

E.Ə.MƏSİMOV

BƏM

**MƏHLULLARIN
FİZİKİ-KİMYƏVİ
XASSƏLƏRİ**

(ali məktəblər üçün dərslik)

BAKİ –2008

Elmi redaktoru:

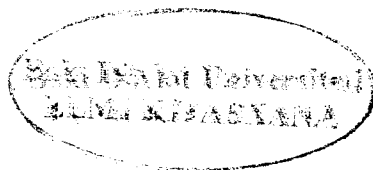
BDU-nun baş müəllimi, f.-r.e.n. Həsənov A.Ə.

541

M54

E.Ə.Məsimov. **Məhlulların fiziki-kimyəvi xassələri** (ali məktəblər üçün dərslik) – Bakı, 2008, 152 səh.

268567



GİRİŞ

Əgər verilmiş sistem bir neçə cisimdən ibarətdirsə və onlardan birinin miqdarı digərlərin miqdarlarından çoxdursa belə qarışıqdan ibarət olan sistemə məhlul deyilir. Miqdarı çox olan komponentə həlledici, digərlərinə isə həll olanlar deyilir. Bu termin cisimlərin istənilən aqreqat halına, yəni qaz, maye və bərk halına aid edilə bilər. Məhlulların əmələ gəlmə prosesi başqa sözlə bir cismin başqa cisimdə həll olması onların atom, molekul və ionlarının digər cisim hissəcikləri arasında sadəcə paylanması olmayıb, əksər hallarda müxtəlif fiziki və kimyəvi xarakterli qarşılıqlı təsirlərlə bağlıdır. Məhlulun təmiz halda alınə bilən tərkib hissələri onun komponentləri adlanır. Əgər məhlulun komponentlərindən biri maye, qalanları qaz və bərk cisimlədirsə, belə hallarda həlledici maye qəbul olunur. Məhlulların halını xarakterizə edən parametrlərdən biri, temperatur və təzyiqlə yanaşı, onun konsentrasiyasıdır (qatılığıdır). Məhlulun konsentrasiyası onun komponentlərinin nisbi miqdarlarını xarakterizə edir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, hər bir elmi termin (anlayış) əsasən, problemin bəzi spesifik xüsusiyyətlərini əks etdirdiyindən müəyyən mənada məhdud və şərtidir. Bu, elə məhlullara da aid edilə bilər. Doğrudan da bir komponentli sistemlərə baxdıqda onun izotop tərkibini nəzərə almırlar. Əgər biz bunu nəzərə alsaq, onda təbiətdə rast gəldiyimiz bütün birkomponentli sistemlər də praktiki olaraq məhlulduurlar. Məsələn, arqon qazı ^{36}Ar və ^{38}Ar izotoplarının ^{40}Ar izotopunda duru məhluludur.

Məhlullar haqqında elm təbiətşünaslığın ən qədim sahələrindən biri olmuşdur. Hətta qədim əlkimyaçılar belə hesab edirdilər ki, əgər cisimlər bir-birində həll olmayıblarsa onlar bir-birinə təsir etmirlər.

Bu fikir demək olar ki, müəyyən məhdudlaşma ilə hal-hazırda da öz aktuallığını itirməmişdir. Məhlulların nəzəriyyəsi onlarda gedən proseslərin mexanizmini öyrənir. Məhlulların nəzəriyyəsi qeyri-üzvi kimyanın, fizikanın, üzvi kimyanın, molekulyar fizikanın, kimyəvi termodinamikanın, polimerlər haqqında və s. elmlərin formalaşması ilə sıx bağlıdır. Məhlul-

ların molekulyar nəzəriyyəsi tərkibi, konformasiyası və həyəcanlanma halı ilə fərqlənən müxtəlif hissəciklər (atomlar, ionlar, molekulalar, molekulardan ibarət olan birləşmələr və s.) arasında mövcud olan əlaqələri-güclü kimyəvi qarşılıqlı təsirdən məlum molekulalararası zəif qarşılıqlı təsirlərə qədər olan qarşılıqlı təsirləri öyrənir.

FƏSİL I. MƏHLULLAR

§1.1. Məhlulların konsentrasiyasını ifadə etmək üsulları

Qeyd etdiyimiz kimi, məhlulun halını həm keyfiyyətə (hansı komponentlərdən təşkil olunub) həm də kəmiyyətə (komponentlərin məhlulda miqdarı) xarakterizə edən vacib parametr konsentrasiyadır. Konsentrasiyanı kəmiyyətə ifadə etmək üçün bir çox üsullar mövcuddur. Məhlulun tərkibini ifadə etmək üçün qəbul olunmuş metodlardan biri komponentin məhlulda çəki payının və kütlə faizinin tapılmasıdır. Hər hansı i -ci komponentinin məhluldakı C_i çəki payı

$$C_i = \frac{g_i}{g_1 + g_2 + g_3 + \dots + g_N} \quad (1.1)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada g_1, g_2, g_n -uyğun komponentlərin qramlarla, kiloqramlar və s. çəki vahidləri ilə ifadə olunmuş miqdarları, N -komponentlərin sayıdır. Çəki payı komponentin 1 q məhlulda olan qramlarla miqdarıdır. Çəki faizi isə $100C_i$ -yə bərabərdir.

Məhlulların xassələrindəki qanunauyğunluqları daha aydın göstərmək üçün komponentin konsentrasiyasını mol payları ilə də xarakterizə edirlər. Verilmiş komponentinin mol payı N_i bu komponentin mollarının sayının (n_i) məhluldakı bütün komponentlərin mollarının sayının cəminə nisbətində bərabər olur.

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_N} \quad (1.2)$$

İdeal qazlar üçün mol payı komponentlərin parsial təzyiqlə-

ri (P_1, P_2, P_3, P_N) və tam təzyiqlə (P) ifadə olunabilir

$$N_i = \frac{P_i}{P_1 + P_2 + \dots + P_N} = \frac{P_i}{P} \quad (1.3)$$

Mol payını bəzən molyar pay və ya molekulyar pay da adlandırirlar. Mol faizi 100 N_i -yə bərabərdir.

Bəzi hallarda, məhlulun komponentləri mayelər olduqda və məhlullar qaz qarışıqlarından ibarət olduqda konsentrasiyanı həcm payı ilə ifadə edirlər. Hər hansı i komponentinin həcm payı (φ_i)

$$\varphi_i = \frac{v_i}{v_1 + v_2 + \dots + v_N} \quad (1.4)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada v_1, v_2, \dots, v_N - komponentlərin həcm miqdarlarıdır. Həcm faizi isə 100 φ_i -yə bərabərdir.

Bəzi hallarda məhlulda komponentin konsentrasiyasını normallıqla-məhlulun 1 l-də həll olan maddənin qram ekvivalentlərinin sayı ilə, molyarlıqla-1l-də məhlulda həll olan maddənin mollarının sayı, molyarlıqla-1000q həlledicidə həll olan maddənin mollarının sayı ilə də ifadə edirlər. Məhlulları və ümumiyyətlə, cisimlərin bir-birilərində həllolma proseslərini tədqiq edənlərin qarşısında duran əsas sual ondan ibarətdir ki, cisimlər bir-biri ilə qarışacaqmı və ya həll olacaqlarmı? Termodinamika nöqteyi nəzərdən bu o deməkdir ki, komponentlərin qarışması özbaşına gedəcəkmi? Məhlulun komponentlərinin bir-birinə hərisliyi necədir? Hansı cisimlər və hansı şəraitdə bir-birilərində həll olacaqlar?

§1.2. Qazların məhlulları

Ən sadə məhlullar qaz məhlullarıdır. Əgər qaz qarışığının komponentlərinin molekulları arasında qarşılıqlı təsir yoxdursa və ayrılıqda hər komponentə ideal qaz qanunlarını tətbiq etmək mümkündürsə, onda qaz məhlulu özünü ideal qaz kimi aparır. Belə qaz qarışığı əmələ gəldikdə həcm dəyişikliyi baş vermir və qaz qarışığının təzyiqi (P) onun komponentlərinin parsial təzyiqlərinin (ρ_i) cəminə bərabər olur (Dalton qanunu)

$$P = \sum P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_N \quad (1.5)$$

Qeyd edək ki, məhlulun verilmiş komponentinin parsial təzyiği onun həmin temperaturda bütün qazın həcmi tutduğu zaman yaratdığı təzyi qə deyilir. Onda məhlulda komponentlərin mollarının sayını n_1, n_2, n_3, \dots ilə ($n=n_1+n_2+n_3+\dots$) işarə etsək və ideal qaz qanununun hər bir komponentə tətbiq olduğunu nəzərə alsaq verilmiş T temperaturunda və v həcmində verilmiş komponentin parsial təzyiği üçün

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{v}; P_2 = \frac{n_2 RT}{v}; P_3 = \frac{n_3 RT}{v} \quad \text{və s.} \quad (1.6)$$

yaza bilərik. Burada R -universal qaz sabitidir. Dalton qanununa görə

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{v} = \frac{nRT}{v} \quad (1.7)$$

yaza bilərik. (1.6) və (1.7) ifadələrindən görünür ki,

$$P_1 = \frac{n_1}{n} P; P_2 = \frac{n_2}{n} P; \dots \quad (1.8)$$

yazmaq olar. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi məhlulun verilmiş komponentinin mollarının sayını ümumi molların sayına nisbəti həmin komponentin mol payı adlanır. Beləliklə, qaz məhlulunda istənilən komponentin parsial təzyiği onun mol payı ilə tam təzyiğin hasilinə bərabərdir.

$$P_i = \frac{n_i}{n} \cdot P \quad (1.9)$$

İdeal qaz məhlulu əmələ gəldikdə həllolma istiliyi sıfır bərabər olur və buna görə də həllolma zamanı molekulların paylanması istilik hərəkəti və diffuziya hesabına baş verir.

Məhlulun həllolma entropiyasını molekulların xaotik hərəkətinə əsaslanaraq Gibbs hesablamışdır. Həllolma entropiyası qarışığın entropiyası S_m -lə komponentlərin entropiyalarının (S_1^0 və S_2^0) cəminin fərqinə (ΔS_m) bərabərdir (1- həlledici, 2- həll olan maddə)

$$\Delta S_m = S_m - (S_1^0 + S_2^0) = k \ln W - k (\ln W_1^0 + \ln W_2^0) \quad (1.10)$$

W, W_1^0, W_2^0 - uyğun olaraq məhlulun və komponentlərin termodinamik ehtimalları və ya molekulların mümkün olan müxtəlif düzülüş saylarıdır. Məhlulun komponentlərinin molekullarının sayını N_1 və N_2 -ilə işarə etsək onda (1.10)-nu aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\Delta S_m = k \ln (N_1 + N_2) - k (\ln N_1 + \ln N_2) \quad (1.11)$$

və ya

$$\Delta S_m = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (1.12)$$

Stirling düsturuna görə

$$\ln N! = N \cdot \ln N - N \quad (1.13)$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$\Delta S_m = -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \quad (1.14)$$

alırıq. Burada $X_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$, $X_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$ komponentlərin mol paylarıdır. Onda

$$\Delta S_m = -k (N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2) \quad (6.15)$$

olar. Bu ifadənin sağ tərəfini Avoqadro ədədinə vurub bölsək

və $k \cdot N_A = R$, $\frac{N_1}{N_A}$ və $\frac{N_2}{N_A}$ -nın komponentlərin mollarının n_1

və n_2 sayı olduğunu nəzərə alsaq, iki ideal qaz qarışığının həllolma entropiyası üçün aşağıdakı ifadəni alırıq.

$$\Delta S_m = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (1.16)$$

Bu ifadə iki mayenin qarışığından alınmış məhlulun həllolma entropiyasını da hesablamaq üçün istifadə oluna bilər. Qeyd etmək vacibdir ki, ideal qaz qarışığının U_m daxili enerjisi və H_m istilik funksiyası (entalpiyası) təmiz komponentlər üçün bu kəmiyyətlərin cəminə bərabərdir:

$$U_m = \sum_i U_i^0 \cdot n_i \quad (1.17)$$

$$H_m = \sum_i H_i^0 \cdot n_i \quad (1.18)$$

Məhlulun S_m entropiyası təmiz komponentlərin entropiyalarının cəmindən böyük

$$S_m > \sum_i S_i^0 n_i \quad (1.19)$$

G_m termodinamik potensialı (sərbəst Gibbs enerjisi) isə komponentlərin sərbəst Gibbs enerjilərinin cəmindən kiçik olur

$$G_m < \sum_i G_i^0 n_i \quad (1.20)$$

(1.19) və (1.20) şərtləri qarışığın əmələ gəlməsi, yəni prosesin özbaşına getməsi şərtləridir.

Sərbəst enerjinin, entalpiyanın və entropiyanın dəyişmələri məlum olduğu kimi

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.21)$$

münasibəti ilə əlaqədardırlar.

Məhlulun komponentləri təmiz halda ideal qaz qanunlarına tabe olmadıqda, sözsüz ki, ümumi halda qaz qarışığı da ideal qaz qanunlarına tabe olmur. Lakin qarışığın (məhlulun) kimyəvi tərkibi və xarakterindən asılı olaraq məhlulda qarşılıqlı təsir olduğu halda ideal hal üçün aldığımız ifadələr bəzi hallarda özünü doğruldur.

İndi isə yenidən həllolma proseslərinin termodinamik şərtlərinə qayıdaq. Termodinamika sistemin yalnız başlanğıc və son hallarını nəzərə aldığına görə həllolma prosesinin təbiəti və mexanizmi haqqında tam təsəvvür yaratmır. Bu təsəvvürlər məhlulların mexaniki və molekulyar-kinetik xassələrini izah etmək və əvvəlcədən görmək üçün çox vacibdir. Bu mənada statistik metodun əvəzi yoxdur. Lakin statistik metodun məhsuldarlığı hesablamalar üçün seçilmiş modellərdən və yaxınlaşmalardan çox asılıdır və bir çox hallarda onun tətbiqini məhdudlaşdırır.

Termodinamikaya görə məhlulun aqrekat halından asılı olmayaraq sabit təzyiqdə və temperaturda gedən proseslərin

(həllolma məhz bu şəraitdə baş verir) öz-başına getməsi Gibbs sərbəst enerjisinin (termodinamik potensialın) azalması ilə müşaiyyət olunur, yəni bu kəmiyyətin sistemin son halındakı qiyməti başlanğıc halındakı qiymətindən kiçik olmalıdır. Beləliklə, məhlulun Gibbs sərbəst enerjisi komponentlərin sərbəst enerjilərinin cəmindən kiçik olmalıdır.

$$G_{\text{məh}} < \sum_i G_i^0 \cdot n_i \quad (1.22)$$

Burada G_i^0 – i -komponentinin bir molunun sərbəst enerjisi və n_i həmin komponentin məhluldakı mollarının sayıdır. Bu iki kəmiyyətin fərqi $\Delta G_m = G_{\text{məh}} - \sum_i G_i^0 n_i$ həllolmanın sərbəst enerjisi adlanır və öz-özünə həllolma zamanı bu kəmiyyət mənfəi qiymət alır $\Delta G_m < 0$.

Prosesin istiqamətlənmə dərəcəsi eyni zamanda i -ci komponentin parsial molyar sərbəst enerjisinin və ya kimyəvi potensialının dəyişməsi ilə də xarakterizə oluna bilər.

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (1.23)$$

Hər hansı komponentin məhluldakı kimyəvi potensialı (μ_i) onun həll olmaqdan əvvəlki kimyəvi potensialından (μ_i^0) kiçik olmalıdır:

$$\mu_i < \mu_i^0 \quad (1.24)$$

və ya

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_i < 0 \quad (1.25)$$

ΔG və $\Delta\mu_i$ kəmiyyətlərinin mütləq qiymətləri böyük olduqda komponentlərin bir-birlərinə hərisliyi də böyük olur, qarşılıqlı təsir güclü olur və həllolma prosesi gedir. Komponentlərin bir-birinə hərisliyini eyni zamanda həlledicinin termodinamik keyfiyyəti kimi də qəbul etmək olar. $|\Delta G|$ və $|\Delta\mu|$ böyük olduqca komponentlərin bir-birinə hərisliyi böyük olur və həlledicinin termodinamik keyfiyyəti yaxşılaşır. Bu cür həlledici yaxşı həlledici hesab olunur.

§1.3. Maye məhlullar

Maye məhlullar tərkib müxtəlifliyinə görə praktikada daha çox rast gəldiyindən onların öyrənilməsinə çoxlu sayda elmi-tədqiqat işləri həsr olunmuşdur. Mendeleev ilk dəfə göstərmişdir ki, maye məhlulların xassələrinin formalaşmasında komponentlər arasındakı bütün qarşılıqlı təsirlər (həm kimyəvi, həm də fiziki) əhəmiyyətli rol oynayır. Həllolmanı əyani olaraq keyfiyyətə aşağıdakı kimi göstərmək olar. Həllolma prosesi bir molekulu 1 cisminin kondensə olunmuş fazasından qoparıb 2 cisminin kondensə olunmuş fazasına daxil olması deməkdir. Bu zaman həllolmanın enerji effekti ΔE

$$\Delta E = E_{11} + E_{22} - 2E_{12} \quad (1.26)$$

olar. Burada E_{11} və E_{22} -uyğun olaraq 1 və 2 cisminin öz molekullarının qarşılıqlı təsir enerjisi, E_{12} -isə 1 cisminin molekulları ilə 2 cisminin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisidir. Həllolma ΔE -nin yalnız mənfi və çox kiçik müsbət qiymətlərində baş verə bilər. İkinci halda, yəni ΔE -nin kiçik müsbət qiymətlərində həllolma entropiya faktoru hesabına, yəni molekulların diffuziya etmək meyli hesabına baş verir. Bu zaman diffuziya molekullararası qüvvələrin yaratdığı enerji çəpərinin (səddini) aşmağa imkan verir. Bu proses həllolan və həlledicinin molekulları oxşar olduğu halda (məs. polyarlıqlarına görə) baş verir.

Əgər hər iki komponentin polyarlığı kiçikdirsə (məs. benzol və toluol) və onların qarşılıqlı təsiri eyni xarakterlidirsə (məsələn, dispers qarşılıqlı təsirlədirsə) E_{11} , E_{22} və E_{12} -kiçikdirlər və bir-birinə yaxındırlar. Ona görə də ΔE kiçikdir. Belə halda həm toluolun molekulu qırmaq, (E_{22} -enerjisi sərf olunub), həm də E_{11} -enerjisi sərf olunub benzolda ona yer boşaltmaq eyni dərəcədə asan olur. Bu zaman mayələrin qarışması molekulların diffuziyası və ya istilik enerjisi hesabına baş verir.

Əgər hər iki maye polyardırlarsa (su və qlikol) bu zaman E_{12} , E_{11} və E_{22} -nin böyük qiymətlərinə yaxındır və yenədə həl-

lolma mexanizmi əvvəlki kimi olur.

Lakin qeyri-polyar mayelərin suda həllolma qabiliyyəti çox kiçik olur. Bu zaman toluolun molekulunu qoparmaq asandır (E_{22} kiçikdir). Lakin bu molekul üçün suda yer yaratmaq çətin-dir, çünki, toluolla suyun molekulaları arasındakı qarşılıqlı təsir (E_{12}) kiçikdir, su molekulaları arasındakı qarşılıqlı təsir (E_{11}) isə böyükdür. İstilik enerjisi bu çəpəri aşmağa kifayət etmir. Beləliklə, dediklərimizdən belə qənayyətə gəlmək olar ki, oxşar molekulaları olan cisimlər bir-birlərində yaxşı həll olurlar.

Öz strukturuna görə ən sadə məhlullar ideal məhlullara yaxınlaşırlar. Bu cür məhlulların molekulaları arasında heç bir qarşılıqlı təsir olmur və onlar həm də tamamilə nizamsız paylanırlar. İdeal məhlullar əmələ gəldikdə heç bir istilik effekti olmur, yəni entalpiyasının dəyişməsi ($\Delta H=0$) sıfıra bərabər olur. Məhlulun ideal olması üçün ikinci şərt onun həll olma parsial sərbəst enerjisinin dəyişməsinin və həllolma entropiyasının dəyişməsinin istənilən təzyiqlə və temperaturda qiymətləri aşağıdakı kimi olmasıdır.

$$\Delta G_m = RT[\ln(n_1) + \ln(n_2)] \quad (1.27)$$

$$\Delta S_m = -R[\ln(n_1) + \ln(n_2)] \quad (1.28)$$

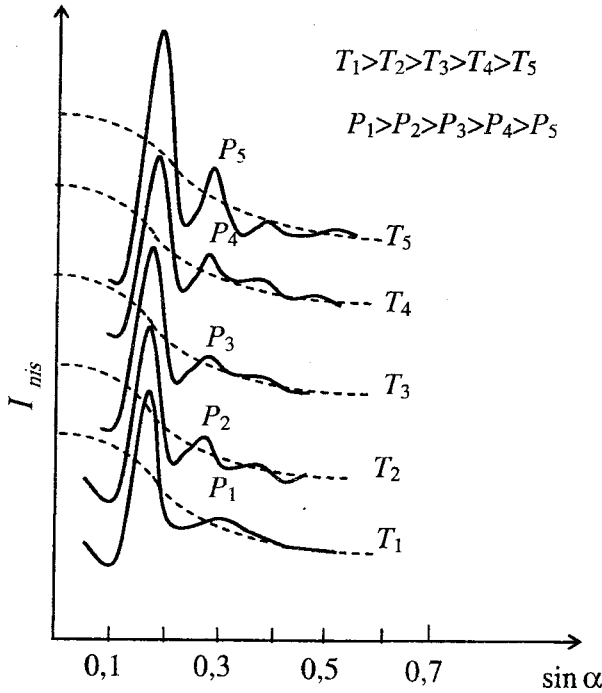
Burada R -universal qaz sabiti, T - temperatur, n_1 və n_2 komponentlərin mol paylarıdır. Lakin aydındır ki, ideal məhlullara yalnız yaxınlaşmaq olar və əksər məhlullarda komponentlərin molekulaları arasında qarşılıqlı təsirlər (həm kimyəvi, həm də fiziki) mövcuddur. Məhlulların öyrənilməsi üçün əsasən fiziki-kimyəvi analiz metodlarından istifadə olunur. Fiziki-kimyəvi metodlarda məhlulların xassələri, tərkibi və əmələ gəlmə şəraitləri arasındakı asılıqlar öyrənilir və bu asılıqlar hal diaqramları şəklində qrafik təsvir edilir. Məhlulların daxili quruluşunu öyrənmək üçün son zamanlar spektroskopik metodlar (İQ, UB, rentqen şüalarının səpilməsi, NMR, EPR və s.) tətbiq olunur. Məhlulun xassələrinin komponentlərin miqdarından asılılığı əksər hallarda çox mürəkkəb olur. Yalnız çox durulmuş məhlul üçün yeni həll olan maddələrin molekulalarının bir-birindən uzaq məsafələrdə olduğu halda (qarşılıqlı təsirlə-

rin olmadığı və ya cüzi olduğu halda) kəmiyyət nəzəriyyəsini qurmaq mümkün olmuşdur. Maye məhlulların tam amorf fazaya malik olmaları, yəni onların molekullarının qazlarda olduğu kimi tam xəotik yerləşmələri haqqındakı təsəvvürlər artıq köhnəlmişdir.

İşığın və rentgen şüalarının məhluldan səpilməsinin tədqiqi göstərir ki, maye məhlullarda kristallik quruluş elementlərinin təzahürü vardır və bu mənada onlar bərk kristallarla qazlar arasında aralıq yer tuturlar. Maye məhlulları qızdırdıqda onların qazlarla oxşarlığı artır, kristallarla oxşarlığı isə azalır. Məlum olduğu kimi, cisimlərdən səpilən rentgen şüalarının intensivliyi səpilmə bucağından, düşən şüa ilə səpilən şüa arasındakı bucağdan asılıdır. Bu asılılıq qazlarda ekstremumsuz kəsilməz əyri ilə xarakterizə olunur. Belə asılılıq ayrı-ayrı qaz molekullarının hərəkətlərinin bir-birindən asılı olmaması ilə bağlıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, qazlarda yüksək təzyiqlərdə molekullarası və hətta molekul daxilində atomlararası üstün məsafələr müşahidə olunur ki, bu da onlarda iki molekuldan və ya iki atomdan ibarət olan fluktuasiya xarakterli assosiatların yaranması ilə bağlı olur.

Bərk cisimlər isə rentgen şüalarını yalnız müəyyən istiqamətlərdə səpirlər. Bu cür səpilmə atomların kristal qəfəsin düyünlərində möhkəm bağlanmış halda olmaları ilə əlaqədardır və kristalın quruluşunu tam təhlil etməyə imkan verir.

Mayələrdə rentgen şüalarının səpilməsi mənzərəsi qazlarda və bərk cisimlərdə səpilmədən fərqlənir. Sadə bir atomlu maye olan maye arqondan monoxromatik rentgen şüalarının səpilmə əyrisi, yəni səpilən şüanın intensivliyinin səpilmə bucağından asılılığı müxtəlif temperaturalarda 6.1-ci şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 1.1

Şəkildən görüldüyü kimi, səpilmə əyrisi ekstremumlara malikdir və bərk arqondan səpilmə əyrisini yayılmış halda təkrar edir. Beləliklə, mayelərdən rentgen şüalarının səpilməsinin tədqiqi onlarda molekulların düzülüşündə yaxın nizamın olduğunu göstərir. Hər bir fiksə olunmuş molekulun yaxın ətrafındakı qonşu molekulların düzülüşü kristalda olduğu kimidir, lakin ikinci layda olan molekulların mərkəzi molekula nəzərən düzülüş kristaldakı düzülüşdən (uzaq nizam) fərqlənir, sonrakı laylarda olan molekulların düzülüşündə isə həmin nizam tamamilə itir (şəkil 1.1). Bundan əlavə qeyd etmək lazımdır ki, kristal cisimlərdən fərqli olaraq mayelərdə göstərilən quruluş statistik xarakter daşıyır. Molekulların nizamsız hərəkətləri nəticəsində onların arasındakı məsafələr dəyişir, birbirlərini (müəyyən) seçilmiş istiqamətlərdə sıxışdırırlar.

Çoxatomlu molekullara malik mayelərdə rentgen şüalarının səpilməsi göstərir ki, molekulların bir-birinə nəzərən düzülüşü müəyyən dərəcədə nizamlıdır. Lakin eyni zamanda, onların qarşılıqlı orientasiyası tam xaotik xarakter daşıyır. Mayelərdə molekulların nizamlı düzülüşü yuxarıda qeyd olunan statistik xarakteri onların (eyni zamanla qazlarda) sıxlıqlarının orta qiymətlərindən və üstün orientasiyalarından lokal kənara çıxmalarına gətirib çıxardır. Sıxlığın və orientasiyaların bu fluktuasiyaları sıxlığın böyük olduğu oblastlarda az müşahidə olunur. Məhlullarda isə bir neçə tip molekulların olması nəticəsində kristallik yaxın nizam və fluktuasiyalar daha mürəkkəb şəkil alır. Burada sıxlığın və orientasiyanın fluktuasiyasına konsentrasiyanın fluktuasiyası da əlavə olunur, başqa sözlə istənilən kiçik oblastlarda bu və ya digər komponentin konsentrasiyası azalır və ya artır.

Elektrolitlərin sulu məhlullarında daha mürəkkəb struktur yaranır. Elektrolitlərin ionları bir-biri ilə nisbətən zəif əlaqədə olan su molekullarının əmələ gətirdiyi qəfəsə böyük təsir göstərir. Onların ətrafında ion dipol qarşılıqlı təsir hesabına sız hidrat örtüyü yaranır. Ayrı -ayrı ionlar suyun strukturunda ya su dipolunu əvəz edir, ya da quruluşun boşluğuna düşərək onu təhrif edir. Elektrolitlərin su məhlullarında kombinasiya səpilməsi metodu ilə tədqiqi göstərir ki, ionların suyun strukturuna təsiri temperaturun artmasının göstərdiyi təsir ilə eyni olur.

§1.4. Duru maye məhlullarda doymuş buxarın təzyiqi

Doymuş buxarın təzyiqi məhlulların vacib xassələrindən biridir. Tarazlıq halında maye məhlulun üzərində həmişə bütün komponentlərin buxarı mövcuddur. Bu buxarda komponentlərin P_i parsial təzyiqi həmin temperaturda təmiz komponentin doymuş buxarının təzyiqindən (P_i^0) kiçik olacaqdır. ($P_i < P_i^0$). Bu nəticəni buxarlanma prosesinin sadələşdirilmiş sxeminə nəzər salmaqla almaq olar. Tutaq ki, verilmiş həlle-

dicidə hər hansı maddə çox kiçik miqdarda həll edilmişdir. Onda məhlulun vahid həcmində həlledicinin molekullarının sayı azalacaqdır. Uyğun olaraq, vahid zamanda həlledicinin mayedən buxar fazasına keçən molekullarının da sayı, yəni təzyiqi azalacaqdır. Nəticədə maye ilə buxar arasında tarazlıq buxarın daha kiçik konsentrasiyasında yəni onun daha kiçik təzyiqində əmələ gələcəkdir. Buxarın təzyiqinin azalması həll olan maddənin konsentrasiyası böyük olduqda daha çox olacaqdır. Məhlulun hər iki komponentinin (həll olanın və həlledicinin) molekulları quruluşca yaxın olarsa onların qarşılıqlı cazibə qüvvələri təqribən eyni olar. Belə sadə sistemlərdə A komponentinin buxardakı parsial təzyiqi (P_A) onun məhluldakı mol payı (N_A) ilə düz mütənasib olur.

$$P_A = kn_A \quad (1.29)$$

$n_A = 1$ olduqda P_A - A komponentinin sərbəst halda buxarının təzyiqidir (P_A^0). Beləliklə, $k = P_A^0$ olur və (1.29) düsturu

$$P_A = n_A \cdot P_A^0 \quad (1.30)$$

şəklinə düşür. Həll olan B maddəsinin məhluldakı mol payının n_B ilə işarə etsək və $n_A + n_B = 1$ olduğunu nəzərə alsaq və (1.30)-da yazsaq $P_A = (1 - n_B)P_A^0$ olar. Bu ifadəni

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = n_B \quad (1.31)$$

kimi yazıla bilər. Göründüyü kimi, həlledicinin (A) doymuş buxarının təzyiqinin nisbi azalması həll olan maddənin mol payına bərabərdir. Qeyd edək ki, P_A və P_A^0 -təzyiqləri həmin komponentin kimyəvi potensialının $\Delta\mu_A$ dəyişməsi ilə aşağıdakı kimi əlaqədardır.

$$\Delta\mu_A = RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} \quad (1.32)$$

İdeal məhlullar üçün bütün konsentrasiya intervalında hər bir komponentin kimyəvi potensialı onun mol payı ilə ölçülür.

$$\Delta\mu_A = RT \ln n_A \quad (1.33)$$

(1.32) və (1.33) ifadələrinin müqayisəsindən ideal məhlul üçün

$$\frac{P_A}{P_A^0} = n_A \quad (1.34)$$

alarıq.

(1.31) və (1.34) ifadələri Raul tərəfindən alınıb və Raul qanunu adlanır. Məhlul mayedən və onda həll olmuş qazdan ibarət olduqda Henri tərəfindən təcrübi olaraq göstərilmişdir ki, həll olan maddənin məhlulun buxar fazasındakı parsial təzyiqi (P_2) onun məhluldakı n mol payı ilə düz mütənasibdir.

$$P_2 = k \cdot n \quad (1.35)$$

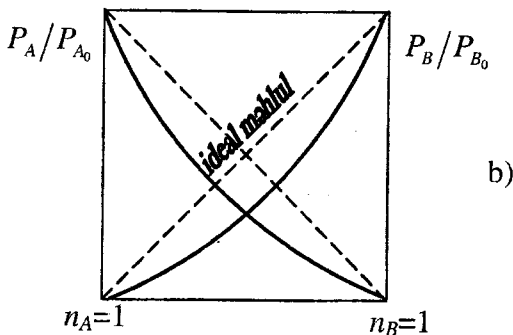
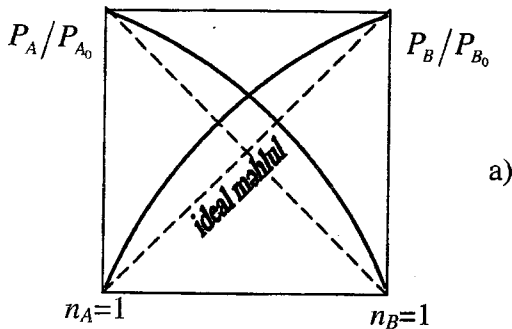
Burada n -həll olan maddənin mol payı, k - Henri əmsalıdır. İdeal məhlullar, adətən molekullarının kimyəvi quruluşu və ölçüləri eyni olan maddələrin qarışığından alınır.

Bu halda həlledicinin və həll olan maddənin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər və onların ölçüləri bir-birinə yaxın olur. Məhz buna görə də onlar bir birində həll olduqda daxili enerji,entalpiya və həcmnin dəyişməsi baş vermir, yəni ideal məhlulun bu xassələri komponentin həmin xassələrinin additiv cəminə bərabər olurlar. Raul qanununa tabe olmayan məhlullar ideal olmayan və ya real məhlullar adlanır. Real məhlullarda həlledicinin doymuş buxarının təzyiqi azalır, lakin bu zaman ideallıqdan kənara çıxma həm müsbət ($P_A/P_A^0 > n_A$) (şəkil 1.2, a) həm də mənfi ($P_A/P_A^0 < n_A$) olur (şəkil 1.2, b).

İdeallıqdan kənara çıxmanın mənfi olması ($P_A/P_A^0 < n_A$) verilmiş komponentin molekullarının buxarda az olması, bu isə komponentlərin molekullarının bir-biri ilə qarşılıqlı təsirinin güclü olması deməkdir (şəkil 1.2, b).

Əgər ideallıqdan kənara çıxma müsbətdirsə (şəkil 1.2, a) onda komponentlərin molekulları arasında qarşılıqlı təsir zəif olur ki, bunun da nəticəsində molekullar asanlıqla buxar fazasına keçirlər.

261567



Şəkil 1.2

Məhlulların ideal məhlullardan kənara çıxmasının dərəcəsinə xarakterizə etmək üçün iki üsuldən istifadə olunur. Birinci üsuldə real məhlulun termodinamik funksiyalarının dəyişməsi ilə ideal məhlulun uyğun funksiyalarının dəyişməsi arasındakı fərq hesablanır. Əgər real məhlul əmələ gəldikdə sərbəst enerjinin, entalpiyanın və entropiyanın dəyişmələrini, uyğun olaraq, G_M , H_M , S_M ilə, ideal məhlul əmələ gəldikdə baş verən dəyişmələri G_i , H_i , S_i ilə işarə etsək, onda bu dəyişmələrin fərqləri, yəni

$$\begin{aligned} G_E &= G_M - G_i \\ H_E &= H_M - H_i \end{aligned} \quad (1.36)$$

$$S_E = S_M - S_i$$

Saklı Dövlət Universiteti
ELMI KİTABXANA

kəmiyyətləri real məhlulun xassələrinin ideal məhlulun xassələlərindən kənara çıxmağını xarakterizə edirlər. İdeal məhlul üçün $G_E=0$, ideallıqdan mənfi kənara çıxmalarda $G_E<0$, müsbət kənara çıxmalarda isə $G_E>0$ olur.

Lyuis tərəfindən verilmiş ikinci üsulda isə real məhlullar üçün ödənməyən bütün termodinamik funksiyalarda mol payı əvəzinə aktivlik adlanan a_i funksiyası yazılır.

Onda (1.34) və (1.35) ifadələri

$$\Delta\mu = RT \ln a_i \quad (1.37)$$

$$\frac{P_i}{P_i^0} = a_i \quad (1.38)$$

şəklində olar. Bu kəmiyyətin (a_i) konsentrasiyadan (mol payından) fərqlənməsi dərəcəsi məhlulun ideal məhluldan kənara çıxmasını xarakterizə edir.

§1.5. Duru məhlulların bərkimə və qaynama temperaturları

Təcrübələr göstərir ki, duru məhlul təmiz həllediciyə nəzərən daha kiçik temperaturda bərkiiyir. Məsələn dəniz suyu 0°C -dən aşağı temperaturda donur. Duru məhlulun bərkimə temperaturunu xarakterizə etmək üçün təmiz həlledicinin bərkimə temperaturu (T_b^0) ilə məhlulun bərkimə temperaturunun (T_m) fərqi (ΔT_b)

$$\Delta T_b = T_b^0 - T_m \quad (1.39)$$

istifadə olunur. Məhlulların hal diaqramlarının təhlili göstərir ki, bərkimə temperaturunun azalması buxarın təzyiqinin azalması ilə düz mütənəsb olur. Bu isə o deməkdir ki, məhlulun bərkimə temperaturunun azalması həll olan maddənin məhluldakı konsentrasiyası (C) ilə düz mütənəsbdir.

$$\Delta T_b = K \cdot C \quad (1.40)$$

C -məhlulun molyallığıdır (1000q həlledicidə həll olan maddə-

lərin mollarının sayı), K -hər bir həlledici üçün sabit olan mütenasiblik əmsalındır. Bu əmsal krioskopik sabit adlanır. Məsələn, su üçün $K_{H_2O} = 1,859^{\circ}S$, benzol üçün isə $K_{C_6H_6} = 5,10^{\circ}S$ qiymətlərini alır.

Əgər uçucu olmayan cisim uçucu həlledicidə həll olubsa, onda belə məhlulların qaynama temperaturu (T_q) təmiz həlledicinin qaynama temperaturundan (T_q^0) böyük olur. Ümumi halda qaynama temperaturunun artması məhlulun konsentrasiyası çox olduqca böyük olur və təcrübə göstərir ki, kiçik konsentrasiyalı məhlullarda bu artma ($\Delta T_q = T_q - T_q^0$) doymuş buxarın təzyiqinin azalması ilə, yəni məhlulun konsentrasiyası ilə mütenasib olur

$$\Delta T_q = E \cdot C \quad (1.41)$$

Burada mütenasiblik əmsalı E verilmiş həlledici üçün sabit olub, qaynama temperaturunun molekulyar artması və ya ebulioskopik sabit adlanır.

§1.6. Osmos. Osmotik təzyiq

Deyildiyi kimi həqiqi məhlul homoqen sistemdir və həll olan maddənin və həlledicinin molekulları xaotik istilik hərəkəti edərək məhlulun bütün həcmində bərabər paylanırlar. Hər bir homoqen fazalı məhlulun tarazlıq halı, onun temperaturunun, təzyiqinin, konsentrasiyasının və komponentlərin kimyəvi potensiallarının fazanın bütün hissələrində bərabərliyi ilə xarakterizə olunur. Məhlulun bir fazası digər fazalarla (buxar, bərk cisim) tarazlıqda olduqca isə temperatur və təzyiq sistemi təşkil edən fazaların bütün hissələrində, konsentrasiya isə hər bir fazanın bütün nöqtələrində sabit qalır.

Əgər məhlulun bir fazasının müxtəlif hissələrində və ya müxtəlif fazalarda komponentlərin kimyəvi potensialları fərqlidirsə, onda bu komponentlər öz kimyəvi potensialının azalması istiqamətində diffuziya edirlər və bu diffuziya kimyəvi

potensialların sistemin müxtəlif yerlərində qiymətlərinin fərqi sıfıra bərabər olana qədər davam etdir. Bu zaman hər bir fazanın daxilində bütün nöqtələrdə komponentlərin konsentrasiyası eyniləşir və müxtəlif fazalarda isə komponentlərin tarazlıq paylanması yaranır. Belə tarazlığın yaranması üçün bütün komponentlərin hər fazanın istənilən hissəsindən digər hissələrinə və bir fazadan digər fazaya sərbəst keçməsi imkanının olması lazımdır.

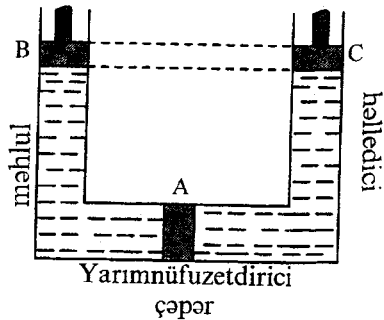
Deyilənlər aşağıdakı misalda əyani olaraq öz əksini tapır. Tutaq ki, verilmiş qabda hər hansı maddənin suda qatı məhluluna həmin maddənin suda duru məhlulu və ya təmiz su əlavə olunur. Başlangıçda maddənin və suyun molekulları məhlulda qeyri-bərabər paylanırlar. Sonra isə maddənin molekulları diffuziya nəticəsində nizamsız hərəkət edərək qatı məhluldan duru məhlula və əksinə, duru məhluldan qatı məhlula nüfuz edirlər. Müəyyən zaman intervalında qatı məhluldan duru məhlula keçən molekulların sayı duru məhluldan qatı məhlula keçən molekulların sayından çox olur. Eləcə də su molekulları müxtəlif istiqamətlərdə hərəkət edirlər, lakin duru məhluldan (suyun miqdarı çox olan hissədən) qatı məhlula keçən su molekullarının sayı çox olur. Beləliklə, maddənin molekullarının qatı məhluldan (sistemin qatı olan hissəsindən) duru məhlula və su molekullarının isə duru məhluldan qatı məhlula istiqamətlənmiş hərəkəti baş verir. Başqa sözlə, hər maddə öz konsentrasiyası az olan istiqamətə konsentrasiyalar bərabərləşənə qədər hərəkət edir.

Belə diffuziya nəticəsində komponentlərin sistemdə (məhlulda) ilkin nizamlı paylanması onların tam nizamsız paylanması ilə əvəz olunur. Bu zaman sistemin entropiyası artır və o, özünün maksimal (tarazlıq) qiymətini aldıqda diffuziya prosesi dayanır.

