Ə.A.ƏLBƏNDOV

Azərbaycan Texnologiya Universitetinin
30 illiyinə ithaf olunur

ÜMUMİ KİMYA

D Ə R S L İ K

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi
tərəfindən 30.03.2011-ci il tarixli 501 saylı
əmrlə təsdiq edilmişdir

Bakı - «Elm» - 2011

R ə y ç i l ə r :

E.İ.Məmmədov
Gəncə Dövlət Universitetinin rektoru,
kimya elmləri doktoru, professor

E.M.Mövsümov
Azərbaycan Dövlət Aqrar Universitetinin
"Aqrotexnologiya" fakültəsinin dekanı,
kimya elmləri doktoru, professor

Ə.N.Muradov, R.İ.Hüseynov
Azərbaycan Texnologiya Universitetinin dosentləri

Əlbəndov Ə.A.
Ümumi kimya: Ali məktəblər üçün dərsliklər seriyasından.
Bakı, «Elm», 2011; 616 səh.

ISBN 978-9952-453-35-5

Dərslikdə atomun quruluşu və kimyəvi rabitə haqqında müasir nəzəriyyələr, molekullararası qüvvələr, kompleks birləşmələr, müxtəlif aqreqat hallarında maddə hissəcikləri arasında qarşılıqlı təsir, kimyəvi proseslərin energetikası və kinetikası, bərk maddələrin və məhlulların kimyası, oksidləşmə-reduksiya və elektrokimyəvi proseslər, korroziya və metalların müdafiəsi məsələləri şərh edilmişdir.

Dərsliyin "Kimyanın seçilmiş məsələləri" adlanan sonuncu bölməsinə bakalavr hazırlığının ixtisas istiqamətlərindən asılı olaraq seçilib tədrisə daxil edilən fəsillər (metalların və qeyri-metalların kimyası, üzvi kimyanın elementləri, üzvi polimer materiallar, kimyəvi analizin elementləri, kimya və ətraf mühit, nüvə kimyası və radiokimyaya) daxil edilmişdir.

Dərslikdən nəinki mühəndis-texniki ixtisaslar üzrə təhsil alan bakalavrlar, eləcə də digər ixtisaslar üzrə təhsil alan ali məktəb tələbələri, magistrlər, aspirantlar və müəllimlər də istifadə edə bilər.

1703000000
655(07) − 2011

© «Elm» - 2011

ÖN SÖZ

Təqdim olunan dərslik mühəndis-texniki istiqamətlər və ixtisasların təhsil standartlarına müvafiq hazırlanmış və bakalavrlar üçün nəzərdə tutulmuşdur.

Dərslik on yeddi fəsildən ibarət dörd bölməni özündə cəmləşdirən iki hissədən ibarətdir. Birinci hissə kursun məcburi tədrisinə daxil olan bölmələri, dördüncü bölmədən ibarət ikinci hissə isə bakalavr hazırlığının ixtisas istiqamətlərinə uyğun olaraq ali məktəbin seçimi ilə öyrənilən fəsilləri əhatə edir.

Dərsliyin ümumnəzəri əsaslarını maddənin quruluş təlimi, kimyəvi reaksiyaların termodinamikası və kinetikası, məhlullar və elektrokimyəvi proseslər də daxil olmaqla oksidləşmə-reduksiya proseslərinin müasir nəzəriyyələri təşkil edir. Bu əsasda əsas kimyəvi sistemlərin və proseslərin şərhi verilmiş, kimyanın ən ümumi qanun və prinsiplərinə böyük diqqət yetirilmişdir.

Maddənin quruluşu adlanan birinci bölmə atomun quruluşunu və elementlərin dövri sistemini, kimyəvi rabitəni, molekullararası qarşılıqlı təsiri və kompleks birləşmələri, maddələrin müxtəlif aqreqat hallarında hissəciklər arasında qarşılıqlı təsiri və maddənin xassələrini əhatə edən dörd fəsildən ibarətdir. Kimyəvi rabitənin şərhində valent rabitələr və molekulyar orbitallar metodu kimyəvi rabitənin başa düşülməsində bir-birini qarşılıqlı tamamlayan metodlar kimi verilmişdir ki, bu da qazlarda, mayelərdə, bərk maddələrdə hissəciklərarası qarşılıqlı təsiri və müxtəlif aqreqat hallarında maddələrin xassələrini ümumi yanaşmalar daxi-lində izah etməyə imkan yaradır.

Dərsliyin ikinci bölməsi kimyəvi proseslərin energetikasına, homogen və heterogen sistemlərdə kimyəvi tarazlığa, faza va adsorbsiya tarazlığına, kimyəvi kinetikaya həsr edilmişdir. Kimyəvi tarazlıq həm termodinamik və həm də kinetik baxımdan şərh edilmiş, fazaların ayırıcı sərhəddində və fazalararası kimyəvi proseslərə böyük diqqət verilmişdir.

Üçüncü bölməyə məhlullara və dispers sistemlərə, elektrokimyəvi proseslər daxil olmaqla okidləşmə-reduksiya reaksiyalarına, korroziya və metalların korroziyadan qorunmasına dair lazımi biliklər daxil edilmişdir. Turşu və əsasların proton nəzəriyyəsinə xüsusi diqqət yetirilmişdir ki, bu da bir sıra məsələlərin, məsələn, hidrolizin, bufer məhlulların və s. protolitik nəzəriyyə baxımından şərhinə imkan yaradır.

"Kimyanın seçilmiş məsələləri" adlanan dördüncü bölmə metalların, qeyri-metalların və polimerlərin kimyasına, üzvi kimyanın və kimyəvi analizin elementlərinə, nüvə-kimyəvi proseslərə həsr olunmuşdur. Elementlər kimyasına elm və texnikada, xalq təsərrüfatında ən çox tətbiq olunan metalların və qeyri-metalların kimyası daxil edilmişdir. "Qeyri-metalların kimyası" fəslində suyun kimyasına xüsusi diqqət ayrılmışdır.

Ekoloji problemlərə, hava və su hövzəsinin qorunmasına, bərk tullantılar və onların işlənməsinə, ətraf mühitin qorunmasında kimyanın roluna böyük diqqət verilmişdir.

Müəllif dərsliyin əlyazmasına rəy verən Gəncə Dövlət Universitetinin rektoru prof. E.İ.Məmmədova, Azərbaycan Dövlət Aqrar Universitetinin "Aqrotexnologiya" fakültəsinin dekanı prof. E.M.Mövsümova, Azərbaycan Texnologiya Universitetinin dosentləri Ə.N.Muradova və R.İ.Hüseynova dərin minnətdarlığını bildirir.

Dərsliyi oxuyub irad və təkliflərini bildirən hər bir oxucuya qabaqcadan öz təşəkkürümü bildirirəm.

Müəllif

G İ R İ Ş

1. KİMYANIN PREDMETİ

Materiya və onun hərəkəti. Bizi əhatə edən maddi aləmdə mövcud olan nə varsa materiya adlanıb özünü maddə və sahə şəklində büruzə verir. Maddə məxsusi kütləyə malik hissəciklərdən, məsələn, atom, molekul, ionlardan təşkildir. Sahə isə materiyanın hər şeydən əvvəl enerji ilə xarakterizə olunan formasıdır. Məhz sahə vasitəsi ilə maddələri təşkil edən hissəciklər arasında qarşılıqlı təsir mövcud olur. Materiyanın sahə formalarına elektromaqnit, qravitasiya sahələrini misal göstərə bilərik.

Materiyanın mövcudluq formalarından biri materiyanın daimi və əbədi hərəkətdə olmasıdır. Hərəkətsiz materiya və ya materiyasız hərəkət mövcud deyildir. Materiyanın hərəkəti birbirilə qarşılıqlı əlaqədə olan olduqca müxtəlif formalarda özünü biruzə verir. Bu formalara fiziki, kimyəvi, bioloji və s. formaları misal göstərə bilərik.

Materiyanın ayrı-ayrı hərəkət növləri ilə bu və ya digər elm sahələri məşğul olur. Məsələn, materiyanın fiziki hərəkət növündən fizika, kimyəvi hərəkət növündən kimya, bioloji hərəkət növündən biologiya və s. məşğul olur.

Materiyanın hərəkət növləri bir-birinə çevrilmə xassəsinə malikdir. Məsələn, mexaniki enerji elektrik enerjisinə, elektrik enerjisi kimyəvi enerjiyə, kimyəvi enerji istilik enerjisinə və s. çevrilə bilər.

Materiyanın hərəkət ölçüsünü və onun miqdarı xarakteristikasını enerji təşkil etdiyi halda, inersiya ölçüsüni kütlə təşkil edir. Odur ki, enerji və kütlə materiyanın qarşılıqlı əlaqədə olan

xassələrini təşkil edir. Bu qarşılıqlı əlaqə enerjinin və kütlənin saxlanması qanunu şəklində aşağıdakı kimi ifadə olunur:

İzoləedilmiş sistemdə kütlələrin və enerjilərin cəmi sabitdir.

Kütlə *m* ilə enerjinin *E* qarşılıqlı əlaqəsi riyazi olaraq *A.Eynşteyn tənliyi* (1905) ilə ifadə olunur:

$$E = mc^2 \qquad 1$$

Burada *c* – işığın boşluqda sürətidir (3.10^8 m/san.).

Kimyəvi reaksiyalar enerji effektləri ilə xarakterizə olunduğundan reaksiya zamanı (1) tənliyinə əsasən kütlə dəyişməsi baş verir. Kimyəvi reaksiyaların maddənin miqdar vahidinə düşən enerji effektlərinin 10-1000 kC (kilocoul) olduğunu nəzərə alsaq, Eynşteyn tənliyinə əsasən kütlə dəyişməsi 10^{-8}-10^{-10} q təşkil edər. Odur ki, kimyəvi reaksiyalar zamanı baş verən kütlə dəyişməsi olduqca kiçik olduğundan onu nəzərə almamaq olar.

Qeyd edək ki, Eynşteyn tənliyi kütlə və enerjinin ekvivalentliyini və onların bir-birinə çevrilməsini deyil, qarşılıqlı əlaqəsini müəyyən edir.

Kimyanın predmeti. Kimya təbiət elmlərindən biri olub materiyanın kimyəvi hərəkət formasından bəhs edir. Kimyəvi hərəkət dedikdə maddələrin keyfiyyət dəyişmələri, yəni onların keyfiyyətcə bir formadan digər formaya çevrilməsi başa düşülür. *Materiyanın kimyəvi hərəkəti kimyəvi reaksiya adlanır.* Kimyəvi reaksiyalar zamanı müxtəlif maddələrin atomları arasında mübadilə prosesləri, elektronların atomlar arasında paylanması, müəyyən birləşmələrin parçalanması və digərlərinin əmələ gəlməsi prosesləri baş verir. Kimyəvi proseslər zamanı yeni kimyəvi və fiziki xassələrlə xarakterizə olunan maddələr əmələ gəlir.

Beləliklə, kimya maddələr və onların çevrilmə qanunları haqqında elmdir.

Müasir kimya ümumi, qeyri-üzvi, üzvi, fiziki, analitik kimya, elektrokimya, geokimya, biokimya, kosmokimya və s. elmləri özündə birləşdirən çox sahəli bir elmi sistemdir.

Umumi kimya atomun quruluşu və kimyəvi rabitə nəzəriyyələri, dövri qanun, kimyəvi proseslərin əsas qanunauyğunluqları, məhlullar, oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları haqqında təlim və s. daxil olmaqla kimyanın ən ümumi qanun və konsepsiyalarını öyrənir.

Kimyanın tədqiqat obyektini kimyəvi elementlər və onların birləşmələri təşkil edir. K i m y ə v i e l e m e n t nüvəsinin yükü ilə xarakterizə olunan atomlar növüdür. Öz növbəsində a t o m elementin kimyəvi xassələrini özündə daşıyan ən kiçik hissəcikdir.

Maddənin əsas kimyəvi xassələrini özündə daşıyan, sərbəst yaşama qabilyyətinə malik ən kiçik hissəcik m o l e k u l adlanır. Molekullar bir, iki və çoxatomlu olurlar. Onlar bir çox maddələrin tərkib hissələrini təşkil edir. Molekulları eyni növ atomlardan təşkil olunmuş maddələr bəsit (məsələn, He, Ar, Ne, O_2, O_3, S_4, S_8, P_4 və s.), müxtəlif növ atomlardan təşkil olunmuş maddələr (məsələn, H_2O, CO_2, NH_3, HCl, CH_4, CH_2O və.s) isə mürəkkəb maddələr adlanır. *Bəsit maddələr kimyəvi elementlərin sərbəst yaşayan formalarıdır.*

İxtiyari maddə müəyyən tərkiblə, quruluşla, fiziki və kimyəvi xassələrlə xarakterizə olunur. Maddənin kimyəvi xassəsi onun kimyəvi reaksiyalara girmə qabiliyyətini xarakterizə edir. Bu xassələri başa düşmək üçün maddənin tərkib və quruluşunu bilmək lazımdır. Odur ki, *kimya maddələrin tərkibini, quruluşunu, xassələrini və onların çevrilmə qanunauyğunluqlarını öyrənir.*

Kimya təbiət elmlərindən biri kimi digər elmlərlə sıx əlaqədədir. Kimyəvi reaksiyalar fiziki, bioloji, geoloji və digər proseslərdə olduqca böyük rol oynayır.

Maddə miqdarı. Maddənin miqdar ölçüsü olaraq *mol* anlayışından istifadə olunur.

Karbon-12-nin 0,012 kq-da olan atomların sayına bərabər quruluş vahidlərinə (atom, molekul, ion, elektron, proton, neytron və s.) malik maddə miqdarı mol adlanır.

0,012 kq karbon-12-də $6{,}02.10^{23}$ karbon atomu vardır. Bu ədəd *Avaqadro ədədi* və ya *sabiti a*dlanıb N_A ilə işarə olunur. Göstərilən baxımdan bir mol-atom hidrogendə $6{,}02.10^{23}$ hidrogen atomu, bir mol-molekul hidrogendə $6{,}02.10^{23}$ hidrogen molekulu, bir mol SO_4^{2-}-də $6{,}02.10^{23}$ SO_4^{2-}-ionları, bir mol H_2O-da $6{,}02.10^{23}$ su molekulları, bir mol elektronda $6{,}02.10^{23}$ elektron vardır və s.

Bir mol maddənin kütləsi m o l y a r və ya m o l k ü t l ə (M) adlanır, q/mol və ya kq/mol-la ifadə olunur. Maddənin molyar kütləsi ədədi qiymətcə onun uyğun gəldiyi elementin və ya molekulun nisbi kütləsinə bərabərdir. Məsələn, nisbi atom və molekul kütləsi uyğun olaraq $A_r(Na) = 23$, $M_r(NH_3) = 17$ olan natrium və ammonyakın molyar kütləsı $M(Na)=23q/mol$, $M(NH_3)=17q/mol$-dur.

N i s b i a t o m kütləsi atomun molyar kütləsinin karbon-12 izotopunun molyar kütləsinin 1/12-dən neçə dəfə cox olduğunu göstərən ədəddir. C-12-nin molyar kütləsinin 1/12 *atom kütlə vahidi* (*a.k.v*) adlanıb $1{,}66057.10^{-27}$kq-a bərabərdir.

2. KİMYANIN ƏHƏMİYYƏTİ

Təbiətin ən mühüm fundamental elmlərindən biri kimi kimyanın dərk edilməsi elmi dünyagörüşün formalaşmasında mühüm rol oynayır. Kimyanın öyrənilməsi gələcək mütəxəssisin yaradıcı təfəkkürünün, yaradıcılığının inkişafında mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Kimya hər bir insanın həyatında, onun praktiki fəaliyyətində mühüm yer tutur. Kimya qanunlarının dərindən mənimsənilməsi yeni proseslərin, maşınların, qurğuların və cihazların yaradılmasına, mövcud olanların isə təkmilləşdirilməsinə imkan yaradır.

Xalq təsərrüfatının kimyalaşdırılması onun inkişafının intensivləşdirilməsinin ən başlıca yollarından birini təşkil edir.

Bir çox istehsalat prosesləri kimyəvi reaksiyalara əsaslanır. Elektrik enerjisinin, yanacağın, metalların, müxtəlif materialların, qida məhsullarının alınması birbaşa kimyəvi reaksiyalarla bağlıdır. Hazırda elektrik və mexaniki enerjinin alınmasında təbii yanacağın kimyəvi enerji çevrilmələri əsas rol oynayır. Bu çevrilmələr zamanı baş verən yanma, suyun qarışıqlara, metallara və s. təsiri kimi mürəkkəb proseslər baş verir. Bu proseslərin mexanizmini bilmədən istilik elektrik stansiyalarının və daxili yanma mühərriklərinin effektiv işləməsini təmin etmək mümkün deyildir.

Bir sıra müəssisələrdə kimyəvi reaksiyalardan istifadə edilməsi əmək məhsuldarlığının kəskin artmasına, məhsulun keyfiyyətinin yüksəlməsinə, yeni materialların alınmasına səbəb olur.

Kənd təsərrüfatında yüksək məhsuldarlığın əldə edilməsində, bitkilərin ziyanvericilərinə və xəstəliklərinə qarşı mübarizədə kimya xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Kimya qanunlarının mənimsənilməsi və tətbiqi istehsalın effektliyinin, məhsulun keyfiyyətinin yaxşılaşdırılmasında olduqca mühüm rol oynayır.

Maşınqayırmanın, elektrotexnikanın, elektronikanın, radiotexnikanın, mikroelektronikanın, kosmik texnikanın, avtomatikanın, hesablama texnikasının və digər sahələrin inkişafında kimyanın rolu durmadan artır.

Yeni texnikanın inkişafı üçün yüksək təmizliyə, bərkliyə, keçiriciliyə, odadavamlılığa malik materialların yaradılması xüsusı əhəmiyyət kəsb edir. Belə materiallar məhz müasir kimya sənayesi tərəfindən əldə edilir. Elektrotexnika sənayesində buraxılan sənaye məhsullarının 80%-dən çoxu polimer materialların tətbiqi ilə həyata keçirilir.

3. KİMYANIN ƏSAS MİQDARİ (STEXİOMETRİK) QANUNLARI

Tərkibin sabitlik qanunu. Bu qanun müasir şəkildə aşağıdakı kimi ifadə olunur:

Hər bir təmiz molekulyar birləşmənin miqdari tərkibi alınma üsullarından asılı olmayaraq sabitdir.

Bu qanun fransız alimləri J.Prust və K.Bertolle arasında uzun sürən (1801-1808) mübahisə nəticəsində meydana çıxmışdır. Prust alınma üsullarından asılı olmayaraq maddələrin tərkibinin sabitliyini irəli sürdüyü halda, Bertolle əksinə, maddələrin tərkibinin alınma üsullarından asılı olaraq qeyri-sabit olduğunu iddia edirdi. Tərkibin sabitliyi qanunu kimyanın inkişafında böyük rol oynayaraq öz əhəmiyyətini hal-hazıra kimi saxlamışdır. Lakin müəyyən edilmişdir ki, heç də bütün birləşmələr bu qanuna tabe deyildir. 1912-1913-cü illərdə N.S.Kurnakov müəyyən etmişdir ki, bir sıra birləşmələr tərkibin sabitlik qanununa tabe olmayıb dəyişən tərkibə malik olurlar. Kurnakov belə birləşmələri b e r t o l l i d l ə r adlandırmışdır. Bertollidlərə bir çox kristallik maddələr: oksidlər, karbidlər, nitridlər, fosfidlər və s. daxildir. Məsələn, alınma üsulundan asılı olaraq titan oskidin tərkibi $TiO_{0,6}$-dən $TiO_{1,25}$-ə qədər dəyişə bilər.

Tərkibin sabitlik qanununa tabe olan birləşmələri isə N.S.Kurnakov d a l t a n i d l ə r adlandırmışdır.

Ekvivalent. Ekvivalentlər qanunu. Tərkibin sabitlik qanunundan belə nəticə çıxır ki, elementlər bir-birilə olduqca müəyyən miqdari nisbətlərdə reaksiyaya daxil olurlar (*paylar qaydası*). Bununla əlaqədar kimyaya ekvivalent və ekvivalent kütlə anlayışları daxil edilmişdir. Müasir anlayışa görə *elementin bir mol hidrogen atomları ilə birləşən və ya həmin miqdar hidrogen atomlarını əvəz edən miqdarı onun ekvivalenti adlanır.* Məsələn, HCl, H_2S, NH_3, CH_4 birləşmələrində Cl, S, N və C-nun ekvivalenti uyğun olaraq 1mol Cl, 1/2 mol S, 1/3mol N və 1/4 mol C təşkil edir.

Elementin 1 mol-ekvivalentinin kütləsi onun *ekvivalent kütləsi* (M_E) adlanır. Bu baxımdan göstərilən misallarda xlorun, kükürdün, azotun və karbonun ekvivalent kütləsi uyğun olaraq 35,45 q/mol, 32/2 = 16 q/mol, 14/3 = 4,67 q/mol və 12/4 = 3 q/mol olacaqdır. Ekvivalent və ekvivalent kütlə adətən maddənin tərkibinin miqdari analizi və ya bir elementin digəri ilə əvəz olunmasından alınan nəticələr əsasında müəyyən edilir. Ekvivalenti təyin etmək üçün elementlərin hidrogenli birləşmələrindən istifadə olunması məcburi deyildir. İxtiyari elementin ekvivalenti onun ekvivalenti məlum digər elementlə birləşməsinin miqdari tərkibı əsasında hesablana bilər.

Bir çox elementlər bir-birilə bir neçə birləşmə əmələ gətirir. Buradan aydın olur ki, belə birləşmələrdə element bir neçə ekvivalentə və ya ekvivalent kütləyə malik olur. Belə hallarda həmişə elementin ekvivalentlərinin nisbəti sadə tam ədələrin nisbəti kimi olur. Məsələn, CO və CO_2-də karbonun ekvivalenti uyğun olaraq 1/2 mol C və 1/4 mol C və ya ekvivalent kütlələri 6 q/mol və 3 q/mol təşkil edir. Bu ədədlərin nisbəti isə 2:1 kimidir. Ekvivalent və eləcə də ekvivalent kütlə anlayışları eyni mənada mürəkkəb maddələrə aid edilir. *Mürəkkəb maddənin ekvivalenti qalıqsız olaraq bir ekvivalent hidrogenlə və ya ixtiyari digər maddənin bir ekvivalenti ilə təsirdə olan miqdarına deyilir.*

Ekvivalent anlayışının kimyaya daxil edilməsi İ.Rixter tərəfindən ekvivalentlər qanununun kəşf olunmasına səbəb olmuşdur.

İ.Rixter apardığı tədqiqatlar nəticəsində (1792-1800) ekvivalentlər qanununu kəşf edilmişdir:

Maddələr bir-birilə ekvivalentlərinə mütənasib miqdarlarda qarşılıqlı təsirdə olurlar.

Bir sıra məsələləri həll etdikdə ekvivalentlər qanununun aşağıdakı ifadəsindən istifadə etmək əlverişli hesab olunur:

Reaksiyada iştirak edən maddələrin kütlələri (həcmləri) nisbəti onların ekvivalentlərinin molyar kütlələrinin (həcmlərinin) nisbəti kimidir.

Göstərilən qanunu riyazi şəkildə aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

$$m_A : m_B : ... = M_{E(A)} : M_{E(B)} : ...$$

Maddələr qaz halında olduqda:

$$V_A : V_B : ... = V_{E(A)} : V_{E(B)} ...$$

Burada m_A (V_A) və m_B (V_B) – uyğun olaraq A və B maddələrinin reaksiyada iştirak edən kütlələri (həcmləri), $M_{E(A)}$, $(V_{E(A)})$ və $M_{E(B)}$ $(V_{E(B)})$ isə onların ekvivalent kütlələridir (həcmləridir).

Həndəsi nisbətlər qanunu. Bu qanun D.Dalton (1803) tərəfindən kəşf olunmuşdur:

Əgər iki element bir-birilə bir neçə birləşmə əmələ gətirirsə, bunlardan birinin eyni kütləsinə düşən digər elementin kütlələri nisbəti sadə tam ədədlərin nisbəti kimidir.

Məsələn, CO_2 ilə CO birləşmələrində karbonla oksigenin kütlələri nisbəti 12:32 və 12:16 nisbəti kimidir. Deməli, karbonun oksigenin sabit kütləsi ilə birləşən kütlələri nisbəti 2:1-ə nisbəti kimidir. Bu qanun əsasında Dalton hidrogenin kütləsini şərti olaraq vahid qəbul edərək elmə nisbi atom kütləsi anlayışını daxil etmişdir. Hal-hazırda isə göstərdiyimiz kimi nisbi atom kütlə vahidi olaraq karbon-12 izotopunun molyar kütləsinin 1/12 qəbul edilmişdir.

BÖLMƏ 1

MADDƏ QURULUŞU

Birinci fəsil

ATOMUN QURULUŞU VƏ ELEMENTLƏRİN DÖVRİ SİSTEMİ

1.1.ATOM QRULUŞUNUN İLK MODELLƏRİ

Atomun mürəkkəbliyi. X1X əsrin sonunda və XX əsrin əvvəllərində təbiətşunaslıqda baş verən bir sıra mühüm kəşflər atomun materiyanın son həddi olması haqqındakı təsəvvürlərin yanlış olduğunu meydana çıxartdı. Bu kəşflərdən ən mühümü elektronun kəşfi idi.

İngilis alimi Stoney ilk dəfə Faradeyin elektrolizə aid təcrübələrinə istinad edərək atomların tərkibinə mənfi elektrik yükü daşıyan hissəciklərin daxil olmasi fikrini irəli sürmüşdür. Stoney bu hissəciklərə elektron adını vermişdir. Təcrübi olaraq elektron 1897-ci ildə ingilis alimi Tomson tərəfindən kəşf edilmişdir. Elektron yükü 1,602. 10^{-19} Kl, kütləsi isə 9,110.10^{-28} q-a bərabər elementar hissəcikdir.

Müəyyən edildi ki, maddələri qızdırdıqda, rentgen şüaları ilə təsir etdikdə və s. onlardan elektron qopartmaq mümkündür. Atomların bütövlükdə elektroneytrallığını nəzərə alsaq onların tərkibinə həmçinin müsbət yüklü hissəciklərin də (protonların) daxil olması fikri irəli sürülmüşdür. Atomun mürəkkəbliyini isbat edən mühüm kəşflərdən biri də *radioaktivlik* hadisəsinin kəşfi olmuşdur.

1896-cı ildə fransız alimi Anri Bekkerel uran duzlarının özündən gözə görünməyən kağızdan, nazik metal lövhədən və s. asanlıqla keçən, qaranlıqda fotokağıza təsir edən şüa buraxdığını müəyyən etmişdir. Bu şüanın təbiəti ilə məşğul olan Mariya Skladovskaya-Küri və onun əri Pyer Küri müəyyən etmişlər ki, belə şüa buraxma nəinki uran duzlarına, həmçinin torium birləşmələrinə, habelə onlar tərəfindən həmin dövrdə kəşf olunmuş polonium və radiuma da aiddir. Mariya Kürinin təklifi ilə bu tip şüalanma radioaktivlik adlandırılmışdır. Radioaktiv xassəli maddələrə isə radioaktiv maddələr deyilir. M.Küri, P.Küri və həmçinin ingilis fiziki E.Rezerfordun tədqiqatları göstərmişdir ki, radioaktiv şüa bircinsli olmayıb α, β, γ şüaları adlanan üç tərkib hissəsindən ibarətdir. α – şüası yükü +2, kütləsi 4 a.k.v-nə bərabər olan helium atomlarının nüvələri, β-şüası elektron selindən, γ – şüası isə heç bir yük daşımayan yüksəktezlikli elektromaqnit dalğalarından ibarətdir.

Yuxarıda qeyd olunanlar və habelə bir sıra digər kəşflər göstərdi ki, atom materiyanın son həddi olmayıb tərkibinə müsbət, mənfi yük daşıyan elementar hissəciklər daxildir. Odur ki, atom fəzasında bu hıssəciklərin necə yerləşdiklərini, başqa sözlə atomun quruluşunu müəyyən etmək tələb olunurdu.

Atom quruluşunun planetar (nüvə) modeli. Atoma ilk quruluş C.Tomson tərəfindən verilmişdir. O, atomu kürəcik kimi təsvir edərək müsbət və mənfı yükləri bu kürəcik daxilində bərabər surətdə paylamışdır. Müsbət yükləri (protonları) dayanıqlı hesab edərək, mənfi yükləri (elektronları) isə müsbət yüklər ətrafında rəqs edən kimi təsvir etmişdir.

1911-cu ildə α – şüasının nazik qızıl lövhəcikdən keçmə qanunauyğunluqlarını tədqiq edən Rezerford, Tomson modelinin səhv olduğunu müəyyən etdi. O, müəyyən etdi ki, α -hissəciklərinin əksəriyyəti (~99%) heç bir maneəyə rast gəlmədən metal lövhəcikdən keçir. Ancaq bəzi hissəciklər (~1%) müəyyən bucaq altında səpələnirlər. Çox nadir hallarda isə təxminən 100 milyon α-hissəçiklərindən biri tam geriyə qayıtmaya məruz

qalır (şək.1.1). Rezerford təcrübədən alınan nəticələri aşağıdakı şəkildə ümumiləşdirmişdir:

1.Atomda müsbət yüklü hissəciklər atom fəzasının mərkəzində cəmlənmişdir. Ancaq bu halda α –hissəcikləri səpələnməyə məruz qala bilər. Atomda müsbət hissəciklərin yerləşdiyi bu hissəni Rezerford nüvə adlandırmışdır.

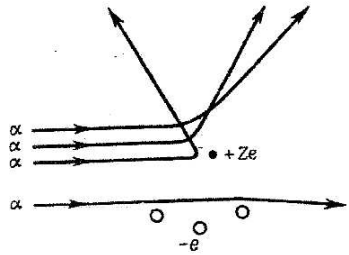
2. α –hissəciklərinin çox cüzi bir hissəsinin səpələnməyə məruz qalması nüvənin ölçücə atom fəzasının ən kiçik hissəsini təşkil etməsi ilə əlaqədardır. Müəyyən edilmişdir ki, nüvələrin radiusu 10^{-14}-10^{-15}m tərtibində olub atomun ölçüsündən $10^4 - 10^5$ dəfə kiçikdir.

Rezerford qabaqcadan protonun mövcudluğunu və onun kütləsinin elektronun kütləsindən 1800 dəfə çox olduğunu da söylə-mişdir.

3.Elektronlar nüvə ətrafında planetlərin günəş ətrafında hərəkətinə bənzər hərəkət edir.

Rezerfordun atoma verdiyi bu quruluş modeli *planetar quruluş* və ya *nüvə modeli* adlanır.

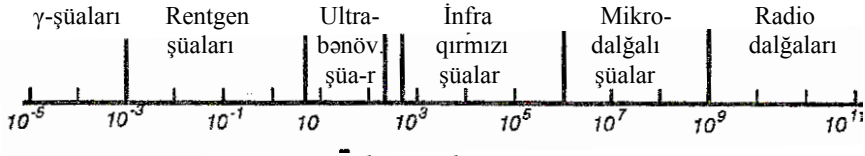
Lakin Rezerford nəzəriyyəsinin çatışmayan cəhətləri vardır. Elektromaqnit şüalanmanın klassik nəzəriyyəsinə görə cəzbetmə qüvvəsinin təsiri nəticəsində müəyyən təcillə hərəkət edən yüklü hissəcik enerji şüalandırmalıdır. Belə olduqda nüvə ətrafında hərəkət edən elektron enerji itirməli və spiralvari trayektoriya üzrə hərəkət edərək nüvənin üzərinə düşməli və atom məhv olmalı idi. Digər tərəfdən atomlar xətti (atom) deyil, bütöv spektrə malik olardı. Rezerford modelinin bu çatışmamazlığı Danimarka alimi Nils Bor tərəfindən aradan qaldırılmışdır.



Şəkil 1.1 α -hissəciklərin nazik metal lövhədən keçmə sxemi

Atom spektrləri. Maddələr qızdırıldıqda şualanma mənbəyinə çevrilirlər. Əgər şüa bir dalğa uzunluğuna malik olarsa, belə

şüa *monoxromatik şüa* adlanır. Əksər hallarda şüalanma bir neçə monoxromatik şüaların məcmuundan ibarət olur. Belə şüalar *polixromatik şüalar* adlanır. Polixromatik şüalanmanı monoxromatık şüalara ayırmaqla şüalanma spektrini alırlar. Şək.1.2-də elektromaqnit şüalanma spektri verilmişdir. Maddələrin kondesləşmiş (bərk və maye) halında əmələ gətirdikləri spektr bütöv (və ya kəsilməz), sərbəst atomlar halında əmələ gətirdikləri spektr isə atom (və ya xətti) spektri adlanır. Bütöv spektrdə spektr xətləri atomlararası rabitə qüvvələrinin təsiri nəticəsi olaraq bir-birini qapadığı halda, atom spektrində atomların praktiki sərbəst olmaları nəticəsi olaraq spektr xətləri bir-birindən ayrılımış olur. Atom spektrində hər bir xətt özünə məxsus dalğa uzunluğu, dalğa tezliyi və bu parametrlərə uyğun gələn kvantlaşmış enerji ilə xarakterizə olunur.



Şəkil 1.2. Elektromaqnit şüalanma spektri

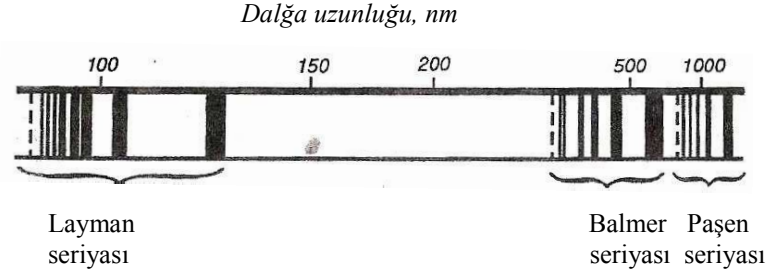
Atom spektri atomların ən mühüm xarakterstiklarından biri olub onların elektron quruluşlarının funksiyası kimi özünü büruzə verir. Şək.1.3-də hidrogenin atom spektri təsvir edilmişdir.

Hidrogenin atom spektrində ayrı-ayrı spektr xətlərinin dalğa uzunluğu (λ) və tezliyi ($\bar{\nu}$) Balmer tənliyi ilə hesablana bilər:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_f^{\,2}} - \frac{1}{n_i^{\,2}}\right) \qquad 1.1$$

Burada R - Ridberq sabiti (R=109737 sm^{-1}), n_f və n_i isə tam ədədlər olub həmişə $n_i > n_f$ olur.

Ultrabənövşəyi oblast (Layman seriyası) üçün n_f =1; n_i = 2, 3, 4,…, görünən oblast (Balmer seriyası) üçün n_f = 2; n_i = *3, 4*, 5,… və infraqırmızı oblast (Paşen seriysı) üçün isə n_f=3; n_i =4, 5, 6,… qiymətlərini alır.



Şəkil 1.3 Hidrogenin atom spektri

Hidrogen atomunun Bor modeli. 1900-cu ildə alman alimi M.Plank enerjinin şüalanmasının və udulmasının kvant nəzəryyəsini irəli sürmüşdür. Bu nəzəriyyəyə görə enerji atomlar tərəfindən fasiləsiz axınla deyil, enerji kvantları adlanan diskret paylarla ayrılır və ya udulur:

$$E = h\nu \qquad 1.2$$

Burada E - buraxılan və ya udulan kvantın enerjisi, ν - rəqs tezliyi, h-isə Plank sabitidir ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ C.san.). (1.2) tənliyi *Plank tənliyi* adlanıb təbiətin ən mühüm qanunlarından birini əks etdirir.

N.Bor Rezerford modelindən və Plankın enerjinin kvantlaşması nəzəriyyəsindən istifadə edərək 1913-cü ildə hidrogenin xətti spektrini düzgün izah etməyə imkan verən atomun yeni quruluş modelini irəli sürmüşdür. Bu modelin əsas prinsiplərini aşağıdakı postulatlar şəklində ifadə etmək olar:

1.Elektron nüvə ətrafında istənilən orbit üzrə deyil, diskret və ya kvantlanmış orbitlər üzrə hərəkət edir. Belə orbitlər *stasionar orbitlər adlanır.*

2.Elektron stasionar orbitlər üzrə hərəkət etdikdə nə enerji ayırır, nə də enerji udur. Atoma xaricdən heç bir təsir olmadıqda elektron ən minimum enerjiyə uyğun gələn stasionar orbit üzrə hərəkət edir. Atomun bu halı onun *əsas və ya normal* halı adlanır.

3.Atoma xaricdən enerji verdikdə elektron ilkin stasionar orbitdən daha uzaq (udulan enerji kvantına uyğun) stasionar orbitə keçir. Atomun bu halına onun *həyəcanlanmış halı* deyilir. Atomun bu halı energetik dayanıqsız olduğundan elektron dərhal (saniyənin təxminən yüz milyonda bir hissəsində) ilkin stasionar orbitə qayıdır. Bu zaman iki enerjinin fərqi işıq şüasının kvantı şəklində ayrılır:

$$E_2 - E_1 = h\nu \qquad 1.3$$

Elektron nüvə ətrafında davamlı orbitdə lokallaşdığından qarşıya bu orbitin konfiqurasiyası və ölçüsü haqqında sual meydana çıxır. N.Bor belə orbitin dairəvi olduğunu qəbul edir. Elektronun nüvə ətrafında hərəkəti zamanı meydana çıxan məkəz-dənqaçan qüvvə $\frac{mv^2}{r}$ ilə elektronla nüvə arsındakı elektrostatik cazibə qüvvəsi $\frac{e^2}{r^2}$ tarazlaşdığından elektron davamlı orbit üzrə daim hərəkətdə olur:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad \text{və ya} \quad mv^2 = \frac{e^2}{r} \qquad 1.4$$

Burada m - elektronun kütləsi, v - onun sürəti, e - elektronun yükü, r - isə elektronun nüvədən olan məsafəsi və ya orbitin radiusudur. (1.4) tənliyinə iki məchul (v və r) daxil olduğundan

onu həll etmək olmaz. Belə olduqda N.Bor elektronun hərəkət miqdarı (impuls) momentinin *mvr* istənilən qiymət deyil diskret və ya kvantlaşmış qiymətlər aldığını qəbul edir:

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \qquad 1.5$$

Burada *r* - orbitin kvant ədədi olub 1, 2, 3, 4, … tam qiymətlər alır.

(1.4) və (1.5) ifadələrini tənliklər sistemi kimi həll etsək elektronun verilmiş stasionar orbit üzrə sürətini (v_n) və bu orbitin radiusunu (r_n) hesablamaq üçün aşağıdakı tənlikləri almış olarıq:

$$v_n = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{n} \qquad 1.6$$

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} n^2 \qquad 1.7$$

Müəyyən orbit üzrə hərəkət edən elektronun tam enerjisinin (E) onun kinetik ($\frac{1}{2}mv^2$) və potensial ($-\frac{e^2}{r}$) enerjiləri cəminə bərabər olduğunu qəbul etsək, yaza bilərik:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r} \qquad 1.8$$

(1.4) tənliyindən mv^2-nın qiymətini ($\frac{e^2}{r}$) (1.8) tənliyində yerinə yazsaq alarıq:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{r} \qquad 1.9$$

E-nin bu qiymətini (1.3) tənliyində yerinə yazıb *r*-i (1.7) tənliyindəki qiyməti ilə əvəz etsək aşağıdakı tənlik alınar:

$$v = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}\left(\frac{1}{n^2_{yax;n}} - \frac{1}{n^2_{uzaq}}\right) san^{-1} \qquad 1.10$$

Bor tərəfindən çıxarılmış bu tənlik hidrogen spektrində ayrı-ayrı spektr xətlərinin dalğa tezliyini hesablamağa imkan verir.

(1.10) tənliyindəki $\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}$ sabiti 0,1% səhvlə Ridberq sabiti ilə uzlaşır ki, bu da Bor nəzəriyyəsinin ən böyük müvəffəqiyyətlərindən biri hesab olunur.

Beləliklə, N.Borun irəli sürdüyü quruluş nəzəriyyəsi əsasında hidrogenin xətti spektrini düzgün izah etmək olurdu.

N.Bor müəyyən etdi ki, atomların energetik halı kvantlaşmış şəklindədir. Spektrdə hər bir xəttin alınması elektronun yuxarı energetik səviyyədən aşağı energetik səviyyəyə keçməsi nəticəsində ayrılan enerji kvantının hesabına meydana çıxır. Bor nəzəriyyəsi əsasında hidrogenin spektri üzrə aparılan hesablamaların nəticələri kifayət qədər dəqiqliklə təcrübi qiymətlərlə üst-üstə düşürdü. Sonrakı tədqiqatlar da Borun atomda enerji səviyyələrinin diskretliyi ideyasını təsdiq etmiş oldu.

Lakin, Bor nəzəriyyəsinin əsaslı çatışmayan cəhətləri var idi. Belə ki, bu nəzəriyyəni helium daxil olmaqla çoxelektronlu atomlara eləcə də hidrogen spektrinin incə quruluşuna, yəni maqnit və ya elektrik sahələrində spektr xətlərinin bir-birinə yaxın yerləşən nazik xətlərə parçalanmasına (Zeeman və Ştark effekti) tətbiq etmək olmurdu.

1916-ci ildə Zommerfeld (Almaniya) göstərmişdir ki, göstərilən hadisənin səbəbi eyni kvant təbəqəsinin yarımsəviyyələrdən təşkil olunmasıdır, yəni elektronların eyni kvant təbəqəsi daxilində enerjiləri bir-birindən müəyyən dərəcə fərqlənən yarımsəviyyələrdə yerləşməsidir. Zommerfeld yarımsəviyyələrin

meydana çıxmasını elektronların nüvə ətrafında elleptik orbitlər üzrə hərəkəti ilə izah edirdi. Dairəvi orbit üzrə hərəkət zamanı elektronun yeganə dəyişən koordinatı fırlanma bucağı olduğu halda, elleptik orbit üzrə hərəkət zamanı isə fırlanma bucaği ilə yanaşı radius vektor da dəyişir. Odur ki, elektron elleptik orbit üzrə hərəkətdə baş kvant ədədi (n) ilə yanaşı orbital kvantn ədədi (l) adlanan iki kvant ədədi ilə xarakterizə olunur. Ellepsin böyük yarımoxunun qiyməti baş kvant ədədi, kiçik yarımoxunun qiymətı isə orbital kvant ədədinin qiyməti ilə müəyyən olunur. Lakin birləşmiş Bor-Zommerfeld nəzəriyyəsi çoxelektronlu atomların quruluşunun şərhində qarşıya çıxan bir çox suallara cavab verə bilmirdi. Müəyyən edildi ki, elektrona təkcə diskret hissəcik kimi baxmaq olmaz, o həm də foton kimi korpuskulyar-dalğa dualizminə malikdir. Odur ki, elektrona makroskopik cisimlərin qanunlarına tabe olan yüklü hissəcik kimi baxmaq anlayışını dəyişmək lazım gəlirdi və bununla əlaqədar mikrohissəciklərə tətbiq olunan yeni nəzəriyyənin işlənməsi tələb olunurdu.

1.2. KVANT (DALĞA) MEXANİKASI. ŞREDİNGERİN DALĞA TƏNLİYİ

“ Hissəcik-dalğa” dualizmi. Elektronun dalğa xassəsi. 1924-cü ildə Lui de Broyl (Fransa) müəyyən sürətlə hərəkət edən maddi hissəciklərin, o cümlədən elektronun foton kimi korpuskulyar-dalğa dualizminə malik olması ideyasını irəli sürmüşdür.

Eynşteyn və Plank tənliklərini ($E = mc^2$ və $E = h\nu$) hissəciyin eyni kvant halına tətbiq edərək, alınan $mc^2 = h\nu$ ifadəsində ν-nu $\frac{c}{\lambda}$ ($\nu = \frac{c}{\lambda}$) ilə əvəzlyib λ-ya görə həll etsək aşağıdakı tənliyi almış olarıq (alınan tənlikdə c maddi hissəciyin sürəti kimi v ilə əvəz edilmişdir):

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{və ya} \quad \lambda = \frac{h}{p} \qquad 1.11$$

Burada mv - hərəkət miqdarı və ya impuls (p) adlanır. Bu tənlik *de Broylun dalğa tənliyi* adlanıb kütləsi m və v sürəti ilə hərəkət edən maddi hissəciklərin əmələ gətirdikləri dalğanın uzunluğunu hesablamağa imkan verir. Tənliyə görə kütləsi bir qramdan çox olan və adi sürətlə hərəkət edən cisimlərin əmələ gətirdikləri dalğa uzunluqları o qədər kiçikdir ki, onu praktiki ölçmək mümkün deyildir.

