac{1}{[H^+]} = -\lg [H^+] \quad (4.1)$$

kimi təyin olunan pH -şkalasıdır. Qeyd edildiyi kimi, neytral məhlulda H^+ ionlarının konsentrasiyası $t = 25^\circ S$ -də $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ olduğundan



$$pH = \lg \frac{1}{1 \cdot 10^{-7}} = \lg(1 \cdot 10^7) = 7 \quad (4.2)$$

olur. Turşuluğu (pH) 7-dən böyük olan məhlullarda hidroksil ionlarının konsentrasiyası hidrogen ionlarının konsentrasiyasından böyük olur və məhlul qələvi xassəsi göstərir və əksinə, $pH < 7$ olduqda məhlulda hidroksil ionlarının konsentrasiyası az olur və məhlul turşu xassəsi göstərir. Şəkil 4.1-də bəzi mayelər üçün pH -in qiymətləri göstərilmişdir.



Şəkil 4.1. Turşuluq şkalası

Qeyd edək ki, koka-kolada ($pH = 3$) və qırmızı şərabda ($pH \approx 3,7$) hidrogen ionlarının konsentrasiyası onların qandakı konsentrasiyasından 10000 dəfə çoxdur. Bəzi hallarda məhlulun əsaslığı

$$pOH = \lg \frac{1}{[OH^-]} = -\lg [OH^-] \quad (4.3)$$

kimi də göstərilir. Asanlıqla görmək olar ki, pH və pOH bir-birilə sadə

$$pH + pOH = 14 \quad (4.4)$$

ifadəsilə əlaqədardırlar (cədvəl 4.1).

Cədvəl 4.1

$[H^+]_m$	pH	$[OH^-]_m$	pOH
1,0	0	10^{-14}	14
0,1	1	10^{-13}	13
0,01	2	10^{-12}	12
10^{-3}	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-10}	10
10^{-5}	5	10^{-9}	9
10^{-6}	6	10^{-8}	8
10^{-7}	7	10^{-7}	7
10^{-8}	8	10^{-6}	6
10^{-9}	9	10^{-5}	5
10^{-10}	10	10^{-4}	4
10^{-11}	11	10^{-3}	3
10^{-12}	12	0,01	2
10^{-13}	13	0,1	1
10^{-14}	14	1,0	0

Su məhlullarında pH -ı qiymətləndirmək üçün müxtəlif indikatorlardan (lakmus, fenolftalein və s.) istifadə olunur. Lakin məhlulun turşuluğunu dəqiq tapmaq üçün kimyəvi və klinik laboratoriyalarda hidrogen ionlarına həssas, Na^+ və K^+

ionlarına isə həssas olmayan xüsusi şüşə elektrodlardan istifadə olunur. pH -metr adlanan cihazlarda bu elektrodlardan gələn siqnal gücləndirilir və bu siqnal pH -ı dəqiq məlum olan məhlulun yaratdığı siqnalla müqayisə olunur.

pH -in tapılması çox vacibdir, çünki bioloji fermentlərin makromolekullarının katalitik aktivliyi və quruluş xüsusiyyətləri onun qiymətindən kəskin asılıdır. Bundan əlavə xəstəliklərin diaqnostikasında da pH -in qiymətinin məlum olması çox vacibdir. Məsələn, diabetin kəskin forması ilə xəstələnən adamların qanının pH -ı normal qiymətdən ($pH = 7,4$) kiçik olur və əksinə, bəzi xəstəliklər zamanı isə qanın turşuluğu (pH) normadan artıq olur.

§5. Maye dielektriklərin ion elektrik keçiriciliyi

Maye məhlullarda ion elektrik keçiriciliyi maye molekullarının dissosiasiyası hesabına yaranmış ionların (məxsusi elektrik keçiriciliyi) və sistemdə olan əlavələrin (aşqarların) ionlarının hərəkətləri ilə əlaqədardır. Mayelərdə, adətən, təmiz ion rabitələri və ona yaxın rabitələrlə bağlı heteropolyar molekullar dissosiasiya edirlər. Məlumdur ki, dissosiasiya dərəcəsi mayenin dielektrik nüfuzluğundan asılıdır. Böyük dielektrik nüfuzluğuna malik olan polyar mayelərdə ion rabitəli maddələr həmişə güclü dissosiasiyaya məruz qalırlar.

Aşqarların molekulları qismən dissosiasiyaya uğrayırlar və dissosiasiya dərəcəsi aşqarın konsentrasiyasından, aşqar molekullarının strukturundan və həlledicinin dielektrik nüfuzluğundan asılıdır.

Qeyri-polyar və zəif polyar maye dielektriklərdə molekulların dissosiasiya dərəcəsi az olduğundan elektrik keçiricilik əsasən aşqar molekullarının dissosiasiyası ilə

müəyyənləşir.

Mayelərdə molekulların hərəkəti haqqında Frenkel təsəvvürlərindən istifadə edərək maye dielektriklər üçün ion elektrik keçiriciliyini kəmiyyətə xarakterizə edən ifadəni almaq olar.

Əvvəlcə mayelərdə molekulların istilik hərəkətinə baxaq. Mayelərdə molekulların istilik hərəkəti mürəkkəb xarakter daşıyır. Mayelərdə istilik hərəkətinin enerjisi molekullar arasındakı ilişmə qüvvələrinə üstün gələrək molekulları birbirindən aralamaq üçün kifayət etmir. Müəyyən zaman müddətində ixtiyari molekul qonşu molekul və ya qonşu molekullarla möhkəm ilişmiş halda olur. Bu halda molekulun istilik hərəkəti müəyyən tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqslərdən ibarət olur. Lakin istilik hərəkəti hesabına molekul təsadüfi “uğurlu” toqquşma nəticəsində onu qonşu molekulardan aralaya bilmək üçün lazım olan kinetik enerjini əldə edər və irəliləmə hərəkəti etmək imkanı qazana bilər. Mayenin sıxlığının böyük olması və bununla əlaqədar böyük qarşılıqlı təsir qüvvələrinin olması nəticəsində molekulun mayədə belə yerdəyişməsi fəzada məhdud olur. Buna görə molekul öz ölçüsü tərtibində yol qət edərək digər yerdə bağlanır. Molekul ən kiçik potensial enerjiyə bağlanmış halda malik olur. Bağlı və sərbəst (aktiv) halda olan molekulların sayı bir sıra amillərdən asılıdır.

Əgər molekulun bağlı halda olduğu enerjisini U_1 ilə, sərbəst (aktiv) haldakı enerjisini U_2 ilə işarə etsək, onda uyğun hallardakı molekulların sayını

$$n_1 = A \cdot n_0 e^{-\frac{U_1}{kT}} \cdot \mathcal{G}_1 \quad (5.1)$$

$$n_2 = A \cdot n_0 e^{-\frac{U_2}{kT}} \cdot \mathcal{G}_2 \quad (5.2)$$

düsturları ilə ifadə etmək olar. Burada n_0 - 1sm^3 -də olan bütün molekulların sayı, \mathcal{G}_1 və \mathcal{G}_2 isə bağlı və sərbəst molekulların

tutduğu həcməldir. Əgər $\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_2$ olarsa, “dissosiasiya” dərəcəsi (molekulun qonşulardan ayrılma ehtimalı)

$$\frac{n_2}{n_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{e^{-\frac{U_2 - U_1}{kT}}}{1 + e^{-\frac{U_2 - U_1}{kT}}} \quad (5.3)$$

olar. Burada $U_2 - U_1 = U_0$ mayədə molekulun “aktivləşmə və ya dissosiasiya” enerjisidir.

Böyük özlütlüyə malik mayelər üçün ($U_0 \gg kT$)

$e^{-\frac{U_0}{kT}} \ll 1$ olduğundan, (5.3)-dən

$$\frac{n_2}{n_0} \approx e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (5.4)$$

alırıq.

Xarici qüvvələr təsir etmədikdə mayədəki aktivləşmiş molekulun U_0 baryerini keçərək irəliləmə hərəkəti edirlər və yenidən digər yerdə bağlanırlar. Bu yerdəyişmələrin istiqamətləri xaotikdir. Xaotiklik nəticəsində üç qarışıqlı perpendikulyar oxların (x_1, y_1, z_1) biri istiqamətində $n_0/3$

molekul, bu oxun müsbət və onun əks istiqamətində isə $\frac{1}{2} \cdot \frac{n_0}{3}$

molekul hərəkət edəcəkdir. Molekulun tarazlıq nöqtəsindəki məxsusi rəqslərinin tezliyini ν ilə işarə etsək (bu tezlik molekulun 1 saniyədə U_0 potensial baryerini aşmaq üçün

etdiyi cəhətlərin sayına bərabərdir) və $e^{-\frac{U_0}{kT}}$ -ni molekulun U_0 və ondan böyük enerjiyə malik olma ehtimalı (potensialı çəpəri aşma ehtimalı) olduğunu nəzərə alsaq, vahid zamanda U_0 baryerini dəf edərək aşan molekulun sayı

$$n = \frac{n_0}{6} \cdot \nu \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (5.5)$$

olar. Maye molekullarının istilik hərəkətinin yuxarıda qeyd olunan xarakteri, eyni zamanda mayenin özlülüyünü potensial baryer, temperatur və s. parametrlərlə əlaqələndirmək imkanı yaradır.

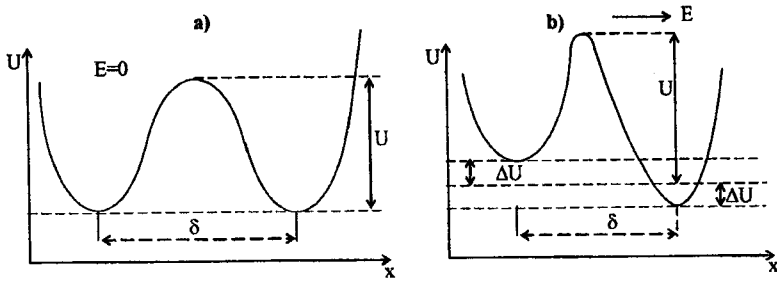
Əvvəlcə mayelərdə ionların hərəkətinə baxaq. Təbiidir ki, mayədə ionun hərəkəti zamanı aşıb keçdiyi potensial baryer, molekulun hərəkəti zamanı aşıb keçdiyi potensial baryerdən fərqlidir. Lakin ionun mayədə istilik hərəkətinin ümumi xarakteri molekulun istilik hərəkətinin xarakterindən çox az fərqlənir.

Qeyd etmək lazımdır ki, potensial baryerlərin paylanması bərk-amorf dielektrlərdə fiksə olduğu halda mayelərdə bu paylanma zamandan asılı olaraq dəyişir. Ona görə də zəif bağlı olan ionların paylanmasının asimmetriyası hesabına yaranmış istilik polyarlaşmasının mayelərdə kifayət qədər aydın təzahürünü gözləmək olmaz.

Xarici elektrik sahəsi təsir etdikdə maye dielektrikdəki müsbət ionlar sahə istiqamətində əlavə sürət əldə edirlər. Asanlıqla göstərmək olar ki, bu əlavə sürət hesabına sahə istiqamətində baryeri keçən ionların sayı sahənin əksi istiqamətində keçən ionların sayından (sahə olmadıqda bu saylar bir-birinə bərabər olur) çox olacaqdır və bu say artıqlığı

$$\Delta n = \frac{n_0}{6} v \left(e^{-\frac{U_0 - \Delta U}{kT}} - e^{-\frac{U_0 + \Delta U}{kT}} \right) \quad (5.6)$$

olacaqdır. Burada $\Delta U = \frac{q \cdot E \delta}{2}$; q -ionun yükü, δ -ionun sərbəst yolunun orta uzunluğu, E -elektrik sahəsinin intensivliyi, ΔU -bu yolun yarısında sahənin gördüyü işdir. Yuxarıda qeyd olunanlar şəkil 5.1 a) və 5.1 b)-də əks olunmuşdur:



Şəkil 5.1

Şəkildən görüldüyü kimi, sahənin qoşulması potensial baryerin qiymətini ΔU qədər dəyişir. Əgər $\Delta U \ll kT$ olarsa (bir o qədər də güclü olmayan sahələr üçün bu şərt ödənilir), $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$ və $e^{+\frac{\Delta U}{kT}}$ ifadələrini sıraya ayırıb, birinci yaxınlaşmada sahə istiqamətində keçidlərin say artıqlığı

$$\Delta n = \frac{n_0}{3} v e^{-\frac{U_0}{kT}} \cdot \frac{\Delta U}{kT} = \frac{n_0 \cdot q \cdot E \cdot \delta \cdot v}{6kT} e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (5.7)$$

olar. Buradan sahə istiqamətində bir saniyədə bir iona düşən keçidlərin say artıqlığı

$$\frac{\Delta n}{n_0} = \frac{q \cdot \delta \cdot v}{6kT} E e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (5.8)$$

olar. Sahə istiqamətində ionların keçid sürətinin (v_E) qiymətini almaq üçün $\frac{\Delta n}{n_0}$ kəmiyyətini ionun hər bir keçid zamanı getdiyi yola (δ) vurmaq lazımdır:

$$v_E = \frac{\Delta n}{n_0} \cdot \delta = \frac{q \cdot \delta^2 v}{6kT} E e^{-\frac{U_0}{kT}} = \frac{\Delta U \cdot \delta \cdot v}{3kT} e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (5.9)$$

Buradan mayədə ionun yürüklüyü (u) üçün

$$u = \frac{v_E}{E} = \frac{q \cdot \delta^2 \cdot v}{6kT} e^{-\frac{U_0}{kT}} = \frac{\Delta U \cdot \delta v}{3kT} e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (5.10)$$

alarıq. Aydındır ki, v_E sürəti ionun istilik hərəkətinin v sürətinə bərabər deyil. İstilik hərəkətinin v sürətini tapmaq üçün ionun istənilən istiqamətdə bir saniyədəki keçidlərin sayını $\left(\frac{n}{n_0}\right)$ ionun sərbəst yolunun orta uzunluğuna (δ) vurmaq lazımdır.

$$v = \frac{n}{n_0} \cdot \delta = v \cdot \delta e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (5.11)$$

$\Delta U \ll kT$ olduqda $v \gg v_E$ olur. Doğrudan da, (5.9)-dan

$$\frac{v_E}{v} = \frac{\Delta U}{3kT} \ll 1 \quad (5.12)$$

olur. Yuxarıda deyilənlərə əsasən ionun sahə istiqamətində daşınma mexanizmini aşağıdakı kimi qəbul etmək olar: ion maye molekullarının əhatəsində olur və onlarla kompleksə girərək fiksə olunur. Lakin istilik hərəkətində iştirak etməsi hesabına ion molekullardan ayrılma ehtimalına malik olur. Bu zaman ion molekullarla ilişmə qüvvələrinə qarşı U_0 işini görür. Molekullardan ayrılmış ion qazandığı kinetik enerjisi hesabına molekulun ölçüsü tərtibində olan müəyyən δ qədər yolu qət edir və yeni molekulların əhatəsinə düşür.

v_E -nin qiymətini bilməklə ion cərəyanının sıxlığını asanlıqla tapmaq olar. Cərəyanın sıxlığının $j = n_0 \cdot q \cdot v_E = n_0 q u E$ olduğunu nəzərə alsaq və u -nun (5.10)-dakı qiymətini yerinə yazsaq

$$j = n_0 \cdot q \cdot u \cdot E = \frac{n_0 q^2 \delta^2 \cdot v}{6kT} e^{-\frac{U_0}{kT}} \cdot E \quad (5.13)$$

alarıq. Buradan mayenin elektrik keçiriciliyi (σ)

$$\sigma = \frac{j}{E} = n_0 q \cdot u = \frac{n_0 q^2 \delta^2 v}{6kT} e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (5.14)$$

olar.

(5.10) və (5.14) ifadələrindən görünür ki, maye dielektrikdə ionun yürlüklüyü və mayenin elektrik keçiriciliyi ionun sərbəst yolunun orta uzunluğundan (δ), temperaturdan (T) və ionu qonşu molekulardan qoparmaq üçün görülən işdən (U_0) asılı olub, kiçik sahələrdə ($\Delta U \ll kT$) elektrik sahəsinin qiymətindən asılı deyildir. Qazlarda ionların hərəkəti ionla molekullar arasındakı ilişmə qüvvələrindən asılı deyil, mayelərdə isə kəskin sürətdə asılıdır. Ona görə qazlarda ionların yürlüklüyü yalnız sərbəst hərəkət müddətindən və ionun xüsusi yükündən $\left(\frac{q}{m}\right)$ asılı olduğu halda, mayelərdə ionun yürlüklüyü aktivləşmə enerjisindən (U_0) asılıdır. İonun mayelərdə sərbəst yolunun orta uzunluğu ionun ölçüsündən qazlara nisbətən zəif asılıdır, çünki mayelərdə o ionun ölçüsü ilə yanaşı eyni zamanda mayenin molekulları arasındakı məsafədən və onların arasındakı qarşılıqlı təsirlərdən asılıdır. Sərbəst yolun uzunluğu hərəkət edən zərrəciyin xassəsi və ilk növbədə mayenin bütövlükdə strukturu ilə müəyyən olunur. Polyar mayədə ionlar solvat təbəqələri ilə əhatə olunur. Buna görə müxtəlif ionların eyni mayədə elektrik keçiricilikləri bir-birinə yaxın olur. Müqayisə üçün cədvəl 5.1-də bir sıra ionların 20°S temperaturda suda yürlüklüyü verilmişdir.