Əgər konsentrasiyaları ilə fərqlənən iki məhlul və ya məhlulla təmiz həlledici bir-biri ilə komponentin biri üçün şəffaf (məsələn, həlledici molekulunun keçə biləcəyi) digəri üçün isə qeyri-şəffaf (nüfuz edə bilməyəcəyi) olan çəpər, yəni yarı-nüfuz etdirici çəpər qoysaq tamamilə başqa bir mənərə

müşahidə olunur (belə çəpərlərə dərinini, heyvanların və bitkilərin toxumalarını misal göstərmək olar). Dediklərimiz şəkil 6.3-də təsvir edilmişdir.

AC həcmində həlledici, AB həcmində isə hər hansı bir maddənin həmin həlledicidə məhlulu yerləşdirilmişdir. Bu həcmələr həlledicinin keçə bildiyi, həll olan maddənin isə keçə bilmədiyi çəpərlə ayrılmışlar. Əgər B və C porşenlərinə təsir edən xarici təzyiqlər (xüsusi halda, atmosfer təzyiqi) eynidirsə, onda həlledici AC həcmindən AB həcminə keçəcəkdir.



Şəkil 1.3

Bu zaman B porşeni sözsüz ki, şaquli olaraq yuxarı hərəkət edəcəkdir. Həlledicinin özbaşına bu cür (yarımnüfuzetdirici çəpərdən) keçməsi prosesi osmos adlanır. Osmosun baş verməsinin əsas səbəbi, yuxarıda deyildiyi kimi, təmiz həlledicinin (AC həcmində) kimyəvi potensialının (μ_i) onun məhluldakı (AB həcmində) kimyəvi potensialından (μ_i) böyük olmasıdır $\mu_i < \mu_i$. Bu proses (osmos) kəmiyyətə ($\Delta\mu = \mu_i - \mu_i$) fərqindən asılı olan osmotik təzyiqlə qiymətləndirilir. Başqa sözlə, osmotik təzyiqlə həlledicini vahid səthdən məhlula keçməyə məcbur edən qüvvəyə bərabərdir. Əgər B porşeninə olan təzyiqlər artırsa, onun müəyyən qiymətində həlledicinin məhlula keçməsi prosesi dayanır və sistemdə dinamik tarazlıq yaranır. Başqa sözlə, vahid zamanda təmiz həlledicidən məhlula keçən həlledici molekullarının sayı, məhluldan təmiz həllediciyə keçən həlledici molekullarının sayına bərabər olur. Bu zaman $\mu_i = \mu_i$ olur. Əgər təmiz həllediciyə olan xarici təzyiqlər (C porşeni) P^0 ilə, məhlula olan xarici təzyiqlər (B porşeni) P ilə işarə etsək, tarazlıq halında P^0 təzyiqlər fərqi osmotik təzyiqlə (π) bərabər olur.

$$\pi = P - P^0 \quad (1.42)$$

Beləliklə, bir-birindən yarımnüfuzetdirici çəpərlə ayrılmış verilmiş konsentrasiyalı məhlula təmiz həlledici arasında tarazlıq halına məhlul olan həcmə təsir edən və osmotik təzyiqlə bərabər olan hidrostatik təzyiqlə uyğun gəlir. Təcrübədə real ölçülən kəmiyyət məhz hidrostatik təzyiqlə olduğundan demək olar ki, osmotik təzyiqlə həlledicinin molekullarını yarımnüfuzetdirici çəpərdən məhlula keçməsinə (və ya məhluldan uzaqlaşdırmasını) dayandırmaq üçün məhlula tətbiqlə olunan əlavə təzyiqlə bərabərdir. Başqa sözlə, məhlulun osmotik təzyiqlə həlledicinin məhluldakı kimyəvi potensialının təmiz həlledicinin kimyəvi potensialına bərabər olması üçün məhlula tətbiqlə olunan əlavə təzyiqlə bərabərdir.

Müxtəlif məhlulların osmotik təzyiqlərinin tədqiqi göstərir ki, osmotik təzyiqlə qiyəti məhlulun konsentrasiyasından və temperaturdan asılıdır, lakin həll olən maddənin və həlledicinin təbiətindən asılı deyildir. Vant-Hoff göstərmişdir ki, qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarının osmotik təzyiqlənin konsentrasiyadan və temperaturdan asılılığı aşağıdakı düsturla ifadə olunur.

$$\pi = CRT \quad (1.43)$$

burada π -məhlulun osmotik təzyiqlə, C – məhlulun molyarlığı (mol/litr), R – universal qaz sabitidir. (1.43) ifadəsi elektrolitin dissosiasiya baş verən məhlullarına tətbiqlə olunmur. Bu cür məhlullarda çoxlu sayda dissosiasiya olunmuş hissəciklərlə əmələ gəlir və onlar osmotik təzyiqlə sürətlə artmasına səbəb olur.

Məhlulun molyarlığını həll olən maddənin V –həcmindəki mollarının n sayı ilə ifadə etsək

$$C = \frac{n}{V} \quad (1.44)$$

alırıq. Maddənin mollarının sayının onun kütləsinin (m) molekulyar kütləyə (M) olan nisbətində bərabər olduğunu ($n = m/M$) nəzərə alsaq, (1.43) ifadəsi

$$\pi = CRT = \frac{n}{V} RT = \frac{mRT}{MV} \quad (1.45)$$

şəklinə düşər. Buradan

$$\pi V = \frac{m}{M} \cdot RT \quad (1.46)$$

alırıq. Bu Vant-Hoff qanunudur.

Alınan tənlik ideal qazlar üçün Klapeyron-Mendeleyev tənliyini xatırladır. Bu ifadə məhlulun osmotik təzyiqinin qiymətinə görə həll olan maddənin molyar kütləsini tapmağa imkan verir.

§6.7. Osmotik təzyiqin termodinamikası

Yuxarıda göstəriləyi kimi, məhlulun osmotik təzyiqi həlledicinin məhluldakı kimyəvi potensialının təmiz həlledicinin kimyəvi potensialına bərabər olması üçün məhlula edilən əlavə təzyiqə bərabərdir.

Həlledicinin məhlulda kimyəvi potensialının (μ_1) sabit temperaturda xarici təzyiqdən asılı olaraq dəyişməsi

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_1 \quad (1.47)$$

və ya

$$\partial \mu_1 = \bar{V}_1 \partial P$$

düsturları ilə ifadə olunur. Burada \bar{V}_1 - həlledicinin parsial molyar həcmidir. Bu tənliyi μ_1 -dən (həlledicinin məhluldakı kimyəvi potensialı) μ_1^0 -a qədər (təmiz həlledicinin kimyəvi potensialı) inteqrallasaq

$$\int_{\mu_1}^{\mu_1^0} d\mu_1 = \int_{P_0}^P \bar{V}_1 \cdot dP \quad (1.48)$$

alırıq. Burada $\bar{V}_1 = \text{const}$ qəbul etsək (məhlul sıxılmır) inteqrallamadan sonra

$$\mu_1^0 - \mu_1 = \bar{V}_1 (P - P_0) = \bar{V}_1 \cdot \pi \quad (1.49)$$

olar. Onda

$$\mu_1 - \mu_1^0 \equiv \Delta\mu_1 = \bar{V}_1 \pi \quad (1.50)$$

alarıq. Məhlulların praktiki olaraq sıxılmadığını qəbul edib, həlledicinin parsial həcmnin dəyişməsinin təzyiqdən asılılığını nəzərə almaq lazımdır. Məlum olduğu kimi bu dəyişmə

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 - \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P} \right)_T \cdot P \quad (1.51)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada \bar{V}_1^0 - təzyiq (P) sıfıra bərabər və ya çox kiçik olduqda həlledicinin V_1^0 parsial həcmi, $-\left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P} \right)_T = \beta_T \bar{V}_1^0$ bərabər qəbul edilən münasibətini ödəyir.

Burada β_T - həlledicinin məhluldakı izotermik sıxılma əmsalıdır. Bu kəmiyyət adətən təmiz həlledicinin izotermik sıxılmaya bərabər qəbul edilir. (1.51) ifadəsini (1.48)-də yerinə yazıb inteqrallamadan sonra

$$\Delta\mu_1 = -\pi \bar{V}_1^0 \left(1 + \beta_T \frac{\pi}{2} \right) \quad (1.52)$$

alarıq. (1.50) və (1.52) ifadələrindən görünür ki, osmotik təzyiq həlledicinin vahid həcmində komponentlər arasındakı termodinamik hərisliyi xarakterizə edir. Osmotik təzyiqin ölçü vahidi adi təzyiqin ölçü vahidi ilə eyni olmasına baxmayaraq molekulların qabın divarlarına vurduğu zərbələrlə heç bir əlaqəsi yoxdur. Osmotik təzyiq böyük olduqda $\Delta\mu_1$ -nin mütləq qiyməti və deyildi ki, komponentlər arasındakı termodinamik hərislik böyük olur. Bu işə həlledicinin termodinamik keyfiyyətinin yüksək olduğunu başqa sözlə, həlledicinin verilmiş həll olan maddə üçün "yaxşı" həlledici olduğunu göstərir.

Qeyd edək ki, polimer məhlullarının osmotik təzyiqi bəzi spesifik xüsusiyyətlərə malikdir. Polimerin məhlulda konsentrasiyasını artırıqda bu məhlulun özlülüyü kiçik molekullu birləşmələrin məhlullarına nisbətən bir neçə tərtib böyük olan sürətlə artır. Bunun nəticəsində məhlulun səviyyəsinin osmos

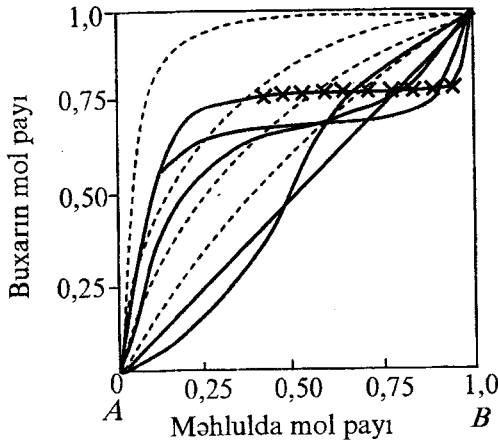
hesabına qalxması çətinləşir. Ona görə əksər hallarda polimer məhlullarının osmotik təzyiqinin tədqiqi çox duru məhlullar üçün aparılır.

Osmos hadisəsi heyvanların və bitki orqanizmlərinin həyatında mühüm rol oynayır. Hüceyrələrin örtükləri elə formalaşmışdır ki, su bu örtükdən asanlıqla keçdiyi halda, hüceyrədaxili mayədə həll olmuş maddələr üçün həmin örtük qeyri-şəffafdır. Su hüceyrənin daxilinə nüfuz edərək orada əlavə təzyiq yaradır ki, bu təzyiq hüceyrəni dartaraq gərgin halda saxlayır. Bu səbəbdən yarpaqlar, güllər və s. orqanlar elastiklik xassələrinə malikdirlər. Əgər gülü və yarpağı kəssək onda hüceyrədaxili maye buxarlanır və bitki solur. Suyun bitki gövdələri ilə qalxması, hüceyrələrin qidalanması və s. bir sıra hadisələrin də səbəbi osmos hadisəsidir.

§1.8. Məhlulların maye və buxar fazalarında komponentlərin paylanması

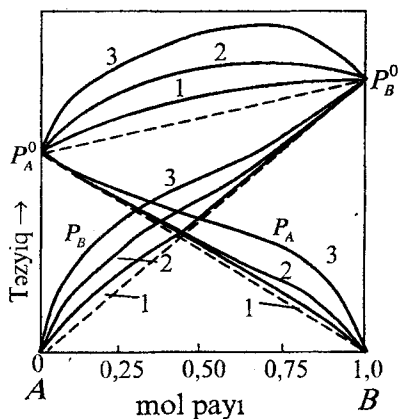
Əgər məhluldakı hər iki komponent təmiz halda uçucudursa, onda buxarda hər ikisinin konsentrasiyaları onların məhluldakı konsentrasiyalarından fərqlənəcəkdir (yalnız komponentlərin təmiz halda buxar təzyiqləri eyni olan ($P_A^0 = P_B^0$) sistemlərdə buxarın tərkibi məhlulun tərkibi ilə eyni olur). Əksər hallarda buxarın və məhlulun tərkibləri arasındakı fərq P_A^0 ilə P_B^0 arasındakı fərq çox olduqca daha böyük olur. Sadə sistemlərdə təmiz haldakı buxar təzyiqi (P^0) böyük olan komponentin buxarda miqdarı daha böyük olur. Komponentlərin buxarda və məhlulda konsentrasiyalarının bir-birindən asılılıqları şəkil 1.4-də göstərilmişdir.

Kvadratın diaqonalı komponentlərin konsentrasiyalarının buxarda və məhlulda eyni olduğu hala uyğun gəlir. Sadə sistemlər üçün bu asılılığın diaqonaldan kənara çıxması (qırıq xətti əyrilər) komponentlərin təmiz halda buxar təzyiqlərinin fərqi böyük olduqca daha böyük olur. Şəkildə hər bir əyri müəyyən sabit temperatura uyğun gəlir.

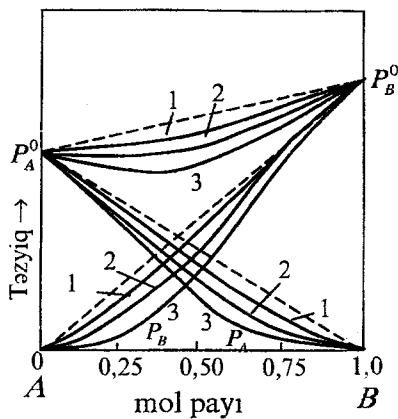


Şəkil 1.4

Komponentlərin buxar fazasındakı konsentrasiyalarının məhluldakı konsentrasiyalarından asılılığı bəzi mürəkkəb sistemlər üçün (buxarının təzyiqinin konsentrasiyadan qeyri xətti asılı olan sistemlər üçün) şəkildə bütöv xətlərlə göstərilmişdir. Göründüyü kimi, bu halda da verilmiş komponentin məhlulda (maye fazada) konsentrasiyasını artırıdığca onun buxardakı konsentrasiyası da artır. Lakin bu növ əyrilər mürəkkəb xarakter daşıyırlar (üfqi hissəyə malikdirlər, əksər hallarda diaqonalı kəsirlər və s.) Məsələn, əyrilərin birinin üfqi hissəsi (kiçik üçbucaqlarla qeyd olunan hissəsi) məhlulun fazalara ayrılma oblastına uyğun gəlir. Bir sözlə, buxar təzyiqinin konsentrasiyadan asılılığının xətti asılılıqlardan kənara çıxması böyük olduqca bu hala uyğun olan bütöv əyrilər daha mürəkkəb olurlar. Beləliklə, a) verilmiş komponentin maye fazadakı (məhluldakı) nisbi konsentrasiyasının artması həmişə onun buxardakı nisbi konsentrasiyasını artırır və b.) maye ilə tarazlıq olan buxarda sistemə əlavə olunduqda ümumi təzyiqi artıran, verilmiş təzyiqdə onun qaynama temperaturunu azaldan komponentin miqdarı nisbətən böyük olur. Bu iki müddə Konovlov qanunu adlanır. Müəyyən olunmuşdur ki, bu qanun təcqi olunan bütün sistemlər üçün doğrudur.



Şəkil 1.5



Şəkil 1.6

Bəzi sistemlərdə həm buxarın ümumi təzyiqinin (P), həm də komponentlərin parsial təzyiqlərinin (P_A^0 , P_B^0) məhlulun konsentrasiyasından asılılıq qrafikləri sadə sistemlərə (ideal məhlullara) məxsus xətti asılılıqdan kənara çıxırlar. Şəkillərdən (1.5 və 1.6) görüldüyü kimi, bu kənarçıxmalar həm müsbət (şəkil 1.5, 1,2,3 əyriləri) (təzyiq xətti asılılığa nəzərən böyük qiymətlər alır), həm də mənfi (şəkil 1.6, 1,2,3 əyriləri) (təzyiq xətti asılılığa nəzərən kiçik qiymətlər alır) olurlar. Təcrübələr göstərir ki, kənara çıxmanın işarəsi hər iki təzyiq – ümumi və parsial təzyiqlər üçün eyni olur.

Müsbət kənarçıxmalar müşahidə olunan sistemlərdə komponentlərdən məhlulun əmələ gəlməsi adətən istiliyin udulması ilə müşayiət olunur. Doğrudan da, məhlul əmələ gəldikdə istiliyin udulması mayeni buxara çevirmək üçün lazım olan istiliyi azaldır, bu isə öz növbəsində buxarlanma prosesini asanlaşdırır. Ona görə də bütün başqa parametrlərin eyni olduğu halda komponentlərin təzyiqdəri ideal sistemlərə (məhlullara) nəzərən böyük olur. Belə məhlullar əmələ gəldikdə əksər hallarda sistemin həcmnin artması müşahidə olunur.

Buxar təzyiqinin mənfi kənarçıxmalarına məxsus olan məhlullar əmələ gəldikdə isə, əksinə, istiliyin ayrılması prosesi baş verir. Bunun nəticəsində komponentlərin məhluldan bu-

xarlanması istiliyi təmiz komponentlərə nəzərən böyük olur. Ona görə də belə məhlulların buxarının təzyiqi uyğun ideal məhlullara nəzərən kiçik olur. Bu cür sistemlərdə əksər hallarda həcm azalması müşahidə olunur.

Məhlullarda buxar təzyiqinin xətti asılılıqdan müsbət və mənfi kənarçıxmaları bir sıra faktorlarla bağlıdır. Bunlardan ən vacibi məhlul əmələ gəldikdə mayenin hissəciklərinin sayının orta qiymətinin dəyişməsidir. Bir sıra hallarda məhlul əmələ gəldikdə təmiz komponentlərdə mövcud olan assosiatların dissosiasiyası hesabına məhluldakı hissəciklərin sayı artır. Bu prosesi istiliyin udulması və hissəciklərin mayedən buxar halına keçməsinin asanlaşması ilə müşayiət olunur. Bu isə öz növbəsində buxarın təzyiqini artırır və müsbət kənarçıxmağa gətirir. Bir sıra hallarda isə, əksinə komponentlərin hissəcikləri birləşərək böyük hissəciklər əmələ gətirirlər. Bu zaman hissəciklərin sayı azalır. Bu azalma istiliyin ayrılması ilə müşayiət olunur. Bəzi sistemlərdə komponentlərin təmiz halda assosiasiya olunmuş hissəciklərinin azalması və məhlulun yaranması zamanı birləşmələrin əmələ gəlməsi eyni zamanda baş verir. Bir-birinə zidd olan hər iki proses hissəciklərin sayını dəyişdirir və onlar bir-birini qismən və tamamilə kompensə edə bilirlər.

Məhlul əmələ gəldikdə komponentlərin birində mövcud olan assosiasiya olunmuş komponentlərin parçalanmasına misal olaraq spirtlərin karbohidrogenlərdəki məhlullarını göstərmək olar. Spirt molekullarından təşkil olunmuş komplekslər qeyri-polyar həlledici mühitində parçalanır (kiçik konsentrasiyalarda kompleks ayrı-ayrı molekullara parçalanır). Sistemdə bu parçalanmanı kompensə edəcək heç bir birləşmə əmələ gəlmir. Ona görə də məhlulun əmələ gəlməsi kompleksləri parçalamağa sərf olunan istiliyin udulması müşayiət olunur. Bu zaman əmələ gələn məhlulun buxarının təzyiqinin qiyməti xətti asılılıqdan kənara çıxması müsbət olur.

Başqa bir sistemdə – efir – xloroform sisteminə isə komponentlərin molekulları birləşərək komplekslər əmələ gətirirlər. Bu zaman istilik ayrılır ki, buxarın təzyiqinin konsentrasiya

asilılığından mənfi kənarçıxma müşahidə olunur.

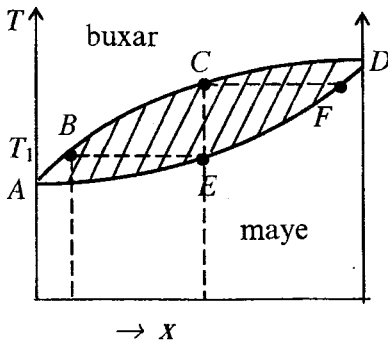
Məhlulların xassələrinin ideal məhlulun xassələrindən kənara çıxmasının bir səbəbi də müxtəlif və eyni adlı molekullar arasındakı cazibə qüvvələridir. Molekulları oxşar komponentlərdən təşkil olunmuş məhlullarda eyni molekullar arasındakı qarşılıqlı cazibə qüvvələri müxtəlif molekullar arasındakı cazibə qüvvələrindən az fərqlənirlər. Ona görə də bu cür məhlullar əksər hallarda özlərini sadə ideal məhlullar kimi aparırlar. Lakin bu qüvvələr müxtəlif olduqda məhlullar özlərini ideal məhlullardan fərqli aparırlar. Qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıda qeyd olunan faktorlardan fərqli olaraq, məhlulların xassələrinin ideal məhlul xassələrindən kənara çıxmasında bu faktorun rolu nisbətən kiçikdir. Bəzi hallarda ümumi təzyiqin konsentrasiyadan asılılığı qrafikində maksimumlar və minimumlar müşahidə olunurlar. Konovalovun II qanununa görə bu maksimum və minimum nöqtələri tərkibi (konsentrasiyası) özünün tarazlıqda olduğu buxarın tərkibi ilə eyni olan məhlullara uyğun gəlir.

§6.9. Məhlulların hal diaqramları

Məhlulların bəzən hal diaqramları adlanan tarazlıq əyriləri qaynama temperaturunun (maye məhlullar) və ya ərimə temperaturunun (bərk məhlullar) konsentrasiyadan asılılığını (T, x) xarakterizə edirlər. Bu növ diaqramlar eyni zamanda (P, x) müstəvisində də qurula bilər. Hal diaqramlarında ştrixlənmiş oblastlar fazaların ayrılması, ştrixlənməmiş oblastlar isə bircinsli hallara uyğun gəlir.

Bir-birində tam həll olan iki komponentdən ibarət məhlulun hal diaqramı 1.7-ci şəkildə (T, x) müstəvisində göstərilmişdir.

Tutaq ki, sistem iki fazalıdır və fazalardan biri maye, digəri isə onunla tarazlıqda olan buxardır. Belə hallarda diaqramda yuxarı əyri kondensasiya, aşağı əyri isə qaynama nöqtələri əyrisi adlanır.



Şəkil 1.7

Müəyyən x konsentrasiyalı maye məhlulu KEC xətti boyunca qızdırsaq, KEC şaquli xəttinin qaynama nöqtələri əyrisi ilə kəsişməsinə uyğun gələn temperaturda (E nöqtəsi) maye qaynamağa başlayacaqdır. Bu zaman əmələ gəlmiş buxarın konsentrasiyası B nöqtəsinə uyğun konsentrasiya olacaqdır. Bu konsentrasiya mayenin konsentrasiyasından kiçik olacaqdır. Bu zaman qalan mayenin (qaynamayan) konsentrasiyası artacaq və uyğun olaraq onun qaynama temperaturu da artacaqdır. Məhlulu qızdırmaqda davam etsək, maye fazanı xarakterizə edən nöqtə aşağıdakı əyri boyunca, buxarı xarakterizə edən nöqtə isə yuxarıdakı əyri boyunca yuxarıya doğru yerini dəyişəcəkdir. Prosesin necə getməsindən asılı olaraq qaynama müxtəlif temperaturlarda dayanacaqdır. Əgər qaynama qapalı qabda baş verirsə, yeni bütün qaynama nəticəsində əmələ gələn buxar həmişə maye ilə kontakt qalarsa, onda, aydındır ki, mayenin qaynaması elə temperaturda dayanacaqdır ki, o temperaturda buxarın konsentrasiyası mayenin ilkin konsentrasiyasına bərabər olar (C nöqtəsi). Beləliklə, bu halda qaynamanın başlangıcı və sonu şaquli KC xəttinin diaqramın aşağı və yuxarı əyrilərini kəsdiyi nöqtələri ilə müəyyən olunan temperaturlarla təyin olunur (E və C nöqtələri).

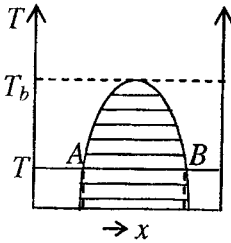
Əgər proses açıq qabda gedirsə, yəni əmələ gələn buxar həmişə uzaqlaşarsa, onda hər bir anda maye ilə yalnız yenicə əmələ gəlmiş buxar tarazlıqda olacaqdır. Aydındır ki, bu halda qaynama təmiz maddənin qaynama temperaturunda (D nöqtəsi) qurtaracaqdır. Bu nöqtədə mayenin və buxarın tərkibi eyni olacaqdır. Əgər biz buxarın kondensasiyasına baxsaq, onun mayenin qaynaması prosesi ilə əks istiqamətdə eyni tərzdə baş verdiyini görürük.

Qeyd etmək lazımdır ki, əgər sistem bərk və maye fazalarından təşkil olunarsa, biz tamamilə analogi vəziyyətlə rastlaşırıq.

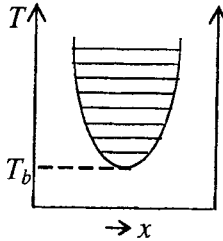
Başqa növ hal diqramına iki mayenin bir-birində məhdud həll olduğu sistemlərdə rastlaşırıq. Belə sistemlər üçün hal diaqramı 1.8-ci şəkildə göstərilmişdir.

Böhran temperaturundan böyük temperaturlarda ($T > T_b$) komponentlər bir-birində tam həll olurlar. Temperaturu $T < T_b$ qiymətlərində isə sistem iki maye məhluluna ayrılır. Bu məhlulların konsentrasiyaları AB üfqi xəttinin tarazlıq əyrisi ilə kəsişmə nöqtələri ilə müəyyən olunur. Bəzi hallarda böhran nöqtəsi tarazlıq əyrisinin minimum nöqtəsi olur (şəkil 1.9).

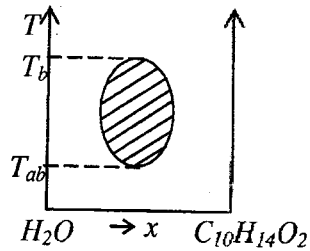
Birinci halda sistem yuxarı, ikinci halda isə aşağı böhran ayrılma nöqtəsinə malik olur. Aşağı böhran ayrılma nöqtəsinə malik olan sistemlərdə $T < T_b$ qiymətlərində komponentlər bir-birində tam həll olurlar. $T > T_b$ qiymətlərində isə onlar iki fazaya ayrılırlar.



Şəkil 1.8



Şəkil 1.9



Şəkil 1.10

Nəhayət, qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif aqreqat hallarında (qaz, maye və bərk) olan komponentlərin bir-birlərində həll olma dərəcələrindən asılı olaraq məhlulların hal diaqramları (tarazlıq əyriyələri) müxtəlif formalarda olurlar. Bəzi sistemlər həm yuxarı böhran, həm də aşağı böhran nöqtələrinə malik olurlar (məsələn, su-nikotin sistemi) (şəkil 1.10).

§6.10. Ling qaydası

Tarazlıqda olan sistemlərin faza diaqramlarını (maye – qaz, maye – maye, maye – bərk və s.) kəmiyyətə xarakterizə etdikdə sistemin ümumi konsentrasiyasını, əmələ gələn fazaların nisbi miqdarlarını və s kimi kəmiyyətlərin müəyyən olunması çox vacibdir. Bu məsələləri həll etmək üçün Ling qaydası adlanan yarımqrafik metoddan istifadə olunur. Məsəl üçün, maye ilə buxarın tarazlığını xarakterizə edən faza diaqramına nəzər salaq. Qeyd olunduğu kimi, faza diaqramında maye əyrisinin aşağı hissəsi sistemin maye halına, buxar əyrisinin yuxarı hissəsi sistemin buxar halına, iki əyri arasında qalan hissə isə sistemin heterogen halına (bə halda maye və buxar eyni zamanda bir-biri ilə tarazlıqda olurlar) uyğun gəlir (şəkil 1.7). T_1 temperaturunda mayenin konsentrasiyası E nöqtəsinin absisi ilə, buxarın konsentrasiyası isə B nöqtəsinin absisi ilə təyin olunur. Bu temperaturda mayedən və buxardan ibarət istənilən heterogen sistemin ümumi konsentrasiyasını E və B nöqtələrini birləşdirən xəttin üzərindəki nöqtələrlə göstərmək olar.

İstənilən heterogen sistemin konsentrasiyasını göstərən nöqtənin vəziyyəti fazaların nisbi miqdarları ilə təyin oluna bilər. Əgər hər iki fazanın miqdarı eynidirsə, onda sistemi xarakterizə edən nöqtə EB xəttinin düz ortasında yerləşəcəkdir. Əgər, məsələn, maye fazanın miqdarı buxar fazasının miqdarından üç dəfə artıq olarsa, onda sistemi xarakterizə edən nöqtə C -yə yaxın yerləşəcək. Təcrübələr göstərir ki, ümumi halda buxarın və mayenin miqdarlarını, uyğun olaraq m_b və m_m ilə işarə etsək, onda EP və BP parçalarının uzunluqlarının nisbəti aşağıdakı kimi olur:

$$\frac{EP}{BP} = \frac{m_b}{m_m} \quad (1.53)$$

Bu münasibəti *Ling qaydası* adlanan aşağıdakı qayda kimi ifadə etmək olar: istənilən heterogen sistemin konsentrasiyasına uyğun nöqtə həmin sistemin tarazlıqda olan fazaların (məsələn, maye və buxar) konsentrasiyalarını göstərən nöqtələri birləşdirən düz xətt üzərində yerləşir. Bu nöqtənin həmin xətt-

dən ayırdığı parçalar uzunluqlarının fazaların miqdarları ilə tərs mütənəsbdir. Qeyd edək ki, Ling qaydası universal olub, istənilən sistem üçün doğrudur.

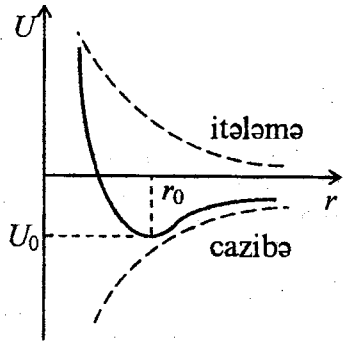
§1.11. Məhlullarda qarşılıqlı təsirlər

Maye sistemlərin, o cümlədən məhlulların quruluşu və xassələri onları təşkil edən hissəciklərin (atomların, molekulların, ionların və s.) arasındakı qarşılıqlı təsirlərdən asılıdır. Mayələr müəyyən həcmə malik olurlar və molekullar arasında itələmə qüvvələri olduğu üçün sıxılmağa müqavimət göstərir. Buxarın kondensə olunması hissəciklər arasında cazibə qüvvələrinin olması ilə bağlıdır. Molekullar arasındakı təsir qüvvələri ümumiyyətlə uzağa və yaxına təsir qüvvələrinə bölünür. Yaxınatəsir qüvvələri hissəciklər bir-birinə çox yaxın olduqda, praktiki olaraq bir-birinə toxunduqda meydana çıxırlar. Bu qüvvələrə misal olaraq molekullararası məsafə azaldıqda böyük sürətlə artan itələmə qüvvələrini və kimyəvi rabitə qüvvələrini göstərmək olar. Uzağa təsir qüvvələrinə isə misal olaraq ionlar arasında təsir edən elektrostatik qüvvələri, metallik rabitəni yaradan qüvvələri, Van-der-Vaals qüvvələrini göstərmək olar. Təmiz mayələrdə molekullararası qarşılıqlı təsir əsasən Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləridir. Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləri sabit dipola malik molekulların bir-birini cəzb etməsini, sabit dipola malik molekulla induksiya olunmuş dipol momentinə malik molekul arasındakı cazibəni qarşılıqlı induksiya olunmuş dipollara malik molekulların bir-birini cəzb etməsi kimi elektrostatik təbiətli qarşılıqlı təsirləri özündə cəmləşdirir. Molekulların qarşılıqlı cazibə enerjisi bütün göstərilən qarşılıqlı təsir növləri üçün molekullararası məsafənin altıncı dərəcəsi ilə təqribən tərs mütənəsb olur. Bu qarşılıqlı cazibə qüvvələri bir sıra hallarda mayenin molekullarının assosasiya olunmasına səbəb olur. Mayenin assosasiya olunmuş molekulları arasında sabit olmayan qısa müddətli əlaqələr yaranır. Belə əlaqələrə (rabitələrə) misal olaraq bir molekulun protonu ilə digər molekulun elektromənfəi atomu ara-

sında əmələ gələn hidrogen rabitəsini göstərmək olar. Molekullarası məsafələrin çox kiçik qiymətlərində elektron təbəqələrinin qarşılıqlı təsirləri nəticəsində molekullarası itələmə qüvvələri meydana çıxır. Bu itələmə qüvvələri istilik hərəkəti ilə birlikdə cazibə qüvvələrini tarazlaşdırırlar. Beləliklə mayenin hərəkət edən (rəqs edən, fırlanan və irəliləmə hərəkəti edən) molekullar arasında orta tarazlıq məsafəsi yaranır.

Əgər başlanğıc hesablamə nöqtəsi kimi bir-birindən sonsuz uzaq məsafədə yerləşən molekulların qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisinə götürsək ($U=0$) molekulların bir-birini itələməsinə enerjinin müsbət qiymətləri cəzb etməsinə isə enerjinin mənfi qiymətləri, uyğun olmalıdır. (şəkil 1.11).

Molekullarası qarşılıqlı təsir enerjisində iki toplananın - cazibə enerjisi ilə itələmə enerjilərinin cəmi kimi baxmaq olar. Əksər hallarda bu enerji təqribi olaraq Lenard-Cons tərəfindən təklif olunmuş.

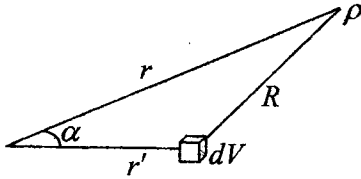


Şəkil 1.11

$$U(r) = \frac{a}{r^n} - \frac{b}{r^6} \quad (1.54)$$

ifadəsi ilə təsvir olunur. Burada r -molekullarası məsafə, a , b və n empirik sabitlərdir. Molekullarası məsafə $r=r_0$ olduqda potensial enerji minimum olur (tarazlıq halı). Tarazlıq halından kiçik kənara çıxmalar harmonik rəqslərin yaranmasına səbəb olur. (parabolik yaxınlaşma). Tarazlıq vəziyyətindən kənara çıxma amplitudu artdıqda anharmonizm meydana çıxır. Qeyd edək ki, qarşılıqlı təsiri xarakterizə etmək üçün başqa potensiallardan da istifadə olunur. Məsələn onlardan biri Morze funksiyasıdır.

$$U(r) = ae^{[-b(r-r_0)-1]^2} \quad (1.55)$$



Şəkil 1.12.

Müxtəlif tipli qarşılıqlı təsirlərin qısa təsvirinə keçməmişdən əvvəl yüklərin atom və ya molekulda paylanması hesabına yaranan potensialı hesablayaq. Atomun və ya molekulun müxtəlif nöqtələrində yüklərin sıxlığı bir-

birindən fərqlənirlər. Hər hansı P -nöqtəsində (şəkil 1.12) potensial atomun, molekulun və ya ionun müxtəlif elementlərinin yaratdığı potensialların cəminə bərabərdir.

$$V_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{R} dV \quad (1.56)$$

Burada $R = (r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \alpha)^{1/2}$ kimi təyin olunur. Buradan

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{r'}{r} \cos \alpha + \frac{1}{2} \left(\frac{r'}{r} \right)^2 (3 \cos^2 \alpha - 1) + \dots \right] \quad (1.57)$$

yazmaq olar, r -in sabit olduğunu nəzərə alsaq (1.56) və (1.57)-ə əsasən V_p

$$V_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{K_0}{r} + \frac{K_1}{r^2} + \frac{K_2}{r^3} + \dots \right] \quad (1.58)$$

olar. Burada $K_0 = \int \rho(r') dV$ -sistemin tam yükü və ya monopol momenti olub skalyar kəmiyyətdir, $K_1 = \int r^1 \rho(r') \cos \alpha dV$ -dipol momenti, $K^2 = \frac{1}{r} \int r'^2 \rho(r') \times (3 \cos^2 \alpha - 1) dV$ -kvadratpoql momentidir (tenzordur).

Birinci yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, yüklər və dipol momentləri molekullarası elektrik təbiətli qarşılıqlı təsirləri praktiki olaraq tam xarakterizə edirlər.

1) İki yük arasındakı qarşılıqlı təsir.

Bu halda qarşılıqlı təsir qüvvəsi (F) Kulon qanunu ilə təyin olunur. Vakuumda q_1 və q_2 yükləri arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsi (şəkil 1.13)

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (1.59)$$

olur. Əgər qarşılıqlı təsirdə olan iki ionun yükləri Z_1e və Z_2e olarsa, onda

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \quad (1.60)$$

olar.

İki yükün qarşılıqlı təsir enerjisi $W = q_1 u_2 + q_2 u_1 =$
 $= \frac{2q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{dr}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$ ifadəsinə

bərabər olar. Burada u_1 və u_2 – q_1 və q_2 yüklərinin uyğun olaraq onlar olan yerdə yaratdığı potensiallardır. Əgər yüklər dielektrik nüfuzluğu ϵ olan mühitdədirsə qarşılıqlı təsir enerjisi

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (6.61)$$

olar.

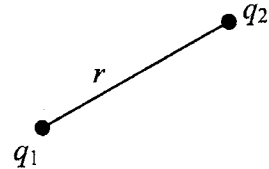
2) Yüklə (ionla) sabit dipol arasında qarşılıqlı təsir.

Hər hansı q yükü r -məsafəsində intensivliyi

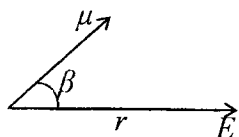
$$\vec{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon} \frac{\vec{r}}{r^2} \quad (1.62)$$

olan elektrik sahəsi yaradır. Tutaq ki, dipol sükunətdədir, belə halda istiqaməti dipol momentinin istiqaməti ilə β bucağı əmələ gətirən sahədə (şəkil 1.14) dipolun enerjisi

$$W = -\mu E = -\frac{\mu q \cdot \cos \beta}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot r^2} \quad (1.63)$$



Şəkil 1.13



Şəkil 1.14

kəmiyyətinə bərabərdir. Burada μ dipol momentinin qiymətidir. Alınmış ifadədən görüldüyü kimi $W \sim \frac{1}{r^2}$, yəni ionla dipol arasındakı qarşılıqlı təsir iki yükün qarşılıqlı təsinə nəzərən məsafə artdıqca daha sürətlə azalır.

Əgər dipol sükunətdə olmayıb ionun sahəsində istiqamətlənə bilirsə (dipolun istiqamətinin temperaturdan asılılığının səbəbi istilik hərəkətidir) qarşılıqlı təsir enerjisi Debayın statistik nəzəriyyəsinə görə aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$W = -\frac{\mu^2 E}{3KT} = -\frac{\mu^2 q^2}{16\pi^2 \cdot \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 \cdot 3KT r^4} \quad (1.64)$$

Bu halda enerji $\frac{1}{r^4}$ -ilə mütənasibdir, yəni cazibə qüvvələri tərpənməz dipola nisbətən ($\frac{1}{r^2}$) daha kiçik məsafələrdə təsir göstərir. Bu növ qarşılıqlı təsir hidrogen rabitələrinin yaranmasını, ionların solvatlaşmasını və bir sıra hadisələri izah etməyə imkan verir.

Məlum olduğu kimi, real halda molekullar sərt sferalar olmayıb xarici təsir nəticəsində deformasiyaya uğrayırlar. Sözsüz ki, onların özəkləri elektron buluduna nisbətən çox az deformasiyaya uğrayırlar. Elektron buludu xarici sahədə çox asanlıqla deformasiyaya uğrayaraq öz formalarını dəyişir. A ionu ilə B molekulu və ya ionu qarşılıqlı təsirdə olduqda onlar bir-birlərini polyarizə edirlər. Polyarizəlmə əmsalı α elektron buludunun elektrik sahəsində deformasiyaya uğrama qabiliyyətini xarakterizə edir. Hər bir molekulda induksiya olunmuş dipol momenti yaranır.

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (1.65)$$

Burada E molekulun olduğu yerdə elektrik sahəsinin intensivliyidir. Onda A ionu üçün induksiya dipol momenti

$$\mu_1 = \frac{q_2 \cdot \alpha_1}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^2} \quad (1.66)$$

B molekulu və ya ionu üçün isə

$$\mu_2 = \frac{q_1 \alpha_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (1.67)$$

ifadələri ilə təyin olunurlar. Burada q_1 və α_1 - A ionunun yükü və polarizəlmə əmsalı q_2 və α_2 isə B molekulunun və ionunun yükü və polarizəlmə əmsalıdır.

Polyarizəedicilə yüklə onun induksiya etdiyi dipol arasındakı cazibə qüvvəsi isə

$$F = -\frac{\sqrt{2} \cdot \mu \cdot \varphi}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot r^3} = -\frac{\sqrt{2} \cdot q^2 \cdot \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon^2 r^5} \quad (1.68)$$

düsturu ilə təyin olunur və görüldüyü kimi, temperaturdan asılı olmur. Ümumi halda həm kulon həm də ion-dipol qarşılıqlı təsirlərini nəzərə alsaq

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^2} - \frac{\sqrt{2}}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{q_1^2 \alpha_2 + q_2^2 \alpha_1}{\epsilon^2 \cdot r^5} \quad (1.69)$$

olar. Bu ifadədəki α -nın qiyməti birinci yaxınlaşmada Klauzius-Mossotti düsturundan tapıla bilər.

$$\alpha = \frac{M}{N \cdot \rho} 3\epsilon_0 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (1.70)$$

Burada N -Avoqadro ədədi, M -molekulyar kütlə, ρ - sıxlıqdır.