Lakin kütləsi çox kiçik və böyük sürətlə hərəkət edən mikro hissəciklərin (atom, molekul, elektron, proton, neytron və s.) əmələ gətirdikləri dalğa uzunluqları praktiki ölçülən kəmiyyətdir. Məsələn, kütləsi $9{,}11 \cdot 10^{-28}$ q və 100 *sm/san* sürəti ilə hərəkət edən elektron üçün dalğa uzunluğu $7 \cdot 10^{-3}$ sm-dir.

1927-ci ildə Devisson və Cermer (ABŞ) elektron şüasının nikel kristalından keçərkən difraksiyaya uğramasını müəyyən etməklə elektronun dalğa xassəsini təcrübi təsdiq etdilər

Qeyri-müəyyənlik prinsipi. Dalğa mexanikasının mühim müddəalarından biri maddi hissəciklərin fəzada vəziyyətinin və hərəkət istiqamətinin eyni zamanda təyin edilməsinin qeyri-mümkün olmasıdır. Mikroobyekt sanki fəzada paylanmış və delokallaşmış vəziyyətdə olur. Odur ki, onun bu fəzanın harasında olmasının nisbi ehtimalını və müəyyən hərəkət miqdarı momentinə malik olmasını müəyyən etmək olar. Maddi hissəciyin bu xassələrinə əsaslanan Verner Heyzenberq (Almaniya,1927) q*eyri-müəyyənlik prinsipini* irəli sürmüşdür:

Zamanın eyni anında mikrohissəcıklərin həm vəziyyətini və həm də sürətini dəqiq təyin etmək mümkün deyildir:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \qquad 1.12$$

Burada Δx -hissəciyin vəziyyətindəki, Δp -isə onun impulsundakı qeyri-müəyyənlikdir.

Bu prinsipə görə elektrona Bor nəzəriyyəsində olduğu kimi nöqtədən-nöqtəyə olduqca müəyyən impulsla hərəkət edən, zamanın eyni anında həm sürəti və həm də vəziyyəti dəqiq məlum olan hissəcik kimi baxmaq olmaz. Bunun əvəzində elektronun atom fəzasının müəyyən elementar həcmində olması ehtimalından danışmaq olar.

Şredingerin dalğa tənliyi. Elektronun atomda vəziyyətini xarakterizə etmək uçün ψ (psi) ilə işarə olunan *dalğa funksiyasından* istifadə olunur. 1926-cı ıldə Ervin Şredinger (Avstriya) mikrosistemin enerjisini onun dalğa hərəkəti ilə əlaqələndirən aşağıdakı tənliyi irəli sürmüşdür:

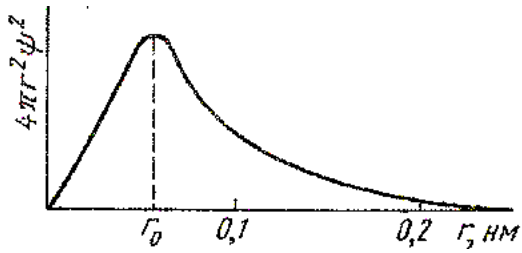
$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U\psi=E\psi \qquad 1.13$$

Burada h - Plank sabiti, m-elektronun və ya ixtiyari mikrohissəciyin kütləsi, E - onun tam, U - potensial enerjisi, $\psi_{(x,y,z)}$-isə fəza koordinatlarının funksiyasıdır. Bu tənlik Şredingerin dalğa tənliyi adlanıb kvant mexanikasının əsasını təşkil edir. Dalğa funksiyası elektronun atomda vəziyyətini xarakterizə edən əsas funksiyadır. Şredinger tənliyinin atom quruluşu üçün əhəmiyyətini izah edək.

y(x) funksiyası xətti dalğa hərəkətində dalğanın amplitudu olduğu kimi, $\psi_{(x,y,z)}$-funksiyası da elektronun üçölçülü dalğa amplitudunu xarakterizə edir. Dalğa nəzəriyyəsinə görə işıq şüasının intensivliyi (sıxlığı) onun dalğa funksiyasının kvadratı ilə müəyyən olunur. Uyğun olaraq $\psi^2_{(x,y,z)}\Delta v$ koordinantları *x, y, z* olan nöqtəni əhatə edən Δv elementar həcmdə elektronun tapılma ehtimalını, başqa sözlə, elektron dalğasının sıxlığını müəyyən edir. Beləliklə, kvant mexanikası zamanın hər hansı

anında elektronun vəziyyətini dəqiq müəyyən etməkdən imtina edir və bunun əvəzində atom fəzasının müəyyən nöqtəsində elektronun tapılma ehtimalını irəli sürür. Prinsip etibarı ilə elektronu atom fəzasının istənilən yerində tapmaq mümkündür, ancaq bu fəzanın ayrı-ayrı nöqtələrində elektronun tapılma ehtimalı, yəni $\psi^2 \Delta v$ -nin qiymətləri müxtəlifdir.

Atomda elektron sixlığının paylanması haqqında əyani təsəvvür yaratmaq üçün radial paylanma funksiyasından istifadə edilir. Bu funksiya nüvədən olan r və $(r+\Delta r)$ məsafələri arasında qalan sferik elementar həcmlərdə $(\Delta v = 4\pi r^2 \Delta r)$ elektronun tapılma ehtimalını $(4\pi r^2 \psi^2)$ xarakterizə edir. Şək.1.4-də nüvədən olan məsafədən asılı olaraq *1s*-elektronun tapılma ehtimalının radial paylanma əyrisi verilmişdir.

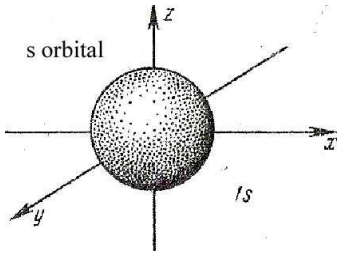


Şəkil 1.4. 1s elektronunun tapılma ehtimalının radial paylanması

Əyridən görünür ki, nüvədən müəyyən məsafədə elektronun tapılma ehtimalı maksimum qiymətə çatır ki, bu da hidrogen atomunun Bor radiusuna (0,052 nm) uyğundur.

Orbital. Kvant mexanikasında da orbit anlayışı saxlanılır. Lakin bu anlayışın mənası Bor orbiti ilə müqayisədə tamamilə başqadır. Elektron dalğa xassəsinə malik olduğundan nüvəətrafı üçölçülü fəzada sanki yükünün və ya kütləsinin paylanmasını təsvir edən *elektron buludu* əmələ gətirir. Bu buludun ayrı-ayrı nöqtələrində elektronun tapılma ehtimalı dalğa funksiyasının kvadratı ilə ölçülür.

Elektron buludu kəskin sərhədə malik olmadığından onun dəqiq ölçüsü də müəyyən deyildir. Odur ki, o*rbital dedikdə şərti olaraq elektron buludunun və ya elektronun yükünün və ya kütləsinin ~ 95%-nin cəmləşdiyi nüvə ətrafı fəza oblastı nəzərdə tutulur.*



Orbital üçölçülu fəzada bu və ya digər formalı səthlərlə sərhədlənmiş olur. Şək. 1.5-də *1s*-elektron orbitalı təsvir edilmişdir.

Şəkil.1.5. 1s orbitalı

1.3. KVANT ƏDƏDLƏRİ. ATOM ORBİTALLARI

Hidrogen atomu üçün Şredinger tənliyinin həlli elektronun halını xarakterizə edən baş, orbital və maqnit kvant ədədləri adlanan üç kvant ədədinin meydana çıxmasına səbəb olur. Atom spektrlərinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, elektronun atomda vəziyyətini tam təsvir etmək üçün üç kvant ədədi kifayət deyildir. Odur ki, elmə elektronun məxsusi hərəkət miqdarı momentini xarakterizə edən spin kvant ədədi adlanan dördüncü kvant ədədi də daxil edilmişdir.

Göstərilən dörd kvant ədədi nəinki hidrogen atomunda, eləcə də eyni mənalı olaraq ixtiyari element atomunda elektronun halını tam təsvir edir.

Baş kvant ədədi (*n*). Atomda münmkün olan enerji səviyyələri və ya elektron təbəqələri baş kvant ədədi ilə müəyyən olunur. n 1-dən ∞-a qədər tam qiymətlər ala bilər. $n = 1$ olduqda nüvəyə ən yaxın enerji səviyyəsi, $n = 2$ olduqda ikinci enerji səviyyəsi və s. nəzərdə tutulur. Deməli, baş kvant ədədi elektronun nüvədən olan təqribi məsafəsini, bununla əlaqədar təqribi enerjisini və ya elektron buludunun təqribi ölçüsünü müəyyən edir.

Eyni baş kvant ədədi ilə xarakterizə olunan elektronlar təxminən eyni enerjili və ya eyni ölçülü elektron buludları əmələ gətirirlər. Belə elektronlar məcmuu atomda elektron təbəqələrini (enerji səviyyələrini) təşkil edirlər. Bu təbəqələr *n*-in qiymətindən asılı olaraq müxtəlif hərflərlə işarə edilir. *n*-in 1, 2, 3, 4, 5,…. qiymətlərinə uyğun olaraq bu təbəqələr K, L, M, N, Q… təbəqələri adlanır.

Orbital kvant ədədi (l_n). Orbital kvant ədədi ayrı-ayrı enerji səviyyələrinin (təbəqələrinin) neçə yarımsəviyyədən (yarımtəbəqədən) təşkil olduğunu və bununla əlaqədar atom orbitallarının formasını müəyyən edir. Sıfır daxil olmaqla baş kvant ədədinə bərabər sayda tam qiymətlər alır:

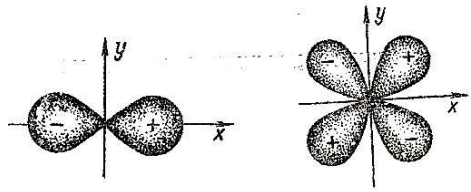
$n = 1$ $\quad l_n = 0$ *(1s)*

$n = 2$ $\quad l_n = 0$ *(2s);* $\quad 1$ *(2p)*

$n = 3$ $\quad l_n = 0$ *(3s);* $\quad 1$ *(3p);* $\quad 2$ *(3d)*

$n = 4$ $\quad l_n = 0$ *(4s);* $\quad 1$ *(4p);* $\quad 2$ *(4d);* $\quad 3$ *(4f)*

Beləliklə, *n*-in aldığı qiymətlərə görə *K* (*n = 1*), *L* (*n = 2*), *M* (*n = 3*) və *N* (*n = 4*) elektron təbəqələri uyğun olaraq 1; 2; 3 və 4 yarımsəviyyədən və ya yarımtəbəqədən təşkildir. Yazılışdan göründüyü kimi *l*-in 1, 2, 3, 4 qiymətlərinə uyğun gələn yarımsəviyyələr uyğun olaraq *s, p, d* və *f*-yarımsəviyyələri adlanırlar. Bu yarımsəviyyələrin hərfi işarələrinin qarşısındakı rəqəm isə elektron təbəqəsinin nömrəsini göstərir.



Şəkil 1.6. *2p* və *3d*-orbitalının sxematik təsviri

S, *p* və *d*-orbitalları uyğun olaraq kürəcik (sferik), hantel formalı və dördləçəkli elektron buludları əmələ gətirilər. *f* - elektron buludu isə yeddiləçəkli olub daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Şək. 1.6-da *2p* və *3d*-orbitalı təsvir edilmişdir.

Elektronun hərəkət miqdarının (impulsunun) orbital momenti l_n-in qiymətindən aşağıdakı asılılığa malikdir **:**

$$M_l = \frac{h}{2\pi}\sqrt{l_n(l_n+1)} \qquad 1.14$$

Maqnit kvant ədədi (m_l). Orbitalların mümkün olan fəza oriyentasiyaları sayı maqnit kvant ədədi ilə xarakterizə olunur

Xarici maqnit və ya elektrik sahəsi orbitalların fəza oriyentasiyasını dəyişdiyindən elektronların enerji yarımsəviyyələrinin parçalanması baş verir. Bunun nəticəsi olaraq maqnit və elektrik sahələrində atom spektrlərinin parçalanması meydana çıxır (Zeeman və Ştark effekti). Müəyyən, məsələn, *z*- oxu istiqamətində elektronun hərəkət miqdarının orbital momenti proeksiyasının qiyməti maqnit kvant ədədindən aşağıdakı asılılığa malikdir:

$$M_z = \frac{h}{2\pi}m_l \qquad 1.15$$

Maqnit kvant ədədi sıfır daxil olmaqla $-l_n$-dən $+l_n$-ə qədər tam qiymətlər alır:

$l_n = 0$ *(s)* $\qquad m_l = 0$

$l_n = 1$*(p) ;* $\qquad m_l = -1;\ 0;\ +1$

$l_n = 2$ (d) ; $m_l = -2;\ -1;\ 0;\ +1;\ +2$

$l_n = 3$ (f) ; $m_l = -3;\ -2;\ -1;\ 0;\ +1\ ;\ +2;\ +3$

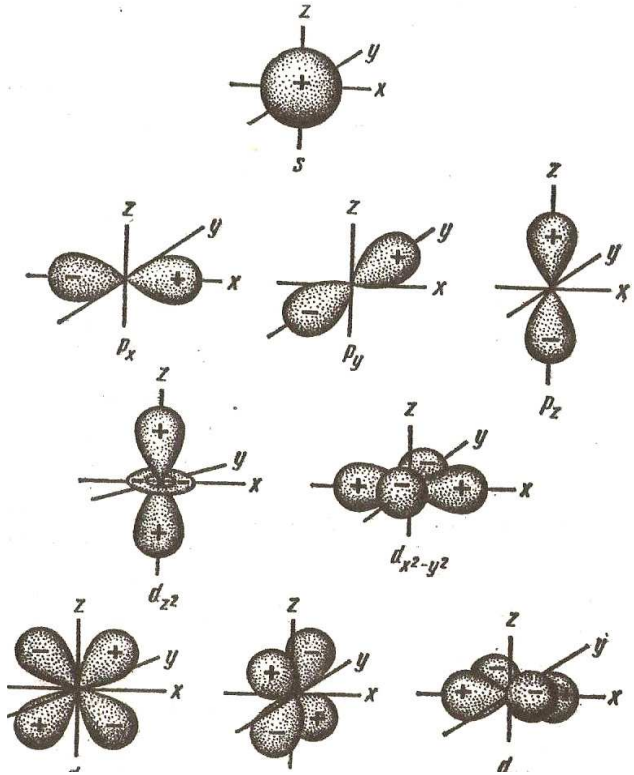
Kvant ədədləri baxımından elektronun *n*, l_n və m_l kvant ədədləri ilə xarakterizə olunan vəziyyətləri məcmuu *atom orbitalı* (AO) adlanır. m_l orbitalların orientasiyasını müəyyən etdiyindən bu kvant ədədi hər yarımsəviyyənin neçə atom orbitalından təşkil olunduğunu müəyyən edir. Atom orbitalını sərti olaraq □ (kvant və ya enerji qəfəsi) ilə işarə etsək *s*-yarımsəviyyə bir □, *p* - yarımsəviyyə üç □□□, d - yarımsəviyyə beş □□□□□, *f* – yarımsəviyyə isə yeddi orbitaldan □□□□□□□ təşkildir. Şək.1.7-də *s, p* və *d*-orbitallarının fəza oriyentasiyaları verilmişdir. Şəkildə göstərilən riyazi işarələr (+ və -) fəzanın verilmiş oblastında dalğa funksiyasının işarəsini göstərir.

Dalğa funksiyasının kvadratı (ψ^2) ilə xarakterizə olunan elektron sıxlığı həmişə müsbət işarəlidir. Şəkildə təsvir olunan *p*- və *d*-orbitalları koordinat oxlarına nəzərən oriyentasiyalarına görə aşağıdakı orbitallarla təsnif olunurlar:

p-orbitallar: Bu orbitallar p_x, p_y və p_z – orbitallarına ayrılırlar. Onlar uyğun olaraq *x, y, və z* oxları boyunca yerləşirlər.

d - orbitallar: z-oxuna nəzərən simmetrik yerləşən *d*- orbitalı d_{z^2} ; ləçəkləri *x, y* oxu boyunca yerləşən *d*-orbitalı $d_{z^2-y^2}$; ləçəkləri uyğun olaraq *x və y; y və z; x və z* oxlarının əmələ gətirdikləri bucaqların tənbölənləri (bisektirisi) boyunca yerləşən orbitallar isə uyğun olaraq d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}-orbitalları adlanırlar.

f - orbitallar daha mürəkkəb quruluşa malikdir. Bu orbitalların kimyəvi rabitədə iştirakı az olduğundan onların quruluşu ilə tanış olmağa ehtiyac yoxdur.



Şəkil 1.7. s , *p* və *d* – orbitallarının fəza orientasiyası

Spin kvant ədədi (m_s). S.Ulenbek və C.Houdsmit elektronun müəyyən funksiyasını xarakterizə etmək üçün elmə spin kvant ədədi anlayışını daxil etmişlər. Bu kvant ədədinin fiziki mənasını başa düşmək üçün elektrona elektrik yükü daşıyan və mərkəzindən keçən ox ətrafında fırlanan hissəcik kimi baxmaq

lazımdır. Odur ki, elektronun hərəkət miqdarının məxsusi momenti onun orbital momentinə oxşar olaraq:

$$M_s = \frac{h}{2\pi}\sqrt{s(s+1)} \qquad 1.16$$

qiymətini almış olar. s=1/2. Bu zaman elektronun oriyentasiyası onun fırlanma istiqamətindən asılı olaraq kiçik maqnitə ekvivalent olacaqdır.

Beləliklə, elektronun spini onun məxsusi impuls momentinə malik olmasi ilə bağlıdır. Elektronun impulsunun məxsusi momentini müəyyən ox, məsələn, z-oxu istiqamətndəki proyeksiyası ilə ifadə etsək alarıq:

$$s_z = m_s \frac{h}{2\pi} \qquad 1.17$$

Burada m_s-spin kvant ədədi olub -1/2 və +1/2 qiymətlərini alır. "–" və "+" işarələri riyazi məna daşımayıb şərti olaraq elektronun öz oxu ətrafında fırlanma istiqamətini xarakterizə edir. Spin kvant ədədi +1/2 olan elektron şərti olaraq $\uparrow$, -1/2 olan elektron isə $\downarrow$ işarə edilir. Spin kvant ədədləri əks işarəli olan elektronlar ($\uparrow\downarrow$) qoşalaşmış və ya antiparalel, eyni işarə daşıyan elektronlar ($\uparrow\uparrow$) isə qoşalaşmamış və ya paralelspinli elektronlar adlanır.

1.4. ÇOXELEKTRONLU ATOMLARIN QURULUŞU

Çoxelektronlu atomların quruluşu olduqca mürəkkəbdir. H, H_2^+ və s. bu tipli birelektronlu sistemlərdən fərqli olaraq çoxelektronlu atomlar üçün Şredinger tənliyinin dəqiq həlli mümkün deyildir. Çünki çoxelektronlu atomlarda hər bir elektron nüvənin elektrik sahəsi ilə yanaşı digər elektronların yaratdığı elektrik sahəsində də hərəkət edir. Sonuncu amilin təsiri nəticəsi

olaraq eyni baş kvant ədədi və müxtəlif orbital kvant ədədi ilə xarakterizə olunan elektronların enerjisi bir-birindən fərqlənmiş olur. Ona görə də çox elektronlu atomlarda elektronun enerjisi iki kvant ədəd: baş (n) və orbital (l) kvant ədədlərinin qiyməti ilə müəyyən olunur. Elektronun enerjisi n-in və l-in qiyməti artdıqca artır. Atomda elektronların sayı çoxaldıqca elektronun enerjisi baş kvant ədədindən çox orbital kvant ədədindən asılı olur. Birelektronlu sistemlərdə elektronun enerjisi nüvənin yükündən (Z) və baş kvant ədədinin qiymətindən asılıdır. Z böyük, n isə kiçik olarsa enerji səviyyəsi nüvəyə daha yaxın yerləşmiş olur.

Çoxelektronlu atomlarda hər bir atomun nüvə ilə bu sadə asılılığına digər elektronların elektrik sahəsi əsaslı təsir edir. Bu təsir qarşılıqlı asılı olan iki effektin: *nüvənin yükünün ekranlaşması və elektronun nüvəyə nüfuzetmə effektləri* ilə müəyyən olunur.

Çoxelektronlu atomlarda hər bir elektrona nüvənin yükünün təsiri nüvə ilə bu elektron arasında yerləşən digər elektronların yaratdığı elektrik sahəsi tərəfindən müəyyən dərəcədə azalmış olur. Bu təsir effekti nüvənin yükünün ekranlaşması effekti adlanır.

Prinsip etibarı ilə hər bir elektron atom fəzasının istənilən yerində olur. Hətta xarici təbəqə elektronu daxili təbəqə elektronlarını keçərək nüvə ətrafında ekranlaşma effekti az olan sahələrdə də ola bilir. Bu xassə elektronun nüvə ilə əlaqəsini müəyyən dərəcədə artırmış olur. Bu effekt *elektronun nüvəyə nüfuzetmə effekti* adlanır. Baş kvant ədədinin eyni qiymətində orbital kvant ədədinin qiyməti nə qədər kiçik olarsa, nüvə ətrafında elektron buludunun daha çox hissəsi mərkəzləşmiş olar. Odur ki, baş kvant ədədi eyni olan yarımsəviyyələrin enerjisi aşağıdakı ardıcıllıqla dəyişir:

$$s < p < d < f$$

Beləliklə, aydın olur ki, eyni baş kvant ədədi və müxtəlif orbital kvant ədədləri ilə xarakterizə olunan elektronların enerjilərinin müxtəlif olması ekranlaşma və nüfuzetmə effektləri ilə bağlıdır.

Minimum enerji prinsipi. Atomda elektronların enerji səviyyələrini tamamlaması minimum enerji prinsipinə əsaslanır. Bu prinsipə görə sistemin enerjisi nə qədər az olarsa sistem bir o qədər davamlı olur. Odur ki, elektronlar enerji səviyyələrini elə tamamlayırlar ki, nəticədə meydana çıxan atom sistemi ən minimum enerjiyə malik olsun. Bununla əlaqədar elektronlar enerji səviyyələrini ən minimum enerjiyə malik enerji səviyyəsindən başlayaraq tamamlayır. Yarımsəviyyələrin enerji ardıcıllığı üzrə elektronlarla tamamlanması B.Kleçkovski qaydasına tabedir:

Elektronlar yarımsəviyyələri n+l-in qiymətlərinin artması ardıcıllığı ilə tamamlayır. İki yarımsəviyyə üçün n+l eyni qiymətlər alarsa, elektronlar əvvəlcə n-in qiyməti kiçik olan yarımsəviyyəyə daxil olur.

Beləliklə, yarımsəviyyələri onların enerjisinin artması sırası ilə düzsək aşağıdakı sıranı alarıq:

Yarımsəviyyə: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s$

$n+l_n$: 1 2 3 3 4 4 5 5 5 6 6 6

$\approx 4f \approx 5d < 6p < 7s$ və s.

7 7 7 7

ns, (n-1)d və *(n-2)f* yarımsəviyyələri enerji baxımından bir-birindən az fərqlənirlər.

Pauli prinsipi. Atom orbitalının elektron tutumu Pauli prinsipi ilə müəyyən olunur. Bu prinsipdə deyilir: *Atomda kvant ədədlərinin dördü də eyni olan iki elektron tapmaq qeyri-mümkündür* Bu prinsipdən çıxan nəticəyə görə *bir orbitalda spinləri bir-birinə əks (antiparalel) olmaqla* (↑↓) *maksimum iki elektron ola bilər.* Bu baxımdan yarımsəviyyələrin elektron tutumu aşağıdakı kimi olacaqdır:

Yarımsəviyyə:	*s*	*p*	*d*	*f*
Elektron tutumu:	2	6	10	14

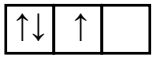
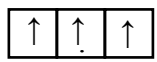
Pauli prinsipini nəzərə almaqla kvant ədədlərinin qarşılıqlı əlaqəsindən doğan nəticələr cəd. 1.1-də verilmişdir

Cədvəldən göründüyi kimi enerji səviyyələrində yerləşən elektronların maksimum sayını $N = 2n^2$ formulu ilə ifadə etmək olar. Burada *n*-baş kvant ədədinin qiymətini göstərir.

Hund qaydası. Yarımsəviyyələrin elektronlarla tamamlanması Hund qaydasına tabedir. Bu qaydanı aşağıdaki kimi ifadə etmək olar:

Elektronlar yarımsəviyyə daxilində elə paylanırlar ki, onların spin kvant ədədlərinin cəmi maksimum olsun.

Azot atomu misalında bu qaydanı izah edək. Azotun xarici elektron təbəqəsinin *p*-yarımsəviyyəsində olan üç elektronu aşağıdakı kimi paylaya bilərik :

1.  $\Sigma m_s = \pm ½$; 2.  $\Sigma m_s = \pm 1½$

2p *2p*

Hund qaydası birinci düzülüşü inkar edir. Çünki bir orbitalda iki elektronun olması onlar arsındakı dəfetmə qüvvəsinin hesabına sistemin potensial enerjisini artırmış olur. Odur ki, *orbitalların sayı imkan verərsə hər orbitalda bir elektronun yerləşməsi energetik cəhətdən daha əlverişli hesab olunur*.

Elektronların nüvə ətrafında müəyyən qruplaşmalar şəklində həndəsi düzülüşü *elektronların korelyasiyası* adlanır. Bu qaydaya görə *istər atom, istərsə də molekulyar sistemlərdə eyni spinli elektronlar bir-birindən mümkün qədər uzaq, müxtəlif spinli elektronlar isə bir-birinə yaxın yerləşməyə cəhd göstərirlər ki, bu da nəticə etibarı ilə elektronların nüvə ətrafında müəyyən həndəsi qruplaşmasına səbəb olur.* Məsələn, Neonun xarici

elektron təbəqəsində yerləşən səkkiz elektronun $(2s^2 2p^6)$ korelyasiyası nəticəsində bu elektronlar nüvə ətrafında dörd cüt elektron şəklində tetraedrik düzülüşə malik olurlar.

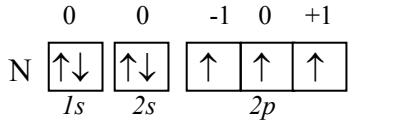
Qeyd etmək lazımdır ki, elektronların korelyasiyasından doğan atom orbitallarının belə düzgün həndəsi qruplaşmasını ancaq atom orbitallarının hibridləşməsi əsasında təsvir etmək olar. Atom orbitallarının hibridləşməsini molekulyar sistemlərə aid etməklə onların stereokimyası haqqında qiymətli nəzəri məlumatlar əldə etmək olar.

Cədvəl 1.1. Atomum enerji və yarımenerji səviyyələrində yerləşən elektronların maksimum sayı

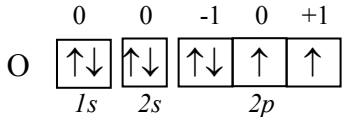
Enerji səviyyəsi	Yarımenerji səviyyəsi	*m-in* aldığı qiymətlər	Orbitalların sayı		Elektronların maksimum sayı	
			Yarım səviyyədə	Səviyyədə	Yarım səviyyədə	Səviyyədə
K(n=1)	*1s(l=0)*	*0*	*1*	*1*	*2*	*2(2.1²)*
L(n=2)	*2s(l=0)*	*0*	*1*	*4*	*2*	*8(2.2²)*
	2p(l=1)	*-1; 0; +1*	*3*		*6*	
M(n=3)	*3s(l=0)*	*0*	*1*	*9*	*2*	*18*
	3p(l=1)	*-1 ; 0; +1*	*3*		*6*	*(3.3²)*
	3d(l=2)	*-2; -1; 0; +1;+2*	*5*		*10*	
N(n=4)	*4s(l=0)*	*0*	*1*	*16*	*2*	*32*
	4p(l=1)	*-1; 0; +1*	*3*		*6*	*(4.4²)*
	4d(l=2)	*-2; -1; 0; +1;+2*	*5*		*10*	
	4f(l=3)	*-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3*	*7*		*14*	

Atomların elektron quruluşu (konfiqurasiyası). Elektronların təbəqələr, yarımtəbəqələr və orbitallar üzrə paylanma yazılışı elektron quruluşu adlanır. Elementlərin elektron quruluşu sxematik olaraq kvant qəfəsləri və ya elektron formulu şəklində göstərilə bilər. Birinci hal dörd, ikinci hal isə iki kvant ədədi ilə xarakterizə olunur. Misallar göstərək:

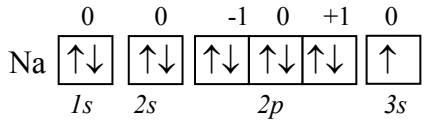
a) *kvant qəfəsləri səklində:* *b) elektron formulu şəklində:*



$1s^2\ 2s^2 2p^3$



$1s^2\ 2s^2 2p^4$



$1s^2\ 2\ s^2 2p^6 3s^1$

Elektron formulunda hərfi işarələr yarımsəviyyələri, onların qarşısında duran rəqəmlər baş kvant ədədin qiymətini, hərfi işarələrin üzərindəki rəqəmlər isə həmin yarımsəviyyədəki elektronların sayını göstərir.

1.5. DÖVRİ QANUN VƏ ELEMENTLƏRİN DÖVRİ SİSTEMİ

Dövri qanun. Dövri qanun 1869-cu ildə D.İ.Mendeleyev tərəfindən kəşf edilmişdir. O, dövri qanuna aşağıdaki tərifi vermişdir:

Bəsit maddələrin və eləcə də elementlərin birləşmələrinin forma və xassələri atom çəkilərindən dövri surətdə asılıdır.

Atomun elektron quruluşu onun elektronlarının sayı ilə müəyyən olunur. Elektronların sayını müəyyən edən parametr isə nüvənin yüküdür. Odur ki, *nüvənin yükü atomun quruluşunu, atomun quruluşu isə onun xassələrini müəyyən edir.* Bununla əlaqədar dövri qanun müasir şəkildə aşağıdakı kimi ifadə olunur.

Elementlərin xassələri, eləcə də onların birləşmələrinin forma və xassələri atom nüvələrinin yükündən dövri surətdə asılıdır.

Dövri qanunun qrafiki ifadəsi dövri sistem adlanır. Hazırda dövri sistemin müxtəlif variantları mövcuddur. Bunlar içərisində ən çox tətbiq olunanı dövri sistemin qısa variantıdır.

Dövri sistem və atomların elektron quruluşu. Atomların elektron quruluşu ilə elementlərin dövri sistemi arasında çox böyük uzvi bağlılıq vardır. Dövri sistemin quruluşu məhz elementlərin elektron quruluşunun qanunauyğun ardıcıllığının ifadəsini doğurur. Qeyd edək ki, nüvələrin yükünun artması ardıcıllığı ilə elementlərin elektron təbəqələrinin formalaşması Pauli prinsipini və Hund qaydasını gözləməklə minimum enerji prinsipi əsasında baş verir.

Birinci dövr nüvəsinin yükü (Z) uyğun olaraq +1 və +2 olan hidrogen və heliumdan ibarətdir. Deməli, hidrogenin bir, heliumun isə iki elektronu vardır. Bu elektronlar minimum enerji prinsipinə görə L(n = 1; *1s*)-təbəqəsinin *1s*-yarımsəviyyəsində olmalıdır:

$$\begin{array}{lll} & \mathrm{H}-1s^1; & \mathrm{He}-1s^2 \\ \mathrm{Z}: & +1 & +2 \end{array}$$

Göründüyü kimi, hər iki element s-elektronlarının hesabına formalaşır. Odur ki, onları *s-elementləri* adlandırırlar. Helium atomunda K-təbəqəsinin tamamlanması başa çatır. Onun elektron quruluşunu ($1s^2$) [He] səklində göstərək. Atom orbitalını sonuncu tamamlayan elektron *formalaşdırıcı* elektron adlanır.

İkinci dövr nüvəsinin yükü +3-dən +10-a qədər olan səkkiz elementdən ibarətdir. Bu dövr elementləri 2-ci elektron təbəqəsinin (*n =2; 1s 2p*) hesabına formalaşır:

Li-[He] $2s^1$; Be-[He] $2s^2$; B-[He] $2s^2 2p^1$; C-[He] $2s^2 2p^2$;
Z: +3 +4 +5 +6

N-[He] $2s^2 2p^3$; O-[He] $2s^2 2p^4$; F-[He] $2s^2 2p^5$; Ne-[He] $2s^2 2p^6$
Z: +7 + 8 + 9 + 10

Li və Be s-elektronlarının hesabına formalaşdığından s-elementlərinə, qalan altı element isə *p*-elektronlarının hesabına meydana çıxdıqlarından *p-elementlərinə* aiddirlər. Heliumda *2p*-yarımsəyiyyəsi tamamlanmış olur. Onun elektron quruluşunu ([He]-$2s^2 2p^6$) [Ne] kımi qəbul edək.

Üçüncü dövr 3-cü elektron təbəqəsinin (M; *n*=3; *3s 3p 3d) 3s* və *3p*-yarımsəviyyələrinin hesabına formalaşır. *3s*-yarımsəviyyəsinin formalaşmasından iki *s*-elementi (Na, Mq), *3p*-yarımsəviyyəsinin formalaşmasından isə altı *p*-elementi (Al, Si, P, S, Cl, Ar) əmələ gəlir. *3p*-səviyyəsinin tamamlanması ilə meydana cıxan arqonun quruluşunu ([Ne]$3s^2 3p^6$) [Ar]-lə işarə edək. Növbəti elektronlar *3d*-yarımsəviyyəsinə deyil, ona nisbətən energetik baxımdan daha əlverişli olan *4s*-yarımsəviyyəsinə daxil olurlar (bax.1.4. Kleçkovski qaydası: *3d = 3 + 2 = 5; 4s = 4 + 0 = 4)).* Bunun nəticəsi olaraq ***dördüncü dövr*** *4s*-yarımsəviyyənin formalaşması ilə başlayır və nəticədə iki s-elementi (K, Ca) meydana çıxır. Bundan sonra elektronlar *3d*-yarımsəviyyəsini formalaşdırırlar. Nəticədə Sc-dan Zn-ə qədər olan on element meydana çıxır:

Sk–[Ar]$3d^1 4s^2$; Ti–[Ar]$3d^2 4s^2$; V–[Ar] $3d^3 4s^2$; Cr–[Ar] $3d^5 4s^1$;

Mn–[Ar]$3d^5 4s^2$; Fe–[Ar] $3d^6 4s^2$; Co–[Ar] $3d^7 4s^2$; Ni–[Ar]$3d^8 4s^2$;

Cu–[Ar]$3d^{10} 4s^1$; Zn–[Ar] $3d^{10} 4s^2$

Bu elementləri formalaşdıran elektronlar *d*-elektronları olduğundan onlar *d-keçid elementləri* adlanırlar.

Beləliklə, 4-cü dövr *3d, 4s və 4p*-yarımsəviyyələrin formalaşmasından ($3d^{10}4s^24p^6$) əmələ gələn 18 elementdən ibarətdir. Bu dövr Kr-da *4p*-səviyyəsinin tamamlanması ilə başa çatır. Onun elektron quruluşunu ([Ar] $3d^{10}4s^24p^6$) [Kr] kimi ifadə edək.

Beşinci dövr dördüncü dövrə oxşar qurulmuşdur. Bu dövr s-elementi olan Rb-la:[Kr]$4s^1$ başlayıb *p*-elementi olan ksenonla: [Kr]$4d^{10}5s^25p^6$ (bu quruluşu da [Xe] kimi göstərək) qurtarmaqla yanaşı, Y-dan başlayıb Cd-da qurtaran on *d*-keçid elementini özündə birləşdirir. Beləliklə, beşinci dövr də 18 elementdən ibarətdir.

Altıncı dövr də beşinci dövrə oxşar olaraq *6s*-yarımsəviyyəsi formalaşdıqdan sonra (Cs, Ba), novbəti elektron *5d*-yarımsəviyyəsinə daxil olaraq La elementini ($\ldots5d^16s^2$) meydana çıxarır. Lakin bundan sonra elektronlar enerji baxımdan daha əlverişli olan *4f*-yarımsəviyyəsini formalaşdıraraq Ce[Xe]$4f^25d^06s^2$-dan başlayıb Lu[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$-da qurtaran *lantanoidlər* adlanan 14 elementi əmələ gətirir. Bu elementlər *f*-elektronlarının hesabına əmələ gəldiyindən *f- keçid elementləri* adlanırlar. Sonra isə *5d*-yarımsəviyyəsinin tamamlanması davam edir və *6p*-yarımsəviyyəsinin formalaşması ilə başa çatır. Beləliklə, dövr iki *s,* on *d,* on dörd *f* və altı *p*-elementini özündə cəmləşdirən 32 elementlə tamamlanmış olur.

Dövr Rn[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$-la qurtarır. Bu quruluşu isə [Xe]şəklində göstərək.

Y*eddinci dövr* altıncı dövrə oxşar olaraq başlayır və davam edir, lakin tamamlanması sona çatmır. Bu dövr iki *s* (Fr, Ra), Th-dan başlayıb Lr-də qurtaran *aktinoidlər* adlanan on dörd *f* və yeddi *d*-keçid elementləri: Ac (89), Rezerfordium (104), Dubnium (105), Sborqium (106), Borium (107), Xassium (108), Meytnerium (109) elementlərindən təşkil olunmuşdur. Halhazıra kimi 109 elementin adı məlumdur.

Dövri sistemdə bir sıra *d*-elementlərinin *ns* və *(n-1)d*-yarımsəviyyələrinin elektron quruluşunda ümumi qanunauyğunluqlar-

dan “kənara çıxmaya” rast gəlinir (cəd. 1.2). Bunlara Cr..$3d^5 4s^1$, Mo...$4d^5 5s^1$, Pd…$4d^{10} 5s^0$, Cu…$3d^{10} 4s^1$, Aq…$4d^{10} 5s^1$, Au..$5d^{10} 6s^1$ və digər elementlər daxildir. Bu elementlərdə *ns*-səviyyəsindən bir elektronun, Pd-də isə iki elektronun *(n-1)d*-səviyyəsinə keçməsi bu səviyyənin elektron konfiqurasiyasını d^5 və ya d^{10}-a çevirməklə onun davamlılığını təmin etməkdən ibarətdir. *Qeyd egək kı, yarımsəviyyələr özünün maksimum elektron tutumuna və ya bu tutumun yarısına malik olduqda energetik cəhətdən daha davamlı olurlar.* Nb-un …$4d^4 5s^1$ quruluşa malik olması *4d* və *5s*-yarımsəviyyələrin enerjlərinin yaxın olması ilə əlaqədar elektronların bu orbitallarda tək-tək yerləşməsinin daha əlverişliyi ilə əlaqədardır. Bu cür hallara lantanoidlərdə də (Gd $4f^7 5d^1 6s^2$; Lu…$4f^{14} 5d^1 6s^2$) rast gəlinir. Gd-da bir *4f*-elektronunun *5d*-yə keçməsi *4f*-in davamlılığlnı artırmaqla *(f^7),* Lu-də isə belə keçmə *4f*-i tamamlamaqla (f^{14}) əlaqədardır. Aktinoidlərdə nüvənin yükünün artması nəticəsi olaraq *5f* və *6d*-yarımsəviyyələri enerji baxımından bir-birinə çox yaxın olduğundan bu orbitalların tamamlanmasında elə bil ki, “xüsusi növ” yarış baş verir.

Dövri sistemin quruluşu. Dövri sistem yeddi dövrdən və səkkiz qrupdan təşkildir. 1, 2, 3-cü dövrlər uyğun olaraq 2, 8, 8; 4, 5 və 6-cı dövrlər isə uyğun olaraq 18, 18, 32 elementdən təşkildir. 7-cı dövr isə qeyd etdiyimiz kimi tamamlanmamış dövrdür. Dövrlər nüvələrinin yükünün artması ardıcıllığı ilə düzülmüş elektron quruluşu ns^1-dən ns^2np^6-ya (1-ci dövrdə ns^2-yə) qədər dəyişən elememententlər sırasından ibarətdir.

Dövrlər *s*-elementindən başlayıb *p*-elementi ilə (1-ci dövrdə s-elementi) ilə qurtarırlar.

Qruplar xarici elektron təbəqəsinin maksimum elektron tutumuna (*8:* ns^2np^6) uyğun olaraq *əsas* (A) və *əlavə* (B) yarımqruplara ayrılırlar. Yarımqruplar elektron quruluşları və bununla əlaqədar xassələri oxşar elementlərdən təşkil olunmuşdur. Əsas yarımqruplar s (IA və IIA) və *p*-elementlərindən (IIIA-VIIIA), əlavə yarımqruplar (IIIB-VIIIB) isə *d* və *f-keçid elementlərindən* ibarətdir.

Cədvəl 1.2. Elementlərin elektron quruluşu

Dövr	z	Element	Elektron quruluşu
1	1	H	$1s^1$
	2	He	$1s^2$
2	3	Li	[He] $2s^1$
	4	Be	$2s^2$
	5	B	$2s^22p^1$
	6	C	$2s^22p^2$
	7	N	$2s^22p^3$
	8	O	$2s^22p^4$
	9	F	$2s^22p^5$
	10	Ne	$2s^22p^6$
3	11	Na	[Ne] $3s^1$
	12	Mg	$3s^2$
	13	Al	$3s^23p^1$
	14	Si	$3s^23p^2$
	15	P	$3s^23p^3$
	16	S	$3s^23p^4$
	17	Cl	$3s^23p^5$
	18	Ar	$3s^23p^6$
4	19	K	[Ar] $4s^1$
	20	Ca	$4s^2$
	21	Sc	$3d^14s^2$
	22	Ti	$3d^24s^2$
	23	V	$3d^34s^2$
	24	Cr	$3d^54s^1$
	25	Mn	$3d^54s^2$
	26	Fe	$3d^64s^2$
	27	Co	$3d^74s^2$
	28	Ni	$3d^84s^2$
	29	Cu	$3d^{10}4s^1$
	30	Zn	$3d^{10}4s^2$
	31	Ga	$3d^{10}4s^24p^1$
	32	Ge	$3d^{10}4s^24p^2$
	33	As	$3d^{10}4s^24p^3$
	34	Se	$3d^{10}4s^24p^4$
	35	Br	$3d^{10}4s^24p^5$
	36	Kr	$3d^{10}4s^24p^6$
5	37	Rb	[Kr] $5s^1$
	38	Sr	$5s^2$
	39	Y	$4d^15s^2$
	40	Zr	$4d^25s^2$
	41	Nb	$4d^45s^1$
	42	Mo	$4d^55s^1$
	43	Tc	$4d^55s^2$
	44	Ru	$4d^75s^1$
	45	Ph	$4d^85s^1$
	46	Pd	$4d^{10}$
	47	Ag	$4d^{10}5s^1$
	48	Cd	$4d^{10}5s^2$
	49	In	$4d^{10}5s^25p^1$
	50	Sn	$4d^{10}5s^25p^2$
	51	Sb	$4d^{10}5s^25p^3$
	52	Te	$4d^{10}5s^25p^4$
	53	I	$4d^{10}5s^25p^5$
	54	Xe	$4d^{10}5s^25p^6$
6	55	Cs	[Xe] $6s^1$
	56	Ba	$6s^2$
	57	La	$5d^16s^2$
	58	Ce	$4f^26s^2$
	59	Pr	$4f^36s^2$
	60	Nd	$4f^46s^2$
	61	Pm	$4f^56s^2$
	62	Sm	$4f^66s^2$
	63	Eu	$4f^76s^2$
	64	Gd	$4f^75d^16s^2$
	65	Tb	$4f^96s^2$
	66	Dy	$4f^{10}6s^2$
	67	Ho	$4f^{11}6s^2$
	68	Er	$4f^{12}6s^2$
	69	Tm	$4f^{13}6s^2$
	70	Yb	$4f^{14}6s^2$
	71	Lu	$4f^{14}5d^16s^2$
	72	Hf	$5d^26s^2$
	73	Ta	$5d^36s^2$
	74	W	$5d^46s^2$
	75	Re	$5d^56s^2$
	76	Os	$5d^66s^2$
	77	Ir	$5d^76s^2$
	78	Pt	$5d^96s^1$
	79	Au	$5d^{10}6s^1$
	80	Hg	$5d^{10}6s^2$
	81	Tl	$5d^{10}6s^26p^1$
	82	Pb	$5d^{10}6s^26p^2$
	83	Bi	$5d^{10}6s^26p^3$
	84	Po	$5d^{10}6s^26p^4$
	85	At	$5d^{10}6s^26p^5$
	86	Rn	$5d^{10}6s^26p^6$
7	87	Fr	[Rn] $7s^1$
	88	Ra	$7s^2$
	89	Ac	$6d^17s^2$
	90	Th	$6d^27s^2$
	91	Pa	$5f^26d^17s^2$
	92	U	$5f^36d^17s^2$
	93	Np	$5f^57s^2$
	94	Pu	$5f^67s^2$

1.6. ELEMENTLƏRİN XASSƏLƏRİNİN DÖVRİLİYİ

Elementlərin onların atom quruluşu ilə müəyyən olunan xassələri dövri sistemin dövr və qrupları üzrə qanunauyğun dəyişir. Xassəcə oxşar elementlər sırasında onların elektron quruluşları oxşar olduğundan belə sıralarda bir elementdən digərinə keçdikdə xassələrin sadəcə olaraq təkrarlanması deyil, həmçinin az və ya çox dərəcədə dəyişməsi baş verir.