Cədvəl 5.1

Müxtəlif ionların 20°S temperaturda suda yürlüklüyü

Kationlar	Yürlüklük, $\frac{\text{sm}}{\text{san}}$ $\frac{\text{V}}{\text{sm}}$	Anionlar	Yürlüklük, $\frac{\text{sm}}{\text{san}}$ $\frac{\text{V}}{\text{sm}}$
H^+	$33 \cdot 10^{-4}$	OH^-	$18,2 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$4,6 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$6,85 \cdot 10^{-4}$
K^+	$6,75 \cdot 10^{-4}$	CO_3^{--}	$6,2 \cdot 10^{-4}$
NH_3^+	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$(COO^-)_2$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
F^{++}	$4,6 \cdot 10^{-4}$	NO_3^-	$6,5 \cdot 10^{-4}$

Cədvəldən göründüyü kimi, H^+ və OH^- ionları istisna olmaqla, yerdə qalan ionların yürüklükləri eyni bir mayədə bir-birinə çox yaxındırlar. Eyni bir ionun müxtəlif mayelərdəki yürüklüyü müxtəlif olur.

İstənilən mayenin elektrik keçiriciliyi temperaturdan asılıdır. (5.14)-dən görünür ki, ion keçiriciliyi temperatur artdıqca kəskin artmalıdır. (5.14) düsturunu ümumi halda

$$\sigma = Ae^{-\frac{B}{T}} \quad (5.15)$$

şəklində yazmaq olar. Burada $A = \frac{n_0 q^2 \delta^2 v}{6kT}$ və $B = \frac{U_0}{k}$, A

kəmiyyəti $e^{-\frac{U_0}{kT}}$ kəmiyyətinə nisbətən temperaturdan zəif asılıdır. Buna görə hesab etmək olar ki, A kəmiyyəti temperaturdan asılı deyildir, B verilmiş maye üçün və verilmiş növ ion üçün sabit kəmiyyətdir. Mayelərin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığının təcrübədən tapılmış asılılığı (5.15) ifadəsinin düzgünlüyünü göstərir.

Qarışıqlardan (aşqarlarından) təmizlənmiş mayelərdə dissosiasiya olunmuş aşqar ionlarının sayı azaldığı üçün elektrik keçiriciliyi azalır. Elektrik keçiricilik aşqar və məxsusi elektrik keçiriciliklərinin cəmindən ibarət olduqda (5.15) ifadəsi

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{B}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}} \quad (5.16)$$

kimi yazıla bilər. Burada A_1 və B_1 mayenin əsas ionlarına, A_2 və B_2 aşqar molekulların ionlarına aiddir.

§6. Elektrik keçiriciliyi və yükün daşınması

Sərbəst hərəkət edə bilən yüklü zərrəciklərdən təşkil olunmuş sistemə (maye, bərk cisim, qaz) baxaq. Əgər x oxu istiqamətində intensivliyi E olan zəif bircins elektrik sahəsi

tətbiq etsək, bu zaman qeyri-tarazlıq hal yaranacaqdır və nəticədə x oxu istiqamətində cərəyan əmələ gələcəkdir. $x = const$ müstəvisi götürək və cərəyan sıxlığını (j_x) təyin edək.

Cərəyan sıxlığı (j_x)- x oxunun müsbət istiqamətində vahid səthdən vahid zamanda keçən elektrik yükünün orta qiymətinə bərabərdir.

$E = 0$ olduqda, yəni tarazlıq halında yüklü zərrəciklərə xarici qüvvələr təsir etmədiyinə görə $j_x = 0$ olur. Kifayət qədər zəif sahədə cərəyan sıxlığı ilə elektrik sahəsinin intensivliyi arasında aşağıdakı münasibət doğrudur.

$$j_x = \sigma E \quad (6.1)$$

Bu düstur Om qanunu adlanır. Burada σ -elektrik keçiriciliyidir.

Əyanilik üçün, ixtiyari sistemə baxaq. Fərz edək ki, bu sistem kütləsi m , yükü q olan zərrəciklərdən və yüksüz zərrəciklərdən təşkil olunmuşdur. Belə sistemə misal olaraq ionlardan və neytral molekulardan ibarət qaz sistemini göstərmək olar. Bu sistemdə ionlar neytral qaz molekullarından səpilə bilər. Başqa misal olaraq metalda elektronları göstərmək olar. Metalda elektronlar qəfəsin düyünlərində rəqs edən metal atomlarından və ya aşqar atomlardan səpilirlər.

x oxunun müsbət istiqamətində tətbiq olunan E elektrik sahəsi yüklü zərrəciyin orta sürətinin v_x toplananı yaradır. x oxuna perpendikulyar olan müstəvinin ($x = const$ müstəvisi) vahid səthindən vahid zamanda keçən belə zərrəciklərin sayı $n\bar{v}_x$ -ə bərabər olur. Burada n -vahid həcmdəki yüklü zərrəciklərin sayıdır. Hər bir zərrəciyin yükü q olduğundan yaza bilərik ki,

$$j_x = nq\bar{v}_x. \quad (6.2)$$

İndi v_x -i hesablayaq. Tutaq ki, axırncı toqquşma $t = 0$

anında baş vermişdir. Onda zərrəciyin bu və növbəti toqquşmaları arasındakı hərəkət tənliyi

$$m \frac{dv_x}{dt} = qE \quad (6.3)$$

olar. Buradan

$$v_x = \frac{qE}{m}t + v_x(0) \quad (6.4)$$

alırıq.

Sürətin v_x toplananını hesablamaq üçün əvvəlcə (6.4) ifadəsindən mümkün ola biləcək $v_x(0)$ sürətinə görə, sonra isə növbəti toqquşmaya qədər olan zamana görə orta qiymət götürək. Fərz edək ki, hər bir toqquşmadan sonra zərrəcik əvvəlki tarazlıq vəziyyətinə qayıdır. Odur ki, toqquşmadan sonra v sürətinin bütün istiqamətləri eyni ehtimallı olur və $\bar{v}_x(0) = 0$ olur. İki ardıcıl toqquşma arasında zamanın orta qiymətini (orta sərbəst qaçış müddətini) τ ilə işarə etsək, (6.4) ifadəsinə görə sürətin v_x toplananının orta qiyməti (\bar{v}_x)

$$\bar{v}_x = \frac{qE}{m} \tau \quad (6.5)$$

olar. Onda cərəyan sıxlığı üçün (6.2) ifadəsi

$$j_x = \frac{nq^2 E}{m} \tau \quad (6.6)$$

kimi olar. (6.6) ifadəsi göstərir ki, cərəyan sıxlığı elektrik sahəsi ilə mütənasibdir. (6.1) və (6.6) ifadələrinin müqayisəsindən

$$\sigma = \frac{nq^2}{m} \tau \quad (6.7)$$

olduğunu alırıq. Bu ifadə mayelərdə ionların, metallarda isə elektronların hərəkəti üçün də doğrudur.

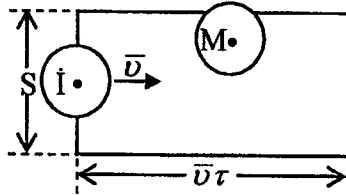
Orta sərbəst qaçış müddətini (τ) təyin edək. Tutaq ki, mayədə (məsələn, suda) elektrik keçiriciliyi az sayda ionlar tərəfindən yaranıbdir. Onda ionlar başlıca olaraq neytral maye

molekulları ilə toqquşacaqlar. İonun maye molekulundan səpilməsinin tam en kəsiyinin sahəsini S ilə işarə edək.

$$S = \pi(r_{ef.} + r_{mol.})^2 \quad (6.8)$$

Burada $r_{ef.}$ -ionun mayədə effektiv radiusu, $r_{mol.}$ -isə maye molekulunun radiusudur. Fərz edək ki, vahid həcmdə n_1 kütləli n_1 sayda maye molekulu var və ion-molekul sisteminin nisbi orta sürəti \bar{v} -yə bərabərdir.

Verilmiş zaman anında müəyyən \dot{I} ionuna baxaq fərz edək ki, bu ion hər hansı M molekuluna nisbətən \bar{v} sürəti ilə hərəkət edir (şəkil 6.1).



Şəkil 6.1

Aydındır ki, ion molekulla toqquşa bilər. Bu zaman \dot{I} ionu tərəfindən daşınan səthinin sahəsi S olan xəyali disk τ zaman müddətində fəzadan $S \cdot \bar{v}\tau$ həcmi ayıracaqdır. Bu həcmə orta hesabla bir molekul düşəcəkdir, yəni

$$S\bar{v}\tau \cdot n_1 = 1 \quad (6.9)$$

olacaqdır. Buradan

$$\tau = \frac{1}{n_1 S \bar{v}} \quad (6.10)$$

olduğunu alırıq.

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (6.11)$$

(6.11) ifadəsini (6.10)-da nəzərə alsaq orta sərbəst qaçış müddətini (τ) təyin etmək üçün

$$\tau = \frac{1}{n_1 S} \sqrt{\frac{m}{3kT}} \quad (6.12)$$

ifadəsini alarıq. (6.12) ifadəsini (6.7)-də nəzərə alsaq

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{nq^2}{n_1 S \sqrt{mkT}} \quad (6.13)$$

olar.

§7. Valden qanunu

Valden mayelərin elektrik keçiriciliyinin onların özlülükləri ilə əlaqədar olduğunu təcrübi olaraq göstərmişdir. Valden qanununa görə verilmiş maye dielektrikin elektrik keçiriciliyinin onun özlülüyünə hasili temperaturdan asılı deyildir. Bu əlaqəni nəzəri olaraq asanlıqla göstərmək olar.

(5.14) düsturunun çıxarılışında biz yüklənmiş hissəciklərin mayədə hərəkəti haqqında təsəvvürlərdən istifadə etmişdik. Kifayət qədər istilik hərəkəti enerjisinə malik olan ionlar molekuldan və ya molekullar kompleksindən aralanaraq yenidən digər molekullarla bağlanana qədər "sərbəst" yol gedirlər.

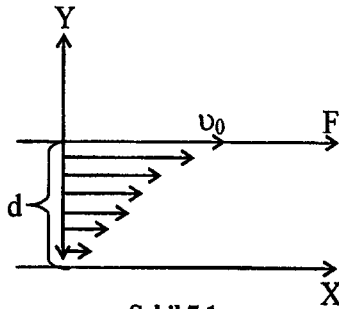
Elektrik sahəsi bu ionların hərəkətlərini istiqamətləndirir ki, bu da elektrik cərəyanını yaradır.

Mayelərin özlülüyü mayenin ayrı-ayrı laylarının bir-birinə nisbətən hərəkət etdikdə yaranan daxili sürtünmənin göstəricisidir. Kifayət qədər böyük istilik hərəkəti enerjisinə malik olan molekul bağlı olduğu digər molekuldan qoparaq "sərbəst" yol boyu yerini dəyişir və yenidən digər molekula bağlanaraq o ətrafda bərkilərək möhkəmlənir. Xarici qüvvə sahəsinin təsiri ilə molekullar və ya maye layının nizamlı (istiqamətlənmiş) hərəkəti sayəsində mayenin daxili sürtünməsi yaranır.

Xarici qüvvənin təsir etdiyi müddət və temperatur

mayenin hansı xassəsinin- onun elastikliyi, yaxud axıcılığının üstün olacağını müəyyənləşdirir. Aşağı temperaturalarda və qüvvənin təsir etdiyi müddət kiçik olduqda mayenin axıcılığı kiçik, elastiki qüvvələrin təsiri isə böyük olur (və əksinə).

Mayelərin elektrik keçiriciliyi ilə özlülüyü arasındakı münasibəti müəyyən etmək üçün daxili sürtünmə əmsalının (özlülüyün) molekulun aktivləşmə enerjisindən və temperaturdan asılılığını tapan. Tutaq ki, maye layları iki paralel lövhə arasında yerləşmişdir (şəkil 7.1).



Şəkil 7.1

Bu lövhələrdən biri bərkidilmiş, digər sərbəst olan lövhənin hər kvadrat sm-inə isə F qüvvəsi təsir edir. Yuxarı lövhə ilə ona yaxın maye layı arasında (sabit sürət qradientində $\left(\frac{v_0}{d}\right)$ sürtünmənin olması nəticəsində lövhə təcillə yox, sabit v_0 sürəti ilə yerini dəyişəcəkdir ($F = -F_{sür}$). v_0 -sürətinin qiyməti

$$v_0 = \frac{1}{\eta} \cdot F \cdot d \quad (7.1)$$

düsturu ilə ifadə olunacaqdır. Burada η -daxili sürtünmə əmsalı, d -lövhələr arasındakı məsafədir. Buradan F -in qiyməti

$$F = \eta \frac{v_0}{d} \quad (7.2)$$

olar. Lövhələrə bitişmiş (yanaşan) maye laylarının sürəti onların sürətlərinə bərabər olur.

Y oxu boyunca aşağı lövhədən yuxarı lövhəyə keçdikcə mayenin laylarının sürəti 0-dan v_0 -a qədər artır. Sabit sürət qradientində aşağı lövhədən y məsafəsində maye layının sürəti

$$v = \frac{v_0}{d} \cdot y \quad (7.3)$$

olacaqdır. Aşağı lövhədən y_1 və y_2 məsafəsində olan layların sürətlərinin fərqi isə

$$\Delta v = \frac{v_0}{d} (y_2 - y_1) \quad (7.4)$$

olacaqdır. Əgər mayenin iki layı arasındakı məsafə molekulun δ ölçüsünə bərabər olarsa

$$\Delta v = \frac{v_0}{d} \cdot \delta \quad (7.5)$$

olar. Hesab etmək olar ki, yuxarı lay aşağı laya nisbətən hərəkət etdikdə yuxarı layın molekulları istilik hərəkəti nəticəsində aşağı layın molekullarından aralanırlar (qopurlar) və xarici sahənin təsiri ilə nizamlı hərəkət edirlər. Bu zaman hər bir molekula F qüvvəsinin bir molekula uyğun gələn sahəyə hasilinə bərabər olan f qüvvəsi təsir edir. Bir molekula uyğun gələn sahə δ^2 tərtibindədir. Molekulun xarici sahənin təsiri ilə istiqamətlənmiş (nizamlı) hərəkətinin nisbi sürəti molekulun u^1 yürüklüyü ilə xarici sahənin hasilinə bərabər olur:

$$\Delta v = u^1 f = u^1 \cdot F \cdot \delta^2 \quad (7.6)$$

(7.2), (7.5) və (7.6) ifadələrindən

$$\eta = \frac{1}{u^1 \cdot \delta} \quad (7.7)$$

alarıq. Mayedə molekulun yürüklüyü, yuxarıda deyilənləri nəzərə alsaq, ionun yürüklüyünə (5.10) analogi olaraq

$$u^1 = \frac{\delta \cdot \nu \cdot \Delta U}{3kTf} e^{-\frac{U_0}{kT}} = \frac{\delta^2 \nu}{6kT} e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (7.8)$$

kimi ifadə oluna bilər. (7.8)-i (7.7)-də yerinə yazsaq

$$\eta = \frac{6kT}{\delta^3 \cdot \nu} e^{\frac{U_0}{kT}} \quad (7.9)$$

alarıq.

Qeyd etmək lazımdır ki, molekul və ion üçün U_0 , δ və ν kəmiyyətləri, ümumiyyətcə desək, eyni deyildir. Bu onunla əlaqədardır ki, bu kəmiyyətlər bütövlükdə mayenin növündən asılı olduğu kimi, eyni zamanda hərəkət edən hissəciyin xassəsindən də asılıdır.

Tutaq ki, ionun “sərbəst” yolunun orta uzunluğu δ_1 , bağlanmış halda rəqslərinin tezliyi ν_1 , aktivləşmə enerjisi isə U_1 -dir. Molekulun “sərbəst” yolunun orta uzunluğu δ_2 , bağlanmış halda rəqslərinin tezliyi ν_2 , aktivləşmə enerjisi isə U_2 -dir. Onda mayenin özlülüyü (7.9)

$$\eta = \frac{6kT}{\nu_2 \delta_2^3} e^{\frac{U_2}{kT}} \quad (7.10)$$

elektrik keçiriciliyi isə

$$\sigma = n_0 \frac{\delta^2 q^2 \nu_1}{6kT} e^{-\frac{U_1}{kT}} \quad (7.11)$$

düsturları ilə ifadə olunurlar. (7.10) və (7.11) ifadələrini bir-birinə vursaq

$$\sigma \cdot \eta = \frac{n_0 q^2 \delta_1^2 \nu_1}{\delta_2^3 \cdot \nu_2} e^{-\frac{U_1 - U_2}{kT}} \quad (7.12)$$

alarıq. $U_1 > U_2$ olan halda, yəni ionların molekullarla qarşılıqlı təsirləri (bağlılığı) molekulların bir-birilərlə qarşılıqlı təsirlərindən (bağlılığından) böyük olduqda temperatur

artdıqda $\sigma\eta$ hasili artır. Bir sıra hallarda, məsələn, ionlar solvatlaşmış olduqda ionla molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlər, molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlərə yaxın olur. Bu halda təqribən $\delta_1 = \delta_2$; $\nu_1 = \nu_2$ və $U_1 = U_2$ olduğunu qəbul etmək olar. Onda, mayenin istidən genişlənməsini nəzərə almasaq, Valden qanunu

$$\sigma \cdot \eta = \frac{n_0 q^2}{\delta} = \text{const} \quad (7.13)$$

şəklinə düşər. (7.13)-dən görünür ki, yuxarıda deyilən şərtlər daxilində mayenin elektrik keçiriciliyinin onun özlülüyünə hasili sabit kəmiyyət olub, temperaturdan asılı deyildir.