§1.12. Van-der-Vaals qüvvələri

Van-der-Vaals qüvvələri iki neytral molekul arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri olmasına baxmayaraq bu qarşılıqlı təsirlər elektrostatik təbiətə malikdirlər. Bu qarşılıqlı təsirin enerjisi molekullar arasındakı məsafə artdıqca həmişə $1/r^6$ qanunu isə azalır. Van-der-Vaals qüvvələri molekullar arasındakı məsafənin elə qiymətlərində özünü biruzə verir ki, onların elektron buludları bir-birini örtməsinlər.

İki dipol (iki polyar molekül) arasında qarşılıqlı təsir.

Sükunətdə olan və sabit dipol momentinə malik olan iki müxtəlif molekullar ararsındakı qarşılıqlı təsire baxaq. Məlumdur ki, A molekulunun B molekulu olan nöqtədə yaratdığı potensial (V_B) və elektrik sahəsi (şəkil 1.15).

$$V_B = \frac{\mu \cos \alpha}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^2} \quad (1.71)$$

$$E_B = -\text{grad}V_B \quad (1.72)$$

kimi təyin olunurlar. Potensialın (1.71) ifadəsinə əsasən elektrik sahəsinin E_{\parallel} və E_{\perp} -komponentlərini hesablasaq

$$\left| E_{\parallel} \right| = \frac{\partial V}{\partial r} = \frac{2\mu_1 \cdot \cos \beta}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^3} \quad (1.73)$$

$$\left| E_{\perp} \right| = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \beta} = \frac{\mu_1 \sin \beta}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^3} \quad (1.74)$$

olar. Buradan isə

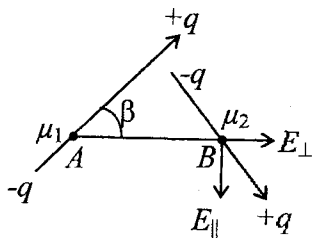
$$E = \frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r^3} (1 + 3 \cos \beta)^{1/2} \quad (1.75)$$

alırıq.

Dipolların (μ_1 və μ_2) hərəkətdə olduğu halda onların qarşılıqlı təsir enerjisi üçün Keezom

$$W = -\frac{3}{2} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon \cdot KT \cdot r^6} \quad (1.76)$$

ifadəsini tapmışdır. Yuxarıda alınan nəticələrdən görünür ki, fikse olunmuş qarşılıqlı orientasiyalı tərpnəmz dipollardan fərqli olaraq (qarşılıqlı təsir enerjisi $1/r^3$ mütənasib və temperaturdan asılı deyil), tərpnən dipolların qarşılıqlı təsir enerjisi $1/r^6$ - ilə mütənasibdir və həm də temperaturdan asılıdır.



Şəkil 1.15

Sabit dipolla induksiya olunmuş dipol arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi isə aşağıdakı düsturla təyin olunur.

$$W = -\frac{1}{2}\alpha E^2 = -\frac{1}{2} \frac{\alpha \mu^2}{16\pi^2 \cdot \varepsilon_0^2 \varepsilon^2 r^6} (1 + 3 \cos^2 \beta) \quad (1.77)$$

Burada μ -polyar molekulun dipol momenti, α isə qeyri-polyar molekulun polyarizələnmə əmsəlidir. London göstərmişdir ki, iki qeyri-polyar molekulun (induksiya olunmuş dipol-induksiya olunmuş dipol) qarşılıqlı təsir enerjisi də $1/r^6$ -ilə mütənasibdir. Bu tip *cazibə qüvvələri dispersiya qarşılıqlı təsir* adlanır. Beləliklə, Van-der-Vaals qarşılıqlı təsir enerjilərinin hamısı molekullararası məsafənin altıncı dərəcəsi ilə tərs mütənasibdir ($W \sim 1/r^6$).

Məhlullarda eyni növ molekulun arasındakı qarşılıqlı təsirlərdən başqa müxtəlif növ molekulun arasındakı qarşılıqlı təsirlər də mövcuddur. Bu qarşılıqlı təsirlər sistemdə kimyəvi reaksiya getmədikdə təmiz mayelərdə olduğu kimi Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləridir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, həll olan maddənin molekulun həlledicinin molekulunun yaxın ətrafını güclü dəyişdirə bilər və bununla da onların (həlledicinin molekulunun) arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyini dəyişə bilər. Eyni zamanda məhlulda həll olan maddə molekulun qarşılıqlı təsiri həll olan maddənin təmiz halında molekulun arasındakı qarşılıqlı təsirdən xeyli fərqlənə bilər. Müxtəlif növ molekulun qarşılıqlı təsirləri təmiz maddələrin molekulun arasındakı qarşılıqlı təsirlərə nəzərən başqa qanunauyğunluqlara tabe ola bilər. Bundan başqa müxtəlif növ molekulun kimyəvi əlaqəyə girərək möhkəm və ya asan dissosiasiya edən birləşmələr əmələ gətirə bilər.

§1.13. Məhlulların termodinamikası. Kimyəvi potensiallar

Yuxarıda göstəriləndi kimi, cisimlərin sabit temperaturda və təzyiqdə bir-birilərinə öz-özünə həll olması məhlulun

Gibbs sərbəst enerjisinin azalması ilə müşayiət olunur. Bir mol məhlulun Gibbs sərbəst enerjisi onun konsentrasiyasından asılıdır. Əgər verilmiş temperaturda, məhlulun komponentlərindən biri bərk haldadırsa, o maye həlledicidə doymuş məhlul əmələ gələne qədər (konsentrasiyanın müəyyən x qiymətinə qədər) həll olacaqdır. Gibbs sərbəst enerjisi konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişəcəkdir. Doymuş məhlulda həllolanın sonrakı əlavələri həll olunmur və bu zaman iki fazadan - doymuş məhlul və bərk maddədən ibarət sistem yaranır. Beləliklə, ixtiyari kütləli məhlulun Gibbs sərbəst enerjisi temperatur və təzyiqlə yanaşı məhlulun konsentrasiyasının və ümumi kütləsinin də funksiyası olur. Başqa sözlə, Gibbs sərbəst enerjisi hər bir komponentin miqdarından (kütləsindən) asılı olur. Bu asılılıq bütün termodinamik potensiallara (daxili enerji, entalpiya, Helmhols sərbəst enerjisinə) və ümumiyyətlə sistemin bütün ekstensiv (kütlə ilə mütənasib) xassələrinə aiddir. Xatırlayaq ki, sabit tərkibli sistemlər üçün termodinamik funksiyaların (potensialların) dəyişmələri aşağıdakı tənliklər sistemi ilə xarakterizə olunur.

$$dU = TdS - PdV \quad (1.78)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (1.79)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (1.80)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.81)$$

Burada dU , dH , dF , dG - uyğun olaraq daxili enerjinin, entalpiyanın, Helmhols sərbəst enerjinin və Gibbs enerjisinin dəyişmələri, dT , dS , dV , dP - temperaturun entropiyanın, həcmi və təzyiğin dəyişmələridir. İndi isə termodinamik potensiallarla məhlulun konsentrasiyası arasındakı əlaqəyə baxaq.

Məhlul istilik udduqda və ya şüalandırıqda, iş gördükdə və komponentlərin konsentrasiyası (kütləsi) dəyişdikdə onun daxili enerjisi (U) dəyişdiyindən termodinamikanın I qanununu

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (1.82)$$

genişləndirərək

$$dU = \delta Q - \delta A + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (1.83)$$

şəklində yazmaq olar. Burada δQ - udulan və ya şüalanan elementar istilik, δA -sistem tərəfindən görülən iş, n_1, n_2, n_3, \dots məhlulun komponentlərinin mollarla ifadə olunan konsentrasiyaları, $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ isə komponentlərinin kimyəvi potensiallarıdır. Yalnız genişlənmə zamanı görülən işin (PdV) olduğunu nəzərə alsaq tarazlıq prosesi üçün ($\delta Q = TdS$) olduğundan

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.84)$$

yaza bilərik. Gibbs sərbəst enerjisinin izobar-izotermik potensialının tam diferensialının qiymətini (1.80) və (1.84) ifadələrindən tapa bilərik.

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.85)$$

Buradan i -komponentinin kimyəvi potensialı üçün temperaturun, təzyiqin və digər komponentlərin kütlələrinin (konsentrasiyalarını) sabit olduğu hal üçün

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n(n_i - \text{dən başqa})} \quad (1.86)$$

alırıq. Analoji olaraq Helmhols sərbəst enerjisi üçün

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n(n_i - \text{dən başqa})} \quad (1.87)$$

ifadəsi alınır. Kimyəvi potensial üçün alınan ifadələrdən görünür ki, sabit temperaturda komponentlərin müəyyən konsentrasiyalarında sonsuz böyük miqdarda məhlula hər hansı komponentin 1 molunu əlavə etsək (sonsuz böyük miqdarda məhlulla 1 mol maddənin əlavə olunması məhlulun komponentlərinin konsentrasiyasını dəyişmir), kimyəvi potensial sabit təzyiqə və sabit temperaturda ($P = \text{const}$; $T = \text{const}$) Gibbs sərbəst enerjisinin, sabit həcmdə və temperaturda ($V = \text{const}$; $T = \text{const}$) isə Helmhols sərbəst enerjisinin dəyişməsinə bərabər olur. Kimyəvi potensial eyni zamanda daxili enerji və entalpiya ilə də analoji düsturlarla ifadə olunur. Başqa sözlə bütün aşağıdakı xüsusi törəmələr bir-birinə bərabərdir.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n} \quad (1.88)$$

Sabit təzyiq və temperaturda (6.86) ifadəsini

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (1.89)$$

kimi yazmaq olar.

Məhlulun komponentlərinin konsentrasiyalarının sabit olduğu hal üçün (komponentlərin konsentrasiyaları eyni ədəd dəfə dəyişərsə) (1.89) ifadəsini inteqrallasaq

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (1.90)$$

alırıq.

Beləliklə, komponentin kimyəvi potensialı sistemdə onun 1 molekulunun payına düşən sərbəst enerjisidir. Alınmış (1.89) ifadəsini diferensiallasaq

$$dG = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_i d\mu_i + \mu_i dn_i + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \quad (1.91)$$

olar. Alınmış (1.91) ifadəsi ilə (1.89) ifadəsinin sağ tərəfləri bərabər olduğundan sabit temperatur və təzyiqdə

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (1.92)$$

olar. Buradan binar (iki komponentli) sistem üçün

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.93)$$

və ya

$$d\mu_2 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_1 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1 \quad (1.94)$$

alınır. Bu tənliklər Gibbs-Dyuhem tənlikləri adlanır. Heteroqen sistemin bir neçə fazasına (maye-buxar, maye-maye) daxil olan hər hansı komponentin kimyəvi potensialları arasındakı münasibəti müəyyənləşdirək. Sabit temperaturda və təzyiqdə məhlulun hər hansı komponentinin dn_i kütləsinin (miqdarının) bir fazadan (I fazadan) digər fazaya (II fazaya) keçməsi onun Gibbs sərbəst enerjisini dG -qədər dəyişdirir. Bu dəyişmə hər

iki fazanın Gibbs sərbəst enerjilərinin dəyişmələrinin (dG^I və dG^{II}) cəminə bərabərdir.

$$dG = dG^{II} + dG^I = \mu_i^{II} dn_i^{II} + \mu_i^I dn_i^I \quad (1.95)$$

$dn_i^{II} = -dn_i^I$ olduğunu nəzərə alsaq tarazlıq halında ($dG = 0$) olduğundan

$$\mu_i^{II} dn_i^{II} + \mu_i^I dn_i^I = \mu_i^{II} dn_i^{II} - \mu_i^I dn_i^I = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i^{II} = 0 \quad (1.96)$$

və ya

$$\mu_i^{II} - \mu_i^I = 0; \mu_i^{II} = \mu_i^I \quad (1.97)$$

olar.

Aydınır ki, bu nəticəni bütün başqa fazalara da aid etmək olar. Beləliklə, verilmiş komponentin kimyəvi potensialları sistemin (məhlulun) bütün fazalarında bir-birinə bərabərdirlər. Sistem tarazlıqda olmadıqda

$$dG = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i^{II} < 0 \quad (1.98)$$

olur. Buradan görüldüyü kimi, $\mu_i^{II} - \mu_i^I > 0$ ($\mu_i^{II} > \mu_i^I$) olduqda $dn_i^{II} < 0$ olur, $\mu_i^{II} - \mu_i^I < 0$ ($\mu_i^{II} < \mu_i^I$) olduqda isə $dn_i^{II} > 0$ olur.

Başqa sözlə əgər komponentin kimyəvi potensialının qiyməti II fazada I-fazaya nəzərən böyükdürsə o II-fazadan I-fazaya keçir və ya tərsinə. Beləliklə məhlulun hər hansı komponenti kimyəvi potensialı çox olan fazadan az olan fazaya özbaşına keçir. Bu keçidlər komponentin hər iki fazanın kimyəvi potensialları bərabərləşənə qədər davam edir.

§1.14. Bəzi sinif real məhlullar

Yuxarıda müzahirə olunan ideal məhlul modeli real məhlullara aid edilə bilməz. Ona görə də real məhlulların termodinamik funksiyalarını hesablamaq üçün daha mürəkkəb modellərdən istifadə etmək lazım gəlir. Real məhlulların xassələrinin ideal məhlul xassələrindən kənara çıxmalarının kəmiyyət qanunauyğunluqlarını yalnız bəzi sinif məhlullar üçün nəzərə almaq olur.

Ümumiyyətlə bəzi hallarda diferensial termodinamik tənlikləri inteqralladıqda ideal qazlar (ideal məhlullar) üçün ödə-

nilən tənliklərdən istifadə etmək məcburiyyətində oluruq. Ona görədə alınan nəticələr çox təqribi olur (çünki, sistem ideal sistemdən fərqlənir). Bu vəziyyətdən çıxış yolunu tapmaq üçün sistem (məhlul) çox dərin öyrənilməli, ideal haldan kənara çıxmaların səbəbləri təhlil edilməli və nəhayət sistemin halını xarakterizə edən düzgün tənliklər tapılmalıdır. Lakin bəzi hallarda bir çox praktik məsələləri həll etmək üçün sistemin termodinamik xassələrinin təzyiqlik və temperaturdan asılılığını xarakterizə edən tənliklərin formaları saxlanılır, həmin tənlikləridə təzyiqlik və konsentrasiyanın əvəzinə, uyğun olaraq, uçuculuq (f) və aktivlik (a) adlanan funksiyalar yazılır. Məsələn, məlumdur ki, ideal qaz sisteminə Gibbs sərbəst enerjisi

$$G_{id} = G_0 + RT \ln P \quad (1.99)$$

şəklində olur. Burada G -sistemin Gibbs sərbəst enerjisi, G_0 -sistemin təzyiqlik vahid olduqda onun Gibbs sərbəst enerjisi, P -təzyiqlikdir. Əgər biz (1.99) ifadəsində real qazın ölçülmüş təzyiqlik yazsaq, Gibbs potensialının düzgün qiymətini ala bilərik. Uçuculuq (f) elə seçilir ki, onu təzyiqlik yerinə yazdıqda real qazın Gibbs sərbəst enerjisinin düzgün qiyməti alınsın. Beləliklə, real qaz üçün

$$G_r = G_0 + RT \ln f \quad (1.100)$$

olur. Təzyiqlik qiyməti kiçik olduqca qaz ideal qaz halına yaxın olur və uçuculuq təzyiqlikdən az fərqlənir.

Təzyiqlik qiyməti sıfıra yaxın olduqda uçuculuq və təzyiqlik üst-üstə düşür. Uçuculuğun daxil edilməsi ilə avtomatik olaraq təzyiqlik, temperaturun və konsentrasiyanın Gibbs sərbəst enerjisinə təsiri nəzərə alınır. Uçuculuğun hesablanması real qazın ideal qaz qanunlarından kənara çıxmasına əsaslanır. Məsələn, 1 mol ideal qazın həcmi RT/P olduğu halda həmin şəraitdə real qazın həcmi V -yə bərabər olur və real qazın həcmi ilə ideal qazın həcmi arasındakı fərq kənara çıxma ölçüsü olur.

$$\alpha = \frac{RT}{p} - V \quad (1.101)$$

Gibbs sərbəst enerjisinin (izobar potensialın) sabit tempera-

turda təzyiqə görə törəməsi, məlum olduğu kimi, həcm qiy-mətinə bərabərdir.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1.102)$$

Ona görə də (1.100)-ni nəzərə alsaq

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT} \quad (1.103)$$

olar. (1.101) ifadəsini (1.102)-də yerinə yazsaq

$$RT \ln \frac{f}{f'} = RT \ln \frac{P}{P'} - \int_{P'}^P \alpha dP \quad (1.104)$$

alarıq. Burada inteqralın aşağı sərhətdini sonsuz böyük həcm halına aid etsək $P' = f' = 0$ ola. Onda

$$RT \ln \frac{f}{f'} = RT \ln \frac{P}{P'} - \int_0^P \alpha dP \quad (1.105)$$

yaza bilərik. Sadə halda α -kəmiyyətinin təzyiqdən asılı olma-dığını qəbul etsək

$$RT \ln f = RT \ln p - \alpha p \quad (1.106)$$

alarıq. Birinci yaxınlaşmada

$$\frac{f}{p} \approx 1 - \alpha \frac{p}{RT} \quad (1.107)$$

yaza bilərik. Burada (1.101) ifadəsini nəzərə alsaq

$$f = \frac{p^2 V}{RT} = \frac{p^2 V}{RT} = \frac{p^2}{P_{ideal}} \quad (1.108)$$

olar. Real qazın ideal qaz qanunlarından kənara çıxmasını də-qiğ hesablamaq üçün α -düzəlişinin təzyiqdən asılılıq qrafikini təcrübi olaraq qurub, qrafik inteqrallamaq yolu ilə $\int_0^p p dp$ kə-

miyyətini tapmaq lazımdır.

Aktivliyi (a) daxil etməklə real qaz sistemi üçün düzgün

olan (ideal qaz üçün $\mu = \mu_0 + RT \ln x$ (x – konsentrasiya)).

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (1.109)$$

ifadəsini saxlamış oluruq. Sözsüz ki, aktivlik uçuculuqla bilavasitə əlaqədardır (çünki hər ikisi real sistemin ideal sistem qanunlarından kənara çıxmanı xarakterizə edir). Tutaq ki, hər hansı bir cismin başqa bir cisimdə (həllədicidə) müəyyən konsentrasiyalı məhlulu verilmişdir. Temperaturu sabit saxlamaqla həmin məhlula həllədicidən əlavə edək (duruldaq). Bu zaman həll olan komponentin 1 molunun Gibbs sərbəst enerjisi (izobar-izotermik potensialı) dəyişəcəkdir. Gibbs sərbəst enerjisinin uçuculuqla ifadə olunduğunu nəzərə alsaq I (f_1) və II (f_2) hallar üçün

$$G_1 = G_0 + RT \ln f_1 \quad (1.110)$$

$$G_2 = G_0 + RT \ln f_2 \quad (1.111)$$

ifadələrini alarıq. Sərbəst enerjilərin iki hal üçün qiymətlərinin

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (1.112)$$

fərqi hər hansı komponentin 1 molunun başlanğıc konsentrasiya halından son konsentrasiya halına dönmə izotermik köçürülməsi zamanı görülən işə bərabər olar. Halın birini standart hal kimi və standart halda uçuculuğu $f_1 = f_0$ ilə işarə etsək

$$\Delta G = RT \ln \frac{f}{f_0} \quad (1.113)$$

alarıq. Məlum olduğu kimi, bu işi cismin iki müxtəlif halındakı kimyəvi potensialların (μ_1, μ_2) fərqi kimi də ifadə etmək olar:

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1.114)$$

Burada a_1 və a_2 - birinci və ikinci halda maddənin aktivliyidir. Standart halda $a_1 = 1$ hesab etsək, aktivliyin nisbi uçuculuq olduğunu görərik

$$\frac{f}{f_0} = \frac{a}{a_1}; a = \frac{f}{f_0} \quad (1.115)$$

Standart hal olaraq elə hal qəbul olunur ki bu halda uçuculuq vahidə, yəni uçuculuq aktivliyə bərabər olsun. Belə hal hipotetik bir haldır, çünki $f = 1$ olduqda verilmiş qazın bütün başqa parametrləri (məsələn, istilik tutumu) sonsuz böyük durumlarda olduğu kimi olmalıdır.

Aktivliyin qiyməti, xüsusən qatı məhlullarda konsentrasiyanın (qatılığın) qiymətindən kəskin fərqlənir. Bu kənara çıxma aktivlik əmsalı γ ilə xarakterizə olunur.

$$a = \gamma x \quad (1.116)$$

Burada x -həll olan maddənin mol payıdır. Sonsuz durulmuş məhlullarda həm həlledicinin, həm də həll olan maddənin (düzgün seçilmiş standart hal üçün) aktivlik əmsalı vahidə bərabərdir. Standart hal elə seçilir ki, sonsuz duru məhlul üçün aktivlik konsentrasiyaya, aktivlik əmsalı isə vahidə yaxınlaşsın. Bu şərtlər daxilində real məhlul özünü ideal məhlul kimi aparır.

Çoxkomponentli məhlullarda baş verən molekulyar proseslərin mənzərəsi ilə bir komponentli mayelərdə baş verən proseslərin xüsusiyyətləri əsasən eynidir. Onların fərqi molekulyar nəzəriyyə baxımından o qədər də prinsiplial olmayıb termodinamik nöqteyi-nəzərdən çox vacibdir. Məhlulların nəzəriyyəsi onların quruluşunu və baş verən proseslərin mexanizmini öyrənir. Məhlulların nəzəriyyəsi həmişə dinamik inkişaf etmiş və güclü kimyəvi qarşılıqlı təsirlərdən molekullarası müxtəlif fiziki təbiətli zəif qarşılıqlı təsirlərin öyrənilməsinə qədər çox uzun yol keçmişdir. Əgər məhlulda güclü kimyəvi rabitələrin yaranması ilə müşayiət olunan kimyəvi proseslər gedirsə, onun xassələri əsasən bu proseslərlə müəyyən olunur və bu zaman mövcud fiziki proseslər o qədər də böyük əhəmiyyət kəsb etmirlər. Əksinə, zəif kimyəvi qarşılıqlı təsirlər olan məhlullarda isə fiziki-kimyəvi proseslər ön plana çəkilir. Zəif kimyəvi qarşılıqlı təsirlər məhlulların polyarizəlmə, özlü axın, ultrasəs udulması, həyəcanlanma enerjisinin daşınması, flüktuasiyaların yaranması və yox olması kimi bir sıra hadisələrin mexanizmlərini başa düşməyə imkan vermişdir. Bu hadisələrin öyrənilməsi adi kimyəvi reaksiyala-

rın mexanizmləri haqqında təsəvvürləri dərinləşdirir və zənginləşdirir.

Mayelər və ya maye məhlullar atom nüvələrindən və elektronlardan təşkil olunmuşlar. Onların müəyyən həcmliyi var, lakin axıcıdırlar və yerləşdikləri qabın formasını alırlar. Mayenin quruluşu dedikdə həmin nüvələrin və elektronların mayenin tutduğu fəzada necə paylanması başa düşülür. Əslində istənilən mayədə bütün nüvələr və elektronlar bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədədirlər. Məhlulun quruluşu dedikdə nəyi başa düşmək lazımdır? Əvvəla, maye fazanı hər hansı dəqiqliklə quruluş vahidi kimi atomlara, molekullara, ionlara ayırmaq olarmı? Onların halı bir-birindən izole edilmiş analogi atomların, molekulların, ionların hallarından başqa sözlə seyrəldilmiş qaz hallarından fərqlənirlərmi? İkincisi mayələrin atomları molekulları, ionları necə düzülüblər? Maye fazada atomlardan, molekullardan və ionlardan əmələ gəlmiş nizamlı strukturlar olan oblastlar varmı? Onların təbiətləri necədir və bir-biri ilə əlaqəlidirmi? Məsələn, maye arqonun təşkil olunduğu atomlar onun seyrəldilmiş qazdakı atomlarından fərqlənmirlər. Lakin maye arqonda hər bir atom orta hesabla səkkiz digər arqon atomları ilə əhatə olunmuşdur. Su bir-biri ilə əlaqədar olan H_2O molekullarından təşkil olunmuşdur və onlar buzu xatırladan fəza tor strukturunu yaradırlar. Göründüyü kimi, arqonun və suyun struktur elementləri dəqiq və aşkardırlar. Onların struktur elementləri demək olar ki, seyrəldilmiş qazlarda olduğu kimidir. Lakin bu sözləri metal üçün demək olmaz. Metalın struktur elementləri atomlar və demək olar ki, praktik sərbəst və kollektivləşmiş lakin atomlarla vahid bir sistem təşkil edən elektronlardan ibarətdir. Metal buxarında belə strukturlar yoxdur.

Məlumdur ki, kristallardan fərqli olaraq mayələrdə dəqiq dispersiya qanunu olmadığından onların ciddi molekulyar nəzəriyyəsinə qurmaq çox çətindir. Ona görə də əksər hallarda mayələrin termodinamik parametrlərini onların molekulyar sabitləri ilə əlaqələndirən nəzəri tənlilikləri tapmaq üçün müxtəlif modellərdən istifadə olunur. Məhlullar üçün ən sadə

model əsasən kimyəvi quruluşuna və ölçülərinə görə bir-birinə identik molekulardan təşkil olunmuş ideal məhlul modelidir.

İdeal məhlullarda eyni və müxtəlif molekullar üçün molekullarası qarşılıqlı təsirlər bir-birinə bərabər olduğundan həllolma istiliyi sıfıra bərabərdir. Ona görə də molekulların paylanması onların istilik hərəkətləri ilə bağlıdır. İdeal məhlullar Raul qanununa tabedirlər və onların həll olma entropiyası Gibbsin ideal qazlar üçün müəyyən etdiyi

$$\Delta S^M = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (1.117)$$

düsturundan istifadə etməklə hesablanı bilər. Burada n_1 və n_2 – komponentlərin məhluldakı mollarının sayı, x_1 və x_2 isə komponentlərin mol payıdır.

İdeal məhlulun i komponentinin kimyəvi potensialı isə ideal qaz qarışığı üçün kimyəvi potensialın təyin olunduğu

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (1.118)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada μ_i° - standart hal üçün (təmiz maddə üçün) kimyəvi potensialın qiyməti, R – universal qaz sabiti, T – mütləq temperatur, x_i – i -ci komponentin məhluldakı mol payıdır. İdeal məhlul modeli real məhlullara cavab vermir. Ona görə də real məhlulların termodinamik funksiyalarını hesablamaq üçün daha mürəkkəb modellərdən istifadə edirlər. Real məhlulların xassələrinin ideal məhlulların xassələrindən kənara çıxmasının kəmiyyət qanunauyğunluqlarını yalnız bəzi sinif real məhlullar üçün nəzərə almaq mümkündür.

Bu tip məhlullardan requlyar məhlulları göstərmək olar. Əmələgəlmə istiliyi sıfır olmayan ($\Delta H \neq 0$), lakin komponentlərinin molekullarının paylanması ideal məhlulda olduğu kimi (tam nizamsız) olan məhlulları *Gildenbrant requlyar məhlullar* adlandırmışdır. Bu, o deməkdir ki, requlyar məhlullarında həllolma entropiyası ideal həll olma entropiyasına bərabərdir $\Delta S_m = \Delta S_{id}$ və ideallaqdan kənara çıxma $S_E = \Delta S_m - \Delta S_{id} = 0$ olur.

Rəqulyar məhlulların eləcə də istənilən real məhlulun i -ci komponentinin kimyəvi potensialı, məlum olduğu kimi, aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \quad (1.119)$$

Burada a_i - komponentin aktivliyi ($a_i = \gamma_i \cdot x_i$), γ_i komponentin uçuculuğu, x_i - isə onun konsentrasiyasıdır. (1.118) və (1.119) ifadələrini tərəf-tərəfə çıxsaq

$$\mu_i - \mu_{i,id} = RT \ln \gamma_i \quad (1.121)$$

alırıq. Termodinamikadan məlum olan

$$G \equiv U - TS + pV \equiv F + pV = H - TS \quad (1.122)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n} \quad (1.123)$$

və

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n} = \bar{V}_i; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T,n} = \bar{U}_i \quad (1.124)$$

ifadələrini nəzərə alsaq, kimyəvi potensialların fərqi aşağıdakı tənliklə

$$\mu_i - \mu_{i,id} = [\bar{H}_i - \bar{H}_{i,id}] - T(\bar{S}_i - \bar{S}_{i,id}) \quad (1.125)$$

ifadə edə bilərik. Burada H_i və \bar{S}_i , uyğun olaraq, parsial entalpiya və entropiyadır. Beləliklə, aydın olur ki, real məhlulların xassələrinin ideal məhlulun xassələrindən fərqi istilik ($\bar{H}_i - \bar{H}_{i,id}$) və $(\bar{S}_i - \bar{S}_{i,id}) \cdot T$ entropiya kimi iki kəmiyyətlə xarakterizə olunur.

İdeal məhlulların əmələ gəlmə istiliyi sıfıra bərabər olduğundan

$$\bar{H}_{i,id} = H_i^0 \quad (1.126)$$

və

$$\bar{H}_i - \bar{H}_{i,id} = \bar{H}_i - H_i^0 = \bar{Q}_i \quad (1.127)$$

olur. Burada \bar{Q}_i real məhlulda parsial həllolma istiliyidir. Bir mol məhlulun tam əmələgəlmə istiliyinin qiyməti

$$Q = \sum x_i \cdot \bar{Q}_i \quad (1.128)$$

olacaqdır.

(1.125) tənliyindəki ikinci həddi aşağıdakı kimi yaza bilərik:

$$(\bar{S}_i - \bar{S}_{i,id}) = (\bar{S}_i - S_i^o) - (S_{i,id} - S_i^o) \quad (1.129)$$

İdeal məhlullardan az fərqlənən məhlullar qrupu (sınıfı) üçün (1.129) ifadəsinin sol tərəfini sıfıra bərabər hesab edə bilərik. Bu, o deməkdir ki, hər bir komponent verilmiş konsentrasiyalı məhlula keçdikdə onun parsial entropiyasının dəyişməsi ideal məhlul üçün uyğun kəmiyyətə bərabər olur.

$$\bar{S}_i - S_i^o = \bar{S}_{i,id} - S_i^o \quad (1.130)$$

Təmiz komponentlərdən 1 mol məhlul əmələ gəldikdə entropiyanın tam dəyişməsini (ΔS_{qar}) tapmaq üçün (1.130) ifadəsini konsentrasiyalar üzrə cəmləmək lazımdır:

$$\Delta S_{qar} = \sum x_i (\bar{S}_i - S_i^o) = \sum x_i (\bar{S}_{i,id} - S_i^o) \quad (1.131)$$

Bu ifadədəki birinci cəm ümumi hala, ikinci cəm isə requlyar məhlula aiddir. (1.130) və (1.131) ifadələri ödənilən məhlullar requlyar məhlullardır.

Entropiyanın ΔS_{qar} qiymətini asanlıqla tapmaq olar. Bunun üçün ideal məhlulun i komponentinin (1.118) kimyəvi potensialını aşağıdakı kimi yazaq:

$$\mu_{i,id} - \mu_i^o = RTx_i \quad (1.132)$$

Bu ifadəni diferensiallasaq və (1.130) –u nəzərə alsaq

$$\bar{S}_i - \bar{S}_{i,id} = -R \ln x_i \quad (1.133)$$

olar. Beləliklə, bir mol ideal və eləcə də requlyar məhlul əmələ gəldikdə entropiyanın dəyişməsi bu məhlulun konsentrasiyası ilə müəyyən olunur və məlum konsentrasiya üçün asanlıqla hesablanı bilər. Bundan əlavə (1.119), (1.125) və (1.130) ifadələri

dələrindən istifadə edərək aktivlik əmsalı üçün

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i - \mu_{i,id} = \bar{H}_i - H_i^o = Q_i \quad (1.134)$$

alarıq. (1.134) ifadəsindən görünür ki, məhlulun komponentinin aktivlik əmsalını tapmaq üçün onun parsial həllolma istiliyini (\bar{Q}_i) bilmək kifayətdir. Entropiyanın (1.133) dəyişməsi və parsial həll olma istiliyinin (1.134) ifadəsi birlikdə məhlulun requlyar olmasını təyin edən termodinamik şərtlərdir.

Bu sinif məhlullar üçün həmin termodinamik şərtləri molekulyar-kinetik nəzəriyyənin təsəvvürləri ilə müqayisə etmək olar.

Əgər (1.128) ifadəsində Q -nin qiyməti kiçikdirsə, onda güman etmək olar ki, məhlulda eyni adlı molekulların arasındakı qarşılıqlı təsirlərlə müxtəlif adlı molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlər bir-birindən bir o qədər də fərqlənmirlər. Ona görə də məhlulda komponentlərin molekullarının fəzada paylanması xaosik xarakterini dəyişmir.

Başqa sözlə, eyni və müxtəlif adlı molekulların qarşılıqlı təsir enerjiləri arasındakı cüzi fərq eyni və müxtəlif molekulların yaratdığı molekulyar cütlərin sayını onların sayının orta statistik qiymətinə nəzərən artırır. (Molekulyar cüt dedikdə bir-biri ilə yalnız molekullararsı qüvvələrlə bağlı komponentlərin qonşu $A-A$, $B-B$ və $A-B$ molekullarının yaratdığı cütlər nəzərdə tutulur). Bu halda bu cütlərin cazibə qüvvələri molekulların xaosik hərəkətlərini pozmaq üçün kifayət etmir. Belə məhlulların entropiyası cütlər əmələ gəlməyən ideal məhlulların entropiyasına bərabər götürülür. Sadə molekulyar-statistik hesablamalar bu tip (sinif) binar məhlulların birinci komponenti üçün aşağıdakı ifadəyə gətirib çıxarır.

$$\frac{\bar{Q}_1}{RT} = \ln \gamma_1 = \frac{V_1^0}{RT} \phi_2^2 \left[\left(\frac{\Delta U_1^0}{V_1^0} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta U_2^0}{V_2^0} \right)^{1/2} \right]^2 = A(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_2^2 \quad (1.135)$$

Burada V_1^0 və V_2^0 - təmiz maye komponentlərin molyar həcmələri, ΔU_1^0 və ΔU_2^0 - komponentlərin təmiz halda buxar-

lanma enerjiləri; $\varphi_2 = \frac{n_2 V_2^0}{n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0}$ - ikinci komponentin

həcm payıdır və $\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i^0}{V_i^0} \right)^{1/2}$ işarə edilmişdir. Mayelərin

qarışması zamanı onların həcmələrinin dəyişmədiyi qəbul olunur ($V_i^o = \bar{V}_i$). Bu sistemin ikinci komponenti üçün analogi tənlik alınır. (1.135) ifadəsindəki $\frac{\Delta U_1^0}{V_1^0}$ və $\frac{\Delta U_2^0}{V_2^0}$ - kəmiyyətləri

konsentrasiyadan asılı olmayıb təmiz mayelərin vahid həcminə düşən molekullararası enerjilərinin fərqi xarakterizə edir. Əgər bu kəmiyyətlər hər iki təmiz maye üçün eyni olarsa, ideal məhlulda olduğu kimi $\ln \gamma_1 = 0$ olar.

Əgər bu enerjilər bir-birinə bərabər olmazlarsa, onda (1.135)-ə mötərizənin kvadratı daxil olduğu üçün ($\ln \gamma_1 > 0$), bu ifadə yalnız Raul qanunundan müsbət kənara çıxmalar olduqda istifadə oluna bilər. (1.135)-də məhlulun konsentrasiyasından asılı olmayan kəmiyyətləri b - sabiti ilə işarə etsək

$$\ln \gamma_1 = b_1 \varphi_2^2; \quad \ln \gamma_2 = b_2 \varphi_1^2 \quad (1.136)$$

və

$$\begin{aligned} \bar{Q}_1 &= RTb_1 \varphi_2^2 = B_1 \varphi_2^2; \\ \bar{Q}_2 &= RTb_2 \varphi_1^2 = B_2 \varphi_1^2 \end{aligned} \quad (1.137)$$

alırıq. Burada $B_i = RTb_i$ işarə olunmuşdur. Komponentlərin həcmələri eyni olduqda ($V_1^0 = V_2^0$), $\varphi_1 \approx 1-x$ və $\varphi_2 = x$ olduğundan

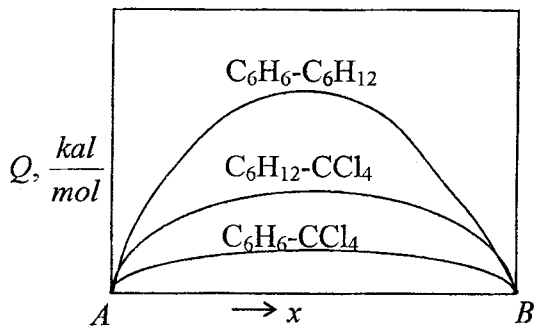
$$\bar{Q}_1 = Bx^2; \quad \bar{Q}_2 = B(1-x)^2 \quad (1.138)$$

olar. Bu halda $B_1 = B_2$ və

$$Q_{qar} = (1-x)\bar{Q}_1 + x_2\bar{Q}_2 = B(1-x)x \quad (1.140)$$

alırıq. Burada simmetrik parabolik asılılıq requlyar məhlullar üçün 1 mol məhlullun əmələgəlmə istiliyininin x mol payından

asılılığını göstərir. Şəkil 1.16-da müxtəlif məhlullar üçün 1 mol requlyar məhlulun əmələ gəlməsi üçün lazım olan istiliyin konsentrasiyadan asılılığı göstərilmişdir.



Şəkil 1.16

§6.15. Elektrolitlərin məhlulu. Zəif elektrolitlərin məhlulları

Duru məhlulların tabe olduğu qanunlarla (Raul qanunu, Henri qanunu, Vant-Hoff qanunu) VI fəsilə tanış olduq. Bu qanunlar bir çox təcrübi faktlarla təsdiq olunmuşlar. Lakin elə maddələr vardır ki, onların məhlulları yuxarıda göstərilən qanunlardan kənara çıxırlar. Belə maddələrə misal olaraq duzları, turşuları və qələviləri göstərmək olar. Bu maddələrin məhlullarında osmotik təzyiq, buxarın təzyiqinin azalması, qaynama və bərkimə temperaturlarının dəyişməsi ideal məhlullar üçün verilmiş konsentrasiyaya uyğun qiymətlərindən böyük olur. İdeal məhlullar, yəni Raul, Henri, Vant-Hoff qanunlarına tabe olan məhlullar üçün osmotik təzyiq (Π_0) əvvəllər göstərilirdiyi kimi

$$\Pi_0 = CRT \quad (1.141)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada C -məhlulun konsentrasiyası, T -mütləq temperatur, R -qaz sabitidir. Bu tənliyi real məhlulla-

ra tətbiq etmək üçün Vant-Hoff izotonik əmsal adlanan (i) düzəliş əmsalı daxil etmişdir.

$$\Pi = iCRT \quad (1.142)$$

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 azalmasını (ΔT_{qay}^0), bərkimə temperaturunun azalmasını (ΔT_{don}^0), osmotik təzyiği Π_0 , bu qanunlara tabe olmayan məhlullar üçün isə həmin kəmiyyətləri, uyğun olaraq, ΔT_{qay} , ΔT_{don} , Π -ilə işarə etsək onda i izoomonik əmsalını

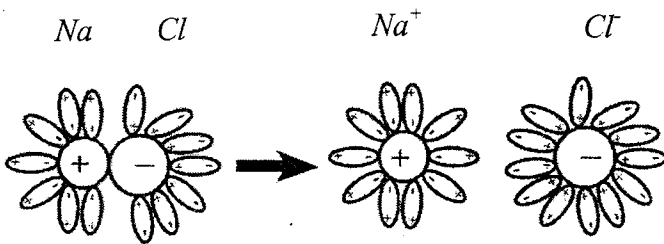
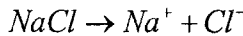
$$i = \frac{\Pi}{\Pi_0} = \frac{\Delta T_{qay}}{\Delta T_{qay}^0} = \frac{\Delta T_{don}}{\Delta T_{don}^0} \quad (1.143)$$

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 birəsaslı turşuların məhlulları üçün $i=2$ qiymətinə, ikivalentli metallardan əmələ gəlmiş duzların və ikiasanlı 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 təzyiqlik yaradırlar.

Qeyd edək ki, bəzi qazlarda da anoloji hadisələr müşahidə olunur. Qapalı qabda bəzi qazları qızdırdıqda onların təzyiqinin qiyməti Qey-Lyussak qanununa nəzərən hesablanmış qiymətindən daha böyük olur. Qazlarda bu hadisələr onun molekullarının dissosiasiya etməsi ilə izah olunur. Əgər, məsələn, fosfor 5-xlorid buxarı (PCl_5) tam dissosiasiyaya uğradıqda ($PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$) sabit həcmdə hissəciklərin sayı ilə mütənəsb olan təzyiqlik 2 dəfə artmalıdır. Əgər PCl_5 buxarı dissosiasiyaya qismən uğrayıbsa onun təzyiqlik artacaq, lakin bu artım 2 dəfədən az olacaqdır. Məhlullarda osmotik təzyiqlik qeyri adi böyük olmasının həllolan maddənin hissəciklərinin

böyük olmasının həllolan maddənin hissəciklərinin daha kiçik hissəciklərə parçalanması ilə əlaqədar olduğunu fərz etmək təbii olardı (osmotik təzyiq, məlum olduğu kimi, məhlulun vahid həcmində həll olan 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 elə 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 çıxarır. Məhlullarda ionlara parçalanmış 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 ionları isə turşu qalıqları ionları və hidroksid ionları aiddirlər. Elektrolit dissosiasiyaya misal olaraq xörək duzunun Na^+ və Cl^- ionlarına parçalanmasını göstərmək olar:



Şəkil 1.17

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

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

$$F = R \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2} \quad (1.144)$$

Dielektrik nüfuzluğu böyük olan mühitlərdə maddələr daha çox dissosiasiya edirlər. Xörək duzu kristalı suda həll olduqda suyun polyar molekulları müsbət qütbləri ilə xlor ionuna, mən-fi qütbləri ilə isə natrium ionuna yönəlir və onları cəzb edərək mövcud rabitələri zəiflədirlər və *NaCl* natrium və xlor ionları-na (1.143) şəklindəki sxem üzrə dissosiasiya edirlər. Bu zaman məhlulda olan ionlar solvatlaşmış (su mühitinə hidratlaşmış) olurlar. Həllolma prosesində ionların ayrılması üçün sərf olu-nan iş Gibbs sərbəst enerjisinin azalması ilə müşayiət olunan solvatsiya hesabına görülür.