İonlaşma enerjisi. *Hər hansı elementin (Э) bir mol atomlarından bir mol elektron qopartmaq üçün tələb olunan enerjiyə* (I) *ionlaşma enerjisi deyilir.*

$$Э + I = Э^{+} + e$$

İonlaşma enerjisi elementin reduksiyaedicilik xassəsini xarakterizə edir. İonlaşma enerjisi nə qədər az olarsa elementin reduksiyaedicilik xassəsi bir o qədər böyük olar. İonlaşma enerjisi kC/mol və ya elektronvoltla (eV) ölçülür. Çoxelektronlu atomlardan birinci, ikinci, ücüncu və daha çox elektronu ayırmaq üçün tələb olunan enerji göstərilən ardıcıllıqla artır, yəni $I_1 > I_2 > I_3$... olur. Bunun səbəbi bu ardıcıllıqla əmələ gələn ionun müsbət yükünun artması ilə əlaqədar xarici elektronların nüvə ilə əlaqəsinin daha da möhkəmlənməsi ilə əlaqədardır.

İonlaşma enerjisi elementlərin atom spektrlərinin qısa dalğalı sərhəddinə uyğun gələn tezliyi əsasında Plank tənliyi ilə hesablana bilər. İonlaşma enerjisini başqa üsullarla, məsələn, elektron zərbəsi, foton ionlaşma üsulları ilə də təyin etmək mümkündür. Birinci ionlaşma enerjisinin (I_1) elementin sıra nömrəsindən asılılığı şək.1.8-də verilmişdir

Şəkildən göründüyü kimi əyri aydın ifadə olunmuş dövriliyə malikdir. I qrupun s-elementləri ən kiçik, VIII qrupun s və *p*-elementləri isə ən böyük ionlaşma enerjisi ilə xarakterizə olunur. I qrupun s-elementlərindən VIII qrupun *p*-elementlərinə keçdikdə ionlaşma enerjisinin artması nüvənin effektiv yükünün artması ilə əlaqədardır. Əyridən göründüyü kimi aydın ifadə olunmuş

maksimum və minimumlarla yanaşı, zəif ifadə olunmuş maksimum və minimumlar vardır ki, bunu da nüvənin yükünün ekranlaşması və elektronun nüvəyə nüfuzetmə effektləri əsasında izah etmək olar. Məlumdur ki, nüfuzetmə effekti xarici elektronların nüvə ilə əlaqəsini artırır. Eyni kvant təbəqəsi daxilində *s, p, d* və *f*-orbitallarının tamamlanması ardıcıllığı xüsusən bu effektlə müəyyən olunur.

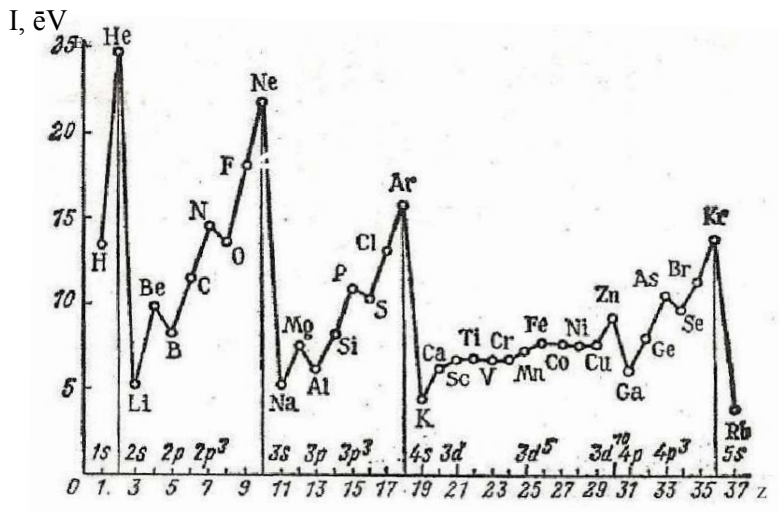
Elektronların nüvəyə nüfuzetmə qabiliyyəti $s > p > d > f$ ardıcıllığı ilə dəyişdiyindən onlar nüvənin yükünü həmin ardıcıllıqla müəyyən dərəcədə ekranlaşdırmış olurlar.

Əyridən göründüyü kimi birinci ionlaşma enerjisinin daxili maksimumları, xarici yarımsəviyyələri tamamlanmış elementlərə Be, Mg, Zn və ya xarici yarımsəviyyələri yarıya qədər tamamlanmış elementlərə N, P, As-a uyğun gəlir ki, bu da belə tipli elektron quruluşlarının daha davamlı olmasını göstərir.

Əyridəki minimumlar isə nüvədən daha uzaqda yerləşən və nüvədən s^2-elektron buludu ilə ekranlaşmış *p*-yarımsəviyyəsində elektronun meydana çıxmasına (B, Al, Ga) və ya eyni *p*-orbitalında elektronların qarşılıqlı dəfetməsinə cavab verir.

Elektron quruluşlarının xüsusiyyətlərindən asılı olaraq *d* və *f*-elementlərinin ionlaşma enerjiləi öz sıraları daxilində bir-birinə yaxındır. Əyrinin Sc-Zn intervalında *3d*-yarımsəviyyəsinin tək və ikinci elektronla tamamlanmasına uyğun gələn iki fərqlənən sahə müşahidə olunur. *3d*-orbitallarının tək elektronla tamamlanması Mn…$3d^5s^2$-da qurtarır və bu proses *3d*-ekranı altına nüfuzedən *4s* quruluşunun nisbi davamlılığının artmasına səbəb olur. *3d*-orbitallarının ikinci elektrona görə tamamlanması isə Zn…$3d^{10}4s^2$-də qurtarır. Zn-in göstərilən sırada ən böyük ionlaşma enerjisinə malik olması 3d-orbitallarının tamamlanması və $4s^2$-quruluşunun stabilləşməsi ilə əlaqədardır.

s və *p*-elementləri yarımqrupları üzrə ionlaşma enerjisinin azalması atom radiuslarının böyüməsi ilə yanaşı daxili elektrontəbəqələrinin sayının artması ilə əlaqədar nüvənin yükünün ekranlaşmasının güclənməsi ilə izah olunur.



Şəkil 1.8. Elementin birinci ionlaşma enerjisinin sıra nömrəsindən asılılığı

d-elementləri yarım qrupları üzrə ionlaşma enrjisinn artması isə elektronların nüvəyə nüfuzetmə effekti ilə izah olunur. Belə ki, dördüncü dövrün *d*-elementlərində *4s*-elektronları *3d*-elektronları ekranı altına düşdüyü halda, altıncı dövrdə *6s*-elektronları *5d* və *4f*-elektronlarından ibarət ikiqat ekran altına düşmüş olur. Odur ki, dördüncü dövr keçid elementlərindən altıncı dövr keçid elementlərinə keçdikdə xarici *s*-elektronlarının nüvə ilə əlaqəsi artır və bununla əlaqədar olaraq onların ionlaşma enerjiləri də artmış olur.

Elektrona qohumluq (və ya hərislik). Atomda elektronlar məlumdur ki, nüvənin elektrik sahəsinin hesabına saxlanılır. Atoma sərbəst elektron yaxınlaşdıqda ona həm cəzbetmə və həm də dəfetmə qüvvələri təsir göstərir. Müəyyən edilmişdir ki, bir çox elementlər üçün cəzbetmə enerjisi dəfetmə enerjisindən çoxdur. Odur ki, belə element atomları özünə elektron birləşdirərək davamlı mənfi yüklü ionlara çevrilirlər. Atomun bu xassəsi elektrona qohumluqla ölçülür.

Bir mol element (Э) atomlarına bir mol elektron birləşdikdə ayrılan enerjiyə (F) *elektrona qohumluq deyilir.*

$$Э + e = Э^- + F$$

Elektrona qohumluq kC/mol və ya eV-la ölçülür. Elektrona qohumluq elementin oksidləşdiricilik qabiliyyətini xarakterizə edir. Atomun elektromənfiliyi nə qədər çox olarsa onun oksidləşdiricilik qabiliyyəti bir o qədər yüksək olar.

İki və daha çox elektronun atoma birləşməsi mənfi elektrona qohumluqla xarakterizə olunur. Odur ki, çoxyüklü bəsit ionlar sərbəst halda mövcud ola bilməz. Hətta belə ionların molekul və kristallarda olmamasına əsas vardır.

Elementlərin xassələrinin onların nüvələrinin yükündən asılı olaraq dövriliyi onların elektrona qohumluq enerjisinin dəyişməsində də özünü aydın büruzə verir.

Elektrona qohumluq elementin dövri sistemdəki vəziyyətindən asılıdır. Ən çox elektrona qohumluq enerjisinə halogenlər, oksigen, kükürd, ən az, hətta mənfi elektrona qohumluğa isə elektron quruluşu s^2 (He, Be, Mg, Zn), s^2p^6 (Ne, Ar, Kr və s.) və ya *p*-yarımsəviyyəsi yarıya qədər tamamlanmış elementlər (N, P, As) malikdirlər.

Elektromənfilik. Birləşmələrdə element atomlarının elektronları özünə cəzbetmə qabiliyyətini xarakterizə etmək üçün elmə elektromənfilik anlayışı daxil edilmişdir. Element atomlarının bu xassəsi onların təbiəti və oksidləşmə dərəcəsi ilə yanaşı, tərkibinə daxil olduqları birləşmələrin təbiətindən, yəni bu elementlərin hansı qonşu atomlarla rabitələndiklərindən də asılıdır. Göstərilənlərlə əlaqədar elektromənfilik şərti xarakter daşıyır. Buna baxmayaraq, elektromənfilik kimyəvi rabitənin təbiətini, birləşmələrin xassələrini izah etməkdə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bununla əlaqədar elementlərin elektromənfiliyinin müxtəlif şkalaları təklif edilmişdir. R.Malliken (ABŞ) elementlərin elektromənfiliyinin miqdari xarakteristikası kimi ionlaşma enerjisi

və elektrona qohumluq enerjiləri cəminin yarısı ilə xarakterizə etməyi təklif etmişdir. Lakin elektrona qohumluğun təyininin dəqiq metodları olmadığından bu təklif lazımi əhəmiyyət kəsb etməmişdir

Odur ki, L.Polinq (ABŞ) A-B tipli birləşmələrin dissosiasiya enerjisi ilə onu əmələ gətirən A-A və B-B molekullarının dissosiasiya enerjiləri arasındakı fərqə əsasən termokimyəvi hesablamalar əsasında ftorun elektromənfiliyini şərti olaraq 4 qəbul edib, hazırda geniş tətbiq olunan nisbi elektromənfilik şkalasını tərtib etmişdir (cəd.1.3).

Cədvəl 1.3. Polinqə görə elementlərin nisbi elektromənfiliyi

H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Te 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,0-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

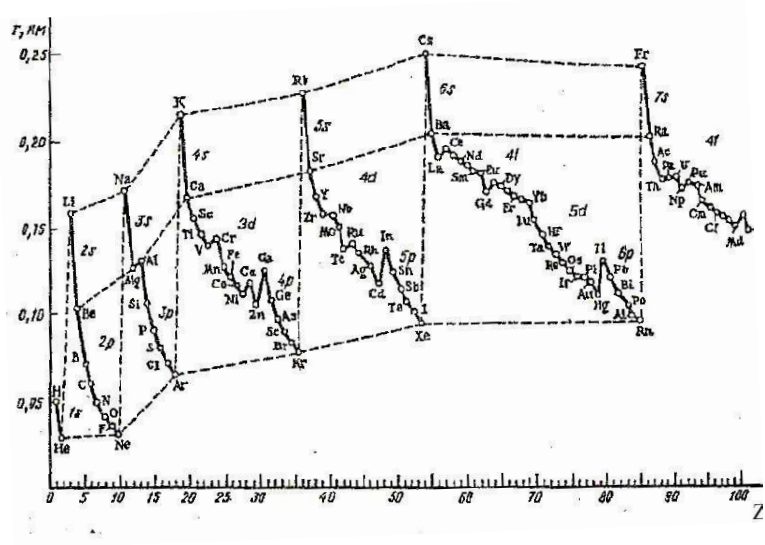
Elementlərin elektromənfiliyi dövrlər üzrə artır və I, II, V, VI, VII dövrlərin əsas yarımqrup, III, IV və V dövrlərin əlavə yarımqrup elementlərində dövrün nömrəsinin artması ilə müəyyən dərəcə azalır. III dövrün əlavə yarımqrup elementlərində elektromənfiliyin dəyişməsi mürəkkəb xarakter daşıyır. VII-VIII yarımqrup elementlərində isə dövrün nömrəsi artdıqca onların elektromənfiliyi artır.

Atom və ion radiusları. Elektronun dalğa xassəsi ilə əlaqədar olaraq atom kəskin sərhədli ölçüyə malik olmur. Bununla əlaqədar atomların ölçüsünü dəqiq təyin etmək də mümkün deyildir.

Nəzəri olaraq atomun radiusu nüvədən ən uzaqda yerləşən elektronun tapılma ehtimalının radial paylanma əyrisinin maksimumu ilə nüvə arasındakı məsafə ilə ölçülür. Bu məsafə atomun

orbital radiusu adlanır. Şəkil 1.9-da elementlərin orbital radiuslarının onların sıra nömrəsindən asılılığı verilmişdir.

Təcrübi olaraq atomların radiusunu kimyəvi rabitələnmiş atomların nüvələrarası məsafəsini (rabitənin uzunluğunu) təyin etməklə müəyyən edirlər. Bununla əlaqədar atomların radiusu sabit kəmiyyət olmayıb rabitələnmiş atomların təbiəti ilə yanaşı kimyəvi rabitənin tipindən və maddənin aqreqat halından asılıdır. Odur ki, göstərilən amillərin təsiri yekunu kimi özünü büruzə verən təcrübi təyin edilmiş atom radiusları *effektiv radiuslar* adlanır.



Şəkil 1.9.Orbital radiusların elementin sıra nömrəsindən asılılığı

Bir çox hallarda bəsit və üzvi maddələr üçün atom, qeyri-üzvi birləşmələr üçün isə ion radiusu terminindən istifadə olunur.

Dövri sistemdə atom və ion radiuslarının dəyişməsi dövri xarakter daşıyır.

Dövrlərdə atom və ion radiusları nüvənin yükü artdıqca azalır. Radiusların kiçilməsi ən çox kiçik dövr elementlərində müşahidə olunur. Böyük dövrlərin *d* və *f*-elementləri sırasında isə radiusların kiçilməsi özünü zəif büruzə verir. Bunun səbəbi bu elementlərdə xarici elektron təbəqələrinin quruluşunun praktiki sabit qalması və nüvənin yükü artdıqca elektronların *d*-elementlərində *(n-1)d, f* - elementlərində isə *(n-2)f* – yarımsəviyyələrinə daxil olması ilə izah olunur. Bu kiçilmə uyğun olaraq *d və f-sıxılma* adlanır.

Yarımqruplar üzrə eyni tipli ionlarin ion radiusları artir. s və *p*-elementləri yarımqrupları üzrə *d*-elementləri yarımqruplarına nisbətən nüvənin yükü artdıqca onların atom və ion radiusları daha çox böyümüş olur. Məsələn, As–Sb–Bi üzrə radius cəmi $0{,}34A^0$ artdığı halda, V – Nb–Ta yarımqrupu üzrə cəmi $0{,}12A^0$ artmış olur.

Elementlərin onların sıra nömrəsindən qeyri-dövri asılı olan xassələri cox azdır. Bunlardan biri *atom istilik tutumudur*. Dülonq və Pti qaydasına *görə əksər bəsit maddələrin bərk halda atom istilik tutumu 22-29 C/mol. K intervalında olur:*

$$C = cA \approx 26 \text{ C/mol.K} \qquad 1.18$$

Burada C-atom istilik tutumu, c-xüsusi istilik tutumu, A-isə elementin atom kütləsidir.

Digər misal olaraq rentgen spektri xətləri tezliyinin elementlərin sira nömrəsindən asılı olaraq monoton (qeyri-dövri) artmasını göstərə bilərik:

$$\sqrt{\nu^-} = A(Z - b) \qquad 1.19$$

Burada ν^- - eyni spektr seriyasının müəyyən xəttinin dalğa ədədi, Z-elementin sıra nömrəsi, A və B isə sabitlərdir (1.19). tənliyi Mozli (İngiltərə) qanununun riyazi ifadəsidir. Bununla o, isbat etmişdir ki, nüvənin yükü qiymətcə elementin sıra nömrəsinə bərabərdir. Odur ki, Mozli qanunu elementin sıra nömrəsini təcrübi təyin etməyə imkan verir.

İkinci fəsil

KİMYƏVİ RABİTƏ

2.1. KİMYƏVİ RABİTƏNİN XARAKTERİZƏSİ

Kimyəvi rabitə nəzəriyyəsi müasir kimyanın ən fundamental məsələlərindən biridir. Maddənin fiziki-kimyəvi təbiəti bütövlükdə onun kimyəvi və kristallokimyəvi quruluşundan asılıdır. Hal-hazırda kimyəvi və kristallokimyəvi quruluş dedikdə maddənin energetik, geometrik və kvantokimyəvi xarakteristikaları: rabitənin uzunluğu, tərtibi, rabitə enerjisi, rabitə bucağı, elektron buludunun paylanması və fəza istiqamətliliyi, atomların effektiv yükləri və s. başa düşülür. Maddənin kimyəvi və kristallokimyəvi quruluş təlimində kimyəvi rabitə nəzəriyyəsi başlıca yer tutur. Kimyəvi və kristallokimyəvi quruluş isə ilk növbədə maddənin tərkibinə daxil olan bütün atomlar arasında mövcud olan kimyəvi rabitələrin xarakteri ilə müəyyən olunur.

Atomlar qarşılıqlı təsirdə olduqda onlar arasında çoxatomlu sistemlərin: molekulların, molekulyar ionların, sərbəst radikalların, kristalların və s. əmələ gəlməsinə səbəb olan kimyəvi rabitə yarana bilər.

Kimyəvi rabitənin əsas xüsusiyyətlərindən biri onun enerji ayrılması ilə baş verməsidir. Odur kı, kimyəvi rabitələnmiş çoxatomlu sistemlərin enerjisi bu sistemləri əmələ gətirən atomların izoləedilmiş halındakı enerjiləri cəmindən həmişə kiçik olur.

Müasir baxımdan atomların birləşərək çoxatomlu sistemləri əmələ gətirməsi onları əmələ gətirən atomların nüvələrinin və elektronlarının elektrik sahələrinin qarşılıqlı təsiri hesabına baş verir.

Kvant mexanikasına görə atomlarda olduğu kimi molekullarda da elektronların nüvələrin elektrik sahəsində ancaq tapılma ehtimalından danışmaq olar.

Rabitənin əsas növləri və parametrləri. Çoxatomlu sistemlərdə elektron sıxlığının nüvələrin elektrik sahəsində paylanma xarakterindən asılı olaraq kimyəvi rabitənin *kovalent, ion və metal rabitəsi* adlanan üç əsas növü vardır. Bunlardan başqa molekullar arasında meydana çıxan *hidrogen rabitəsi* və *vander-vaals qüvvələri* adlanan qarşılıqlı təsir qüvvələri də mövcuddur.

1916-cı ildə C. Lyuis (Amerika) kimyəvi rabitənin hər iki atoma eyni dərəcədə aid olan elektron cütü hesabına, həmin ildə V. Kossel (Almaniya) isə atomlardan birinin elektron verməsi və digərinin elektron qəbul etməsi nəticəsində meydana çıxan ionların elektrostatik cazibəsi hesabına yaranması ideyasını irəli sürmüşdür.

Bu ideyaların sonrakı inkişafı uyğun olaraq müasir *kovalent* və *ion rabitə* nəzəriyyələrinin yaranmasına səbəb olmuşdur.

Kimyəvi rabitənin əsas parametrlərinə rabitənin uzunluğu, rabitə bucağı və rabitə enerjisi daxildir.

Rabitənin uzunluğu. Kimyəvi rabitələnmiş atomların nüvələri arasındakı məsafə rabitənin uzunluğu (d) adlanır. Məsələn, H_2O-da $d_{H\text{-}O}$ = 0,096 nm, $HF_{H\text{-}F}$-də $d_{H\text{-}F}$ = 0,092 nm-ə bərabərdir.

Eyni tipli molekullarda, məsələn, H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te ; NH_3, PH_3, AsH_3 və s. rabitənin uzunluğu rabitənin davamlılığının necə dəyişdiyini xarakterizə etməyə imkan verir. Digər tərəfdən rabitənin uzunluğu əsasında atomların effektiv radiuslarını müəyyən edirlər.

Rabitə bucağı. Kimyəvi rabitələnmiş atomların nüvələrindən keçən xəyali xətlərin arasında qalan bucağa rabitə bucağı deyilir. Məsələn, H_2O-da $\angle HOH=104^o,5'$, $BeCl_2$-də $\angle ClBeCl=180^o$, BCl_3-də $\angle ClBCl=120^o$, CCl_4-də isə $\angle ClCCl=109^o28'$-yə bərabərdir və s.

Rabitə bucağının molekulların quruluşlarının müəyyən edilməsində çox böyük rolu vardır. İkiatomlu molekullar xətti, çoxatomlu molekullar isə müxtəlif quruluşa malik ola bilər.

AB_2 tipli üçatomlu molekullar xətti (məs. CO_2) və bucaq (məs. H_2O), AB_3 tipli molekullar müstəvi üçbucaq (məs. BCl_3) və ya pramidal (məs. NH_3), AB_4 tipli molekullar müstəvi kvadrat (məs. $PdCl_4$) və ya tetraedrik (məs. CH_4) və s. quruluşa malik ola bilər

Rabitə bucağını və bununla əlaqədar molekulların quruluşunu qabaqcadan söyləmək üçün Hillepsi tərəfindən elektron cütlərinin itələnməsi nəzəriyyəsi irəli sürülmüşdür. *Bu nəzəriyyəyə görə rabitələndirici və sərbəst elektron cütlərinin elektron buludları bir-birinə nəzərən elə istiqamətlənirlər ki, onlar arasındakı bucaq maksimum olsun.* Belə elektron buludlarının birbirini eyni dərəcədə itələdiyini şərti olaraq qəbul etsək valent elektron cütlərinin sayından asılı olaraq onların həndəsi yerləşməsi aşağıdakı kimi olacaqdır:

Valent elektron cütlərinin sayı:	Bu cütlərin həndəsi yerləşməsi:
2	Xətti
3	Üçbucaq
4	Tetraedr
5	Triqonal bipramida
6	Oktaedr

Mərkəzi atom sərbəst elektron cütünə malik olarsa onun quruluşu bütün valent elektron cütlərinin həndəsi yerləşməsindən fərqli olacaqdır. Məsələn, $H:\ddot{\underset{\ddot{H}}{N}}:H$ molekulunda N-un ətrafında elektron cütlərinin tetraedrik yerləşməsinə baxmayaraq NH_3 molekulu pramidal quruluşa malikdir, cünki burada tetraedrin zirvələrinin birini sərbəst elektron cütü tutur.

Göstərilən nəzəriyyə əsasında rabitə bucağını qabaqcadan söyləyərkən aşağıdakıları nəzərə almaq lazımdır:

1.İkiqat rabitənin elektron buludu birqat rabitənin elektron buluduna nisbətən daha böyük ölçüyə malikdir.

2.Sərbəst elektron cütü buludunun ölçüsü rabitələndirici elektron buluduna nisbətən daha böyük ölçüyə malikdir.

3.Mərkəzi atomla əlaqələnən atom nə qədər elektromənfi olarsa birincinin ətrafında elektron cütü buluduna daha az fəza oblastı tələb olunur.

Təsvir olunan model bir çox molekulların quruluşunun izahı və qabaqcadan söylənilməsi üçün çox faydalıdır.

Rabitə enerjisi (*və ya rabitə entalpiyası*). Kimyəvi rabitənin yaranması zamanı ayrılan enerji ilə ölçülür. AB tipli molekul üçün rabitə enerjisi əks işarə ilə götürülmüş bu molekulun dissosiasiya enerjisinə (entalpiyasına) bərabərdir. Rabitə enerjisi (E) "–", dissosiasiya enerjisi (ΔH) isə "+" qiymətlə ölçülür. Aşağıdakı prosesləri götürək:

$HF(q) = H(q) + F(q);$ $\Delta H_{298} = 566$ kC/mol.

$H_2O(q) = H(q) + OH(q);$ $\Delta H_{298} = 497$ kC/mol.

$OH(q) = H(q) + O(q);$ $\Delta H_{29} = 421$ kC/mol.

$H_2O(q) = 2H(q) + O(q)$ $\Delta H_{298} = 918$ kC/mol

Birinci prosesin dissosiasiya entalpiyası əks işarə ilə E_{H-F} ifadə edir:

$$E_{H-F} = -566 \text{ kC/mol}$$

H_2O molekulunda 2 O-H rabitəsinin hər birinin qırılması üçün göründüyü kimi müxtəlif enerji sərf olunur. Bu enerjilərin cəminin orta qiyməti 918/2=459 kC/mol O-H-ın rabitə enerjisi-

nin orta qiymətini xarakterizə edir. Odur ki, AB_n tipli molekullar üçün A-B rabitə enerjisinin orta qiyməti

$$E_{or,\ A\text{-}B} = -\Delta H/n$$

formulu ilə ifadə oluna bilər.

Burada, ΔH $AB_n = A + nB$ tənliyi üzrə gedən prosesin dissosiasiya entalpiyasıdır. Rabitənin orta qiyməti əsasında A-B rabitəsinin dəqiq qiymətini təyin etmək mümkün deyildir.

Molekulda müxtəlif rabitələr olduqda isə rabitə enerjisini təyin etmək daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Məsələn:

$$H_2N\text{–}NH_2\ (q) = 2N\ (q) + 4H\ (q)\quad \Delta H_{298} = -1724\ kC/mol$$

prosesinin dissosiasiya entalpiyası $E_{N\text{-}N} + 4E_{N\text{-}H}$ cəmini ifadə edir. Bu enerjini molekulda ayrı-ayrı rabitələrin payına ayırmaq mümkün deyildir. Məsələn, göstərilən misal üçün praktikada aşağıdakı üsuldan istifadə olunur:

$$NH_3\ (q) = N\ (q) + 3H\ (q); \qquad \Delta H_{298} = 1172\ kC/mol$$

Göstərilən tənlik üzrə $E_{or.\ N\text{-}H} = -1172/3 = -391 kC/mol$. olar. Odur ki, yaza bilərik:

$$E_{N\text{-}N} + 4\ (-391) = -1724$$

$$E_{or.\ N\text{-}N} = -160\ kC/mol.$$

Atomların kimyəvi rabitədə iştirak edən elektronları valent elektronları adlanır. *s*-elementləri üçün valentlik elektronları *ns, p*-elementləri üçün *ns* və *np, d*-elementləri üçün *ns* və *(n-1)d, f*-elementləri üçün isə *ns* və *(n-2) f*-elektronlarıdır.

Cədvəl 2.1.-də bəzi kimyəvi rabitələrin enerjisi və uzunluğu verilmişdir. Cədvəldəki rəqəmlər əsasında rabitənin uzunluğunun rabitə enerjisindən asılılığını aydın görmək olar.

Cədvəl 2.1. Bəzi kimyəvi rabitələrin enerjisi və uzunluğu

Rabitə	$E_{rab.}$kC/mol	Rabitə	$L_{rab.}$, nm	$E_{rab.}$kC/mol	$L_{rab.}$, nm
H-F	536	0,92	C-C	348	0,154
H-Cl	432	0,128	C=C	614	0,134
H-Br	360	0,142	0=0	495	0,121
H-I	299	0,162	C=C	839	0,120
H-H	436	0,074	C≡O	1040	0,113
H-S	380	0,134	N≡N	940	0,110

Oktet qaydası. Qeyd etdik ki, atomların kimyəvi rabitəyə olan meyli onların daxili enerjilərinin azalmasını meydana çıxaran çoxatomlu sistemlərin əmələ gəlməsində iştirak etməkdən ibarətdir. Məlumdur ki, təsirsiz qazları təşkil edən elementlər atomlar içərisində energetik baxımdan ən yüksək stabilliyə malik elementlərdir. Odur ki, təbiətdə bu elementlər biratomlu molekullar şəklində mövcud olurlar. Bunun cəbəbi onların elektron quruluşlarının energetik davamlılığı ilə əlaqədardır.

Heliumu (olduqca davamli iki elektronlu quruluşa malikdir) çıxmaqla yerdə qalan təsirsiz qaz atomlarının xarici elektron təbəqələri çox davamlı səkkiz elektronlu (oktet) quruluşa malikdirlər. Bununla əlaqədar elementlər müvafiq element atomları ilə təsirdə olaraq səkkiz elektronlu xarici təbəqə əmələ gətirməklə (hidrogen molekulu isə heliumun quruluşuna keçməklə) uyğun təsirsiz qazın quruluşunu kəsb edərək energetik stabillik əldə edirlər.

Oktet qaydası həm kovalent və həm də ion birləşmələr üçün doğrudur.

KOVALENT RABİTƏ
2.2.VALENT RABİTƏLƏR METODU (VRM)

İki atom arasında ümumiləşmiş elektron cütü hesabına yaranan rabitə kovalent rabitə adlanır. Kovalent rabitə kimyəvi rabitənin ən universal növü olub molekulları və eləcə də kristalları təşkil edən atomlar arasında baş verir. Bu rabitə həm eyni element atomları (məsələn, H_2, O_2 , N_2 , Cl_2 , almaz kristalı və s.) və həm də müxtəlif element atomları (məsələn, HCl, H_2O, NH_3, CH_4, SiC kristalı və s.) arasında meydana çıxır. Demək olar ki, bütun üzvi birləşmələrdə atomlararası rabitə (C-C, C-H, C-N və s.) kovalent rabitədən ibarətdir.

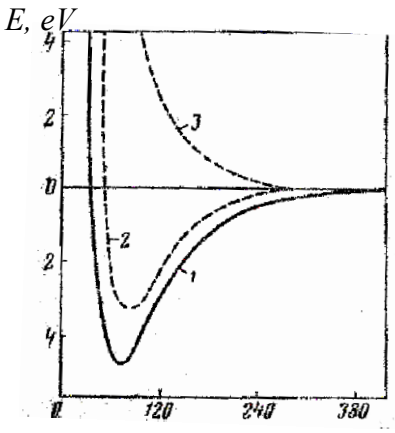
Kovalent rabitənin kvantomexanik təsviri molekulda nüvələrin verilmiş vəziyyətlərində rabitələndirici elektron buludlarının bu nüvələrin elektrik sahələrində paylanma xarakterinin müəyyən edilməsinə əsaslanır. Bu isə molekulun dalğa funksiyasının hesablanmasını tələb edir. Çünki bu funksiyanın kvadratı (ψ^2) elektronun tapılma ehtimalını, yəni elektron buludunun sıxlığını müəyyən edir.

Kvantomexanik yaxınlaşma üsulundan asılı olaraq kovalent rabitənin əmələ gəlməsinin fiziki səbəbini izah edən valent rabitələr metodu (BPM) və molekulyar orbitallar metodu (MOM) adlanan iki müasir kvantomexanik nəzəriyyə işlənmişdir.

Birinci metodun inkişafı Heytler və London, Sleytor və Polinq, ikinci metodun inkişafı isə Malliken və Hundun adı ilə bağlıdır.

Qeyd etdik ki, kimyəvi rabitə həmişə qarşılıqlı təsirdə olan atomlardan ibarət sistemin potensial enerjisinin azalması ilə baş verir. Odur ki, molekulda elektronların vəziyyətini təsvir etmək üçün nüvələrdən və elektronlardan ibarət sistem üçün Şredinger tənliyini tərtib edib bu sistemin minimum enerjisinə cavab verən həllini tapmaq tələb olunur. Çoxelektronlu sistemlər üçün Şredinger tənliyinin dəqiq həlli mümkün olmadığı üçün molekulların quruluşunun kvantomexanik şərhi də çoxelektronlu atomlar-

da olduğu kimi bu tənliyin təqribi həllərinə əsaslanır. İlk dəfə Heytler və London (Almaniya, 1927) müəyyən yaxınlaşmalar daxilində Şredinger tənliyini ən cadə molekul kimi iki hidrogen atomundan ibarət sistemə tətbiq edərək bu sistemin potensial enerjisinin nüvələrarası məsafədən asılılığını hesablamağa imkan verən tənlik əldə etmişlər. Müəyyən edilmisdir kı, hesablamaların nəticəsi qarşılıqlı təsirdə olan atomların elektronlarının eyni və ya müxtəlif spınə malik olmalarından asılıdır. Belə ki, elektronlar müxtəlif spinə malık olduqda atomların yaxınlaşması müəyyən məsafəyə qədər sistemin potensial enerjisinin azalmasına, sonrakı yaxınlaşma isə artmasına səbəb olur. Elektronlar eyni spinə malik olduqda isə atomların yaxınlaşması sistemin enerjisinin fasiləsiz artması ilə nəticələnir. Şəkil 2.1-də iki hidrogen atomundan ibarət sistemin enerjisinin nüvələrarası məsafədən asılılığının təcrübi və nəzəri əyriləri verilmişdir.



Nüvələrarasi məsafə, nm

Şəkil 2.1 İki hidrogen atomundan ibarət sistemin potensial enerjisinin nüvələrarası məsafədən (r, nm) asılılığı
1- Təcrübi əyri;
2, 3- Nəzərı əyri

Şəkildən görünür ki, kvantomexanik hesablamalar əsasında qurulmuş əyri (şək. 2.1; əyri 2), təcrübi nəticələr əsasında qurulan əyri (sək. 2.1; əyri 1) ilə yaxşı uzlaşır. Heytler və London tərəfindən aparılmış təcrübi hesablamalara görə iki hidrogen atomundan ibarət sistemdə nüvələrarası minimum məsafəyə (0,086 nm) uyğun gələn enerji 414 kC/mol-a bərabərdir ki, bu da verilmiş kəmiyyətlərin təcrübi təyin edilmiş qiymətləri ilə (0,074 nm və 457 kC/mol) 10 faiz səhvlə yaxşı uzlaşır.

Heytler və London tərəfindən aparılan kvantomexanik hesablamalara əsaslanaraq hidrogen molekulunda kovalent rabitənin əmələ gəlməsini aşağıdakı şəkildə şərh etmək olar:

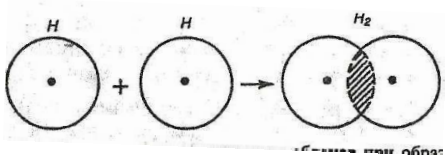
1.Hidrogen atomlarının nüvələri arasındakı məsafəsinin müəyyən qiymətində hidrogen atomunun elektronu ilə digər hidrogen atomunun nüvəsi arasında və əksinə, cəzbetmə, atomların elektronları və nüvələri arasında isə dəfetmə qüvvələrindən ibarət elektrostatik təsir qüvvələri meydana çıxır.

2.Elektronlar antiparalel spinə malik oduqda atomlar arasında cəzbetmə qüvvəsi üstünlük təşkil edir. Odur kı, nüvələrarası məsafə (r) azaldıqca sistemin potensial enerjisi monoton azalaraq nüvələrarası məsafənin müəyyən qiymətində (nüvələrarası tarazılıq məsafə-r_0) minimum həddə çatır. r-in sonrakı azalması dəfetmə qüvvəsinin kəskin artması ilə əlaqədar sistemin potensial enerjisi də kəskin artmış olur (şək.2.1; əyri 2). İki hidrogen atomundan ibarət sistemin minimum potensial enerjisinə uyğun gələn halı bu sistemin ən davamlı halı olub H_2 molekulunun əmələ gəlməsinə cavab verir.

3. Nüvələrarası tarazlıq məsafəsində atomlarin bir-birinə nəzərən antiparalel spinli elekronlarının dalğa funksiyalarının toplanması baş verir. *Dalğa funksiyalarının toplanması elektron buludlarının və ya orbitalların qapanması adlanır.* Qapanma oblastında elektron buludunun sıxlığı molekulun digər oblastlarına nisbətən çox olduğundan bu oblast nüvələr tərəfindən daha güclü cəzb edilir ki, bu da molekulun əmələ gəlməsinə səbəb olur (şək.2.2).

4.Hidrogen atomlarının qarşılıqlı təsirdə olan elektronları paralel spinli olarsa atomlar arasında dəfetmə qüvvəsi üstünlük təşkil edir ki, bu da nüvələrarası məsafə *(r*) kiçildikcə sistemin potensial enerjisinin daim artmasına səbəb olur (şək.2.1; əyri 3)).

Hidrogen molekulu üçün aparılmış energetik balans göstərmişdir ki, *kovalent rabitənin təbiəti kvantomexanik mikrosistem daxilində elektrik yüklərinin qarşılıqlı təsirindən ibarətdir.*



Şəkil 2.2. H_2 molekulu əmələ gələrkən elektron buludlarının qapanması sxemi

Beləliklə, Heytler və London tərəfindən hidrogen molekulunda rabitə enerjisinin hesablanması kvant mexanikasının kimyəvi rabitə probleminin həll edilməsi uçun yararlığını isbat etməklə valent rabitələr metodunun əsasını qoydu.

Hidrogen molekulu misalında Heytler və London tərəfindən kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi mexanizmi mürəkkəb molekullara aid edilmiş və bu əsasda yaranmış nəzəriyyə kovalent rabitənin şərhinin valent rabitələr metodu adını almışdır

Valent rabitələr metoduna əsasən molekulun təqribi dalğa funksiyası seçilmiş ilkin atom dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində qurulur:

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i \psi_i$$

Burada c_i - kimyəvi rabitədə iştirak edən elektronların dalğa funksiyalarına digər elektronların və nüvələrin elektirik sahələrinin təsirini nəzərə alan əmsallardır.

VR metodunun mahiyyətini sadə şəkildə aşağıdakı kimi şərh etmək olar:

1.Kovalent rabitə iki atom arasında bir və ya bir neçə elektron cütü hesabına yaranır. Odur ki, bu rabitə ikimərkəzli, cüt-elektronlu (2m-2e) lokallaşmış rabitədir.

2.Kovalent rabitə əmələ gələrkən elektron cütlərini əmələ gətirən bir-birinə nəzərən antiparalel spinə malik təkelektronlu

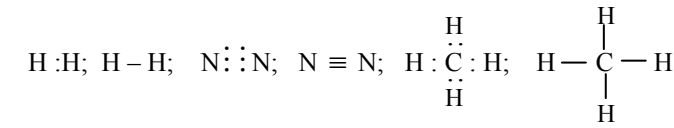
orbitalların qapanması baş verir. Bunun nəticəsində nüvələrarası oblastda elektron buludunun sıxlığı xeyli artır ki, bu da atomların rabitələnməsinə səbəb olur.

3.Orbitalların qapanma oblastı nə qədər böyük olarsa əmələ gələn rabitə bir o qədər davamlı olar.

4.Kovalent rabitə qarşılıqlı təsirdə olan atom orbitallarının maksimum qapanmasına doğru istiqamətlənmiş olur.

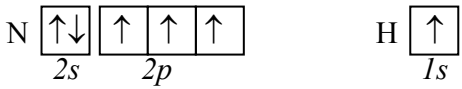
5.Atomun iki orbitalından verilmiş digər atom orbitali ilə o orbital daha davamlı rabitə yaradır kı, həmin orbital verilmiş orbitalla daha çox qapanmış olsun.

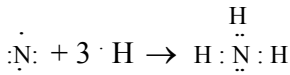
Bu metod molekulun valent quruluşunda iki atom arasında cütelektronlu rabitəni xətlə (-) göstərməyə imkan verir. Məsələn:



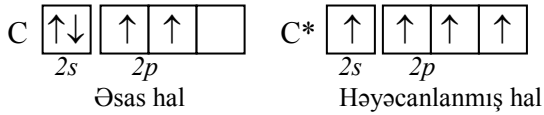
və s.

Qarşılıqlı təsirdə olan atomların bir-birinə nəzərən antiparalel spinli elektronlarının bu atomların nüvələrinin elektrik sahəsində olması, öz nüvələrinin elektrik sahəsində olmasından energetik cəhətdən əlverişli olduğundan kovalent rabitədə atomların bütün təkelektronlu buludları (qoşalaşmamış elektronları) iştirak edir. Məsələn:

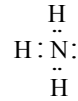




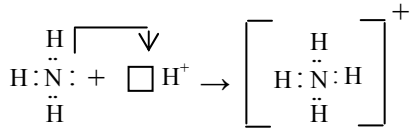
Bir sıra hallarda atomlar qarşılıqlı təsir zamanı qoşalaşmamış elektronlarının sayını artıra bilər. Bu enerjiləri yaxın olan yarımsəviyyələr arasında boş orbitallar olmaq şərti ilə rabitə enerjisinin müəyyən hissəsi hesabına baş verir. Məsələn:



Kovalent rabitənin donor-akseptor mexanizmi. Bir çox hallarda kovalent rabitə atomların valent yarımsəviyyələrinin qoşalaşmış elektron cütləri hesabına baş verir. Misal götürək:



NH_3 molekulunun quruluşundan görünür ki, azotun xarici elektron təbəqəsini təşkil edən 4 cüt elektrondan 3 cütü müştərək və ya şərikli elektron cütü olub, 3 N-H rabitələrini əmələ gətirir. 4-cü elektron cütü isə azot atomuna məxsus olub rabitədə iştirak etməmişdir. Molekullarda belə elektron cütləri *sərbəst* və ya *bölünməmiş elektron cütləri* adlanır. Belə elektron cütləri xarici elektron təbəqəsində boş orbitalı olan atomlarla kovalent rabitə əmələ gətirməyə sərf oluna bilər. Məsələn:



Kovalent rabitənin göstərilən mexanizmində sərbəst elektron cütünü istifadəyə verən atom *donor*, həmin cütü qəbul edən atom isə *akseptor* adlanır. Göstərilən misalda N atomu donor, H^+ ionu isə akseptordur. Deməli, donor-akseptor mexanizmli kovalent rabitənin əmələ gəlməsi ücün atomlardan birində sərbəst elektron cütü, digərində isə boş orbitalın olması şərti tələb olunur.

Kovalent rabitənin bir atomun cütelektronlu orbitalı ilə digər atomun boş orbitalının qapanması hesabına əmələgəlmə mexanizmi donor-akseptor mexanizmi adlanır.

Donor-akseptor mexanizmli kovalent rabitəyə ən çox kompleks (koordinasion) birləşmələrdə rast gəlindiyindən onu *koordinativ kovalent rabitə* də adlandırırlar.

VR metoduna görə valentlik. *Atomların kimyəvi rabitələr əmələ gətirməklə müəyyən sayda digər atomları özünə birləşdirməsi və ya əvəz etməsi xassəsi valentlik adlanır*. VR metodunun yuxarıda göstərilən mübadilə (müştərək elektron cütü əmələgətirmə) mexanizminə görə valentlik miqdari olaraq atomun əsas və ya həyəcanlanmış halındakı qoşalaşmamış elektronlarının sayı ilə ölçülür. Bu elektronlar *s*-elementlərinin *ns, p*-elementlərinin *ns* və *np*, *d*-elementlərinin *ns* və *(n-1)d-, f*-elementlərinin isə *ns* və *(n-2)f*-yarımsəviyyə elektronlarından ibarət ola bilər. Burada, *n*-xarici elektron təbəqəsinin nömrəsini göstərir.