Aydındır ki, Valden qanunun geniş temperatur intervalında ödənməsini gözləmək olmaz. Mayelərin elektrik keçiriciliyi əsasən aşqarlarla müəyyən olduğu hallarda Valden qanunundan kənara çıxmalar təmiz mayelərə nisbətən daha böyük olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, ionların konsentrasiyası temperaturdan asılı olduğu hallarda Valden qanunu hətta $U_1 = U_2$ olan hallarda belə ödənilmir. Temperatur artdıqca dissosiasiya dərəcəsi dəyişən hallarda da Valden qanunu ödənilmir.

Mayelərin elektrik keçiriciliyi aşkar ionları ilə müəyyən olunduqda və molekullar zəif polyar olduqları halda ($U_2 < U_1$) Valden qanunundan kənara çıxmalar daha böyük olur.

Valden qanun ödənilən mayelərdə ionların yürüklüklərini qiymətləndirmək asan olur. Valden qanununun ödənilməsi elektrik müqavimətinin və özlülüyün temperatur asılılıqlarının üst-üstə düşməsi demək olduğunu asanlıqla görmək olar.

$$\eta = A_1 e^{\frac{B}{T}}, \quad \rho = A_2 e^{\frac{B}{T}} \quad (7.14)$$

(7.14)-dəki B kəmiyyətini bilməklə $\eta = A_1 e^{\frac{B}{T}}$ düsturu vasitəsilə verilmiş temperaturda ionun yürüklüyünü tapmaq

olar. Beləliklə, B -ni tapdıqdan sonra, $\nu = 5 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{san}}$;
 $kT = 4 \cdot 10^{-21} \text{ C}$ ($T = 300\text{K}$) ; $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Kl}$ və $\delta = 10^{-9} \text{ m}$
qəbul edərək $u = \frac{\nu \cdot \delta^2 q}{6kT} \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}}$ düsturundan ionun yürüklüyünü
tapa bilərik.

Məsələn, kətan yağının $T = 300\text{K}$ temperaturda özlülüyü
 $\eta = 55 \text{ Pa} \cdot \text{san}$ olduğundan, (7.10)-dan $e^{-\frac{U_0}{kT}} = 2,3 \cdot 10^{-8}$
alınar. Onda kətan yağı mühitində ionun yürüklyü üçün
 $u = 5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{san}}$ qiymətini alırıq.

İonların yürüklüyünün tapılan qiyməti hər iki işarəli iona
aid olaraq onların cəmini göstərir ($u = u_+ + u_-$).

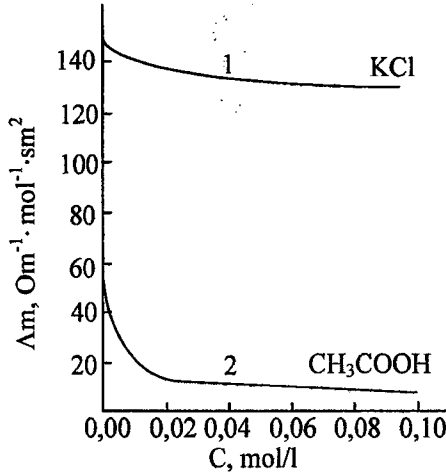
§8. Məhlulların molyar elektrik keçiriciliyi

Xüsusi elektrik keçiriciliyin (σ -nın) molyar konsentra-
siyaya (c -yə) olan nisbəti molyar elektrik keçiricilik (Λ_m)
adlanır:

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c} \quad (8.1)$$

Molyar elektrik keçiriciliklə yanaşı ekvivalent elektrik
keçiricilikdən də istifadə olunur. Ekvivalent elektrik keçiricilik
daşınan ayrı-ayrı yüklərin sayını ifadə edir. Məsələn, NaCl
məhlulunda hər bir ion vahid yük daşıyır. Odur ki, bu halda
ekvivalent elektrik keçiricilik molyar elektrik keçiriciliklə üst-
üstə düşür. CuSO_4 məhlulunda isə hər bir ion iki yük daşıyır.
Bu halda ekvivalent elektrik keçiricilik molyar elektrik
keçiriciliyin yarısına bərabər olur.

Molyar elektrik keçiriciliyə görə elektrolitlər iki sinfə bölünür. 1-ci sinif elektrolitlərdə molyar elektrik keçiricilik həllolan maddənin konsentrasiyasından zəif asılıdır (şəkil 8.1).



Şəkil 8.1. Molyar elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan asılılığı.
1-KCl-qüvvətli elektrolit, 2-CH₃COOH-zəif elektrolit

Şəkildən görüldüyü kimi, *KCl* -un konsentrasiyasının azalması ilə molyar elektrik keçiricilik bir qədər artır. Belə maddələr **qüvvətli elektrolitlər** və ya **ionoforlar** adlanır. Konsentrasiyanın azalması ilə molyar elektrik keçiricilik müəyyən limit qiymətinə qədər artır. Bu limit qiymət kifayət qədər duru məhlula uyğundur.

§9. Kolrauş qanunu

Kolrauş qanunu qüvvətli elektrolitlərə aiddir. Kifayət qədər duru məhlulun molyar elektrokeçiriciliyini Λ_m^0 ilə işarə edək. Kolrauş qüvvətli elektrolitlərdə bir sıra ölçülər apararaq

göstərmişdir ki, duru məhlulların molyar elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan (c -dən) asılılığı

$$\Lambda_m(c) = \Lambda_m^0 - K \cdot c^{1/2} \quad (9.1)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada K -sabitdir və duzun növündən asılıdır. (9.1) düstürü Kolraus qanununu ifadə edir.

Kolraus həmçinin müəyyən etmişdir ki, Λ_m^0 -i ayrı-ayrı ionların elektrik keçiriciliyə verdikləri paylarının cəmi kimi də ifadə etmək olar. Əgər kifayət qədər duru məhlulda kationların və anionların molyar elektrik keçiriciliyi uyğun olaraq λ_+^0 və λ_-^0 olarsa, onda ionların miqrasiya qanunu

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (9.2)$$

kimi olar. Burada ν_+ və ν_- 1 mol duzun əmələ gəlməsi üçün lazım olan kationların və anionların mollarının sayıdır. (məsələn, $NaCl$ və $CuSO_4$ duzları üçün $\nu_+ = \nu_- = 1$, $MgCl_2$ duzu üçün $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$ olur).

Cədvəl 9.1

Kifayət qədər duru məhlullarda 25°S-də ion elektrik keçiricilik λ_{\pm} ($Om^{-1}sm^2mol^{-1}$)

Kation	λ_+	Anion	λ_-
H^+	349,8	OH^-	197,6
Li^+	38,69	F^-	55,4
Na^+	50,11	Cl^-	76,35
K^+	73,50	Br^-	78,4
Ag^+	61,92	J^-	76,8
Mg^{2+}	106,12	NO_3^-	71,4
NH_4^+	73,4	$CH_3CO_2^-$	40,9
Ca^{2+}	119,00	SO_4^{2-}	159,6
Cu^{2+}	108	CN^-	78
Zn^{2+}	106	ClO_4^-	67,3
Ba^{2+}	127,28	PO_4^{3-}	278,4

(9.2) düsturu o halda ödənilir ki, ionlar arasında qarşılıqlı təsir yoxdur, yəni hər bir ionun özünü aparması digərindən asılı deyildir. Bu halda, cədvəl 9.1-də verilən məlumatlardan istifadə edərək istənilən qüvvətli elektrolitlərin elektrik keçiriciliyini hesablamaq olar. Kolraus həmçinin təcrübi yolla müəyyən etmişdir ki, tərkibində eyni növ anion olan duzların duru məhlullarında Λ_m^0 -in fərqi həmin anionun təbiətindən asılı deyildir. Məsələn,

$$\Lambda_m^0(KCl) - \Lambda_m^0(NaCl) = \Lambda_m^0(KNO_3) - \Lambda_m^0(NaNO_3) = \Lambda_m^0(K^+) - \Lambda_m^0(Na^+)$$

§10. Ostvald qanunu

Zəif elektrolitlərdə (və ya ionogenlərdə) molyar elektrik keçiriciliyin konsentrasiyadan kəskin asılılığı müşahidə olunur (şəkil 8.1). Elektrolitin böyük konsentrasiyalarında Λ_m -in qiyməti kiçik olmaqla yanaşı, demək olar ki, dəyişmir, lakin konsentrasiyanın azalması ilə Λ_m -in qiyməti azacıq artır və $c \rightarrow 0$ olduqda Λ_m -in qiyməti kəskin artır. Belə asılılığı onunla izah etmək olar ki, böyük konsentrasiyalarda ionogenin ionlaşmış və ionlaşmamış formaları arasında



tarazlıq mövcud olur, konsentrasiyanın azalması ilə bu tarazlıq sağa tərəf sürüşür. Elektrik keçiricilik məhluldakı ionların sayı ilə əlaqədardır və dissosiasiya tarazlıq sabitindən asılıdır.

$MA \leftrightarrow M^+ + A^-$ reaksiyasının tarazlıq sabiti K

$$K = \frac{[M^+] \cdot [A^-]}{[MA]}$$

kimi təyin olunur. Burada $[M^+]$, $[A^-]$ və $[MA]$ uyğun olaraq müsbət, mənfi ionların və ionlaşmamış elektrolitin

konsentrasiyasıdır: $[M^+] = c_{M^+}$, $[A^-] = c_{A^-}$ və $[MA] = c_{MA}$ ilə işarə etsək, onda

$$K = \frac{c_{M^+} \cdot c_{A^-}}{c_{MA}}$$

olar.

Əgər dissosiasiya dərəcəsi α və başlanğıc ionogenin konsentrasiyası c olarsa, onda $c_{M^+} = \alpha \cdot c$, $c_{A^-} = \alpha c$ $c_{MA} = (1 - \alpha)c$ olar. Bu halda

$$K = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

olar.

İonların konsentrasiyası α ilə mütənasib olduğundan, elektrik keçiricilik də ionlaşma dərəcəsindən asılı olacaqdır. Əgər ölçülən molyar elektrik keçiricilik Λ_m^1 , tam ionlaşmış məhlulun molyar elektrik keçiriciliyi Λ_m olarsa, onda

$$\Lambda_m^1 = \alpha \Lambda_m$$

olar. Beləliklə, dissosiasiyanın tarazlıq sabiti K -ni elektrik keçiriciliklə əlaqələndirən Ostvald qanununu alarıq:

$$K = \left\{ \frac{(\Lambda_m^1 / \Lambda_m)^2}{1 - (\Lambda_m^1 / \Lambda_m)} \right\} \cdot c \quad (10.1)$$

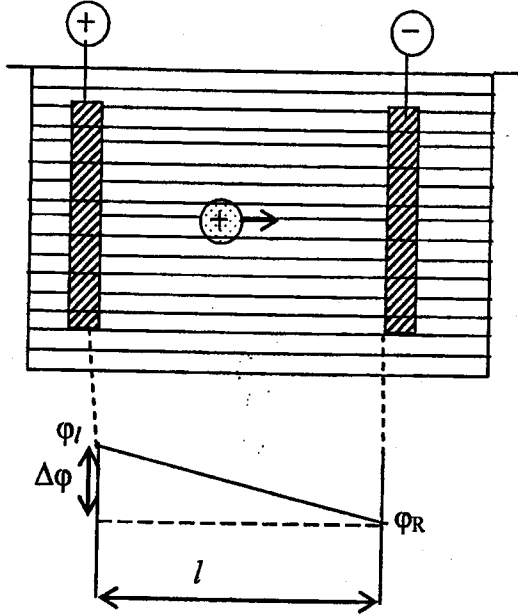
Λ_m^1 -i təcrübədə ölçərək, Λ_m -i isə (9.1) tənliyinə əsasən hesablayaraq, (10.1) tənliyindən K sabitini təyin etmək olar. (10.1) tənliyini

$$\Lambda_m^1 = \frac{1}{2} (K \Lambda_m / c) \left\{ (1 + 4c/k)^{1/2} - 1 \right\} \quad (10.2)$$

kimi də yazmaq olar. Bu tənlik molyar elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan asılılığını dəqiq ifadə edir.

§11. İonların yürüklüyü

Məhlulda ionlara bir çox qüvvələr təsir edir. İonlar həlledicinin molekulları tərəfindən daimi xaotik zərbəyə məruz qalırlar. Zərbə qüvvələrinin istiqaməti xaotik olduğundan yekunda belə qüvvələr ionların hərəkətinə səbəb olmur. Əgər məhlulda konsentrasiya qradienti olarsa, onda ionlar konsentrasiyanın çox olan yerindən az olan yerinə doğru hərəkət edəcəklər. Biz bircinsli məhlula baxacağıq. Bircinsli məhlulda konsentrasiya qradienti olmadığından onunla əlaqədar olan ionların hərəkəti də olmayacaqdır. Məhlul elektrik sahəsinə daxil edildikdə ionlara elektrik qüvvələri təsir edəcəkdir.



Şəkil 11.1. Kationun potensial qradientində hərəkəti

İki elektrod bir-birindən l məsafəsində yerləşdikdə (şəkil 11.1) və onlar arasında $\Delta\phi$ potensiallar fərqi yarandıqda, onda

elektrodlar arasında $\frac{\Delta\varphi}{l}$ potensial qradienti yaranacaqdır.

Müsbət ionlar qradientin azalması istiqamətində (qradient üzrə aşağı), mənfi ionlar qradientin artması istiqamətində (qradient üzrə yuxarı) hərəkət edəcəklər.

Bunu kəmiyyətə aşağıdakı kimi ifadə etmək olar. Yüku Ze olan iona (Z kation üçün müsbət, anion üçün mənfi ədəddir, e -elementar yüküdür: $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Kl}$) intensivliyi E olan elektrik sahəsində

$$F = ZeE \quad (11.1)$$

qüvvəsi təsir edir. Digər tərəfdən

$$E = -\frac{d\varphi}{dx} \quad (11.2)$$

kimi təyin olunur. Küvetin elektrodları arasındakı məsafə l olduğundan iona təsir edən qüvvə

$$F = -\frac{Ze \cdot \Delta\varphi}{l}$$

olar. Əgər $\Delta\varphi = \varphi_R - \varphi_L$ mənfidirsə (φ_R, φ_L sağ və sol elektrodların potensialıdır), onda müsbət ionlar üçün F qüvvəsi müsbət (Z müsbətdir) olar və müsbət ionları mənfi elektrod istiqamətdə hərəkət etdirəcəkdir (şəkil 11.1): mənfi ionlar üçün əksinə mühakimə yürütmək olar.

İona təsir edən qüvvənin təsiri altında ion təcillə hərəkət edəcəkdir, lakin ion məhlul mühitində hərəkət etdiyindən ona tormozlayıcı qüvvə də təsir edəcəkdir. Odur ki, ion sürətin müəyyən qiymətinə qədər təcillə hərəkət edəcəkdir, sonra onun sürəti sabit qalacaqdır. Sürətin bu qərarlaşmış qiyməti ionun dreyf sürəti adlanır və v_d ilə işarə olunur. Dreyf sürətinin qiyməti elektrik sahəsinin intensivliyindən və həlledicinin özlülüyündən asılıdır. Məlumdur ki, özlülüğü η olan həlledicidə sabit sürətlə hərəkət edən r radiuslu sferik formalı cismə təsir edən tormozlayıcı qüvvə Stoks düsturu ilə təyin

olunur: $F_{\text{tor}} = 6\pi\eta r v_d$. Əgər Stoks düsturunun mikroskopik miqyasda doğruluğunu qəbul etsək, onda ionun dreyf sürətini $6\pi\eta r v_d \approx ZeE$ münasibətindən təyin etmək olar:

$$v_d \approx \frac{ZeE}{6\pi\eta r} \quad (11.3)$$

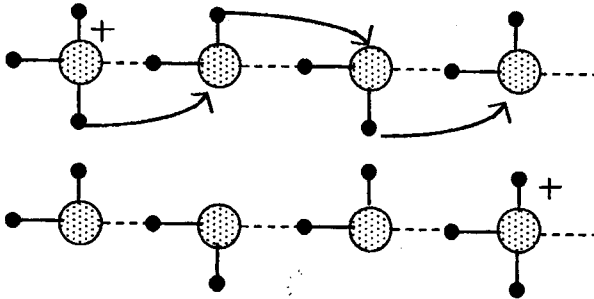
Cərəyan şiddəti ionun dreyf sürətilə təyin olunduğundan, (8.3) düsturuna əsasən gözləmək olardı ki, elektrik keçiricilik məhlulun özlülüyünün və ionun radiusunun artması ilə azalacaqdır. Təcrübə bu fərziyyələrdən yalnız birincisini təsdiq edir, ikincisini isə təsdiq etmir. Məsələn, qələvi metalların molyar elektrik keçiriciliyi Li^+ -dan Cs^+ -a keçmə sırasında artır (cədvəl 9.1), lakin yaxşı məlumdur ki, $Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ sırasında onların ion radiusları kəskin artır.