Məhlulda ionların əmələ gəlməsi mexanizmi həm həllolma prosesində, həm də həllolmadan sonra ionlarla həlledicinin molekulları arasında güclü qarşılıqlı təsirin olduğunu göstərir. Su məhlullarında hidrotasiya prosesi (solvatsiya) onların bütün xassələrində özünü biruzə verir. Məhluldan ayrıldıqdan sonra bütün elektrolitlər özündə, müəyyən miqdarda kristalli-

zasiya 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}) hidrotasiyası zamanı daha intensiv olur. Elektrolitlərdə ionların dissosiasiyasının onların ölçülərindən asılılığı müxtəlif elektrolitlərin elektrikkeçiriciliklərini müqayisə etdikdə daha aşkar nəzərə çarpır (cədvəl 1.1).

Cədvəl 1.1

Xloridlər	Metal ionunun radiusu, A°	Elektrikkeçiricilik	
		Ərimiş hall	0,01 N su məhlulunda
<i>LiCl</i>	0,60	166,6	92,1
<i>NaCl</i>	0,95	135,5	102,0
<i>KCl</i>	1,32	103,5	122,4
<i>CsCl</i>	1,69	66,7	125,2

İlk baxımdan gözləmək olarki kristallik halda xloridlərdə ionların radiusları *Li*-dan *Cs*-yə qədər artdığından ən böyük elektrikkeçiriciliyə (yürüklüyə) litium xlorid ən kiçik elektrikkeçiriciliyə isə sezium xlorid malik olmalıdır. Doğurdanda ərimiş xloridlərin elektrikkeçiriciliyinin təcrübi öyrənilməsi bunu təsdiq edir. Lakin həmin xloridlərin sulu məhlullarının elektrikkeçiriciliyinin tədqiqi göstərir ki, ən böyük elektrikkeçiriciliyinə sezium xlorid, ən kiçik elektrikkeçiriciliyinə isə litium xlorid malik olur. Buna səbəb çox kiçik radiusa malik olan litium ionlarının daha çox hidratasiya olunması və bunun nəticəsində onların yerdəyişmə sürətlərinin (elektrikkeçiriciliyinin) digər ionlara nəzərən kiçik olmasıdır. Litium ionunun başqa ionlara nəzərən daha çox hidrotlaşmasına 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

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

qədər enerji isə istilik enerjisi (kT) hesabına ödənilir və beləliklə, həllolma prosesi ətraf mühətdən enerji (istilik) udulması ilə müşayiət olunur. Maraqlıdır ki, hidratlaşma prosesində ionların özlərinin elektron örtükləri deformasiya edir (və 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 molekulaları arasındakı qarşılıqlı təsirin intensivliyini xarakterizə edir. Bir sıra ionların hidratlaşma enerjisini K. Mişenko təcrübi olaraq təyin etmişdir. Alınan qiymətlər 1.2-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 1.2

İon	Hidratlaşma istiliyi	İon	Hidratlaşma istiliyi	İon	Hidratlaşma istiliyi
H ⁺	263	Mg ²⁺	470	F ⁻	113
H ₃ O	110	Ca ²⁺	375	Cl ⁻	79
Li ⁺	121	Sr ²⁺	338	Br ⁻	72
Na ⁺	98	Ba ³⁺	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

§1.16. Dissosiasiya dərəcəsi və dissosiasiya sabiti

Əgər elektrolit məhlulunun ionları tam dissosiasiyaya uğrayıbsa onun osmotik təzyiqli və ona mütənasib olan bütün kəmiyyətlər qeyri-elektrolitlərin məhlullarında müşahidə olunan

qiymətlərindən tam ədədlər qədər böyük olacaqlar. Lakin təcrübələr göstərir ki, i əmsalı 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 kəmiyyətindən istifadə etmişdir.

Elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi verilmiş məhlulda onun ionlara parçalanmış molekullarının sayının (n) molekulların ümumi sayına (n_0) olan nisbətində deyilir.

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \quad (1.145)$$

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 mənə kəsb etmir və izotonik əmsalın tam ədəd olmaması başqa hadisələrlə bağlıdır. Zəif elektrolitlər qismən dissosiasiya edirlər və məhlulda ionlar və dissosiasiya etməmiş molekullar arasında dinamik tarazlıq yaranır. Güclü elektrolitlərə bütün duzları, praktiki olaraq bütün əsasları və turşuları, zəif elektrolitlərə isə əksər üzvi turşulara aid etmək olar.

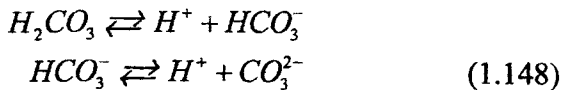
Zəif elektrolitlərdə ionlar və molekullar arasında tarazlıq yarandığı halda kimyəvi tarazlıq qanunlarından istifadə edib sirkə turşusunun dissosiasiyası zamanı tarazlıq sabiti K üçün



$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (1.147)$$

olduğunu yaza bilərik. Burada kəsrin surətində ionların konsentrasiyalarının hasili, məxrəcdə isə dissosiasiya olunmamış molekulların konsentrasiyasıdır. Zəif elektrolitlər üçün tarazlıq sabitini dissosiasiya sabiti də adlandırırlar. Dissosiasiya sabiti elektrolitin və həlledicinin təbiətindən asılıdır. Bu kəmiyyət verilmiş elektrolitin dissosiasiya olunma qabiliyyətini xarakte-

riyə edir. K böyük olduqda elektrolit daha asan dissosiasiya edir. Çoxəsaslı turşular və çoxvalentli metalların əsasları mərhələlərlə dissosiasiya edirlər. Məsələn, karbonat turşusu iki mərhələdə dissosiasiya edir.



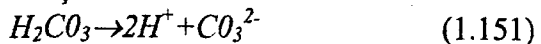
Dissosiasiya sabiti birinci proses üçün

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (1.149)$$

İkinci proses üçün isə

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (1.150)$$

olar. Yekun tarazlıq halı üçün



Dissosiasiya sabiti

$$K = \frac{[H^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} \quad (1.152)$$

qiymətini alır. Göründüyü kimi, K_1 , K_2 və K kəmiyyətləri bir-biri ilə

$$K = K_1 K_2 \quad (1.153)$$

münasibəti ilə əlaqədardırlar. Mərhələli dissosiasiya halı üçün

$$K_1 > K_2 > K_3 \dots \quad (1.154)$$

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 -ilə verilmiş məhlulda dissosiasiya dərəcəsini α ilə işarə etsək, hər bir ionun məhlulda konsentrasiyası $C \cdot \alpha$, dissosiasiya etməmiş molekulların konsentrasiyası isə $C(1-\alpha)$ -olar. Onda dissosia-

siya sabiti üçün tənlik aşağıdakı kimi, olar

$$K = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} \quad (1.155)$$

və ya

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C \quad (1.156)$$

Dissosiasiya dərəcəsinə bilərək bu ifadə vasitəsi ilə verilmiş konsentrasiya üçün dissosiasiya sabitini qiymətini hesablamaq olar. Bu ifadə Ostvaldın durulaşdırma qanunu adlanır. Sadə halda elektrolitin dissosiasiyası zəif olduqda ($\alpha \ll 1$) (1.156) ifadəsinə görə

$$K \cong \alpha^2 C \quad \text{və ya} \quad \alpha \cong \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (1.157)$$

alınır. Bu düsturdan görüldüyü kimi, məhlulu durultduqca onun dissosiasiya dərəcəsi artır. Bir sıra zəif elektrolitlər üçün dissosiasiya sabitinin qiymətləri (1.3)-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 1.3

Elektrolit		Dissosiasiya sabiti (K)	Elektrolit		Dissosiasiya sabiti (K)
adı	kimyəvi formulu		adı	kimyəvi formulu	
Azot turşusu	HNO ₂	4·10 ⁻⁴	Karbonat turşusu	H ₂ CO ₃	4,5·10 ⁻² =K ₁ 4,7·10 ⁻¹¹ =K ₂
Hidrogen neroksid	H ₂ O ₂	K ₁ =10 ⁻¹² K ₂ =10 ⁻²⁵	Sirkə turşusu	CH ₃ CO OH	2·10 ⁻⁵
Silikat turşusu	H ₂ SiO ₃	K ₁ =10 ⁻¹⁰ K ₂ =10 ⁻¹²	Hidrogen floru	HF	7·10 ⁻⁴
Sulfat turşusu	H ₂ SO ₃	K ₁ =2·10 ⁻² K ₂ =6·10 ⁻⁶	Sianit turşusu	HCN	8·10 ⁻¹⁰
Hidrogen Sulfid	H ₂ S	K ₁ =6·10 ⁻⁸ K ₂ =10 ⁻¹⁴	İmmonium hidroksid	NH ₄ OH	2·10 ⁻⁵

Nəhayət, qeyd etmək lazımdır ki, dissosiasiya sabiti verilmiş elektroliti xarakterizə edir. Sabit temperaturda verilmiş

həllədicə üçün dissosiasiya sabiti dəyişmir. Dissosiasiya dərəcəsi isə məhlulun verilmiş konsentrasiyasında elektroliti xarakterizə edir və konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişir. Konsentrasiya artdıqca ionların məhlulda toqquşma rekombinasiya etmə, yəni onların birləşib neytral molekul çevrilməsi ehtimalı artır. Bu isə elektrolitin dissosiasiya dərəcəsini azaldır və tərsinə konsentrasiyanın azalması α - nı artırır və o, vahidə yaxınlaşır (tam dissosiasiya halı)

§1.17. Güclü elektrolitlərin məhlulları

Hələ özünün ilk elmi işlərində Mendeleyev elektrolitik dissosiasiya hipotezini tənqid etmiş və göstərmişdir ki, bir çox hallarda bu hipotez bəzi təcrübi nəticələri izah edə bilmir. Bu məsələlərin sonrakı tədqiqi güclü elektrolitlərin nəzəriyyəsinin yaranmasına gətirib çıxardı. Güclü elektrolitlərin əsasında həm duru, həm də qatı məhlullarda onların tam dissosiasiya etməsi prinsipi dururdu. Deyilənlər elektrolit məhlullarının əmələ gəlməsi və ionların məhlulda hidratlaşması mexanizmləri haqqındakı təsəvvürlərlə uyğun gəlirdi. Bundan əlavə güclü elektrolitlərin məhlullarının optik və spektral xassələrinin tədqiqi göstərdi ki, məhlulun dissosiasiya etməmiş molekulların mövcudluğu müşahidə olunmur.

Zəif elektrolitlər üçün elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi hər verilmiş cüt ionların bir-biri ilə qarşılıqlı təsirini, molekulların dissosiasiya etməsini və ionların birləşərək molekul əmələ gətirməsi proseslərini öyrənir.

Güclü elektrolitlərin nəzəriyyəsində isə hər bir ionun onu əhatə edən hər iki yüklü bütün ionlarla qarşılıqlı təsirləri öyrənmişdir. Güclü elektrolitin məhlulunda eyni işarəli ionlar bir-birini dəf etdiyindən və müxtəlif işarəli ionlar isə bir-birini cəzb etdiyindən ionların və həllədicə molekullarının xaoslu hərəkətinə baxmayaraq məhlulda bir ion ona yaxın ətrafda yerləşən əks yüklü ionlarla və uzaqda yerləşən eyni yüklü ionlarla əhatə olunmuşdur. Beləliklə məhlulda ionlar qeyri-bərabər

paylanırlar və hər bir ion, ion atmosferi ilə əhatə olunur. Eyni zamanda ion atmosferinin hər bir ionu onu əhatə edən başqa ion atmosferinin mərkəzi olur. Beləliklə, nəticədə məhlulun bütün həcmi boyu ionların müəyyən qanunauyğunluqla yerləşməsi meyli yaranır. İonların bu cür paylanması (yerləşməsi) onların ion kristallarındakı paylanmasını xatırladır, lakin onlardan ionlar arası məsafələrin böyüklüyü ilə və sistemdə həlledicinin mövcudluğu ilə fərqlənirlər. Həlledicinin molekulları ionlararası fəzanı doldurmaqla yanaşı bu ionlarla qarşılıqlı təsirə girərək solvatlar (hidratlar) əmələ gətirirlər. Bu qarşılıqlı təsir həm ionların, həm də həlledicinin molekullarına təsir göstərir. Sözsüz ki, məhlulun hissəciklərin istilik hərəkəti ionların yerləşməsindəki qanunauyğunluqları müəyyən qədər pozur.

Güclü elektrolitlərin məhlullarında ionların konsentrasiyası verilmiş konsentrasiyada zəif elektrolitlərə nəzərən böyük olduğundan onların (ionların) arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsir nisbətən böyük qiymətə malik olur.

Güclü elektrolitlərdə hər ionun ətrafında «ion atmosferinin» olması verilmiş potensiallar fərqiində onların sərbəst hərəkətini məhdudlaşdırır. Bu səbəbdən güclü elektrolitin elektrikkeçiriciliyi onun tam dissosiasiya etmiş olduğu halda gözənləndiyindən kiçik olur. Bu fakt elektrolitin qismən dissosiasiya etməsi ilə deyil, müxtəlif işarəli ionların bir-birini qarşılıqlı cəzb etməsi ilə əlaqədardır.

Arreniusun elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi güclü elektrolitlərə tətbiq edildikdə bir sıra çətinliklərlə üzləşmişdir. Məhlulların və onların komponentlərinin xassələrinə və məhlulun konsentrasiyasına əsaslanaraq aktivliyin hesablanması mümkün olmamasıdır. Təcrübələr göstərmişdir ki, elektrolitin xassələri yalnız onun öz ionlarının xassələrindən yox, eyni zamanda başqa ionların da xassələrindən asılıdır.

Güclü elektrolitlərin əsası Debay və Hükkel tərəfindən qoyulmuş statistik nəzəriyyəsi, ionlar arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin məhlulların müxtəlif xassələrinə təsirini öyrənir. Bu nəzəriyyə ionların ion atmosferi ilə qarşılıqlı təsirini nəzərə alaraq onun radiusu ilə elektrolitin konsentrasiyası

arasındaki əlaqəni, ionların hərəkəti zamanı ion atmosferinin bərpasının sürətini (relaksasiya müddətlərini), məhluldan cərəyanın keçməsinə xarakterizə edən bir sıra proseslərin mexanizmini öyrənir.

Xarici sahə olmadıqda ion atmosferi simmetrikdir və mərkəzi iona təsir edən qüvvələr qarşılıqlı kompensə olunurlar. Əgər məhlula sabit elektrik sahəsi tətbiq edilərsə, müxtəlif işarəli ionlar əks istiqamətdə yerdəyişməyə məruz qalacaqlar. Bu zaman hər bir ion hər hansı bir istiqamətdə, onu əhatə edən ion atmosferi isə əks istiqamətdə hərəkət edəcəklər. Bunun nəticəsində ionun istiqamətlənmiş hərəkəti yavaşayacaqdır və məhluldan vahid zamanda keçən ionların sayı-cərəyan şiddəti azalacaqdır. Məhlulun konsentrasiyası böyük olduqca ion atmosferinin məhlulun elektrikkeçiriciliyinə tormozlayıcı təsiri özünü daha çox büruzə verəcəkdir. Bu zaman elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi azalacaqdır. Kalium xloridin (*KCl*) suda məhlulunda $t=18^{\circ}\text{C}$ -də elektrikkeçiriciliyin son qiymətlərinə görə hesablanmış dissosiasiya əmsalının konsentrasiyadan asılılığı cədvəl 1.4-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1.4

KCl konsentrasiya	Dissosiasiya dərəcəsi (α, %)
0,01	94,2
0,1	86,2
1,0	75,6
2,0	71,2

Lakin qeyd etmək lazımdır ki, dissosiasiya əmsalının konsentrasiya artdıqca azalması ionların birləşib molekul əmələ gətirilməsi ilə yox, ion atmosferinin tormozlayıcı təsirinin artması ilə izah olunur. Analoji olaraq ionlararası cazibə və itələmə qüvvələri osmotik təzyiğin qiymətinə təsir göstərir. Elektrolitin tam dissosiasiya etməsinə baxmayaraq, osmotik təzyiğin qiyməti hissəciklərin artmış sayına uyğun qiymətdən az olur. Ümumiyyətlə, güclü elektrolitlərin məhlullarının

konsentrisiyadan asılı olan xassələri onların tam dissosiasiyaya nəticəsində alınmalı olan ionların sayına uyğun gəlmir. Elə bil ki, ionların sayı tam dissosiasiyaya uyğun saydan azdır. Ona görə də məhlulda ionların halını qiymətləndirmək üçün konsentrisiyadan yox, aktivlikdən (a) istifadə olunur. Bu hal üçün aktivlik məhlulun konsentrisiyasının (c) aktivlik əmsalına (f) hasilinə bərabərdir.

$$a = f \cdot c \quad (1.158)$$

Aktivlik əmsalı müxtəlif ionlar üçün müxtəlif olub, eyni zamanda məhlulun konsentrisiyasından da asılıdır. Termodinamik tənliklərdə konsentrisiyanın əvəzinə aktivlik götürülərsə, bu tənliklər verilmiş məhlullar üçün tətbiq oluna bilər.

Qatı məhlullarda aktivlik əmsalı adətən vahiddən kiçik olur və məhlulu durulduqda onun qiyməti vahidə yaxınlaşır. Aktivlik əmsalının vahiddən kiçik olması ionlar arasında onları bir-birinə bağlayan qarşılıqlı təsirin artması ilə, onun qiymətinin vahidə yaxınlaşması isə ionlararası qarşılıqlı təsirin zəifləməsi ilə izah olunur. Doğrudan da, kiçik konsentrisiyalı (duru) məhlullarda ionlar arası orta məsafə o qədər böyük olur ki, ionlararası qüvvələr praktik olaraq sifra bərabər olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, duru məhlullarda ionların təbiəti aktivlik əmsalına az təsir göstərir. Verilmiş ionun aktivlik əmsalı onun yükündən və məhlulun ion qüvvəsindən – məhluldakı bütün ionların konsentrisiyalarının onların yüklərinin kvadratına hasilərinin cəmindən asılıdır. İon qüvvəsi aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$J = \frac{1}{2} (C_1 q_1^2 + C_2 q_2^2 + \dots + C_n \cdot q_n^2) = \frac{1}{2} \sum_n C_n q_n^2 \quad (1.159)$$

Burada C_1, C_2, \dots, C_n – məhluldakı ionların konsentrisiyaları, q_1, q_2, \dots, q_n – isə onların yükləridir.

Qeyd etmək lazımdır ki, güclü elektrolitlərin nəzəriyyəsi qurulduqda bir sıra sadələşmələr qəbul edilmişdir. Ona görə də bu nəzəriyyə yalnız çox kiçik konsentrisiyalı məhlullar üçün tətbiq oluna bilər. Əvvəla ionların solvatasiyası (həlləddici su olduqda hidratasiyası) bu nəzəriyyədə əks olunmur. Daha

sonra ayrı-ayrı ionların qarşılıqlı təsirini nəzərə almaq əvəzinə ionun onu əhatə edən ion atmosferi ilə qarşılıqlı təsirinə baxılır və mərkəzi iondan olan məsafədən asılı olaraq ion atmosferində yükün sıxlığı hesablanır. Bu hesablama mərkəzi ionun yaratdığı qüvvə sahəsində ionların statistik paylanma qanununun tətbiqinə əsaslanır. Sahənin potensialını hesablamaq üçün ion atmosferini təşkil edən ayrı-ayrı yüklərin əvəzinə ion atmosferinə uyğun kəsilməz sahə ilə əvəz etmək yalnız səlt mühitlər üçün yarayan və sadə elektrostatik qanunlardan istifadə etməyə imkan verir. Bu isə alınan nəticənin bəzən səhv olmasına gətirir.

Bütövlükdə haqqında danışılan nəzəriyyə konsentrasiyası (0,01-0,05 n) olan məhlullar üçün kifayət qədər dəqiqliklə tətbiq oluna bilər. Lakin fiziki metodlarla əsaslanan bu nəzəriyyə məhlulda sözsüz ki, mövcud olan kimyəvi qarşılıqlı təsirləri nəzərə almır.

§1.18. Suyun dissosiasiyası. Hidrogen göstəricisi

Təmiz su cərəyanı çox pis keçirməsinə baxmayaraq ölçülə bilən elektrikkeçiriciliyinə malikdir. Bunun səbəbi suyun molekullarının çox cüzi də olsa hidrogen və hidrosil ionlarına dissosiasiya etməsidir.



Məlumdur ki, hidrogen ionları (H^+) həmişə hidroksonium (H_3O^+) ionunu əmələ gətirir. Lakin bunun ümumi nəticələrə təsir etmədiyini nəzərə alaraq sadəlik üçün biz hidrogen ionunu H^+ kimi götürəcəyik.

Suyun dissosiasiya sabitini yazsaq

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (1.161)$$

alırıq. Burada $[H^+]$ - hidrogen ionlarının, $[OH^-]$ - hidrosil ionlarının, $[H_2O]$ - su molekullarının konsentrasiyasıdır. Təmiz

suyun elektrikkeçiriciliyinin qiymətinə əsasən hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyasını hesablamaq olar. Bu konsentrasiyanın qiyməti $t=25^{\circ}C$ -də 10^{-7} mol/litr olur.

(1.161)-ə əsasən

$$[H^+] \cdot [OH^-] = [H_2O] \cdot K \quad (1.162)$$

ifadəsini yazaq.

Suyun dissosiasiya dərəcəsi çox kiçik olduğundan onun dissosiasiyaya uğramamış ionlarının sayı (konsentrasiyası) praktiki olaraq suyun ümumi konsentrasiyasına, yəni $[H_2O] = 55,55$ mol olacaqdır. Onda (1.162) tənliyində $[H_2O] \cdot K$ hasilini yeni K_{H_2O} sabiti ilə əvəz etsək

$$[H^+] [OH^-] = K_{H_2O} \quad (1.163)$$

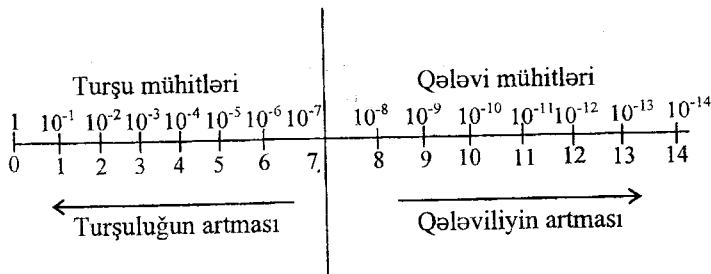
alarlıq. (1.163) düsturu göstərir ki, su və duru su məhlulları üçün sabit temperaturda hidrogen və hidroksid ionlarının konsentrasiyalarının hasilı sabit kəmiyyətdir. Bu sabitin qiymətini (1.163) düsturunda hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyalarını yazmaqla da almaq olar. Təmiz suda $t=25^{\circ}C$ olduqda $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ mol / litr olduğundan

$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad (1.164)$$

Hidrogen və hidroksil ionlarının konsentrasiyaları bərabər olan məhlullar neytral məhlullar adlanır. Turş mühitlərdə hidrogen ionlarının, qələvi mühitlərdə isə hidroksil ionlarının konsentrasiyası böyük olur. Lakin onların hasilı həmişə sabit qalır. Beləliklə, neytral məhlullar üçün $[H^+] = 10^{-7}$ mol / litr, turş məhlullar üçün $[H^+] > 10^{-7}$ mol / litr, qələvi məhlullar üçün isə $[H^+] < 10^{-7}$ mol / litr olur. Məhlulların turşuluğu və qələviliyini başqa əlverişli üsulla da göstərmək olar. Bunun üçün hidrogen ionunun konsentrasiyası əvəzinə bu konsentrasiyanın ədədi qiymətinin onluq loqarifmi mənfi işarə ilə götürülür. Bu kəmiyyət hidrogen göstəricisi adlanır və pH ilə işarə olunur.

$$pH = -\lg[H^+] \quad (1.165)$$

əgər $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/litr}$ olarsa, onda $pH=7$ olar. Beləliklə, neytral məhlul üçün $pH=7$, turş məhlul üçün $pH<7$ və qələvi məhlul üçün $pH>7$ olacaqdır. Hidrogen ionlarının konsentrasiyası və hidrogen göstəricisi şəkil 1.18-də göstərilmişdir.



Şəkil 1.18

§1.19. Güclü elektrolitlərin nəzəriyyəsinin əsasları

Güclü elektrolitlərin Debay və Hükkel statistik nəzəriyyəsi verilmiş ionun ətrafında onların paylanmasını öyrənmək üçün Bolsman paylanmasından istifadə olunduğundan bu nəzəriyyə statistik nəzəriyyə adlanır və sadələşdirilmiş fiziki mülahizələr əsasında yaradılmışdır. Ona görə də bu nəzəriyyədən alınan nəticələr məhlulun komponentləri arasındakı əsl münasibətləri tam əks etdirmir. Bu nəzəriyyədə ionlar məlum dielektrik nüfuzluğu (ϵ) olan mühitdə yerləşmiş nöqtəvi yüklər kimi qəbul olunur. İonun bilavasitə yaxınlığında dielektrik nüfuzluğunun qiyməti makroskopik cisim üçün müəyyən olunmuş sabit kimi götürülür. Sadələşdirilmiş fiziki mənzərə ion atmosferinin potensialını, yükləri əhatə edən fəzada onların orta sıxlığını, ionun kimyəvi potensialını, ion atmosferinin əmələ gəlmə enerjisini və verilmiş elektrolitin aktivlik əmsalının konsentrasiyadan və bütün yüklərin sayından asılılığını təxmini hesablamağa imkan verir.

Bu nəzəriyyədə ilkin sadələşdirmələr onun tətbiqini yalnız duru məhlullar üçün məhdudlaşdırır. Lakin bu statistik nəzəriyyə elektrolitlərin Arrenius nəzəriyyəsinə nisbətən irəliyə doğru böyük bir addım olmuşdur. (Ümumi halda, məhlulun konsentrasiyasının aktivlik əmsalına təsirinin qiymətləndirilməsi bu nəzəriyyənin böyük nailiyyətidir). Biz konsentrasiyanın aktivlik əmsalına təsirinin hesablanması bütün ardıcılığı ilə təsvir etməyib yalnız müəyyən vacib mərhələləri göstərməklə kifayətlənəcəyik.

Tutaq ki, hər hansı verilmiş ion dielektrik nüfuzluğu ϵ olan mühitdə yerləşmişdir. İonu əhatə edən oblastda müxtəlif işarəli ionlar eyni işarəli ionlara nəzərən daha tez-tez görüşəcəklər. İonu əhatə edən fəzadakı sahənin φ - potensialı ionun yaratdığı φ_{ion} potensialı ilə ion atmosferinin yaratdığı φ_{atm} potensialının cəminə bərabər olacaqdır.

$$\varphi = \varphi_{ion} + \varphi_{atm} \quad (1.166)$$

Bolsman paylanması görə $n_i = n_o e^{-\frac{E_i}{kT}}$, n_o - məlum olduqda E_i - enerjisinə malik olan hissəciklərin sayını tapmaq olar. Bu hissəciklərin orta enerjisini sıfıra bərabər qəbul etsək, onda E_i - enerjisi həmin hissəciklərin sıfır qəbul olunmuş orta enerjisindən nə qədər artıq olduğunu göstərəcəkdir.

Bu halda bu artıq enerji ionun ətrafında verilmiş ν həcmində yerləşmiş yüklə orta Ψ - potensialının hasilinə bərabər olacaqdır. Bu yükün qiyməti

$$q = nze \quad (1.167)$$

olacaqdır. Onda kationlar (q_+) və anionlar (q_-) üçün uyğun olaraq

$$q_+ = n_+ z_k \cdot e \quad \text{və} \quad q_- = n_- z_{an} \cdot e \quad (1.168)$$

olacaqdır. Burada e - elektronun yükü, Z - ionun valentliyi, n_+ və n_- - mərkəzi ionun əhatəsində vahid həcmdə olan kation və anionların sayıdır.

Verilmiş ionun sahəsinin təsiri olmadığı oblastda vahid həcmdə olan kation və anionların sayını, uyğun olaraq, n_o^+ və

n_0^- ilə işarə etsək, onda n_0 üçün

$$n_{0k} = n_0^+ \cdot \nu \quad \text{və} \quad n_{0a} = n_0^- \cdot \nu \quad (1.169)$$

alarlıq. Buradan n_+ və n_- üçün

$$n_+ = \nu \cdot n_0^+ \cdot e^{\frac{\psi \cdot Z_k \cdot e}{kT}} \quad (1.170)$$

$$n_- = \nu \cdot n_0^- \cdot e^{\frac{\psi \cdot Z_a \cdot e}{kT}} \quad (1.171)$$

qiymətləri alınır.

Bu tənliklər ionların konsentrasiyasının ν - həcmindəki potensialdan asılılığını göstərir.

Yükün sıxlığının orta qiymətinin

$$\rho = n_+ Z_k \cdot e - n_- Z_a \cdot e \quad (1.172)$$

olduğunu nəzərə alsaq və (1.170) və (1.171) ifadəsini (1.172)-də yerinə yazıb $Z_k = Z_a$ (məsələn, HCl , $NaCl$ və üçün) qəbul etsək

$$\rho = -\frac{e^2}{kT} (Z_k^2 \cdot n_0^+ + Z_a^2 n_0^-) \psi \quad (1.173)$$

alarlıq. Elektrolitlərin qarışığı üçün isə bu ifadə daha ümumi şəkil alır.

$$\rho = -\frac{e^2}{kT} \psi \sum Z_i^2 \cdot n_i \quad (1.174)$$

ψ - potensialı kiçik ν həcmi ilə mərkəzi ion arasındakı məsafədən asılı olacaqdır.

Puasson tənliyindən

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (1.175)$$

istifadə etməklə aparılan nəzəri təhlilnəticəsində yükün sıxlığı (ρ) və ion atmosferinin ψ potensialı üçün aşağıdakı ifadələr alınır:

$$\rho = -\frac{eZ}{4\pi} x^2 \frac{e^{-xr}}{r} \quad (1.176)$$

$$\psi = -\frac{eZ}{\varepsilon} \left(\frac{1 - e^{-x}}{r} \right) \quad (1.177)$$

Burada eZ – ion atmosferinin ümumi yükü, x – ion atmosferinin sıxlığının mərkəzi iona qədər məsafədən asılı olan mürəkkəb funksiyadır. Müəyyən edilmişdir ki, bəzi hallarda bu kəmiyyətin tərs qiyməti

$$\frac{1}{x} = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi r^2}} \quad (1.178)$$

ion atmosferinin radiusunu xarakteriz edir. (1.174) ifadəsindəki $\rho = \sum n_i Z_i^2$ - kəmiyyəti məhlulda olan bütün ionların mərkəzi iona təsirini, yəni elektrolitin aktivlik əmsalını xarakterizə edir və yuxarıda adlandırıldığı kimi məhlulun ion qüvvəsidir. x – kəmiyyəti ionun potensial enerjisini hesablamağa imkan verən daha bir ifadəyə daxil olur. İonun potensial enerjisi ion atmosferinin mövcudluğu ilə nəticədə bağlı yükü olmayan (yüksüz) hissəciyin potensial enerjisindən böyük olacaqdır. İonun bu artıq enerjisini x – funksiyası ilə ifadə etmək olar.

$$W_{ion} = -\frac{Z_i^2 e^2}{3\varepsilon} x \quad (1.179)$$

Z_i – i -ci ionun yüküdür.

Göstərmək olar ki, potensial enerji (W) konsentrasiyadan

$$W \sim c^{3/2} \quad (1.180)$$

ifadəsinə uyğun şəkildə asılıdır. Burada $c - \frac{q - ion}{l}$ ilə ifadə olunan konsentrasiyadır.

Digər tərəfdən, məlum olduğu kimi, ionun kimyəvi potensialı aktivlikdən (a) asılıdır.

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a = \mu_0 + RT \ln c \cdot \gamma \quad (1.181)$$

Burada γ - aktivlik əmsalıdır. μ_0 – ideal məhlul üçün kimyəvi potensial, W kəmiyyəti isə sabit təzyiqdə və temperaturda ion atmosferinin yaranması üçün lazım olan işdir və Gibbs sərbəst

enerjisinin dəyişməsinə bərabər olduğundan

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial c_i} \right)_{P,T} \quad (1.182)$$

yaza bilərik. Sərbəst enerjinin (G) yerinə x ilə ifadə olunmuş (W)-nin qiymətini yazsaq, göstərmək olar ki, $A_+^{Z_1} B_-^{Z_2}$ tipli elektrolitlər üçün

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot Z_1 Z_2 \sqrt{J} \quad (1.183)$$

olur. Burada A – dielektrik nüfuzluğundan və temperaturdan asılı sabitdir. Su məhlulları üçün $T=25^\circ C$, $A=0,50$ olduğundan

$$\ln \gamma_{\pm} = -0,50 Z_1 Z_2 \sqrt{J} \quad (1.184)$$

olar. Hesablamalar göstərmişdir ki, əgər ion nöqtəvi yük kimi götürülməyib, onun müəyyən sonlu həcmə malik olduğu nəzərə alınarsa (1.184) ifadəsi

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{AZ_1 \cdot Z_2 \sqrt{J}}{1 + B \cdot a \sqrt{J}} \quad (1.185)$$

şəklinə düşər. Burada a elektrolit ionunun effektiv diametridir. Elektrostatik nəzəriyyədən alınan nəticələr təcrübi faktlarla üst-üstə düşür. Lakin ion- həlledici arasındakı qarşılıqlı təsirin nəzərə alınmaması bu nəzəriyyənin tətbiqini duru məhlullarla məhdudlaşdırır.

Fəsil II

MAKROMOLEKUL MƏHLULLARI

§2.1. Makromolekul məhlullarının özlülüyü

Yüksəkmolekullu birləşmələrin (polimerlərin) məhlulları kiçikmolekullu birləşmələrin məhlulları ilə müqayisədə bir sıra xarakterik xüsusiyyətlərə malikdirlər. Məsələn, bu məhlullar temperaturdan kəskin asılı olan, konsentrasiyadan xətti asılı olmayan, məhlulun axma sürətinin qiymətindən asılı olaraq dəyişən, "anomal böyük özlülüyə malik olan məhlullardır. Polimer məhlullarının özlülüyünün göstərilən bu xüsusiyyətlərinin səbəblərinin tam məlum olmamasına baxmayaraq təcrübə faktları və nəzəri hesablamalar onların xassələrini əvvəlcədən bilməyə və onların alınmasında baş verən texnoloji prosesləri idarə etməyə imkan verirlər. Polimer məhlullarının tədqiqində təmiz mayələrin quruluşlarının nəzəriyyəsinin və özlülüklərinin mexanizminin öyrənilməsi sahəsində əldə olunan nəticələrə əsaslanmaq olar. Lakin buna baxmayaraq həm kiçik molekullu, həm də yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlullarının özlülüklərini tədqiq etdikdə bir çox çətinliklər meydana çıxır.

Əgər məhlulda eyni növ molekul arası qarşılıqlı təsir ilə müxtəlif növ (tip) molekul arası qarşılıqlı təsir eyni olarsa, başqa sözlə, əgər aktivləşmə enerjisi məhlulun konsentrasiyasından asılı olmazsa, onda məhlulun özlülüyünün konsentrasiyadan asılılığı xətti asılılığı olardı.

Lakin müxtəlif növ molekul arası qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən E_{12} adgeziya enerjisi eyni növ molekul arası qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən kogeziya enerjisinə nəzərən üstünlük təşkil etdikdə ($2E_{12} > E_{11} + E_{22}$) U_{12} aktivləşmə enerjisi U_{11} və U_{22} -dən böyük olmalıdır ($U_{12} > U_{11}, U_{22}$). Ona görə də aktivləşmə enerjisinin orta qiyməti konsentrasiya (c) artdıqda artır və η - c əyrisi maksimumdan keçir. Əksinə, $2E_{12} < E_{11} + E_{22}$ və $U_{12} < U_{11}, U_{22}$ olduqda isə η - c əyrisi minimumdan keçir.

Frenkel təmiz mayələrdə olduğu kimi məhlullarda da

$$\eta = Ae^{\frac{\Delta u}{KT}} \quad (2.1)$$

olduğunu qəbul edərək belə nəticəyə gəlmişdir ki, özlülüyn loqarifmi ilə müxtəlif və eyni növ molekulların aktivləşmə enerjilərinin fərqi arasında sadə xətti asılılıq mövcud olmalıdır.

$$\lg \eta = \text{const} + (\Delta U_{12} - \Delta U_{11})c \quad (2.2)$$

Lakin, aydındır ki, məhlulda həll olan maddənin və həlledicinin molekulları arasında qarşılıqlı təsir olduğundan nə özlülüyn, nə də onun loqarifminin sadə additivliyi ola bilməz və yekun özlülük əmsalının öz ifadəsində müxtəlif növ molekulların qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən əlavə hədd, daxil olmalıdır. Bu vəziyyət müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən nəzərə alınaraq η - c əyrisinin adgeziya və koqeziya enerjilərinin nisbət-lərindən asılı olan müxtəlif formalarını izah edən müxtəlif mürəkkəb düsturlar verilmişdir. Yuxarıda deyilənlər və düsturlar həlledici ilə həll olan maddələrin molekullarının ölçülərinin təxminən eyni tərtibdə olduğu kiçikmolekullu birləşmələrin məhlulları üçün doğrudur. Lakin bu düsturları həll olan maddənin və həlledicinin molekullarının ölçüləri bir-birindən çox fərqli olan məhlullar üçün tətbiq etmək mümkün olmur. Bu halda aktivləşmə enerjisinin dəyişməsi bu sistemlərin özlülüynü bir o qədər dəyişmir və məhlulda aktivləşmə enerjisini həlledicinin aktivləşmə enerjisinə bərabər götürmək olar. Lakin (2.1) düsturundakı eksponentin A əmsalı həlledicinin özlü axmasının xarakterinin dəyişməsi hesabına kəskin sürətdə dəyişir. Bu isə həlledicinin molekullarının o nda həll olmuş makromolekullar və asılmış hissəciklərə yapışması ilə əlaqədardır. Belə qarşılıqlı təsir mayədə sürət qradientinin bərabər paylanması pozur. Qeyd edək ki, makromolekul və mayədə asılmış zərrəciklərin ölçüləri böyük olduqca sürət qradientinin bərabər paylanması daha çox pozulur. Polimer məhlullarının qeyri-adi böyük özlülüyə malik olması məhz yuxarıda qeyd olunanlarla izah olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, yüksəkmolekullu birləşmələrin

məhlullarının, eləcə də kolloid məhlulların özlülükləri əsasən məhlulda mövcud olan həndəsi və hidrodinamik amillərdən asılıdır.

§2.2. Sferik hissəciklərin suspenziyasının özlülüğü

Sferik hissəciklərin suspenziyasının nəzəriyyəsi Eynşteyn tərəfindən verilmişdir. Bu nəzəriyyədə qəbul olunur ki, mayədə asılı vəziyyətdə olan hissəciklər onun tərəfindən islanırlar, hissəciklərin ölçüsü həlledici molekullarının ölçüsündən çox böyük, məhlulun yerləşdiyi qabın ölçüsündən isə kiçikdir. Suspenziyanın konsentrasiyası o qədər kiçikdir ki, suspenziya hissəciklərinin arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə almamaq olar. Mayədə asılmış halda olan hissəcik maye seli ilə bütöv sistem təşkil edərək hərəkət edir və ona görə də onun tutduğu həcmi (ψ) daxilində sürətin qradienti sıfıra bərabər olur.

Əgər hissəcikdən çox uzaq nöqtələrdə mayenin axma sürəti sabit qalarsa, onda mayenin hissəciyinin sürətinin normal komponentinin olmaması mayenin onu bilavasitə əhatə edən laylarında bu qradientin artması ilə kompensə olunmalıdır.

Bu halda mayenin həll olan hissəciyi əhatə edən laylarındakı enerji itkisinin artması ilə hissəciyin tutduğu həcmdəki enerji itkisinin olmaması arasındakı fərq daxili sürtünmə (özlülük) hesabına yaranan istilik enerji itkisini xarakterizə edir. Enerjinin bu itkisi (səpilməsi) həlledicinin özlülük əmsalının $\gamma \cdot n\psi$ dəfə artmasına ekvivalentdir. Burada ψ -bir hissəciyin həcmi n -onların vahid həcmdəki sayı, γ -Eynşteynin hesablamasına görə sferik hissəciklər üçün $\gamma=2,5$ olan bir əmsaldır. Ümumi halda Eynşteyn tənliyi

$$\eta = \eta_0(1 + \gamma n \psi) = \eta_0(1 + \gamma \varphi_2) = \eta_0(1 + 2,5 \varphi_2) \quad (2.3)$$

şəklində olur. Burada φ_2 -suspenziyanın vahid həcmində dispers fazanın (həllolanın) həcmi, başqa sözlə onun həcm payı, η_0 -həlledicinin özlülük əmsalıdır.