Kimyəvi rabitə əmələ gələrkən atomlar bir cox hallarda həyəcanlanmış hala keçərək qoşalaşmamış elektronlarının sayını artırır. Bu, o zaman mümkün olur ki, valent elektron təbəqəsində vakant (boş) orbitallar olsun. Bu hal enerjiləri yaxın olan yarımsəviyyələr arasında boş orbitallar olmaq şərti ilə rabitə enerjisinin müəyyən hissəsi hesabına baş verir.

1A qrup elementlərinin xarici elektron təbəqəsində bir elektron vardır. Odur ki, onların valentliyi 1-ə bərabərdir:

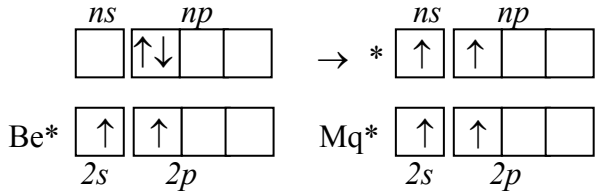
H ↑ (*1s*) Li ↑ (*...2s*) Na ↑ (*... 3s*) və s.

IIA qrup elementləri əsas (həyəcanlanmamış) halda elektron

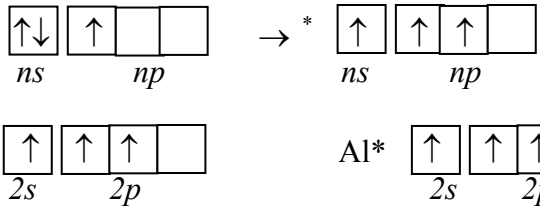
	↑↓		
ns		*np*	

quruluşuna malikdir. Bu quruluşa görə IIA qrup elementlərinin əsas halında onların valentliyi sıfıra bərabərdir. Bu elementlər kimyəvi rabitəyə həyəcanlanmış halda daxil olurlar. Bu zaman *ns*-səviyyəsindən elektronlardan biri *np*-səviy-

yəsinə keçid edir. Nəticədə iki açıq spinli elektron meydana çıxır ki, bu da onların ikivalentli olmasını təmin edir:



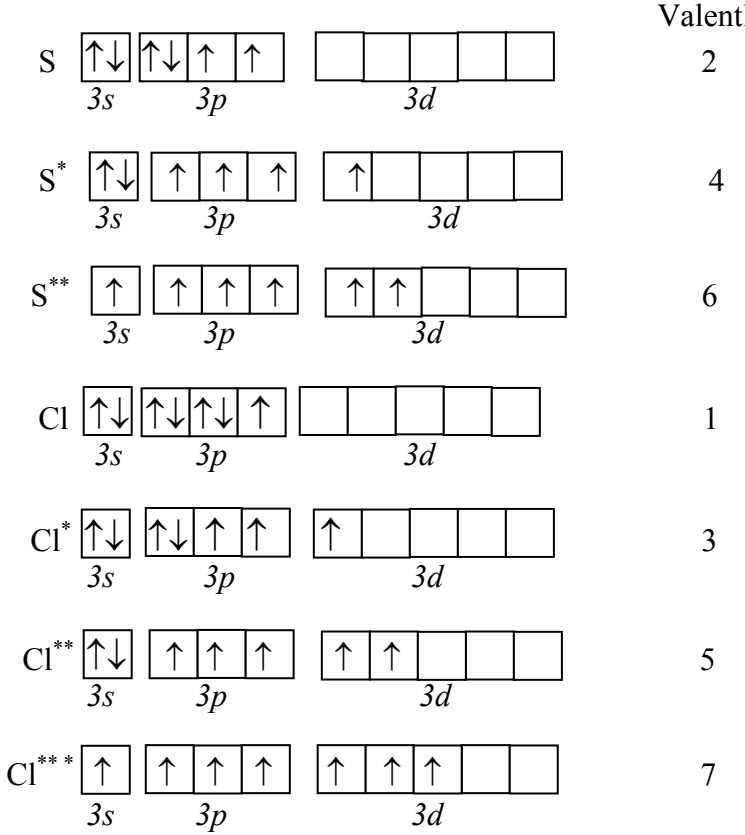
IIIA qrup elementləri elektron quruluşuna görə əsas halda birvalentli olmaldılar. Lakin onların üçvalentli olması bu elementlərin həyəcanlanmış halına uyğun gəlir:



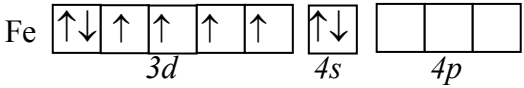
Oksigen və ftor birləşmələrində uyğun olaraq iki və bir valentli olurlar. Bu elementlərin xarici elektron təbəqəsinin elektron quruluşu aşağıdakı kimidir:

Oksigen və ftorun xarici elektron təbəqəsində (n=2) orbital kvant ədədinin aldığı qiymətlərə müvafiq (0; 1) *2s və 2p*-dən başqa digər yarımsəviyyənin mövcud olmaması ilə əlaqədar bu atomların həyəcanlanmış hala keçməsi mümkün olmadığından onlar uyğun olaraq iki və birdən başqa spinvalentlik göstərə bilmirlər. Lakin bu elementlərin analoqları kimi 3-cü dövr elementləri olan S və Cl elementlərində 3*s və 3p*-yarımsəviyyələri

ilə yanaşı *3d-y*arımsəviyyəsinin mövcudluğu kükürdün 2-dən başqa 4 və 6, xlorun isə birdən əlavə 3, 5 və 7 valentli olmasına səbəb oıur. Bunun səbəbi həyəcanlanma enerjisindən asılı olaraq müxtəlif sayda elektronların *3p* və 3s-yarımsəviyyələrindən *3d*-yarımsəviyyəsinə keçməsi nəticəsində qoşalaşmamış elektronların sayının S-də 4 və 6-ya, Cl-da ısə 3, 5 və 7-yə bərabər olması ilə bağlıdır. Göstərilən misallarda ulduzların sayı həyəcanlanmış halda *3d*-səviyyəsinə keçən elektronların sayını göstərir:

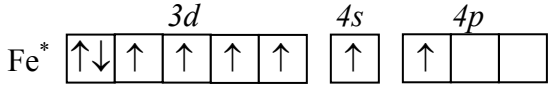


Əksər *d* və *f*-elementlərinin xarici elektron təbəqəsində atomların əsas halında qoşalaşmamış elektronlar olmadığından onların valentlikləri sıfıra bərabər olur. Məsələn, Fe atomunun valent yarımsəviyyələri $3d^6 4s^2$ elektron konfiqurasiyasına malikdir. Bunu kvant qəfəsləri şəklində göstərək:



$Val._{Fe}=0$

Göstərilən halda dəmirin xarici elektron təbəqəsinin 4s-yarımsəviyyəsində bir cüt qoşalaşmış elektronu olduğundan valenti sıfıra bərabərdir. *3d*-səviyyəsində olan qoşalaşmamış elektronlar isə *4s*-elektronları tərəfindən ekranlaşdığından kimyəvi rabitədə iştirak edə bilmir. Həyəcanlanmış halda isə *4s*-elektronlarından biri *4p*-yarımsəviyyəsinə keçir və bu halda onun valentliyi ikiyə bərabər olur.

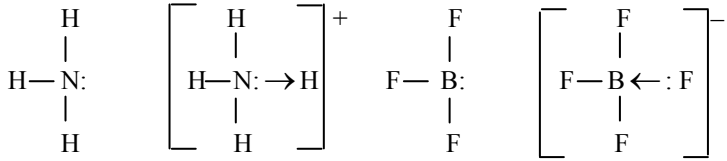


$Val._{Fe}=2$

Xarici təbəqə elektronları ilə yanaşı Fe-in 3d-yarımsəviyyəsində olan qoşalaşmamış elektronlar da kimyəvi rabitədə iştirak edə bilər. Bununla əlaqədar dəmir 3, 4, 5 və 6 valentli də ola bilir.

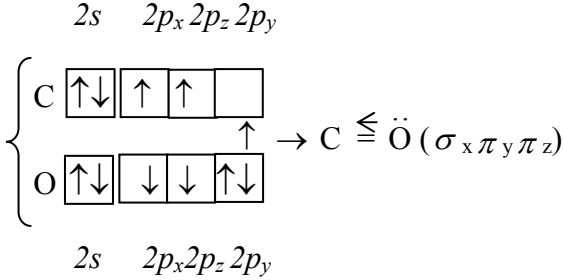
Elementin paralel spinli elektronlarının hesabına əmələgətirdiyi valentlik spinvalentlik adlanır.

Bir sira hallarda elementin verilmiş birləşmədəki valentliyi onun spinvalentliyindən çox olur. Belə hal o zaman baş verir ki, kovalent rabitələrin əmələ gəlməsində mubadilə mexanizmi ilə yanaşı donor-akseptor mexanizmli kovalent rabitədə də iştirak etsin. Məsələn:



Valent quruluş sxemlərindən göründüyü kimi NH_3 və BF_3 – də N və B-un valenti 3, NH_4^+ və BF_4^+- də isə 4-dür.

Digər misal olaraq CO molekulunu götürək. C və O atomlarının əsas halında elektron quruluşları iki kovalent rabitənin əmələ gəlməsinə imkan verir. CO-nun xassələrinin N_2-nin ($N \equiv N$) xassələrinə çox yaxın olması onda üçqat rabitənin varlığını göstərir. Bunu izah edək. C və N-nin hər birinə məxsus $2p^1_x$ və $2p_z^1$ - orbitalları qapanaraq onlar arasında ikiqat rabitə (σ_x; π_z) yaradır. Oksigen $2p_y^2$-sərbəst elektron cütünü karbonun boş $2p_y$- orbitalının istifadəsinə verməklə donor-akseptor mexanizmli üçüncü rabitəni (π_y) əmələ gətirir. Qeyd olunanları sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərə bilərik:



Göstərilən sxematik təsvirdən aydın olur kı, CO-da karbon və azotun valentliyi üçə bərabərdir.

2.3. KOVALENT RABİTƏNİN İSTİQAMƏTLİLİYİ VƏ DOYMUŞLUĞU

Atom orbitallarının qapanma dərəcəsi rabitənin davamlılıq dərəcəsini müəyyən etdiyindən rabitə o istiqamətdə baş verir kı, həmin istiqamətdə qarşılıqlı təsirdə olan orbitallar bir-birini maksimum qapamış olsun. Atom orbitalları müxtəlif forma daşıdığından onların qarşılıqlı qapanması müxtəlif yollarla baş verə bilər. Bu baxımdan, yəni orbitalların qapanma üsullarından və

əmələ gələn molekulyar orbitalların simmetriyasından asılı olaraq kovalent rabitənin $\sigma-, \pi-, \delta-$ rabitə adlanan növləri vardır.

$\sigma-$ rabitə. *Atom orbitallarının qarşılıqlı təsirdə olan atomların nüvələrini birləşdirən xətt (rabitə oxu) boyunca qapanması hesabına yaranan rabitə $\sigma-$ rabitə adlanır.* $\sigma-$ rabitənin elektron buludu rabitə oxuna nisbətən silindrik simmetriyaya malikdir. Odur ki, bu rabitədə atomlardan hər hansı birinin rabitə oxu ətrafında fırlanması $\sigma-$ rabitənin elekrton sıxlığını dəyişmir. *s*-orbitalı sferik simmetriyaya malik olduğundan ixtiyari orbitalla qapanması həmişə $\sigma-$ rabitəni əmələ gətirir. $\sigma-$ rabitə həmçinin *p*-orbitallarının, *d*-orbitallarının, *p* və *d*-orbitallarının və eləcə də *f*-orbitallarının bir-biri ilə və digər orbitallarla qapanmasından əmələ gələ bilər.

$\pi-$ rabitə. *Atom orbitalları rabitə oxunun hər iki tərəfindən bir-birini qapayarsa (yandan qapanma) əmələ gələn rabitəyə $\pi-$ rabitə deyilir.* $\pi-$ rabitə rabitə oxunun üst və alt tərəfində olmaqla iki qapanma oblastı ilə xarakterizə olunur.

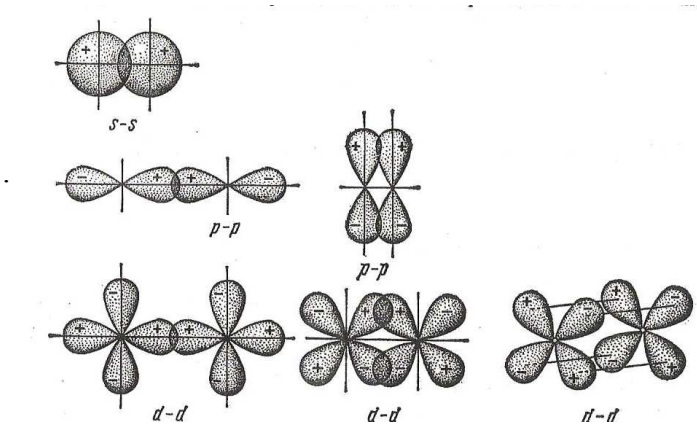
$\pi-$ rabitə silindrik simmetriyaya malik olmadığından bu rabitədə iştirak edən atomlardan hər hansı birinin bu ox ətrafında fırlanması rabitənin qırılması ilə nəticələnir. $\pi-$ rabitənin qırılması kifayət qədər enerji tələb etdiyindən bu rabitədə iştirak edən atomların sərbəst fırlanması mümkün deyildir. $\pi-$ rabitə *p–p, p–d, d – d, f – f, f– p, f – d* qapanmalardan əmələ gələ bilər.

δ-rabitə *isə paralel müstəvilər üzərində yerləşən iki d-elektron buludlarının bütun ləçəklərinin qapanması hesabına əmələ gəlir.*

Şək.2.3-də $\sigma, \pi, \delta-$ qapanmalar təsvir edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır kı, kimyəvi rabitə o zaman əmələ gəlir ki, qapanmada iştirak edən orbitallar rabitə oxuna nəzərən eyni simmetriyaya malik olsun. Axırıncı şərt tələb edir ki, orbitalların qapanan hissələrinin dalğa funksiyaları eyni işarəli olsun. Belə qapanma müsbət qapanma adlanır.

Orbitalların maksimum qapanması o zaman baş verir ki, onlar bir-birinə rabitə oxu boyunca istiqamətlənmiş olsun. Odur ki, σ – rabitə π – rabitəyə nisbətən davamlı rabitədir.



Şəkil 2.3. σ, π, δ – rabitələrin əmələ gəlməsi zamanı orbitalların qapanma sxemi

Molekulların fəza quruluşunu izah edən üsullar içərisində VR metodu xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Çünki kovalent rabitənin istiqamətliliyi molekulların quruluşunun nəzəri əsaslandırılmasında daha əsaslı fikir söyləməyə imkan verir. Bu fikrin əsasında lokallaşmış atom orbitalları anlayışı durur.

VR metodunun mahiyyətinə görə molekullarda atomlararası rabitələr onları meydana çıxaran atom orbitallarının qapanması boyunca yerləşir. Bu baxımdan dövri sistemin $ЭH_2$ və $ЭH_3$ tərkibli birləşmələrinin quruluşunu izah edək :

1) H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te. Bu birləşmələrdə mərkəzi atomların valent təbəqəsinin elektron quruluşu aşağıdakı kimidir:

$$ns^2\, np_x^2\, np_y^1\, np_z^1$$

Quruluşdan göründüyü kimi verilmiş molekullarda Э–H rabitələri bir-birinə nəzərən perpendikulyar istiqamətlənmiş np_y^1- və np_z^1-orbitallarının y və x-oxları boyunca H atomlarının *1s*-orbitalı ilə qapanması hesabına əmələ gəlir. Odur ki, ∠HЭH ra-bitə bucağı nəzəri cəhətdən 90^0-yə bərabər olmalıdır.

Göstərilən molekullarda rabitə bucaqlarının təcrübi qiymət-ləri aşağıdaki kimidir:

Birləşmə:	H_2O;	H_2S;	H_2Se;	H_2Te
∠HЭH:	$104^0 5^{/}$;	92^0;	91^0;	90^0

H_2O-da rabitə bucağının nəzəri qiymətdən xeyli böyük ol-ması H–O rabitəsinin polyarlığının yüksək olması hesabına müs-bət effektiv yük daşıyan H atomlarının bir-birini dəf etməsinin nəticəsi kimi izah olunur. H_2S, H_2Se, H_2Te molekullarında isə göründüyü kimi rabitə bucaqlarının qiymətləri nəzəri qiymət-lərlə yaxşı uzlaşır. H_2Se və H_2Te-da rabitə bucaqlarının nəzəri bu-caqdan az da olsa fərqlənməsi H-Se və H-Te rabitələrinin qismən polyarlığı ilə izah olunur

2) NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3. Göstərilən molekullarda mərkəzi atomlarin valent elektronları

$$ns^2\, np_x^1\, np_y^1\, np_z^1$$

quruluşa malikdir. Buradan aydın olur ki, bu molekulların əmə-lə gəlməsi bir-birinə nəzərən perpendikulyar istiqamətlənmiş p_x^1 , p_y^1 və p_z^1-orbitallarının *x, y* və *z* - oxu boyunca H atomlarının *1s*-orbitalları ilə qapanması hesabına baş verir. Odur ki, göstərilən molekullarda ∠HЭH bucağı 90^0-yə bərabər olmalı idi. Verilmiş molekullarda təcrübi təyin edilmiş rabitə bucaqları aşağıdakı kimidir:

Birləşmə:	NH_3;	PH_3;	AsH_3;	SbH_3.
∠HЭH:	$107^0 3^{/}$;	$93^0 5^{/}$;	92^0 ;	91^0

Göstərilən rabitə bucaqlarının nəzəri qiymətdən kənara çıxması və $NH_3 \rightarrow SeH_3$ istiqamətində 90^0-yə yaxınlaşması Э – H rabitələrinin polyarlığı hesabına müsbət yüklənmiş H atomlarının bir-birini dəf etməsi və bu qüvvənin göstərilən istiqamətdə mərkəzi atomların elektromənfiliklərinin azalması nəticəsində H atomlarında müsbət effektiv yüklərin miqdarının azalması ilə əlaqədar zəifləməsi ılə izah olunur.

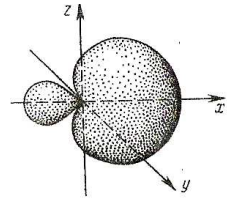
Göstərdiyimiz hər iki hal üçün rabitə bucaqlarının nəzəri bucaqlardan kənara çıxmalarını valent orbitallarının hibridləşməsi əsasında da izah etmək mümkündür.

Yuxarıda göstərilən misallardan aydın olur ki, atom orbitallarının qapanması anlayışı molekulların həndəsi quruluşlarının müəyyən edilməsində mühüm rol oynayır.

Kovalent rabitənin xarakterik xüsusiyyətlərindən biri onun doymuşluğudur. Bu rabitənin doymuşluğu rabitədə iştirak edən xarici təbəqə elektronlarının sayının məhdudluğu ilə əlaqədardır.

Hibridləşmə. Kimyəvi rabitə əksər hallarda atomların müxtəlif yarımenerji səviyyəsı elektronlarının iştirakı ilə meydana çıxır. Lakin bu və ya digər element atomu orbitallarının forma və enerjilərinin müxtəlif olmasına baxmayaraq onların eyni element atomları ilə əmələ gətirdikləri kimyəvi rabitələr eyni güclü və eyni simmetriyalı olur. Məsələn, $BeCl_2$, BCl_3 və CCl_4 molekullarında Be, B və C atomları xlor atomları ilə rabitələnmək üçün özlərinin uyğun olaraq müxtəlif enerjili yarımsəviyyə elektronlarından $(2s^1\ 2p^1;\ 2s^1 2p^2;\ 2s^1 2p^3)$ istifadə etdikləri halda Be-Cl, B-Cl və C-Cl rabitələri ayrı-ayrılıqda verilmiş molekullar üçün eyni güclüdür və bu birləşmələrdə $\angle ClBeCl = 180^0$, $\angle ClBCl = 120^0$, $\angle ClCCl = 109^028^{/}$-dir. Digər tərəfdən bir sıra molekulların quruluşunu rabitənin istiqamətliliyi və mövcud kənar amillərin təsiri nəticəsində izah etmək olmur. Məsələn, CH_4 molekulunda nəzəri baxımdan H atomlarından üçü C-nun $2p_x$, $2p_y$ və $2p_z$-opbitalları ilə 90^0-lik bucaq altında rabitə yaratmalı, 4-cü H atomu isə C-nun *s*-orbitalı ilə əlaqələnməlidir. *p*-orbitalı *s*-orbitalına nisbətən dartılmış vəziyyətdə olduğundan H atom-

larından üçü 4-cü hidrogenə nisbətən C-la daha davamlı rabitələnməlidir. Lakin təcrübə göstərir ki, CH_4–də bütün C-H rabitələri eyni güclü olub, tetraedrin zirvələrinə doğru istiqamətlənmişdir. Göstərilənlərlə əlaqədar elmə hıbridləşmə anlayışı daxil edilmişdir (Polinq, Sleytor).

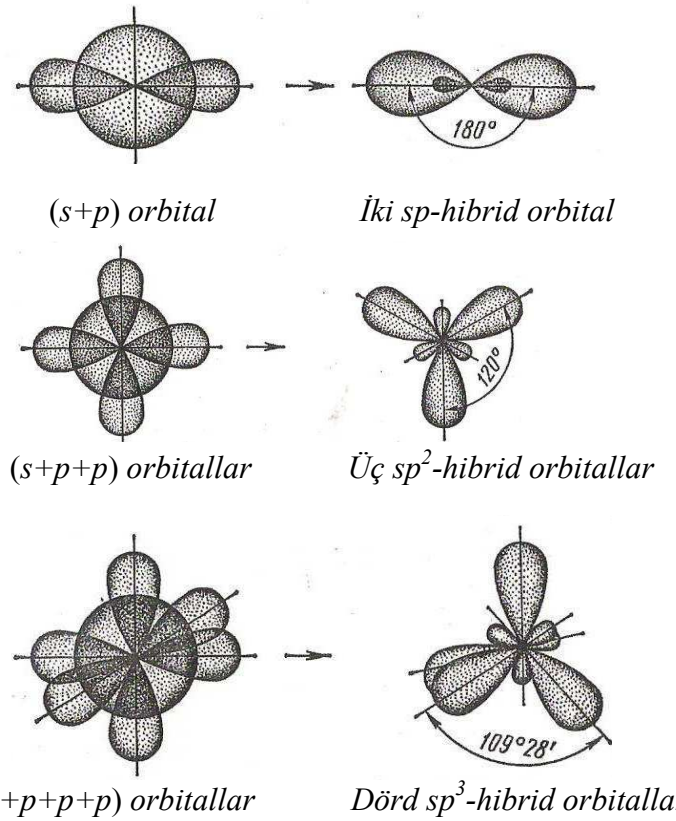


Şəkil 2.*4.* *sp*-hibrid orbitalın sxematik təsviri

Hibridləşmə anlayışına görə molekullar əmələ gələrkən atom özünün rabitədə iştirak edəcək ilkin *s, p* və *d*-orbitalları əvəzinə hibrid orbitallar adlanan qarışıq orbitallardan istifadə edir. *Hibrid orbitallar atom orbitallarının qarışaraq əmələ gətirdiyi forma və enerji cəhətdən eyni olan orbitallara deyilir. Hibrid orbitalların sayı onları əmələ gətirən atom orbitallarının sayına bərabərdir. Hibrid orbitallar nüvəyə nəzərən bir tərəfə doğru çox dartılmış vəziyyətdə (şək.2.4) olduqlarından hibridləşmədə iştirak edən atom orbitallarına nisbətən daha davamlı kimyəvi rabitələr əmələ gətirirlər.*

Şək.2.5-də *s və p*-orbitallarının hibridləşməsi və əmələ gələn *sp, sp^2* və *sp^3* – hibrid orbitallar təsvir edilmişdir. *sp, sp^2* və *sp^3* – hibrid orbitallar o deməkdir kı, bu orbitalların hər biri uyğun olaraq 50%*s*, 50% *p*; 33,33% *s*, 66,67% *p*; 25% *s* və 75% *p*-elektron buludlarından əmələ gəlmişdir.

Hibridləşmə enerjiləri yaxın və simmetriyaları uyğun gələn orbitallar arasında baş verir. Hibrid orbitalların fəza oriyentasiyası minimum enerji prinsipinə tabedir. Hibridləşmənin simmetriya şərti hibridləşmədə *p* və *d*-elektronları iştirak etdikdə tələb olunur.



(*s*+*p*) *orbital* *İki sp-hibrid orbital*

(*s*+*p*+*p*) *orbitallar* *Üç* sp^2*-hibrid orbitallar*

(*s*+*p*+*p*+*p*) *orbitallar* *Dörd* sp^3*-hibrid orbitallar*

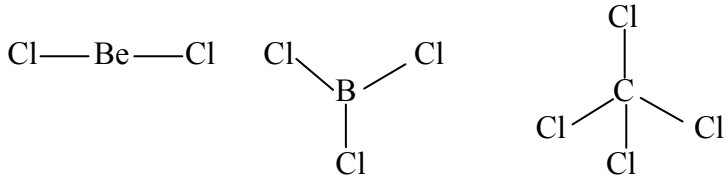
Səkil.2.5. Valent orbitallarının hibridləşməsi

Hibridləşmə nəzəriyyəsinə görə yuxarıda göstərilmiş CH_4 molekulunun fəza quruluşu və ondakı rabitələrin eyni güclü olması C-nun *2s, 2p*$_x$*, 2p*$_y$ və *2p*$_z$ – orbitallarının hibridləşərək tetraedrik fəza düzülüşünə malik olan 4 ekvivalent orbitallara çevrilməsi ilə izah olunur.

Molekulların və komplekslərin fəza quruluşu. Molekullarda və kompleks ionlarda mərkəzi atomun valent orbitallarının hibridləşmə xarakteri və hibrid orbitalların fəza oriyentasiyası onlarin fəza quruluşunu müəyyən edir. Məsələn, molekul və

komplekslərdə mərkəzi atom *sp, sp^2, sp^3* - hibridləşmiş formada olarsa, onda onlar uyğun olaraq xəttı, üçbusaq və tetraedrik fəza quruluşuna malik olacaqdır.

Hibridləşmə anlayışına əsasən göstərdiyimiz BCl_2 , BCl_3 və CCl_4 molekullarında rabitələrin eyni güclülüyü, rabitə bucaqları və bununla əlaqədar onların fəza quruluşları onlarda Be, B və C atomlarının uyğun olaraq *sp, sp^2* və *sp^3*- hibridləşmiş formada olması ilə dəqiq izah olunur:



$\angle ClBeCl=180^0$; $\angle ClBCl=120^0$; $\angle ClCCl=109^028^/$

Şəkil 2.6. $BeCl_2$, BCl_3 və CCl_4 molekullarının quruluş sxemi

Hibridləşmə şərti ödənilməklə hibridləşmədə göstərdiyimiz *s və p*-orbitalları ilə yanaşı digər tip orbitallar da iştirak edir.

Məsələn, keçid elementlərinin komplekslərində ən çox rast gəlinən hibridləşmə *d*-orbitallarının iştirakı ilə baş verən hibridləşmələrdir. Bu hibridləşmələrin əsas tipləri və onların uyğun gəldiyi fəza quruluşları ilə tanış olaq:

1) *dsp^2- müstəvi kvadrat hibridləşmə. s, $d_{x^2-y^2}$, p_x və p_y–* orbitallarının hibridləşməsindən əmələ gəlir. Əmələ gələn hibrid orbitallar kvadratın zirvələrinə doğru yönəlir.

2) *sd^3 - hibridləşmə. s, d_{xy}, d_{xz} və d_{yz}* - orbitallarının hibridləşməsindən meydana çıxır və hibrid orbitallar tetraedrin zirvələrinə doğru istiqamətlənir.

3) *sdp^2-kvadrat-pramidal hibridləşmə. $d_{x^2-y^2}$, s, p_x , p_y* və *p_z*- orbitalları hibridləşərək kvadrat-bipramidanın zirvələrinə yönəlmiş orbitallara çevrilir.

4) d^2sp^3 *-oktaedrik hibridləşmə.* Bu hibridləşmdə $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}, *s,* p_x, p_y və p_z - orbitalları iştirak edərək oktaedrin zirvələrinə doğru istiqamətlənmiş hibrid orbitallara çevrilirlər.

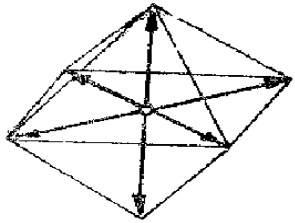
5) dsp^3*-triqonal-bipramidal hibridləşmə.* d_{z^2}, *s,* p_x, p_y və p_z-orbitallarının hibridləşməsindən əmələ gəlir. Alınmış beş hibrid orbitallar triqonalbipramidanın zirvələrinə doğru istiqamətlənirlər (şək.2.7).

Beləliklə, aydın nəticəyə gəlmək olar ki, maddənin kimyəvi və kristallokimyəvi quruluşu mərkəzi atomların hibridləşmə tipləri ilə müəyyən olunur. Bu baxımdan hibridləşmə nıəzəriyyəsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

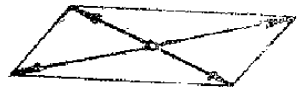
Hibrid orbitalların əmələ gəlməsində nə qədər çox *d*-orbitalları iştirak edərsə, onların əmələ gətirdikləri rabitələrin davamlılığı bir o qədər artmış olar. Hibrid orbitalları nisbi davamlılığı aşağıda verilmişdir:

Hibrid orbitallar:	*sp*	sp^2	sp^3	sp^2d	d^2sp^3	sd^3
Nisbi davamlılıq:	1,93	1,99	2,00	2,69	2,93	2,95

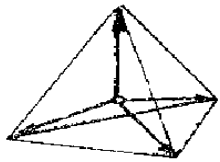
Sərbəst elektron cütlərinin molekulların (kompleslərin) quruluşuna təsiri. Qeyd edək ki, səh.67-də H_2O və NH_3 molekullarının quruluşu bu molekullarda 2(O-H) və 3(N-N) rabitələrinin O və N-nin *p*-orbitallarının H atomlarının *1s*-orbitalı ilə qapanması hesabına əmələ gəlməsi və bu rabitələrin polyarlığı nəticəsində müsbət yüklənmiş H atomlarının bir-birini dəf etməsi əsasında izah edilmişdir. Lakin hibrid orbitallar təmiz atom orbitallarına nisbətən davamlı rabitələr əmələ gətirdiyindən qarşıya belə bir sual çıxır: Nə üçün H_2O və NH_3 molekullarının əmələ gəlməsində oksigen və azot hibrid orbitallardan istifadə etmir?



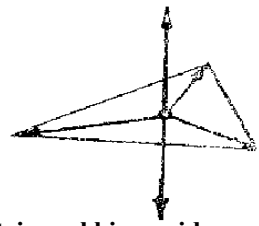
d^2sp^3; **oktaedr**



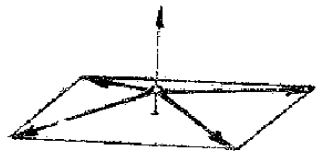
dsp^2; **kvadrat**



sd^3; **tetraedr**



dsp^3; **triqonal bipramida**

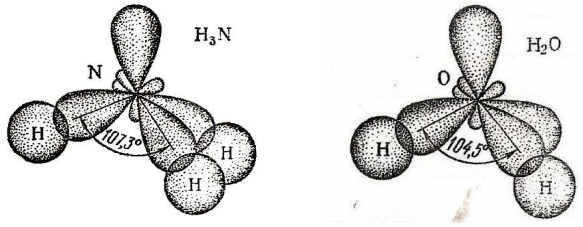


dsp^3; **kvadrat pramida**

Şəkil 2.7. *d*-orbitalları iştirak edən müxtəlif tip hibridləşmələrə uyğun gələn fəza quruluşları

Həqiqətdə isə bu molekulların quruluşunu onlarda O və N atomlarının sp^3-hibridləşmiş formada olmaları ilə izah etmək daha düzgün hesab edilir. Bu molekullarda rabitə bucaqlarının ($\angle HOH=104^0 5^{/}$, $\angle HNH=107^0 3^{/}$) tetraedrik bucaqdan kicik olmalarını O və N-un sərbəst elektron cütlərinə malik olmaları əsasında izah etmək daha düzgün hesab olunur. Bu fikrin əsasında rabitələndirici elektron buludları ilə sərbəst elektron cütü

buludları arasındakı dəfetmə qüvvəsi durur. Sərbəst elektron cütü buludu şərikli (rabitələndirici) elektron cütü buluduna nisbətən daha çox yer tutduğundan sərbəst elektron cütləri arasında daha çox, sərbəst elektron cütü ilə şərikli elektron cütu arasında nisbətən az və şərikli elektron cütləri arasında isə daha az dəf etmə qüvvəsi meydana çıxır. H_2O və NH_3 molekullarında O və N atomlarının sp^3-hibridləşmiş halda olduğunu qəbul etsək N-də hibrid orbitallardan biri, O-də isə ikisi sərbəst elektron cütlərinin payına düşür. Sərbəst elektron cütü ilə şərikli elektron cütü arasında dəfetmə $\angle HOH$ və $\angle HNH$ bucaqlarının tetraedrik bucaqdan kiçik olmasına səbəb olur. Oksigen atomunda iki sərbəst elektron cütü olduğundan $\angle HOH$ bucağı $\angle HNH$ bucağına nisbətən tetraedrik bucaqdan daha çox kiçikdir (şək.2.8).



Şəkil 2.8. NH_3 və H_2O molekulunda orbitalların qapanması

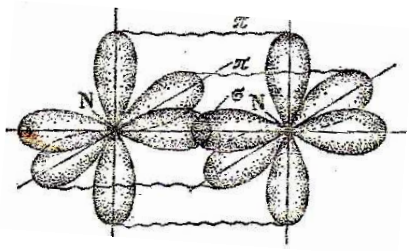
Dəqiq hesablamalar göstərmişdir ki, H_2O və NH_3 molekullarının əmələ gəlməsində sp^3-hibrid orbitallardan istifadə olunması energetik baxımdan daha əlverişlidir. Lakin bu molekulların analoqları olan H_2S, H_2Se, H_2Te və PH_3, AsH_3, SbH_3-də rabitə bucaqlarının tetraedrik bucaqdan xeyli fərqlənməsi və 90^0-yə yaxın olması bu birləşmələrdə mərkəzi atomların böyük ölçüyə malik olması ilə əlaqədar Э–H rabitələrinin zəifləməsi və bunun nəticəsində rabitə enerjisinin hibridləşməyə sərf olunan enerjini kompensasiya edə bilməməsidir. Odur ki, göstərilən birləşmələrdə Э–H rabitələrinin əmələ gəlməsində mərkəzi atom özünün "təmiz" *2p*-orbitallarından istifadə edir. Bu əsasda onların quruluşlarının izahı səh.67 və 68-də verilmişdir.

Çoxqat rabitələr. Kovalent rabitə ilə əlaqədar tanış olduğumuz molekullar birqat, yəni σ–rabitəli birləşmələr idi. Rabitənin tərtibi vahiddən çox olan molekullar və komplekslər çox böyük üstünlük təşkil edir. Bu birləşmələrdə rabitənin tərtibinin çox olması eyni atomlar arasında σ-rabitə ilə yanaşı π – və δ-rabitələrin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Misal olaraq oksigen, karbon qazı, azot, etilen və asetilen molekullarında σ–rabitə ilə yanaşı π – rabitələrin əmələ gəlməsini izah edək. Bu molekulların valent quruluş sxemi aşağıdakı kimidir:

$$O=O;\quad O=C=O;\quad N\equiv N;\quad \begin{matrix} H & & H \\ & C=C & \\ H & & H \end{matrix};\quad H\text{-}C\equiv C\text{-}H$$

Koordinat sisteminin *x*-oxunu rabitə oxu kimi qəbul etsək oksigen molekulunda O-atomlarının *2p*-yarımsəviyyəsində olan iki tək elektronlu orbitallarının $p_x - p_x$ qapanması σ–rabitəni, bu oxa perpendikulyar yerləşən qalan iki təkelektronlu orbitalların yandan qapanmaları isə π – rabitəni əmələ gətirir.

Xətti quruluşa malik CO_2-də C-atomlarının *sp*-hibrid orbitalları rabitə oxu boyunca oksigen atomlarının p_x-orbitalları ilə qapanaraq (p_x - p_x qapanma) σ-rabitələri, karbonun hibridləşmədə iştirak etməyən iki təkelektronlu *p- o*rbitalları və oksigen atomlarının qalan təkelektronlu *p*-orbitalları isə rabitə oxuna perpendikulyar yerləşdiyindən π (p–p) qapanmalar əmələ gətirərək π – rabitələri meydana çıxarır.



Şəkil 2.9.N_2 molekulunda üçqat(σ və π) rabitələrin əmələgəlmə sxemi

N_2 molekulunda σ-rabitə azot atomlarının $p_x - p_x$ orbital-

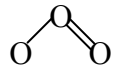
larının, π-rabitələr isə rabitə oxuna perpendikulyar yerləşən p_y və p_z-orbitallarının $\pi(p_y - p_y)$ və $\pi(p_z - p_z)$ qapanmalarından əmələ gəlir (şək.2.9)

Etilendə karbon atomları arasında σ-rabitə karbon atomlarının sp^2-sp^2-hibrid orbitallarının qapanmasından, π-rabitə isə C-atomlarının hibridləşmədə iştirak etməyən və rabitə oxuna perpendikulyar olan *p*-orbitallarının qapanmasından, asetilendə isə σ-rabitə karbon atomlarının *sp*-*sp* hibrid orbitallarının, π-rabitələr isə bu atomların hibridləşmədə iştirtak etməyən və rabitə oxuna perpendikulyar yerləşən p_y və p_z - orbitallarının $\pi(p_y - p_y)$ və $\pi(p_z - p_z)$ tipli qapanmaları nəticəsində əmələ gəlir. Misallar göstərir ki, birqat rabitələr həmişə təmiz və ya hibrid σ-rabitədən ibarətdir. İkiqat rabitə bir σ-və bir π–rabitədən, üçqat rabitə isə bir σ– və iki π-rabitədən ibarətdir. Rabitənin tərtibinin artması atomlararası rabitənin güclənməsinə və nüvələrarası məsafənin (rabitənin uzunluğunun) kiçilməsinə səbəb olur. Odur ki, rabitənin tərtibi artdıqca rabitə enerjisi də artır. Məsələn:

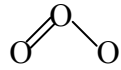
C = C 598 kC/mol; C ≡ C 813 kC/mol; C = O 695 kC/mol;
C ≡ O 1073 kC/mol; C = N 616 kC/mol; C ≡ N 866 kC/mol;
N= N 418 kC/mol; N ≡ N 946 kC/mol

Rezonans quruluş. Delokallaşmış π – rabitə. Kovalent rabitənin cütelektronlu iki mərkəzli olması və rabitənin elektron sıxlığının iki atomun nüvələri arası oblastda lokallaşması (mərkəzləşməsi) əslində tam mənada rabitənin σ-tipinə aiddir. π-rabitə yaradan elektron cütləri nəinki iki, hətta üç və daha çox atomların rabitələnməsində iştirak edə bilər. Üç və daha çox atomları əhatə edən π-rabitə *delokallaşmış π-rabitə* adlanır. Delokallaşmış π–rabitəyə malik molekulların və ionların quruluşlarını vahid valent quruluş sxemləri ilə göstərmək mümkün deyildir.

Məsələn, O_3 molekulunun valent rabitələr metoduna görə quruluşu aşağıdakı kimidir:

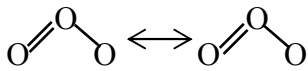


Göstərilən quruluşa görə O–O rabitələri eyni güclü olmayıb, bunlardan O=O rabitəsi daha davamlı olmalıdır. Bu quruluşa ekvivalent olan ikinci quruluşu da yazsaq alarıq:

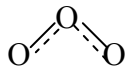


Eyni molekulun və ya molekulyar ionun bir-birinə ekvivalent olan quruluşları *rezonans quruluşlar* adlanır.

Təcrübə isə göstərir ki, O_3 molekulunda hər iki rabitə eyni güclüdür. Belə hallarda molekulun düzgün quruluşunu təsvir etmək üçün əvvəlcə rezonans quruluşlar yazılır və sonra isə təcrübi nəticəyə uyğun olaraq bu quruluşların hibridi olan quruluş tərtib olunur. Belə quruluş *rezonans hibrid quruluş* adlanır. Qeyd olunanlara əsasən yaza bilərik:



Rezonans quruluşlar

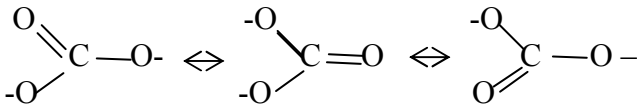


Rezonans hibrid quruluş

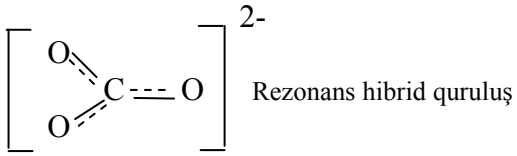
Beləliklə, rezonans hibrid quruluş O_3-də π-rabitənin delokallaşmış olduğunu, yəni bu rabitənin bütün oksigen atomları arasında bərabər paylandığını göstərir. Daha bir neçə misal göstərək.

CO_3^{2-}- ionunda C atomu sp^2 -hibridləşmiş formadadır və C-nun hibridləşmədə iştirak etməyən *p*-orbitalı isə π-rabitənin

əmələ gəlməsində iştirak edir. Odur ki, CO_3^{2-}- ionuna aşağıdakı rezonans quruluşları vermək olar:

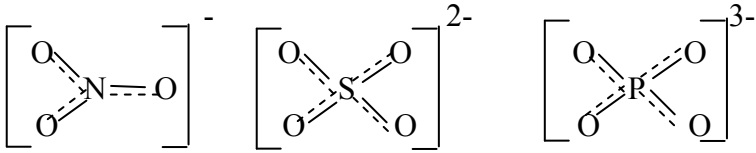


Lakin göstərilən quruluşların heç biri CO_3^{2-}-ün düzgün quruluşunu xarakterizə etmir, çünki CO_3^{2-}- ionunda bütün rabitələr eyni qiymətli olub, $\angle OCO$ bucağı 120^0-yə bərabərdir. Odur ki, CO_3^{2-}-ün düzgün quruluşunu aşağıdakı rezonans hibrid quruluşla ifadə etmək olar:

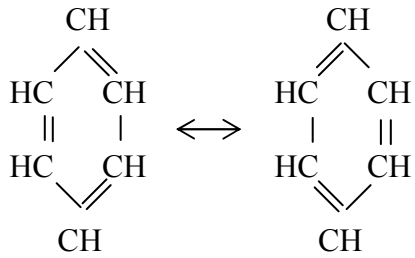


Rezonans hibrid quruluş göstərir ki, CO_3^{2-}-də π-abitə delokallaşmışdır, yəni karbonat ionunu təşkil edən atomlar arasında bərabər paylanmışdır. Burada π–rabitə 4 atomu əhatə etdiyindən dörd mərkəzli delokallaşmış π–rabitə adlanır.