Bu ziddiyyəti məhlulda ionların solvatlaşma hadisəsini nəzərə almaqla izah etmək olar. Həllədicinin molekulları ion ətrafında yığılaraq onun effektiv radiusunu artırır (effektiv radius hidrodinamik radius adlanır). İonun yaratdığı sahənin intensivliyi onun r -radiusunun kvadratı ilə tərs mütənasib (Ze/r^2) olduğundan kiçik radiuslu ionlar böyük elektrik sahəsi yaradırlar. Odur ki, kiçik radiuslu ionların solvatlaşma dərəcəsi daha böyük olur. Kiçik radiuslu ionlar böyük hidrodinamik radiusa malik olduqlarından kiçik dreyf sürətinə və deməli, kiçik elektrik keçiriciliyinə malik olurlar.

Bununla belə, proton ölçüsünün çox kiçik olmasına baxmayaraq, o, çox böyük elektrik keçiriciliyinə ($350 \text{ Om}^{-1}\text{sm}^2\text{mol}^{-1}$) malikdir. Gözləmək olardı ki, proton daha çox solvatlaşma olunmalı və daha az sürətlə hərəkət etməli idi, lakin o məhlulda daha böyük sürətlə hərəkət edir. Görünür protona hidrodinamik faktoru tətbiq etmək olmaz, başqa mexanizm axtarmaq lazımdır. Bu mexanizm həm

protonun kütləsinin kiçik olmasını, həm də suyun strukturunun hidrogen rabitələri torundan ibarət olduğunu nəzərə almalıdır.

Fərz olunur ki, məhlulda bir protonun hərəkətinin əvəzində su molekullarının uzun zənciri boyunca hidrogen rabitələrinin qırılması və yenidən bərpa olunması ilə əlaqədar olan protonun effektiv hərəkəti baş verir (şəkil 11.2).



Şəkil 11.2. Suda protonun elektrik keçiriciliyinin mexanizmi

Elektrik keçiricilik protonun qonşu su molekulları arasında “sıçrayış” sürətilə təyin olunur. Bu isə öz növbəsində su molekulunun qonşu molekuldan protonu qəbul etmək və ya qonşu molekulda protonu vermək sürətilə məhdudlanır.

İonun dreyf sürəti müəyyən istiqamətə və qiymətə malikdir. Dreyf sürətinin qiymətini v_{\pm} ilə işarə edək. Dreyf sürəti sahənin intensivliyi ilə mütənəsibdir:

$$v_{\pm} = u_{\pm} E \quad (11.4)$$

(11.4) düsturunda mütənəsiblik əmsalı u_{\pm} ionun yürüklüyü adlanır. (11.4) düsturundan bilavasitə alınır ki, ionun yürüklüyü intensivliyi vahidə bərabər olan (məsələn, 1 V/m) elektrik sahəsində ionun dreyf sürətinə bərabərdir. Belə tipik yürüklük $(4-8) \cdot 10^{-8} m^2 / (V \cdot san)$ tərtibində olur. Bir sıra ionların yürüklüyü cədvəl 6-da verilmişdir.

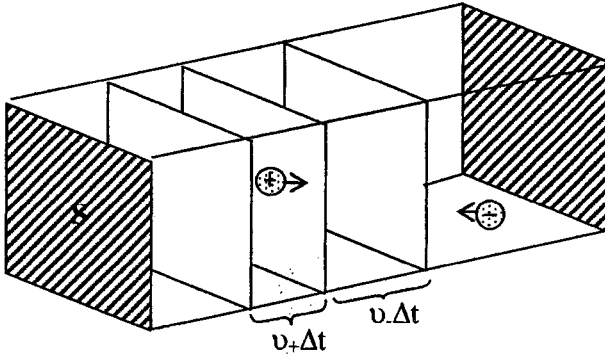
25°C temperaturda sulu məhlulda ionların yürüklüyü
 $u [10^{-4} \text{ sm}^2 / (\text{san} \cdot \text{V})]$

Катионлар		Анионлар	
H^+	36,25	OH^-	20,48
Li^+	4,01	F^-	5,70
Na^+	5,19	Cl^-	7,91
K^+	7,62	Br^-	8,13
Rb^+	7,92	J^-	7,16
Ag^+	6,42	NO_3^-	7,40
NH_4^+	7,67	CO_3^{2-}	7,46
Ca^{2+}	6,17	SO_4^{2-}	8,27
Cu^{2+}	5,60	$CH_3CO_2^-$	4,24
La^{3+}	7,21		

Məhlulun 1 sm hissəsində gərginlik düşküsi 10 V olduqda $\left(E = 1000 \frac{V}{m}\right)$ dreyf sürəti $(4-8) \cdot 10^{-5} \frac{m}{\text{san}}$ tərtibində

olur. Bu sürət ilk baxışda kiçik görünə bilər, lakin onu molekulyar miqyasda ifadə etsək, onda o ionun hər saniyədə 100.000 həlledici molekulaları ilə toqquşmasına uyğundur. Yürüklüyə həm ionların dinamikası nöqtəyi-nəzərdən, həm də məhlulun elektrik keçiriciliyi tərəfdən baxmaq olar. Əvvəlcə elektrik keçiriciliklə yürüklük arasındakı əlaqəni müəyyən edək. c konsentrasiyalı (mol/l vahidlərində) M_v, A_v duzunun məhluluna baxaq: belə məhlulun vahid həcmində $v_+ \cdot c \cdot N_A$ sayda kationlar və $v_- \cdot c \cdot N_A$ sayda anionlar var. Kationlar $Z_+ e$ yükünə, anionlar isə $Z_- e$ yükünə malikdir.

Əvvəlcə kationların sahəsi S olan və elektrodlar arasında yerləşən xəyali pəncərədən keçməsinə baxaq (şəkil 11.3).



Şəkil 11.3. Yüklün axımının hesablanması

Δt zaman müddətində dreyf sürəti v_+ olan və $v_+ \Delta t$ məsafəsində, yəni $v_+ \Delta t \cdot S$ həcmində yerləşən bütün kationlar pəncərədən keçəcəklər. Onların sayı $v_+ \Delta t \cdot S \cdot v_+ c N_A$ olar. Hər bir ion $Z_+ e$ yükünə malik olduğundan, müsbət yüklərin seli, yəni vahid zamanda vahid səthdən keçən yük

$$j = \frac{(v_+ \Delta t \cdot S) \cdot v_+ c N_A Z_+ e}{S \cdot \Delta t} = N_A Z_+ e v_+ v_+ c$$

olar. Anionlar əks istiqamətdə hərəkət edirlər və mənfi yük daşıyırlar. Onların hərəkəti cərəyanı artırır. Odur ki, ümumi sel

$$\begin{aligned} j &= v_+ v_+ Z_+ c e N_A + |Z_-| \cdot v_- v_- c e N_A \\ &= (u_+ v_+ Z_+ + u_- v_- |Z_-|) c F E \end{aligned} \quad (11.5)$$

olar. (11.5)-də dreyf sürəti ((11.4) tənliyinə görə) yürüklüklə, $e N_A = F$ -Faradey ədədəi ilə əvəz olunmuşdur

$\left(F = 9,65 \cdot 10^4 \frac{Kl}{mol} \right)$. Vahid səthdən keçən yükün sıxlığı (11.5)

düsturu ilə təyin olduğundan S -səthindən keçən cərəyanın şiddəti $I = j \cdot S$ olar. Əgər elektrik sahəsinin E intensivliyi

elektrodlar arası məsafədə $\Delta\varphi$ potensiallar fərqi tərəfindən yaradılıbsa, onda $E = \frac{|\Delta\varphi|}{l}$, cərəyan şiddəti isə

$$I = (v_+ u_+ Z_+ + u_- v_- |Z_-|) c \cdot F \cdot S \cdot |\Delta\varphi| / l$$

olar. Digər tərəfdən Om qanununa görə

$$I = \frac{|\Delta\varphi|}{R} = \frac{|\Delta\varphi|}{\rho \frac{l}{S}} = \sigma S |\Delta\varphi| / l$$

kimi təyin olunur. Axırını iki ifadənin müqayisəsindən elektrik keçiricilik üçün

$$\sigma = (v_+ u_+ Z_+ + v_- u_- |Z_-|) c \cdot F \quad (11.6)$$

ifadəsini alırıq. Buradan molyar elektrik keçiricilik üçün

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c} = (v_+ u_+ Z_+ + v_- u_- |Z_-|) \cdot F \quad (11.7)$$

ifadəsini alırıq. 1:1 duz üçün $Z_+ = |Z_-| = Z$ olduğundan (11.7) düsturu

$$\Lambda_m = Z(u_+ + u_-) F \quad (11.8)$$

olar. (11.8) düsturundan görüldüyü kimi hər bir ionun elektrik keçiriciliyi yürüklüyü ilə

$$\lambda_{\pm} = u_{\pm} |Z_{\pm}| F \quad (11.9)$$

kimi əlaqəlidir. Elektrik keçiriciliyini ölçərək və axırını iki tənlikdən istifadə edərək yürüklüyü tapmaq olar. Sonradan görəcəyik ki, yürüklük ionların ölçüsü və məhlulun özlülüyü ilə əlaqəlidir.

Hər bir ionun ümumi cərəyana verdiyi pay onun yürüklüyü ilə əlaqədardır. Əgər ionların yürüklükləri böyükdürsə, onda onlar ümumi cərəyanın əsas hissəsini təşkil edəcəklər. Daşınan cərəyanın nisbi payı daşınma ədədi adlanır. 1:1 duzlar üçün daşınma ədədi

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (11.10)$$

kimi təyin olunur. Aydındır ki, $t_+ + t_- = 1$. İndi t_+ ədədini (11.9) düsturundan istifadə edərək molyar elektrik keçiriciliklə əlaqələndirək.

1:1 duzlar üçün

$$t_{\pm} = \frac{\lambda_{\pm}}{\lambda_+ + \lambda_-} = \lambda_{\pm} / \Lambda_m$$

və ya

$$\lambda_{\pm} = \Lambda_m t_{\pm} \quad (11.11)$$

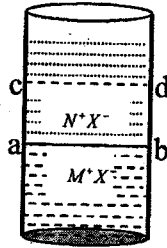
alarlıq. Beləliklə, daşınma ədədini başqa yolla ölçmək mümkündürsə, onda hər bir ionun elektrik keçiriciliyini və sonra onların yürüklüyünü təyin etmək olar.

§12. Daşınma ədədinin təyini

İonların daşınma ədədini aşağıdakı üsullarla təyin etmək olar:

1. Hərəkət edən sərhəd üsulu,
2. Gittorf üsulu,
3. Elektrik hərəkət qüvvəsinin (e.h.q.) ölçülməsi üsulu.

1. Hərəkət edən sərhəd üsulu: Tutaq ki, bizi M^+X^- duzu maraqlandırır. M^+X^- duzunun məhlulu hazırlanır və şaquli qoyulmuş nazik borunun aşağı yarısına doldurulur. Sonra N^+X^- duzunun məhlulu da hazırlanır və bu məhlulda həmin boruya tökülür (şəkil 12.1). Lakin elə tökmək lazımdır ki, məhlullar arasında sərhəd aydın görünsün (ab sərhəddi). Borunun aşağı hissəsinə anod, yuxarı hissəsinə isə katod yerləşdirilir. Bu halda nəzərə almaq lazımdır ki, N^+ ionunun yürüklüyü M^+ ionunun yürüklüyündən kiçik olsun.



Şəkil 12.1.

Borudan t müddətində J cərəyanı buraxsaq X^- ionları anoda tərəf aşağı, M^+ və N^+ ionları isə katoda tərəf yuxarı hərəkət edəcəklər. M^+ ionunun valentliyini z_+ ilə, onun payına düşən cərəyan şiddətini, yəni daşınma ədədini isə t_+ ilə işarə edək. Onda t müddətində daşınan kationların miqdarı (mollarla) $t_+(Jt/z_+F)$ olacaqdır. Burada $F = 96500 \frac{Kl}{mol}$ olub,

Faraday ədədidir. Əgər onların konsentrasiyası $c(mol/l)$ olarsa, onda həcm dəyişməsi $t_+(Jt/z_+cF)$ olacaqdır. Digər tərəfdən, əgər borunun en kəsiyinin sahəsi S , M^+X^- və N^+X^- duzlarının məhlullarının ayrılma sərhəddinin yerdəyişməsi x olarsa, onda sərhəddin yerdəyişməsi hesabına yaranan həcm $x \cdot S$ olar. Beləliklə

$$xS = t_+ \frac{Jt}{z_+cF} \quad (12.1)$$

münasibəti alınır. Bu ifadədən

$$t_+ = \frac{z_+cFS}{J} \cdot \frac{x}{t} \quad (12.2)$$

olduğunu alırıq. Təcrübədə x məsafəsini, J cərəyan şiddətini və t zaman müddətini ölçərək, (12.2) ifadəsinə əsasən t_+ daşınma ədədini təyin edə bilərik. Əvvəlki paraqrafda göstərdik ki,

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda_m} \quad (12.3)$$

$$\lambda_+ = z_+ u_+ F \quad (12.4)$$

olur. Göründüyü kimi, t_+ daşınma ədədini təyin etdikdən sonra (12.3) ifadəsinə əsasən λ_+ -ni və sonra (12.4) ifadəsinə əsasən ionun u_+ yürüklüyünü tapa bilərik.

İndi bu üsulla H^+ və SO_4^{2-} ionlarının daşınma ədədinin təyininə baxaq. Radiusu $r = 3.2 \text{ mm}$ olan boruya konsentrasiyası $c = 0.015 \text{ mol/l}$ olan sulfat turşusunun sulu məhlulu tökülür və cərəyan şiddəti $J = 1.23 \text{ mA}$ olan sabit cərəyan buraxılır. Təcrübədə sərhəddin yerdəyişməsinin zamandan asılılığı ölçülür.

$t, \text{ san}$	40	80	120	160	200
$x, \text{ mm}$	0.860	1.722	2.586	3.450	4.309
$\frac{x}{t}, \frac{\text{mm}}{\text{san}}$	0.02150	0.02153	0.02155	0.02156	0.02155

$S = \pi r^2$ düsturunu (12.2) ifadəsində nəzərə alaraq və yuxarıda verilənlərə əsasən t_+ və t_- daşınma ədədlərini hesablayaq.

$$t_+ = \frac{z_+ \pi r^2 c F}{J} \cdot \frac{x}{t} = \frac{1 \cdot 3.14 \cdot (3.2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (0.015 \cdot 10^3) \cdot 96500}{1.23 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{x}{t} =$$

$$= 37.86 \cdot 10^3 \frac{\text{san}}{\text{m}} \cdot \frac{x}{t}$$

Yuxarıdakı cədvələ əsasən $\frac{x}{t}$ nisbətinin orta qiymətini tapaq.

$$\left(\frac{x}{t} \right)_{\text{orta}} = 0.02154 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{san}}$$

Onda

$$t_+ = 37.86 \cdot 10^3 \frac{\text{san}}{\text{m}} \cdot 0.02154 \frac{\text{m}}{\text{san}} = 0.815$$

$t_+ + t_- = 1$ olduğunu nəzərə alsaq

$$t_- = 1 - t_+ = 1 - 0.815 = 0.185$$

alarıq.

2.Gittorf üsulu: Küvet üç hissəyə bölünür və ondan Jt miqdarında elektrik yükü buraxılır (keçir). Jt/z_+F miqdarında (mollarla) kationlar yüksüzləşirlər (boşalırlar), lakin katod oblastına $t_+ \cdot \left(\frac{Jt}{z_+F}\right)$ miqdarında ionlar hərəkət edir. Katodun

yaxınlığında kationların miqdarının dəyişməsi

$$-\left(\frac{Jt}{z_+F}\right) + t_+ \cdot \left(\frac{Jt}{z_+F}\right) = -(1-t_+) \left(\frac{Jt}{z_+F}\right) = -t_- \cdot \left(\frac{Jt}{z_+F}\right)$$

olacaqdır. Odur ki, katod bölməsində tərkibin dəyişməsini təyin edərək, anionların daşınma ədədi t_- tapılır. Eyni qayda ilə anod bölməsində anionların tərkibinin dəyişməsi

$-t_+ \cdot \left(\frac{Jt}{z_-F}\right)$ olacaqdır.