Buradan məxsusi özlülük üçün

$$\eta_{\max} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \gamma n \psi = \gamma \varphi_2 \quad (\gamma = 2,5) \quad (2.4)$$

ifadəsini alırıq.

Beləliklə, Eynşteyn tənliyinə görə suspenziyanın özlülük əmsalı dispers fazanın ümumi həcmindən asılı olub, ayrı-ayrı hissəciklərin həcmələrindən asılı deyil. Çoxlu sayda aparılan təcrübələr sferik hissəciklərin suspenziyası üçün $\gamma=2,5$ qiymətini təsdiq etdi.

Məlum olmuşdur ki, (2.4) düsturu yalnız suspenziya üçün deyil eyni zamanda molekuları sferik formaya yaxın olan maddələrin durulmuş məhlulları üçün də tətbiq oluna bilər.

Məsələn, qlobulyar zülalların sulu məhlulu üçün $\gamma=4,1$ olmuşdur. Göstərilmişdir ki, sferik olmayan molekulara (məhlulda) və hissəciklərə (suspenziyada) sistemdə fırlanan ellipsoid kimi baxıla bilər və onlar üçün də γ -nın başqa qiymətləri ilə Eynşteyn tənliyi (2.4) tətbiq oluna bilər. Bu kəmiyyətin qiymətləri hissəciklərin ölçüləri və formaları ilə yanaşı onların brown hərəkətinin intensivliyinə təsir edən temperaturdan və həll edicinin özlülüyündən də asılıdır.

Əgər sürət gradientinə nisbətən istilik hərəkətinin rolu küzürsə belə hallarda hissəciklər (molekullar) əsasən maye seli istiqamətinə yönəlirlər və əlavə enerji itkisi və özlü müqavimət az olur. Bu hal üçün Eynşteyn hesablamaları göstərir ki, γ kəmiyyəti

$$\gamma = \frac{\eta_{\max}}{\varphi_2} = \frac{1,15f}{\pi \ln 2f} \quad (2.5)$$

qiymətini alır. Burada $f = \frac{b}{a}$ -ellipsin kiçik (b) və böyük (a) yarıoxlarının nisbətidir. Əksinə, əgər brown hərəkətinin intensivliyi sürət gradientinə nisbətdən çox olarsa bu zaman uzun çubuq formalı hissəciklərin bütün istiqamətlərdə yerdəyişməsi ehtimalları eyni olur. Simxın hesablamalarına görə bu halda

$$\gamma = \frac{\eta_{max}}{\varphi_2} = \frac{f^2}{15 \ln 2f - \frac{45}{2}} + \frac{f^2}{5 \ln 2f - \frac{5}{2}} + \frac{14}{15} \quad (2.6)$$

kimi təyin olunur.

Kun daha mürəkkəb model seçərək molekula üzərinə bir-birlərindən molekulun dörd radiusu qədər məsafədə yerləşən kürəciklər (submolekullar) yapışmış çubuğa bənzər bərk qaytan kimi baxmışdır. Bu zaman hər bir kürəciyin mərkəzinin və onu əhatə edən mayenin sürətlər fərqi molekulun ölçülərinin və mayenin axma sürətinin qradientinin funksiyası olur. Stoks qanunundan istifadə edərək Kun əvvəl bir "submolekulun" sonra isə bütün molekulun sistemin ümumi özlülüyünə effektiv təsirini hesablamış və

$$\eta_{max} = \left(2,5 + \frac{f^2}{10} \right) \cdot c \quad (2.7)$$

ifadəsini almışdır. Kunun hesablamalarını dəqiqləşdirərək Xaq-qins tamamilə nizamsız hərəkət edən (istənilən istiqamətlənməni aradan qaldıran) çox uzun çubuqvari hissəciklər üçün aşağıdakı tənliyi almışdır:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{\pi N}{24M_s} l^2 \cdot a \cdot n^2 = \frac{\pi N l^2 a}{24M_c^3} \cdot M^2 \quad (2.8)$$

Burada N -Avoqadro ədədi, n -kürəciklərin (submolekulların) sayı, a -kürənin radiusu, l -iki qonşu submolekulların mərkəzləri arasındakı məsafə, C -bir litrə düşən submolekulları sayı və M_c -submolekulun molekul kütləsidir. Polimerhomoloqların məhlulları üçün (2.7.) ifadəsi

$$\frac{\eta_{max}}{C} = Kn^2 \quad (2.9)$$

kimi yazıla bilər.

Lakin (2.8) düsturuna əsasən gətirilmiş özlülüyün submolekulların sayının kvadratı ilə (bu molekul çəkisinin kvadratı ilə eyni hüquqludur) mütənasibliyi təcrübələrdən alınan nəticələrə uyğun gəlmir. Əgər mütəhərrik zəncirvari polimer molekuluları

nın məhlulda nizamsız əyilmələrini və molekula kifayət qədər uzun olduqda isə onun yumaq konformasiyasına malik olduğunu nəzərə alsaq çubuqvari molekullar üçün alınan nəticələr (2.8) düsturu ilə üst-üstə düşmədiyi təəcüb doğurmur.

Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bəzi xüsusi hallarda Kun-Xaqqins modeli özünü təmamilə doğruldur. Məsələn, kənar ionlar olmayan polielektrolitlərin duru məhlullarında onların molekulları sərt çubuqvari forma alırlar. Yüksək dissosiasiya dərəcəsinə malik olan polielektrolitlərin eyni işarəli ionları arasındakı itələmə qüvvələri bəzən o qədər güclü olur ki, zəncirvari molekullar təmamilə düzlənərək sərt çubuq konformasiyasını alırlar.

§2.3. Polimerlərin duru məhlullarının reoloji xarakteristikaları

Duru məhlul dedikdə elə konsentrasionalı məhlul başa düşülür ki, bu məhlulda həll olan maddənin molekulları bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmasınlar.

Makromolekulların (polimer molekullarının) ölçüləri çox böyük olduğundan onların məhlulları kiçik molekul birləşmələrin məhlullarına nisbətən daha kiçik konsentrasionalarda duru məhlullar hesab oluna bilərlər. Polimerin molekul çəkisi böyük olduqca bu konsentrasionala daha kiçik olmalıdır. Belə məhlulların özlülük əmsalları kapilyar viskozimetrlər vasitəsilə ölçülür. Bu viskozimetrdə polimer məhlulu V həcmli kürədən R -radiuslu və L -uzunluqlu kapilyarla laminar axır. Məhlulun özlülük əmsalı Puazeyl düsturu ilə hesablanır.

$$\eta = \frac{\pi \Delta P \cdot R^4}{8L \cdot V} \cdot \tau \quad (2.10)$$

Burada ΔP -kapilyarda qeyd olunmuş iki nöqtə arasındakı təzyiqlər fərqi, τ -məhlulun təcrübədə tapılan axma müddətidir.

Əgər məhlul kapilyarda ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə axırsa onda

$$\Delta P = g \cdot h \cdot \rho \quad (2.11)$$

olar. Burada g -sərbəst düşmə təcili, h -axan mayenin başlanğıc və son nöqtələrdəki səviyyələrin fərqi, ρ -mayenin sıxlığıdır.

Təzyiqlər fərqinin (2.11) qiymətini (2.10)-də yazsaq özlülük əmsalı üçün

$$\eta = \frac{\pi g h \rho R^4}{8LV} \cdot \tau \quad (2.12)$$

düsturunu alırıq. Zaman keçdikcə maye sütununun çəkisi, yəni maye sütununun hündürlüyü azalır. Ona görə dəqiq ölçmələr aparmaq üçün xüsusi viskozimetrlər hazırlanır ki, onlarda mayenin kapilyarlardakı səviyyəsi sabit qalır. (2.12) düsturundakı η -məhlulun mütləq özlülük əmsalı adlanır. Ölçülər eyni bir viskozimetrdə aparıldıqda V, L, R kəmiyyətləri və maye sütununun hündürlüyü sabit qalır və onda

$$\eta = K \cdot d\tau \quad (2.13)$$

yaza bilərik. Burada $K = \frac{\pi h R^4 g}{8LV}$ -kəmiyyətinə viskozimetrin sabiti deyilir və o, özlülüüyü məlum olan mayenin axma müddətini ölçməklə hesablanır.

$$K = \frac{\eta_0}{\rho_0 \cdot \tau_0} \quad (2.14)$$

burada η_0 , ρ_0 və τ_0 -etalon mayenin uyğun olaraq, özlülüüyü, sıxlığı və axma müddətidir.

Polimerlərin duru məhlullarını tədqiq etdikdə bir çox hallarda özlülük əmsalının nisbi qiymətindən (η_{nisbi}) istifadə olunur.

$$\eta_{nisbi} = \frac{\eta_{məhlul}}{\eta_{həllədici}} \quad (2.15)$$

Məhlulun nisbi özlülüyünü ölçmək üçün eyni viskozimetrdə məhlulun və həllədinin axma müddətləri (τ_1, τ_0) onların sıxlıqlarını bərabər hesab etməklə ölçülür və τ/τ_0 nisbəti məhlulun nisbi özlülüyünə bərabər olur.

$$\eta_{nisbi} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2.16)$$

Polimer məhlullarını tədqiq etdikdə məxsusi və gətirilmiş özlülüklərdən də istifadə olunur. Məxsusi özlülük polimeri həllediciyə daxil etdikdə özlülüynün artımının həlledicinin özlülüynə olan nisbətində deyilir.

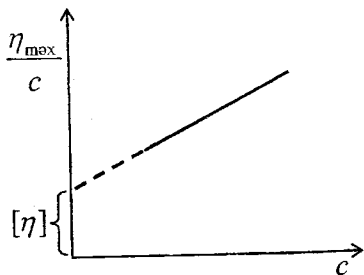
$$\eta_{max} = \frac{\eta_{məhlul} - \eta_{həlledici}}{\eta_{həlledici}} \quad (2.17)$$

Gətirilmiş özlülük isə məxsusi özlülüynün məhlulun konsentrasiyasına (c) olan nisbətində deyilir.

$$\eta_{gətir} = \frac{\eta_{max}}{c} \quad (2.18)$$

Məhlulun konsentrasiyası artdıqda nisbi, məxsusi və gətirilmiş özlülüklər hətta duru məhlullar üçün belə artırlar. Duru polimer məhlulları üçün gətirilmiş özlülük konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişməsi aşağıdakı xətt tənliklə təsvir olunur (şəkil 2.1)

$$\eta_{gətir} = \frac{\eta_{max}}{c} = a_1 + a_2 C \quad (2.19)$$



Şəkil 2.1

Burada a_1 - düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça a_2 -isə düz xəttin bucaq əmsəlidir.

Ordinat oxunda ayrılan a_1 -parçası gətirilmiş özlülüynün konsentrasiya sıfıra yaxınlaşdıqda limit qiymətidir:

$$\lim \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right) = [\eta] \quad (2.20)$$

Bu kəmiyyət konsentrasiyadan asılı olmur və məhlulun xarakteristik özlülüynü adlanır.

§2.4. Özlülüynün polimerin molekul çəkisindən asılılığı

Polielektrolitlərin molekullarının əvvəlki paragrafda deyil-
 diyi kimi düzlənib çubuqvari sərt konformasiyaya malik olması
 müstəsna bir haldır. Ümumiyyətlə özlülüyün, hissəcikləri tut-
 duqları effektiv həcmi hesablanmasına əsaslanan nəzəriyyəsi
 sərt hissəciklərin suspenziyasına müvəffəqiyyətlə tətbiq olun-
 masına baxmayaraq, polimer məhlullarına tətbiq olunduqda bir
 sıra çətinliklərlə qarşılaşır. Ona görə də polimer məhlullarının
 özlülüyünü izah etmək üçün başqa modellər tətbiq olunması
 zərurəti yaranır. İlk dəfə 1934-cü ildə Kun tərəfindən verilmiş
 və sonrakı nəzəriyyələrin əsası olmuş, nəzəriyyəyə görə,
 yüksəkmolekullu birləşmənin (polimerin) molekuluna, üzərinə
 "muncuqlar" geydirilmiş sap kimi baxılır.

Hər biri polimer zəncirinin statistik elementi olan bu "muncu-
 uqlar" saxlayan sapabənzər polimer molekulunu özünün sərbəst
 üzv elementlərinin tamamilə nizamsız və sərbəst hərəkətləri nə-
 ticəsində əyilmələrə məruz qalır. Bu muncuqların mərkəzləri
 arasındakı l -məsafəsi molekulun ucları arasındakı məsafənin
 kvadratının orta qiyməti (\bar{h}^2) ilə

$$\bar{h}^2 = n \cdot l^2 \quad (2.21)$$

kimi əlaqədardır. Burada n -makromolekulunun elementlərinin
 sayıdır.

Elementləri sərbəst fırlanan, lakin valent bucaqları (α) dəyi-
 şməyən polimer zənciri üçün (2.21) ifadəsi

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \quad (2.22)$$

şəklini alır. (2.21) və (2.22) ifadələrindən görünür ki, moleku-
 lun uzununa ölçüsü $\sqrt{\bar{h}^2}$

$$\sqrt{\bar{h}^2} \approx \sqrt{n} \quad (2.23)$$

və uyğun olaraq $\sqrt{\bar{h}^2} \approx \sqrt{M}$ olur. Burada M -molyar kütlədir.

Yumaqvari qıvrılmış molekulda əhatə olunmuş ψ həcmi
 diametri $\sqrt{\bar{h}^2}$ -olan kürə kimi hesab edib və yumağın daxilindəki
 mayenin yürüklüyünün azalmış olduğunu, onu əhatə edən
 xarici mayenin isə onun daxilinə keçə bilmədiyini, intensiv bro-

un hərəkətində olan bu yumağın maye axdığı zaman deforma-siyaya uğradığını qəbul edərək Kun belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, yumaqvari qıvrılmış molekulun effektiv həcmi

$$\psi \approx (\sqrt{h^2})^3 \approx n^{3/2} \approx M^{3/2} \quad (2.24)$$

kimi təyin oluna bilər. Vahid həcmdə olan molekulaların sayı c/M (c -məhlulun konsentrasiyasıdır) olduğundan vahid həcmdə olan molekulaların həcmələrinin cəmi

$$V = \psi \cdot \frac{c}{M} \quad (2.25)$$

və ya

$$V \approx cM^{1/2} \quad (2.26)$$

olar. Onda gətirilmiş özlülük üçün (η_{max}/c)

$$\frac{\eta_{ud}}{c} = K \cdot M^{1/2} \quad (2.27)$$

alarlıq. Burada K -mütənasıblıq əmsalındır. Xarici maye üçün tam şəffaf olan, yəni yumağı əhatə etmiş xarici maye yumağın daxilinə sərbəst nüfuz edə bildiyi yumaq modelinə baxaraq Xaqqins broun hərəkətinin rolu böyük olan halda gətirilmiş özlülük və ya xarakteristik özlülük üçün

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \approx \frac{Bl^2 a}{M_c} n = \frac{Bl^2 a}{M_c^2} \cdot M \quad (2.28)$$

ifadəsini almışdır. Bu tənlik polimerhomoloqlar sırası üçün

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (2.29)$$

kimi yazıla bilər. Təcrübələrdə K əmsalının dəyişməsi müşahidə olunur. Bu əmsalın sabit qalmaması (2.28) ifadəsindəki bir sıra parametrlərdən asılı olan a və l kəmiyyətlərinin həqiqi deyil, effektiv kəmiyyətlər olması ilə əlaqədardır.

Nəhayət, nizamsız qıvrılmış molekulardan yaranan yumağın daxilindəki mayenin bir hissəsinin yürüklüyünün praktik olaraq sıfıra bərabər olduğunu və ətrafdakı maye üçün onun qismən şəffaf olduğunu, yəni yumağı əhatə edən mayenin yumağı qis-

mən nüfuz edə bildiyini nəzərə alaraq Mark aşağıdakı ümumiləşmiş düsturunu təklif etmişdir:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = K \cdot M^\alpha \quad (2.30)$$

K-həllolan və həlledicinin molekullarının xassələrindən asılı olan sabitdir. Bu tənlikdəki α -əmsalının qiyməti həll olmuş polimerin molekulunun formasından asılıdır.

Sərt çubuqvari molekullar üçün (2.30) düsturuna görə $\alpha=2$ olur. Digər kənar hal üçün molekulun kip yığılıb kürə şəklində olduğu və ətrafdakı mayenin bu yumağa nüfuz edə bilmədiyi hal üçün $\alpha=0$ olur. Bu halda gətirilmiş və xarakteristik özlülüklər polimerin molekul çəkisindən asılı olur. Ətrafdakı mayenin nüfuz edə bildiyi yumaq modeli üçün isə $\alpha=1$ olur. Polimer molekulları zəncirinin dartılma dərəcəsini artıran və azaldan istənilən qarşılıqlı təsirlər α -əmsalının qiymətini dəyişdirir. Əgər eyni növ hissəciklər arasındakı koreziya (cazibə) qüvvələrinin orta qiyməti, məsələn, həlledicinin molekulları arasındakı cazibə qüvvələri müxtəlif növ hissəciklər arasındakı adqeziya qüvvələrindən böyükdürsə, onda makromolekullar daha kip yığılıb sıx yumaq əmələ gətirirlər və bu zaman α əmsalı daha kiçik qiymətlər alır. Əksinə, adqeziya qüvvələri koqeziya qüvvələrinə üstün gələrsə, onda bu zaman əmələ gələn yumaq daha boş olur və α əmsalı özünün orta statistik qiymətindən böyük olur.

Məxsusi koqeziya və adqeziya enerjilərinin nisbəti $\mu = E_{koq} / E_{adq}$ qarşılıqlı təsir sabiti adlanır. Təbiidir ki, α və μ kəmiyyətləri bir-biri ilə əlaqəli olmalıdırlar. Qarşılıqlı təsir sabiti böyük olduqda molekul daha kip yığılmış olur. Bu halda verilmiş molekul kütləsi üçün α kəmiyyətinin qiyməti az olacaq və öz növbəsində $[\eta]$ -kiçik olacaqdır. Deyilənlər küllü miqdarda təcrübələrdə öz təsdiqini tapmışlar.

Bir çox tədqiqatçılar xarakteristik özlülüklə molekul çəkisi arasındakı asılılığı kəmiyyətce ifadə edə biləcək nəzəri əsaslar axtarmışlar.

Debay hesab etmişdir ki, molekul kütləsinin kiçik qiymətlərində əmələ gələn yumaq ətraf maye üçün tam şəffafdır yeni ətraf maye yumağa tam nüfuz edə bilər. Molekul kütləsinin böyük qiymətlərində isə sərbəst mayenin yumağa nüfuz etmə dərinliyinin azda olsa məhdudluğunun səbəbi yumağın yüksək molekul çəkili molekullarının daha kəp yığılması və onun daxilindəki mayenin bir hissəsinin yürlüklüyünün sifra bərabər olmasıdır. Birinci halda molekul ilə əhatə olunmuş sferanın R radiusunun mayenin yumağa nüfuz etmə dərinliyinə olan nisbəti vahidə yaxın olur. $R \sim L$ və Xaqqinsin (2.29) düsturunda tam nüfuz edilə bilən yumaq modelinə uyğun olaraq $[\eta] \sim M$ olur. İkinci halda isə R/L kiçik olur (yumağa maye az nüfuz edə bilər) və $[\eta]$ ilə M arasındakı asılılıq Kunun (2.27) düsturu ilə ifadə olunur.

$$[\eta] = K \cdot M^{0.5} \quad (2.31)$$

Kun nəzəriyyəsi molekulların məhlulda heç bir qarşılıqlı təsirlərlə pozula bilməyən tamamilə nizamsız hərəkəti və polimer zəncirinin elementlərinin Qauss paylanmasına tabe olması müddəalarına əsaslanmışdır. Bu nəzəriyyənin real şəraiti təsvir etməsi üçün polimer zəncirinin elementlərinin sərbəst fırlanmasını qarşılıqlı təsirlər hesabına tormozlayan və bunun nəticəsində seqmentlərin arasındakı məsafəni dəyişdirən amillər nəzərə alınmalıdır. Bressler və Frenkel qonşu seqmentlərin qarşılıqlı təsirini nəzərə alaraq polimer məhlullarının statistik nəzəriyyəsinə vermişlər və \bar{h}^2 üçün

$$\bar{h}^2 = n \cdot B_e^2 \quad (2.32)$$

ifadəsini almışlar. Burada B_e -seqmentlər arasındakı qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaqla düzəliş verilmiş məsafədir. Lakin real molekullarının məhluldakı vəziyyətini izah etmək üçün bu düzəliş də kifayət deyil.

Polimer molekulunun iki seqmenti fəzada eyni vəziyyətdə ola bilməzlər, yəni eyni yeri tuta bilməzlər. Bu zaman "sıradan çıxarılmış həcm" problemi meydana çıxır. Bu həcmə mövcudluğu polimer molekulunun mümkün olacaq konfigurasiyalarının

sayını azaldır, bu isə öz növbəsində valent bucaqlarının dəyişməzliyini pozur və rabitələr ətrafında fırlanmanı çətinləşdirir.

Polimer zəncirinin iki qonşu seqmentlərinin göstərilən interferensiya effekti statistik nəzəriyyəni qurduqda asanlıqla nəzərə alınabilir və Kunun hesablamalarına görə seqmentin sadəcə olaraq effektiv uzunluğunun artması ilə ifadə olunur. Polimer zəncirinin bir-birindən uzaqda yerləşmiş seqmentlərinin qarşılıqlı təsirləri hesabına yaranan həcmi effektlər daha böyük rol oynayırlar. Bu effektləri nəzərə almağa Flori cəhd göstərmişdir və o, öz hesablamalarında qəbul etmişdir ki, h -ın verilmiş qiymətinə uyğun konfigurasiyaların sayı $W_0(h)$ Gauss funksiyasının konfigurasiyaların həcmi effektlərlə qadağan olunmayan hissəsinə hasili ilə ifadə olunur. Mümkün olan konfigurasiyaların sayının azalması molekulyar zəncirin yığılmış yumağının effektiv həcmnin artmasına səbəb olur. Onun uzunluq ölçüsünü xarakterizə edən $\sqrt{\bar{h}^2}$ -kəmiyyəti artır və (2.32) düsturu

$$\bar{h}^2 = nA^2\zeta^2 \quad (2.33)$$

şəklini alır. Burada yumağın xətti genişlənməsini xarakterizə edən ζ -əmsalı polimer molekulunun seqmentlərinin sayı (n) ilə aşağıdakı kimi əlaqədardır:

$$\xi^5 - \xi^3 = c\sqrt{n} \quad (2.34)$$

Burada

$$c = \frac{27}{2^{5/2} \cdot \pi^{3/2}} \cdot \frac{l'}{A} \approx \frac{l}{A} \quad (2.35)$$

kimi təyin olunur.

Qeyd edək ki, seqmentin l -uzunluğu Kun seqmentinin uzunluğundan fərqlənir və müxtəlif sistemlər üçün həlloma istiliyindən və entropiyasından asılı olaraq müxtəlif olur.

Flori və Foksun sonrakı işlərində yığılmış molekulun uzunluq ölçüsünün $\sqrt{\bar{h}^2} = nl^2$ qiymətinə nəzərən ξ -dəfə böyüməsini sistemin sərbəst enerjisinin dəyişməsi ilə bağlı olduğunu qə-

bul edərək $\xi = \left(\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} \right)^{1/2}$ kəmiyyəti üçün

$$\xi^5 - \xi^3 = c' \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) M^{1/2} \quad (2.36)$$

ifadəsi alınmışdır. Burada c' və θ - verilmiş polimer-həllədici sistemi üçün sabit olub, həllolma istiliyi və entropiyasının qiymətlərindən asılıdırlar. (2.36) ifadəsindən görünür ki, $M = \infty$ olduqda temperaturun (T) verilmiş cüt üçün (polimer və həllədici) həllolmanın böhran temperaturu mənasını kəsb edən θ temperaturundan böyük və ya kiçik olmasından asılı olaraq ξ vahiddən böyük və ya kiçik ola bilər.

Volkensiteyn və Ptitsin polimer zəncirləri nəzəriyyəsi ilə real qazlar nəzəriyyəsi arasında analoziya apararaq göstərmişlər ki, polimer məhlullarında həcmi effektləri nəzərə alınması real qazlarda Van-der-vaals düzəlişini daxil etməyə, polimer molekulunun müxtəlif hissələri arasındakı cazibə qüvvələrinin təsirini nəzərə almaq isə "a" Van-der-Vaals düzəlişini daxil etməyə ekvivalentdir. Lakin polimer məhlullarında zəncirin elementləri arasındakı cazibə qüvvələri onların həllədici tərəfindən cəzb olunma qüvvələri tərəfindən qismən kompensə olunduqlarından bu sistemlərdə gedən proseslər daha mürəkkəbdirlər.

Sıradan çıxarılmış həcmi xarakterizə edən kəmiyyətlərdən biri də "ikinci virial əmsallar"-ının qiymətidir. Bu əmsal (B) molekulun seqmentləri arasındakı və seqmentlərlə həllədinin molekuları arasındakı qarşılıqlı təsirləri əks etdirən yarımpempirik bir əmsaldır.

Əvvəllər göstəriləndiyi kimi, bu əmsal osmotik təzyiqin (Π) və molekuldan səpələn işığın intensivliyinin molekulyar çəkiddən asılılığını əks etdirən düsturlara daxil olur.

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{c}{M} + Bc^2 \quad (2.37)$$

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc \quad (2.38)$$

Buradan R -universal qaz sabiti, M -molekulyar kütlə, T -mütləq temperatur, s -məhlulun konsentrasiyası, τ -bulanıqlıq, H -səpələn işığın intensivliyini xarakterizə edən funksiyadır. İkinci virial əmsallar nəzəriyyəsi göstərir ki,

$$B \approx \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \quad (2.39)$$

(2.37) və (2.39) ifadələrinin müqayisəsindən görünür ki,

$$(\zeta^5 - \zeta^3) \approx B \quad (2.40)$$

Beləliklə, görürük ki, $B=0$ yəni $\theta = T$ olduqda $\zeta=1$ olur və molekulun məhluldakı ölçüsü

$$h^2 = n A^2 \quad (2.41)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Bu halda xarakteristik özlülük

$$[\eta] \sim M^{1/2} \quad (2.42)$$

düsturu ilə digər halda isə (2.33) düsturuna görə

$$[\eta] \sim K \cdot M^{1/2} \cdot \zeta^3 \quad (2.43)$$

ifadəsi ilə müəyyən olunur.

§2.5. Özlülüyn məhlulun konsentrasiyasından asılılığı

Məlumdur ki, polimer məhlullarının məxsusi özlülüynü konsentrasiyadan xətti asılı deyil, lakin gətirilmiş özlülük konsentrasiyadan demək olar ki, xətti asılı olur.

Müəyyən olunmuşdur ki, konsentrasiya sıfıra yaxınlaşdıqda

$(c \rightarrow 0)$ $\ln\left(\frac{\eta_{nisbi}}{c}\right)$ və $\frac{\eta_{max}}{c}$ -kəmiyyətlərinin limit qiymətiləri

bir-birinə bərabər olur və əvvəllər göstərildiyi kimi, xarakteristik özlülük adlanır ($[\eta]$)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{nisbi}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right) \quad (2.44)$$

$\frac{\eta_{max}}{c}$ -kəmiyyəti konsentrasiyadan xətti asılı olaraq artdığı halda $\frac{\ln \eta_{nisbi}}{c}$ -kəmiyyəti daha kiçik bucaq əmsalı ilə xətti azalır (şəkil 2.2.)

Empirik yolla müəyyən olunmuşdur ki,

$$\ln \frac{\eta_{nisbi}}{c} = [\eta] - \beta [\eta]^2 \cdot c \quad (2.45)$$

Burada

$$[\eta] = \left(\frac{\ln \eta_{nisbi}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (2.46)$$

və

$$\frac{\eta_{max}}{c} = \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} (1 + k' \eta_{max}) \quad (2.47)$$

(2.46)-ifadəsi daha əlverişli formada

$$\frac{\eta_{max}}{c} = \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} + k' \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}^2 \cdot c + \dots \quad (2.48)$$

şəklində ifadə oluna bilər. (2.48)-düsturunda duru məhlullar üçün konsentrasiyanın daha yüksək üstləri daxil olan hədlər çox kiçik olduqları üçün nəzərə alınmaya bilərlər.

Onda (2.48)-düsturu

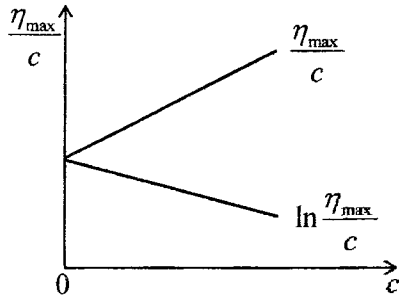
$$\frac{\eta_{max}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 \cdot c \quad (2.49)$$

şəklini alır. Burada $[\eta] = \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$ olduğu nəzərə alınmışdır.

Riyazi göstərmək olar ki, (2.45) düsturunda $\beta = 0,50 - k'$ olur. Müxtəlif sistemlər üçün β və k' sabitləri müxtəlif qiymətlər alır. Məsələn, polivinilxloridin tsikloqeksanda məhlulu üçün $\beta = 0,12$ və $k' = 0,38$ asetilsellulozanın asetondakı məhlulu üçün isə $k' = 0,70$.

Gətirilmiş və xarakteristik özlülüklərin məhlulunun konsentrasiyasından empirik alınmış asılılığını Xaqqins izah etmişdir.

Həm Xaqqins həm də Kun $\frac{\eta_{max}}{c}$ -nin makromolekulun uzunluğundan asılılıq tənliyini almışdır. Bunun üçü onlar r radiuslu submolekulun əhatə olduğu mayeyə nisbətən v sürəti ilə hərəkət edərkən ona təsir edən sürtünmə qüvvəsinin hesablanmasında Stoks qanunundan istifadə etmişlər



$$F = G\pi\eta_0 r v \quad (2.50)$$

Şəkil 2.2

(2.50) ifadəsi sonsuz duru məhlullar üçün alındığından η_0 -həllədicinin özlülüyü kimi qəbul edilə bilər. Əgər məhlul sonsuz duru olmazsa, onda (2.50) düsturunda həllədicinin η_0 -özlülüyü əvəzinə məhlulun özlülüyü daxil edilməlidir. Məlum olduğu kimi, məxsusi özlülük

$$\eta = \eta_0(1 + \eta_{max}) \quad (2.51)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Onda biz

$$\frac{\eta_{max}}{c} = \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \cdot (1 + \eta_{max}) \quad (2.52)$$

ifadəsini alarıq. Kiçik konsentrasiyalar üçün bu ifadəni

$$\frac{\eta_{max}}{c} = \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} + \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \cdot c \quad (2.53)$$

düsturu ilə əvəz edə bilərik Lakin (2.53) düsturunun alınması zamanı qəbul olunmuşdur ki, 1) submolekullar bir-birindən o qədər uzaqda yerləşmişlər ki, onları əhatə edən maye selləri bir-birinə təsir etmir, 2) submolekullar sferik formaya malikdirlər, 3) submolekullar ölçülərinə görə həllədicinin molekullarından çox böyükdürlər, 4) həllədicinin molekulları submolekulu

aşdıqda heç bir sürtünməyə rast gəlmirlər və 5) enerjinin səpilməsini hesabladıqda submolekullarla həlledicinin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlər nəzərə alınmır. Bu deyilənlər Stoks qanununa k' əmsalını daxil etməklə nəzərə alınabilir. k' əmsalının qiyməti submolekulların və həlledicinin molekullarının ölçülərindən, formasından və koqeziya xassələrindən asılı olub, submolekulların sayından, yəni zəncirin uzunluğundan asılı olur. Onda (2.50) düsturunun əvəzinə

$$F = 6\pi k' \eta r v \quad (2.54)$$

alırıq. Bu isə (2.47) və (2.48) ampirik düsturları ilə ekvivalent olan

$$\frac{\eta_{max}}{c} = \left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} (1 + k' \eta_{max}) \quad (2.55)$$

ifadəsinə gətirib çıxarır.

Beləliklə, k' əmsalı $[\eta]$ xarakteristik özlülüklə yanaşı sistemin reoloji xassələrini də xarakterizə edən daha bir sabit kimi qəbul edilə bilər. Xaqqinsə görə $[\eta]$ ilə k' -sabitini arasındakı fərq polimer seqmentinin və həlledicinin molekullarının ölçüsü, forması və koqeziya xassələri ilə müəyyən olunur, zəncirin uzunluğu və başqa faktorlardan asılı deyil. Belə halda eyni polimerin müxtəlif nümunə və fraksiyalarının eyni həlledicidə məhlulu üçün k' -sabitinin qiyməti eyni olmalıdır. Lakin bu heçdə həmişə belə olmur.

Xaqqins qarşılıqlı təsir sabitini (μ) həlledicinin tərkibindən asılı olaraq k' sabitinin dəyişməsi ilə müqayisə etmişdir və bu parametrlər arasında müəyyən analoqiya müşafidə etmişdir. Lakin bu parametrlərin molekulyar kütlədən asılılıqları arasında deyilən uyğunluq yoxdur. Molekulyar kütlənin böyük qiymətlərindən kiçik qiymətlərinə qədər azalması ilə k' -sabitini monoton azaldığı halda μ -sabitinin qiyməti cüzi azalır.

k' -sabitinin qiyməti və təbiəti haqqında yuxarıda qeyd olunanlar polimerlərin məhluldakı elə konsentrasiya oblastlarına

aiddir ki, bu konsentrasiya oblastında $\frac{\eta_{max}}{c} - c$ asılılığı xətti ol-

sun, yəni Xaqqins tənliyi ödənilmiş olsun. Belə halda, k' -sabit olduğundan, demək olar ki, bu konsentrasiya oblastında məhlulun quruluşunun hər hansı keyfiyyət dəyişiklikləri baş vermir.

Lakin polimerin məhluldakı konsentrasiyasını artırıdıda, onun müəyyən qiymətində xətti asılılıq pozulur və $\frac{\eta_{max}}{c}$ -nin artımı bəzi hallarda monoton, bəzi hallarda isə sıçrayışla baş

verir. Polimerin molekulyar kütləsi böyük olduqca $\frac{\eta_{max}}{c} - c$ asılı-

lığının qrafikindəki düz xəttli hissə daha qısa olur. Polimerlərin polimerləşmə dərəcəsi nisbətən kiçik olan hallarda bu xətti hissə bəzən absis oxuna (c -oxuna) paralel olur və k' əmsali sıfıra bərabər qiymət alır ($k' = 0$).

Polimerlərin qatı məhlullarının özlülüyünün konsentrasiyadan asılı olaraq kəskin artmasını rabitə düyünlərinin statistik artması hesabına zəncirli molekulardan ibarət assosiatların yaşama müddətlərinin artması ilə izah etmək olar. Əgər məhlulun konsentrasiyası elədirsə ki, orta hesabla iki polimer molekuluna iki və ya ikidən çox mümkün molekularası rabitə (məsələn, hidrogen və dipol) düşür, onda iki molekulun bir-birinə bağlı halda yaşama müddəti bir rabitəli halda yaşama müddətindən çox böyük olur. Məhlulun konsentrasiyası böyük olduqca bir assosiat daxil olan polimer molekulalarının sayı və eləcə də assosiatın yaşama müddəti böyük olacaqdır. Bu assosiatlarla sərbəst molekulalar arasında tarazlıq yaranır. Konsentrasiyanın sonrakı artması ilə məhlulun bütün həcmi, bütün hissələri bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədə olan tor strukturla əhatə olunacaqdır. Bəzi tədqiqatçıların fikrincə məhlulun çox böyük konsentrasiyalarında onun axması sapvari molekulaların seqmentlərinin yerlərinin dəyişməsi ilə həyata keçir, həlledicinin rolu isə bu sıçrayışların ehtimalının artmasında özünü göstərir. Məhlulun özlülüyünün konsentrasiyadan asılı olaraq kəskin artması yalnız hidrodinamik qarşılıqlı təsirlərin güclənməsi ilə deyil, eyni zamanda

məhlulun axınının mexaniki və hündəsi tormozlanması ilə də sıx bağlıdır. Qatı məhlulların özlülüyü haqqındakı bu fikirlər Frenkel və Eyrinq nəzəriyyəsinə əsaslanan mülahizələrə uyğun gəlir. Polimerlərin qatı məhlullarının özlülüyünün konsentrasiyadan asılılığını ifadə etmək üçün müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən müxtəlif konsentrasiya oblastlarını əhatə edən empirik düsturlar təklif edilmişdir. Bu düsturların bəziləri aşağıda verilmişdir.

$$\lg \eta_{nisbi} = kc \quad - \text{Arrenius} \quad (2.56)$$

$$\eta_{nisbi} = \left(1 + \frac{2,5b}{6} \cdot s \right)^6 \quad - \text{Brede və Buay} \quad (2.57)$$

$$\lg \eta_{nisbi} = kc^n \quad - \text{Papkov} \quad (2.58)$$

$$\lg \eta_{nisbi} = (1 + ac)^n \quad - \text{Beker} \quad (2.59)$$

$$\eta_{max} = k \cdot \frac{b_c \cdot c}{1 - b \cdot c} \quad - \text{Mark} \quad (2.60)$$

$$\lg \frac{\eta_{max}}{c} = \lg[\eta] + k[\eta] \cdot c \quad - \text{Martin} \quad (2.61)$$

$$\lg \eta_{nisbi} = \left(k + \frac{75k^2}{1 + 1,5 \cdot kc} \right) \cdot c \quad - \text{Fikentşter} \quad (2.62)$$

(2.56)-(2.62) ifadələrində k , a , b , və n sabitlərdir. Bütün bu ifadələr kiçik konsentrasiyalarda Xaqqins tənliyinə çevrilirlər. (2.56) - (2.62) ifadələrində göstərilən asılılıqları və bu düsturlardakı sabitlərin fiziki mənasını nəzəri izah etmək üçün çoxlu sayda cəhdlər göstərilmişdir.

Özlülüyün konsentrasiyadan asılılıq əyrilərini təhlil edərək Brede və Buay göstərmişlər ki, əyrinin birinci hissəsi bütün cisimlər üçün (2.56) Arrenius tənliyi ilə konsentrasiyanın müəyyən qiymətindən sonra isə (2.58) Papkov tənliyi ilə xarakterizə olunur. (2.57) düsturunda Brede və Buay sabitini əlavə

$$V_0 = b(1 + b \cdot c)^{a-1} \quad (2.63)$$

tənliyindən tapmışlar. Burada V_0 -hissəciyin Eynşteyn düsturuna görə tapılmış hidrodinamik həcmnin onun quru halda olan həcminə nisbətinə bərabərdir. (2.63)-düsturundakı α -sabitı qatı məhlullarda müxtəlif faktorlar hesabına özlülüyün artmasını xarakterizə edir. Bu faktorlardan biri, yəni həll olan maddənin hissəciklərinin bir-biri ilə və həlledicinin molekulaları ilə qarşılıqlı təsir qüvvələri statistik yumağın həcminə, deformasiyaya etməsilə və sıxılmasına güclü təsir göstərir. Konsentrasiya artdıqda polyar qruplara malik olan polimerlərin assosiasiya etməsini Brede və Buay bütün sistemi tora çevirən qrupların sayının fəza və zamana görə artması ilə izah edirlər.

§2.6. Polielektrolitlər

Əvvəlki paraqraflarda elektrik yükünə malik olmayan polimerlərin məhlullarının reoloji xassələri təhlil edilmişdir. Lakin küllü miqdara həm təbii, həm də sintetik polimerlər mövcuddurlar ki, onların molekulalarında ion yarada bilən qruplar vardır (məsələn, karboksil, sulfat, fosfor və amin qrupları). Belə polimerlər polielektrolitlər adlanırlar. Həll olan nişasta, pektin, aqar, zülallar kimi təbii, poliakrilatlar, polivinilpiridin və s. kimi sintetik polimerlər polielektrolitlərdir. İonlaşan qruplarının təbiətindən asılı olaraq turşu və əsas xarakterli polielektrolitlər mövcuddur.

Polielektrolitlərin məhlulları bir sıra spesifik xüsusiyyətlərə malikdirlər. Xüsusi halda, polielektrolitlərdə ionlaşa bilən qrupların olması nəticəsində qatı məhlullarda molekullararası qarşılıqlı təsirlər hesabına özlülüyün kəskin dəyişməsi və polielektrolitin ionlaşması nəticəsində meydana çıxan itələmə qüvvələri sayəsində duru məhlulların özlülüyünün kəskin artması polielektrolitlərin spesifik xüsusiyyətlərindəndir. Bunun nəticəsində

də $\frac{\eta_{max}}{c} = f(c)$ asılılığı xətti asılılıqdan kənara çıxır və ekstro-

polyasiya yolu ilə xarakteristik özlülüyün bir başa təyin olunmasına imkan vermir. Lakin çoxdan məlum idi ki, polielektrolit-

lərin duru məhlullarına mineral duzların qatılması özlülüyn artmasına, bəzi hallarda isə bu artmanın aradan qalxması ilə nəticələnir.

Eynşteyn düsturunun yalnız yüksüz hissəciklərdən ibarət sistemə tətbiq olduğunu nəzərə alaraq və yük olduqda isə bu hissəciklərin sanki itələmə sferası ilə əhatə olunduğu mülahizəsinə əsaslanaraq Smoluxovski Eynşteyn düsturunun məxsusi özlülük üçün

$$\eta_{max} = 2,5\varphi \left[1 + \frac{1}{\chi \cdot \eta_0 \cdot r^2} \left(\frac{\zeta \varepsilon}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (2.64)$$

ifadəsini almışdır. Burada χ -məxsusi elektrik keçiriciliyi, r -hissəciyin radiusu, ε -dielektrik sabiti, η_0 -həlledicinin özlülüyü, ζ -ikiqat layın elektrokinetik potensialıdır. Bu hadisə Smoluxovski tərəfindən “elektroözlülük” və ya “kvazi özlülük” adlandırılmışdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, Smoluxovski düsturu deformasiya etməyən və kiçik konsentrasiyalarda həcmi dəyişməyən hissəciklər üçün alınmışdır. Smoluxovskiye görə elektroözlülük effekti itələmə sferası ilə əhatə olunan “hissəciklərin” aktiv həcmnin zahirən böyüməsinin nəticəsidir.