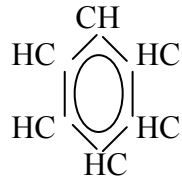
Delokallaşmış π-rabitənin varlığını həmçinin NO_3^-, SO_4^{2-} PO_4^{3-} və s. ionların misalında da göstərmək olar:



Delokallaşmış rabitəyə ən çox üzvi birləşmələrdə rast gəlinir. Bu baxımdan benzol delokallaşmış π-rabitəli üzvi birləşmələrə ən parlaq misaldır. Benzola Kekule quruluşları adlanan aşağıdakı quruluşları vermək olar:

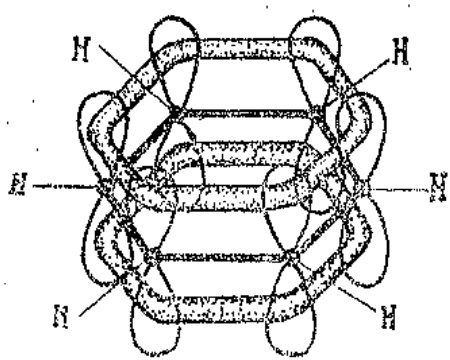


Bu quruluşların rezonans hibrid quruluşunu isə aşağıdakı kimi təsvir edə bilərik:



Rezonans hibrid quruluş

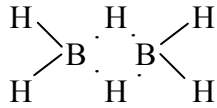
Göstərilən quruluşa görə benzolda bütün rabitələr eyni qiymətlidir və molekulda altı mərkəzli π –rabıtə vardır. Benzolda delokallaşmış π –rabitənin varlığını onun quruluşu əsasında asanlıqla izah etmək olar. Benzol molekulunun düzgün heksaqonal quruluşa malik olması və heksaqonalın zirvələrində C atomlarının yerləşməsi bu atomların sp^2-hibridləşmiş vəziyyətdə olduğunu göstərir. C atomları sp^2-hibrid orbitallardan ikisini öz aralarında, birini isə H atomları ilə σ-rabitənin əmələ gəlməsinə sərf edərək zirvələrində C atom-



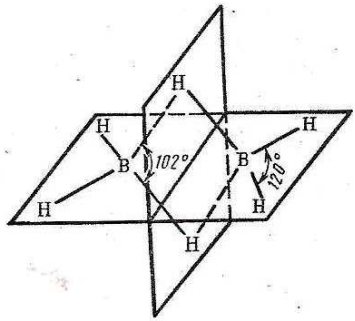
Şəkil 2.10. Benzolda delokallaşmış π-rabitə

ları yerləşmək şərti ilə molekulun heksaqonal müstəvisini əmələ gətirir. Karbon atomlarının hibridəşmədə iştirak etməyən dördüncü *p*-elektron buludları isə molekulun müstəvisinə perpendikulyar yerləşərək bu müstəvinin hər iki tərəfindən olmaqla yandan qapanmalar əmələ gətirməklə benzol həlqəsinin bütün perimetrini əhatə edən altımərkəzli delokallaşmış π-elektron buludu əmələ gətirir.

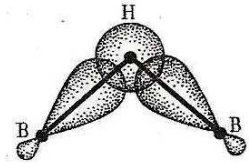
Üçmərkəzli iki elektronlu rabitə. Elə molekullar vardır kı, onlarda valentlik elektronlarının sayı ikielektronlu rabitələr əmələ gəlməsi üçun tələb olunan miqdardan azlıq təşkil edir. Belə molekullar *elektronodefisit* molekullar adlanır. Misal olaraq B_2H_6 molekulunu götürək. Bu molekulun elektron quruluşu aşağıdaki kimidir:



Quruluş sxemindən göründüyü kimi 4 yan B–H rabitələri cütelektronlu rabitələr olub eyni müstəvi üzərində yerləşirlər (Şək.2.11). Qalan 4 elektron isə bu müstəviyə perpendikulyar olan digər müstəvi üzərində yerləşən BH_2 radikallarını hidrogen körpücüyü vasitəsilə rabitələndirir. Qeyd etmək lazımdır ki, sonuncu halda B–H rabitəsinin uzunluğu yan B–H rabitələrinin uzunluğundan böyükdür. Quruluşdan aydın görünur ki, hər hidrogen körpücüyü iki atom borla ikielektronlu üçmərkəzli B-H-B rabitəsini əmələ gətirir. Bu rabitə ikimərkəzli B–H rabitələrindən energetik cəhətdən əlverişli olub, bor atomunun sp^3-orbitallarından ikisinin hidrogen atomunun *1s*-orbitalı ilə qapanması hesabına baş verir (şək.2.12).

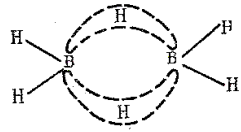


Şəkil 2.11. Diboran molekulunun quruluşu



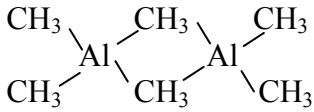
Şəkil 2.12. B_2H_6-da körpücük orbitalı

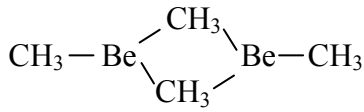
B–H–B rabitəsi əyilmiş vəziyyətdə olduğu üçün onu *banan rabitəsi də* adlandırırlar:



Elektronodefisit birləşmələr elektron akseptorluğuna malikdirlər. Məsələn, B_2H_6 kaliumla təsirdə olaraq $K_2B_2H_6$ birləşməsini əmələ gətirir və bunun nəticəsində alınan birləşmədə bütün rabitələr ikielektronlu rabitələrə çevrilir.

Elektronodefisit molekullara $Al_2(CH_3)_6$, $Be_2(CH_3)_4$ və s. göstərmək olar:





Rabitənin polyarlığı və polyarlaşma qabiliyyəti. Homonüvəli ikiatomlu molekullarda (H_2, Cl_2, F_2, N_2 və s.) rabitə yaradan elektron cütləri atomların nüvələri tərəfindən eyni dərəcə də cəzb olunduğundan atomlarda müsbət və mənfi yüklərin ağırlıq mərkəzləri yerdəyişməyə məruz qalmır, yəni elektron cütları nüvələr arasında simmetrik (eyni məsafədə) yerləşmiş olur. Belə kovalent rabitə *qeyri-polyar kovalent rabitə* adlanır.

Kovalent rabitədə iştirak edən atomlar heteronüvəli olarsa rabitədə iştirak edən elektron cütləri elektromənfiliyi cox olan atomun nüvəsinə doğru yerdəyişmiş olur. Belə kovalent rabitə isə *polyar kovalent* rabitə adlanır. Məsələn, H–Cl molekulunda rabitələndirici cütün elektron buludu daha elektromənfi atoma-xlora doğru cəzb edildiyindən bu bulud H və Cl atomları arasında qeyri-simmetrik paylanmış olur, yəni rabitələndirici elektron cütü buludunun xeyli hissəsi xlor atomuna yaxın cəmlənmiş olur. Nəticədə H atomu müəyyən dərəcədə müsbət, xlor atomu isə həmin dərəcədə mənfi yüklənmiş olur. Rabitənin polyarlığı hesa-bına atomların kəsb etdiyi belə yüklər effektiv yüklər (δ^*) adlanır. HCl molekulunda effektiv yüklər +0,17 və -0,17 ($H^{+0,17}– Cl^{-0,17}$) təşkil edir. Effektiv yüklərin nəticəsi olaraq atomlararası rabitə müəyyən dərəcə ion xarakteri daşımış olur. Məsələn, H–Cl misalında H–Cl rabitəsi 83% kovalent, 17% ion rabitə payından ibarətdir. Kovalent rabitənin polyarlıq dərəcəsi rabitədə iştirak edən elementlərin elektromənfilikləri arasındakı fərqlə düz mütənasibdir

Beləliklə, rabitələndirici elektron cütlərinin yerdəyişmə dərəcəsinə görə atomlar arasında rabitə qeyri-polyar, polyar və ion ola bilər. Bu baxımdan qeyri-polyar və ion rabitəsi polyar rabitənin kənar hədlərini təşkil edir.

Molekulların reaksiyaya girmə qabiliyyətini xarakterizə etmək üçün nəinki onlarda rabitələndirici elektron cütü buludlarının paylanma xarakterini, həmçinin xarici elektrik sahəsinin təsirindən onun necə dəyişdiyini bilmək lazımdır. Sonuncu bu xassə *rabitənin polyarlaşması* adlanır. Atom və ya molekullar

elektrik sahəsi daşıdığından molekulların digər molekullarla qarşılıqlı təsiri onların polyarlaşmasına səbəb olur. Polyarlaşma nəticəsində rabitələndirici elektron cütlərinin bir atomdan digərinə keçməsilə rabitə parçalana bilər. Rabitənin belə asimmetrik parçalanması *hetorolitik parçalanma* adlanır. Əgər rabitənin parçalanması rabitələndirici elektron cütünün parçalanması ilə baş verərsə (molekulların atom və radikallara parçalanması) belə simmetrik parçalanma homolitik parçalanma adlanır

Bu halları bir-birindən fərqləndirmək üçün rabitənin homolitik parçalanmasını dissosiasiya, hetorolitik parçalanmasını isə ionlaşma adlandırırlar:

$$\underset{\text{dissosiasiya}}{H^{\cdot} + {}^{\cdot}\ddot{Cl}:} \leftarrow H:\ddot{Cl}: \rightarrow \underset{\text{ionlaşma}}{H^{+} + [:\ddot{Cl}:]^{-}}$$

Polyar və qeyri-polyar molekullar. Rabitələndirici elektron cütü buludlarının atomlar arasında paylanma xarakterindən asılı olaraq molekulları qeyri-polyar və polyar olmaqla iki qrupa ayırmaq olar. Qeyri-polyar molekullarda mənfi və müsbət yüklərin ağırlıq mərkəzləri üst-üstə düşdüyi halda, polyar molekullarda bu mərkəzlər müəyyən məsafə aralı yerləşmiş olur. Qeyri-polyar və polyar molekulları uyğun olaraq $\overset{\pm}{\bigcirc}$ və $\overset{+-}{\bigcirc}$ şəklində sxematik göstərə bilərik. Polyar molekulları dipol molekullar da adlandırırlar. Polyar molekullarda yüklərin ağırlıq mərkəzləri arasındakı məsafə dipol məsafə və ya dipolun uzunluğu adlanır. Molekulun polyarlığı miqdari cəhətdən dipol momenti (μ) anlayışı ilə xarakterizə olunur:

$$\mu = \delta\, l \qquad 2.1$$

Burada δ - effektiv yükün miqdarı, l -isə dipolun uzunluğudur. Məsələn, dipolunun uzunluğu 0,023nm = $0{,}23.10^{-10}$ m olan, effektiv yükləri ($H^{+0,17}$-$Cl^{-0,17}$) isə elektronun yükünün ($1{,}6.10^{-19}$ Kl) 0,17 hissəsini ($0{,}17.1{,}6.10^{-19}$ Kl = $0{,}27.10^{-19}$ Kl) təşkil edən HCl molekulu üçün dipol momenti μ = $0{,}23.10^{-10}$.

$0{,}27.10^{-19} = 0{,}062.10^{-29}$ Kl.m-ə bərabərdir. Dipol momenti adətən Debaylarla (D) ölçülür. $1D=3{,}33.10^{-30}$Kl.m.

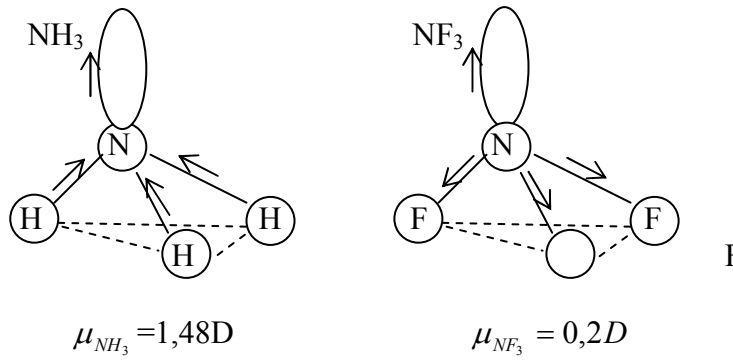
Kovalent molekulların dipol momenti 0-4D, ion birləşmələrinki isə 4-11D intervalında olur.

Molekulun dipol momenti nəzəri baxımdan onun tərkibinə daxil olan bütün rabitələrin və sərbəst elektron cütlərinin dipol momentlərinin vektorları cəminə bərabərdir. Məsələn, CO_2-də C atomu *sp*-hibridləşmiş formada olduğundan molekul xətti quruluşa malikdir:

$$\delta - \leftarrow 2\delta + \rightarrow \delta -$$
$$O = C = O$$

C=O rabitələri güclü polyarlığa malik olmalarına baxmayaraq molekulun xətti quruluşu ilə əlaqədar bu rabitələrin dipol momentlərinin vektorları bir-birini kompensasiya etdiyindən $\mu_{CO_2}=0$ olur.

H_2O molekulunda isə O atomu sp^3-hibridləşmiş formada olduğundan molekul bucaq quruluşuna malikdir. Odur ki, H–O rabitələrinin dipol momentlərinin vektorları bir-birini kompensasiya edə bilmir və bununla əlaqədar molekul polyar olur.



$\mu_{NH_3}=1{,}48D$ $\mu_{NF_3}=0{,}2D$

Şəkil 2.13. NH_3 və NF_3 molekullarında rabitələrin və sərbəst elektron cütlərinin dipol momenti vektorlarının toplanması

Molekulun dipol momentinə sərbəst elektron cütləri əsaslı təsir göstərir. Məsələn, NH_3, NF_3 molekulları eyni quruluşa malikdirlər (şək.2.13) və H–N, F–N rabitələrinin polyarlığı demək olar ki, eynidir. Buna baxmayaraq NH_3 molekulunun dipol momenti (0,2D) NF_3 molekulunun dipol momentindən (1,48D) əsaslı dərəcədə coxdur. Bunun səbəbi NH_3–də rabitələrin və sərbəst elektron cütü vektorları istiqamətlərinin uyğun gəlməsi, NF_3–də isə əksinə sərbəst elektron cütünün vektoru istiqamətinin rabitələrin vektorları istiqamətinin əksinə olmasıdır.

2.4. MOLEKULYAR ORBİTALLAR METODU (MOM)

Valent rabitələr metodu atomların müəyyən sayda kovalent rabitələr əmələgətirmə qabiliyyətini, kovalent rabitənin istiqamətliliyini, doymuşluğunu, bir çox molekulların quruluş və xassələrini izah etməsinə baxmayaraq bir sıra hallarda əmələ gələn kimyəvi rabitənin təbiətini, molekulların müəyyən xassələrini və s. izah edə bilmir. Məsələn, H_2^+, Li_2^+ tipli molekulyar ionlarda kimyəvi rabitə bir elektron hesabına yaranır. Halbuki VR metoduna görə kovalent rabitə cütelektronlu rabitədir. Bu baxımdan O_2 molekulunda qoşalaşmamış elektron olmadığından oksigen diamaqnit xassəli olmalıdır. Lakin oksigen paramaqnit xassəyə malikdir, onun paramaqnitizminin ölçülməsi O_2 molekulunda iki qoşalaşmamış elektronun varlığını isbat edir.

Bəzi molekullardan, məsələn, NO, F_2, O_2 və s. elektron qopartdıqda alınan NO^+, F_2^+, O_2^+ molekulyar ionlarda rabitənin daha da mökəmlənməsini VR metodu ilə izah etmək olmur və s.

Göstərilənlərlə və habelə digər faktlarla əlaqədar elmə kovalent rabitənin molekulyar orbitallar metodu daxil edilmişdir.

MO metoduna görə molekulaya hər bir elektronu qalan elektronların və nüvələrin elektrik sahəsində hərəkət edən elektronlardan və nüvələrdən ibarət vahid hissəcik kimi baxılır. MO metodunun əsasında molekulun orbital quruluşu durur. Bu əsasa görə atomda elektronlar mövcud kvant ədədləri ilə xarakterizə

olunan atom orbitallarında paylanırsa, molekulda da elektronlar həmin kvant ədədləri ilə xarakterizə olunan molekulyar orbitallarda yerləşir. Molekulyar orbitalların atom orbitallarından prinsipial fərqi onların çox nüvəli və çox mərkəzli olmasıdır. *s, p, d, f*-atom orbitallarına oxşar olaraq molekulyar orbitallar $\sigma, \pi, \delta, \varphi$ – orbitallara ayrılır.

Molekulu MO metodu əsasında təsvir etmək bu molekulun molekulyar orbitallarının tipini müəyyən etmək deməkdir. Molekulyar orbitallarda elektronların paylanması minimum enerji və Pauli prinsiplərinə və Hund qaydasına tabedir. Molekulyar orbitallar çoxmərkəzli olduğundan atom orbitallarına nisbətən formaca daha mürəkkəbdirlər.

MO metodunun qarşısında duran əsas məsələ molekulyar orbitallarda elektronun halını təsvir edən dalğa funksiyalarının tapılmasıdır. Bu məqsədlə tətbiq olunan əsas metod atom orbitallarının xətti kombinasiyası (MO AOXK) metodudur. Bu metoda görə molekulyar orbitala atom orbitallarının xətti kombinasiyası kimi baxılır.

Tutaq ki, qarşılıqlı təsirdə olan atom orbitallarının dalğa funksiyaları $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \ldots$ və s.-lə ifadə olunur. Onda molekulyar orbitalın dalğa funksiyasına aşağıdakı kimi baxmaq olar:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \ldots \qquad 2.2$$

Burada c_1, c_2, c_3... molekulyar orbitalın əmələ gəlməsində atom orbitallarının payını göstərən əmsallardır.

Molekulyar orbitalların göstərilən baxımdan əmələ gəlməsinin fiziki mahiyyətini başa düşmək üçün yada salaq ki, ψ elektronun halını xarakterizə edən dalğa prosesinin amplitudasına uyğundur. Məlumdur ki, səs və ya elektromaqnit dalğaları qarşılıqlı təsirdə olduqda onların amplitudaları toplanır. Bu baxımdan molekulyar orbitalın (dalğa funksiyasının) amplituduna onu əmələ gətirən atom orbitallarının (dalğa funksiyalarının)

amplitudaları cəmi kimi baxmaq olar. Lakin qarşılıqlı təsirdə olan atomların atom orbitallarına bu atomların elektronlarının və nüvələrinin qüvvə sahələri təsir göstərdiyindən elektronların ilkin dalğa funksiyaları dəyişmiş olacaqdır. Bunu nəzərə almaq üçün (2.2) tənliyinə c_1, c_2, c_3... əmsalları daxil edilmişdir.

H_2 molekulu misalında MO AOXK-yə görə bu molekulun molekulyar orbitalına cavab verən molekulyar dalğa funksiyasını aşağıdakı kimi yaza bilərik:

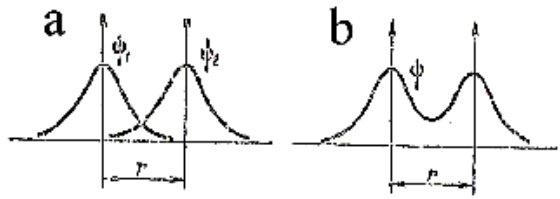
$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \qquad 2.3$$

Molekulun əmələ gəlməsində eyni atomlar iştirak etdiyindən $c_1 = c_2$. Odur ki, yaza bilərik:

$$\psi = c(\psi_1 + \psi_2) \qquad 2.4$$

c əmsalı axtarılan ψ funksiyasının ancaq mütləq qiymətinə təsir göstərib onun formasını dəyişmədiyindən $(\psi_1 + \psi_2)$ cəminin tapılması ilə kifayətlənmək olar. H_2 molekulunun nüvələrarası tarazlıq məsafəsində (r_0) yerləşdirilmiş iki hidrogen atomunun hər birinin *1s*-elektronunun dalğa funksiyasının qrafiki təsviri şək. 2.14 *a*-da verilmişdir.

Molekulyar funksiyanı tapmaq üçün ψ_1 və ψ_2-ni toplasaq bu funksiyanın şək. 2.14.*b*-dəki görünüşünü alarıq. Əyridən görünür nüvələrarası oblastda molekulyar dalğa funksiyasının qiyməti ilkin atom dalğa funksiyalarının qiymətindən böyükdür. ψ^2 elektronun tapılma ehtimalını xarakterizə etdiyindən buradan aydın olur ki, nüvələrarası oblastda elektron buludunun sıxlığı molekulun digər oblastlarına nisbətən çoxdur. Odur ki, bu oblast nüvələr tərəfindən daha çox cəzb olunur ki, bu da molekulun əmələ gəlməsini təmin edir. Belə molekulyar orbital *bağlayıcı - MO* adlanır.

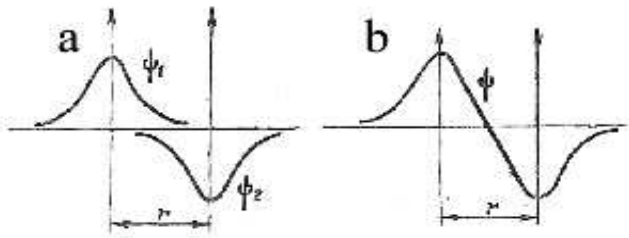


Şəkil 2.14. 1s-atom orbitallarından bağlayıcı MO-nun əmələgəlmə sxemi

Məlumdur ki, 1s-orbitalının dalğa funksiyası sabit işarəlidir. Yuxarıda göstərilən hal üçün *1s* - orbitallarının dalğa funksiyası müsbət qəbul edilmişdir. Qarşılıqlı təsirdə olan *1s*-orbitallarının dalğa funksiyaları müxtəlif işarəli ola bilər. Bu halda iki hidrogen atomunun 1s-orbitallarının qapanmasına cavab verən molekulyar funksiya aşağıdakı şəkildə ifadə oluna bilər:

$$\psi = c(\psi_1 - \psi_2) \qquad 2.5$$

Bu halda *1s*-orbitallarının dalğa funksiyalarının (*a*) və bu funksiyaların toplanmasından alınan molekulyar funksiyanın (b) qrafiki təsviri şək.2.15-də verilmişdir. Şəkildən görünür ki, nüvələrarası məsafənin mərkəzində sistemin dalğa funksiyası - ψ sıfıra bərabərdir və aydındır ki, onun kvadratı da sıfır olacaqdır. Odur ki, molekulyar orbitalın elektron sıxlığı əsasən nüvələrarxası oblastda mərkəzləşmiş olur. Bunun nəticəsi olaraq atomlar arasında dəfetmə qüvvəsi üstünlük təşkil edir. Göstərilən tip MO *ayırıcı-MO* adlanır.



Şəkil. 2.15-*1s* atom orbitalarindan ayırıcı-MO-ın əmələ gəlmə sxemi

Qeyd edək ki, bağlayıcı-MO simmetrik (antiparalel spinli elektronların) dalğa funksiyalarının qapanmasına, ayrıcı-MO antisimmerik (paralel spinli elektronların) dalğa funksiyalarının qapanmasına cavab verir

Beləliklə, Kovalent rabitənin MO metoduna görə MO-ların əmələ gəlməsini aşağıdakı kimi ümumiləşdirmək olar:

1.Atom orbitallarının qarşılıqlı təsirdə olub MO-lar əmələ gətirməsi üçün onların enerjilərinin yaxınlığı və kifayət dərəcədə qapanması şərti ilə yanaşı, molekulun rabitə oxuna nəzərən eyni simmetriyaya malik olmaları şərti tələb olunur.

2.MO-nun əmələ gəlməsində atom orbitallarının (və ya dalğa funksiyalarının) qapanması anlayışı durur

3.MO-nun əmələ gəlməsində iştirak edən atom orbitallarının qapanan oblastları eyni işarəli olarsa, belə qapanma *müsbət qapanma* adlanır. Bu halda atom orbitallarının dalğa funksiyaları toplanmış olur. İki atom orbitalının-ψ_1 vəψ_2 müsbət qapanma oblastında elektron sıxlığı ayrı-ayrılıqda bu orbitalların elektron sıxlıqları cəmindən $2\psi_1\psi_2$ qədər çoxdur. Cünki ayrı-ayrılıqda atom orbitallarının elektron sıxlıqları cəmi $(\psi_1^2 + \psi_2^2)$ olduğu halda, qapanma oblastında bu sıxlıq $(\psi_1 + \psi_2)^2 = \psi_1^2 + \psi_2^2 + 2\psi_1\psi_2$ ilə ifadə olunur ki, bu da$\psi_1^2 + \psi_2^2$ cəmindən $2\psi_1\psi_2$ qədər çoxdur. Bunun nəticəsində əmələ gələn MO-da elektron

buludu əsasən atomlararası oblastda cəmləşdiyindən nüvələr arasında cəzb etmə qüvvəsi yaranır. Belə molekulyar orbital bağlayıcı-MO adlanır. Bağlayıcı- MO-nun enerjisi onu əmələ gətirən atom orbitallarının enerjiləri cəmindən kiçikdir.

4.Qarşılıqlı təsirdə olan atom orbitallarının qapanan oblastları müxtəlif işarəli olarsa, belə qapanma *mənfi qapanma* adlanır. Bu zaman atom orbitallarının dalğa funksiyaları çıxılmış olur. Bu halda atom orbitallarının qapanma oblastında elektron sıxlığı $(\psi_1 - \psi_2)^2 = \psi_1^2 + \psi_2^2 - 2\psi_1\psi_2$ ilə xarakterizə olunur ki, bu da ayrı-ayrılıqda atom orbitallarının sıxlıqları cəmindən $2\psi_1\psi_2$ qədər kiçikdir. Odur ki, nüvələrarası dəfetmə qüvvəsi üstünlük təşkil edir və MO-nun elektron sıxlığı nüvələrarxası oblastda mərkəzləşmiş olur. Bu tip qapanmadan alınan MO ayırıcı-MO adlanır. Ayırıcı-MO-nun enerjisi onu əmələ gətirən atom orbitallarının enerjiləri cəmindən çoxdur.

5.Qarışılıqlı təsirdə olan atom orbitallarının əmələ gətirdiyi bağlayıcı-MO-lar nə dərəcədə atomları rabitələndirirsə, ayırıcı-MO-lar həmin dərəcədə rabitəni yox edir. Bu təsirin nəticəsi hər iki MO-larda yerləşən elektronların say nisbətindən asılıdır. Məsələn, $\sigma^{ay.}$*–1s*-də olan bir elektron $\sigma^{bağ}$*–1s*-dəki iki elektrondan birinin rabitə gücünü yox edir və s.

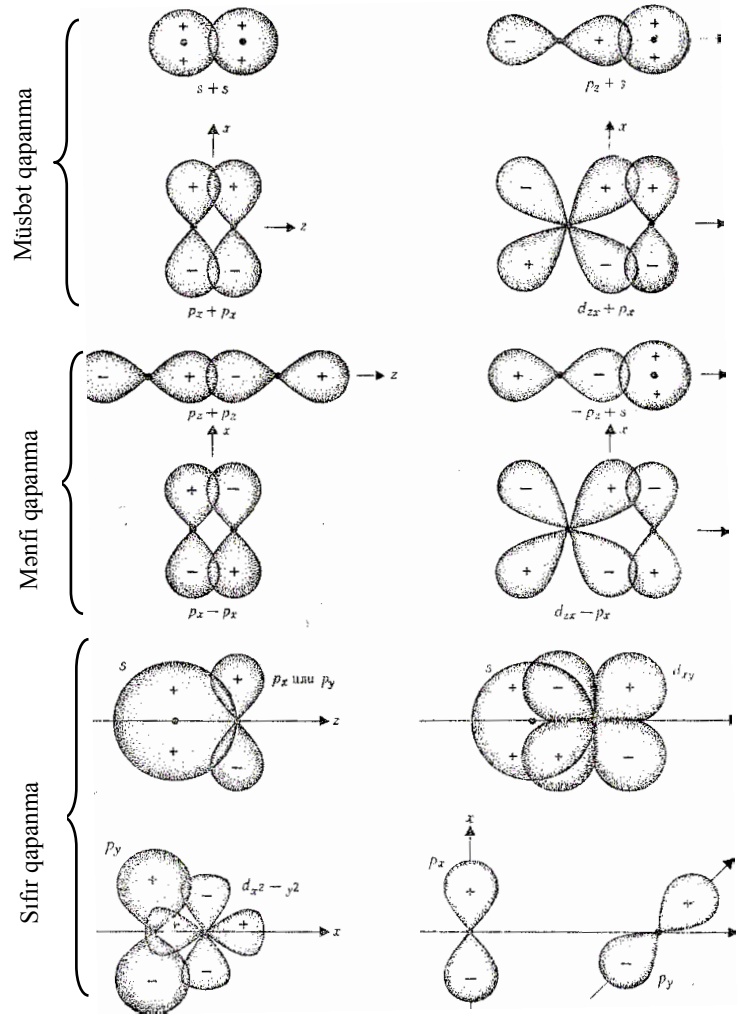
6.Atom orbitalları eyni oblastlı müsbət və mənfi qapanmalar əmələ gətirərsə, bu tip qapanma *sıfır qapanma* adlanır. Bu halda atomlar arasında elektron sıxlığının nə artması, nə də azalması baş vermədiyindən atomlar bir-birini nə cəzb, nə də dəf edir. Bu hal qeyri-rabitələndirici təsir adlanır.

7.MO-ların sayı onları əmələ gətirən atom orbitallarının sayına bərabərdir. Əmələ gələn MO-ların yarısı bağlayıcı, yarısı isə ayırıcı orbitallardan ibarətdir.

8.MO metoduna görə rabitənin tərtibi-sayı (RT) aşağıdakı kimi müəyyən olunur:

RT = 1/2 (*bağlayıcı elekt. sayı - ayrıcı elek. sayı*)

Şək. 2.16-da müsbət, mənfi və sifir qapanmaya aid tipik hallar verilmişdir.

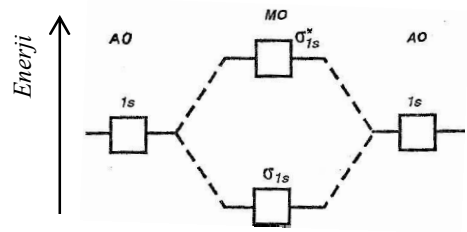


Şəkil 2.16. Müsbət, mənfi və sıfır qapanma

Molekulyar orbitalların enerji diaqramları. Atom orbitallarından molekulyar orbitalların əmələ gəlməsini enerji diaqramları şəklində göstərirlər. Molekulyar orbitalların enerji diaqramlarını tərtib edərkən ancaq atomların valent orbitallarından istifadə olunur. MO-larda elektronların paylanması atom sistemində olduğu kimi enerji ardıcıllığına, Pauli prinsipi və Hund qaydasına tabedir.

1-ci dövr elementlərinin homonüvəli ikiatomlu molekulları. Birinci dövr elementlərinin (H, He) ikiatomlu homonüvəli molekullarının əmələ gəlməsində aydındır ki, *1s*-orbitalları iştirak edir.

Şək.2.17-də belə molekullar üçün ümumi enerji diaqramı verilmişdir.



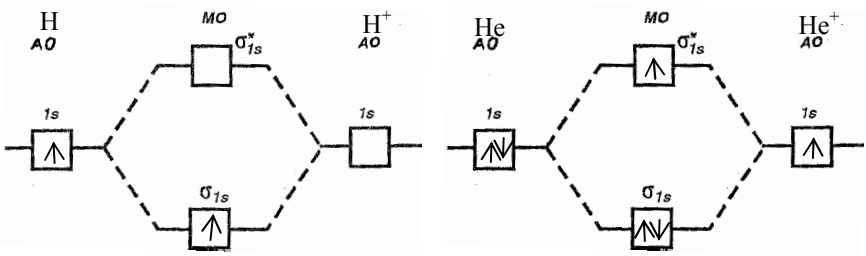
Şəkil. 2.17. 1-ci dövr elementlərinin homonüvəli ikiatomlu molekullarının enerji diaqramı

Bu diaqrama əsasən H_2, H_2^+, He_2^+ molekullarının molekulyar orbitallarının əmələ gəlməsinin enerji diaqramını asanlıqla tərtib etmək olar. H_2 iki *1s*-, H_2^+ bir *1s*-, He_2^+ isə uç *1s* elektronu hecabına əmələ gəlir. Deməli, göstərilən diaqramda enerji ardıcıllığı ilə 2; 1; və 3 elektron yerləşdirməklə H_2, H^+ və He_2^+-nin MO-larının enerji dıaqramlarını almış olarıq. Misal olaraq H_2^+, He_2^+ molekulyar ionlarının MO-larının əmələ gəlməsinin enerji diaqramları şək. 2.18-də təsvir edilmişdir.

Şəkildən görünür ki, atomlar arasında bir elektron hesabına da rabitə yarana bilər. MO metodu He_2 molekulunun əmələ

gəlməməsini yaxşı izah edir. He_2 molekunda dörd *1s*-elektronları enerji baxımından belə paylanmalı idi: $He[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2]$.

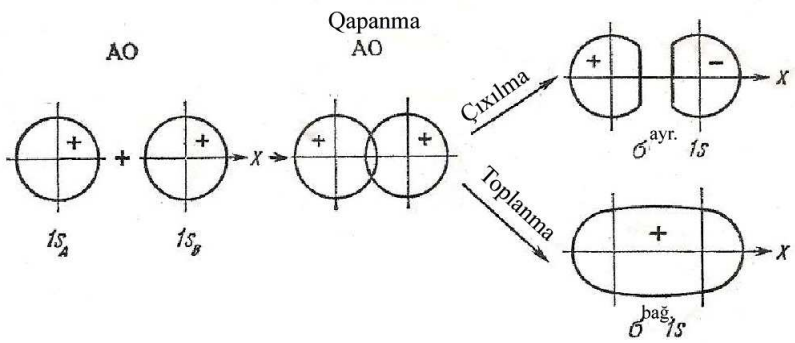
Ayırıcı $\sigma^* 1s$- MO-da olan iki elektron bağlayıcı $\sigma 1s$-*MO*-da olan iki elektronun rabitə gücünü yox etdiyindən He_2 molekulu əmələ gələ bilmir.



Şəkil. 2.18. H_2^+, He_2^+ molekulyar ionların əmələ gəlməsinin enerji diaqramları

MO metoduna görə göstərilən molekulyar ionların molekulyar orbitallarının elektron formulu aşağıdakı kimi ifadə oluna bilər (bundan sonra da bağlayıcı - MO ulduzsuz, ayırıcı - MO isə ulduzla göstəriləcəkdir):

$$H_2[(\sigma 1s)^2]; H_2^+[(\sigma 1s)^1]; He_2^+[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^1]$$

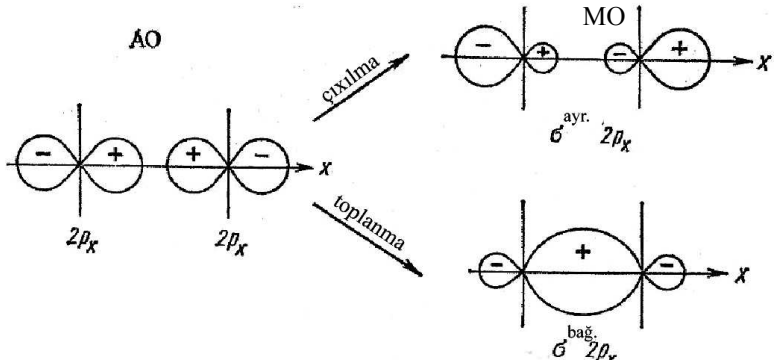


Şəkil 2.19 1s-atom orbitallarından bağlayıcı- və ayırıcı σ_s-MO-ların əmələ gəlməsi

MO-ların əmələ gəlməsinin enerji diaqramı ilə yanaşı atom orbitallarının müsbət və mənfi qapanması nəticəsində əmələ gələn molekulyar orbitalların elektron buludunun təsvirindən də istifadə olunur. Şək. 2.19-də 1s-atom orbitallarının qapanmasından əmələ gələn MO təsvir edimişdir.

2-ci dövr elementlərinin homonüvəli ikiatomlu molekulları. 2-ci dövr elementlərinin (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) MO-lar əmələ ğətirən valent orbitalları *2s, 2p$_x$,2p$_y$* və *2p$_z$*-orbitallarıdır. Bu elementlərin *1s*-elektronları (K-təbəqə) MO-ların əmələ gəlməsində iştirak etmədiyindən MO-ların elektron formullarının təsvirində KK şəklində ğöstərilir.

MO-nun əmələ gəlməsində iştirak edən atomları şərti olaraq (1) və (2) ilə ifadə etsək onların *2s* (*1*) və *2s* (*2*) orbitallarının müsbət və mənfi qapanmalarından $\sigma 2s$ və $\sigma^* 2s$ MO-lar əmələ gələcəkdir.

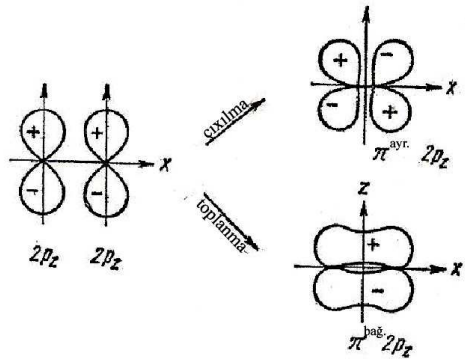


Şəkil.2.20. Bağlayıcı və ayırıcı σ_x-MO orbitalların əmələ gəlmə sxemi

Koordinat sisteminin *x*-oxunu molekulun rabitə oxu kimi qəbul etsək hər iki atomun bu ox boyunca istiqamətlənmiş $2p_x(1)$ və $2p_x(2)$ obitallarının müsbət və mənfi qapanmalarından $\sigma 2p_x, \sigma^* 2p_x$- MO (şək.2.20), bu atomların rabitə oxuna perpendikulyar istiqamətlənmiş $2p_y(1)$–$2p_y(2)$ və $2p_z(1)$–$2p_z(2)$

– orbitallarının müsbət və mənfi π-qapanmalarından isə iki bağlayıcı ($\pi 2p_y$; $\pi 2p_z$) və iki ayırıcı-MO ($\pi^* 2p_y$; $\pi^* 2p_z$) əmələ gəlir (şək.2.21)

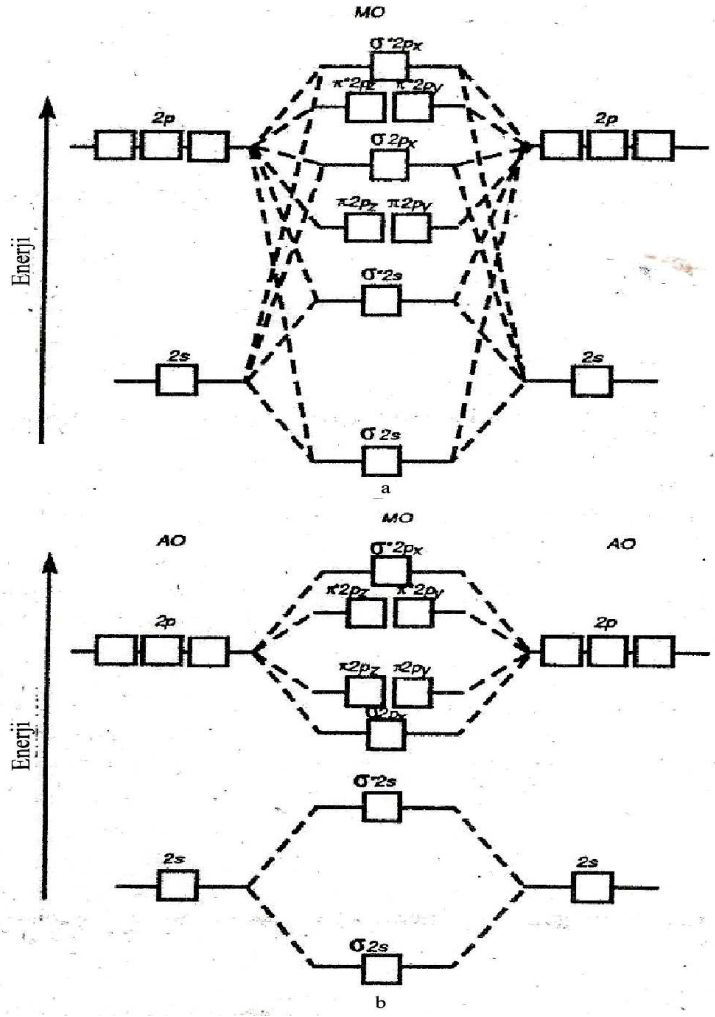
Spektroskopik hesablamalara görə 2-ci dövr elementləri molekullarının MO-ları enerji ardıcıllığına görə aşağıdakı kimi yerləşir:



Şəkil.2.21. Bağlayıcı və ayırıcı π_z-orbitalların əmələgəlmə sxemi

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x$$
$$< \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x$$

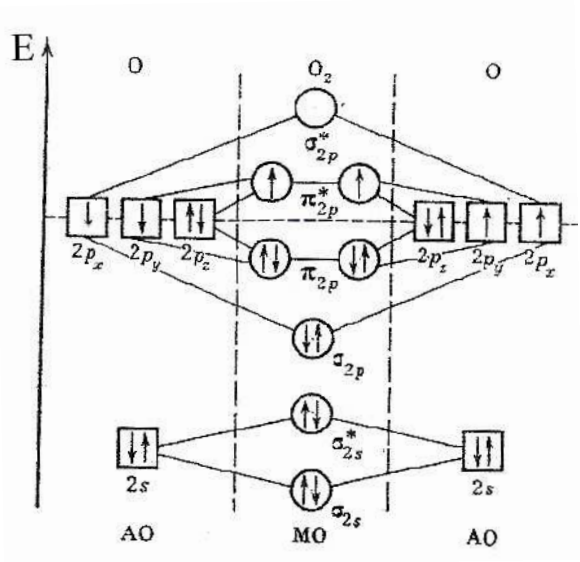
Qeyd etmək lazımdır ki, $\sigma 2p$- və $\pi 2p$ –MO-ların enerjiləri bir-birinə çox yaxındır. B_2, C_2 və N_2 molekullarında göstərilən ardıcıllıqdan fərqli olaraq $\sigma 2p$ və $\pi 2p$-orbitallarının enerjiləri $\pi 2p < \sigma 2p$ ardıcıllığı üzrə yerləşir. Bunun səbəbi *2s* və *2p*-orbitallarının enerjilərinin yaxın olması ilə əlaqədar olaraq $\sigma 2p$ *MO*-nın əmələ gəlməsində *2s*-orbitalının müəyyən dərəcədə iştirak etməsidir. Çünki 2s-elektronunun bu orbitala keçidi enerji sərfi ilə baş verir. Şək.2.22-də 2-ci dövr elementlərinin ikiatomlu homonüvəli molekullarının MO-larının enerji diaqramları verilmişdir.



Şəkil 2.22. 2-ci dövr elementlərinin: a) dövrün başlanğıcından azota qədər, b) oksigendən neona qədər olan elementlərin ikiatomlu homonüvəli molekullarının MO-larının enerjı diaqramları

İkiatomlu molekulların əmələ gəlməsində iştirak edən valent elektronlarını Pauli prinsipi və Hund qaydasını nəzərə almaqla göstərilən enerji diaqramında paylasaq A_2 tipli ikiatomlu homonüvəli molekulların MO-larının enerji diaqramını almış olarıq.

Misal olaraq O_2 molekulunda valent elektronlarının($2s^2 2p^4 + 2s^2 2p^4$) enerji diaqramı üzrə MO-larda paylanmasını göstərək (şək.2.23). Şəkildən görünür ki, O_2 molekulunda $\pi^* 2p_y$ və $\pi^* 2p_z$ ayırıcı-MO-ların hər birində bir elektron olmaqla iki qoşalaşmamış elektron vardır ki, bu da oksigenin paramaqnit xassəli olmasını çox yaxşı izah edir.