3.Elektrik hərəkət qüvvəsinin (e.h.q.) ölçülməsi üsulu:

Bu üsulda iki element hazırlanır. Bu elementlərin birində daşınma prosesi baş verir və onun elektrodlarından biri anionlara nəzərən dönmə xassəsinə malikdir. Digər elementdə reaksiyalar birinci elementdə olduğu kimidir, lakin bu elementdə daşınma baş vermir. Daşınma baş verən elementin e.h.q.-si (ε_1) ilə daşınma olmayan elementin e.h.q.-si (ε) arasında əlaqə aşağıdakı kimidir.

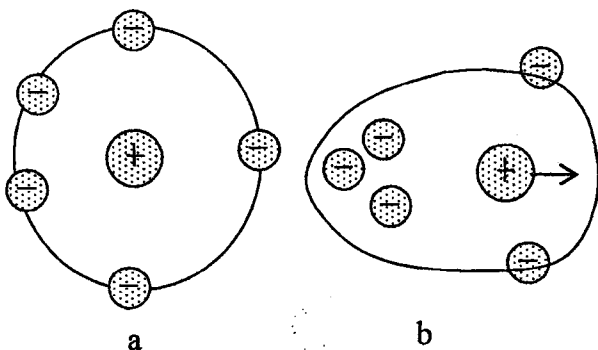
$$\varepsilon_1 = 2t_+ \varepsilon$$

Beləliklə, iki elementin e.h.q.-ni müqayisə etməklə daşınma ədədi təyin olunur.

§13. Elektrik keçiricilik və ionların qarşılıqlı təsiri

Duru məhlullarda molyar elektrik keçiriciliyin konsentrasiyanın $\frac{1}{2}$ dərəcəindən ((9.1) tənliyi) asılılığının tədqiqi göstərir ki, ionlar spesifik xüsusiyyətlərinə görə yox, yüklərinə görə qruplara ayrılırlar.

Məhlulda hər bir ion əks yüklü ionlarla əhatə olunur. Kiçik ölçülü klasterlər yaranırlar. Bu klasterlər Kulon qüvvəsilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. İonun ətrafında yaranan yük buludu **ion atmosferi** adlanır. Bu ion atmosferi orta hesabla sferik-simmetrikdir. Buludun varlığı ionun elektrostatik enerjisinə və onun termodinamik xassələrinə təsir edir.



Şəkil 13.1. a – ionların yüklü olmayan halda onların atmosferi; b – ionun hərəkəti zamanı onun atmosferinin deformasiyası

İonlu məhlula xarici elektrik sahəsi tətbiq edildikdə biz ion buluduna hərəkətin struktur elementi kimi baxmalıyıq. Əvvəlcə ion atmosferinin yaranması və dağılması ilə əlaqədar olan zaman müddətinə baxaq. İonlar ani qruplaşmırlar, məhlulda ion hərəkət etdikdə, onun hərəkət cəbhəsi üzrə atmosfer tam yaranmağa və dağılmağa imkan tapmır (şəkil 13.1). İonun və atmosferin yükləri bir-birinə əks olduqlarından

ionun hərəkəti yavaşlayacaqdır. Bu **relaksasiya** effekti adlanır. İon atmosferinin yaranması və dağılması relaksasiyanın növlərindən biridir.

Digər effekt **elektroforetik** effektdir. Məhlulda hərəkət edən mərkəzi ion özlü tormozlanmaya məruz qalır. Bu onun dreyf sürətini azaldacaq, yəni elektrik keçiriciliyinə təsir edəcəkdir. Əgər ionlar bir-birindən kifayət qədər uzaq məsafələrdə deyillərsə, onda bir-birilə toqquşacaqlar. Bu effekt əks yüklü ionlar arasında daha güclü olur. İonlar arasında belə qarşılıqlı təsir özlü tormozlanmanı artırır, dreyf sürətini azaldır və nəticədə elektrik keçiricilik azalır.

Bu effektləri kəmiyyətcə nəzərə almaq bir o qədər də sadə deyil, lakin müəyyən yaxınlaşmada Debay-Xyukkel-Onzaqer aşağıdakı tənliyi almışlar.

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - (A + B\Lambda_m^0)c^{1/2} \quad (13.1)$$

Burada A və B —məhlulun temperaturundan və elektrik xassələrindən asılı olan sabitlərdir. Simmetrik elektrolit üçün

$$A = \frac{zeF}{3\pi\eta} \left(\frac{2z^2e^2N_A}{\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{1/2}, \quad B = \frac{e^2z^2q}{24\pi\epsilon_0\epsilon kT} \left(\frac{2z^2e^2N_A}{\pi\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (13.2)$$

kimi təyin olunurlar. Burada ϵ —mühitin dielektrik nüfuzluğu və 1:1 elektrolit üçün $q \approx 0,59$ -a bərabərdir. A və B -nin qiymətləri bəzi həlledicilər üçün cədvəl 13.1-də verilmişdir.

Cədvəl 13.1

25°C-də Debay- Xyukkel-Onzaqer sabitləri

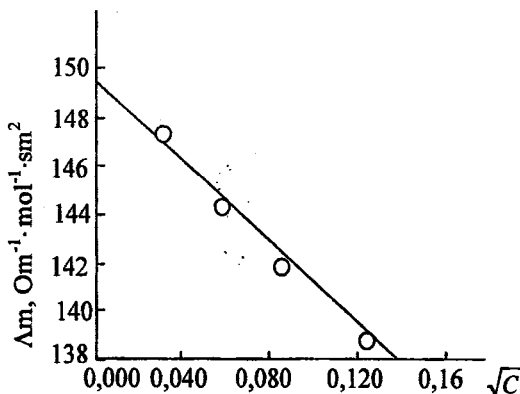
Həlledici	$A, \frac{Om^{-1} \cdot sm^2 \cdot mol^{-2}}{(mol/l)^{1/2}}$	$B, \left(\frac{mol}{l} \right)^{1/2}$
Su	60,20	0,229
Metanol	151,1	0,923
Etanol	89,7	1,830
Asetonitril	22,9	0,716

1:1 elektrolit üçün K -nın (Kolrauş sabiti) Kolrauş qanunundan ((9.1) tənliyindən) alınan qiymətilə Debay-Xyukkel-Onzaqer tənliyindən alınan qiymətini müqayisə etmək üçün KCl -un sulu məhlulunun molyar elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan asılılığına baxaq. Bu asılılıq cədvəl 13.2-də və şəkil 13.2-də verilmişdir.

Cədvəl 13.2

KCl-un sulu məhlulunun 25°S-də molyar elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan asılılığı.

$c, mol/l$	0,001	0,005	0,010	0,020
$\Lambda_m, Om^{-1} \cdot sm^2 \cdot mol^{-1}$	146,9	143,5	141,1	138,2



Şəkil 13.2. K və Λ_m^0 -in təyini

Λ_m -in \sqrt{c} -dən asılılıq qrafikinə meyl bucağının tangensi K -ya bərabərdir. (9.1) tənliyində Λ_m -in \sqrt{c} -dən asılılıq qrafikində qrafikin meyl bucağının tangensi-
 $(A + B \cdot \Lambda_m^0)$ -a bərabərdir. Cədvəl 13.1-dən A və B

sabitlərinin qiyməti, ordinat oxundan kəsilən parçadan isə Λ_m^0 - in qiyməti götürülür.

Şəkil 13.2-də ordinat oxundan kəsilən parçanın qiyməti 149,3-ə, meyl bucağının tangensi isə 79,14-ə bərabərdir. Deməli

$$K = 79,14 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} / (\text{mol/l})^{1/2} \text{ və}$$

$$\Lambda_m^0 = 149,3 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

olur. Cədvəl 13.1-dən $A = 60,20$, $B = 0,229$ qiymətlərini nəzərə alsaq,

$$A + B\Lambda_m^0 = 60,20 + 0,229 \cdot 149,5 = 94,4 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} (\text{mol/l})^{1/2}$$

qiymətini alır. Beləliklə, Kolrauş düsturuna görə $K = 79,14$, Debay-Xyukkel-Onzaqer tənliyinə görə $K = 94,14$ alınır. K - nın hər iki tənliklə alınan qiymətlərinin uyğunluğu qənaətbəxşdir.

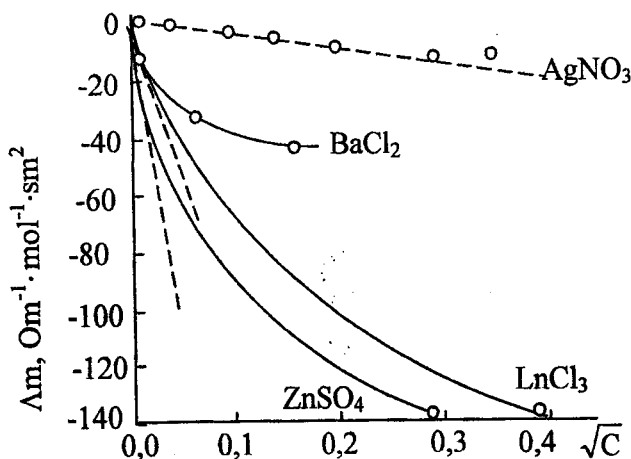
Λ_m -in \sqrt{c} -dən asılılıq qrafikinin qurulması və onun ekstropolyasiyasından Λ_m^0 -in tapılması kifayət qədər əlverişli yoldur.

(13.1) tənliyi və Kolrauşun (9.1) empirik düsturu eyni konsentrasiya asılılığıdır. Bununla belə, (13.1) tənliyində əyrilərin meyl bucağının tangensi uzun növdən (Z ədədi A və B sabitlərinə daxil olur) asılıdır. Təcrübə ilə nəzəriyyənin müqayisəsi şəkil 13.2-də verilmişdir.

Təcrübə və nəzəri molyar elektrik keçiriciliyin müqayisəsi (şəkil 13.2) göstərir ki, kiçik konsentrasiyalarda yaxşı uyğunluq var. Həllolan maddənin kiçik konsentrasiyalarında Debay-Xyukkel-Onzaqer tənliyinin təcrübə ilə uyğunluğu ion-ion qarşılıqlı təsir modelinin əsasən doğru olduğunu təsdiq edir.

Sual olunur. Əgər ion atmosferi yox olsaydı nə baş verərdi? Bunu müxtəlif yollarla yoxlamaq olar. Onlardan biri elektrik keçiriciliyi böyük tezliklərdə ölçməkdir: onda mərkəzi

ion irəli və geri tez-tez hərəkət edəcəkdir və tormozlayıcı ion atmosferi praktiki sıfıra bərabər olacaqdır. Bu effekt Debay-Falkenqagen effekti adlanır. Yuxarı tezliklərdə yürüklüyün artdığı müşahidə olunmuşdur.



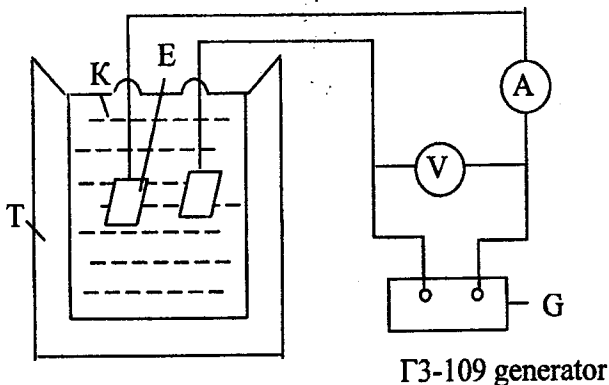
Şəkil 13.2. Təcrübi və nəzəri molyar elektrik keçiricilik

İon atmosferinin təsirinin aradan qaldırılmasının digər yolu ondan ibarətdir ki, iona elə böyük sürət vermək lazımdır ki, atmosfer yaranmağa imkan olmasın. Vin effekti adlanan bu effekt elektrik sahəsinin intensivliyinin böyük qiymətlərində ionun yürüklüyünün artması ilə müşahidə olunur. Bu hadisə birinci növ Vin effekti adlanır. İkinci növ Vin effekti sahənin təsiri ilə ionogenin və ya zəif elektrolitin ionlaşma dərəcəsinin artması ilə əlaqədardır.

İon-ion qarşılıqlı təsir modeli böyük konsentrasiyalarda özünü doğrultmur, çünki bu halda ionlar birləşərək ikili, üçlü ionlar yaradırlar. Bunu məhlulların rentgen analizi təsdiq edir.

§14. Məhlulun elektrik keçiriciliyinin ölçülməsi metodu

Məhlullarda sabit və dəyişən cərəyan dövrəsində elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün istifadə olunan qurğunun sxemi şəkil 14.1-də göstərilmişdir. Qurğu etalon müqavimətlər vasitəsilə yoxlanılmışdır. Bu cihazın köməyi ilə məhlulların elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığını sabit və ya dəyişən cərəyan dövrəsində istər stasionar, istərsə də dinamik rejimdə ölçmək olar.



Şəkil 14.1. T-termostat, K-küvet, E-elektrod, A-Ampermetr, V-Voltmetr, G-Generator

Təcrübədə gərginlik düşküününün və cərəyan şiddətinin qiyməti *B7-21A* markalı universal voltmetrlə ölçülmüşdür. Küvet pireks şüşədən, elektrodlar platindən hazırlanmışdır. Ölçülər 1000 Hs tezlikli dəyişən cərəyanda aparılmışdır. Müxtəlif temperaturlar küvetin yerləşdiyi termostatdan isti suyun dövr etməsi vasitəsi ilə alınmışdır. Temperatur dərəcələnməmiş differensial xromel – alyumel termocütü ilə ölçülmüşdür. Xüsusi elektrik keçiricilik

$$\sigma = \frac{l}{S} \cdot \frac{I}{U_1 - U_2} \quad (14.1)$$

düsturu ilə hesablanmışdır. Burada I – elektrodlar arasındakı məsafə, S – elektrodlardan birinin sahəsi, I - cərəyan şiddəti (amperlə), U_1 – dövrədəki gərginlik düşküsi (voltlarla), U_2 - $B7 - 21A$ universal voltmetrin daxilində gərginlik düşküsüdür.

(14.1) düsturunda $\frac{I}{S}$ nisbəti küvet sabiti adlanır. Dəyişən cərəyan (1000Hz tezlikli) almaq üçün $Q3 - 109$ generatorundan istifadə olunmuşdur.

Küvetin ölçülərini bilərək (14.1) düsturu ilə elektrik keçiriciliyi hesablamaq olar. Lakin küvetdə bir sıra parazit cərəyanların yaranması hesabına alınan nəticələr etibarlı olmur. Odur ki, adətən küveti elektrik keçiriciliyi məlum olan nümunəyə görə kalibrovka edirlər. Elektrik keçiriciliyi məlum olan nümunə olaraq konsentrasiyası $0,1 \text{ mol/l}$ olan KCl məhlulu götürülmüşdür. Bu yolla küvet sabiti üçün $\frac{I}{S} = 43,1 \text{ m}^{-1}$ qiyməti alınmışdır. Beləliklə, xüsusi elektrik keçiricilik

$$\sigma = 43,1 \frac{I}{U_1 - U_2}, \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \quad (14.2)$$

düsturu ilə hesablanmışdır.

§15. Qələvi metal hidrokksidlərinin sulu məhlullarının xüsusi, molyar və ion elektrik keçiricilikləri

Təmiz suyun elektrik keçiriciliyə malik olması (18°S -də $\sigma_{18} = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ Om}^{-1} \text{ m}^{-1}$) onun molekullarının qismən H^+ və OH^- ionlarına dissosiasiya etməsi ilə əlaqədardır. Elektrik keçiriciliyinin təcrübədən tapılmış qiymətlərinə görə müəyyən olunmuşdur ki, 25°S -də H^+ və OH^- ionlarının konsentrasiyaları bərabər olub $([H^+] = [OH^-]) 1,004 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

tərtibindədir. Suda yaxşı həll olan qeyri üzvi maddələr (qələvilər, duzlar, qüvvətli turşular və s.) asanlıqla dissosiasiyaya uğrayaraq kationlara və anionlara ayrılırlar. Duru məhlullarda bu ionların konsentrasiyaları suyun məxsusi H^+ və OH^- ionlarının konsentrasiyasından çox-çox böyük olduğundan məhlulların elektrik keçiriciliyini öyrənərkən suyun məxsusi elektrik keçiriciliyini nəzərə almamaq olar.

Cədvəl 15.1 və cədvəl 15.2-də LiOH, NaOH və KOH qələvilərinin sulu məhlullarının 0.001-0.01 mol/l konsentrasiya və 283,15-333,15 K temperatur intervalında xüsusi və molyar elektrik keçiriciliyinin təcrübi qiymətləri verilmişdir. Molyar elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan asılılığının Kolraus qanunundan istifadə edərək molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri tapılmışdır (cədvəl 15.2).

Cədvəl 15.1 və 15.2-dən görünür ki, həm temperaturun həm də konsentrasiyanın artması ilə qələvi metal hidrosidlərinin məhlulda xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiymətləri artır. Məlumdur ki, temperaturun artması ilə məhlulun özlüklüyü azalır, ionların effektiv radiusu kiçilir və yürüklüyü artır, nəticədə ionun hərəkəti asanlaşır. Konsentrasiyanın artması ilə keçiricilikdə iştirak edən ionların sayı artdığından məhlulda xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiyməti də artır.