Lakin Dobri və başqaları tərəfindən aparılan təcrübələr göstərdi ki, Smoluxovski düsturu kəmiyyətə özünü doğrultmur: təcrübədən məlum oldu ki, sferik hissəciklərin potensialının artması nəticəsində özlülüyn artımı bu artımın nəzəriyyədən alınan qiymətinə nisbətən müqayisə olunmayacaq dərəcədə kiçikdir. Zəncirvari polimer molekullarına isə Smoluxovski nəzəriyyəsi tətbiq oluna bilmir, çünki belə sistemlərdə nüfuz edilə bilməyən ikiqat laylara malik sərt kolloid hissəcikləri yoxdur. Ona görə ionlar makromolekulun tutduğu həcmdən sərbəst keçirlər və bərk ion atmosferinin yaratdığı elektroözlülük effekti müşahidə olunmayacaq dərəcədə kiçik olur. Lakin təcrübələr göstərir ki, məhz bu sistemlərdə elektroözlülük effekti çox böyük qiymətlər alır. Sonralar özlülüyn məhlulun konsentrasiyasından asılı olaraq kəskin artmasını izah etmək üçün bir sıra modellər təklif olunmuşdur.

Yumaqvari qıvrılmış polimer molekulunun müasir modelinə görə bu molekulun forması və effektiv həcmi, molekulun manqalarının mikrobroun hərəkəti nəticəsində formalaşır. Başqa sözlə molekulun genişlənməsi entropiya effektidir. Molekulun polyar qruplarının həqiqi solvatlaşması burada çox kiçik rol oynayır. Əgər zəncirvari molekul böyü ionlaşa bilən qruplar yerləşiblərsə dissosiasiya olduqda onların bir-birlərini itələmə qüvvələri nəticəsində molekulun effektiv həcmi böyüyür, dissosiasiya azaldıqda isə azalır. Bu isə məhlulun PH-nı dəyişdikdə və ona duz qatdıqda baş verir. Beləliklə, elektroözlülük effekti özünün yeni izahını tapır.

Makromolekulun ionlaşa bilən qruplarının sayının və onların ionlaşma dərəcələrinin artması makromolekulyar yumağın sıxlığının azalması ilə nəticələnir və bu isə məhlulun özlülüyünün artmasına səbəb olur. Polyar qrupların solvatlaşması isə özlülüyün artmasını zəiflədir. Bu səbəbdən polielektrolitlərin müxtəlif həlledicilərdəki məhlullarda və onlara müxtəlif əlavələr (duzlar, qeyri elektrolitlər və s.) etdikdə elektroözlülük effekti özünü müxtəlif cür biruzə verir. Bu prosesdə polyar qrupların molekul daxili qarşılıqlı təsirləri də mühüm rol oynayır. Bu qarşılıqlı təsirlər isə öz növbəsində həlledicinin tərkibindən və onda həll olmuş elektrolitlərin və qeyri elektrolitlərin miqdarından asılıdır.

Polielektrolitlərin gətirilmiş özlülüyünün konsentrasiyadan (η_{max}/c) anomal asılılığında elektrolitik dissosiasiyanın rolu Fuoss və Ştraus tərəfindən tamamilə təsdiq olunmuşdur. Onlar göstərmişlər ki, bromlu polivinilpiridonun suda məhlulunda konsentrasiyasının müəyyən qiymətlərinə qədər ekvivalent elektrik keçiricilik az dəyişir, lakin onun sonrakı durulaşmasında kəskin artır. Hesablamalar göstərmişdir ki, bu zaman brom ionunun çox hissəsi polimerlə bağlı olur, brom ionlarının 20%-i isə sərbəst olaraq ion atmosferini yaradırlar. Bu məhlula etanol əlavə etdikdə brom ionlarının məhlulda nisbi miqdarı azalır və bu da elektroözlülük effektinin azalmasına səbəb olur.

Beləliklə, demək olar ki, bütün polielektrolitlərin suda məh-

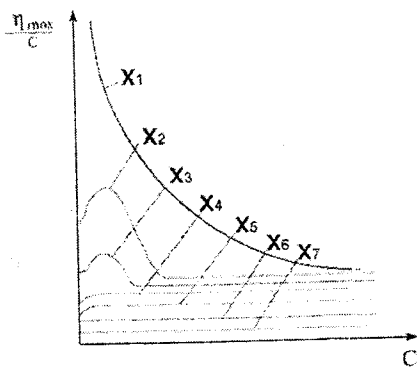
lullarını durulaşdırdıqda $\frac{\eta_{max}}{c}$ kəmiyyəti kəskin artır və bu nisbətə konsentrasiyanı sıfıra ekstropolyasiya etdikdə sonsuz böyük qiymət ($c \rightarrow 0$) alması bu sistemlər üçün xarakterik hesab oluna bilər.

Qeyri-elektrolitlər üçün gətirilmiş özlülüynün konsentrasiyadan alınmış Xaqins düsturu əvəzinə elektrolitlər üçün

$$\frac{\eta_{max}}{c} = A + B\sqrt{c} \quad (2.65)$$

ifadəsi alınır. Sonrakı tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, polivinilpiridonun suda məhluluna KBr əlavə etdikdə elektroözlülük effekti zəifləyir və bununla bərabər $\frac{\eta_{max}}{c} - c$

əyrisi öz formasını dəyişir və əyrinin forması kalium bromun miqdarından asılı olur. Kalium bromun məhluldakı konsentrasiyası polimer elektrolitindəki brom ionlarının konsentrasiyası ilə eyni tərtibdə olduqda



Şəkil 2.3

$\frac{\eta_{max}}{c} - c$ əyrisi maksimum-

dan keçir. Kalium bromun konsentrasiyasının daha böyük qiymətlərində bu maksimum aradan çıxır (yox olur) və bütün əyri

$\frac{\eta_{max}}{c}$ -nin daha kiçik qiymətinə sürüşür. Nəhayət

$\frac{\eta_{max}}{c} - c$ asılılığı xətti xa-

rakter alır və konsentrasiyanın sıfıra ekstropolyasiya etmək mümkün olur və bununlada xarakteristik özlülüynü tapmağa imkan verir. (şəkil 2.3).

Daha sonra Fuoss və Ştraus göstərmişlər ki, xarakteristik özlülüynün əyilmiş molekulun effektiv həcmi ilə mütənasib olan

qiymətləri ion atmosferinin radiusundan

$$[\eta] = A \left(R + \frac{B}{\alpha} \right)^3 \quad (2.66)$$

kimi asılı olur. Burada A və B sabitlərdir. R – poliyonun Kun radiusu, α - ion atmosferinin radiusunun tərs qiymətidir. Belə halda Debaya görə

$$\alpha = \sqrt{\sum z_i^2 c_i} \quad (2.67)$$

olduğunu (z – ionun valenti, c_i – elektrolitin konsentrasiyasıdır) nəzərə alsaq xarakteristik özlülük üçün

$$[\eta]^{1/2} = f(c_i)^{-1/2} \quad (2.68)$$

ifadəsini yazı bilərik. (2.68) düsturundan görüldüyü kimi bu asılılıq başlanğıcda tam xəttidir və onun kalium bromun sonsuz böyük konsentrasiyasına ekstropolyasiya etdikdə polielektrolitik xarakteristik özlülüynün həqiqi $[\eta]$ qiymətini tapırıq.

Sonralar Fuoss və Kasers xarakteristik özlülüynün konsentrisiyadan əvvəl göstərilmiş asılılığı əvəzinə

$$\frac{\eta_{max}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} + D \quad (2.69)$$

ifadəsini tapmışlar. Görüldüyü kimi, (7.69) konsentrisiyanın sıfıra bərabər qiymətində

$$\left(\frac{\eta_{max}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = [\eta] = A + D \quad (2.70)$$

şəklinə düşür. Beləliklə, $A+D$ adi polimerlərin xarakteristik özlülüynə uyğun gəlir.

§2.7. Həllədicinin keyfiyyətinin və temperaturunun xarakteristik özlülüynə təsiri

Xarakteristik özlülük həlledicinin keyfiyyətindən, yəni onun polimerə olan termodinamik hərisliyindən asılıdır. Bu asılılığı ilk dəfə Mark öyrənmişdir. Makromolekulyar yumaq müxtəlif həlledicilərdə müxtəlif cür şişir. Həlledicinin polimerə hərisliyi böyük olduqca polimer daha çox şişir, onun ölçüləri və xarakteristik özlülüüyü daha böyük qiymətlər alır. Ona görə də adətən, polimer molekullarının ölçüləri θ - həlledicilərdə, polimer molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan həlledicilərdə tapılır. Flo-ri xarakteristik özlülüüyün θ - həlledicidə polimer molekullarının ucları arasındakı məsafənin orta kvadratik $(\bar{\eta}_\theta^2)^{1/2}$ qiymətindən asılılığı üçün aşağıdakı ifadəni tapmışdır.

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{(\bar{\eta}_\theta^2)^{1/2}}{M} \quad (2.71)$$

Burada M – polimerin molekulyar kütləsi, Φ_0 – bütün polimerlər üçün universal viskozimetrik sabitdir. $[\eta]$ -ml/gr – larla ölçülərsə $\Phi_0 = 2,8410$ qiymətini alır.

Qeyri ideal həlledicilərdə polimer dumanının ölçüsü onun həlledicidə şişməsi nəticəsində θ -həlledicilərdə olduğundan α -dəfə böyük olur. Onda (7.70) əvəzinə

$$[\eta] = \Phi_0 \cdot \alpha^3 \frac{(\bar{\eta}_\theta^2)^{1/2}}{M} \quad (2.72)$$

alınır. Təcrübə göstərir ki, eyni polimerin müxtəlif həlledicilərdə ki, məhlulları üçün $[\eta]$ -nin ölçülmüş qiymətləri ilə ikinci virial (A_2) əmsallarının qiymətləri arasında müəyyən korrelyasiya mövcuddur. A_2 -nin böyük qiymətlərində $[\eta]$ -nin qiymətləri böyük olur. Sərtzəncirli polimerlər üçün belə korrelyasiya zəif olur. Xarakteristik özlülüüyünün təcrübi tapılması ikinci virial əmsalların ölçülməsindən daha asan olduğu üçün həlledicinin keyfiyyəti $[\eta]$ kəmiyyəti ilə qiymətləndirilir və aydındır ki, $[\eta]$ -nin qiyməti böyük olduqca həlledicinin keyfiyyəti daha yaxşı olur.

Kriqbaum ikinci virial əmsal ilə xarakteristik özlülüyü əlaqələndirən yarımempirik düstur təklif etmişdir.

$$[\eta] = [\eta]_0 + 0,50 A_2 M \quad (2.73)$$

Burada $[\eta]_0$ xarakteristik özlülüyün θ -həllədicidə ölçülən qiymətidir. Bu düsturdan görünür ki, A_2 -böyük olduqda $[\eta]$ -nin qiyməti də böyük olur.

Mütəhərrik zəncirli polimerlər üçün Stokman-Fiksman tənliyi daha geniş istifadə olunmuşdur:

$$[\eta] = K_\theta M^{1/2} + 0,51 B M \Phi_0 \quad (2.74)$$

K_θ - θ -həllədicidə təyin olunan sabit, M - polimerin molekulyar kütləsi, B - qarşılıqlı təsir parametri χ_1 ilə

$$B = \nu_{\max} (1 - 2\chi_1) \bar{V}_1 N_A \quad (2.75)$$

ifadəsi ilə əlaqədar olan kəmiyyətdir. Burada ν_{\max} - polimerin məxsusi həcmi, \bar{V}_1 - həllədicinin parsial molyar həcmi, N_A - Avogadro ədədidir. Biz (11) tənliyini

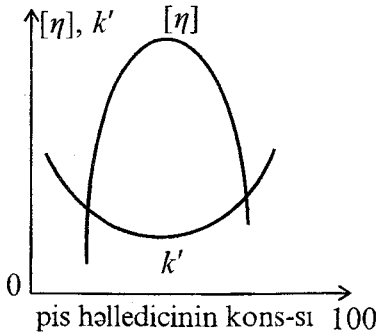
$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0,51 \Phi_0 B \sqrt{M} \quad (2.76)$$

şəklində yazı bilərik. Əgər $\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} - \sqrt{M}$ - asılılığının qrafikini

qursar alınan düz xəttin ordinat oxundan kəsən parçaya görə K_θ -ni, onun bucaq əmsalına görə isə B -ni və sonra isə (2.75) düsturu vasitəsi ilə χ_1 -nin qiymətini tapa bilərik.

Xaqqinsin vizkozimetrik sabiti (k') də həllədicinin təbiətindən asılıdır. Lakin k' -ilə A_2 arasında korelyasiya yalnız mütəhərrik zəncirli polimerlər üçün müəyyən edilmişdir. Bu halda A_2 , yəni həllədicinin polimerə hərisliyi böyük olduqda k' -kiçik olur. Sərt-zəncirli polimerlər üçün bu iki kəmiyyət arasında heç bir korelyasiya yoxdur.

Bir çox hallarda həlledicinin keyfiyyətinin pisləşməsi (onun polimerə hərisliyinin azalması) ayrı-ayrı mayeləri seçməklə yox, yaxşı həllediciyə pis həlledici əlavə etməklə əldə olunur. Sistemdə pis həlledicinin miqdarı artdıqca məhlulda polimer yumağı çox sıxılır, yəni $[\eta]$ -kiçik olur. Doğrudan da bəzi sistemlərdə yaxşı həllediciyə əlavə olunan həlledicinin konsentrasiyası artdıqda $[\eta]$ -nin azalması müşahidə olunur. Lakin bir çox sistemlər üçün $[\eta]$ və k' ilə yaxşı həllediciyə əlavə olunan pis həlledicinin konsentrasiyası arasında ekstremal asılılıq müşahidə olunur (şəkil 2.4).



Şəkil 2.4

Belə asılılıq ona görə baş verir ki, əvvəlcə pis həlledicinin əlavə olunan ilk hissələri həlledici qarışığın keyfiyyətini yaxşılaşdırır, bu zaman $[\eta]$ artır k' isə azalır sonrakı əlavələr isə pisləşdirilir və $[\eta]$ -azalır, k' - isə artır. Son vaxtlar belə ekstremal asılılıq bir çox sistemlərdə müşahidə olunmuşdur. Xarakteristik özlülüyün iki dənə additiv qiyməti

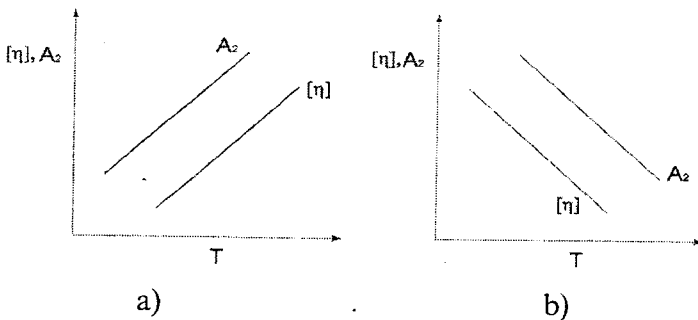
$$[\eta]_{add} = [\eta]_1 \varphi_1 + [\eta]_2 \varphi_2 \quad (2.77)$$

düsturu ilə hesablanır. Burada $[\eta]_1$ və $[\eta]_2$ -polimerin hər bir mayedə ölçülmüş xarakteristik özlülükləri, φ_1 və φ_2 isə bu mayelərin binar qarışıqda həcm paylarıdır. Xarakteristik özlülüyün ölçülmüş və aditiv qiymətləri arasındakı fərq həm müsbət, həm də mənfi qiymətlər ala bilər. $[\eta]$ -nin bu xarakteri iki faktorla- mayeləri bir-biri ilə qarşılıqlı təsirləri və onlardan birinin polimerdə adsorbsiyasının digərinin adsorbsiyasında böyük olmasıdır. Əgər mayelər bir-biri ilə zəif qarşılıqlı təsirdədirsə, onlar polimerlə güclü qarşılıqlı təsirdə olurlar və belə sistemdə polimer yumağı çox şişir və $[\eta] > [\eta]_{add}$ olur. Əksinə, mayelər bir-biri ilə güclü qarşılıqlı təsirdədirsə onda onların polimerlə qarşılıqlı təsirləri zəif olur və yumağ zəif şişir və

$[\eta] < [\eta]_{add}$ olur.

Beləliklə, nəzəriyyədən görünür ki, χ və $\Delta[\eta]$ kəmiyyətlərinin işarələri uyğun gəlir və bu fakt təcrübədə təsdiq olunur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bu uyğunluq keyfiyyət xarakteri daşıyır.

Xarakteristik özlülük temperatur artdıqda bəzi hallarda artır, bəzi hallarda isə azalır. Bu dəyişmə həlledicinin polimerə termodinamik hərisliyinin temperatur əmsalı ilə və xüsusi halda sistemin ikinci virial əmsalını temperatur əmsalı ilə əlaqədardır. (şəkil 2.5).



Şəkil 2.5

Ə

gər həlledicinin polimer termodinamik hərisliyi temperatur artdığı yaxşılaşarsa (A_2 -artır), polimer yumağı çox şişir və $[\eta]$ artır. Bu, məhlulun fazalara ayrılmasının yuxarı böhran temperaturunun ($AYBT$) olduğu sistemlər üçün doğrudur. Bəzən əksinə temperatur artdıqca polimerə hərislik (A_2) və $[\eta]$ azalır. Bu isə fazalara ayrılmanın aşağı böhran temperaturu ($AABT$) olan sistemlər üçün doğru olur.

§2.8. Qatı polimer məhlullarının reoloji xassələri

Məhlulda maddənin molekulaları bir-biri ilə qarşılıqlı təsir-də olurlarsa, belə məhlullar qatı məhlullar adlanırlar. Polimer məhlullarında bu qarşılıqlı təsirlər nəticəsində özlülük kəskin olaraq artır və onun qiyməti təmiz həlledicinin özlülüyündən dəfələrlə böyük olur.

Ferri nisbi özlülüü yüzdən artır olan $(\eta_{məh}/\eta_{həlləd.}) \geq 100$ məhlulları qatı məhlullar hesab olunmasını təklif etmişdir.

Qatı polimer məhlullarının reoloji xassələrinin tədqiqi həm polimerlərin yenidən emal texnologiyasının qarşısında duran məsələlər baxımından, həm də onların fluktuasiya xarakterli fəza torunun quruluşu haqqında qiymətli məlumatlar almaq baxımından çox maraqlıdır. Daxilində həlledici yerləşən flüktuasiya xarakterli fəza toru müəyyən cıxılıqla qablaşmış makromolekullardan təşkil olunmuş aqreqatlardan və assosiatlardan ibarətdir.

Məhlulun makromolekullar və həlledici tərəfindən tutulmayan sərbəst həcmi, sıxlığı və toru əmələ gətirən aqreqatların nizamlılıq dərəcəli bu cür torun quruluşunun əsas elementləridir.

Məhlulun deformasiya ya məruz qaldıqda fluktuasiya torunun və makromolekulyar aqreqatların dağılması və makromolekulyar yumaqların yüksəkəlastikliyi yaradan (açılması) prosesləri başlayır.

Əgər məhlula tətbiq olunan mexaniki enerji molekulaların istilik hərəkətlərinin enerjisi ilə eyni tərtibdədirsə, başqa sözlə, deformasiya sürəti kiçikdirsə, onda məhlulun quruluşunun dəyişməsi də kiçik olur və bu dəyişmələr istilik hərəkəti nəticəsində aradan qalxır. Buna görə də məhlulun quruluşu axmadan əvvəl və axmadan sonqra praktiki olaraq eyni olur. Bu mənada $\sigma_{sür}$ və ϵ kəmiyyətlərinin kiçik qiymətlərində ölçülən ən böyük Nyuton özlülüü quruluşu dəyişməyən məhlulun axmasını xarakterizə etdirir və ona görə də müxtəlif faktorların η_0 -in qiymətinə təsirini öyrənməsi çox vacibdir.

§2.9. Qatı məhlulların ən böyük Nyuton özlülüyünə (η_0)- təsir edən amillər

1. Məhlulun konsentrasiyasının təsiri

Polimer məhlullarının xassələri iki qrupa bölünə bilən müxtəlif nəzəriyyələr baxımından geniş konsentrasiya oblas-
tında təhlil edilmişdir.

Onlardan biri məhlulda özlərini biri məhlulda özlərini müstəqil quruluş vahidli kimi onlardan molekulyar yumaqların mövcudluğu təsəvvürlərinə (duru məhlullar yaxınlaşması), ikincisi isə flüktuasiya toru və sərbəst həcm olmasında təsəvvürlərinə (polimer ərintiləri yaxınlaşması) əsaslanır.

Birinci qrup nəzəriyyələrə əsaslanaraq alınan nəticələr mütəhərrik zəncirli polimerlərin duru məhlullarında özlərini doğruldurlar.

Sərbəst həcm təsəvvürlərinə əsaslanaraq alınan tənliklər isə qatı polimer məhlullarının özlülüyünün konsentrasiyadan asılılığını daha yaxşı təsvir edir. Duru məhlullar üçün ilk tənlik Fudjiti və Kisimeto tərəfindən təklif olunmuşdur.

$$-\frac{1}{\ln a_c} = f(T, \varphi_1^*) + \frac{f(T, \varphi_1^*)}{\beta'(T)} \cdot \frac{1}{(\varphi - \varphi_1^*)} \quad (2.78)$$

$$a_c = \frac{\eta(T, \varphi_1) (1 - \varphi_1^*)}{\eta(T, \varphi_1^*) (1 - \varphi_1)} \quad (2.79)$$

Burada $\eta(T, \varphi_1)$ və $\eta(T, \varphi_1^*)$ - T -temperaturunda həlledicinin həcmi payları φ_1 və φ_1^* olan məhlulların özlülük əmsalları (ikinci məhlul standart məhlul kimi seçilmişdir), $f(T, \varphi_1^*)$ - standart konsentrasiyalı məhlulun nisbi sərbəst həcmi, $\beta'(T)$ - polimerlə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsir funksiyasıdır.

$$(2.78) \text{ düsturundan görünür ki, } \frac{1}{\ln a_c} - f\left(\frac{1}{\varphi_1 - \varphi_1^*}\right) -$$

asılılığı düz xətt olmalıdır və bu düz xəttin bucaq əmsalına görə $\beta'(T)$ funksiyasını, bu düz xəttin ordinat oxunu kəsərək ayırdığı parçanınq vasitəsilə isə $f(T, \varphi_1^*)$ funksiyasını tapmaq olar. Qeyd edək ki, standart kimi istənilən konsentrasiyalı məhlul və ya təmiz polimer ($\varphi_1^* = 0$) götürülə bilər.

Bir çox polimer-həllədicisi sistemləri üçün (2.79) düsturu təcrübə olaraq yoxlanılmış və $\varphi_2 < 0,5$ olan məhlullar üçün təcrübədən alınan nəticələrlə bu düsturdan alınan nəticələrin üst-üstə düşdükləri müəyyən edilmişdir.

Bukki və Kelli polimerin və həllədicinin sərbəst həcmliyi üçün (V_{f_2} və V_{f_1}) tapılmış qiymətlərindən istifadə edərək polimer məhlulunun özlüklüyünü konsentrasiya ilə əlaqələndirən ikinci tənliyi almışlar.

$$f_2 = \frac{V_{f_2}}{V} = 0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_s) \quad (2.80)$$

$$f_1 = \frac{V_{f_1}}{V} = 0,025 + \alpha_s (T - T_s') \quad (2.81)$$

Burada f_1 və f_2 - uyğun olaraq, həllədicinin və polimerin sərbəst həcmə verdiyi paylar, 0,025 – maddənin şüşələşmə temperaturunda nisbi sərbəst həcmi, $4,8 \cdot 10^{-4} (1/^\circ C)$ - polimerin istidən genişlənmə əmsalı, α_s - həllədicinin istidən genişlənmə əmsalı ($10^{-3} \frac{1}{^\circ C}$ tərtibində olur), T_s, T_s' – polimerin və həllədicinin şüşələşmə temperaturlarıdır.

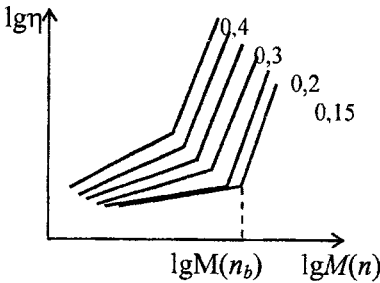
Sərbəst həcmliyin additivliyini qəbul edərək müəlliflər

$$\ln(\eta/B) = 4 \ln d_2 \left\{ \varphi_2 \left[0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_s) \right] + (1 - \varphi_2) \left[0,025 + \alpha_s (T - T_s) \right] \right\}^{-1} \quad (2.82)$$

düsturunu almışlar. Burada d_2 - polimerin məhlulda sıxlığı və ya kütlə konsentrasiyası, φ_2 - polimerin məhlulda həcm hissəsi, η - məhlulun özlülüyü, B - polimerin molyar kütləsindən asılı parametrdir. Bu düstur bir sıra sistemlər üçün yoxlanılmış və müəyyən olunmuşdur ki, təcrübi nəticələrlə hesablamadan alınmış nəticələr həll olmuş polimerin şüşələşmə temperaturundan yuxarı temperaturalarda daha yaxşı üst-üstə düşürlər. Lakin bəzi sistemlərdə sərbəst həcmənin additivliyi ödənilmədiyindən təcrübə ilə nəzəriyyənin verdiyi nəticələr bir-birindən fərqlənirlər.

2. Molekulyar kütlənin təsiri

Polimerlərin qatı məhlullarının özlülüyünün loqarifminin ($\lg \eta$) polimerləşmə dərəcəsinin loqarifmindən ($\lg n$) asılılığı təmiz polimerlərdə olduğu kimi polimerləşmə dərəcəsinin börran qiymətində kəşişən iki düz xəttlə ifadə olunur (şəkil 2.6).



Şəkil 2.6

Şəkildən görmək olar ki, polimerləşmə dərəcəsinin $n > n_b$ qiymətlərində düz xəttin bucaq əmsalı polimerin müxtəlif həcm hissələrindəki bütün məhlullar üçün eyni olub, 3,4-ə bərabərdir.

Bukkinin nəzəri mülahizələrinə əsasən məhlulun konsentrasiyası azaldıqda düz xətlərin kəşişmə nöqtələri n_b -nin qiymətlərini artırır. Lakin polimerləşmə dərəcəsinin məhlulun konsentrasiyasına

hasili dəyişməyərək ($n_b \cdot c$) təxminən sabit qalır. Bu hasil polimerin təbiətindən asılıdır. Polimer zənciri sərt olduqda $n_b \cdot c$ hasili daha kiçik olur.

Temperatur artdıqda $n_b \cdot c$ hasili cüzi olaraq artır. Qeyd edək ki, polimerləşmə dərəcəsinin böhran qiyməti (n_b) məhlulda flüktuasiya fəza torunun yaranmağa başlaması halına uyğun gəlir. Şəkildəki qrafiklərdən alınan nəticələr və $n_b \cdot c$ hasilinin sabitliyi göstərir ki, fəza flüktuasiya toru polimerin molyar kütləsi böyük olduqca məhlulun daha kiçik konsentrasiyalarında əmələ gəlir.

3. Həllədicinin təsiri

Polimer məhlullarının özlülüyü polimerin məhluldakı həcm payı ilə yanaşı həllədicinin təbiətindən də asılıdır. Burada əsas rolu həllədicinin özlülüyü, həllədicinin polimerə termodinamik hərisliyi və ya onun keyfiyyəti oynayır. Əgər, iki həllədicinin polimerə hərisliyi eyni, özlülükləri fərqlidirsə, onda özlülüyü böyük olan həllədicidəki məhlulun özlülüyü daha böyük olur. Bu fərq nisbətən kiçik olur. Lakin həllədicilərin polimerə termodinamik hərisliklərinin fərqi məhlulun özlülüyünə əsaslı sürətdə təsir göstərir və bu təsir polimer zəncirinin sərtliyi və zəncirlərarası qarşılıqlı təsir böyük olduqda özünü daha çox büruzə verir.

Mütəhərrik zəncirli polimer (məsələn polidimetilsiloksan) məhlullarının özlülüyü məhlulun praktik olaraq bütün konsentrasiya oblastında həllədicinin polimerə hərisliyi azaldıqda (həllədicinin keyfiyyəti pisləşdikdə) azalır, sərt zəncirli və poliyar polimer (məsələn asetatselluloza) məhlulların özlülüyü isə artır.

Mütəhərrik zəncirli polimer məhlullarının, həllədicinin keyfiyyəti pisləşdikcə özlülüyünün azalması, makromolekulyar yumaqların sıxılması ilə izah olunur. Lakin sərtzəncirli polimer məhlullarının həllədicinin keyfiyyəti pisləşdikcə özlülüyünün artması bu cür izahı oluna bilməz. Bu, həllədicini

nin polimer molekullarından ibarət aqreqların dağılması ilə izah oluna bilər. Aydın ki, həlledici termodinamik mənada yaxşıdırsa, yeni polimerə hərisliyi böyükdürsə, o polimerin quruluşunu daha çox dağıdır və ona görə də məhluldakı flüktuasiya toru belə halda çox da sıx olmur.

Pis həlledici isə yalnız möhkəm olmayan quruluş oblastlarına girə bilər və daha möhkəm quruluşa malik olan oblastlar dağılmamış qalırlar. Ona görə məhlulun flüktuasiya toru daha sıx olur və bu isə özlülüyün daha böyük qiymətlərinə gətirir.

Beləliklə, həlledicinin termodinamik keyfiyyətinin pisləşməsi həm makromolekulların konformasiyasına, həm də onların aqreqlaşma dərəcəsinə təsir göstərir ki, bunların birincisi özlülüğü azaldır, ikincisi isə artırır. Əgər bu iki effekt bir-birini kompensə edərsə, onda polimer məhlulunun özlülüğü həlledicinin keyfiyyətindən asılı olmur.

Bu nəticələr göstərir ki, duru məhlullarda müşahidə olunan qanunauyğunluqları qatı məhlullara aid etmək olmaz. Doğrudan da, məsələn, duru məhlullarda həlledicinin özlülük azalır, qatı məhlulların isə nisbi özlülüğü artır.

4. Temperaturun təsiri

Polimer məhlullarının Nyuton özlülüğünün qiyməti, kiçik-molekullu mayelərdə olduğu kimi, temperaturun artması ilə azalır və bu, adətən istilik hərəkətinin təsiri nəticəsində məhlulun quruluşunun dəyişməsinə əsasən izah olunur. Təmiz mayelərdən fərqli olaraq məhlullarda temperatur artdıqda istilik hərəkətinin intensivliyinin artması ilə yanaşı həlledicinin həll olan maddəyə termodinamik hərisliyi, başqa sözlə, həlledicinin keyfiyyəti dəyişir. İstilik hərəkətinin intensivliyinin artması həmişə özlülüğün azalmasına səbəb olur, lakin həlledicinin keyfiyyəti temperaturdan asılı olaraq müxtəlif cür dəyişir, temperaturun artması ilə həlledicinin keyfiyyətinin yaxşılaşması istilik hərəkəti kimi məhlulun quruluşunun dağılması istiqamətində təsir edir və beləliklə, özlülük bu halda kəskin azalır. Bu ota q te mperaturlarında polime rin ke yfiyyətə pis , temperatur artdıqca isə keyfiyyətə yaxşı həlledicilərdəki

məhlullarda baş verir. (şəkil 2.7, 2 əyrisi.). Əgər temperatur artdıqda həlledicinin keyfiyyəti pisləşirsə, onda məhlulu qızdırdıqda, onun quruluşu dağılmır, əksinə yeni quruluş yaranır və bu, istilik hərəkətinin təsirini zəiflədir. Bu səbəbdən ikinci halda özlülük temperaturun dəyişməsindən asılı olaraq zəif dəyişir. (şəkil 2.7, 1 əyrisi).

Beləliklə, əgər otaq temperaturunda polimerin pis həlledicidəki məhlulunun özlülüyü yaxşı həlledicidəki məhlulun özlülüyündən çox böyükdürsə, temperaturun artması ilə bu məhlullar eyni özlülüyə bərabər ola bilər başqa sözlə, temperatur artdıqda polimerin pis və yaxşı həlledicidəki məhlullarının özlülüklərinin fərqi aradan qalxır.

Beləliklə, yadda saxlamaq lazımdır ki, temperaturun polimerlərin qatı məhlullarının özlülüyünə təsiri eyni zamanda həlledicinin termodinamik keyfiyyətinin temperaturdan necə asılı olması ilə sıx əlaqədardır. Hər bir polimer üçün xarakterik olan müəyyən temperatur oblastı vardır ki, bu oblastda məhlulda baş verən quruluşun əmələ gəlməsi prosesi nəticəsində temperaturun artması ilə özlülük artır.

Qatı məhlullar üçün özlülüyn temperatur asılılığı

$$\eta = A e^{\frac{\Delta G_{\text{öz}}}{RT}} \quad (2.83)$$

Frenkel-Eyrinq tənliyi ilə ifadə olunur. Burada $\Delta G_{\text{öz}}$ -özlü axma prosesinin aktivləşmə Gibbs sərbəst enerjisi, R -universal qaz sabiti, T -mütləq temperatur və A -sabitdir.

Özlü axmanın aktivləşmə parametrlərinin hesablanması eksponentin əmsalının qeyri-müəyyənliyi nəticəsində çətinləşir.

(2.83) ifadəsində $e^{\frac{\Delta G_{\text{öz}}}{RT}}$ -həddinin ölçü vahidi olmadığından A -sabit mayenin çox yüksək temperaturlardakı özlülüyünü xarakterizə edir, çünki belə temperaturlarda $e^{\frac{\Delta G_{\text{öz}}}{RT}} > 1$ olur.

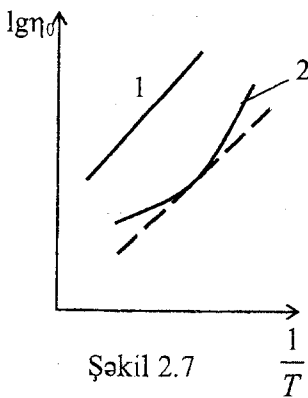
Məlumdur ki, çox yüksək temperaturlarda, yənimayenin temperaturu qaynama temperaturuna yaxınlaşdıqda ($T \rightarrow T_{\text{qay}}$) bütün mayelərin özlülüyü 10^{-4} Pa·s qiymətinə yaxınlaşır.

$T > T_{qav}$. temperaturlarda maye buxara çevrilir və eyni zamanda məlumdur ki, yüksək temperaturlarda qazların özlülüyünü 10^{-4} Pa.s qiymətinə yaxınlaşır. Qeyd edək ki, plazmanın da özlülüyü bu qiymətə yaxınlaşır. Beləliklə, özlülüyün bu qiyməti istənilən maye üçün xarakterikdir və bu prosesə $\tau = 10^{12} \div 10^{13}$ san relaksasiya müddəti uyğun gəlir. Bu atomların rəqsi hərəkətlərinə uyğun gələn özlülükdür. Beləliklə, Kobekonun təklif etdiyi kimi (2.83) ifadəsindəki eksponentin əmsalı bütün cisimlər üçün eyni olub, $A = 10^{-4}$ Pa.s qiymətini alır. Onda (2.83) ifadəsindən

$$\Delta G_{öz} = 2,303RT \lg \frac{\lambda}{10^{-4}} \quad (2.84)$$

$$\lg \eta = \lg 10^{-4} - \frac{\Delta S_{öz}}{2,303 \cdot K} + \frac{\Delta H_{öz}}{2,303 \cdot K} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.85)$$

alarıq. Özlülük məlum olarsa (2.84) ifadəsindən $\Delta G_{öz}$ -ün qiymətini, (2.85) ifadəsindən isə $\lg \eta - 1/T$ -asılılığından özlü axının aktiivləşmə istiliyini və onların fərqiindən axmanın aktiivləşmə entropiyasını tapa bilərik. Axmanın aktiivləşmə parametrləri məhlulun quruluşunun dəyişməsinə çox həssasdır. Özlü axmanın aktiivləşmə istiliyi $\Delta H_{öz}$ məhlulun möhkəmliyi,



Şəkil 2.7

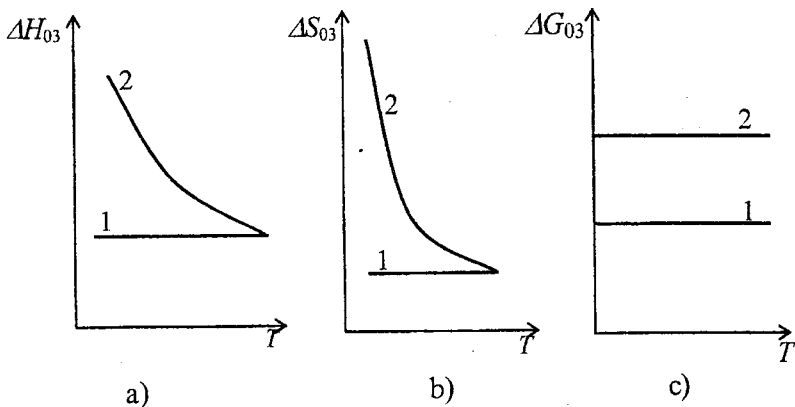
aktiivləşmə entropiyası isə onun nizamlılıq dərəcəsi haqqında qiymətli məlumatlar verir. Məsələn, qeyri-polyar və az polyar, başqa sözlə, mütəhərrik zəncirli polimerlərin məhlulları üçün geniş temperatur diapozonunda $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$

asılılığının düzxətli olması xarakterikdir (şəkil 2.7-də 1 xətti).

Bu, o deməkdir ki, $\Delta H_{öz}$ və $\Delta S_{öz}$ kəmiyyətləri verilmiş tempe-

ratur intervalında temperaturdan asılı deyirdilər. Bu zaman onların qiymətləri kiçik olur ki, bu isə quruluşun möhkəm olmasına və nizamsızlığına dələlət edir (şəkil 2.8, a və 2.8, b-də 1 düzxətləri).

Polyar polimerlərin məhlulları üçün $\lg\eta-1/T$ -asılılığı əyri xəttli olur (şəkil 2.7-də, əyri 2). Bu halda $\Delta H_{\text{öz}}$ -kəmiyyətinin qiyməti əyrinin hər bir nöqtəsinə çəkilmiş toxunanın bucaq əmsalı vasitəsilə tapılır. $\Delta H_{\text{öz}}$ və $\Delta S_{\text{öz}}$ kəmiyyətlərin temperaturun funksiyalarıdır (2.8, a və b, 2 əyriləri) və kiçik temperaturlarda məsələn, asetat sellüloza üçün uyğun olaraq $\Delta H_{\text{öz}}=188,5$ kC/mol, $\Delta S_{\text{öz}}=290,5$ kC/mol qiymətlərini alırlar. Bu isə kiçik temperaturlarda məhlulun möhkəm nizamlı quruluşa malik olduğunu göstərir. Şəkildən görüldüyü kimi, məhlulu qızdırdıqda onun quruluşu dağılır və $\Delta H_{\text{öz}}$ və $\Delta S_{\text{öz}}$ yüksək temperaturlarda kəskin azalır. Əksər hallarda bu iki effekt bir-birini kompensə edir və $\Delta G_{\text{öz}}$ -ün qiyməti kiçik olur və temperaturdan asılı olmur (şəkil 2.8, c-də 1 və 2 xətləri)

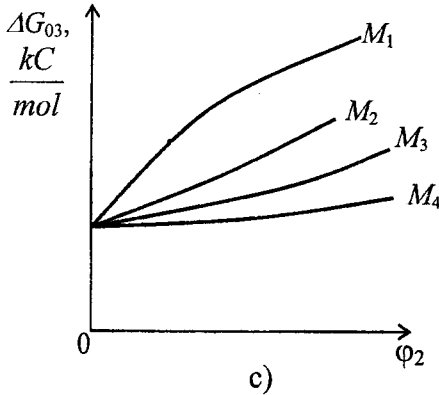
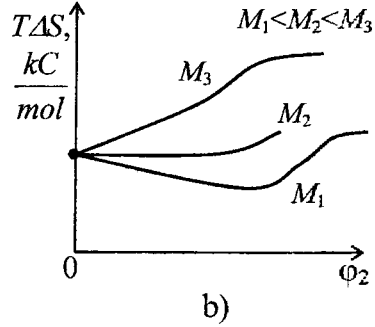
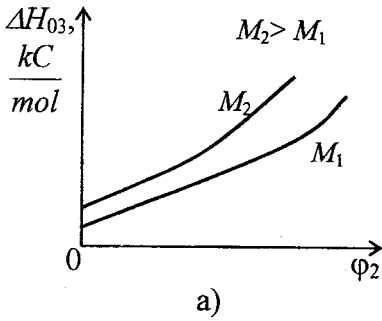


Şəkil 2.8.

Polimer məhlullarının axmasının aktivləşmə parametrlərinin polimerin konsentrasiyasından və molyar kütləsindən asılılığı şəkildə göstərilmişdir. Görüldüyü kimi, aktivləşmə istiliyi

molyar kütlə artdıqca molyar kütlənin müəyyən qiymətinə qədər artır sonra isə sabit qalır, aktivləşmə entropiyası kəsilməz olaraq azalır və bu səbəbdən həm özlülük, həm də aktivləşmə sərbəst enerjisi kəsilməz olaraq artır.