Şəkil.2.23. O_2-molekulunun AO və MO-larının enerji diaqramı

Molekulyar orbtallarda elektronların gostərilən enerji ardıcıllığı üzrə paylanmasını ifadə edən yazılış MO-ların elektron quruluşu və ya elektron formulu adlanır. Aşağıda 2-ci dövr elementlərinin ikiatomlu homonüvəli molekullarının MO-larının elektron formulu verilmişdir:

$$Li[K2s^1] + Li[K2s^1] \rightarrow Li_2\,[KK(\sigma\ 2s)^2]$$
$$RT = 1/2(2-0) = 1 \qquad (Li\text{-}Li)$$

$$Be[K2s^2] + Be[K2s^2] \rightarrow Be_2\,[KK(\sigma 2s)^2(\sigma *2s)^2]$$
$$RT = 1/2(2-2) = 0$$

Deməli, Be_2 molekulu əmələ gələ bilməz. Həqiqətdə də Be_2 molekulu mövcud deyildir.

$$B[K2s^2\ 2p^1] + B[K2s^2\ 2p^1] \rightarrow B_2\,[KK(\sigma 2s)^2(\sigma *2s)^2(\pi\ 2p_y)^1(\pi\ 2p_z)^1]$$
$$RT=1/2(4-2) = 1; \quad (B\text{–}B)$$

Təcrübə isbat edir ki, həqiqətən də B_2 molekulunda iki qoşalaşmamış elektron var və molekul paramaqnitdir.

$$C[K2s^2\ 2p^2] + C[K2s^2\ 2p^2] \rightarrow C_2\,[KK(\sigma 2s)^2(\sigma *2s)^2(\pi\ 2p_y)^2(\pi\ 2p_z)^2]$$
$$RT = 1/2(6-2) = 2; \quad (C{=}C)$$

$$N[K2s^2\ 2p^3] + N[K2s^2\ 2p^3] \rightarrow N_2[KK(\sigma 2s)^2(\sigma *2s)^2(\pi\ 2p_y)^2 (\pi\ 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2]$$
$$RT = 1/2(8-2) = 3; \quad (N \equiv N)$$

$$O[K2s^2\ 2p^4] + O[K2s^2\ 2p^4] \rightarrow O_2\,[KK(\sigma 2s)^2(\sigma *2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi\ 2p_y)^2 (\pi\ 2p_z)^2(\pi *2p_x)^1(\pi *2p_z)^1]$$
$$RT=1/2(8-4) = 2; \quad (O = O)$$

$$F[K2s^2\ 2p^5] + F[K2s^2\ 2p^5] \rightarrow F_2[KK(\sigma 2s)^2(\sigma *2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi\ 2p_y)^2 (\pi\ 2p_z)^2(\pi *2p_y)^2(\pi *2p_z)^2]$$
$$RT=1/2(8-6) = 1; \quad (F\text{–}F)$$

$$Ne[K2s^2\ 2p^6] + Ne[K2s^2\ 2p^6] \rightarrow Ne_2[KK(\sigma 2s)^2(\sigma *2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi\ 2p_y)^2 (\pi\ 2p_z)^2(\pi *2p_y)^2(\pi *2p_z)^2(\sigma *2p_x)^2]$$
$$RT = 1/2(8-8) = 0$$

Sonuncu halda bağlayıcı və ayrıcı elektronların sayı bir-birinə bərabər olduğundan Ne_2 molekulu əmələ gəlmir. Bu hal

nəinki helium və neona, eləcə də bütün təsirsiz qazlara aiddir. Odur ki, bütün təsirsiz qazlar biratomlu molekullara malikdirlər.

İndi isə O_2 və F_2 molekullarından bir elektron ayrıldıqda əmələ gələn molekulyar ionlarda rabitənin davamlılığının güclənməsini onların elektron formulları əsasında izah edək:

$$O_2[KK(\sigma 2s)^2(\sigma *2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi *2p_x)^1(\pi *2p_z)^1] \rightarrow$$

$$\rightarrow O_2^+[KK(\sigma 2s)^2(\sigma *2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi *2p_y)^1] + e$$

$$RT = 1/2(8-3) = 2,5 \qquad [O \equiv O]^+$$

$$F_2[KK(\sigma 2s)^2(\sigma *2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi *2p_x)^2(\pi *2p_z)^2] \rightarrow$$
$$F_2^+[KK(\sigma 2s)^2(\sigma *2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi *2p_y)^2(\pi *2p_z)^1] + e$$

$$RT=1/2(8-5) = 1,5 \qquad [F \equiv F]^+$$

Göründüyü kimi O_2 və F_2 molekullarının $\pi^* 2p$- orbitalından bir ayırıcı elektronun ayrılması rabitələndirici π *2p*-orbitalında bir elektronun rabitə gücünü bərpa edir ki, bu da O–O və F–F rabitələrinin davamlılığının daha da artmasına səbəb olur.

İkiatomlu heteronüvəli molekullar. Belə molekulların MO-larının enerji diaqramları ikiatomlu homonüvəli molekullarının MO-larının enerji diaqramlarına oxşardır. Lakin burada atomlar müxtəlif olduğu üçün onların MO-larının əmələ gəlməsində daha elektromənfi elementin atom orbitallarının payı, ayırıcı MO-ların əmələ gəlməsində isə az elektromənfi atomun payı çox olur. Odur ki, bağ-MO elektromənfiliyi yüksək olan atoma yaxın, ayır-MO isə elektromənfiliyi az olan atoma yaxın mərkəzləşmiş olur. Atom orbitallarının enerjilərindəki bu fərq rabitənin polyarlığını, yəni onun müəyyən dərəcədə ion xarakteri daşımasını meydana çıxarır.

Aşağıda ikinci dövr elementlərinin valent elektronlarına (VE) görə qruplaşmış heteronüvəli molekul və molekulyar ionların MO-larının elektron quruluşu (konfiqurasiyası), onlarda rabitənin tərtibi və uzunluğu verilmişdir:

BN(VE-8)

$$BN[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^1(\sigma 2p_x)^1]$$

$$RT = \frac{6-2}{2} = 2 \quad (B = N)$$

C_2 molekulu ilə izoelektrondur. $d_{B-N} = 1{,}28A^o$: $d_{C-C} = 1{,}10A^o$.

BO, CN, CO^+(VE-9)

$$AB[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^1]$$

$$RT = \frac{7-2}{2} = 2{,}5 \qquad (A \equiv B)$$

$d_{B-O} = 1{,}20A^o$; $d_{C-N} = 1{,}17A^o$; $d_{(C-O)^+} = 1{,}12A^o$

CO, NO^+, CN^- (VE-10)

$$AB[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2];$$

$$RT = \frac{8-2}{2} = 3 \quad (A \equiv B)$$

$d_{C-O} = 1{,}13A^o$; $d_{(N-O)^+} = 1{,}06A^o$; $d_{(C-N)^-} = 1{,}14A^o$

NO(VE-11)

$$NO[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi^* 2p_y)^1]$$

$$RT = \frac{8-3}{2} = 2{,}5 \qquad (N = O)$$

$d_{N-O} = 1{,}15A^o$.

Göstərilənlərdən aydın görünür ki, bağ-MO-dan elektronun qoparılması (CO^+) rabitəsinin tərtibinin azalmasına, ayır-MO-dan elektronun ayrılması isə (NO^+) rabitənin tərtibinin artmasına səbəb olur. Bunu NO və NO^+-da rabitə enerjisinin qiyməti ilə göstərmək olar:

$$E_{N-O} = 623k\ C/mol;\ \ E_{(N-O)^+} = 1050\ kC/mol.$$

Təcrübə göstərir ki, eyni tipli molekulyar orbitallara malik izoelektronlu molekullar oxşar xassələrə malik olurlar. Məsələn, N_2 və CO molekulları izoelektronlu olub, onların molekulyar orbitallarının tipi və bu orbitallarda elektronların paylanması eyni olduğundan oxşar xassələrə malikdirlər. Bunu bu maddələrin aşağıdakı parametrlərindən görmək olar:

Birləşmə:	N_2	CO
Rabitənin tərtibi:	üçqat	üçqat
Dissosiasiya enerjisi:	945 kC/mol	1076 kC/mol
Rabitənin uzunluğu:	$1,10A^o$	$1,13A^o$
Ərimə temperaturu:	63K	68K
Qaynama temperaturu:	77 K	82K

2.5. KOVALENT RADİUSLAR

Kimyəvi rabitənin tərtibinə görə kovalent radiusları birqat, ikiqat və üçqat rabitəli kovalent radiuslara ayırmaq olar. Məsələn, Cl–Cl rabitəsinin uzunluğu $1,988A^0$– dır. Deməli, xlorun birqat rabitəli kovalent radiusu $1,988 : 2 = 0,99A^0$ -ə bərabərdir. Uyğun olaraq almazda C – C rabitəsinin uzunluğu ($1,54A^0$) əsasında karbonun birqat rabitəli kovalent radiusunu ($0,77A^0$) asanlıqla tapmaq olar.

Aşağıda bir sıra element atomlarının birqat rabitəli kovalent radiusları verilmişdir:

Element:	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl
Kov. radiusu, A^0:	0,28	0,77	0,70	0, 66	0,64	1,17	1,10	1,04	0,99

Göstərilən rəqəmlərdən istifadə edərək kifayət qədər dəqiqliklə heteroatomlu rabitənin uzunluğunu nəzəri hesablamaq olar. Məsələn:

Rabitə:	C – Si	P – Cl
Kov. radius. A^0:	0,77 + 1,17 = 1,94 (1,87);	1,10 + 0,99 = 2,09 (2,04)

C – Cl
0,77 + 0,99 = 1,76 (1,77)

Mötərizədə rabitələrin uzunluğunun təcrübi qiymətləri verilmişdir.

İki və üçqat rabitələrin uzunluğu məlumdur ki, birqat rabitələrin uzunluğundan həmişə kiçik olur. Bunu aşağıdakı misaldan aydın görmək olar:

$$d_{N\equiv N} = 1{,}10A^0; \quad d_{N=N} = 1{,}25A^0; \quad d_{N-N} = 1{,}45A^0$$

Bu rəqəmləri ikiyə bölməklə uyğun olaraq azotun üçqat, ikiqat və birqat rabitəli kovalent radiuslarını ($0{,}55A^0$, $0{,}625A^0$; $0{,}725A^0$) müəyyən etmək olar.

Hibridləşmə atomların kovalent radiusuna təsir göstərir. Belə ki, *s*-orbital *p*-orbitala nisbətən daha sıxılmış vəziyyətdə olduğundan hibridləşmədə *s*- elektron payının artması radiusun kiçilməsinə səbəb olur. Məsələn, sp^3, sp^2 və *sp*-hibridləşmiş hallar üçün karbonun kovalent radiusları uyğun olaraq $0{,}77A^0$, $0{,}75A^0$ və $0{,}70A^0$-dır.

Heteroatomlu rabitədə atomların elektromənfilikləri arasındakı fərq böyük olarsa rabitənin uzunluğu bu atomların kovalent radiusları cəmindən bir o qədər kiçik olar. Məsələn, CF_4-də C – F rabitəsinin uzunluğu $1{,}32A^0$ olduğu halda bu elementlərin kovalent radiusları cəmi $0{,}77 + 0{,}64 = 1{,}41A^0$-dır.

2.6. VALENT RABİTƏLƏR METODU İLƏ MOLEKULYAR ORBİTALLAR METODUNUN MÜQAYİSƏSİ

VR və MO metodlarının hər ikisi təqribi metod olub kovalent rabitənin şərhində ümumi və fərqli cəhətlərə malikdirlər. Ümumi cəhətlərə aşağıdakılar daxildir:

1. Hər iki metod rabitənin əmələ gəlməsini qarşılıqlı təsirdə olan atomların rabitələndirici elektronlarının dalğa funksiyalarının toplanması, yəni orbitalların qapanması hesabına nüvələrarası oblastda elektron sıxlığının mərkəzləşməsi ilə izah edir.

2. Hər iki metoda görə σ və π-rabitələr bir-birindən həm orbitalların qapanma xarakterinə və həm də simmetriyalarına görə fərqlənir.

Yuxarıda göstərilən ümumi cəhətlər ikimərkəzli ikielektronlu rabitələrə aiddir. Çünki VR metodunu çoxmərkəzli və çoxelektronlu rabitələrə prinsipcə aid etmək olmur. Hər iki metodun ayrı-ayrılıqda üstün və çatışmayan cəhətləri vardır. Bu metodlar içərisində MO metodu daha ümumi və universaldır. MO metodu molekulda bütün nüvələri əhatə edən tamamilə delokallaşmış π-rabitənin, σ-tipli çoxmərkəzli rabitələrin, təkelektronlu rabitənin, molekulların maqnit və s. xassələrinin izahında müasir nəzəriyyə hesab olunur. Bu metod kimyəvi rabitənin təsvirində molekullara vahid hissəcik kimi baxır. MO metodu molekulların quruluşunu nüvələrarası məsafənin, rabitə bucağının və s. dəyişməsi zamanı sistemin enerjisinə uyğun gələn qiymətlərin dəyişmə vəziyyəti ilə müəyyən edir.

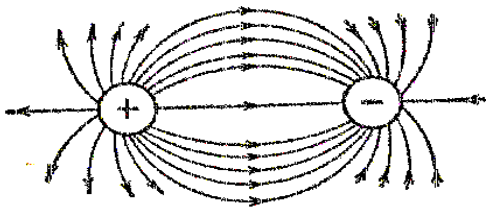
Lakin qeyd etmək lazımdır ki, atomların müəyyən sayda rabitələr əmələ gətirməsinin, rabitənin istiqamətliliyinin, maddələrin kimyəvi və kristallokimyəvi quruluşlarının, onların ayrı-ayrı hissələrində-fraqmentlərində rabitənin təbiətini, bu hissələrin reaksiyaya girmə qabiliyyətlərinin izahında və s. VR metodu olduqca yüksək əyaniliyə malikdir. Odur ki, hazırda kimya praktikasının nəzəri əsasını praktiki olaraq BR metodu təşkil edir.

2.7. İON RABİTƏSİ

İon rabitəsı müxtəlif işarəli ionlar arasında elektrostatik cazibə qüvvəsi hesabına yaranan rabitədir. Bəsit ionlar atomların elektron verməsi və qəbul etməsi hesabına əmələ gəlir. Müsbət yüklü ionları hər şeydən əvvəl aşağı ionlaşma potensialına malik elementlər, xüsusi ilə IA və IIA qrup elementləri, mənfi yüklü ionları isə tipik qeyri-metallar, məsələn, F, Cl, Br və I əmələ qətirir. Odur ki, xarakterik ion birləşmələrə göstərdiyimiz tipik metal və qeyri-metalların əmələ gətirdiyi birləşmələri misal göstərə bilərik. Bu elementlər arasında ion rabitəsinin əmələ gəlməsini metalın elektron verərək müsbət yüklü iona, qeyri-metalın elektron qəbul edərək mənfi yüklu iona çevrilməsindən əmələ gələn ionların elektrostatik cazibə qüvvəsi nəticəsi kimi hesab etmək olar. Oksigen, kükürd, karbon və bəzi digər elementlərə bir elektronun birləşməsi enerji ayrılması ilə baş verdiyi halda, növbəti elektronun birləşməsi isə mənfi elektrona qohumluqla xarakterizə olunduğundan çoxyüklü bəsit anionların əmələ gəlməsi mümkün deyildir (bax 1.6). Odur ki, bəsit ionlardan əmələ gəlmiş birləşmələrin sayı o qədər də çox deyildir. Hətta tipik ion birləşmələr olan qələvi metalların hallogenidlərində belə ionlar arasında elektron sıxlığı sıfıra bərabər deyildir.

İon rabitəsinin istiqamətsizliyi və doymamışlığı. Müxtəlif adlı ionların bir-birini cəzb, eyni adlı ionların icə dəf etməsi ion birləşməsinin stexiometrik (miqdari) tərkibini müəyyən edir. İonlara fəzada bütün istiqamətlərdə qüvvə sahəsi bərabər paylanmış yüklü kürəcik kimi baxmaq olar (şək.2.24). Qdur ki, kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində ionlardan heç bir istiqamətlənmə tələb olunmur. Bu baxımdan ion rabitəsi istiqamətlənməmiş rabitədir. Bununla əlaqədar iki ionun qarşılıqlı təsiri onların qüvvə sahələrini tam kompensasiya edə bilmir. Buna görə də hər iki işarədən olan ionlar açıq qalan qüvvə sahələrinin hesabına bütün istiqamətlər üzrə özlərinə əks işarəli digər ionları cəzbetmə qabiliyyətinə malikdir. Bu baxımdan da ion rabitəsi *doymamış* rabitədir.

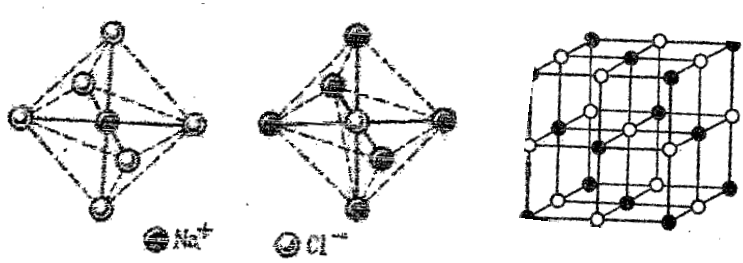
İon birləşmələrinin quruluşu. İon rabitəsinin istiqamətlənməmiş və doymamış olması nəticəsi olaraq ionun öz ətrafında mümkün qədər çox sayda əks işarəli ionları koordinasiya etdirməsi energetik cəhətdən daha əlverişli hesab edilir. Lakin müxtəlif adlı ionların bir-birini cəzb, eyniadlı ionların isə bir-birini dəf etməsi nəticəsi olaraq ionların müəyyən koordinasiyasında sistem özunün maksimum davamlılığını təmin etmiş olur. İon birləşmələrdə hər ionun öz ətrafinda birləşdirdiyi digər ionların sayı verilmış *ionun koordinasiya ədədi* adlanır. Kovalent rabitədən fərqli olaraq tipik ion birləşmələrdə koordinasiya ədədi ionların elektron quruluşlarından asılı olmayıb, rabitədə iştirak edən ionların radiusları nisbətindən asılıdır. Belə ki, ion radiuslarının nısbəti 0,41-0,73 olduqda ionlar oktaedrik, 0,73 - 1,37 olduqda isə kub koordinasiyaya malik olurlar. Məsələn, Na^+ və Cl^- ionlarının radiusları:



Səkil 2.24. **İki müxtəlif adlı ionların elektrik qüvvə sahələrinin paylanması**

r (Na^+=0,96A^0, r (Cl^-) = 0,81A^0) nisbətı 0,54 olduğundan NaCl-də ionlar oktaedrik koordinasiyaya malik olurlar (şək.2.25a). İonların belə qarşılıqlı koordinasiyası müvafiq kristal qəfəslərin meydana çıxmasına səbəb olur. Göstərdiyimiz misalda Na^+ və Cl^- ionları oktaedrik koordinasiyaya malik olduqlarından kub qəfəsli kristallar əmələ gətirirlər (şək.2.25b). Kub koordinasiyalı ionlar isə həcmi mərkəzləşmiş kristal qəfəsə (məsələn, CsCl) malik olurlar.

Çox yüklü bəsit anionların əmələ gəlməsi qeyd etdiyimiz kimi energetik baxımdan qeyri-mümkün olduğundan metalların oksidlərində, sulfidlərində və s. rabitə "təmiz" ion rabitəsi olmayıb müəyyən dərəcə kovalent xarakter daşıyır. Ancaq çoxyüklü mənfi ionlar: SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} və s. energetik cəhətdən davamlıdır, çünki bu ionlarda hər bir atoma düşən mənfi yük elektronun yükünü kecmir. Hətta tipik ion birləşmələrdə belə elektronun bir atomdan digərinə keçməsi baş vermir. Məsələn, NaCl-də natrium və xlora düşən effektiv yük elektronun mütləq yükünün ± 0,94-nə bərabərdir. Bu, o deməkdir ki, NCl-də rabitənin 94%-i ion, 6%-i isə kovalent rabitə payından ibarətdir. Bunun səbəbi ionların qarşılıqlı polyarlaşması ilə əlaqədardır.



a ***b***

Şəkil 2.25

***a*) NaCl-də ionların koordinasiyası** ***b*) NaCl-ın kristal qəfəsi**

Rabitə zamanı kationların nüvələri anionların nüvələrini dəf və elektronlarını cəzb etdiyindən və anionlarda həmin təsiri kationlara göstərdiyindən onların xarici elektron təbəqələri deformasiyaya - dəyişikliyə uğrayır. Buna ionların qarşılıqlı deformasiyası deyilir. Kationların radiusu anionların radiuslarından xeyli kiçik olduğundan polyarlaşmaya məruz qalan əsasən anionlar olur. Odur ki, kationların polyarlaşması praktiki nəzərə alınmır. Kationun polyarlaşdırıcı təsiri nəticəsində anionun xarici elektron buludu kationa doğru yer dəyişmiş olur. Bu prosesə

anionun elektron yükünün bir hissəsinin kationa köçürülməsi kimi baxmaq olar.

Xarici elektron təbəqələrinin quruluşu oxşar olan eyni yüklü ionların polyarlaşma qabiliyyəti onların ölçülərinin artması üzrə artır. Məsələn:

$$Li^+ < Na^+ < K < Rb^+ < Cs^+;\ \ F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

Beləliklə, polyarlaşma nəticəsində ionların xarici elektron buludları bir-birini müəyyən dərəcədə qapamış olur ki, bunun da nəticəsində rabitə müəyyən dərəcə kovalent xarakter daşımış olur. Odur ki, təmiz ion rabitəsi mövcud deyildir.

İon birləşmələr adi şəraitdə kristal maddələrdir, yüksək ərimə və qaynama temperaturlarına malik olub, polyar həlledicilərdə, məsələn, suda həll olmağa meyl göstərirlər, ərimiş və sulu məhlulları elektrik cərəyanını keçirirlər.

İon birləşmələrə əksər duzları, əsasları, qələvi və qələvi-torpaq metallarının hidridlərini və s. misal göstərə bilərik.

İon radiusları. İon radiuslarını da kovalent radiusların təyinində olduğu kimi, ionlararası məsafənin–rabitənin uzunluğunu ölçməklə hesablamaq olar. İonlara sferik simmetriyaya malik sıxılmayan kürəciklər kimi baxıldığından kristalda ionlararası məsafəyə onların radiusları cəmi kimi baxılır:

$$d = r^+ + r^-$$

Müxtəlif birləşmələr üçün ionlararası məsafənin müqayisəsi göstərir ki, həqiqətən də ionların radiusları kifayət qədər dəqiqliklə sabit ədədlərlə xarakterizə olunur. Məsələn, bunu NaF, KF, NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaI və KI-də K^+ və Na^+ -ionlarının radiusları fərqindən aydın görmək olar:

$$r_{K^+} - r_{Na^+} = d_{K-F} - d_{Na-F} = 0{,}35\text{A}^0$$

$$r_{K^+} - r_{Na^+} = d_{K-Cl} - d_{Na-Cl} = 0{,}33\text{A}^0$$

$$r_{K^+} - r_{Na^+} = d_{K-Br} - d_{Na-Br} = 0{,}30\text{A}^0$$

$$r_{K^+} - r_{Na^+} = d_{K-I} - d_{Na-I} = 0{,}30\text{A}^0$$

Polinq ionlararası məsafə əsasında ionların radiuslarını müəyyən etmək üçün ümumi metod təklif etmişdir. O, müəyyən etmişdir ki, eyni təsirsiz qazın quruluşuna malik iki ionun, məsələn, Na^+ və F^- - ionlarının radiusları nisbəti xarici elektronlara təsir edən nüvələrin effektiv yüklərinin nisbəti ilə tərs mütənasibdir. Nüvələrin effektiv yüklərini isə Sleytor tərəfindən irəli sürülmüş emprik ekranlaşma sabitləri əsasında hesablamaq olar. Sleytor qaydasına görə ikinci elektron təbəqəsində olan elektronun digər elektronlar tərəfindən ekranlaşması nəticəsində nüvənin faktiki yükü 4,15 vahid azalmış olur. Deməli, Na^+ və F^--ionları üçün nüvələrin effektiv yükləri 11-4,15 = 6,85; 9-4,15 = 4,85 olacaqdır. Onda Polinq qaydasına əsasən yaza bilərik:

$$\frac{r_{Na+}}{r_{K+}} = \frac{4{,}85}{6{,}85} = 0{,}71$$

NaF-də $r_{Na^+} + r_{F^-} = 2{,}31$ olduğundan bu radiusların nisbətindən istifadə edərək r_{Na^+} və r_{F^-} hesablaya bilərik:

$$r_{Na^+} = 0{,}96\text{A}^0$$
$$r_{F^-} = 1{,}35\text{A}^0$$

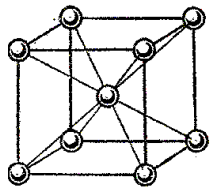
2.8. METAL RABİTƏSİ

Metalları digər maddələrdən kəskin fərqləndirən aşağıdakı xassələr onlarda rabitənin mahiyyətini izah etməyə imkan verir.

1. İstiliyi və elektriki yaxşı keçirməsi.

2. Bütün metalların adi şəraitdə kristal halda (civədən başqa) olmaqla yanaşı kristalda atomların yüksək koordinasiyaya malik olması.

Birinci xassə göstərir ki, metalı təşkil edən atomların elektronlarının bir hissəsi "sərbəst" olub metalın həcmi boyu hərəkət etmək imkanına malikdir. Metalın kristal qəfəsində atomların yüksək koordinasiyaya malik olması isə göstərir ki, onlarda valentlik elektronları ikielektronlu rabitə yaratmaq üçün kifayət deyildir. Məsələn, Li həcmi mərkəzləşmiş kub kristal qəfəsə malikdir və qəfəsdə hər Li atomu 8 digər litium atomları ilə koordinasiya etmış vəziyyətdədir (şək.2.26). İkielektronlu rabitənin əmələ gəlməsi üçün isə Li atomunun qonşu 8 litium atomları ilə əlaqələnmə imkanı $1s^1$ valentlik elektronundan ibarətdir. Göstərilənlərdən aydın olur ki, kovalent və ion rabitədən fərqli olaraq metallarda valentlik elektronları ikielektronlu rabitə yaratmaq üçün azlıq təşkil etdiyindən bu elektronlar bütün atomlar üçün ümumi olub, atomlar arasında sərbəst hərəkət edərək onları bir-biri ilə əlaqələndirir. Kovalent rabitə ilə metal rabitəsi arasında



Şəkil 2.26. Li kristalında atomların yerləşməsi

çox oxşarlıq vardır, çünki hər iki rabitə valentlik elektronlarının ümumiləşməsinə əsaslanır. Lakin metallarda ümumiləşmiş elektronlar kristalı təşkil edən bütün atomlara xidmət etdiyindən tamamilə delokallaşmışdır. Odur ki, kovalent rabitədən fərqli olaraq *metal rabitəsi istiqamətliliyə və doymuşluğa malik deyildir*. Metallarda valent elektronlarının delokallığı metal rabitəsinin çoxmərkəzli olmasının nəticəsidir. Rabitənin belə çoxmərkəzliliyi metalların istiliyi və elektriki yaxşı keçirməsini təmin egir.

Beləliklə, metal rabitəsi valent elektronlarının ümumiləşməsinə əsaslanan elektron defisitliyinə(azlığına) malik çoxmərkəzli rabitədir. Başqa sözlə, metala bir-birilə valentlik elektronlarından ibarət kollektivləşmiş elektronlarla (elektron qazı) rabitələnmiş kationların sıx yerləşməsindən alınan kristal sistem kimi baxmaq olar.

Metal rabitəsinin delokallıği ilə əlaqədar olaraq onun molekulyar orbitallar metodu ilə şərhi daha müasir hesab edilir (bax. 4.5).

Üçüncü fəsil

MOLEKULLARIN QARŞILIQLI TƏSİR NÖVLƏRİ. KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏR

Valentdoymuş elektroneytral atomlar və molekullar əlavə olaraq bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmaq qabiliyyətinə malikdirlər. Bu zaman molekulların qarşılıqlı təsir mexanizmi özünü geniş intervalda büruzə verə bilər. Məsələn, kompleksəmələgəlmədə orbitalların qapanması ilə baş verən molekullarin qarşılıqlı təsiri davamlı birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə nəticələndiyi halda qarşılıqlı təsirdə olan atom orbitallarının zəif qapanması ilə xarakterizə olunan hidrogen rabitəsi isə az enerji effektinə və gavamlılığa malik sistemlərin meydana çıxmasına səbəb olur. Orbitalların qapanması baş verməyən, molekullarin məxsusi ölçülərindən böyük, başqa sözlə, bir neçə nanometr tərtibli məsafələrdə təsir göstərən molekullararası cazibə qüvvələri isə çox zəif qüvvələr olub, olduqca az enerji effekti ilə xarakterizə olunurlar. Molekullararası sonuncu bu qüvvələr *vandervaals qüvvələri* adlanır.

Molekullararası qüvvələri mahiyyət etibarilə *elektrostatik* və *donor-akseptor* qarşılıqlı təsir qüvvələrinə ayırmaq olar.

3.1 VANDERVAALS QÜVVƏLƏRİ

Atom və molekullardan təşkil olunmuş elə sistemlər vardır ki, onlarda atomlararası və ya molekullararası qarşılıqlı cazibə qüvvələrini kovalent, ion və metal rabitəsi anlayışları ilə izah etmək mümkün deyildir. Məsələn, təsirsiz qazların atomları sferik simmetriyalı olub, öz aralarında göstərilən rabitə tipindən heç birini əmələ gətirə bilməz. Buna baxmayaraq mütləq sıfır tempe-

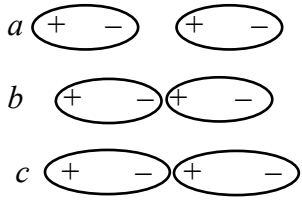
raturu yaxınlığında bu qazların atomları arasında ilişmə qüvvələri təsir göstərir ki, bu da onların mayeləşməsinə və bərk hala keçməsinə səbəb olur. H_2, O_2, N_2, Cl_2, CH_4 və s. bu kimi valentdoymuş birləşmələrin aşağı temperaturlarda maye və bərk halının mövcudluğu xüsusi təbiətli molekullararası qüvvələrin varlığı ilə müəyyən olunur. Valentdoymuş atom və molekullar arasında təsir göstərən belə qüvvələr əsas rabitə qüvvələri ilə müqayisədə olduqca zəifdirlər. Məsələn, bərk xlorun süblimə enerjisi 5 kkal/mol olduğu halda, Cl-Cl kovalent rabitə enerjisi 57 kkal/mol təşkil edir. Yuxarıda göstərilən qüvvələrin varlığı ilk dəfə Vander-Vaals (Hollandiya, 1873) tərəfindən irəli sürülmüş və real qazların hal tənliyinə bu qüvvələri nəzərə alan əmsal daxil etmişdir. Odur ki, bu qüvvələr vandervaals qüvvələri adlanırlar. Vandervaals qüvvələri elektrostatik təbiətli qüvvələr olub *oriyentasiya, induksiya* və *dispersiya* qüvvələri adlanan üç tərkib hissələrinə təsnif olunur.

Oriyentasiya (və ya dipol-dipol təsir) qüvvəsi. Oriyentasiya təsir qüvvəsi polyar molekullar arasında əmələ gəlir. Molekullar öz ölçülərindən böyuk, başqa sözlə, bir neçə nanometr tərtibli məsafədə bir-birini eyni adlı qütbləri ilə cəzb, müxtəlif adlı qütbləri ilə isə dəf etdiyindən müxtəlif adlı qütbləri boyunca oriyentasiya edirlər (şək.3.1, *a*). Bu zaman müxtəlif adlı qütblərin qarşılıqlı cəzbetmə quvvəsi, bir-birindən aralı yerləşən eyni adlı qütblər arasında meydana çıxan dəfetmə qüvvəsi ilə qismən neytrallaşdığından molekullar arasında cəzbetmə qüvvəsi meydana çıxır. Bunun nəticəsi olaraq molekullar bir-birilə az və ya çox dərəcədə əlaqələnmiş olur (şək.3.1, b).

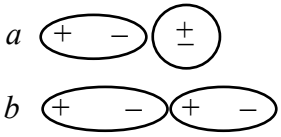
Molekulların polyarlıq dərəcəsi nə qədər çox olarsa, oriyentasiya qüvvəsi bir o qədər güclü olar. Temperatur molekulların istilik hərəkətlərini gücləndirdiyindən onun artması oriyentasiya qüvvəsinin zəifləməsinə səbəb olur.

İnduksiya qüvvəsi. Polyar molekullar arasında yaranan oriyentasiya qüvvəsi, yəni molekulların müxtəlif adlı qütblərinin bir-birini cəzb, eyni adlı qütblərinin bir-birini dəf etməsi

molekulların ilkin dipolluğunun artmasına (şək. 3.2, c), polyar molekulun qeyri-polyar molekulaya elektrostatik təsiri (3.2, *a*) isə sonuncuda dipolluğun (şək. 3.2, b) meydana çıxmasına səbəb olur. Molekulların elektrik sahələrinin qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan belə dipolluq *induksiyalanmiş dipolluq* adlanır.



Şəkil 3.1.İki polyar molekulun qarşılıqlı təsir sxemi

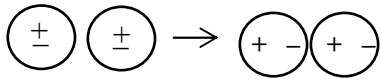


Şəkil 3.2. Polyar və qeyri-polyar molekulun qarşılıqlı təsir sxemi

İnduksiya qüvvəsi polyar molerkullar arasında oriyentasiya qüvvəsi ilə yanaşı əlavə cəzbetmə qüvvəsinin, polyar və qeyri-polyar molekullar arasında isə cazibə qüvvəsinin yaranmasına səbəb olur. İnduksiya qarşılıqlı təsir enerjisi molekulların polyarlaşma qabiliyyətləri ilə düz mütənasibdir. İnduksiya qüvvəsi oriyentasion qüvvə ilə müqayisədə kifayət qədər zəifdir. Oriyentasiya qüvvəsindən fərqli olaraq temperaturdan asılı deyildir. İnduksiya qüvvəsi oriyentasiya qüvvəsi ilə müqayisədə xeyli zəif qüvvədir.

Dispersiya (London) qüvvəsi. Oriyentasiya və dispersiya qüvvələri polyar, polyar və qeyri-polyar molekullardan təşkil olunmus sistemlərdə molekullararası ilişmə qüvvələrini izah etməyə imkan verdiyi halda, təsirsiz qazların, H_2, O_2, N_2, Cl_2, CH_4, CO_2 və s. bu tipli qeyri-polyar molekullardan təşkil olunmuş maddələrin maye və bərk hala keçməsini isə bu qüvvələr əsasında izah etmək mümkün deyildir. Qeyri-polyar molekullardan ibarət qazların maye və bərk halının mövcudluğu müəyyən şəraitdə belə molekullar arasında cəzbetmə qüvvəsinin mövcudluğunu göstərir. Bu qüvvə dispersiya və ya bu quvvənin ilk dəfə izahını irəli sürmüş F.Londonun (1873, Hollandiya) şərəfinə

olaraq *london qüvvəsi* adlanır. Elektronların nüvə ətrafında fasiləsiz fırlanması və nüvələrin rəqsi hərəkətlərinin nəticəsi olaraq atomlarda elektronların və nüvələrin yük mərkəzləri ani yerdəyişmələrə məruz qalır. Nəticədə molekullarda ani yaranan və ani sönən polyarlıq və ya dipolluq meydana çıxır. Meydana çıxan ani dipollar qonşu molekullarda induksiyalanmış ani dipolluğu meydana çıxarir. Ani dipolların sinxron yaranması molekullar arasında cazibə qüvvəsinin meydan çıxmasına səbəb olur (şək.3.3).



Şəkil 3.3. Molekulların dispersia təsiri sxemi

Dispersiya qarşılıqlı təsir enerjisi molekulların polyarlaşma qabiliyyəti ilə düz, qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin mərkəzləri arasındakı məsafə ilə tərs mütənasibdir. Qeyri-polyar molekullar üçün dispersiya qüvvəsi vandervaals qüvvələri içərisində təsir edən yeganə qüvvədir (cəd.3.1).

Vandervaals təsir enerjisi. Vandervaals qüvvələrinin bütün növləri qarşılıqlı təsirdə olan molekulların mərkəzləri arasındakı məsafədən altıncı dərəcədə tərs mütənasibdir. Molekullar bir-birinə olduqca yaxın olduqda onlar arasında on ikinci dərəcədən molekullararası məsafə ilə tərs mütənasib olan dəfetmə qüvvəsi yaranır. Odur ki, vandervaals qarşılıqlı təsir enerjisinin yekun qiyməti E_v molekullararası məsafədən l_v aşağıdakı asılılığa malikdir:

$$E_v = \frac{a}{l_v^{\,6}} + \frac{b}{l_v^{\,12}} \qquad 3.1$$

Burada a və b sabit kəmiyyətlərdir.

Cədvəl 3.1-dən görünür ki, Ar–Xe və HCl–HI sırası üzrə molekulların ölçülərinin artması ilə onların polyarlaşma qabiliyyəti və dispersiya cazibə qüvvəsi artır. Yüksək polyarlığa malik

molekullardan ibarət sistemlərdə vandervaals qüvvələri içərisində oriyentasiya qüvvələri əsas rol oynayır. Yekun vandervaals təsir enerjisi 1-2 tərtib kimyəvi rabitə enerjisindən kiçikdir.

Cədvəl 3.1.Vandervaals qüvvələrinin ayrı-ayrı tərkib hissələrinin molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisində payı

Maddə	Dipol momenti, μ	Polyarlaşma qab-ti, $M^3 . 10^{30}$	Qarşılıqlı təsir enerjisi, kC/mol				Qaynama temperaturu, K
			Oriyentasiya	İnduksiya	Dispersiya	Yekun	
H_2	0	0,8	0	0	0,17	0,17	2,02
Ar	0	1,64	0	0	8,5	8,5	76
Xe	0	4,16	0	0	18,4	18,4	167
HCl	1,03	2,64	3,3	10	16,8	21,1	188
HBr	0,78	3,62	1,1	0,70	28,5	30,3	206
Hİ	0,38	5,42	0,6	0,3	60,6	61,5	238
NH_3	1,52	2,23	13,.3	1,5	14,7	29,5	239,6

Vandervaals təsirdə sistemin maksimum davamlılığına cavab verən molekullararası tarazlıq məsafələri 0,4-0,5 nm təşkil edir ki, bu da kimyəvi rabitənin uzunluğundan kifayət qədər çoxdur.

Vandervaals qüvvələrı hesabına meydana çıxan molekulyar qəfəsli maddələr olduqca çoxdur. Bunlara bərk oksigeni, azotu, halogenlərı, hidrogen halogenidləri, karbon qazını, kükürdü və bir çox üzvi maddələri misal göstərə bilərik. Molekulyar qəfəsli kristal maddələrin fiziki xassələri vandervaals qüvvələri ilə xarakterizə olunduğundan onlar aşağı ərimə və qaynama temperaturları və az bərkliklə xarakterizə olunurlar.

Vandervaals radiusları. Qeyd etdiyimiz kimi molekullardan təşkil olunmuş maddələrin kondensləşmiş halı vandervaals qüvvələri hesabına mümkün olur. Belə maddələrdə iki qoşa molekulun atomlarının nüvələri arasındakı məsafəni ölçməklə bu atomların vandervaals radiuslarını müəyyən edirlər. Eyni tipli

molekullardan təşkil olunmuş maddələr üçün bu radius göstərilən məsafənin yarısına bərabərdir. Aşağıda bir sıra elementlərin vandervaals radiuslarının qiymətləri verilmşdir:

Element:	N;	P;	As;	Sb;	F;	Cl;	Br;	I;	He;
Vander. rad.A^0:	1,5;	1,9;	2,0;	2,2;	1,40;	1,80;	1,95;	2,15;	1,40;

Ne;	Ar;	Kr;	Xe;
1,54;	1,92:	1,98	2,18

Elementlərin vandervaals radiusları onların kovalent radiusları ilə müqayisədə xeyli böyük olur. Məsələn, kristallik bromun kovalent radiusu 1,15A^0 olduğu halda, vandervaals radiusu 1,95 A^0-ə bərabərdir.

3.2. HİDROGEN RABİTƏSİ

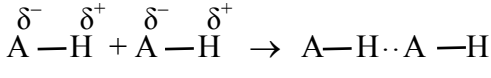
Bir molekulun müsbət polyarlaşmış hidrogen atomu ilə digər (və ya eyni) molekulun elektromənfi atomu (F, O, N, az hallarda Cl və S) arasında yaranan rabitə hidrogen rabitəsi adlanır.

Hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi daxili elektron təbəqəsinə malik olmayan, çox kiçik ölçüyə malik müsbət polyarlaşmış hidrogen atomunun səciyyəvi xassələri ilə əlaqədardır. Göstərilən xassələrlə əlaqədar müsbət polyarlaşmış hidrogen atomu heç bir müsbət yüklü hissəciyin (məsələn, Li^+, Na^+) yaxınlaşa bilmədiyi dərəcədə digər atomlara yaxınlaşma qabiliyyətinə malikdir. Odur ki, hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi prosesində müsbət polyarlaşmış hidrogen atomu mənfi polyarlaşmış atomun elektron buluduna daxil olaraq onunla donor-akseptor xarakterli rabitə əmələ gətirir. Hidrogen rabitəsi adətən «...» və ya «---» şəklində gostərilir.

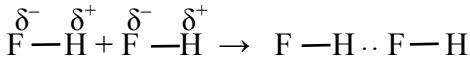
Qeyd etmək lazımdır ki, hidrogen rabitəsinin davamlılığının artmasında oriyentasiya və dispersiya qüvvələri də müəyyən rol oynayır.

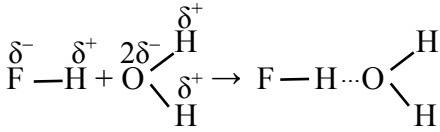
Hidrogen rabitəsi *molekullararası* və *molekuladaxili* hidrogen rabitəsinə ayrılır.

Molekullararası hidrogen rabitəsi. Hidrogen rabitəsi eyni və habelə müxtəlif molekullar arasında əmələ gələ bilər. Belə hidrogen rabitəsi molekullararası hidrogen rabitəsi adlanır. Ümumi halda molekullararası hidrogen rabitəsini sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərə bilərik:

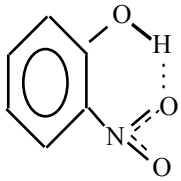


Məsələn, HF, H_2O və HF molekulları arasında əmələ gələn hidrogen rabitəsini sxematik olaraq aşağıdakı kimi təsvir edə bilərik:

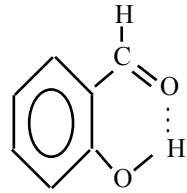




Molekuldaxili hidrogen rabitəsi. Hidrogen rabitəsi eyni molekul daxilində də əmələ gələ bilər. Misal olaraq o-nitrofenol və salisil aldehidi molekullarında uyğun olaraq –OH və $–NO_2$, –COH və –OH qrupları arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsini təsvir edək:



o-nitrofenol



salısil aldehidi

Molekuldaxili hidrogen rabitəsinə malik molekullar digər molekullarla hidrogen rabitəsi əmələ gətirə bilməz. Odur ki, molekuldaxili hidrogen rabitəsinə malik birləşmələr assosiatlar əmələ gətirmirlər, molekullararası rabitə əmələ gətirən izomerləri ilə müqayisədə daha uçucu olmaqla yanaşı, aşağı özüllüyə, ərimə və qaynama temperaturlarına malik olurlar.

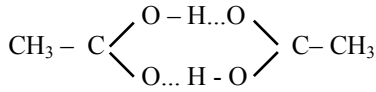
Hidrogen rabitə enerjisi. Hidrogen rabitə enerjisi kimyəvi rabitə enerjisindən az, vandervaals qüvvələri enerjisindən isə kifayət qədər böyükdür. Hidrogen rabitə enerjisi rabitədə iştirak edən elementlərin elektromənfiliklərinin artması, ölçülərinin isə azalması ilə artır. Odur ki, ən davamlı hidrogen rabitələri F, O və N atomlarının iştirakı ilə əmələ gəlir. Bu elementlərin iştirakı ilə yaranan hidrogen rabitə enerjiləri (kC/mol) aşağıdakı ardıcıllıqla dəyişir:

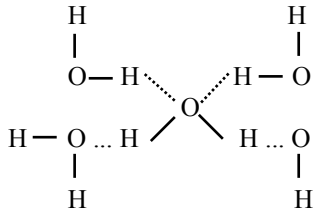
$$-H\cdots F\ (25\text{-}42) > -H\cdots O\ (13\text{-}19) > -H\cdots N\ (8\text{-}21)$$

Xlorun elektromənfiliyinin yüksək olmasına baxmayaraq Cl atomunun böyük ölçüyə malik olması ilə əlaqədar –H···Cl– rabitəsi xeyli zəifdir. Hidrogen rabitə enerjisinin kimyəvi rabitə və vandervaals qüvvələri enerjiləri arasında aralıq mövqe tutmasını bu rabitələrin uzunluqlarından da aydın görmək olar. Məsələn, $(HF)_n$ polimerində F–H rabitəsinin uzunluğu 0,092nm olduğu halda, F...H rabitəsinin uzunluğu 0,14nm təşkil edir. Eləcə də

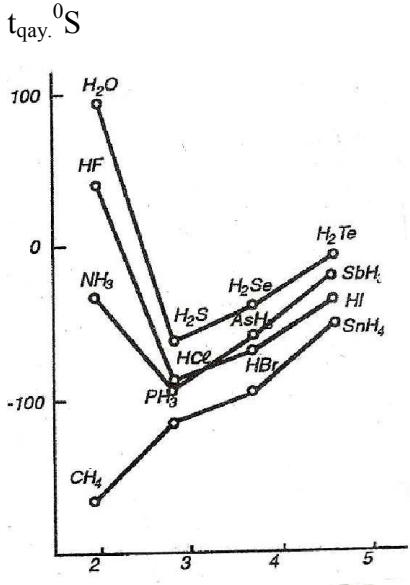
suda O–H rabitəsinin uzunluğu 0,096nm, O...H rabitəsinin uzunluğu isə 0,177nm təşkil edir.