Kationların və anionların elektik keçiriciliyinin additivlik qanunundan

$$\Lambda_m^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

(λ_+^0 və λ_-^0 uyğun olaraq kationların və anionların molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləridir) istifadə edərək ionların elektrik keçiriciliyinin limit qiymətlərinin temperaturdan asılılığı müəyyən edilmişdir (cədvəl 15.3).

Cədvəl 15.1

LiOH, NaOH və KOH-ın müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda xüsusi elektrik keçiriciliyi ($\sigma \cdot 10^3, \text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$).

$C, \text{mol/l}$	0,001	0,003	0,005	0,008	0,01
T, K	LiOH				
283,15	15,032	41,007	63,820	93,632	112,17
288,15	16,779	45,498	70,195	103,78	123,69
293,15	18,585	50,772	76,610	110,85	133,56
298,15	20,262	54,396	83,615	121,00	145,12
303,15	22,325	59,919	92,315	133,30	159,37
308,15	24,298	65,484	99,730	143,01	170,15
313,15	26,179	69,996	107,51	154,14	182,88
318,15	28,122	75,744	114,68	162,98	193,53
323,15	30,036	80,145	121,76	174,97	203,92
328,15	31,920	84,939	129,13	182,15	213,53
333,15	33,991	90,423	137,35	194,10	225,79
T, K	NaOH				
283,15	17,778	53,046	88,145	140,52	175,13
288,15	19,995	59,334	98,315	155,66	193,79
293,15	22,263	66,225	109,71	174,20	216,93
298,15	24,457	72,690	120,36	191,16	237,92
303,15	26,811	79,695	131,94	209,41	260,80
308,15	28,953	85,875	141,95	224,95	280,09
313,15	31,269	92,637	153,08	242,35	301,51
318,15	33,481	99,096	163,76	259,22	322,09
323,15	35,684	105,23	173,87	274,53	340,91
328,15	37,893	111,94	184,39	291,42	362,02
333,15	40,069	117,90	194,19	306,34	379,98
T, K	KOH				
283,15	19,226	56,625	92,800	146,06	180,71
288,15	21,667	63,612	104,46	164,14	202,83
293,15	24,015	70,461	115,58	181,72	224,22
298,15	26,313	77,091	126,34	197,78	244,32
303,15	28,791	84,345	138,68	217,74	269,31
308,15	31,109	91,188	149,44	234,54	290,06
313,15	33,657	98,688	161,81	253,66	313,69
318,15	35,917	105,28	172,84	271,30	335,82
323,15	38,487	112,90	185,24	291,22	360,09
328,15	40,728	119,37	195,93	307,48	380,75
333,15	43,251	126,65	207,27	324,67	400,89

Cədvəl 15.2

LiOH, NaOH və KOH-ın müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda molyar elektrik keçiriciliyi ($\Lambda_m \cdot 10^3, \text{Om}^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$) və müxtəlif temperaturlarda molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri ($\Lambda_m^0 \cdot 10^3, \text{Om}^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$).

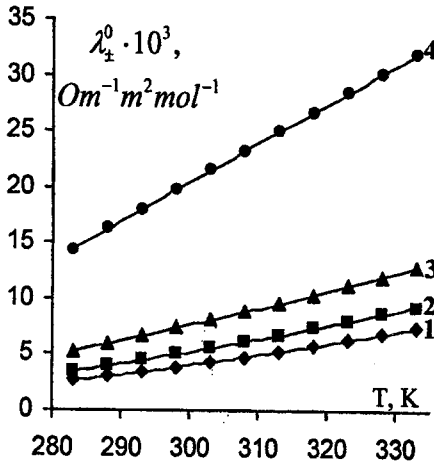
T, K	C, mol/l	0,001	0,003	0,005	0,008	0,01
	$\Lambda_m^0 \cdot 10^3,$ $\text{Om}^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$	$\Lambda_m \cdot 10^3, \text{Om}^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$				
LiOH						
283,15	17,054	15,032	13,669	12,764	11,704	11,217
288,15	19,329	16,779	15,166	14,039	12,973	12,369
293,15	21,490	18,585	16,924	15,322	13,856	13,356
298,15	23,636	20,262	18,132	16,723	15,125	14,512
303,15	25,924	22,325	19,973	18,463	16,663	15,937
308,15	28,100	24,298	21,828	19,946	17,876	17,015
313,15	30,378	26,179	23,332	21,502	19,267	18,288
318,15	32,524	28,122	25,248	22,936	20,372	19,353
323,15	34,838	30,036	26,715	24,351	21,871	20,392
328,15	37,022	31,920	28,313	25,825	22,769	21,353
333,15	39,288	33,991	30,141	27,469	24,263	22,579
NaOH						
283,15	17,897	17,778	17,682	17,629	17,565	17,513
288,15	20,262	19,995	19,778	19,663	19,458	19,379
293,15	22,518	22,263	22,075	21,941	21,775	21,693
298,15	24,774	24,457	24,230	24,072	23,895	23,792
303,15	27,164	26,811	26,565	26,388	26,176	26,080
308,15	29,454	28,953	28,625	28,389	28,119	28,009
313,15	31,835	31,269	30,879	30,615	30,294	30,151
318,15	34,093	33,481	33,032	32,751	32,402	32,209
323,15	36,494	35,684	35,078	34,773	34,316	34,091
328,15	38,778	37,893	37,313	36,878	36,427	36,202
333,15	41,182	40,069	39,301	38,837	38,292	37,998
KOH						
283,15	19,728	19,226	18,875	18,560	18,258	18,071
288,15	22,266	21,667	21,204	20,892	20,517	20,283
293,15	24,702	24,015	23,487	23,115	22,715	22,422
298,15	27,115	26,313	25,697	25,267	24,723	24,432
303,15	29,684	28,791	28,115	27,735	27,217	26,931
308,15	32,121	31,109	30,396	29,887	29,318	29,006
313,15	34,689	33,657	32,896	32,361	31,708	31,369
318,15	37,069	35,917	35,092	34,567	33,912	33,582
323,15	39,679	38,487	37,634	37,048	36,402	36,009
328,15	42,060	40,728	39,789	39,185	38,435	38,075
333,15	44,660	43,251	42,217	41,453	40,584	40,089

Cədvəl 15.3

Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionlarının müxtəlif temperaturalarda molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri

$\lambda_{\pm}^0 \cdot 10^3, (Om^{-1}m^2mol^{-1})$				
T, K	Li^+	Na^+	K^+	OH^-
283,15	2,642	3,485	5,316	14,412
288,15	3,039	3,972	5,976	16,290
293,15	3,451	4,479	6,663	18,039
298,15	3,876	5,014	7,355	19,760
303,15	4,327	5,567	8,087	21,597
308,15	4,800	6,154	8,821	23,300
313,15	5,292	6,749	9,603	25,086
318,15	5,804	7,373	10,349	26,720
323,15	6,333	7,989	11,174	28,505
328,15	6,882	8,638	11,920	30,140
333,15	7,432	9,326	12,804	31,856

Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionlarının molyar ion elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı şəkil 15.1-də göstərilmişdir.



Şəkil 15.1. Li^+ , Na^+ , K^+ və OH^- ionlarının molyar ion elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı.

1- Li^+ , 2- Na^+ , 3- K^+ , 4- OH^-

Cədvəl 15.3 və şəkil 15.1-dən görünür ki, temperaturun artması ilə qələvi metal ionların məhlulda elektrik keçiriciliklərinin qiymətləri artır. Bunu da temperaturun artması ilə məhlulun özlülüyünün azalması, ionun effektiv radiusunun kiçilməsi və yürüklüyünün artması ilə izah etmək olar. Həmçinin görünür ki, verilmiş temperaturda qələvi metal ionları molyar elektrik keçiriciliyinin qiymətlərinə görə aşağıdakı ardıcılıqla düzülürlər.

$$\lambda_+(Li^+) < \lambda_+(Na^+) < \lambda_+(K^+)$$

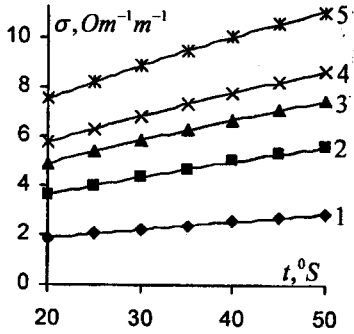
Məlumdur ki, ionun yaratdığı elektrik sahəsinin intensivliyi ionun radiusunun kvadratı ilə tərs mütənəsbidir. Buna görə də eyni yükə malik kiçik radiuslu ionların səthi yük sıxlığı və ətrafında yaratdığı elektrik sahəsi böyük radiuslu ionlara nisbətən çox olur. Odur ki, kiçik radiuslu ionlar böyük radiuslu ionlara nisbətən daha böyük hidratlaşma dərəcəsinə malik olurlar. Yəni Li^+ ionunun effektiv radiusu Na^+ ionuna, Na^+ ionunun effektiv radiusu isə K^+ ionuna nisbətən böyük olur. Nəticədə Li^+ ionunun molyar elektrik keçiriciliyi Na^+ ionuna, Na^+ ionunun molyar elektrik keçiriciliyi isə K^+ ionuna nisbətən kiçik olur.

Cədvəl 15.4-də NaOH-in və cədvəl 15.5-də isə KOH-in sulu məhlulunun 293.15-323.15 K temperatur və 0.1-0.5 mol/l konsentrasiya intervalında dinamik özlülüyünün, elektrik keçiriciliyinin və sıxlığının təcrübi qiymətləri verilmişdir. Həmçinin şəkil 15.2-15.9-da NaOH-in və KOH-in sulu məhlulunun uyğun olaraq xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperaturdan və konsentrasiyadan, dinamik özlülüyün və $\eta\sigma$ hasilinin isə temperaturdan asılılıq qrafikləri verilmişdir.

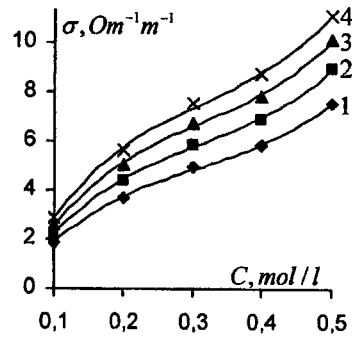
Cədvəl 15.4

NaOH-ın sulu məhlulunun normal atmosfer təzyiqində müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda dinamik özlülüyü (η), sıxlığı (ρ), elektrik keçiriciliyi (σ) və $\eta\sigma$ hasilini

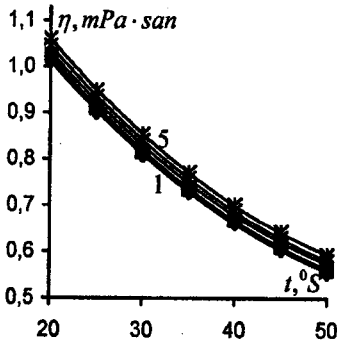
$C, \text{ mol/l}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$t, ^\circ\text{S}$	$\eta, \text{ mPa}\cdot\text{s}$				
20	1,013	1,023	1,032	1,046	1,061
25	0,901	0,910	0,923	0,934	0,949
30	0,808	0,816	0,828	0,839	0,853
35	0,729	0,736	0,747	0,758	0,770
40	0,662	0,669	0,680	0,688	0,701
45	0,604	0,611	0,622	0,629	0,643
50	0,556	0,562	0,573	0,580	0,593
$t, ^\circ\text{S}$	$\rho, \text{ kg/m}^3$				
20	1002,9	1007,2	1011,3	1015,6	1020,0
25	1001,7	1006,0	1010,1	1014,4	1018,8
30	1000,3	1004,6	1008,7	1013,0	1017,4
35	998,7	1003,0	1007,1	1011,4	1015,7
40	996,9	1001,2	1005,2	1009,5	1013,9
45	994,9	999,1	1003,2	1007,5	1011,8
50	992,7	996,9	1001,0	1005,3	1009,6
$t, ^\circ\text{S}$	$\sigma, \text{ Om}^{-1}\text{m}^{-1}$				
20	1,869	3,665	4,930	5,800	7,560
25	2,047	4,023	5,426	6,339	8,250
30	2,224	4,365	5,870	6,871	8,920
35	2,403	4,697	6,300	7,374	9,513
40	2,571	5,029	6,721	7,829	10,100
45	2,735	5,339	7,123	8,270	10,650
50	2,887	5,623	7,497	8,680	11,112
$t, ^\circ\text{S}$	$\eta\sigma, \text{ mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$				
20	1,894	3,750	5,089	6,065	8,023
25	1,844	3,662	5,008	5,923	7,825
30	1,798	3,564	4,861	5,766	7,607
35	1,751	3,459	4,708	5,590	7,328
40	1,702	3,364	4,567	5,390	7,079
45	1,653	3,262	4,429	5,201	6,844
50	1,605	3,160	4,296	5,038	6,589



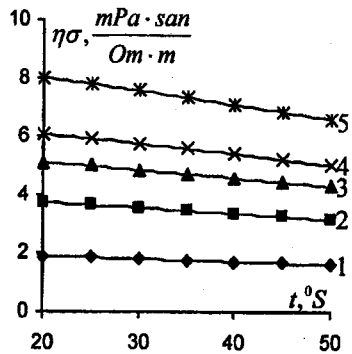
Şəkil 15.2. NaOH-in sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı.
1-0.1 mol/l, 2-0.1 mol/l, 3-0.1 mol/l, 4-0.1 mol/l, 5-0.1 mol/l



Şəkil 15.3 NaOH-in sulu məhlulunun müxtəlif temperaturalarda elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan asılılığı.
1-20 °S, 2-30 °S, 3-40 °S, 4-50 °S



Şəkil 15.4. NaOH-in sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda dinamik özlülüyünün temperaturdan asılılığı.
1-0.1 mol/l, 2-0.1 mol/l, 3-0.1 mol/l, 4-0.1 mol/l, 5-0.1 mol/l

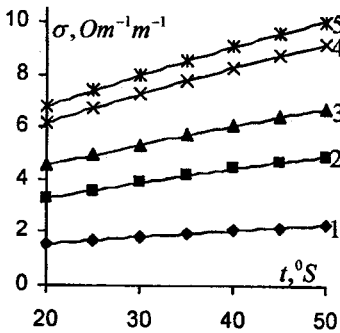


Şəkil 15.5 NaOH-in sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda $\eta\sigma$ hasilinin temperaturdan asılılığı.
1-0.1 mol/l, 2-0.1 mol/l, 3-0.1 mol/l, 4-0.1 mol/l, 5-0.1 mol/l

Cədvəl 15.5

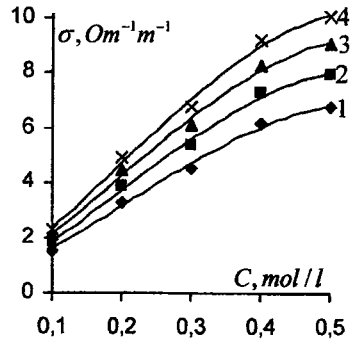
KOH-ın sulu məhlulunun normal atmosfer təzyiqində müxtəlif temperatur və konsentrasiyalarda dinamik özlülüyü (η), sıxlığı (ρ), elektrik keçiriciliyi (σ) və $\eta\sigma$ hasilii

$C, \text{mol/l}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$t, ^\circ S$	$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$				
20	1,004	1,014	1,021	1,033	1,040
25	0,899	0,908	0,915	0,925	0,932
30	0,803	0,811	0,819	0,830	0,838
35	0,724	0,734	0,742	0,751	0,759
40	0,657	0,664	0,673	0,684	0,691
45	0,600	0,608	0,615	0,622	0,631
50	0,550	0,557	0,564	0,572	0,578
$t, ^\circ S$	$\rho, \text{kg/m}^3$				
20	1003,0	1008,0	1012,5	1017,4	1022,0
25	1001,8	1006,8	1011,3	1016,2	1020,8
30	1000,4	1005,4	1009,9	1014,8	1019,4
35	998,8	1003,8	1008,3	1013,1	1017,7
40	997,0	1002,0	1006,4	1011,3	1015,9
45	995,0	999,9	1004,4	1009,3	1013,8
50	992,8	997,7	1002,2	1007,0	1011,6
$t, ^\circ S$	$\sigma, \text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$				
20	1,539	3,295	4,521	6,157	6,781
25	1,689	3,596	4,941	6,717	7,391
30	1,826	3,891	5,348	7,269	7,965
35	1,953	4,180	5,715	7,799	8,533
40	2,075	4,450	6,082	8,281	9,083
45	2,192	4,698	6,415	8,748	9,595
50	2,300	4,917	6,729	9,189	10,045
$t, ^\circ S$	$\eta\sigma, \text{mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$				
20	1,545	3,340	4,617	6,358	7,052
25	1,518	3,266	4,523	6,213	6,892
30	1,467	3,154	4,381	6,033	6,677
35	1,413	3,070	4,241	5,859	6,479
40	1,364	2,955	4,093	5,663	6,275
45	1,314	2,856	3,947	5,441	6,053
50	1,265	2,740	3,796	5,253	5,808



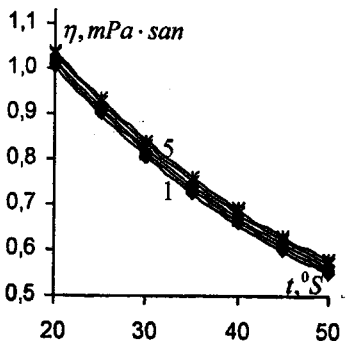
Şəkil 15.6. KOH-ın sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı.