Deyilənlərdən aydın olur ki, molyar kütlə artdıqca aktivləşmə istiliyinin praktik olaraq sabit qalmasına baxmayaraq aktivləşmə sərbəst enerjisi aktivləşmə entropiyasının azalması hesabına kəskin artır.



Şəkil 2.9.

Şəkil 2.9, b-dən görüldüyü kimi, aktivləşmə entropiyası müxtəlif işarəlilər ala bilər. Əgər məhlulun quruluşunun dağılı-

dağılması üstünlük təşkil edirsə, hər bir axma aktında sistem daha nizamsız olur və aktivləşmə entropiyası müsbət olur. Əgər axma aktında makromolekulların açılması və istiqamətlənməsi üçün gəlsə, onda axma zamanı sistem daha nizamlı olur və aktivləşmə entropiyası mənfi olur. Polimerin molyar kütləsi azaldıqda, onun yayılma dərəcəsi azalır və orientasiya effekti özünü az biruzə verir və ΔS -in mənfi qiymətləri modulca azalır və sonra öz işarəsini dəyişir.

Məhlulun axmasının aktivləşmə istiliyinin konsentrasiyadan asılılığı müxtəlif həlledicilərdə müxtəlif olur. Termodinamik yaxşı həlledicilərdə məhlulun aktivləşmə istiliyi $\Delta H_{\text{öz}}$ monoton olaraq artır (şəkil 2.9, b), termodinamik pis həlledicilərdə isə kiçik konsentrasiyalar oblastında $\Delta H_{\text{öz}} - \varphi_2$ asılılığında minimum müşahidə olunur.

Nəhayət, qeyd edək ki, temperaturun, həlledicinin təbiətinin, sürüşmə gərginliyinin və məhlulun konsentrasiyasının polimerlərin qatı məhlullarını özlülüyünə təsirləri bir-birini qarışıqlı kompense edirlər, başqa sözlə bu effektlərin superpozisiyası müşahidə olunur. Bu effektləri dəyişməklə istənilən özlüklü polimer məhlulları almaq olar.

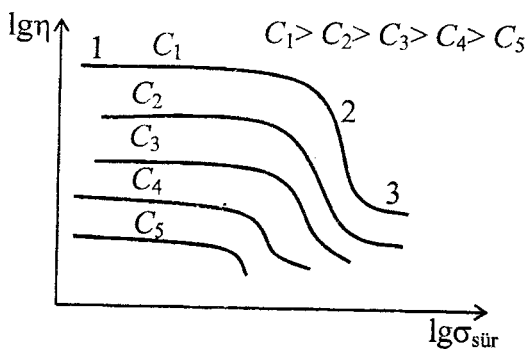
§2.10. Struktur özlülüü

Uzun müddət hesab olunurdu ki, II növ gəllərin əsas xüsusiyyəti onların axıcı olmamasıdır. Lakin bu növ gəllər sürüşmə gərginliyinin müəyyən limit qiymətindən böyük qiymətlərinde mayelər kimi axıcılığa malikdirlər. Beləliklə, II növ gəllər $\sigma < \sigma_s$ qiymətlərində özlərini elastiki bərk cisim kimi, $\sigma > \sigma_s$ qiymətləridə axan maye kimi aparırlar.

Çox böyük sürüşmə sürətlərində və gərginliklərində qatı polimer məhlullarında baş verən quruluş dəyişiklikləri elə böyük olur ki, bu dəyişikliklər istilik hərəkətlərinin təsiri ilə bərpa oluna bilmirlər. Ona görə də özlülük kəskin dəyişir və gərginliyin və deformasiyanın funksiyası olur. Məhlulun quru-

luşunda baş verən dəyişikliklər özünü mövcud fluktuasiya xarakterli torun dağılmasında və makromolekulların düzəlməsi və qarşılıqlı istiqamətlənməsi hesabına yeni quruluşların yaranmasında biruzə verir. Bu proseslərin nisbətərindən asılı olaraq gərginlik artdıqda məhlulun özlülüyü həm arta, həm azala, həm də sabit qala bilər. Bu isə məhlulun konsentrasiyasından, temperaturdan, həlledicinin keyfiyyətindən, polimer zəncirinin təbiətindən, molyar kütlənin paylanmasıdan və deformasiya rejimindən asılıdır.

Sürüşmə deformasiyası rejimində, əksər hallarda, sürüşmə gərginliyi artdıqda, məhlulun özlülüyünün bütün konsentrasiyası üçün azalması müşahidə olunur (şəkil 2.10). Məhlulun özlülüyünün böyük gərginliklərdə azalması eyni zamanda quruluşunun dağılması və makromolekulların istiqamətlənməsi prosesləri nəticəsində baş verir. Lakin quruluşun bir hissəsi, yəni daha möhkəm hissəsi dağılmır və ən kiçik Nyuton özlülüyünə uyğun gəlir. (Əyrilərin 3-cü hissələri). Qeyd edək ki, əyrilərin 1-ci hissəsi ən böyük Nyuton özlülüyün, 2 hissəsi isə struktur və effektiv özlülüyə uyğun gəlir.



Şəkil 2.10

§2.11. Polimer məhlullarının elastikliyi

Polimer məhlullarının elastikliyi makromolekul zəncirinin təbiətindən və həlledicinin keyfiyyətindən özlülüyə nisbətən

zəif asılıdır. Həllədicinin keyfiyyəti mütəhərrik zəncirli polimer məhlullarının elastiklik moduluna praktiki olaraq təsir etmir. Lakin polyar polimerlərin elastiklik modulu termodinamik keyfiyyəti pis olan həllədicilərdə yaxşı həllədicilərdəki məhlulun elastiklik moduluna nisbətən daha böyük olur. Müxtəlif keyfiyyətli həllədicilərdəki məhlulların elastiklik modullarının bu fərqi onların özlülükləri arasındakı fərqdən çox kiçikdir. Beləliklə, demək olar ki, elastiklik modulu özlülüyə nisbətən həllədicinin növünə daha az həssasdır. Bu, onunla əlaqədardır ki, qatı polimer məhlullarının özlülüyü əsasən fluktuasiya torunun sıxlığı və zəncirlərarası qarşılıqlı təsirlərlə müəyyən olduğu halda, onların yüksəkəlastikliyi isə polimer zəncirinin mütəhəkərriliyi ilə müəyyən olunur. Lakin həllədicinin keyfiyyətinin fluktuasiya torunun sıxlığına təsiri molekulyar zəncirin mütəhəkərriliyinə, xüsusən də mütəhəkərriliyi böyük olan polimerin mütəhəkərriliyinə göstərdiyi təsirdən daha böyükdür. Kifayət qədər sərt zəncirli polimerlərdə məsələn, geləmələgətirən polimerlərdə isə həllədicinin keyfiyyəti zəncirin mütəhəkərriliyinə və eləcə də polimerin elastiklik xassələrinə əsaslı təsir göstərir.

§2.12. Polimer gəllərinin reoloji xassələri

Fəsilə yüksək konsentrasiyalı polimer məhlullarının gel halına keçməsinə və gelin bezi xassələri haqqında bəhs edərək görəcəyik ki, geləmələgəlmə prosesi özlülüyin zamana görə kəskin artması ilə xarakterizə olunur. Bu məhlulda müəyyən şəraitdə zamandan asılı olaraq təcricən istilik hərəkəti kiçik gərginliklərlə möhkəm eninə molekullararası rabitələrin yaranması ilə əlaqədardır. Lakin mövcud iki növ gəllərin reoloji xassələri müxtəlif olur.

Birinci (I) növ gəllərin makromolekulları bir-biri ilə möhkəm eninə kimyəvi rabitələrlə bağlı olduqlarından onlarda axma prosesi baş vermir. Onlar yalnız böyük gərginliklərin kimyəvi rabitələri qırtdıqları halda, yəni bütün sistemi dağıtdıq-

ları halda axa bilirlər. Bu halda dağılmış quruluşun hissələri yerlərini dəyişirlər, yəni kimyəvi axma müşahidə olunur. Kiçik normal və tangensial gərginliklərdə I növ gəllər fəza torundan və şişmə dərəcəsindən asılı böyük, dönən, yüksəkelaistiklik deformasiyalara malik olurlar. Bu növ gəllər üçün

$$\sigma = \frac{dRT}{M_1} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.86)$$

düsturunu tədqiq etmək olur. Burada λ -nisbi uzanma deformasiyası, d -polimerin sıxlığı, M_1 -torun düyünləri arasındakı hissənin molyar kütləsidir. Bu düstura görə $\sigma - \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$ -asılılığı

düz xətt olmalıdır və bu düz xəttin bucaq əmsalından M_1 -nin qiymətini hesablamaq olar. Çox kiçik deformasiyalarda σ ilə λ arasında düz mütenasib asılılıq müşahidə olunur.

II növ gəllər flüktuasiya xarakterli olmayan fəza toruna malik olduqlarından onlar relaksasiya xarakterli yüksəkelaistikli dönən deformasiyalara uğramaq qabiliyyətinə malikdirlər. II növ gəllərin yüksəkelaistik deformasiyaları molekullararası qarşılıqlı təsirlərdən asılıdır və ona görə də energetik xarakter daşıyır. Məhz buna görə də belə gəllərin sürüşmə modulu (Yunq modulu) temperatur artıqca azalır və qatı məhlullardan fərqli olaraq həlledicinin keyfiyyətindən asılı olur.

FƏSİL III

Polimer məhlullarının termodinamikası

Əvvəlcə fəsillərdə polimer zəncirlərinin statistikasının əsas müddəaları ilə tanış olduq və gördük ki, makromolekulların ölçüləri, formaları və ümumiyyətlə konformasiyaları şərh olunan nəzəriyyələr çərçivəsində həll olunur. Makromolekulların quruluşunun və xassələrinin yalnıztəqribən öyrənilməsi statistik nəzəriyyədən alınan nəticələri düzgün olub-olmadığını və bu nəzəriyyənin hansı istiqamətlərdə təkmilləşməsinə ehtiyac olduğunu göstərə bilər. Belə tədqiqatlarda makromolekulların həqiqi fərdi xassələrini öyrənmək üçün bu xassələri təhrif edə biləcək molekullarası qarşılıqlı təsirləri aradan qaldırmaq lazımdır ki, bu da onların bir-birilərindən uzaqda olduğu sistemlərdə, yeni duru məhlullarda mümkündür. Lakin bu halda polimer məhlullarının bir-biri ilə qarşılıqlı təsirləri bu molekullarla həlledicinin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlərlə əvəz olunurlar. Ona görə də polimer məhlullarının termodinamikasının qarşısında duran ən əsas məsələ polimer məhlullarının həlledici ilə qarşılıqlı təsiri ilə makromolekulların məhsuldakı xassələri arasındakı asılılıqlara müəyyənləşdirilməsidir.

Qeyd etmək lazımdır ki, polimer məhlulları həqiqi molekulyar məhlullardan, yəni polimer molekulları məhlulda molekulyar dispersiya halında ola bilərlər. Belə məhlulların əsas xüsusiyyətləri ondan ibarətdir ki, onların hətta sonsuz duru məhlulları belə ideal məhlulların qanunlarına – Raul, Henri və Vant-Hoff qanunlarına tabe olurlar.

§3.1. Məhlulun əsas termodinamik xarakteristikaları

Əvvəllər qeyd olunduğu kimi məhlulun əsas xarakteristikaları məhlulun əmələ gəlmə (həllolma) entalpiyası (ΔH) və əmələgəlmə (həllolma) entropiyasıdır (ΔS). İzobar-izotermin

potensial (ΔG həllolanın Gibbs sərbəst enerjisi) bu iki kəmiyyətin funksiyasıdır:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.1)$$

Sabit təzyiqdə və temperaturda həllolma Gibbs sərbəst enerjisinin azalması ilə gedən özbaşına prosesdir. Beləliklə, komponentlər bir-birindən həll olduqda məhlulun sərbəst Gibbs enerjisi komponentlərin sərbəst enerjilərinin cəmindən kiçik olur:

$$G_{\text{məh.}} < \sum_i n_i G_i^o \quad (3.2)$$

Burada G_i^o -i-ci komponentin təmiz halda sərbəst enerjisi, n_i - i-ci komponentin mollarının sayıdır. (3.2)-dən görünür ki, həllolma sərbəst enerjisi mənfi olmalıdır:

$$\Delta G = G_{\text{məh.}} - \sum_i n_i G_i^o < 0 \quad (3.3)$$

Uyğun olaraq məhlulda komponentin kimyəvi potensialı (μ_i) onun həllolana qədərki kimyəvi potensialından kiçik olmalıdır ($\mu_i < \mu_i^o$ və ya $\Delta\mu_i < 0$) $\Delta G < 0$ və $\Delta\mu_i < 0$ şərtləri komponentlərin bir-birinə olan hərisliyi kriteriyalarıdır. Bu hərislik ΔG və $\Delta\mu_i$ kəmiyyətlərinin mütləq qiymətləri ilə xarakterizə olunur.

§3.2. Bəzi sinif məhlullar

Molekulların eyni cür qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin qarışığı ideal məhlul adlanır. İdeal məhlulun xassələri komponentlərin xassələrinin additiv cəminə bərabər olur. Belə məhlullar Henri, Raul və Vant-Hoff qanunlarına tabe edirlər.

$$P_2 = K \cdot x \quad (3.4)$$

$$P_1 = P_1^o (1 - x) \quad (3.5)$$

$$\Delta\mu_i = RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \quad (3.6)$$

$$\Delta\mu_i = RT \ln x_i \quad (3.7)$$

Burada P_1 və P_2 komponentlərin parsial təzyiqləri, x – məhlulda komponentin mol hissəsi, $\Delta\mu_i$ kimyəvi potensialın həllolma zamanı dəyişməsi, R – universal qaz sabiti, T – mütləq temperatur, K – Henri sabiti, P_i^0 – komponentin təmiz halda təzyiqidir. Əksər hallarda məhlullar 11.4-11.7 tənliklərinə tabe olurlar. Belə məhlullar ideal olmayan məhlullar adlanırlar. İdeallıqdan ($P_i/P_i^0 = x_i$) kənara çıxma müsbət ($P_i/P_i^0 > x_i$) və mənfi ($P_i/P_i^0 < x_i$) ola bilər. İdeallıqdan kənara çıxmanı xarakterizə etmək üçün məhlulun xassəsinin onda ideal məhlul haldakı qiyməti ilə fərqi, yəni üzafi kəmiyyətlər daxil olunurlar. Məsələn, kimyəvi potensialın, entropiyanın, entalpiyanın və sərbəst enerjinin izafi qiymətləri aşağıdakı kimi təyin olunurlar:

$$\Delta\mu_i^{iz.} = \Delta\mu_i - \Delta\mu_i^{id.} = RT \ln \gamma_i \quad (3.8)$$

$$\Delta\bar{S}_i^{iz.} = S_i - S_i^{id.} = -K \ln \gamma_i - RT (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_p \quad (3.9)$$

$$\Delta\bar{H}_i^{iz.} = -RT^2 (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_p \quad (3.10)$$

$$\Delta\bar{G}_i^{iz.} = R \ln \gamma_i \quad (3.11)$$

Burada γ_i i -ci komponentin real məhlulda aktivlik əmsəlidir ($\gamma_i = a_i/x_i$) və əgər aktivliyi (a_i) $RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^0$ ilə ifadə etsək

$$\Delta G^{iz.} = \sum x_i \Delta\mu_i^{iz.} = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (3.12)$$

$$\Delta H^{iz.} = \Delta H = \sum x_i \Delta\bar{H}_i^{iz.} = RT^2 \sum x_i (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_p \quad (3.13)$$

$$\Delta S^{iz.} = \sum x_i \Delta\bar{S}_i^{iz.} = -R \sum x_i \ln \gamma_i - RT \sum x_i (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_p \quad (3.14)$$

olar.

§3.3. Requlyar məhlullar

Əmələ gəldikdə $\Delta H \neq 0$ olan komponentlərin molekullarının paylanması tam xaoitik olan, yəni həllolma entropiyası ideal məhlulların həllolma entropiyasını bərabər olan və komponentlərin qarışması həcm dəyişməməsi ilə müşayiyyət olunan məhlulları Gildebrand requlyar məhlullar adlandırmışdır. Bu zaman təmiz maye komponentlərinin həllolma enerjisi E_{qar} məhlulun bir molunun molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisi ilə (E_{μ}^1) təmiz maye komponentlərin molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir enerjilərinin (E_i^0) cəminin fərqinə bərabər olur.

$$\Delta F_{qar.} = 2\pi N_0 \cdot V \varphi_1 \varphi_2 \left(\frac{2}{V_1 V_2} \int_0^{\infty} \varepsilon_{12} \rho_{12} r^2 dr - \frac{1}{V_1^2} \int_0^{\infty} \varepsilon_{12} \rho_{12} r^2 dr - \frac{1}{V_2^2} \int_0^{\infty} \varepsilon_{22} \rho_{22} r^2 dr \right) \quad (3.15)$$

Burada V – məhlulun bir molunun həcmi; ε_{11} , ε_{22} və ε_{12} müxtəlif cütləri enerjiləri ρ_{11} , ρ_{22} və ρ_{12} təsadüf seçilmiş həcmdə molekulun 1-ci, 2-ci və 3-cü növ molekul olma ehtimalları, r – ixtiyarı seçilmiş mərkəzi molekuldan olan məsafə, φ_1, φ_2 – komponentlərin məhlulun mol-həcmi paylarıdır:

$$\varphi_1 = V_1(1-x)/[V_1(1-x) + V_2x]; \quad \varphi_2 = V_2x/[V_1(1-x) + V_2x]$$

(11.15)-də bir neçə çevrilmələr apardıqdan sonra ΔE_{qar} üçün

$$\Delta F_{qar.} = V \varphi_1 \varphi_2 \left[\left(E_1^0/V_1 \right)^{1/2} - \left(E_2^0/V_2 \right)^{1/2} \right]^2 \quad (3.16)$$

Gildebrand-Sketqard tənliyini alırıq. Burada E_i/V_i komponentlərin kogeziya enerjisinin sıxlığı, $\delta = (E_i/V_i)^{1/2}$ isə həllolma əmsalı və ya həllolma parametri adlanır. (3.16)-da orta

mötərizədəki kəmiyyətlər fərqi məhlulun ideal məhluldan kənara çıxmasını xarakterizə edir.

Requlyar məhlullar nəzəriyyəsinin çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, bu nəzəriyyədə məhluladakı molekulların düyülüşünün istilik effektindən asılı olmamasının, yəni $\Delta H \neq 0$ şərti daxilində ideal həllolma entropiyasının qəbul olunmasıdır. Ona görə bu nəzəriyyə yalnız komponentlərinin molekulları praktiki olaraq qeyri-polyar olan və qarışdıqda həcmi çox cüzi dəyişən məhlulları tətbiq olunur.

Məhlulun komponentlərinin məhlulda qeyri-bərabər paylanması nəzərə alınması ciddi requlyar məhlullarının nəzəriyyəsinin əsasını təşkil edir. Bu növ məhlulların nəzəriyyəsi qəfəs modelinə əsaslanır və bu modeldə aşağıdakı fərziyyələr edilir:

1) məhlulun strukturu kvazikristallik (yaxın nizamlılıq) hesab olunur və maye komponentlərin və məhlulun hissəcikləri eyni z koordinasiya ədədinə malikdirlər;

2) Yalnız bir-birinə çox yaxın olan molekulların qarşılıqlı təsirləri nəzərə alınır;

3) Potensial enerji konfigurasiya (bütün molekulların qəfəsin düyünlərində yerləşdirilməsi enerjisi) və okustik (molekulların tarazlıq vəziyyəti ətrafındakı rəqs enerjisi) enerji kimi iki növ qəbul olunur.

4) Hər bir molekul qəfəsdə bir yer tutur (molekullar eyni həcmdə və formada olurlar); müxtəlif mayələrin molekullarının fazada mübadiləsi enerjisi

$$E_{11} + E_{22} - 2E_{12} = -2W_{12} \quad (3.17)$$

kimi götürülür.

İki molekul yerlərini dəyişdikdə enerjisi E_{11} olan z dənə 1-1, enerjisi E_{22} olan z dənə 2-2 rabitəsi qırılır. Enerjisi E_{12} olan $2z$ rabitəsi yaranır. Qarşılıqlı mübadilə enerjisi sıfıra bərabər olduqda sistem atermik, sıfırdan fərqli olduqda isə atermik olmayan adlanır.

Sıfırıncı yaxınlaşmada ciddi requlyar məhlulların nəzəriyyəsi entalpiyanın dəyişməsi üçün

$$\Delta H = N_0(1-x)x \left(\Delta W_{12} - T \frac{\partial \Delta W_{12}}{\partial T} \right) \quad (3.18)$$

ifadəsinə gətirib çıxarır.

§3.4. Flori-Xaqqins nəzəriyyəsi. Həllolma entropiyasının hesablanması

Həllolma entropiyasının ilk nəzəri hesablamaları polimerlərin kiçik molekullu mayedəki atermik ($\Delta H = 0$) məhlulların üçün aparılmışdır.

Flori və Xaqqins məhlulların sxematik olaraq 3.1-ci şəkildə göstərilmiş kvazikristallik modelindən istifadə etmişlər. Şekillərdə ağ kürəciklər həlledicinin molekullarını, qara kürəciklər isə bir-biri ilə kimyəvi rabitələrlə əlaqədə olan polimer zəncirinin manqalarını göstərirlər. Qəbul olunur ki, həlledicinin molekulları polimer zəncirinin manqaları ilə yerlərini dəyişə bilirlər.

Bu isə yalnız polimer molekulu əylə bildiyi hallarda mümkündür. Müxtəlif adlı molekulların yerlərini dəyişə bilməsi onların düzülüş variantlarının sayını, yəni termodinamik ehtimalını artırır və bu isə öz növbəsində entropiyanın artması ilə müşayiət olunur. Beləliklə, aydın olur ki, həllolma entropiyasının qiyməti polimer zəncirinin manqaları arasındakı əlaqələrdən və məhlulun konsentrasiyasından asılı olmalıdır.

Həlledicinin kiçik konsentrasiyalarında (şəkil 3.1,a və 3.1,b); yəni həllolmanın və ya şişmənin başlanğıc mərhələlərində həlledici molekullarının düzülüş variantı hər iki hal üçün eyni olacaqdır, çünki ağ kürələr qara kürələrlə yerlərini dəyişərək istənilən vəziyyəti tuta bilirlər. Həlledicinin böyük konsentrasiyalarında (şəkil 3.2,a və 3.2,b) isə ağ kürələrin düzülüşü variantlarının sayı qara kürəciklər bir-öiri ilə rabitəli olmadığı halda daha çox olacaqdır.

Hesablamalarda bir sıra sadələşmələr qəbul edilmişdir:

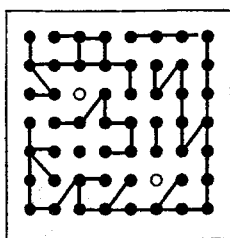
1) Polimerin bütün molekulları mütəhərrikdirlər və eyni

ölçüyə malikdirlər.

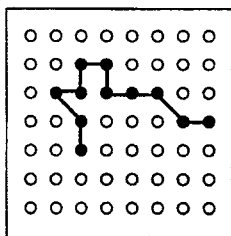
2) Kvizikristallik qəfəs hər birində ya həlledicinin bir molekulu, ya da həlledici molekulu ilə yerlərini dəyişə bilən polimer zəncirinin bir hissəsi yerləşmiş olan n_0 – xanadan ibarətdir.

3) Sistemdə n – həlledici molekulu və hər biri r hissədən ibarət olan N – zəncir vardır ($n_0=rN+n$).

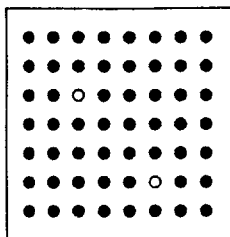
4) Əgər zəncirin hər hansı bir hissəsi müəyyən xanada yerləşibse, zəncirin ondan sonrakı hissəsinin yerləşə biləcəyi qonşu xanaların sayı qəfəsin koordinasiya ədədi adlanır və Z hərfi ilə işarə olunur.



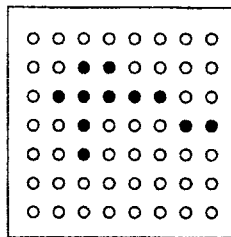
a)



a)



b)



b)

Şəkil 3.1

Şəkil ..2

Polimer zəncirinin mümkün konformasiyalarının sayının hesablanması metodu qəfəsə zəncirin hissələrinin ardıcıl olaraq doldurulmasından ibarətdir.

Əgər qəfəsdə artıq N – polimer zəncirinin və ya ekvivalent sayda həlledici molekullarının olduğunu qəbul etsək qəfəsin boş qalan xanalarının sayı (n_0-rN) – olacaqdır. Belə halda

$(N+1)$ -ci zəncirin birinci hissəsi qəfəsdə $(n_0 - rN)$ – sayda variantla yerləşəcəkdir. Əgər qəfəs boş olsaydı və zəncirin birinci hissəsi artıq qəfəsdə yerləşmiş olsaydı, onun ikinci hissəsi Z – sayda, yəni koordinasiya ədədi sayda variantla yerləşərdi. qəfəsin bir hissəsi tutulduğundan bu ədəd $(n_0 - rN)$ boş xanaların sayının, xanaların ümumi sayından fərqi qədər azalmalıdır, yəni zəncirin ikinci hissəsinin yerləşmə variantlarının sayı

$$\frac{Z(n_0 - rN)}{n_0}, \quad (3.19)$$

Zəncirin üçüncü hissəsinin yerləşməsinin mümkün olan variantlarının sayı isə

$$\frac{(Z-1)(n_0 - rN)}{n_0} \quad (3.20)$$

olacaqdır.

Polimer zəncirinin sonrakı hissəsinin qəfəsdə yerləşməsinin variantlarının sayı (3.20) düsturu ilə hesablanı bilər. Onda r hissədən ibarət bir zəncirin mümkün olan konformasiyalarının ν_{N+1} sayı

$$\nu_{N+1} = \frac{1}{2} \frac{(n_0 - rN)Z \cdot (n_0 - rN)(Z-1)^{r-2} (n_0 - rN)^{r-2}}{n_0 \cdot n_0^{r-2}} \quad (3.21)$$

olacaqdır. Alınmış ifadədə $\frac{1}{2}$ - vuruğunun daxil edilməsi onunla bağlıdır ki, hər bir zəncirin iki ucu vardır və onların hər biri qəfəsə daxil olan birinci hissə ola bilər və bu bütün hesablamalarda nəzərə alınmalıdır.

(3.21) ifadəsi sadələşdirildikdən sonra

$$\nu_{N+1} = \frac{1}{2} (Z-1)^{r-2} (n_0 - rN)^r n_0^{1-r} \quad (3.22)$$

şəklini alır.

Məhlulun W termodinamik ehtimalı bütün N sayda zəncirlərin və həlledicinin bütün molekullarının qəfəsdə yerləşmələri variantlarının sayının hasilinə bərabərdir.

$$W = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N V_N \quad (3.23)$$

(3.22) ifadəsi (3.23)-də yerinə yazıb və stirlinqin

$$\ln n! = N \ln N - N \quad (3.24)$$

düsturlarından istifadə etsək

$$W = \left(\frac{Z-1}{e} \right)^{(r-1)N} \left(\frac{1}{2} \right) \frac{(n-rN)^{N+n}}{n^n (r \cdot N)^N} \quad (3.25)$$

ifadəsini alırıq. Bu bərabərliyi loqarifmalayaraq entropiyanın

$$S = k \cdot \ln W \quad (3.26)$$

düsturunda nəzərə alsaq

$$S = k \cdot \ln W = -k \left(n \ln \frac{n}{n+rN} + N \ln \frac{N \cdot r}{n+rN} \right) + \quad (3.27)$$

$$k(r-1)N[\ln(Z-1) - 1] - kN \cdot \ln 2$$

olar. Bu ifadə polimer məhlulunun entropiyasıdır. Onda həllolma entropiyası

$$\Delta S^M = S_{\text{məh}} - (S_{\text{polimer}} + S_{\text{həlləddici}}) \quad (3.28)$$

kimi təyin oluna bilər. Əgər məhlulun hər iki təmiz komponenti ideal kristallik haldadırlarsa, yəni $S_{\text{polimer}} = 0$ və

$S_{\text{həlləddici}} = 0$ olarsa, həllolma entropiyası $\Delta S^M = S_{\text{məh}}$ olar. Əgər komponentlər maye halda olarsa, onda onların kristallik haldan maye hala keçməsi entropiyası (ΔS^*) hesablanmalıdır.

ΔS^* maddənin amorf və kristallik haldakı entropiyalarının fərqi. Kristallik halda entropiya sıfır olduğundan fərqi. Kristallik halda entropiya sıfır olduğundan amorf halın entropiyasını qəfəsdə ya yalnız polimer zəncirlərinin olduğunu ($n=0$), ya da yalnız həlləddici olduğunu ($N=0$) qəbul etməklə (3.27) ifadəsinə əsasən hesablamaq olar. Bu halda

$$\Delta S^* = k(r-1)N[\ln(Z-1)-1] - kN \ln 2 \quad (3.29)$$

alınır. Polimer ilə həlledici qarışdıqda isə həllolma entropiyası

$$\Delta S^M = S - \Delta S^* \quad (3.30)$$

olur. (3.27)-dən (3.29)-ü çıxsaq

$$\Delta S^M = -k \left(n \ln \frac{n}{n+rN} + N \ln \frac{Nr}{n+rN} \right) \quad (3.31)$$

alırıq. Burada $\varphi_1 = \frac{n}{n+rN}$ və $\varphi_2 = \frac{Nr}{n+rN}$ nisbətləri həlledicinin və polimerin məhluldakı həcm paylarıdır. Onda (3.31) ifadəsi

$$\Delta S^M = -k(n \ln \varphi_1 + N \ln \varphi_2) = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (3.32)$$

şəklinə düşür. Burada n_1 və n_2 komponentlərin mollarının sayıdır.

(3.32) ifadəsinə ideal məhlulların həllolma entropiyasının

$$\Delta S_{id}^M = -R(x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2) \quad (3.33)$$

ifadəsindən fərqli olaraq komponentlərin mol payları (x_1 və x_2) əvəzinə həcm payları (φ_1 və φ_2) daxil olurlar.

Yuxarıda alınmış nəticələrdən istifadə edərək komponentlərin parsial həllolma entropiyalarını ($\Delta \bar{S}_1$ və $\Delta \bar{S}_2$) tapmaq olar.

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\partial \Delta S}{\partial n} = -R \ln(1 - \varphi_2) - R \left(1 - \frac{1}{2} \right) \varphi_2 \quad (3.34)$$

$$\Delta \bar{S}_2 = \frac{\partial \Delta S}{\partial N} = -R \ln(1 - \varphi_1) + R(r-1)\varphi_1 \quad (3.35)$$

§3.5. Həllolmanın sərbəst enerjisi və istiliyi

Flora və Xaqqinsin hesablamaları atermik həllolma üçün aparılmışdır ($\Delta H = 0$). Buna uyğun olaraq bu növ məhlularda həllolma zamanın sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$\Delta G^M = -T\Delta S^M = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (3.36)$$

tənliyi ilə təsvir olunur.

Atermik olmayan qarışıqlar üçün $\Delta\mu_i$ -nin hesablaması üçün $\Delta\mu_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i$ tənliyindən istifadə olunmuşdur.

Bu tənlikdə $\Delta\bar{S}_i$, $\Delta\bar{n}_i$ -nin qiymətlərini yazsaq aşağıdakı tənlikləri alırıq:

$$\Delta\mu_1 = RT(1 - \varphi_1) + RT\left(1 - \frac{1}{r}\right)\varphi_2 + B\bar{V}_2\varphi_1^2 \quad (3.37)$$

$$\Delta\mu_2 = RT(1 - \varphi_1) + RT(r - 1)\varphi_1 + B\bar{V}_2\varphi_1^2 \quad (3.38)$$

Burada B parametri komponentlərin qarşılıqlı təsir parametridir. Xaqqins daha sonra komponentlərin aktivlikləri üçün

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}\right)\varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2 \quad (3.39)$$

$$\ln a_2 = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}\right)\varphi_1 + \chi_2\varphi_1^2 \quad (3.40)$$

Burada a_1 - həlledicinin və polimerin aktivlikləri, φ_1 və φ_2 - həlledicinin və polimerin məhluldakı həcm payları, \bar{V}_1 və \bar{V}_2 həlledicinin və polimerin məhluldakı parsial həcmli, χ_1 və χ_2 isə həllolma istiliyini və tam nizamsızlıqdan kənara çıxmaları nəzərə olan empirik sabitlərdir.

Asanlıqla göstərmək olar ki, (3.37) və (3.38) tənlikləri (3.39) və (3.40) tənlikləri ilə tamamilə eynidirlər. Nəzəriyyə-

də qəbul olunduğu kimi, hər bir polimer molekulunun r – hissədən təşkil olunduğunu və hər bir hissənin həcmnin bir molekulun həcminə bərabər olduğunu nəzərə alsaq 1 mol polimerin həcmnin 1 molhəllədicinin həcmindən r dəfə böyük olduğunu göstərir ($\bar{V}_2 = \bar{V}_1 r$). Onun $\frac{1}{r} = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}$ ifadəsini (3.37)-də

yerinə yazsaq, $\Delta\mu_1/RT = \ln a_1$ olduğunu nəzərə alsaq (3.39) ifadəsini alarıq. Buradan məntiqli olaraq belə nəticə çıxır ki, χ_1 empirik sabiti B parametri ilə, yəni komponentlərin həllolma parametrinin fərqi ilə

$$\chi_1 = B\bar{V}_1/RT \quad (3.41)$$

kimi əlaqədardır.

Böyük molekulyar kütləyə malik polimer üçün \bar{V}_1/\bar{V}_2 çox kiçik olduğundan (3.39) tənliyi aşağıdakı sadə şəkllə düşər:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_1) + \varphi_2 + \chi_1^2 \varphi_2^2 \quad (3.42)$$

χ_1 -parametri polimer məhlullarının nəzəriyyəsində çox mühüm rol oynayır və polimerlə həllədicisi arasındakı qarşılıqlı təsir parametri və ya Flora-Xaqqins parametri adlanır. Bu parametr qarşılıqlı mübadilə enerjisi W_{12} ilə (3.17)

$$\chi_1 = \frac{zW_{12} \cdot r}{RT} \quad (3.43)$$

tənliyi ilə əlaqədardır. Əslində χ_1 ölçüsüz parametr olaraq polimerlə həllədicinin qarşılıqlı təsir enerjisinin RT kinetik enerjisinə nisbətini xarakterizə edir.

χ_1 -in təyin etmək üçün (3.42) tənliyini başqa şəkildə yazsaq:

$$\ln \left(\frac{P_1}{P_1^0} \right) = \ln(1 - \varphi_1) + \varphi_2 + \chi_1^2 \varphi_2^2 \quad (3.44)$$

P_1/P_1^0 - kəmiyyətini həlledicinin buxarının nisbi təzyiqini təcrübədən taparaq və

$$2,303 \lg \frac{P_1}{P_1^0(1-\varphi_2)} / \varphi_2 - \text{kəmiyyətinin polimerin həcmi}$$

payından (φ_2) asılılığını quraraq alınan xəttin bucaq əmsalı vasitəsilə χ_1 -i təyin etmək digər üsul məhlulun osmotik təzyiqin

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln a_1 \quad (3.45)$$

ifadəsində (3.39)-dan $\ln a_1$ -in qiymətini yerinə yazsaq və bir sıra riyazi əməliyyatlar aparsaq

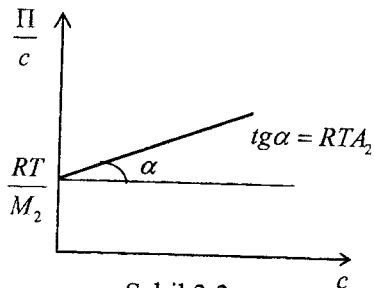
$$\frac{\pi}{c} - \frac{RTd_1c^2}{3M_1d_2^2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) c \quad (3.40)$$

ifadəsini alırıq. Burada d_1 və d_2 – həlledicinin və polimerin sıxlıqları, M_1 və M_2 isə onların molekulyar kütlələridir. (3.46)-da sol tərəfində ikinci həddi kiçik konsentrasiyalarda nəzərə almamaq olar. Onda (3.46) ifadəsi əvvəllər aldığımız

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M_2} + A_2c \right) \quad (3.47)$$

ifadəsinə çevrilər. (3.47)-dən göründüyü kimi birinci virial əmsal bilavasitə polimerin molekulyar kütləsi ilə əlaqədardır: $A_1=1/M_2$. İkinci virial əmsal isə $\pi/c-c$ asılılığında düzləttini bucaq əmsalı ilə xarakteriz olunur (şəkil 3.3).

Müxtəlif həlledicilərdə $\pi/c-c$ xəttinin bucaq əmsalı müxtəlif olacaqdır. Ekvakon-



Şəkil 3.3

sentrasiyalı məhlullar üçün bu əmsal π və $|\Delta H|$ böyük olduqca böyük qiymətlər alacaqdır. Beləliklə, A_2 polimerin həllediciyi hərisliyini xarakterizə edir.

İdeal məhlullar üçün $\pi/c = f(c)$ asılılığı məlum olduğu kimi Vant-Hoff qanunu ilə, grafikdə (şəkil 3.2) absis oxuna paralel düz xətlə xarakterizə olunur. Bu halda $A_2=0$ olur.

Beləliklə, $A_2=0$ olduqda həlledici ideal, $A_2 > 0$ olduqda yaxşı, $A_2 < 0$ olduqda isə pis həlledici hesab olunur.

Cədvəl 3.1-də bir sıra sistemlər üçün ikinci virial əmsalların qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 3.1

Polimer	$M \cdot 10^{-3}$	Həlledici	Temperatur, °C	$A_2 \cdot 10^{-4}$ $m^3 \cdot mol/kq^2$
Polistirol	1600	toluol	22	3,12
	1600	dixloretan	22	2,88
	1600	sikloheksan	27	-0,37
Poliizobutilen	720	sikloheksan	30,0	5,38
	720	benzol	40,0	1,51
Polivinilksetat	200	aseton	30,0	6,0
	200	metiletilton	30,0	4,6

Cədvəldən görüldüyü kimi müxtəlif həlledicilər eyni polimərə müxtəlif hərisliklərə malikdirlər.

İndi yenidən χ_1 -lə ikinci virial əmsal arasındakı münasibətə qayıdaq. (3.46)-dan $\pi/c - c$ asılılığının bucaq əmsalı

$$\frac{RTd_1}{M_1d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \quad (3.48)$$

ifadəsinə bərabərdir. Buradan χ_1 -lə A_2 arasında

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \quad (3.49)$$

münasibətini alırıq. (3.49)-la yuxarıda deyilənləri müqayisə etsək, ideal həlledicilər üçün $A_2 = 0$ $\chi_1 = 1/2$; yaxın həlledicilər üçün $A_2 > 0$ $\chi_1 < 1/2$; pis həlledicilər üçün $A_2 < 0$ $\chi_1 > 1/2$ qiymətlərini alırıq.

Beləliklə, χ_1 -həlledicinin polimerə termodinamik hərisliyini göstərir. Qeyd edək ki, çox yaxşı həlledicilər üçün χ_1 mənfi qiymətlərdə ala bilər.

Tezliylə, Dji və Trilo təbii kauçuk-benzol məhlulunu (qeyri-polyar həllolan – qeyri polyar həlledici məhlulu) tədqiq edərək bu sistem üçün həllolma entropiyasının təqribi qiyməti ilə nəzəri hesablanmış qiymətlərinin üst-üst düşdüyünü və χ_1 parametrinin qiymətinin digər oxşar sistemlər üçün olduğu kimi konsentrasiyadan asılı olmadığını göstərdilər.

Lakin polyar məhlular üçün χ_1 konsentrasiyadan asılı olur və əksər hallarda konsentrasiya artıqca artır. Bir sıra hallarda χ_1 konsentrasiya artıqca azalır və bəzən mənfi qiymətlər alır.

(3.41) və (3.49) ifadələrinin müqayisəsi göstərir ki, χ_1 parametri ikili xarakter daşıyır. Bir tərəfdən χ_1 kogeziya enerjisinin sıxlığı ilə, yəni daxili qarşılıqlı təsir enerjisi ilə, digər tərəfdən isə termodinamik hərisliyi xarakterizə edən ikinci virial əmsalla əlaqədardır. Bu isə onu göstərir ki, χ_1 daxili enerji ilə yanaşı həllolma entropiyasından da asılıdır.

Bu ikili xüsusiyyət onunla əlaqədardır ki, nəzəriyyədə yalnız molekulların yerdəyişməsi ilə bağlı həllolma entropiyası (kombinatorial entropiya) nəzərə alınmışdır. Əslində isə, istilik hərəkəti nəticəsində kombinatorial olmayan həllolma sonralar qalq kimyəvi potensial ($\Delta\mu_1^2$) anlayışını daxil etmişdir.

$$\Delta\mu_1^2 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_{1,kom.olm} \quad (3.50)$$

Bu parametrl $\Delta\mu_1$ -dən $T\Delta S_{1,kom}$ həddi ilə fərqlənir. Onda (3.35)-i nəzərə alsaq $\Delta\mu_1$ və $\Delta\mu_1^2$ kəmiyyətləri bir-biri ilə (r -in böyük qiymətlərində)

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^2 - T\Delta\bar{S}_{1,kom}. \quad (3.51)$$

ifadəsi ilə bağlı olacaqdır. Bu halda (3.39) düsturu

$$\frac{\Delta\mu_1^2 - T\Delta\bar{S}_{1,kom.}}{RT} = \frac{T\Delta\bar{S}_{1,kom.}}{RT} + \chi_1\varphi_2^2 \quad (3.52)$$

şəklində yazıla bilər. Buradan χ_1 üçün

$$\chi_1 = \frac{\Delta\mu_1^2}{RT\varphi_2^2} = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2} = \frac{\Delta\bar{S}_{1,kom.olm.}}{R\varphi_2^2} \quad (3.53)$$

alırıq. (3.53)-də birinci hədd yalnız həllolma entalpiyasından asılıdır və χ_H ilə, ikinci hədd isə kombinator olmayan həllolma entropiyası isə əlaqədardır və χ_S ilə işarə olunur:

$$\chi_H = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2}; \chi_S = -\frac{\Delta\bar{S}_{1,kom.olm.}}{R\varphi_2^2} \quad (3.54)$$

Beləliklə, χ_1 -in ümumi qiyməti

$$\chi_1 = \chi_H + \chi_S \quad (3.55)$$

alınacaqdır.