Hidrogen rabitəsinin maddələrin xassələrinə təsiri. Hidrogen rabitəsi nəticəsində molekullar bir-birilə əlaqələnərək polimer quruluşlu sistemləri, məsələn, $(HF)_n$, dimerlərindən ibarət karbon turşularının qapalı quruluşunu və ya buzda hər su molekulu dörd hidrogen rabitəsi əmələ gətirməklə tetraedrik quruluşlu daha mürəkkəb konfiqurasiyaları və s. meydana çıxarır. Bununla əlaqədar olaraq hidrogen rabitəli maddələrin maye halında molekullar assosiasiya etmiş şəklində olurlar, bərk halında isə mürəkkəb kristal quruluşlar əmələ gətirirlər. Məsələn:





Molekullararası hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi maddələrin xassələrinin əsaslı dərəcədə dəyişməsinə səbəb olur. Bu dəyişiliklər özünü özəlliyin, dielektrik sabitinin, ərimə və qaynama temperaturunun, ərimə və buxarlanma istiliklərinin yüksəlməsində və s. göstərir. Məsələn, hidrogen ftorid, su, ammonyak hidrogen rabitəsinin hesabına anomal yüksək ərimə və qaynama temperaturlarına (şək.3.4) malik olurlar. Hidrogen rabitəsi həmçinin maddələrin kimyəvi xassələrinə də təsir göstərir.



3.4. Hidrogenin bəzi birləşmələrinin qaynama temperaturu

Molekullararası hidrogen rabitəsi suyun və buzun quruluşunda mühüm rol oynayır. Suda molekulların tetraedrik assosiasiyalarından doğan nizamlılıq məhəlli xarakter daşıdığı halda, kristal maddə kimi buzda su molekullarının nizamlı tetraedrik düzülüşü kristalı bütün həcm boyu əhatə edərək şəbəkəli quruluş əmələ gətirir.Bu quruluşda şəbəkənin boşluqlarının ölçüsü su molekulunun ölçüsündən xeyli böyük olur. Buz əridikdə hidrogen rabitələrinin təxminən 10 faizi qırılır, bu isə molekulların bir-birinə daha da yaxınlaşmasına və bununla əlaqədar suyun xüsusi çəkisinin buza nisbətən çox olmasına səbəb olur. Odur ki, buz suda batmır. Suyun maye halı ancaq hidrogen rabitəsi hesabına mümkün olur. Əks təqdirdə su adi şəraitdə qaz halında olub 100^0C-də deyil, 80^0C-də qaynamalı idi. Suyun qaynama və ərimə temperaturunun onun analoqlarından (şək.3.4) kəskin fərqlənməsi hidrogen rabitəsi nəticəsində su molekullarının assosiasiya edərək əmələ gətirdiyi $(H_2O)_n$ aqreqatların orta molekul kütləsinin artması ilə bağlıdır.

Hidrogen rabitəsi həmçinin maddələrin kimyəvi xassələrinə də təsir göstərir. Məsələn, xlorid turşusu qüvvətli turşu olduğu halda, ftorid turşusu zəif turşudur. Bunun səbəbi HF-in hidrogen rabitəsi hesabına HF_2^- və digər daha mürəkkəb assosiatları əmələ gətirməsidir.

Hidrogen rabitəsinin əhəmiyyəti. Hidrogen rabitəsinin çox böyük bioloji əhəmiyyəti vardır. Belə ki, məhz hidrogen rabitə-

sinin hesabına su maye halındadır ki, bu da canlı aləmin mövcudluğunu şərtləndirən əsas amillərdən biridir. Əks təqdirdə canlı aləm mövcud olmazdı. Hidrogen rabitəsi nəticəsində buzun xüsusi çəkisinin suyun xüsusi çəkisindən az olması okean və dənizlərdə, çaylarda və digər su hövzələrində canlı aləmin mövcudluğunu müdafiə edir.

Buzun xüsusi çəkisinin suyun xüsusi çəkisindən böyük olmasını qəbul etmiş olsaq okean və dənizlər aşağı temperturlarda dibindən səthinə qədər buzlaşardı kı, bu da suda olan bütün canlıların məhvi ilə nəticələnərdi. Hidrogen rabitəsi nəinki suda, eləcə də bir çox kristalhidratlarda, polimerlərdə, zülallarda, canlı orqanizmlərdə özünü büruzə verir. Zülalların bir sıra xassələri onlarda hidrogen rabitəsinın varlığı ilə əlaqədardır. Zülalların spiralvari quruluşu spiralın ayrı-ayrı həlqələrinin hidrogen rabitəsi hesabına stabilləşməsi nəticəsində mövcud olur. Güman edilir ki, hidrogen rabitəsı irsiyyətin mexanizmində əsas rol oynayır. Yaddaşın təsiri molekulyar quruluşlarda məlumatların hidrogen rabitəsi hesabına saxlanılması ilə izah olunur.

3.3. KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏR

Kompleks birləşmələr. Bir çox valentdoymuş birləşmələr müəyyən şəraitdə öz aralarında qarşılıqlı təsirdə olaraq daha mürəkkəb tərkibli birləşmələri əmələ gətirirlər. Məsələn:

$$CuSO_4 + 4NH_3 = CuSO_4 \cdot 4NH_3$$

$$BF_3 + HF = BF_3 \cdot HF$$

$$Fe(CN)_3 + 3KCN = Fe(CN)_3 \cdot 3KCN \text{ və.s}$$

Bununla əlaqədar olaraq İsveç alimi Alfred Verner elmə kompleks birləşmələr nəzəriyyəsini (1898) daxil etmişdir. O, kompleks birləşmələrə elə tərtib birləşmələri daxil etmişdir ki,

bu birləşmələr sulu məhlulda çox cüzi olaraq tərkib hissələrinə ayrılır və ya bu proses baş vermir.

A.Vernerə görə ixtiyari element öz əsas valentliyini doyduran sonra koordinasion valentlik adlanan əlavə valentlik göstərə bilər. Əksər kompleks birləşmələr daxili və xarici sferadan ibarətdir. Kompleks birləşməni yazarkən daxili sfera kvadrat mötərizə daxilində göstərilir. Məsələn:

$$CuSO_4 \cdot 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]\ SO_4$$

$$BF_3 \cdot HF \rightarrow H\ [BF_4]$$

$$Fe(CN)_3 + 3KCN \rightarrow K_3\ [Fe(CN)_6]$$

Kompleks birləşmənin daxili sferası *kompleksəməlgətirici* adlanan mərkəzi atomdan və onun ətrafında koordinasiya edən (qpuplaşan) hissəciklərdən – *liqandlardan* ibarətdir. Kompleks birləşməninin daxili sferası *kompleks* adlanır.

Göstərdiyimiz misallarda Cu^{2+}, B^{3+}, Fe^{3+} kompleksəməlgətirici NH_3, F^-, CN^- isə liqandlardır.

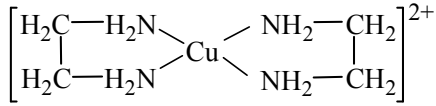
Komplekslərin çox müxtəlifliyi və xassələrinin rəngarəngliyi onlara vahid tərif verməyi çətinləşdirir. Buna baxmayaraq, əksər kompleks birləşmələri əhatə edən aşağıdakı təriflə kifayətlənmək olar:

Tərkibində donor-akseptor mexanizmli kovalent rabitələr olan mürəkkəb birləşmələr kompleks və ya koordinasion birləşmələr adlanır.

Kompleksəməlgətiricinin müəyyən sayda liqandları birləşdirmək üçün malik olduğu yerlərin sayı onun *koordinasiya ədədi* adlanır. Koordinasiya ədədi 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12 olan komplekslər mövjuddur. Bunlar içərisində ən çox rast gəlinən koordinasiya ədədi 4, 6, və 2 olan kompleks birləşmələrdir. Məsələn, göstərdiyimiz misalda Fe^{2+}-nin koordinasiya ədədi 6-dır.

Hər bir liqand tərəfindən tutulan koordinasiya yerlərinin sayı onun *koordinasiya tutumu* adlanır. Məsələn, F^-, Cl^-, H_2O, NH_3 bir, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, N_2H_4 isə iki koordinasiya tutumuna malik liqandlardır. Bir koordinasiya tutumuna malik liqandlar *monodentant*, iki koordinasiya tutumuna malik liqandlar *bidentant,* üç və daha çox koordinasiya tutumuna malik liqandlar isə polidentant liqandlar adlanır.

Polidentant liqandlar kompleksəmələgətirici ilə bir neçə rabitə əlaqələnərək tsikllər əmələ gətirirlər. Belə komplekslərə *tsiklik komplekslər* və ya *xelatlar* deyilir. Məsələn:



Kompleksəmələgətiricinin sayına görə kompleks birləşmələr *mono-* və *polinüvəli komplekslərə* ayrılır. Məsələn, $[HgI_4]^{2-}$ mononüvəli, $\left[(NH_2)_5-Cr-OH-Cr-(NH_2)_5\right]^{3+}$ isə ikinüvəli kompleksdir.

Komplekslərin yükü kompleksəmələgətirici ilə liqandların yüklərinin cəbri cəminə bərabərdir. Məsələn:

$[Cu^{2+}(NH_3^0)_4]^{2+}$; $[Co^{3+}(NO_2^-)_6]^{3-}$; $[Pt^{2+}(NH_3^0)_2Cl_2^-]^0$

$+2+4\cdot0=+2$ $+3+6(-1)=-3$ $+2+2\cdot0+2(-1)=0$

Komplekslər yükünə görə kation, anion və neytral komplekslərə təsnif olunurlar.

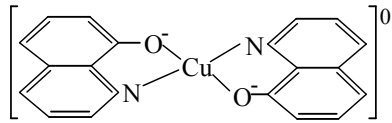
Kation və anion komplekslər öz yüklərini kompensasiya etmək üçün müvafiq stexiometriyada anion və kationlarla əlaqələnmiş olurlar. Kompleks birləşmələrin bu tərkib hissələri onların xarici sferasını təşkil edir. Xarici sferanın təbiətinə görə kompleks birləşmələr kompleks turşu, əsas və duzlara ayrılırlar.

Məsələn :

$H[AuCl_4]$ $[Ag(NH_3)_2]OH$ $Na[Fe(CNS)_4]$

Kompleks turşu	Kompleks əsas	Kompleks duz

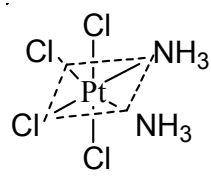
Yükü sıfıra bərabər olan, yəni neytral xelatları d a x i l i k o m p l e k s b i r l ə ş m ə l ə r adlandırırlar. Belə komplekslər adətən suda pis həll olurlar. Bunlara misal olaraq Cu(+2) bis-(8-oksixınolinat)ı misal göstərə bilərik:



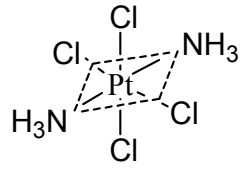
-1 x 2 + 2 = 0

Kompleks birləşmələrdə izomerlik. Kompleks birləşmələrdə izomerlik geniş yayılmışdır. Bunlara həndəsi, koordinasiya, ionlaşma və s. izomerliyi misal göstərmək olar.

Həndəsi (sis-trans) izomerliyi liqandları müxtəlif olan komplekslər əmələ gətirirlər. Məsələn, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ iki həndəsi izomer əmələ gətirir:



Sis-izomer



Trans-izomer

Koordinasia izomerliyi liqandların müxtəlif kompleksəmələgətiricilər arasında müxtəlif cür koordinasiyası hesabına meydana çıxır. Məsələn:

$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$; $[CuCl_4][Pt(NH_3)_4]$

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$; $[Co(CN)_6][Cr(NH_3)_6]$ və s.

Qeyd edək ki, iki daxili sferadan təşkil olunmuş belə komplekslər *ikiqat kompleks birləşmələr* adlanır.

İonlaşma izomerliyi isə ionların xarici və daxili sfera arasında müxtəlif paylanması ilə əlaqədardır. Məsələn:

$$[Co(NH_3)_5Br]SO_4; \quad [Co(NH_3)_5SO_4]Br$$

Kompleks birləşmələrin adlandırılması (nomenklaturası). Kompleks birləşmələri adlandırarkən aşağıdakı qaydaları nəzərdə tutmaq məsləhət görülür:

1. Anion liqandların adına –"o"-şəkilçisi əlavə edilir. Məs-ələn, Cl^-- xloro, Br^-- bromo, OH^-- hidrokso, CN^-- siano, CNS^-- rodano, $C_2O_4^{2-}$- oksalato, NO_3^-- nitrato və s. Neytral liqandlar olan H_2O- akva, NH_3- ammin, JO - karbonil, NO- nitrozil kimi oxunur.

2. Liqandların sayını göstərən ədəd yunanja liqandın adının əvvəlində söz onlüyü şəklində ifadə edilir. Məsələn, $(NH_3)_2$ - diammin, Cl_3- trixloro, $(CNS)_4$- tetrarodano, $(CN)_6$- heksasiano və s.

Adlandırılmasında di, tri, tetra və s. söz önlükləri işlədilən mürəkkəb liqandların sayı bir olduqda bis-, 3, 4, 5 və 6 olduqda isə uyğun olaraq tris-, tetraksis, nentaksis-, heksaksis- söz önlükləri işlədilir və liqandın adı mötərizə daxilində verilir.

3. Daxili sfera aşağıdakı ardıcıllıqla oxunur: anion liqandlar, neytral liqandlar, kation liqandlar, kompleksəmələgətirici.

4. Daxili sfera anion olarsa onun adına – "at" sonluğu əlavə edilir.

5. Daxili sferanın adından sonra mötərizə daxilində kompleksəmələgətiricinin oksidləşmə dərəcəsi göstərilir.

6. Kompleks birləşmə duz olarsa əvvəlcə onun kationu, sonra isə anionu oxunur.

7. Kompleks birləşmə turşu və ya əsas olarsa kompleksin adından sonra turşusu və ya hidroksid sözü deyilir.

Missallar göstərək:

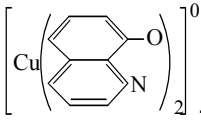
$H_2[PtCl_6]$ - heksaxloroplatinat (+4) turşusu,

$[Ag(NH_3)_2]OH$ - diammingümüş (+1) hidroksid,

$NH_4[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$-ammonium tetrarodanodiamminxromiat (+3),

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ - bromopentaamminkobalt (+3) sulfat,

$[Cu(en)_2]Cl_2$ - bis-(etilendiamin) mis (+2) xlorid,



- mis (+2) bis -(8-oksixinolinat)

Kompleks birləşmələrdə kimyəvi rabitənin təbiəti. Kompleks birləşmələr haqqında elmi təsəvvürlərin inkişafı kimyəvi rabitə haqqında ümumi nəzəriyyənin inkişafı ilə sıx əlaqədar olmuşdur.

1916-1922-ci illərdə meydana çıxan ilk işlərdə Kossel və Maqnus kompleks birləşmələrdə rabitəni elektrostatik təsəvvürlər (ion rabitəsi), Sidjvik isə cütelektronlu kovalent rabitə əsasında izah etməyə çalışmışlar. Sonralar kompleks birləşmələrdə kimyəvi rabitənin təbiətini izah edən üç kvantomexanik metod işlənilmişdir ki, bunlar valent rabitələr metodu (VRM), liqandların sahə nəzəriyyəsi (LSN) və molekulyar orbital metodundan (MOM) ibarətdir. Bu metodlar bir-birini inkar etməyib, bir çox hallarda bir-birini tamamlayır,

eyni məsələni müxtəlif nöqteyi-nəzərdən izah edərək əsas hallarda eyni nəticə verirlər.

Elektrostatik nəzəriyyə. Bu nəzəriyyəyə görə kompleksəmələgətirici ilə ion və ya polyar liqandlar arasında rabitə Kulon qanununa tabe olan elektrostatik cazibə qüvvəsindən ibarətdir. Bu zaman kompleksəmələgətiriciyə müəyyən yükə və radiusa malik deformasiya olunmayan hissəcik kimi baxılır. Kompleksin davamlılığı kompleksəmələgətirici ilə liqandlar arasında qarşılıqlı cazibə qüvvəsi ilə liqandlararası dəfetmə qüvvəsinin bərabərliyi şərti ilə müəyyən olunur. Odur ki, hər bir kompleksəmələgətirici müəyyən sayda koordinasiya ədədi ilə xarakterizə olunur. Minimum enerji prinsipini nəzərə almaqla komplekslərdə hissəciklərarası Kulon qarşılıqlı təsir qüvvələri əsasında kompleksəmələgətiricinin müxtəlif oksidləşmə dərəcəsinə (OD) uyğun gələn koordinasiya ədədlərini (KƏ) hesablamaq mümkündür:

Kompleksəmələgətiricinin OD :	+1	+2	+3
Kompleksəmələgətiricinin KƏ :	1; 2	25	45 və ya 6

Elektrostatik model həmçinin daha çox təsadüf olunan 2, 4 və 6 koordinasiya ədədli komplekslərin uyğun olaraq xətti, tetraedrik və oktaedrik quruluşlara malik olajağı fikrini irəli sürür. Kulon qanununa görə kompleksəmələgətiricinin yükü artdıqja, kompleksəmələgətirici və liqandların radiusu kiçildikcə kompleksin davamlılığı artır. Məsələn, $[AlF_4]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[AlBr_4]^-$, $[AlI_4]^-$ komplekslərinin davamlılığı göstərilən sıra üzrə liqandların radiusu böyüdüyündən azalır. Eyni liqandla rabitələnmiş kompleksəmələtiricinin oksidləşmə dərəcəsi artdıqja kompleksin davamlılığı da artır.

İonlararası dəfetmə qüvvəsi polyar molekullar arasındakı dəfetmə qüvvəsindən böyük olduğundan polyar liqandlı

komplekslər daha böyük koordinasiya ədədləri ilə xarakterizə olunurlar. Məsələn:

$$[Co(CNS)_4]^-;\ [Co(C_2O_4)_2]^-;\ [Co(NH_3)_6]^{3+};\ [Co(H_2O)_6]^{3+}$$

Elektrostatik nəzəriyyə əyaniliyə malik olsa da qeyri-polyar liqandlı komplekslərin əmələ gəlməsini, kompleks birləşmələrin maqnit və optiki xassələrini və s. izah edə bilmir. Buna baxmayaraq kompleks birləşmələrin bir sıra xassələrinin keyfiyyətcə izahında hazırda da istifadə olunur.

Valent rabitələr metodu (VRM). Kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsini, mərkəzi atomun müəyyən sayda rabitələr əmələgətirmə xassəsini, onlarda rabitənin istiqamətliliyini, bununla əlaqədar komplekslərin quruluşunu, maqnit xassələrini izah etmək baxımından valent rabitələr metodu daha çox əyaniliyə malikdir. Bu nəzəriyyənin kompleks birləşmələrə tətbiqinin əsasında aşağıdakı müddəalar durur:

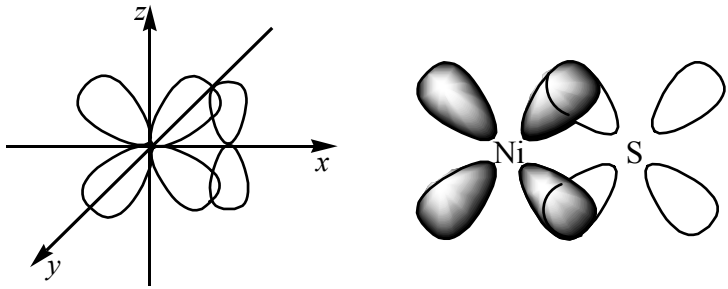
1. Kompleksəmələgətirici ilə liqandlar arasında rabitə donor-akseptor mexanizmi ilə yaranır. Bu zaman liqandlar donor, kompleksəmələgətirici isə akseptor rolunu oynayır. Rabitənin davamlılığı liqandların cüt elektronlu buludları ilə kompleksəmələgətiricinin boş orbitallarının qapanma dərəcəsi ilə müəyyən olunur.

2. Kompleksəmələgətiricinin rabitədə iştirak edəcək orbitalları hibridləşməyə məruz qalır. Hibridləşmənin tipi liqandların təbiəti, elektron quruluşu və sayı ilə müəyyən olunur. Kompleksəmələgətiricinin orbitallarının hibridləşmə tipi kompleksin həndəsi quruluşunu müəyyən edir.

3. Komplekslərdə donor–akseptor mexanizmli σ–rabitə ilə yanaşı həmin mexanizmli π–rabitə də əmələ gələ bilər. Bu kompleksəmələgətiricinin sərbəst elektron cütü buludu ilə liqandın boş orbitalının qapanması hesabına baş verir. Odur ki, σ– və π– rabitələnmədə elektron sıxlığının paylanması əks istiqamətlərdə baş verir. Yəni π–rabitələnmədə komplek-

səmələgətiricinin elektron sıxlığının bir hissəsinin liqandlara ($Me \rightarrow L$), σ–rabitələnmədə isə liqandın elektron sıxlığının bir hissəsinin kompleksəmələgətiriciyə köçürülməsi baş verir ($Me \leftarrow L$). Göstərilən π–qarşılıqlı təsir kompleksin davamlılığını daha da artırmış olur. Mərkəzi atomun *d*-elektron cütü ilə liqandın boş orbitalı arasında əmələ gələn donor-akseptor tipli π-rabitə d a t i v rabitə adlanır. Dativ rabitədə liqandın boş *d* və *p* –orbitalı və ya π^* –MO-ı iştirak edə bilər. Belə dativ rabitələr uyğun olaraq $d_\pi - d_\pi$, $d_\pi - p_\pi$, $d_\pi - \pi^*$-MO şəklində ifadə olunur (şək.3.5). Mərkəzi atom ətrafında liqandlar ikinci dövr elementləri vasitəsilə (C, N, O) koordinasiya etdikdə $d_\pi - p_\pi$ dativ rabitə, 3-jü və sonrakı dövr elementləri vasitəsilə (P, S və s.) koordinasiya etdikdə $d_\pi - d_\pi$ dativ rabitə meydana çıxır.

$[Ti(CO)_4]$, $[Cr(CO)_6]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Ni(CO)_4]$ karbonil komplekslərində $[Mn_2(CO)_{10}]$-da olduğu kimi metalın bütün valentlik elektronları *d* - səviyyəsini tutduqdan sonra boş qalan $(n-1)d$, *s* və *p* -orbitalları CO -da karbonun bölünməmiş elektron cütü ilə donor-akseptor mexanizmli kovalent rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edir.

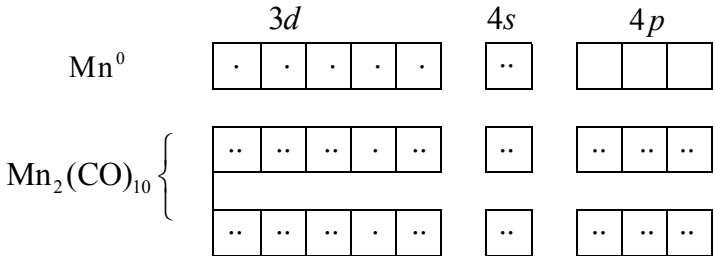


Şəkil 3.5. $d_\pi - p_\pi$ **və** $d_\pi - d_\pi$ **qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn dativ rabitə.**

4.Komplekslərin maqnit xassələri kompleksəmələgətiricinin orbitallarında elektronların yerləşməsi ilə müəyyən olunur. Bu zaman qoşalaşmamış elektronların varlığı kompleksin paramaqnetizminə, yoxluğu isə diamaqnetizminə javab verir.

Cədvəl 3.2-də bir sıra kompleksəmələgətiricilərin VR metoduna görə təsviri verilmişdir.

Kompleksəmələgətiricidə tək elektron qalarsa, metal-metal rabitəli ikinüvəli komplekslər əmələ gəlir. Məsələn:



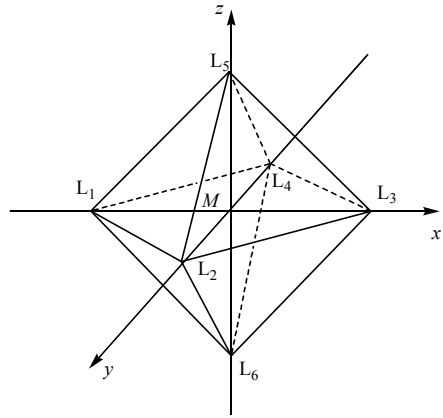
Cədvəl 3.2. Bəzi komplekslərin VR metoduna görə təsviri

Kompleks	Kompleksəmələgətircinin orbitallarında elektronların paylanması	Hibridləşmənin tipi	Kompleksin quruluşu
	3d 4s 4p 4d		
$[Cu(NH_3)_2]^+$		sp	Xətti
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$		sp^3	Tetraedr
$[Ni(CN)_4]^{2-}$		dsp^2	Kvadrat
$[NiCl_4]^{2-}$		sp^3	Tetraedr
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$		d^2sp^3	Oktaedr
$[CoF_6]^{3-}$		sp^3d^2	Oktaedr

Bütün göstərilənlərlə yanaşı VR metodu ilə komplekslərdə çoxmərkəzli rabitələri, onların optiki xassələrini, müxtəlif quruluşlu komplekslərin enerjilərinin qiymətləndirilməsini və s. izah etmək mümkün deyildir.

Liqandların sahə nəzəriyyəsi (LSN). Bu nəzəriyyə liqandlara nöqtəvi yük kimi baxaraq onların kompleksəmələgətiricinin d -orbitallarına elektrostatik təsirinə əsaslanır. Aydındır ki, bu təsir liqandların mərkəzi atom ətrafında həndəsi yerləşməsindən, yəni kompleksin həndəsi quruluşundan asılı olajaqdır. Bunu birnüvəli oktaedrik kompleks misalında izah edək (şək.3.6)

Məlumdur ki, sərbəst ionda d - orbitallarının beşinin də enerjisi eynidir. Əgər ionu sferik elektrik sahəsinə daxil etsək, onların enerjiləri eyni dərəcədə artmış olajaqdır. Liqandların mərkəzi atom ətrafında oktaedrik düzülüşü ilə əlaqədar onların d - orbitallarına elektrostatik təsiri müxtəlifdir. Belə ki, sxemdən göründüyü kimi $d_{x^2-y^2}$ - orbitalının ləçəkləri bir başa L_1, L_2, L_3, L_4 liqandlarına, d_{z^2} - orbitalının ləçəkləri L_5 və L_6 liqandlarına doğru yönəldiyindən bu orbitallar x, y və z - oxlarının



Şəkil 3.6.
Kompleksəmələgətiricinin liqandların oktaedrik sahəsində sxematik yerləşməsi.

əmələ gətirdiyi bucaqların bisektrisi (tənböləni) üzrə yönələn d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}- orbitallarına nisbətən daha çox dəf edilmiş olacaqdır. Nəticədə d -səviyyəsi parçalanaraq enerjiləri bir-birindən fərqlənən $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} və d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}- orbitallar qrupuna ayrılajaqdır. Qeyd edək ki, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}- orbitalları qrupu d_γ; d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}- orbitalları qrupu isə d_ε- səviyyəsi adlanır. Uyğun izahatı tetraedrik və kvadrat komplekslərə aid etsək, liqandların tetraedrik və kvadratik yerləşməsindən asılı olaraq d - orbitallarının enerjilərinin necə dəyişdiyini isbat edə bilərik. Şək.3.7-də d - yarımsəviyyəsinin liqandların oktaedrik, tetraedrik və kvadrat sahəsində parçalanması göstərilmişdir.

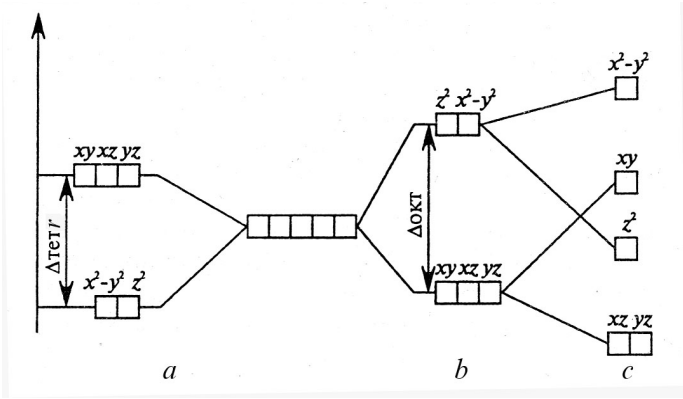
Sxemdən göründüyü kimi liqandların tetraedrik düzülüşü ilə əlaqədar d - səviyyəsinin parçalanması oktaedrik sahədəki parçalanmanın tərsidir. Burada, d_γ və d_z - səviyyəsi arasındakı enerji fərqi parçalanma enerjisi (Δ) adlanır. Əgər kompleksəmələgətirici, liqandlar və onlar arasındakı məsafə eyni olarsa yaza bilərik:

$$\Delta_{tet.} = 4/9\Delta_{okt.}$$

Eyni mərkəzi atoma və konfiqurasiyaya malik komplekslərdə liqandların yaratdığı elektrik sahəsi nə qədər güçlü olarsa, Δ – parçalanma enerjisi o qədər çox olar. d - yarımsəviyyəsini parçalama qabiliyyətinə görə liqandları spektrokimyəvi sıra adlanan aşağıdakı sıra ilə düzmək olar:

$$CO, CN^- > NO_2 > NH_3 > NCS^- > OH_2 > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

Qeyd etmək lazımdır ki, Δ – həmçinin mərkəzi atomun oksidləşmə dərəcəsindən və onda olan p - elektronlarının tipindən də asılıdır.



Şəkil 3.7. d **- orbitallarının liqandların tetraedrik (*a*), oktaedrik (*b*) və kvadratik (*j*) sahəsində parçalanma sxemi.**

Aşağı və yüksəkspinli komplekslər. LSN komplekslərin maqnit, optik və digər xassələrini izah etməyə imkan verir. Bu xassələri izah etmək üçün oktaedrik komplekslərdə elektronların d_γ və d_ε səviyyələrində paylanma qaydası ilə tanış olaq. Bu isə özlüyündə Δ – dan və elektronlararası dəfetmə enerjisindən asılıdır.

Əgər elektronlararası dəfetmə parçalanma enerjisindən çox olarsa, beş *d*- orbitalları ardıcıl olaraq əvvəlcə elektronlarla bir-bir tamamlandıqdan sonra elektronların qoşalaşması baş verəcək. Belə kompleksləri y ü k s ə k s p i n l i və ya x a r i c i - o r b i t a l k o m p l e k s l ə r adlandırırlar. Əksinə, yəni Δ elektronlararası dəfetmədən çox olarsa əvvəlcə enerjisi aşağı olan orbitallar (d_ε) tamamlan-

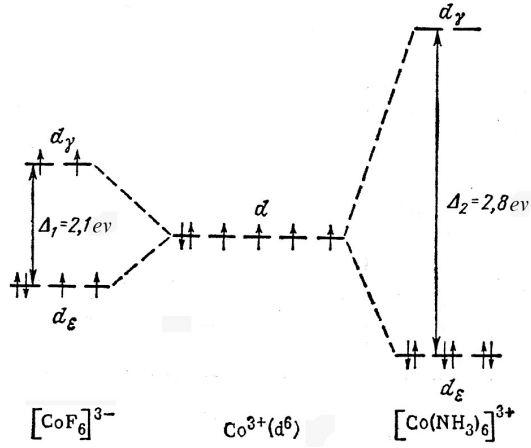
dıqdan sonra, enerjisi çox olan orbitallar (d_γ) elektronlarla dolmağa başlayır. Bu komplekslərə isə aşağıspinli və ya daxiliorbital komplekslər deyilir. Göstərilən birinci hal zəif sahəli liqandlara malik, ikinci hal isə güclü sahəli liqandlara malik komplekslərə aiddir.

Misal olaraq $[CoF_6]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kompleks ionlarını gütürək. Burada F^- zəif, NH_3 isə güjlü sahəli liqandlara aiddir (Şək.3.8). Şəkildən göründüyü kimi, $[CoF_6]^{3-}$-da Co^{3+}-ün dörd qoşalaşmamış elektronu olduğu halda, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ də onun qoşalaşmamış elektronları yoxdur. Odur ki, birinci kompleks yüksək, ikinci isə aşağıspinli komplekslərə aiddir. Elektronların göstərilən paylanmasından asılı olaraq $[CoF_6]^{3-}$ paramaqnit, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ isə diamaqnitdir.

Məlumdur ki, keçid elementləri komplekslərinin əksəriyyəti rənglidir. Bunu LSN əsasında izah etmək mümkündur. Bu nəzəriyyəyə görə parçalanmış d - səviyyəsində elektronların aşağı enerjci səviyyəsindən yuxarı enerji səviyyəsinə keçirmək üçün tələb olunan enerjci işıq şüasının görünən oblastına düşür ki, bu da birləşmənin rəngli olmasına səbəb olur.

LSN-nin göstərilən üstünlükləri ilə yanaşı bu nəzəriyyə kompleks birləşmələrdə metal-liqand rabitəsinin qismən kovalent xarakter daşımasını, bununla əlaqədar meydana çıxan effektləri izah edə bilmir. Digər tərəfdən LSN liqandların quruluş xüsusiyyətlərini, bunlardan bəzilərinin π- rabitə əmələ gətirmək meylini nəzərə almır.

π-rabitənin əmələ gəlməsinin nəzərə alınmaması kompleksəmələgəlmənin, komplekslərin reaksiyaya girmə qabiliyyətlərinin, onların stereokimyasının bəzi xüsusiyyətlərini aydınlaşdırmağa imkan vermir və s.



Şəkil 3.8. $[CoF_6]^{3-}$ **və** $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ **kompleks ionlarında** d **- elektronlarının paylanması**

Molekulyar orbitallar metodu. Kompleks birləşmələrdə molekulyar orbitalların əmələ gəlmə prinsipləri ikiatomlu molekulların molekulyar orbitallarının əmələ gəlmə prinsipləri ilə eynidir (bax 2.4). Lakin bu molekulyar orbitallardan fərqli olaraq kompleks birləşmələrdə MO-lar çoxmərkəzli və delokallaşmış vəziyyətdə olurlar.

Molekulyar orbitallar metodu komplekslərin quruluşunu, xassələrini və s. izah etmədə daha mükəmməl nəzəriyyə hesab edilir. MO metodu nəinki kompleksəmələgətiricinin və eləcə də liqandların quruluşunu nəzərə alır.

Dördüncü fəsil

MÜXTƏLİF AQREQAT HALLARINDA MADDƏ HİSSƏCİKLƏRİ ARASINDA QARŞILIQLI TƏSİR VƏ MADDƏLƏRİN XASSƏLƏRİ

4.1. MADDƏNİN AQREQAT HALI

Şəraitdən, ilk növbədə temperatur və təzyiqdən asılı olaraq maddələr bərk, maye, qaz və plazma adlanan müxtəlif aqreqat hallarında ola bilərlər. Maddələrin aqreqat halları ilk növbədə hissəciklər arasında meydana çıxan təsir qüvvələrindən asılı olaraq bu hissəciklərin bir-birinə nisbətən hərəkət xarakterindən asılıdır. Göstərilən dörd aqreqat halları arasında kəskin sərhəd yoxdur. Sistemi əmələ gətirən maddələrin təbiətindən, temperatur və təzyiqdən asılı olaraq aralıq və ya keçid aqreqat hallarının mümkünlüyü də istisna olunmur.

Bütün hallarda hissəciklər arasında cazibə qüvvələri birbaşa və ya dolayı olaraq elektronların iştirakı ilə meydana çıxan elektrostatik xarakter daşıyır.

Maddələrin maye və bərk halı bir çox xassələrinə, məsələn, cüzi sıxılmaq, hissəciklərin zəif diffuziyası və s.-ə görə bir-birinə oxsar əlamətlərə malik olduqlarından maddənin maye və bərk halı k o n d e n s l ə ş m i ş h a l adlanır.

Aqreqat hallarının xarakterik xüsusiyyətləri. *Qaz halında* molekullar bir-birindən kifayət qədər aralı yerləşdiklərindən onlar qazın həcminin çox cüzi hissəsini təşkil edirlər. Qdur ki, çox da yüksək olmayan təzyiq və temperaturlarda qaz molekulları praktiki olaraq bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olmurlar. Qaz halında maddələr nizamsız quruluşa malık olurlar.

Maye halında molekullararası məsafə qazlarla müqayisədə kifayət qədər kiçik olur. Molekullar mayenin həcminin əsas hissəsini təşkil edir, daim bir-birilərinə toxunmaqla yanaşı, bir-birilərini cəzb edirlər. Bunun nəticəsi olaraq mayelər daim dəyişən

məhəlli nizamlılığa malik olurlar. Molekullar bir-birinə nəzərən sərbəst yerdəyişmə xassəsinə malik oldudlarından mayelər axıcılıq xassəsinə malikdirlər və onların axıcılıq qabiliyyəti sabit temperaturda molekullararası qüvvələrin təbiətindən asılıdır.

Bərk halda maddəni təşkil edən hissəciklərin bir-birinə olduqca yaxın olması onlar arasında davamlı rabitələrin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Hissəciklərin bir-birinə nəzərən irəliləmə hərəkəti praktiki dayanmış olur və kristal halda yüksək dərəcədə nizamlı quruluş meydana çıxır.

Plazma halı. Seyrəkləşmiş qazvari maddələri on minlərlə ölçülən temperaturlarda qızdırdıqda qaz plazma adlanan elektron-ion keçiriciliyinə malik səciyyəvi hala keçir. Plazma halında hissəciklərin kinetik və potensial enerjiləri qaz halı ilə müqayisədə xeyli yüksək olur. Maddənin plazma halı ilə qaz halı arasındakı əsas fərqli cəhət yüksək gərginlikli elektrik və maqnit sahələri təsirindən hissəciklərin istiqamətli hərəkətləri ilə əlaqədar olaraq plazmanın sapvari forma alması ilə bağlıdır. Bu isə müəyyən dərəcədə plazmanın idarə olunmasına imkan yaradır.

Göstərilənlərlə əlaqədar maddələrin xassələri aqreqat halından asılı olaraq bir-birindən fərqlənmış olur.

4.2.MADDƏNİN QAZ HALI

Qaz halının xarakterik xüsusiyyəti qaz molekullarının bir yerdə dayanmayıb məxsusi həcmlərindən kifayət qədər böyük olan həcmlərdə sərbəst hərəkət etməsidir. Qaz halında sistemi təşkil edən hissəciklər bir-birindən kifayət qədər aralı yerləşdiyindən qaz molekullarının həcmi qazın ümumi həcminin olduqca az bir hissəsini təşkil edir. Qazlarda molekulların əsas hərəkət növi irəliləmə hərəkəti olub nizamsız xarakter daşıyır. Qaz halı qabın həcmindən asılı olmayaraq onu doldurmaq xassəsinə malikdir. Bununla əlaqədar qazlar yüksək dərəcədə sıxılmaq və axıcılıq qabiliyyətinə malik olurlar.

İdeal qaz qanunları. İdeal qazın əsas qanunu onun hal parametrləri (p,V,T) arasındakı asılılığı ifadə edən Klapeyron-Mendeleyev tənliyidir:

$$pV = nRT \qquad 4.1$$

Burada n - qazın molları sayı (miqdarı), R - universal qaz sabitidir. (R = 8,314C/ K.mol. və ya 0,086l.atm / K.mol). Bu tənlıkdə n-i m/M - lə əvəzləsək (m - qazın kütləsi, M - isə onun molyar kütləsidir) alarıq:

$$PV = (m/M)RT \qquad 4.2$$

Göstərilən qanuna tabe olan qaz ideal qaz adlanır. Çox da böyük olmayan təzyiqlərdə qaz molekulları arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri praktiki sıfıra bərabərdir. Odur ki, qaz molekulları öz kimyəvi fərdiliyini saxlayırlar. Bununla əlaqədar olaraq qazların bir çox fiziki-kimyəvi xassələrini additivlik qaydası əsasında müəyyən etmək olar. Məsələn, qazın təzyiqi, həcmi və molları sayı arasında Mendeleyev-Klapeyron tənliyi üzrə asılılıq buna misal ola bilər.

Avoqadro qanunu. 1811-ci ildə İtalyan alimi A.Avoqadro müəyyən etmişdir ki, *eyni temperatur və təzyiqdə (eyni şəraitdə) qazların bərabər həcmlərində bərabər sayda molekul vardır.*

1 mol maddədə $6{,}022.10^{23}$ molekul olduğundan eyni şəraitdə müxtəlif qazların bir molunun tutduqları həcmlər bir-birinə bərabərdir. Normal şərait: T = 273K (və ya 0^0S), P = 101,3 kPa (və ya 1 atm) üçün bu həcm 22,4l olub qazların *molyar həmi* adlanır.

Qazın molyar kutləsinin təyini. Avoqadro qanunundan çıxan nəticələrə və Klapeyron-Mendeleyev tənliyinə əsaslanaraq qazların molekul kütləsini aşağıdakılara əsasən təyin etmək olar:

1. *Qazın molyar həcminə görə.* Qazın normal şəraitdə təyin olunmuş sıxlığına (ρ_0) əsasən onun molyar kütləsini aşağıdakı formulla hesablamaq olar:

$$M = 22{,}4\rho_0 \qquad 4.3$$

2. *Molyar kütləsi məlum olan qaza görə:*

Avoqadro qanunundan çıxan nəticələrə görə:

a) Eyni şəraitdə və bərabər həcmlərdə götürülmüş qazların (x, y) molyar kütlələrinin M_x, M_y (və ya kütlələrinin m_x, m_y) nisbəti onların sıxlıqlarının ρ_x, ρ_y nisbəti kimidir:

$$M_x : M_y = \rho_x : \rho_y$$

Buradan da alınar:

$$M_x = M_y \rho_x / \rho_y \qquad 4.4$$

b) ρ_x / ρ_y nisbəti bir qazın (x) digər qaza (y) görə nisbi sıxlığı (D) adlanır. Əgər molyar kütləsi məlum qaz kimi hidrogen (M_y =2) və ya havadan (M_y = 29) istifadə etsək (4.4) ıfadəsi aşağıdakı kimi yazılacaqdır:

$$M_x = 2\,D_{H_2} \qquad 4.5$$

$$M_x = 29D_{h.} \qquad 4.6$$

3. *Qazın molyar kütləsi həmçinin Klapeyron-Mendeleyev tənliyinə (4.2) əsasən hesablana bilər:*

$$M = mRT / pV \qquad 4.7$$

Qazın molyar kütləsi və molyar həcmindən istifadə edərək onun sıxlığını təyin etmək olar:

$$\rho_0 = M / 22{,}4 \qquad 4.8$$

Qazların molekulyar kinetik nəzəriyyəsi. İdeal qaz modelinin yaradılmasında aşağıdakı təsəvvürlərdən istifadə edilmişdir:

1. Qaz fasiləsiz nizamsız hərəkətdə olan çoxlu sayda molekullardan təşkil olunmuşdur;

2. Qaz molekulları qazın həcminin nəzərə alınmaz dərəcədə kiçık hissəsini təşkil edir;

3.Molekulların bir-biri ilə toqquşmalarına sərf olunan vaxt toqquşmalar arası vaxtla müqayisədə çox kiçıkdir;

4. Qazın orta kinetik enerjisi mütləq temperaturla düz mütənasibdir;

Göstərilən müddəalar əsasında qaz molekulunun orta kvadratik sürəti aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

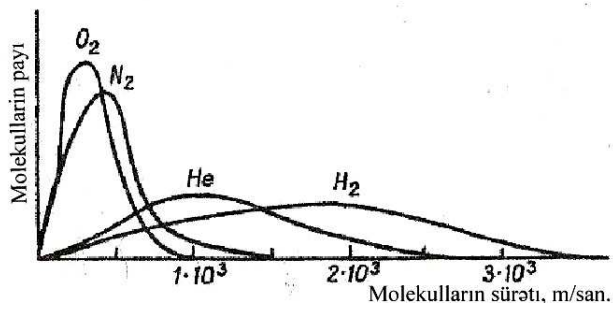
$$\bar{u}^2 = 3RT / M \qquad 4.9a$$

və ya

$$u = \sqrt{3RT / M} \qquad 4.9b$$

Tənlikdən görünür ki, orta kvadratik sürət sabit temperaturda qazın molyar kütləsi ilə müəyyən olunur. Məsələn, 273 K-də CO_2–nin orta kvadratik sürəti 410 m/san, H_2-nin isə 1930 m/san. təşkil edir. Sabit temperaturda qaz molekulunun orta kvadratik sürəti sabit olsa da, ayrı-ayrı molekulların sürəti bir-birindən kifayət qədər fərqlidir.