1-0.1 mol/l, 2-0.1 mol/l, 3-0.1 mol/l, 4-0.1 mol/l, 5-0.1 mol/l



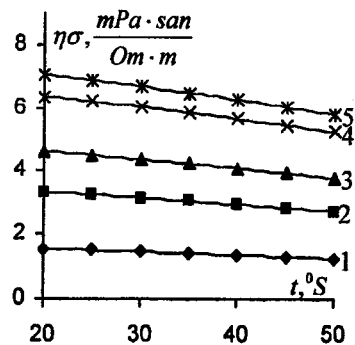
Şəkil 15.7. KOH-ın sulu məhlulunun müxtəlif temperaturalarda elektrik keçiriciliyinin konsentrasiyadan asılılığı.

1-20 °S, 2-30 °S, 3-40 °S, 4-50 °S



Şəkil 15.8. KOH-ın sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda dinamik özlülüyünün temperaturdan asılılığı.

1-0.1 mol/l, 2-0.1 mol/l, 3-0.1 mol/l, 4-0.1 mol/l, 5-0.1 mol/l



Şəkil 15.9. KOH-ın sulu məhlulunun müxtəlif konsentrasiyalarda $\eta\sigma$ hasilinin temperaturdan asılılığı.

§16. İon elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin hesablanması

Məhlul elektrik sahəsinə daxil edildikdə, yəni məhlula salınmış elektrodlar arasında potensiallar fərqi yaratdıqda, ionlar su molekullarının arasından keçərək istiqamətlənmiş hərəkət edərək (miqrasiya olunaraq) cərəyan yaradırlar. Elektrolitlərdə ionların miqrasiya prosesini aktivləşmə parametrləri ($\Delta G_{\lambda}^{\#}$, $\Delta H_{\lambda}^{\#}$, $\Delta S_{\lambda}^{\#}$) ilə xarakterizə etmək olar.

Molyar ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri Eyrinq nəzəriyyəsindən istifadə olunmaqla hesablamaq olar. Eyrinq məhlullarda ionların elektrik sahəsinin təsiri ilə istiqamətlənmiş hərəkətini qazlarda kimyəvi reaksiya zamanı qaz molekullarının hərəkəti ilə eyniləşdirərək ionların molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətinin (λ_{\pm}^0) temperaturdan asılılığı üçün

$$\lambda_{\pm}^0 = \lambda_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\lambda}^{\#}}{RT}\right) \quad (16.1)$$

ifadəsini almışdır. Burada $\Delta G_{\lambda}^{\#}$ -1 mol ionun keçidi (daşınması) zamanı Gibbs enerjisinin dəyişməsi, R -universal qaz sabiti, T -mütləq temperaturdur. Eyrinq nəzəriyyəsinə görə

$$\lambda_0 = \frac{|z_{\pm}|eF}{6h} L^2 \quad (16.2)$$

Burada $|z_{\pm}|$ ionun valentliyi, e -elektronun yükü, F -Faradey ədədi, h -Plank sabiti, L -ionun iki kvazistasionar halları arasındakı məsafədir. Qeyd edək ki, $\Delta G_{\lambda}^{\#}$ və L -ə ion elektrik keçiricilik prosesinin kinetik parametrləri kimi baxmaq olar, bu parametrlərin qiymətləri həlledicinin strukturundan kəskin asılıdır və olduqca duru məhlullarda maksimal qiymətlərini alır. L -in qiymətini hesablamaq üçün ən yaxşı halda hesab

edilir ki, onun uzunluğu həlledicinin molekulunun həcminə uyğun olan kubun tilinə bərabərdir:

$$L = \sqrt[3]{\frac{V_m}{N_A}} \quad (16.3)$$

Burada V_m -həlledicinin molyar həcmi, N_A -Avoqadro ədədidir. Həlledicinin molyar həcmi

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (16.4)$$

düsturu ilə hesablamaq olar: Burada ρ -həlledicinin sıxlığı, M -isə həlledicinin molekul kütləsidir. (16.2), (16.3) və (16.4) ifadələrindən

$$\lambda_0 = \frac{|z_{\pm}|eF}{6h} \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (16.5)$$

olduğunu alırıq.

(16.1) ifadəsindən göründüyü kimi molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiyməti (λ_{\pm}^0) $\Delta G_{\lambda}^{\#}$ -nin eksponensial funksiyasıdır və buradan

$$\Delta G_{\lambda}^{\#} = RT \ln \frac{\lambda_{\pm}^0}{\lambda_0} \quad (16.6)$$

olduğunu alırıq. Təcrübədən müxtəlif temperaturlarda λ_{\pm}^0 -nı təyin etməklə və (16.5) ifadəsi ilə λ_0 -ı hesablamaqla (16.6) ifadəsinə əsasən ionların elektrolitdə miqراسiyası zamanı aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\lambda}^{\#}$) temperaturdan asılılığını müəyyən edə bilərik.

$\Delta G_{\lambda}^{\#}$, $\Delta H_{\lambda}^{\#}$ və $\Delta S_{\lambda}^{\#}$ termodinamik funksiyaları arasındakı mövcud olan

$$\Delta G_{\lambda}^{\#} = \Delta H_{\lambda}^{\#} - T\Delta S_{\lambda}^{\#} \quad (16.7)$$

münasibətindən istifadə edərək (16.1) ifadəsini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\lambda_{\pm}^0 = \lambda_0 \exp\left(\frac{\Delta S_{\lambda}^*}{R} - \frac{\Delta H_{\lambda}^*}{RT}\right) \quad (16.8)$$

(16.8) ifadəsinin hər iki tərəfindən natural loqarifma alsaq

$$\ln \frac{\lambda_{\pm}^0}{\lambda_0} = \frac{\Delta S_{\lambda}^*}{R} - \frac{\Delta H_{\lambda}^*}{RT} \quad (16.9)$$

alarıq. (16.9) ifadəsindən görünür ki, ionların elektrolitdə miqراسiyası zamanı aktivləşmə entalpiyası (ΔH_{λ}^*)

$\ln \frac{\lambda_{\pm}^0}{\lambda_0} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ funksiyasının qrafikinə ixtiyari nöqtədə çəkilən

toxunanın bucaq əmsəlidir. Onda molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətinə görə aktivləşmə entalpiyasını

$$\Delta H_{\lambda}^* = R \frac{d \ln \frac{\lambda_{\pm}^0}{\lambda_0}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (16.10)$$

ifadəsi ilə təyin etmək olar. Bu məqsədlə $\ln \frac{\lambda_{\pm}^0}{\lambda_0}$ -in

temperaturdan asılılıq qrafikini quraraq və hər xəttə uyğun onu kifayət qədər yaxşı təsvir edən tənlik yazmaq lazımdır. Misal üçün bu tənliyi aşağıdakı kimi seçmək olar:

$$\ln \frac{\lambda_{\pm}^0}{\lambda_0} = a_0 + a_1\left(\frac{1}{T}\right) + a_2\left(\frac{1}{T}\right)^2 + a_3\left(\frac{1}{T}\right)^3 \quad (16.11)$$

Burada a_0 , a_1 , a_2 və a_3 temperaturdan asılı olmayan kəmiyyətlər olub riyazi optimallaşma üsulu ilə təyin edilir.

(16.11)-i (16.10)-da nəzərə alsaq ΔH_{λ}^* üçün

$$\Delta H_{\lambda}^{\#} = R \left(a_1 + 2a_2 \left(\frac{1}{T} \right) + 3a_3 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \right) \quad (16.12)$$

ifadəsini alırıq. Beləliklə (16.6) ifadəsinə görə $\Delta G_{\lambda}^{\#}$ -ni, (16.12) ifadəsinə görə $\Delta H_{\lambda}^{\#}$ -i, $\Delta G_{\lambda}^{\#}$ və $\Delta H_{\lambda}^{\#}$ parametrlərinin müxtəlif temperaturlarda qiymətləri məlum olduqdan sonra isə (16.7) termodinamik ifadəsinə əsasən ionların elektrolitdə miqrasiyası zamanı aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\lambda}^{\#}$) temperaturdan asılılığını təyin etmək olar.

§17. Qələvi metal və hallogen ionlarının sulu məhlullarının ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri

Elektrik sahəsinə daxil edilmiş məhlulda ion hidrat təbəqəsilə birlikdə hərəkət edir. Deməli, məhlulda ionun hərəkəti zamanı qarşılıqlı təsir bilavasitə ionla "bağlı" olan su molekulları ilə qonşu su molekulları arasında baş verir. Belə proseslər, Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\lambda}^{\#}$), entalpiyanın ($\Delta H_{\lambda}^{\#}$) və entropiyanın ($\Delta S_{\lambda}^{\#}$) dəyişməsi ilə xarakterizə olunur.

Əvvəlki paraqrafda qeyd etdiyimiz metod ilə qələvi metal ionlarının (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ və Cs^+) və hallogen ionlarının (F^- , Cl^- , Br^- və I^-) elektrolitdə miqrasiyası zamanı 283.15-333.15 K temperatur intervalında Gibbs enerjisinin, entalpiyanın və entropiyanın dəyişməsi hesablanmışdır.

Qələvi metal və hallogen ionlarının molyar elektrik keçiriciliyinin limit qiymətlərinin temperaturdan asılılığı uyğun olaraq cədvəl 17.1 və 17.2-də göstərilmişdir.

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ və Cs^+ qələvi metal kationlarının elektrolitdə miqrasiyası zamanı aktivləşmə Gibbs enerjisinin, entalpiyanın və entropiyanın temperaturdan asılılıqları cədvəl

13.1-də, F^- , Cl^- , Br^- və I^- hallogen anionlarının elektrolitdə miqrasiyası zamanı aktivləşmə Gibbs enerjisinin, entalpiyanın və entropiyanın temperaturdan asılılıqları isə cədvəl 17.2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 17.1

Qələvi metal ionlarının müxtəlif temperaturlarda molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri

$\lambda_+ \cdot 10^3, (Om^{-1}m^2mol^{-1})$					
T, K	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
283,15	2,642	3,485	5,316	5,691	5,684
288,15	3,039	3,972	5,976	6,363	6,352
293,15	3,451	4,479	6,663	7,079	7,042
298,15	3,876	5,014	7,355	7,780	7,744
303,15	4,327	5,567	8,087	8,509	8,467
308,15	4,800	6,154	8,821	9,272	9,210
313,15	5,292	6,749	9,603	10,043	9,965
318,15	5,804	7,373	10,349	10,813	10,739
323,15	6,333	7,989	11,174	11,626	11,527
328,15	6,882	8,638	11,920	12,441	12,321
333,15	7,432	9,326	12,804	13,245	13,122

Cədvəl 17.2

Hallogen ionlarının müxtəlif temperaturlarda molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri

$\lambda_+ \cdot 10^3, (Om^{-1}m^2mol^{-1})$				
T, K	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
283,15	3,835	5,422	5,607	5,535
288,15	4,371	6,133	6,310	6,226
293,15	4,931	6,862	7,048	6,947
298,15	5,540	7,635	7,814	7,680
303,15	6,185	8,410	8,598	8,453
308,15	6,843	9,221	9,403	9,239
313,15	7,512	10,061	10,231	10,034
318,15	8,211	10,892	11,068	10,860
323,15	8,949	11,757	11,921	11,691
328,15	9,685	12,640	12,780	12,528
333,15	10,510	13,555	13,640	13,366

Cədvəl 17.3

Qələvi metal ionlarının elektrolitdə miqrasiyası zamanı
aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan asılılığı

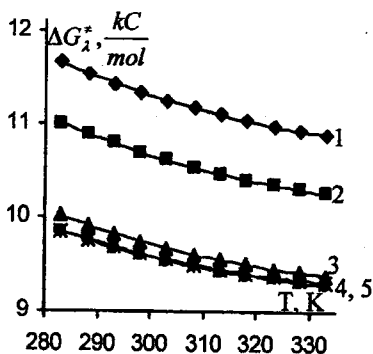
T, K	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$\Delta G_{\lambda}^*, \frac{kC}{mol}$					
283,15	11,65	11,00	10,01	9,85	9,85
288,15	11,53	10,89	9,91	9,76	9,76
293,15	11,42	10,78	9,82	9,67	9,68
298,15	11,33	10,69	9,74	9,60	9,61
303,15	11,24	10,61	9,67	9,54	9,55
308,15	11,16	10,53	9,61	9,48	9,50
313,15	11,10	10,46	9,54	9,43	9,45
318,15	11,03	10,40	9,50	9,39	9,40
323,15	10,97	10,35	9,45	9,34	9,37
328,15	10,92	10,30	9,42	9,31	9,33
333,15	10,88	10,25	9,37	9,28	9,31
$\Delta H_{\lambda}^*, \frac{kC}{mol}$					
283,15	19,03	17,98	16,19	15,50	15,27
288,15	18,17	17,24	15,44	14,82	14,63
293,15	17,40	16,56	14,78	14,22	14,06
298,15	16,73	15,95	14,20	13,68	13,54
303,15	16,14	15,40	13,68	13,19	13,07
308,15	15,62	14,91	13,22	12,76	12,65
313,15	15,17	14,46	12,82	12,38	12,27
318,15	14,78	14,05	12,48	12,04	11,94
323,15	14,45	13,69	12,18	11,74	11,64
328,15	14,17	13,36	11,93	11,49	11,37
333,15	13,94	13,07	11,72	11,26	11,13
$\Delta S_{\lambda}^*, \frac{C}{K \cdot mol}$					
283,15	26,04	24,62	21,82	19,95	19,13
288,15	23,05	22,04	19,22	17,58	16,91
293,15	20,42	19,72	16,94	15,52	14,93
298,15	18,12	17,66	14,94	13,67	13,17
303,15	16,15	15,82	13,23	12,05	11,61
308,15	14,45	14,20	11,73	10,65	10,24
313,15	13,00	12,75	10,47	9,42	9,02
318,15	11,78	11,48	9,36	8,34	7,96
323,15	10,75	10,33	8,46	7,43	7,02
328,15	9,90	9,33	7,65	6,64	6,20
333,15	9,19	8,47	7,05	5,95	5,49

Cədvəl 17.4

Hallogen ionlarının elektrolitdə miqrasiyası zamanı
aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan asılılığı

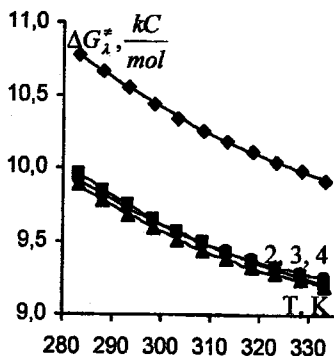
T, K	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$\Delta G_{\lambda}^*, \frac{kC}{mol}$				
283,15	10,78	9,96	9,88	9,91
288,15	10,66	9,85	9,78	9,81
293,15	10,55	9,74	9,68	9,71
298,15	10,44	9,65	9,59	9,63
303,15	10,34	9,57	9,51	9,56
308,15	10,26	9,49	9,44	9,49
313,15	10,18	9,42	9,38	9,43
318,15	10,11	9,37	9,33	9,38
323,15	10,05	9,31	9,28	9,33
328,15	9,99	9,26	9,23	9,29
333,15	9,92	9,22	9,20	9,26
$\Delta H_{\lambda}^*, \frac{kC}{mol}$				
283,15	18,18	17,01	16,33	16,15
288,15	17,48	16,21	15,70	15,53
293,15	16,84	15,50	15,11	14,94
298,15	16,27	14,86	14,55	14,39
303,15	15,75	14,30	14,02	13,88
308,15	15,29	13,80	13,52	13,40
313,15	14,87	13,36	13,05	12,94
318,15	14,50	12,98	12,60	12,52
323,15	14,17	12,65	12,18	12,12
328,15	13,88	12,36	11,78	11,74
333,15	13,63	12,12	11,40	11,39
$\Delta S_{\lambda}^*, \frac{C}{K \cdot mol}$				
283,15	26,14	24,87	22,77	22,02
288,15	23,67	22,09	20,56	19,84
293,15	21,47	19,63	18,52	17,83
298,15	19,54	17,49	16,63	15,97
303,15	17,85	15,61	14,87	14,27
308,15	16,33	13,98	13,23	12,69
313,15	14,98	12,58	11,72	11,22
318,15	13,80	11,36	10,30	9,88
323,15	12,77	10,32	8,98	8,64
328,15	11,86	9,44	7,75	7,48
333,15	11,12	8,71	6,60	6,40

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ və Cs^+ qələvi metal ionlarının və F^- , Cl^- , Br^- və I^- hallogen ionlarının elektrolitdə miqrasiyası zamanı aktivləşmə Gibbs enerjisinin temperaturdan asılılığı uyğun olaraq şəkil 17.1 və 17.2-də göstərilmişdir.