Yuxarıda qeyd olunanlar onu göstərir ki, χ_1 ikinci virial əmsalların qiymətinə və ya buxar təzyiqinin azalmasına əsaslanaraq hesablanan qiymətləri doğrudan da onun termodinamik hərisiyi xarakterizə etdiyini göstərir. Komponentlərin həllolma qabiliyyətlərinin fərqiə əsaslanaraq hesablanan χ_H isə onu termodinamik hərisliyini əks etdirməyən hissəsini təşkil edir.

Bu səbəbdən $(\delta_1 - \delta_2)$ -nin eyni qiymətlərində polimer bir həl-
 lecidə həll olur, digərində isə həll olmur. Deməli, həllolma
 parametrlərindən başqa həllolma həm kombinatorial, əhm də
 kombinatorial olmayan həllolma entropiyalarının nəzərə alın-
 ması vacibdir.

§3.6. Polimer məhlullarında fazaların tarazlığı

Məhlul iki maye fazaya ayrıldıqda kritik nöqtədə aşağı-
 dakı şərtlər ödənilir:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} \right)_k = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi_2^2} \right)_k = 0 \quad (3.56)$$

(3.37) ifadəsini diferensialayıb, alınan nəticələri sıfıra bə-
 rəbər etsək iki tənlik alarıq:

$$\frac{1}{1 - \varphi_{2,k}} - \left(1 - \frac{1}{r} \right) - 2\chi_{1,k}\varphi_{2,k} = 0 \quad (3.57)$$

$$\frac{1}{(1 - \varphi_{2,k})^2} - 2\chi_{1,k} = 0 \quad (3.58)$$

Buradan

$$\varphi_{2,k} = \frac{1}{1 + r^{1/2}} \quad (3.59)$$

və

$$\chi_{1,k} = \frac{(1 + r^{1/2})^2}{1 - \varphi_{2,k}} = \frac{1}{2r} + \frac{1}{r^{1/2}} + \frac{1}{2} \quad (3.60)$$

alarıq. (3.59) və (3.60) tənliklərindən görünür ki, r -in böyük
 qiymətlərində yeni polimerlərin molekulyar kütləsinin böyük
 qiymətlərində $\varphi_{2,k}$ sıfır, $\chi_{1,k}$ isə $\frac{1}{2}$ qiymətlərinə yaxınlaşırlar.
 Bu onu göstərir ki, polimer məhlulları fazaları ayrıldıqda faza-
 lara ayılma kritik konsentrasiyası kiçik olmalıdır, yəni faza ta-

razlıq əyrisi kiçik konsentrasiyalar oblastına sürüşməlidir. (11.60)-a görə kritik nöqtədə məhlul özünü ideal məhsul kimi aparmalıdır ($\chi = 1/2$). Bu isə sözsüz ki, o həqiqətə uyğun deyil, çünki kritik nöqtəyə yaxınlaşdıqda məhlulun ideallıqdan müsbət kənara çıxması baş verir və fazaları ayrılma izafi sərbəst enerjinin müsbət qiymətlərində baş verir.

§3.7. Duru polimer məhlullarının nəzəriyyəsi

İfrat duruldulmuş məhlullar üçün (3.34) tənliyindən $\ln(1 - \varphi_2)$ həddini sıraya ayıraraq birinci iki həddlə kifayətlənsək $\Delta\bar{S}_1$, üçün

$$\Delta\bar{S}_1 = -R \left(-\frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_3}{2} \right) \quad (3.61)$$

alarlıq. R-in böyük qiymətlərində $\varphi_{r/2}$ -in kiçik olduğunu nəzərə alsaq (3.61)

$$\Delta\bar{S}_1 = -R \frac{\varphi_2^2}{2} \quad (3.62)$$

kimi olar.

Polimerin parsional həllolma entropiyası müxtəlif həlledicilərdə müxtəlif olduğundan flora həllolma entropiyasına həlledicinin təsirini xarakterizə edən ψ_1 parametrini daxil etmişdir:

$$\Delta\bar{S}_1 = R \cdot \psi_1 \cdot \varphi_2^2 \quad (3.63)$$

Daha sonra

$$\Delta\bar{H}_1 = RTk_1 \cdot \varphi_2^2 \quad (3.64)$$

qəbul edib ifrat duru məhlul üçün Flori

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 = RT(k_1 - \varphi_1)\varphi_2^2 \quad (3.65)$$

tənliyini almışdır. $\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1$ tənliyində $\Delta\bar{S}_1 = R\varphi_2^2/2$

və $\Delta\bar{H}_1 = RT \chi_H \cdot \varphi_2^2$ qiymətlərini yazsaq

$$\Delta\mu_1 = RT \left(\chi_H - \frac{1}{2} \right) \varphi_2^2 \quad (3.66)$$

alarıq. Buradan

$$\chi_H - \frac{1}{2} = k_1 - \psi_1 \quad (3.67)$$

olar. $\theta = k_1 T / \psi_1$ parametrini daxil etsək (3.65)

$$\Delta\mu_1 = RT \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \varphi_2^2 \quad (3.68)$$

şəklinə düşər. Axıncı tənliklərdən görünür ki, θ -nın ölçüsü temperatur ölçüsüdür. Bu temperatur θ - temperatura və ya Flori temperaturu adlanır.

İdeal məhlul üçün $\Delta\mu_1 = RT \ln x_1$. Əgər ideal məhlul çox duru olarsa, yəni $x_1 \rightarrow 1$, $\ln x_1 \rightarrow 0$ olarsa $\Delta\mu \rightarrow 0$ olar. (3.68)-dən görünür ki, bu yalnız $\theta = T$ olduğu olur. Beləliklə, θ - temperatura elə temperaturdur ki, bu temperaturda polimerin duru məhlulları ideallıqdan kənara çıxmırlar.

İdeal duru məhlullardan osmotik təzyiq

$$\pi = cRT \quad \text{və ya} \quad \pi / c = RT \quad (3.69)$$

qiymətlərini alır. Beləliklə, ideal duru məhlullarda ikinci virial əmsal sıfıra bərabərdir. Belə halda demək olar ki, θ -temperaturda ikinci virial əmsal sıfıra bərabərdir.

Digər tərəfdən (3.67). və $\theta = kT / \psi_1$ tənliklərindən istifadə edərək θ -temperaturu $\chi_{1,kr}$ -lə ifadə edə bilərik:

$$\chi_{1,kr} = \frac{1}{2} - \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T_{kr}} \right) \quad (3.70)$$

(3.70)-də (3.60)-dan $\chi_{1,kr}$ qiymətini yazsaq

$$\frac{(1+\sqrt{r})^2}{2r} = \frac{1}{2} - \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T_{kr.}}\right) \quad (3.71)$$

alarıq. Buradan $T_{kr.}$ üçün

$$\frac{1}{T_{kr.}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta} \cdot \frac{1}{\psi_1} \left(\frac{1}{\sqrt{r}} + \frac{1}{2r}\right) \quad (3.72)$$

qiymətini tapa bilərik.

Makromolekul zəncirində seqmentlərin r sayı μ molekulyar kütlə ilə mütənasib olduğundan

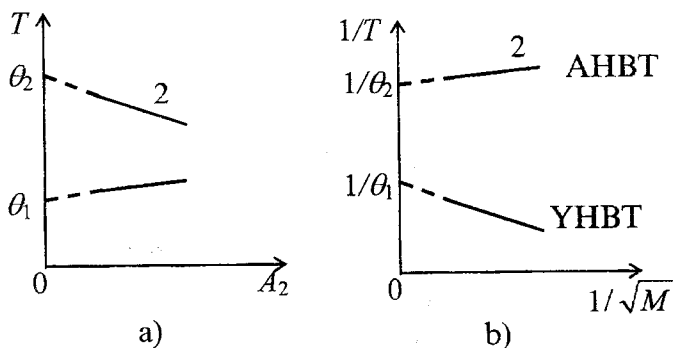
$$\frac{1}{T_{kr.}} = \frac{1}{\theta} + k \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (3.73)$$

olar. K - mütənasiblik əmsəlidir.

(3.73)-dən görünür ki, $M \rightarrow \infty$ ($1/\sqrt{M} \rightarrow 0$) olduqda $\theta = T_{kr.}$ olur. Beləliklə, temperatura sonsuz böyük molekulyar kütləyə malik olan polimerin həllolmasının kritik temperaturudur. Aydındır ki, $T > T_{kr.}$ temperaturlarında polimerin homoloji sırasında bütün fraksiyaların verilməsi həlledicidə qeyri-məhdud həll olurlar.

Yuxarıda qeyd olunanlardan belə nəticə alınır ki, θ -temperaturunu təyin etmək üçün ya müxtəlif temperaturda ikinci virial əmsal (A_2) təcrübi olaraq ölçülür və $T(A_2)$ asılılığı A_2 -nin sıfır qiymətinə ekstrapolyasiya olunur (şəkil 3.4a), ya da polimerin müxtəlif fraksiyalarının həllolmasının kritik temperaturu tanılır və $1/T_{kr.} - 1/\sqrt{M}$ asılılığı $1/\sqrt{M} \rightarrow 0$ qiymətinə ekstrapolyasiya olunur (şəkil 3.4b).

(3.4) şəklindən görünür ki, İHBT-na malik olan sistemlər üçün $A_2 = f(T)$ və $1/T_{kr.} = f(1/\sqrt{M})$ asılılıqları şəkildə 1 düz xəttləri ilə, AHBT-na malik olan sistemlər üçün isə şəkildə 2 düz xəttləri ilə göstərilməlidir. 2 düz xətlərini ekstrapolyasiya etdikdə ikinci θ -temperaturunu alırıq. Bu temperatura potensial temperaturu adlanır. Aydındır ki, sistem həm YHBT və



Şəkil 3.4

həmdə AHBT-na malik olduqda onun iki θ -temperaturu olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, θ -temperaturda bu iki üsulla alınan qiymətləri bir çox hallarda üst-üstə düşür.

Duru məhlulların nəzəriyyəsi məhlulun bəzi termodinamik xarakteristikalarını qarşılıqlı təsirdə olmayan mütəhərrik polimer zəncirlərinin aldıkları yumaq konformasiyasının ölçüləri ilə əlaqələndirməyə imkan verir.

Yumaqların ölçülərinin hesablanması polimer zəncirinin başlanğıc və son nöqtələrinin arasındakı orta kvadratın məsafənin (II fəsil) hesablanmasına gətirilir. Bir çox hallarda yumağın ölçülərinin işıqın səpilməsi metodu ilə tapılmış qiymətləri nəzəri hesablamalardan alınan qiymətlərdən böyük olur. Bu onunla əlaqədardır ki, nəzəri hesablamalarda molekul daxili qarşılıqlı təsirlər nəzərə alınmır. Lakin məlumdur ki, bir-birindən zəncir boyu uzaqda olan monopolimerləri molekulun mütəhərrikliyi hesabına fəzada yaxınlaşaraq itələmə və ya cəzibə qüvvələri ilə qarşılıqda təsirdə ola bilərlər və bunun nəticəsində polimer yumağının həcmi dəyişir.

Uzaq nizamlılıq qarşılıqlı təsirlərinin polimer yumağının həcminə təsiri həcm effekti adlandırılmışdır. Nəzəri hesablamalarda həcm effektinin nəzərə alınması bir sıra konformasiyaları, əsasən də yığılması konformasiyaları aradan çıxarmaq

deməkdir, çünki heç bir cüt monomer (manqa) eyni zamanda bir həcm elementində yerləşə bilməz. Bu effekt bəzən təcrid olunmuş həcm effekti adlanır.

Polimer zəncirində bir-birindən uzaqda yerləşən qrupların həcm artması ilə nəticələnən qarşılıqlı təsiri əyrinin təsiri zəncirin yüksək elastiklik halında olduğu haldakı xətti dartılmaya ekvivalentdir. Tutaq ki, yumağın ölçülü onun θ -həlledicidəki ölçüsünə h_0 nəzərdən α dəfə dartılmışdır. Onda yumağın həqiqi ölçüsü

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \alpha \sqrt{\bar{h}_0^2} \quad (3.74)$$

alacaqdır. Belə halda Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsi Floriyə görə

$$\frac{\partial G_{11}}{\partial \alpha} = -3kT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (3.75)$$

kimi olur.

Məhlulda yumağın ölçüsünə həcmi effektlə yanaşı polimerin həlledici ilə qarşılıqlı təsiri də öz payını verir.

Həlledicinin molekulları yumağın daxilinə keçərən onu şişdirir. Şişmə nəticəsində sərbəst enerjinin yumağın ölçülərinə görə dəyişməsi

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \alpha} = \frac{Gc_M \cdot kT(k - \psi_1)M^{1/2}}{\alpha^4} \quad (3.76)$$

tənliyi ilə təsvir olunur. Burada k -Bolsman sabiti, C_M sistemin xassəsindən asılı parametr, M – polimerin molekulyar kütləsidir.

Yumağın ölçülərin böyüməsi ilə bağlı sərbəst enerjinin ümumi dəyişməsi

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \alpha} = \frac{GC_M \cdot kT(k_1 - \psi_1)M^{1/2}}{\alpha^4} - 3kT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (3.77)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Tarazlıq halında $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \alpha} = 0 \right)$

$$\frac{2C_M(k_1 - \psi_1)M^{1/2}}{\alpha^4} = \alpha - \frac{1}{\alpha} \quad (3.78)$$

və ya

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M\psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{1/2} \quad (3.79)$$

olar.

(3.79)-dan görünür ki, yumağın ölçüsü polimerin molekulyar kütləsindən və həllolma entropiyasından kəskin asılıdır (ψ_1 həddi)

(3.73) tənlikdən eyni zamanda görünür ki, $T = \theta$ olduqda $\alpha = 1$ olur. beləliklə, duru məhlul üçün elə temperatur mövcuddur ki (θ -temperatur) bu temperaturun o özünü ideal məhlul kimi aparır, "həyəcanlanmamış" olur.

§3.8. Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinin bəzi aspektləri

Termodinamik funksiyaların Flori və Xaqqins tərəfindən aparılan nəzəri hesablamalar yüksəkmolekullu birləşmələrin həllolma prosesini başa düşməyə kömək etməklə yanaşı məhlulların ümumi nəzəriyyəsinin inkişafına güclü təkan vermişdir.

Termodinamika sahəsində görkəmli mütəxəssis Quqen-qeymin dediyinə görə məhlullar nəzəriyyəsi sahəsində əldə olunmuş nailiyyətlər əsasən yüksəkmolekullu birləşmələrin məhlullarının tədqiqi ilə əlaqədardır. Lakin, bu nəzəriyyə bir sıra faktları izah edə bilmir və alınan nəticələrin bəziləri təcrübədə təsdiq olunmur.

Əvvəla Flori-Xaqqins nəzəriyyəsi göstərir ki, polimer məhlullarında yalnız bir böhran temperaturu – yuxarı həllolma böhran temperaturu (YHBT) olmalıdır. Lakin təcrübədə bu böhran temperaturundan başqa aşağı həllolma böhran temperaturu da müşahidə olunur.

Nəzəriyyəyə görə qeyri-polyar polimerlər qeyri-polyar həlledicilərdə həll olduqda proses endotermik olmalı, yəni udul-

ma ilə ($\Delta H > 0$) müşayiət olunmalıdır. Lakin bir sıra polimerlər üçün həll olmanın ekzotermik olduğu ($\Delta H < 0$) müşahidə olunur.

Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinə görə χ_1 parametri məhlulun konsentrasiyasından asılı deyil. Əslində isə təcrübə göstərir ki, bu parametr konsentrasiyadan asılıdır və bu asılılıq özünü poliyar sistemlərdə daha kəskin büruzə verir.

Flori-Xaqqins nəzəriyyəsinin yuxarıda qeyd olunan çatışmazlıqlarla ondan çıxan bir sıra nəticələrə əsaslanaraq qəbul edilmiş sadələşdirilmələrlə əlaqədardır:

1. Həllolmanın entropiyasının əsas düsturu atermik ($\Delta H = 0$) məhlullar üçün çıxarıldığı halda, atermik olmayan məhlulların həllolma entropiyasını hesablamaq üçün tətbiq edilmişdir. Belə dəqiqlik çox kiçik həllolma istilik effektinə malik həllolma proseslərinə tətbiq oluna bilsə də, həllolma prosesində udulma və ya ayrılma istiliyi böyük olan həllolma proseslərinə tətbiq oluna bilməz. Belə məhlullarda molekulların güclü yönəlmiş düzülüşündə yeni assosiasiya və solvatsiya prosesləri müşahidə olunur ki, bu da entropiyanın əlavə dəyişməsinə səbəb ola bilər. Molekulların məhlulda qarşılıqlı riyasiasiyası, effektini nəzərə almaq cəhətləri olmuş və göstərilmişdir ki, bu cür həllolma prosesində entropiya azalır.

2. Nəzəri tənliklərin əsasında mütəhərrik zəncirlər haqqındakı təsəvvürlər durur. Lakin bir çox hallarda Flori-Xaqqins tənliyi istənilən mütəhərriklik dərəcəsinə malik olan polimer məhlullarına tətbiq olunmuşdur. Aydınır ki, zəncirlərin mütəhərrikliyi azaldıqca həllolma entropiyasının hesablanmış və təcrübədən tapılmış qiymətləri arasındakı fərq artacaqdır.

3. Flori-Xaqqins nəzəriyyəsi duru məhlulları kifayət qədər dəqiq təsvir etmir. Bu, nəzəriyyədə şişmiş makromolekulyar yumağın həcmində seqmentlərin konsentrasiyasının düzgün olmayaraq sabit qəbul edilməsi ilə əlaqədardır. Əslində polimer yumaqlarının mərkəzləri arasındakı orta məsafə ətalət mərkəzinin orta kvadratik qiymətindən çox böyükdür.

4. Qəfəs nəzəriyyəsinin çatışmayan cəhətlərindən biri həllolma nəticəsində məhlulun həcmnin dəyişməsi effektinin

nəzərə alınmamasıdır. Bu nəzəriyyədə əsassız olaraq komponentlərin molekullarının qəfəsin hər bir xanasında hərəkətləri nəzərə alınmamışdır.

Buradan isə belə nəticə çıxır ki, entropiya yalnız müxtəlif adlı molekulların yerlərini dəyişmə hesabına artır, başqa sözlə, Flori-Xaqqins nəzəriyyəsi həllolmanın yalnız kombinator entropiyasının dəyişməsini nəzərə alır.

Bir sözlə, məhlulların qəfəs nəzəriyyəsi mayələrin ən əsas xassəsini, yəni molekulların qarşılıqlı düzülüşündəki qeyri-nizamlılığını nəzərə almır.

Son vaxtlar məhlulların nəzəriyyəsi problemlərinin həlli üçün uyğun hallar prinsipindən və ya qanunundan geniş istifadə olunur.

Cisimlərin xassələrinin gətirilmiş kəmiyyətlərlə ifadə olunan halları uyğun hallar adlanır. Gətirilmiş kəmiyyətlər dedikdə cismin hər hansı xassəsinin xarakterizə edən parametrin gətirilmiş və ya normallaşdırıcı parametərə nisbəti olan adsız kəmiyyət başa düşülür.

Uyğun hallar qanununa görə gətirilmiş kəmiyyətlər arasındakı asılılıq bütün tədqiq olunan maddələr sırası üçün bir dənə ümumi qrafiklə təsvir olunur.

Real qazlar üçün

$$\varepsilon = \frac{T}{\tau_{böh.}}; \quad \pi = \frac{P}{P_{böh.}}; \quad \omega = \frac{V}{V_{böh.}} \quad (3.80)$$

böhran parametrləri gətirilmiş parametrlər rolunu oynayır. $T_{böh.}$, $P_{böh.}$, $V_{böh.}$ uyğun olaraq, maddənin böhran temperaturu, böhran təzyiqi və böhran həcmidir. Məsələn, real qazlar üçün Van-der-Vaals tənliyi gətirilmiş parametrlərdə daha dəqiq ödənilir.

Quçenqeym göstərmişdir ki, uyğun hallar qanunu sferik formalı molekullara malik olan mayələr üçün müvəffəqiyyətlə tətbiq oluna bilər.

Zəncirli molekulları olan mayələrə uyğun hallar qanununun tətbiqinin mümkünlüyünü Priqojin göstərmişdir. Belə sistemlərin istənilən molyar termodinamik funksiyalarını gətirilmiş

şəkildə almaq olar. Məlum olduğu kimi sistemin enerjisi, həcmi və entropiyası temperaturun (τ) və zəncirdəki atomların n sayının funksiyasıdır $[V(T, n), U(T, n), S(T, n)]$ gətirilmiş kəmiyyət isə maddənin təibətindən asılı olmayıb, yalnız temperaturdan asılı olmalıdır. Bu şərtin ödənməsi üçün isə normallaşdırıcı parametrlər (ν_o, U_o, S_o) yalnız cismin təbiətindən asılı olmalıdır, yəni homoloji sıra üçün atomların yalnız n sayından asılı olmalıdır.

§3.9. Priqojin nəzəriyyəsi

Priqojin nəzəriyyəsi həllolmada həcmnin dəyişməsinə nəzər alan ilk nəzəriyyədir. Bu nəzəriyyənin əsas ideyası polimer və həlledici molekullarının bir-birindən fərqli sərbəst həcmə malik olmasıdır.

Nəzəriyyənin ilk variantında qəfəs və ya xana modelindən istifadə olunmuşdur. Lakin əvvəlki qəfəs modellərindən fərqli olaraq sərt qəfəs əvəzinə həcmi təzyiqdən, temperaturdan və məhlulun konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişə bilən qəfəs götürülmüşdür. Sonralar isə qəfəsin xüsusiyyətləri haqqında heç bir fikir söyləmədən uyğun hallar prinsipinin zəncirvari molekulardan ibarət mayeyə tətbiq olunmasının mümkünlüyü göstərilmişdir.

Burada zəncirli molekul kimyəvi tərkibi və quruluşu ilə fərqlənən sərt kvazi sferik seqmentlər ardıcılığı kimi qəbul olunmuşdur. Belə mayələr üçün bir-biri ilə enerjiləri və məsafələri ilə fərqlənən iki növ qarşılıqlı təsirlər-valent və molekullarası fiziki qarşılıqlı təsirlər xarakterikdirlər. Mayələrin yalnız valent rabitələri ilə bağlı sərbəstlik dərəcələri ilə, yəni nüvələrin və elektronların hərəkətləri, kimyəvi rabitələrin valent və deformasiya rəqsləri ilə xarakterizə olunan xassələri daxili, molekullarası qarşılıqlı təsir qüvvələri ilə xarakterizə olunan xassələri isə xarici xassələr adlanırlar. Xarici sərbəstlik dərəcələri dedikdə molekulların bütövlükdə irəliləmə və fırlanma hərəkətləri və daxili fırlanma başa düşülür. Mayələrin

daxili xassələri temperaturdan, xarici xassələri isə temperaturdan və həcmdən asılıdır.

Priqojin nəzəriyyəsində yalnız xarici xassələr nəzərə alınır və zəncirli molekulalara malik olan mayeyə sərbəst sferik molekulun ansanblından fərqli olaraq yalnız Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirlərində olan kvazisərbəst seqmentlər ansanlı kimi baxılır. Lakin seqmentlər arasında kimyəvi rabitələrin olması onların xassələrinə öz təsirini göstərir.

Əvvəla molekulun seqmentin ətrafındakı səth oblastı molekullarası qarşılıqlı təsir üçün qismən boşdur. Çünki ətraf səth oblastının qalan hissəsi həmin molekulun digər seqmentləri tərəfindən tutulmuşdur. n atomdan ibarət olan zəncirə r kvazi sferik seqmentlər ardıcılığı kimi baxmaq olar. Bu r seqmentin xarici kontaktlarının q sayı sərbəst sferik seqmentlərin xarici kontaktlarının sayından çox azdır. Qeyd edək ki, n və r bir-birinə yaxın kəmiyyətlərdir.

Digər tərəfdən belə zəncirin seqmentinin sərbəstlik dərəcələrinin sayı sərbəst sferik molekulun sərbəstlik dərəcələrinin sayından, yəni üçdən az olur. Əgər zəncirvari molekul c sayı ekvivalent sferik molekulardan təşkil olunmuşdursa, onda onun xarici sərbəstlik dərəcələrinin sayı $3c$ olar.

Nəzəriyyədə daha sonra qəbul olunur ki, seqmentlərarası xarici kontaktlar eyni Lenard-Cons potensialı ilə xarakterizə olunur.

$$\varphi(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (3.81)$$

Burada ε - 0 K-də kontaktın enerjisi, σ - kontaktın yarandığı məsafə, yəni qarşılıqlı təsir dairəsinin diametri, R - molekullarası məsafə, $\varphi(R)$ - molekullarası qarşılıqlı təsir enerjisidir.

Beləliklə, zəncirli molekulun maye hər bir seqmentin iki parametri ilə (ε, σ) və seqmentlərin effektiv sayını göstərən üç adsız parametrlə (q, r, c) xarakterizə olunur.

Bir molekulda düşən koreziya (molekullarası qarşılıqlı təsir) enerjisi monomer maye üçün $z\varepsilon$ ilə, polimer mayesi üçün

isə $q \cdot z \cdot \varepsilon$ ilə mütənasibdir (burada z – mayenin koordinasiya ədədi, $q\varepsilon$ isə r sayda seqmentin xarici kontaktlarına düşən enerjidir). Əgər polimer N sayda zəncirvari molekuldan ibarət olarsa, onda mayenin koqeziya enerjisi

$$E_{kor} = Nq \cdot z\varepsilon \quad (3.82)$$

həcmi

$$V_{zən} = Nr\sigma \quad (3.83)$$

entropiyası isə

$$S_{zən} = N \cdot c \cdot k \quad (3.84)$$

olar. Burada k – Bolsman sabitidir.

(3.82) – (3.84) ifadələrində

$$u_0 = q\varepsilon, \quad v_0 = r\sigma^3, \quad s_0 = c \cdot k \quad (3.85)$$

kəmiyyətləri normallaşdırma parametrlər olub, molekulyar vahidlər adlanırlar.

Priqojin nəzəriyyəsində gətirilmiş kəmiyyətlər aşağıdakılardır:

Gətirilmiş enerji

$$\tilde{U} = \frac{U}{N \cdot u_0} = \frac{U}{N \cdot q\varepsilon} \quad (3.86)$$

gətirilmiş həcm

$$\tilde{V} = \frac{V}{N \cdot v_0} = \frac{V}{Nr \cdot \sigma^3} \quad (3.87)$$

gətirilmiş entropiya

$$\tilde{S} = \frac{S}{N \cdot s_0} = \frac{S}{N \cdot c \cdot k} \quad (3.88)$$

gətirilmiş təzyiq

$$\tilde{P} = - \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{S}} = \frac{P \cdot v_0}{u_0} \quad (3.89)$$

gətirilmiş temperatur

$$\tilde{T} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{T s_0}{u_0} \quad (3.91)$$

gətirilmiş istilik tutumu

$$\tilde{C}_p(\tilde{T}) = \frac{C_p(T, n)}{N \cdot s_0} \quad (3.92)$$

Gətirilmiş temperatur maddənin sərbəstlik dərəcələrindən kinetik enerjisinin onun koreziya enerjisinə nisbətidir və struktur faktorundan

$\left(\frac{c}{q} \right)$ aşağıdakı kimi asılıdır.

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_0} = \frac{3ck \cdot T}{qz\varepsilon} \approx \frac{c}{q} \frac{kT}{z\varepsilon} \quad (3.93)$$

§3.10. Zəncirvari molekullu polimer məhlullarının termodinamikası

Priqojin göstərmişdir ki, zəncirvari molekullu polimer məhlullarının konfigurasiya ilə əlaqədar olan termodinamik kəmiyyətləri uyğun hallar qanuna tabedirlər. Bunlardan ən sadələri, komponentləri bir homoloji sıranın üzvləri olan maye məhlullardır. Bu cür məhlulun komponentləri bir-birindən yalnız molekullarının ölçüləri ilə fərqlənirlər, lakin onlar üçün ε və σ kəmiyyətləri isə eynidirlər. Belə sistemlərə misal olaraq maye amorf polimerin öz kiçikmolekullu analoqunda və ya onun hidridləşdirilmiş monomerindəki məhlulunu göstərmək olar. Bu növ sistemlərin normallaşdırıcı parametrləri təmiz komponentlərin normallaşdırıcı parametrlərinə nisbətən additivdirlər

$$\langle u_0 \rangle = x_1 \cdot u_{0,1} + x_2 \cdot u_{0,2} \quad (3.94)$$

$$\langle u_0 \rangle = x_1 \cdot u_{0,1} + x_2 \cdot u_{0,2} \quad (3.95)$$

Burada x_1 və x_2 -komponentlərin məhluldakı molyar paylarıdır.

Buna uyğun olaraq

$$\langle q \rangle = x_1 q_1 + x_2 q_2 \quad (3.96)$$

$$\langle c \rangle = x_1 c_1 + x_2 c_2 \quad (3.97)$$

yazmaq olar.

Əvvəlki paraqrafa görə (3.91) buradan

$$\begin{aligned} \langle \tilde{T} \rangle &= \frac{T}{\langle T_0 \rangle} = \langle \frac{c}{q} \rangle \frac{KT}{\varepsilon} = \\ &= \frac{(x_1 c_1 + x_2 c_2) KT}{(x_1 q_1 + x_2 q_2) \varepsilon} = \frac{x_1 c_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \cdot \frac{KT}{\varepsilon} + \frac{x_2 c_2}{(x_1 q_1 + x_2 q_2)} \cdot \frac{RT}{\varepsilon} \end{aligned} \quad (3.98)$$

olduğunu yaza bilərik.

(3.98)-ifadəsindən birinci həddi q_1 -ə, ikinci həddi isə q_2 -yə vurub bölsək

$$\langle \tilde{T} \rangle = X_1 \tilde{T}_1 + X_2 \tilde{T}_2 \quad (3.99)$$

alarıq. Burada

$$X_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (3.100)$$

İfadəsi birinci komponentin molekullarının xarici kontaktlarının sayının məhluldakı bütün molekulların xarici kontaktlarının sayına olan nisbətini göstərir. Birinci komponentlərin molekullarının bu "səth payı" onun seqmentlərinin payına yaxın olmalıdır, başqa sözlə belə hesab etmək olar ki, $q \approx r$ olduqda $X_1 = \varphi_1$ olar. Beləliklə, qarışığın gətirilmiş temperaturu

$$\langle \tilde{T} \rangle = \varphi_1 \tilde{T}_1 + \varphi_2 \tilde{T}_2 \quad (3.101)$$

olur. Burada \tilde{T}_1 və \tilde{T}_2 - komponentlərin gətirilmiş temperaturları, φ_1 və φ_2 - isə onların məhlullarda həcm paylarıdır.

Yuxarıda göstərilənlərdən istifadə edərək həllolmanın enerjisinin, həcmnin və entropiyasının və onlara uyğun izafi termodinamik funksiyaların hesablanmış qiymətləri göstərir ki, komponentlərin kimyəvi quruluşlarının eyni olmasına baxmayaraq belə məhlullarda (polimer-hidridləşdirilmiş mono-

mer) izafi həcm (ΔV^M) və izafi daxili enerjinin

$$\Delta V^M = V_{\text{məh}} - x_1 v_1 - x_2 v_2 = \langle \mathcal{V}_0 \rangle \{ \tilde{V}(\langle \tilde{T} \rangle) - [\varphi_1 \tilde{V}(\tilde{T}_1) + \varphi_2 \tilde{V}(\tilde{T}_2)] \} \quad (3.101)$$

$$\Delta U^M = U_{\text{məh}} - x_1 u_1 - x_2 u_2 = \langle u_0 \rangle \{ \tilde{U}(\langle \tilde{T} \rangle) - [\varphi_1 \tilde{U}_1(\tilde{T}_1) + \varphi_2 \tilde{U}_2(\tilde{T}_2)] \} \quad (3.102)$$

qiymətləri sıfırdan fərqli olurlar. Bu nəticə yalnız komponentlərinin molekullarının zəncirlərinin uzunluqlarının və genişlənmə əmsallarının fərqlənmələri ilə əlaqədardır. Termodinamik funksiyanın həllolan komponentlərin ölçüləri arasındakı fərq hesabına yaranan artıqlığı Priqojin quruluş effekti adlandırılmışdır.

Həllolma prosesində həcm (ΔV^M) mənfi dəyişməsi (azalması) nəticəsində entropiyanın (ΔS^M) azalması belə sistemlərdə ΔU^M-in mənfi qiymət almasından daha əhəmiyyətli olduğundan həllolmanın sərbəst enerjisinin kombinator olmayan payı müsbət olur (ΔG^E > 0) və bu işə yüksək temperaturda məhlulun fazalara ayrılmasına səbəb olur.

Patterson Priqojinin məhlullar nəzəriyyəsinə polimer məhlullarına qarşılıqlı təsir parametrlərini tətbiq edərək (χ₁-parametrinin) temperaturdan asılılığı üçün

$$\chi_1 = \frac{U_1}{RT} \gamma + \frac{\tilde{T}_2 / \tilde{T}_1}{2R} \cdot C_p \quad (3.103)$$

ifadəsini almışdır. Burada \tilde{T}_1 və \tilde{T}_2 -həllədicinin və polimerin gətirilmiş temperaturları, $\tilde{T}_2 / \tilde{T}_1$ komponentlərin sərbəst həcmələrinin fərqi xarakterizə edən struktur faktoru, C_p-həllədicinin temperatur artdıqca artan və onun buxara çevrildiyi kritik temperaturda sonsuzluğa yaxınlaşan konfigurasiya istilik tutumu, U₁-həllədicinin buxarlanma enerjisi, γ-polimerin və həllədicinin seqment ölçüləri tərtibində olan korreziya enerjilərinin fərqi nəzərə alan əmsaldır. (3.103) ifadəsindəki birinci hədd temperatur artdıqca artan, ikinci hədd işə azalan

funksiyalardır, başqa sözlə χ_1 -in qiymətində aşağı temperatur-
ların əsas rolu birinci hədd, yüksək temperaturların isə ikinci
hədd oynayır.

Beləliklə, nəzəriyyə iki böhran temperaturunun fazalara
ayrılmasının təcrübədə müşahidə olunan aşağı kritik nöqtələ-
rinin və iki θ - temperaturunun olduğunu sübut edir.

Priqojin nəzəriyyəsi həllolma prosesində polimerin sıxıl-
masını izah etmişdir.

Lakin Priqojinin hesablamalarındakı əsas çətinliklər gəti-
rilmiş parametrlərin seçilməsi ilə əlaqədardır.

§3.11. Florinin ikinci nəzəriyyəsi

Florinin yeni nəzəriyyəsinə əvvəlki nəzəriyyənin (Priqo-
jin) bütün mülahizələri saxlanılır və gətirilmiş parametrlər
komponentlərin bir sıra hallarda təcrübədən tapılan, bəzi hal-
larda isə cədvəlləşdirilən xarakteristikaları ilə həcmi geniş-
lənmənin termik əmsalı (α), izotermik sıxılma əmsalı (β_T), və
daxili təzyiç əmsalı (γ)-ilə əlaqələndirilir.

Əsas gətirilmiş parametr kimi seqmentin v^* -məxsusi həcmi
və ya zəncirvari molekulun məxsusi $V^* = r \cdot v$ həcmi (r -
molekullu seqmentlərinin sayı) qəbul olunur.

Məlum olduğu kimi, N -molekuldan ibarət 1q polimerin
həcmi molekulaların məxsusi həcmliəri ilə V_E -sərbəst həcm
cəminə bərabərdir.

$$V = V_E + \sum_{i=1}^N V_i \quad (3.104)$$

Əgər V -həcmi bütün seqmentlərin Nr -sayına bölsek bir
seqmentin həcmi ilə onun payına düşən sərbəst həcm cəmini
alanıq (v)

$$v = \frac{V}{Nr} \quad (3.105)$$

Onda gətirilmiş həcm kimi

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*} \quad \text{və ya} \quad \tilde{V} = \frac{\tilde{V}}{V^*} = \frac{M}{\alpha \cdot V^*} \quad (3.106)$$

həcmələri qəbul olunur. Gətirilmiş həcm nəzəriyyədən alınan hal tənliyinə daxil olur.

$$\frac{\tilde{P} \cdot \tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{3-1}} = \frac{1}{\tilde{v} \cdot \tilde{T}} \quad (3.107)$$

Burada \tilde{P} və \tilde{T} gətirilmiş təzyiq və temperaturdur. Atmosfer təzyiqinə (3.107) ifadəsi daha sadə şəkil alır.

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{v}^{1-1}}{\tilde{v}^{4/3}} \quad (3.108)$$

(3.108) ifadəsini temperatura görə diferensiallasaq həcmi genişlənmə əmsalı daxil olan əsas tənlik alınır:

$$\tilde{v}^{1/3} - 1 = \frac{\alpha T}{3(1 + \alpha T)} \quad (3.109)$$

Gətirilmiş təzyiq isə izotermik sıxılma əmsalı β_T və ya təzyiqin termik əmsalı $\left(\gamma = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right) V \right)$ arasında

$$\frac{\tilde{P} \left(\frac{d\tilde{v}}{dP} \right)_T}{P \cdot v} = -\beta_T \quad (3.110)$$

və

$$\frac{\tilde{T} \cdot P}{T \cdot \tilde{P}} \left(-\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{T}} \right)_{\tilde{v}} = \gamma \quad (3.111)$$

ifadələri ilə əlaqədar olur.

Beləliklə, α -nın qiymətini bilməklə (3.109)-dən \tilde{v} -nin (3.106)-dən v^* -nin (3.108)-dən \tilde{T} -nin və (3.111)-dan isə \tilde{P} -nin qiymətləri hesablanır.

Priqojen nəzəriyyəsinin qarışısında duran əsas məsələ komponentlərin məlum xassələri əsasında məhlulun termodinamik parametrlərini hesablamadan ibarətdir. Lakin Priqojin nəzəriyyəsində məhlulun tərkibi həcmi paylarla yox, daxil edilmiş və aşağıdakı kimi təyin olunan məhlulda seqmentlərin ϕ_i -payı və onların ψ_i -yer payları ilə ifadə olunur.

$$\phi_2 = \frac{N_2 V_2^*}{N_1 V_1^* + N_2 V_2^*} = \frac{m_2 \cdot \nu_{2, \text{Max}}^*}{m_1 \nu_{1, \text{max}} + m_2 \cdot \nu_{2, \text{max}}} \quad (3.112)$$

$$\psi_2 = 1 - \psi_1 = \frac{S_2 \cdot r_1 N_1}{S_1 r_1 N_1 + S_2 r_2 N_2} = \frac{\left(\frac{S_2}{S_1} \right) \cdot \phi_2}{\phi_1 + \left(\frac{S_2}{S_1} \right) \phi_2} \quad (3.113)$$

Burada, N_1 və N_2 -komponentlərin molekullarının sayı, V_1^*, V_2^* -onların məxsusi molyar həcmələri, m_1 və m_2 -komponentlərin kütlələri, $\nu_{1, \text{max}}^*; \nu_{2, \text{max}}^*$ -onların gətirilmiş məxsusi həcmələri, r_1 və r_2 -seqmentlərin sayı, S_{2/S_1} -məhluldakı molekulların səthlərinin nisbətidir. Məhlulda ν_0 gətirilmiş həcmi $\tilde{\nu}^E$ gətirilmiş izafi həcmi və $\Delta V/V_0$ həllolma həcmi asanlıqla hesablaşmaq olar:

$$\tilde{\nu}^0 = \phi_1 \tilde{\nu}_1 + \phi_2 \tilde{\nu}_2 \quad (3.114)$$

$$\tilde{\nu}^e = \tilde{\nu} - \tilde{\nu}^0; \frac{\tilde{\nu}^E}{\tilde{\nu}^0} = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (3.115)$$

Florinin nəzəriyyəsinə görə bir sıra termodinamik parametrlər-qarşılıqlı təsir parametri (ψ_{12}) izafi entalpiya (ΔH), izofi kimyəvi potensiallar ($\mu_1 - \mu_1^0$) hesablanmış və alınan nəticələr onların təcrübə ilə Flori-Xaqqinsin qəfəs nəzəriyyəsinin nəticələrinə nisbətən daha yaxşı uyğun gəlməsi müşahidə olunmuşdur.

Nəşriyyat direktoru: Xanlar Həsənli
Kompyuter dizaynı : Elnur Babayev
Korrektorlar: Xuraman Əliyusif qızı
Raqif Vaqifoğlu

Məsimov Eldar Əli oğlu
professor, fizika-riyaziyyat elmləri doktoru;

**MƏHLULLARIN
FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ**

(ali məktəblər üçün dərslik)

Yığılmağa verilib: 14/01.2008. Çapa imzalanıb: 04/03.2008.
Format: 60x90 1/16. Əla növ kağız. Rizoqraf çap üsulu. Şerti çap
vərəqi: 9,5. Tirajı: 500 nüsxə. Sifariş №42.

«Ləman Nəşriyyat Poliqrافیя» MMC-də çap edilmişdir.