Şəkil 17.1. Qələvi metal ionlarının aktivləşmə Gibbs enerjisinin temperaturdan asılılığı.

1- Li^+ , 2- Na^+ , 3- K^+ , 4- Rb^+ , 5- Cs^+



Şəkil 17.2. Hallogen ionlarının aktivləşmə Gibbs enerjisinin temperaturdan asılılığı.

1- F^- , 2- Cl^- , 3- Br^- , 4- I^-

Cədvəl 17.3 və 17.4-dən həmçinin şəkil 17.1 və 17.2-dən görüldüyü kimi, baxılan temperatur intervalında hər bir ion üçün ΔG_1^* -nin qiyməti temperaturun artması ilə azalır. Bunu aşağıdakı kimi izah etmək olar: Məlumdur ki, temperaturun artması ilə su molekullarının istilik hərəkəti artır. Bu isə öz növbəsində ionun ətrafında hidratlaşma örtüyü yaradan su molekullarının sayının azalmasına səbəb olur və bunun nəticəsində ionların miqrasiyası asanlaşır. Beləliklə, temperaturun artması ilə məhlulun özlülüyünün azalması, ionun hidrat örtüyündə su molekullarının sayının azalması və həlledicinin molekullarının istilik hərəkətinin artması ilə vakans yerlərin yaranması ionun miqrasiyasını asanlaşdırır ki,

bu da yekunda $\Delta G_{\lambda}^{\#}$ -nin qiymətinin temperaturun artması ilə azalmasına səbəb olur.

Cədvəl 17.3 və 17.4-dən, şəkil 17.1 və 17.2-dən görünür ki, baxılan temperatur intervalında qələvi metal ionları və hallogen ionları aktivləşmə Gibbs enerjisinin qiymətinə görə uyğun olaraq aşağıdakı ardıcılıqla düzülürlər:

$$\Delta G_{\lambda}^{\#}(Li^{+}) > \Delta G_{\lambda}^{\#}(Na^{+}) > \Delta G_{\lambda}^{\#}(K^{+}) > \Delta G_{\lambda}^{\#}(Rb^{+}) \approx \Delta G_{\lambda}^{\#}(Cs^{+})$$

$$\Delta G_{\lambda}^{\#}(F^{-}) > \Delta G_{\lambda}^{\#}(Cl^{-}) \approx \Delta G_{\lambda}^{\#}(Br^{-}) \approx \Delta G_{\lambda}^{\#}(I^{-})$$

Bunları ionların hidratlaşma dərəcəsinin müxtəlifliyi ilə izah etmək olar. Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , Rb^{+} , Cs^{+} və F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} ionlarının yükləri eynidir, kristalloqrafik ion radiusları isə uyğun olaraq

$$R(Li^{+}) < R(Na^{+}) < R(K^{+}) < R(Rb^{+}) < R(Cs^{+})$$

$$R(F^{-}) < R(Cl^{-}) < R(Br^{-}) < R(I^{-})$$

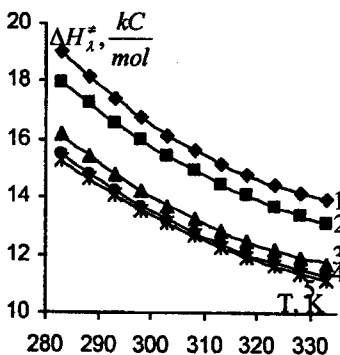
kimidir [3]. Odur ki, qələvi metal ionları üçün Li^{+} ionu Na^{+} ionuna, Na^{+} ionu K^{+} ionuna, K^{+} ionu Rb^{+} ionuna, Rb^{+} ionu isə Cs^{+} ionuna nisbətən daha böyük hidratlaşmaya malikdir. Hallogen ionları üçün isə F^{-} ionu Cl^{-} ionuna, Cl^{-} ionu Br^{-} ionuna, Br^{-} ionu isə I^{-} ionuna nisbətən daha böyük hidratlaşmaya malikdir. Bu səbəbdən məhlulda ionların effektiv radiusları

$$R_{ef.}(Li^{+}) > R_{ef.}(Na^{+}) > R_{ef.}(K^{+}) > R_{ef.}(Rb^{+}) > R_{ef.}(Cs^{+})$$

$$R_{ef.}(F^{-}) > R_{ef.}(Cl^{-}) > R_{ef.}(Br^{-}) > R_{ef.}(I^{-})$$

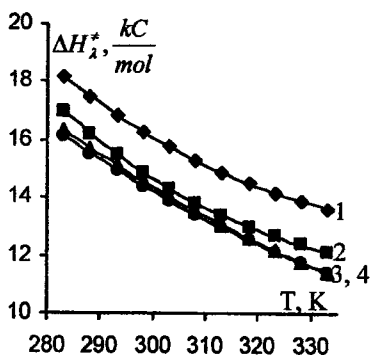
kimi olur.

Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , Rb^{+} və Cs^{+} qələvi metal ionlarının və F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} və I^{-} hallogen ionlarının elektrolitdə miqrasiyası zamanı aktivləşmə entalpiyasının temperaturdan asılılığı uyğun olaraq şəkil 17.3 və 17.4-də göstərilmişdir.



Şəkil 17.3. Qələvi metal ionlarının aktivləşmə entalpiyasının temperaturdan asılılığı.

1- Li^+ , 2- Na^+ , 3- K^+ , 4- Rb^+ , 5- Cs^+



Şəkil 17.4. Hallogen ionlarının aktivləşmə entalpiyasının temperaturdan asılılığı.

1- F^- , 2- Cl^- , 3- Br^- , 4- I^-

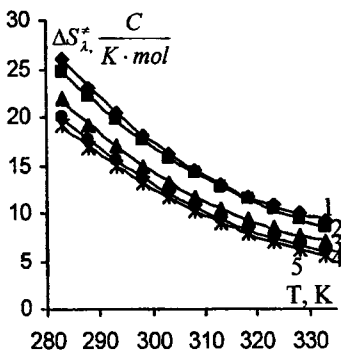
Elektrolitlərdə elektrik keçiricilik prosesini enerji baxımından xarakterizə etmək üçün $\Delta H_{\lambda}^{\#}$ kəmiyyətini təhlil etmək lazımdır. $\Delta H_{\lambda}^{\#}$ ionun öz ətraf mühitindən ayrılmasına və başqa (qonşu) hala miqrasiya etməsinə sərf olunan enerjidir. Uyğun olaraq cədvəl 17.3 və 17.4-dən, şəkil 17.3 və 17.4-dən görüldüyü kimi, baxılan temperatur intervalında hər bir növ ion üçün $\Delta H_{\lambda}^{\#}$ -in qiyməti müsbətdir və temperaturun artması ilə azalır və

$$\Delta H_{\lambda}^{\#}(Li^+) > \Delta H_{\lambda}^{\#}(Na^+) > \Delta H_{\lambda}^{\#}(K^+) > \Delta H_{\lambda}^{\#}(Rb^+) \geq \Delta H_{\lambda}^{\#}(Cs^+)$$

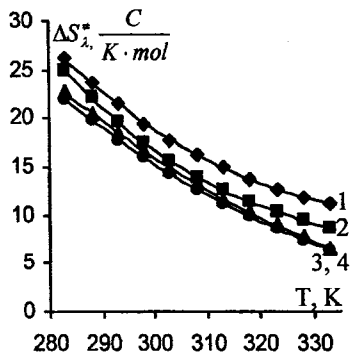
$$\Delta H_{\lambda}^{\#}(F^-) > \Delta H_{\lambda}^{\#}(Cl^-) > \Delta H_{\lambda}^{\#}(Br^-) \approx \Delta H_{\lambda}^{\#}(I^-)$$

olur. Bu fakt bir daha göstərir ki, ionun hidratlaşma ədədi nə qədər böyük olarsa, onu ətraf mühitdən ayırmaq üçün bir o qədər çox enerji tələb olunur.

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ və Cs^+ qələvi metal ionlarının və F^- , Cl^- , Br^- və I^- hallogen ionlarının elektrolitdə miqrasiyası zamanı aktivləşmə entropiyasının temperaturdan asılılığı uyğun olaraq şəkil 17.5 və 17.6-da göstərilmişdir.



Şəkil 17.5. Qələvi metal ionlarının aktivləşmə entropiyasının temperaturdan asılılığı.
1- Li^+ , 2- Na^+ , 3- K^+ , 4- Rb^+ , 5- Cs^+



Şəkil 17.6. Hallogen ionlarının aktivləşmə entropiyasının temperaturdan asılılığı.
1- F^- , 2- Cl^- , 3- Br^- , 4- I^-

Güclü struktura malik olan həlledicilərdə, məsələn suda, aktivləşmə entropiyasının qiyməti müsbətdir, çünki həlledicinin molekullarının aktivləşmiş hala keçməsi həlledicinin strukturunun müəyyən dərəcədə dağılmasına səbəb olur və nəticədə entropiya artır, fərq müsbət olur. Suda həllolan maddələr (duzlar, qələvilər, turşular və s.) suyun strukturunu müəyyən dərəcədə dəyişir. Bu halda məhlulun entropiyasına, həlledicinin (suyun) entropiyası ilə ionların (kationların və anionların) entropiyalarının cəmi kimi baxmaq olar:

$$S_m = S_{su} + S_{kation} + S_{anion} \quad (17.1)$$

Bunu ionların (kationların və ya anionların) suda miqrasiyasına aid etsək $S_m^* = S_{su}^* + S_{ion}^*$ ($S_m^* = S_{su}^* + S_{kation}^*$ və ya $S_m^* = S_{su}^* + S_{anion}^*$) alırıq. Beləliklə, elektrolitdə ixtiyari ionun miqrasiyası zamanı entropiyanın dəyişməsini

$$\Delta S_\lambda^* = \Delta S_{su}^* + \Delta S_{ion}^* \quad (17.2)$$

kimi yazmaq olar. Yuxarıda qeyd etdik ki, suyun aktivləşmə entropiyasının temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi müsbətdir. Cədvəl 17.3 və 17.4-dən, şəkil 17.5 və 17.6-dan gördüydük

kimi, baxılan temperatur intervalında tədqiq olunan ionlar (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ və F^- , Cl^- , Br^- , I^-) üçün $\Delta S_{\lambda}^{\#}$ -in qiyməti müsbətdir, lakin temperaturun artması ilə azalır. $\Delta S_{\lambda}^{\#}$ -in temperaturdan asılı olaraq azalması yəqin ki, (17.2) ifadəsindəki toplananların hesabına olur.

Əlavələr

Cədvəl 18.1

İonlarının müxtəlif temperaturlarda molyar ion elektrik keçiriciliyinin limit qiymətləri

$\lambda_{\pm} \cdot 10^3, (Om^{-1}m^2mol^{-1})$				
T, K	H^+	Ca^{2+}	OH^-	NO_3^-
283,15	27,560	4,131	14,412	5,209
288,15	30,060	4,690	16,290	5,839
293,15	32,520	5,306	18,039	6,487
298,15	34,980	5,950	19,760	7,146
303,15	37,320	6,623	21,597	7,835
308,15	39,640	7,320	23,300	8,540
313,15	41,910	8,059	25,086	9,258
318,15	44,140	8,820	26,720	9,999
323,15	46,260	9,596	28,505	10,758
328,15	48,310	10,394	30,140	11,538
333,15	50,330	11,209	31,856	12,338

İonlarının elektrolitdə miqrasiyası zamanı
aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan asılılığı

T, K	H^+	Ca^{2+}	OH^-	NO_3^-
$\Delta G_2^*, \frac{kC}{mol}$				
283,15	6,14	12,23	7,71	10,06
288,15	6,04	12,15	7,56	9,96
293,15	5,95	12,06	7,44	9,88
298,15	5,88	11,98	7,33	9,81
303,15	5,81	11,92	7,24	9,75
308,15	5,76	11,86	7,16	9,69
313,15	5,71	11,80	7,09	9,64
318,15	5,67	11,76	7,02	9,59
323,15	5,63	11,72	6,96	9,55
328,15	5,61	11,69	6,91	9,51
333,15	5,58	11,66	6,86	9,48
$\Delta H_2^*, \frac{kC}{mol}$				
283,15	12,08	17,69	16,63	15,71
288,15	11,34	17,20	15,37	15,00
293,15	10,66	16,72	14,28	14,37
298,15	10,04	16,25	13,34	13,83
303,15	9,47	15,78	12,53	13,37
308,15	8,94	15,33	11,85	12,97
313,15	8,46	14,88	11,29	12,64
318,15	8,03	14,44	10,84	12,37
323,15	7,62	14,01	10,48	12,15
328,15	7,26	13,59	10,20	11,97
333,15	6,92	13,17	10,01	11,85
$\Delta S_2^*, \frac{C}{K \cdot mol}$				
283,15	20,98	19,28	31,51	19,97
288,15	18,39	17,54	27,10	17,48
293,15	16,05	15,90	23,34	15,33
298,15	13,96	14,30	20,16	13,49
303,15	12,05	12,76	17,47	11,95
308,15	10,34	11,25	15,24	10,65
313,15	8,79	9,82	13,43	9,58
318,15	7,41	8,43	12,00	8,71
323,15	6,16	7,08	10,88	8,02
328,15	5,03	5,78	10,04	7,50
333,15	4,02	4,53	9,45	7,11

ƏDƏBİYYAT

1. Atkins P., De Paula J. Physical chemistry. Oxford University Press. 2006. 1067 p.
2. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Издательство иностр. лит., 1948. 600 с.
3. David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2005, p.936-942.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Издательство «Химия» Ленинградское отделение, 1978, с.300-309.
5. Под редакцией Мищенко К.П. и Равделя А.А. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974, с.113-119.
6. Краткий справочник по химии. «Науково думка» Киев-1974, с.831-837.
7. Справочник химика. Том третий, Издательство «Химия», Москва, 1965. Ленинград, с.657-713.
8. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Аббасов Х.Ф. О структурных изменениях в разбавленных водных растворах NaOH и KOH. АМЕА, Fizika, CİLD XIII, №1-2, 2007, s.139-143.
9. Məsimov E.Ə., Paşayev B.G., Nəsənov H.Ş., Abbasov H.F. NaOH və KOH-in duru sulu məhlullarının struktur xüsusiyyətləri. Fiziki-kimyəvi analiz və qeyri-üzvi materialşünaslıq. Respublika elmi konfransı, BDU, Bakı, 2007, s.154-159.
10. Məsimov E.Ə., Nəsənov H.Ş., Paşayev B.G., İbrahimov Ç.İ. Qələvi metal hidroksidlərinin sulu məhlullarının ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri. АМЕА, Fizika, CİLD №, 2010, s.
11. Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г., Ибрагимов Ч.И. Параметры активации ионной электропроводности

- в водных растворах гидроксидов щелочных. IV Международная научная конференция. Иваново, Россия 21-24 сентябрь, 2010, с.294.
12. Məsimov E.Ə., Nəsənov H.Ş., Paşayev B.G., İbrahimov Ç.İ. Qələvi metal ionlarının sulu məhlullarının aktivləşmə parametrləri. VI Respublika elmi konfransı. Fizikanın aktual problemləri, BDU, 20 noyabr, 2010, s.89.
 13. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н. Е., Лунин В.В. Физическая химия. Издательство «Экзамен», Москва, 2005, 479 с.
 14. Артаманов Б. П., Грилихес М. С. Журн. физ. химии. 1970. т. 44. №2. с.306.
 15. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н. Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1983. т. 26. №9. с.1086.
 16. Житомирский А. Н. Журн. физ. химии. 1987. т. 61. №7. с.1748.
 17. Физический энциклопедический словарь. Том. 1, М. 1988.

MÜNDƏRİCAT

GİRİŞ	3
§1. Elektrolitlərin dissosiasiyası	5
§2. Dissosiasiya dərəcəsi və dissosiasiya sabiti.....	10
§3. Suyun dissosiasiyası.	14
§4. Suda hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyaları pH şkalası.	17
§5 Maye dielektriklərin ion elektrik keçiriciliyi.	20
§6 Elektrik keçiriciliyi və yükün daşınması.	27
§7 Valden qanunu.	31
§8. Məhlulların molyar elektrik keçiriciliyi.....	36
§9. Kolrauş qanunu	37
§10. Ostvald qanunu	39
§11. İonların yürlüklüyü	41
§12. Daşınma ədədinin təyini	48
§13. Elektrik keçiricilik və ionların qarşılıqlı təsiri.....	52
§14. Məhlulun elektrik keçiriciliyinin ölçülməsi metodu.....	57
§15. Qələvi metal hidroksidlərinin sulu məhlullarının xüsusi, molyar və ion elektrik keçiricilikləri	58
§16. İon elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrlərinin hesablanması	68
§17. Qələvi metal və hallogen ionlarının sulu məhlullarının	

ion elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə parametrləri.....	71
Əlavələr.....	79
ƏDƏBİYYAT.....	81

Çapa imzalanıb 06.04.2011-ci il.
Sayı 100. Həcmi 5,25 ç.v.
Formatı 60x84 ¹/₁₆. Əla növ kağız.

AzTU-nun mətbəəsi. H.Cavid pr.25.
Tel: (+012) 439-14-52
E.mail: aztumatbee@yahoo.com