Molekulların sürətlərinə görə paylanması M a k s v e l -B o l s m a n p a y l a n m a s ı adlanır. Bu paylanma həm qazın təbiətindən və həm də temperaturdan asılıdır (şək. 4.1).



Şəkil 4.1. 228^0 K temperaturda molekulların sürətlərinə görə Maksvel-Bolsman paylanması

Qaz molekullarının fasiləsiz hərəkəti ilə bağlı olaraq qaz bütün həcm boyu paylanmağa meyl göstərir. Molekulların bu xassəsi *diffuziya* adlanır. Qrexem qanununa görə qaz molekullarının məsaməli arakəsmədən diffuziya sürəti (v_D) qazın sıxlığının (ρ) kvadrat köku ilə tərs mütənasibdir:

$$v_D = \sqrt{1/\rho} \qquad 4.9$$

Uyğun olaraq iki qazın diffuziya sürətlərinin nisbəti onların sıxlıqları nisbətinin kvadrat kökündən aşağıdakı asılılığa malikdir:

$$v_{D_1} / v_{D_2} = \sqrt{p_2 / p_1} \qquad 4.10$$

(4.8) tənliyini nəzərə almaqla yaza bilərik:

$$v_{D_1} / v_{D_2} = \sqrt{M_2 / M_2} \qquad 4.11$$

(4.11) tənliyindən görünür ki, məsaməli arakəsmədən diffuziyasına görə molekul kütlələri müxtəlif olan qazları bir-birin-

dən ayırmaq olar. Qazvari $^{238}UF_6$ və $^{235}UF_6$ birləşmələrini bir-birindən ayırmaqda göstərilən üsuldan istifadə olunur.

Real qazlar. Temperaturun azalması və təzyiqin artması nəticəsi olaraq qaz molekulları bir-birinə kifayət qədər yaxınlaşdıqda onlar arasında molekullararası cazibə qüvvələri (vandervaals qüvvələri) meydana çıxır. Digər tərəfdən qaz molekulları bir-birinə kifayət qədər yaxın olduğundan molekullararası qüvvələrlə yanaşı, qazın tutduğu həcmi nəzərə almaq lazım gəlir. Göstərilən amillərlə əlaqədar olaraq, qaz ideal qaz qanunlarına tabe olmur. Odur ki, real qazlara keçdikdə (4.1) tənliyinə molekullararası vandervaalş qüvvələrini (a / V^2) və molekulların həcmini (a) nəzərə alan düzəliş əmsalları daxil edilir. Bu əmsalları nəzərə alan tənlik *vandervaals tənliyi* adlanıb aşağıdakı kimi ifadə edilir:

$$(p + a / V^2)(V - b) = nRT \qquad 4.12$$

4.3. MADDƏNİN MAYE HALI

Mayelərdə molekullararası qarşılıqlı cazibə qüvvələri (vandervaals qüvvələrı, hidrogen rabitəsi) bir tərəfdən molekulların nizamsız hərəkətlərinin qarşısını aldığı halda, digər tərəfdən bu molekulların bir-birinə nəzərən sərbəst yer dəyişmələrini dayandırmağa kifayət etmir.

Bərk maddələrə oxşar olaraq mayelər də müəyyən nizamlı quruluşa malik olurlar. Molekullararası vandervaals qüvvələri, hidrogen rabitəsı molekulları bir-birinin ətrafında saxlayaraq onların müəyyən nizamlılığına səbəb olan qruplaşmalar əmələ gətirməsinə səbəb olur. Molekullararası qüvvələr hesabına molekulların belə qruplaşmları k l a s t e r l ə r, molekullar eyni təbiətli olarlarsa a s s o s i a t l a r adlanır. Hissəciklərin belə nizamlılığı nisbətən az sayda molekulyar qruplaşmalar səviyyəsində baş verdiyindən mayelərdə nizamlılıq yerli və ya mə-

həlli xarakter daşıyır. Məsələn, maye suyun quruluşu kristal quruluşa malik buzun quruluşuna oxşardır. Suda da əksər molekullar hidrogen rabitəsi hesabına dörd qonşu su molekullarının tetraedrik əhatəsində olur. Lakin buzdan fərqli olaraq maye suda hidrogen rabitələrinin əyilməsi və dartılması hesabına tetraedrik komplekslərin bir-birinə nəzərən yerləşməşi nizamsız xarakter daşıyır. Digər tərəfdən su molekullarının sərbəst yerdəyişməsi hidrogen rabitələrinin bir hissəsinin qırılması hesabına göstərilən molekulyar qruplaşmaların tərkibcə daim dəyişilməsinə səbəb olur. Bu baxımdan mayelər quruluşlarına görə olduqca nizamlı quruluşa malik olan kristal maddələrlə, nizamsız quruluşla xarakterizə olunan qazlar arasında aralıq mövqe tutan yerli və ya məhəlli nizamlılığa malik olan sistemlərdir. Bununla əlaqədar mayelər bir tərəfdən müəyyən həcm tutmaq xassəsinə malik olmaları ılə yanaşı, digər tərəfdən müəyyən formaya malik olmamaları ilə xarakterizə olunurlar. Birinci xassə mayeləri bərk maddələrə yaxınlaşdırdığı halda, ikinci xassə onları qazlara oxşar edir.

Mayelərin quruluşu və fiziki xassələri onları təşkil edən hissəciklərin kimyəvi təbiəti ilə yanaşı, bu hissəciklər arasında meydana çıxan qarşılıqlı təsir qüvvələrinin intensivliyindən asılıdır. Məsələn, suda molekulların komplekslərə assosiasiya etməsində əsas rol oynayan qüvvə hidrogen rabitəsi olduğu halda, qeyri-polyar molekullardan ibarət mayelərdə isə molekulların assosiasiyası dispersiya qüvvələri ilə bağlı olur. Dispersiya qüvvələri doymamış və istiqamətlənməmiş olduqlarından qeyri-polyar molekullu mayelərdə molekullar yüksək koordinasiya ədədləri ilə xarakterizə olunurlar.

Mayelərdə sərbəst həcm olduqca kicik olduğundan onlar cüzi sıxılmaq qabiliyyətinə malik olurlar. Molekulların bir-birinə nəzərən sərbəst və nizamsız yer dəyişməsi ilə əlaqədar mayelər axıcılıq xassəsi ilə yanaşı, həmçinin izotropluğa, yəni bütün nöqtələrdə və bütün istiqamətlərdə xassələrin eyniliyinə malik olurlar.

Maye kristallar. Müəyyən mayelər kristallara oxşar olaraq yüksək nizamlılıqla xarakterizə olunurlar. Belə maddələr maye kristallar adlanırlar. Maye kristalları əmələ gətirən sapaoxşar molekullar bir-birinə nəzərən sərbəst yerdəyişmələrinə baxmayaraq öz oriyentasiyalarını saxlamış olurlar. Bəzi mayelərdə isə bu tip hissəciklər bir-birinə paralel olan maye təbəqələrində eyni istiqamətdə hərəkət etdiyi halda, təbəqələrarası oblastlarda nizamsız hərəkətdə olurlar. Birinci tip maye kristallar *nematik və ya sapabənzər,* ikinci tip maye kristallar isə *smektik (smeqa-sabun)* maye kristallar adlanırlar.

Xolesterin asetatı, kalium və ammonium oleatları, müxtəlif lipidləri və digər bir qayda olaraq sapabənzər molekullara malik üzvi birləsmələri suda həll etməklə maye kristallar almaq olar.

Temperaturun, elektrik və maqnit sahələrinin, mexaniki gərginliyin və s. təsirindən maye kristallar quruluşunu asanlıqla dəyişir. Odur ki, zəif xarici təsirlərin vasitəsi ilə maye kristalların fiziki xassələrini idarə etmək mümkündür.

Maye kristallardan rənglı displeylərdə, termometrlərdə, saatların sferblatında, məlumatların saxlanılmasında və yazılmasında, tibbı ölçü cihazlarında və s. istifadə edilir.

4.4. MADDƏNİN BƏRK HALI

Mayeni soyutduqda hissəciklərin kinetik enerjisinin azalması baş verir və müəyyən temperaturda maye bərk hala keçir. Bu zaman hissəciklər öz vəziyyəti ətrafında rəqsi hərəkətlərini saxlamaqla irəliləmə hərəkətlərini praktiki itirmiş olur. Qazlardan fərqli olaraq maddənin xassələrinin daşıyıcısı rolunu molekullar deyil faza oynayır. Bərk maddə amorf və kristal şəklində ola bilər.

Naddənin amorf halı. Maddə amorf halda nizamlı quruluşa malik olmur. Mayelərə oxşar olaraq amorf maddələr də aşağı tərtibli nizamlılığa malik olurlar. Odur ki, amorf maddələri anomal yüksək özüllüyə malik ifrat soyudulmuş mayelər də adlandırırlar. Bəzi amorf maddələr çox zəif axıcılığa malik olur. Mə-

sələn, uzun müddət pəncərə kimi xidmət edən şüşənin alt hissəsinin qalınlığı üst hissəsinə nisbətən çox olur. Amorf maddələr içəricində ən xarakter olanı şüşədir. Bununla əlaqədar amorf maddələri şüşəyəbənzər maddələr də adlandırırlar. Bir çox polimerlər, qətranlar, bəsit maddələr (Se, Si, Ag, Au və s.), mürəkkəb maddələr (SiO_2, GeO_2, B_2O_3 və s.), sulfatlar, karbonatlar, sulfidlər, həllolmayan turşular və hidroksidlər amorf şəklində ola bilər.

Amorf maddələr *izotropluğa,* yəni bütün istiqamətlərdə xassələrin eyniliyinə malıkdir.

Amorf maddələr sabit ərimə və qaynama temperaturuna malik olmurlar.

Maddənın kristal halı. Bərk maddələr içərisində ən çox rast gəlinən hal hissəciklərinin bir-birinə nəzərən nizamlı oriyentasiyaları ilə xarakterizə olunan kristal haldır. Hissəciklərin bərk maddə daxilində üçölçülü fəzada nizamlı düzülüşü kristalın xarici formasını müəyyən edir. İdeal halda kristal nöqtəvi zirvələrdə və düzxətli tillərdə görüşən müstəvi tərəflərlə sərhədlənmiş olur. Təbiətdə *monokristal adlanan* tək kristallara təsadüf olunur. Belə kristalları çoxlu miqdarda süni yolla alırlar. Monokristalların xarakterik xüsusiyyəti onların qruluşundan irəli gələn *anizotropiya,* yəni müxtəlif istiqamətlərdə xassələrin: mexaniki, elektrik və s. müxtəlif olmasıdır. Əksər hallarda kristal maddə müxtəlif oriyentasiyalı düzgün olmayan xarici formaya malik çoxlu miqdarda kiçik kristallardan təşkil olur. Belə kristal maddələr polikristal maddələr adlanır.

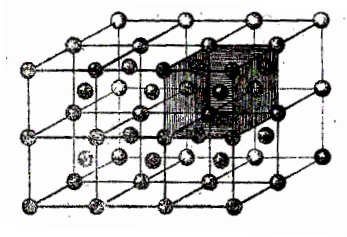
Kristal maddələr amorf maddələrdən fərqli olaraq *sabit ərimə və qaynama temperaturuna* malik olurlar.

Kristalların mühüm xarakteristikalarına *qəfəsin koordinasiya ədədi* və *qəfəs enerjisi* daxildir. Kristalda hissəciyin öz ətrafında koordinasiya etdirdiyi (qruplaşdırdığı) hissəciklərin sayı qəfəsin koordinasiya ədədi adlanır.

Bir mol kristal maddənin qazvari hissəciklərdən (molekul, atom, ion) əmələ gəlməsi zamanı ayrılan və ya bir-birindən

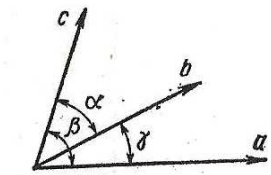
sonsuz məsafədə aralı yerləşən hissəciklərə parçalandıqda udulan enerji kristal qəfəs enerjisi adlanır.

Kristal quruluşlar. Kristalın simmetriyasının bütün xassələrini daşıyan ən kiçik quruluş vahidi *elementar qəfəs* adlanır. Elementar qəfəsi üç itiqamətdə çox sayda təkrarlamaqla *kristal qəfəsi alırlar* (şək.4.2). Kristalların forması həndəsi kristalloqrafiya əsasında müəyyən olunur. Bunun üçün üç kristalloqrafik oxdan istifadə edilir.



Şəkil 4.2. NaCl-in elementar (ştrixlənmiş hissə) və kristal qəfəsi

Adi koordinat oxlarından fərqli olaraq bu oxlar sonlu *a, b* və *c* parçalardan ibarət olmaqla yanaşı onlar arasında qalan bucaqlar düz və kor bucaq ola bilər (şək.4.3). Həndəsi formalarından asılı olaraq kristallar *kub, tetraqonal, ortorombik, heksaqonal, monoklinik, triklinik* və *romboedrik* sistemlərə təsnif olunur. Bu sistemlərin həndəsi xarakteristikaları cədvəl 4.1 və şəkil 4.4-də verilmişdir.



Şəkil 4.3. Kristalloqrafik oxlar sistemi

Kristalın xarici forması onun daxili quruluşunun simmetriyasını, yəni bu və ya digər fəza qəfəsinin qovşaqlarında yerləşən hissəciklərin düzgün dövri təkrarlanmasını əks etdirir. Kristal qəfəsin tipi qəfəsi əmələ gətirən hissəciklərin təbiətindən və ölçüsündən, onlar arasındakı rabitənin növündən, temperaturdan və digər amillərdən asılıdır. Hissəciklər qəfəsdə elə yerləsirlər ki, sistemin enerjisi minimum olsun. Sferik formalı hissəciklər üçün bu prinsip maksimal koordinasiya ədədinə nail olmaqla həyata keçir (şək.4.5).

Cədvəl 4.1. Kristal sistemlərin həndəsi xarakteristikası

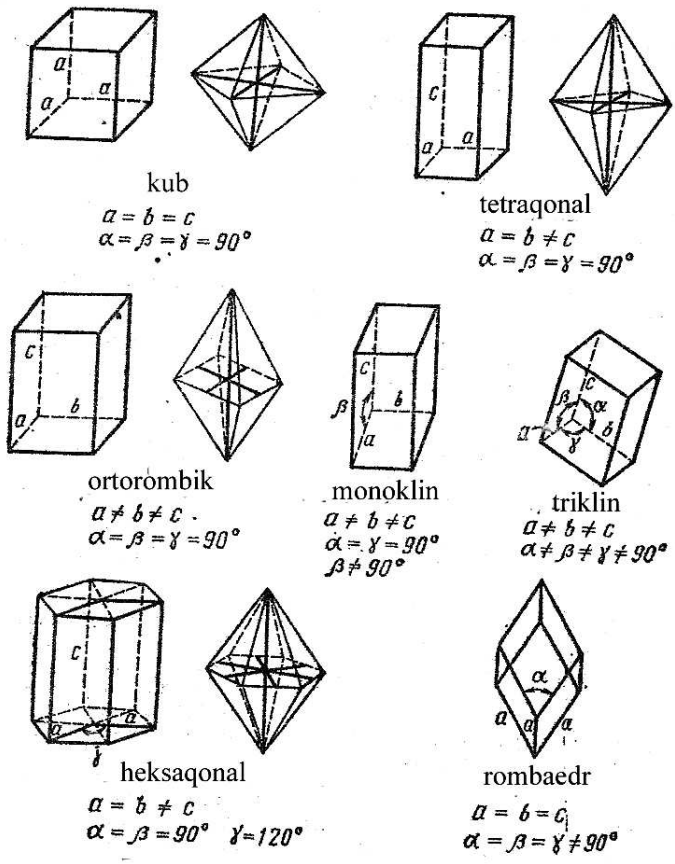
Sistem	Oxların uzunluğu	Oxlar arasında qalan bucaqlar
Kub	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^0$
Tetraqonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^0$
Ortorombik	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^0$
Monoklin	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^0,\ \beta\neq 90^0$
Triklin	$a=b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^0$
Heksaqonal	$a=b\neq c$	$\alpha\neq\beta=90^0,\ \gamma=120^0$
Romboedr	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^0$

Kimyəvi təbiət etibarilə oxşar bir sıra maddələr eyni quruluşlu kristallar əmələ gətirirlər. Bu hadisə *izomorfizm,* əmələ gələn kristallar isə *izomorf kristallar* adlanır. Belə kristallarda hissəciklər, məsələn, Ca_2SiO_4 və Mg_2SiO_4-də Mg^{2+} və Ca^{2+}; $KAl(SO_4)_2$ və $KCr(SO_4)_2$–də isə Al^{3+} və Cr^{3+} ionları kristal qəfəsi pozmadan bir-birini əvəz edə bilərlər.

Bir çox maddələr iki və daha çox kristal quruluşlar əmələ gətirmə xassəsinə malikdir. Eyni bir maddənin müxtəlif quruluşlu kristallar əmələ gətirməsi *polimorfizm* adlanir. Əmələ gələn kristallar isə *polimorf kristallar* adlanır. Məsələn, SiO_2-yə təbiətdə *heksaqonal kvars*, *rombik tridimit və kub kristobalit* şəklində rast gəlinir.

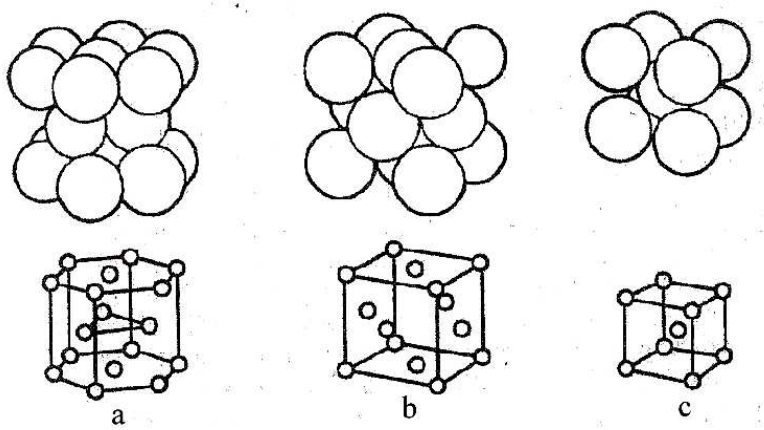
Polimorf kristal modifikasiyalar əksər bəsit maddələr üçün xarakterikdir. Bəsit maddələr uçün adətən polimorfizm *allotropiya*, polimorf modifikasiyalar isə *allotropik şəkildəyişmələr* adlandırılır. Misal olaraq karbonun allotropik şəkildəyişmələri olan almazı, qrafiti, karbin və fullereni göstərə bilərik.

Kristal qəfəsin qovşaqlarında yerləşən hissəciklər arasındakı rabitənin təbiətinə görə kristal maddələri molekulyar, atom-kovalent, ion və metal qəfəsli maddələrə təsnif edirlər.



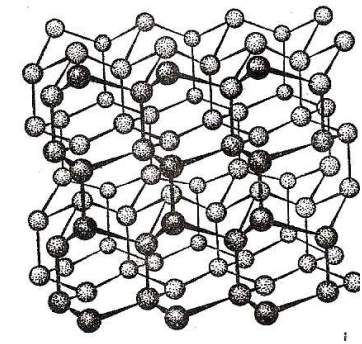
Şəkil 4.4. Kristalların əsas sistemləri

Molekulyar qəfəs. Qəfəsin qovşaqlarında molekullar yerləşir. Molekullar bir-birilə aşağı enerji ilə xarakterizə olunan van-dervaals qüvvələri ilə əlaqələnirlər. Bu da molekulyar kristalların xassələrini müəyyən etmiş olur. Bu qüvvələr doymamış və istiqamətlənməmiş olduqlarından sferik və hantel quruluşlu molekullardan təşkil olunmuş molekulyar qəfəsli maddələr yüksək koordinasiya ədədi ilə xarakterizə olunurlar .



Şəkil 4.5. Şarların yerləşməsinin üçölçülü təsviri
***a*-heksaqonal; b-tərəfləri mərkəzləşmiş kub;**
c-həcmi mərkəzləşmiş kub

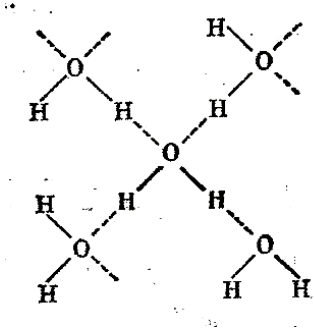
Polyar molekullu kristallar qeyri-polyar molekullu kristallara nisbətən daha davamlı olur. Tərkibində F-H, O-H, N-H qurupları olan maddələrin kristal quruluşunu hidrogen rabitəsi müəyyən edir. Məsələn, buzda hər su molekulu tetraedrik olaraq dörd su molekulu ilə əlaqələnmiş olur (şək. 4.6).



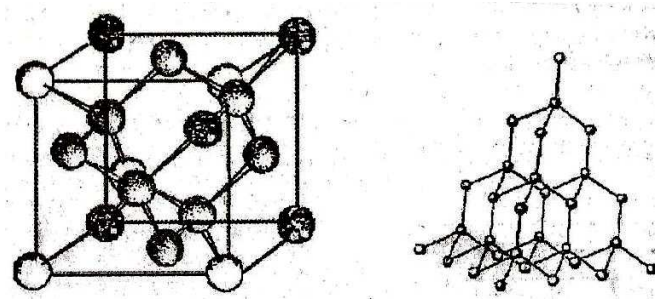
Şəkil 4.6.Buzun quruluşu

Müstəvi təsvirdə bu quruluşu aşağıdakı kimi göstərə bilərik. Molekulyar qəfəsli maddələrə kristallık yodu, kükürdü, ağ fosforu, bərk halda qazları, bir çox üzvi birləşmələri və s. misal göstərə bilərik.

Atom-kovalent qəfəs. Kristal qəfəsin düyünlərində bir-birilə kovalent rabitə ilə əlaqələnmiş atomlar yerləşir. Bununla əlaqədar belə maddələr yüksək qəfəs enerjisinə və buna müvafiq fiziki xassələrə malik olurlar.



Kovalent rabitənin istiqamətliliyi ilə əlaqədar olaraq atom-kovalent tipli kristal maddələr aşağı koordinasiya ədədləri ilə xarakterizə olunurlar. Məsələn, almazda karbon atomları sp^3- hibridləşmədə olduğundan qəfəsin koordinasiya ədədi 4-dür (Şək.4.7).



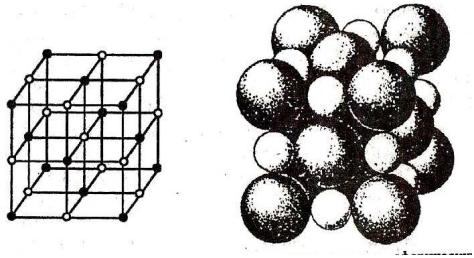
a) ***b)***

Şəkil 4.7. Almazın quruluşu. *a*) qəfəsi, b) istiqamətlənmiş rabitənin sxemi

Metal qəfəs. Dövri sistemdəki elementlərin əksəriyyəti metallara aiddir. Qəfəsin qovşaqlarında metal rabitəsı ilə əlaqələnmiş metal atomları yerləşir. Bu rabitə yüksək dərəcədə delokallıqla xarakterizə olunduğundan metal kristallar yüksək koordinasiya ədədinə malik olurlar. Bu tip kristallar üçün *tərəfləri mərkəzləşmiş kub* (məs. Cu), *heksaqonal* (məs. Mq) və həcmi mərkəzləşmiş *kub qəfəs* (məş. Fe) daha xarakterikdir.

İon qəfəs. Qəfəsin qovşaqlarında müxtəlif işarəli ionlar yerləşir. İonlar bəsit (KCl) və mürəkkəb (NH_4NO_3) ola bilər.

İon rabitəsi doymamış və istiqamətlənməmiş olduğundan ion qəfəsli maddələr yüksək koordinasiya ədədinə malik olurlar. Məsələn, NaCl-də qəfəsin koordinasiya ədədi 6-dır (şək.4.8).



Şəkil 4.8. N.aCl-in kristal quruluşu və sferik ionların yerləşməsi: böyük şarlar Cl^-, kiçik şarlar isə Na^+ - ionlarını göstərir

Kristallarda hissəciklərarası rabitənin müxtəlifliyi onların fiziki və kimyəvi xassələrində əsaslı fərqlərin meydana çıxmasına səbəb olur. Məsələn, atom-kovalent tipli maddələr yüksək bərkliklə, atom-metal qəfəsli maddələr isə yüksək plastikliklə xarakterizə olunurlar. İon qəfəsli, xüsüsən atom-kovalent qəfəsli maddələr qeyri-uçucu olmaqla yanaşı yüksək ərimə temperaturlarına malık olurlar. Molekullararası qüvvələr zəif olduqlarından molekulyar qəfəsli maddələr aşağı ərimə və qaynama temperaturlarına və bərkliyə malik olurlar.

Müxtəlif rabitəli kristallar. Tərkibində ancaq bir növ rabitə olan kristallara nadir hallarda rast gəlinir. Əslində isə kristalı təşkil edən hissəciklərarası qarşılıqlı təsir daha mürəkkəb olub iki və ya daha çox rabitə növlərini əhatə edir.

Məsələn, hidrogen rabitəsı iştirak edən molekulyar kristallarda (bərk H_2O, H_2O_2, HF və s.) vandervaals qüvvələri ilə yanaşı hidrogen rabitəsi də iştirak edir ki, bu, kristalın davamlılığını daha da artırmış olur.

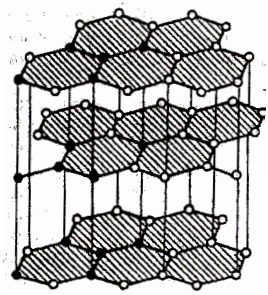
Təmiz ion rabitəsi olmadığından ion qəfəsli kristallarda ion rabitəsi hissəciklərin elektromənfilikləri arasındakı fərqdən asılı olaraq müəyyən dərəcədə kovalent xarakter daşıyır. Məsələn,

KCl-də K və Cl-un effektiv yükü +0,97 və -0,97 təşkil edir. Bu o deməkdir ki, kristalda göstərilən ionlararası rabitənın 97%-i ion, 3%-i isə kovalent rabitədən ibarətdir.

d və *f*-keçid metallarında delokallaşmış rabitəylə yanaşı *d* və *f*-səviyyəsində olan açıq spinli elektronlar hesabına qonşu atomlar arasında həmçinin lokallaşmış kovalent rabitələr də əmələ gəlir. Bunun nəticəsi olaraq metalların kristal qəfəs enerjisi, ərimə temperaturu və möhkəmliyi artmış olur.

Atom kristallarda kovalent rabitə ilə yanaşı metal rabitə və vandervaals qüvvələri də iştirak edə bilər. Məsələn, qrafitin əmələ gəlməsində karbon atomlarının sp^2 – hibridləşməsi baş verir ki, bu da dövri təkrarlanan müstəvi heksaqonal quruluşun meydana çıxmasına səbəb olur. Bu quruluşda karbonun *sp*-hibridləşməsinə müvafiq olaraq $\angle CCC = 120^0$, C-C rabitəsinin uzunluğu isə 0,142 nm təşkil edir. Hər karbon atomundan hibridləşmədə iştirak etməyən bir *p*-elektron buludu π-qapanma əmələ qətirərək kristalın bütün həcmi boyu paralel müstəvilərdə yerləşən karbon atomları arasında qrafitin elektron keçiriciliyini meydana çıxaran yüksək dərəcədə delokallaşmış π-rabitə (metal rabitə payı) əmələ qətirir.

Şəkil.4.9. Qrafitin quruluşu



Paralel müstəvilərdə yerləşən karbon atomları arasında isə vandervaals qüvvələri hesabına yaranan rabitənin uzunluğu 0,34 nm təşkil edir (şək.4.9).

Qrafitdə kovalent rabitələr onun yüksək ərimə temperaturuna və kimyəvi davamlılığına səbəb olduğu halda, π-rabitə elektronlarının hərəkiliyi isə onun elektrik və istilik keçiriciliyinə səbəb olur. Paralel müstəvilərdə yerləşən karbon atomları arasında təsir göstərən vandervaals qüvvələrinin zəifliyi ilə əlaqədar qrafit həmçinin laylanma və ya pulcuqlanma xassəsinə də malikdir. Sürtkü yağlarının və karandaşların hazırlanmasında qrafitin tətbiqi onun sonuncu xassəsinə əsaslanır.

4.5. KRİSTALLARIN ZONA NƏZƏRİYYƏSİ

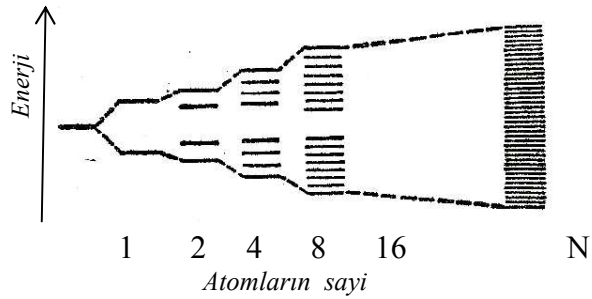
Elementin müəyyən sayda digər element atomlarını özünə birləşdirmək qabiliyyətini xarakterizə edən valentlik anlayışı molekulyar quruluşlu maddələrdə özünü doğrultduğu halda, bu anlayışı ion, kovalent və metal qəfəsli kristal maddələrə tətbiq etmək mümkün deyildir. Məsələn, qaz fazasında mövcud olan NaCl molekulunda natrium və xlorun valentliyi vahidə bərabər olduğu halda, kristal halda natrium atomu altı xlor atomu, xlor atomu isə altı natrium atomu ilə əhatə olunmuş vəziyyətdədir.

İon, atom-kovalent və metal qəfəsli bərk maddələrdə kimyəvi rabitə kimyəvi rabitənin molekulyar orbital metodu (MOM) ilə yaxşı izah olunur. Bu metod da molekullarda olduğu kimi kristala $\sim 10^{23}$ hissəcikləri özündə birləşdirən nüvələrdən və molekullardan ibarət vahid bir sistem kimi baxılır. Əgər sadə molekulların təsvirində kovalent rabitənin valent rabitələr (VR) və molekulyar orbitallar (MO) metodlarının hər ikisindən geniş istifadə etmək mümkün olduğu halda, bərk maddələrin əmələ gəlməsini VR metodu əsasında izah ertmək mümkün olmur. Bu baxımdan MO metodu böyük üstünlüklərə malikdir.

MO metodunun şərhində göstərmişdik ki, iki atomun qarşılıqlı təsiri zamanı atom orbitallarını müsbət və mənfi qapanmalarından bağlayıcı və ayırıcı molekulyar orbitallar əmələ gəlir və bu zaman hər atomun enerji halı bağlayıcı və ayırıcı molekulyar orbitallardan ibarət iki hissəyə parçalanır.

Atomların sayı artdıqca molekulyar orbitallardan ibarət enerji səviyyələri arasındakı fərq də azalır. Makroskopik kristalın N sayda ($\sim 10^{23}$) atomdan təşkil olunduğunu qəbul etsək bu atomların qarşılıqlı təsirindən olduqca çox sayda enerji səviyyələri (MO) əmələ gələcəkdir (şək.4.10). N çox böyük kəmiyyət olduğundan (1 sm^3 metal kristalında 10^{22}-10^{23} atom vardır) əmələ gələn enerji səviyyələri bir-birinə olduqca çox yaxın yerləşərək enerji zonası əmələ gətirir. Zona daxilində enerji səviyyələri arasındakı fərq 10^{-23} eV təşkil edir. Odur ki, enerji zonasında elektronun enerji dəyişməsinə fasiləsiz enerji zolağı kimi

baxmaq olar. Beləliklə, enerji zolağı enerjiləri bir-birinə olduqca yaxın olan və molekulyar orbitallara oxşar olaraq kristalı təşkil edən bütün atomları əhatə edən orbitallardan təşkil olunur. Enerji zonasında elektronlar enerjinin artması üzrə Pauli prinsipi və Hund qaydasını gözləməklə paylanırlar. Pauli prinsipinə görə hər orbitalda masksimum iki elektron yerləşə bilər. Odur ki, s-zonasında maksimum 2N, *p*-zonasında - 6N, *d*-zonasında – 10N və *f*-zonasında isə 14N elektron yerləşə bilər.



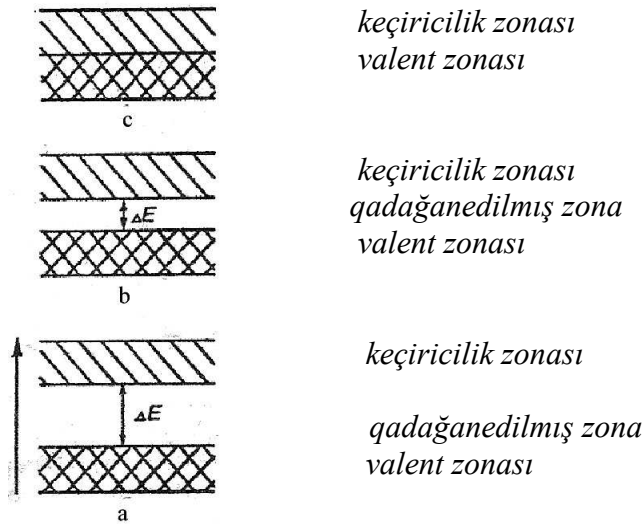
Şəkil 4.10. Atomların sayının artması ilə enerji zonasının əmələ gəlməsi

Kristalda enerji zonasının elektronlarla tutulmuş hissəsi *valent,* enerjisi valent zonanın enerjisindən çox olan boş qalan hissəsi isə *keçiricilik zonası* adlanır. Atomların quruluşundan və kristal qəfəsin simmetriyasından asılı olaraq valent və keçiricilik zonası bir-birini qapaya bilər və ya bir-birindən aralı yerləşər. Sonuncu halda, yəni valent və keçiriçilik zonası bir-birini qapamadıqda onlar arasındakı enerji fərqi ilə xarakterizə olunan *qadağan olunmuş zona* əmələ gəlir. Valent və keçirici zona arasındakı enerji fərqi *qadağan olunmuş zolağın eni* adlanır. Qadağan edilmış zolağın eni kristalın tipini, yəni onun *metal*, *yarımkeçirici* və *dielektrik* olmasını müəyyən edir (şək.4.11).

Qadağan edilmiş zonasının eni 3 eV-dan yuxarı olan maddələr dielektriklər (izolyatorlar), 0,1- 3 eV intervalında olan maddələr isə yarımkeçiricilər adlanır.

Kristalların göstərilən xassələrini izah edən bu nəzəriyyə zona nəzəriyyəsi adlanır.

Metallar. Metallarda valentlik və keçiricilik zonası bir-birini qapamış olur.



Şəkil 4.11. Dielektriklərin (a), yarımkeçiricilərin (b) və metalların (c) zona quruluşu

Qələvi metallarda ($1s^2$) N enerji səviyyəsinin ½- i elektronlarla tutulduğundan bu zona valentlik zonasını, qalan hissə isə keçirici zonanı təşkil edir. Dövri sistemin IIA qrup metallarının valent elektronlarının sayı iki (s^2) olduğundan enerji zonası tamamilə elektronlarla tutulmuş olacaqdır. Lakin bu elementlərin boş *p*-orbitallarının əmələ gətirdikləri molekulyar orbitallardan ibarət enerji zonası boş olacaqdır.

Beləliklə, bu metallarda valent zona atomların *s*, keçirci zona isə *p*-orbitalları hesabına meydana çıxır.

Valent zona ilə keçirici zona arasında kəskin sərhəd olmadığından istiliyin və ya elektrik sahəsinin təsirindən elektronlar valent zonadan keçirici zonaya keçərək bütün kristal boyu hərəkətdə olub enerjini onun bir hissəsindən digər hıssəsinə daşımış olur. Beləliklə, metalların elektrik və istilik keçiriciliyi keçirici zonada elektronların sərbəst hərəkəti ilə əlaqədardır. Bununla əlaqədar metalın rabitə yaratmış valent elektronları "sərbəst" və ya "elektron qazı" da adlanırlar.

Metal rabitəsi "təmiz" halda ancaq qələvi və qələvi-torpaq metallarına aiddir. Keçid metallarının valent elektronlarının çox az hissəsi (~1 elektron/atom) metallik rabitədə iştirak edir. Bu elektronların qalan hissəsi isə qonşu atomlar arasında istiqamətlənmiş kovalent rabitənin əmələ gəlməsinə sərf olunur. Göstərilən hal *p*-metallarında da müşahidə olunur.

Dielektriklər. Dielektriklərdə qadağan edilmış zonanın eni 3 eV–dan (>400 kC/mol) çox olduğundan elektronların valent zo-nadan keçirici zonaya keçirilməsı yüksək enerji tələb edir. Bu enerji isə ya dielektrikin əriməsi və ya parçalanması ilə nəticələnir.

Binar ionlu kristallarda qadağan olunmuş zolağın eni kristalı təşkil edən komponentlərin elektromənfilikləri arasındakı fərq artdıqca artır. Bir çox ion və molekulyar qəfəsli maddələr dielektrik xassəsinə malikdir.

Yarımkeçiricilərdə isə xaricdən verilən enerjinin təsirindən elektronlar həyəcanlanaraq keçiriçi zonaya keçir. Nəticədə keçirici zonada hərəki elektronlar, valent zonada isə vakansiyalar və ya "müsbət yüklənmiş deşiklər" meydana çıxır. Hərəki elektronların və deşiklərin meydana çıxması yarımkeçiricilərin *məxsusi keçiriciliyini* təmin edir. Xarici elektrik sahəsinin təsirindən ke-

çirici zonada elektronların bir istiqamətdə, deşiklərin isə əks istiqamətdə hərəkət etməsinə səbəb olur. Məxsusi keçiriciliyə malik kristal maddələrə silisiumu və germaniumu misal göstərə bilərik.

Qadağan edilmiş zolağa malik kristalların tərkibinə bəzi qarışıqlar əlavə etdikdə keçiricilik meydana çıxa bilər. Məsələn, silisiumun tərkibinə beş valent elektronlarına malik VA qrup elementi, məsələn, sürmə daxil etsək hər beş elektrondan dördü silisiumun dörd elektronu ilə elektron cütləri əmələ gətirəcək, artıq qalan tək elektron isə həyəcanlanma zamanı keçirici zonaya keçərək kristalda *elektron keçiriciliyi* yaradacaqdır. Belə halda sürmə donor, yarımkeçirici isə *n-tip* yarımkeçirici adlanır.

Əgər silisiumun tərkibinə valentlik elektronları üç olan indium daxil etsək silisiumla üç rabitə əmələ gətirəcəkdir. Səkkiz elektronlu (oktet) təbəqə yaratmaq üçün silisiuma lazim olan bir elektron həyəcanlanma enerjisi hesabına valent zonadan keçən elektronun hesabına meydana çıxır. Bu zaman valent zonasında müsbət yüklənmiş deşiklər (vakansiyalar) əmələ gəlir ki, bu da yarımkeçiricidə elektrik keçiriciliyinin yaranmasına səbəb olur. Bu halda indium donor, yarımkeçirici isə *p-tip* yarımkeçirici adlanır.

BÖLMƏ 2

KİMYƏVİ PROSESLƏRİN ÜMUMİ QANUNAUYĞUNLUQLARI

Kimyanın fundemental məsələləri içərisində maddələrin çevrilmələri, kimyəvi reaksiyaların energetikası və kinetikası haqqında təlim başlıca yer tutur. Bu təlimin öyrənilməsi kimyəvi və fiziki-kimyəvi proseslərin başvermə mümkünlüyünü və istiqamətini qabaqcadan müəyyən etməyə, onların enerji effektini, reaksiya məhsullarının əmələgəlmə sürətini və çıxımını hesablamağa imkan yaradır. Dərsliyin bu bölməsi məhz göstərilən məsələlərə, başqa sözlə, kimyəvi proseslərin energetikasına, tarazlıq halına və kinetikasına həsr edilmişdir.

Beşinci fəsil

KİMYƏVİ PROSESLƏRİN ENERGETİKASI. KİMYƏVİ TARAZLIQ

5.1. KİMYƏVİ TERMODİNAMİKANIN ELEMENTLƏRİ

Kimyəvi və faza çevrilmələrinin tarazılıq şəraitini, bu proseslərin müəyyən şəraitdə baş verməsi mümkünlüyünü, enerji effektlərini və göstərilən məsələləri müəyyən etmək üçün maddələrin xassələrini təyin edən metodların analizi ilə məşğul olan termodinamika bölməsi kimyəvi termodinamika adlanır.

Kimyəvi termodinamikada tətbiq olunan bir sira əsas anlayışlarla tanış olaq.

Termodinamik sistem və xarici mühit. Kimyəvi termodinamika ayrı-ayrı atomları, molekulları və ya elementar hissəcikləri deyil, sistem adlanan maddə və ya maddələr məcmuundan ibarət makroskopik maddi obyekti öyrənir.

Kainatın (maddi aləmin) termodinamik cəhətdən nəzəri və ya praktiki tədqiqi üçün ayrılmış makroskopik hissəsi sistem, qalan hissəsi isə xarici mühit adlanır.

Termodinamik analiz zamanı xarici mühitin vəziyyəti və onda baş verən dəyişikliklər əsaslı araşdırılmır.

Termodinamik sistemi xarici mühitdən ayıran səth *nəzarət səthi* adlanır. Əgər sistem ilə xarici mühit arasında nəzarət səthi onlar arasında kütlə mübadiləsinə imkan vermirsə, belə sistemə *qapalı*, kütlə mübadiləsi baş verərsə, belə sistemə isə *açıq sistem* deyilir. Beləliklə, qapalı sistem xarici mühitlə ancaq enerji, açıq sistem isə xarici mühitlə kütlə ilə yanaşı enerji mübadiləsində olur.

Sistem ilə xarici mühit arasında nə kütlə, nə də enerji mübadiləsi baş verməzsə belə sistem *izoləedilmiş sistem* adlanır.

Termodinamik sistemlər *homogen (bircinsli), heterogen (qeyri-bircinsli)* olmaqla iki yerə ayrılır.

Sistemin bütün hissələri eyni kimyəvi və termodinamik xassələrə malik olarsa, belə sistemlərə homogen sistemlər deyilir. Homogen sistemlərə kimyəvi birləşmələr, qazlar qarışığı, bərk və maye məhlullar misal ola bilər.

Sistem bir-birindən ayrıcı səthlə təcrid olunmuş bir neçə homogen hissələrdən təşkil olunarsa, bu tip sistemlər heterogen sistemlər adlanır. Belə sistemlərə kristal-məhlul, məhlul-qaz, bir-birində praktiki həll olmayan mayelər sistemi və s. daxildir.

Heterogen sistemlərdə sistemin ayrıcı səthlə digər hissəsindən təcrid olunmuş homogen hissəsinə *faza F* deyilir. Sistemin tarazlıqda olan bütün mümkün olan fazalarını əmələ qətirən ən minimum maddələr sistemin *komponentləri K* adlanır. Məsələn, $HgCl_2$-nin sulu məhlulunda ən azı H_2O, $HgCl_2$ və hidratlaşmış Hg^{2+}, $HgCl^+$, Cl^-, H_3O^+, OH^--dan ibarət yeddi hissəcik vardır. Buna baxmayaraq bu sistem H_2O və $HgCl_2$–dən ibarət iki komponentlidir.

Sistem termodinamik parametrlər adlanan müəyyən parametrlər məcmuu ilə xarakterizə olunur. Bu parametrlərə təzyiq *p,* həcm *V,* temperatur *T*, kütlə *m*, sistemin tərkibi (komponentlərin porsial təzyiqi, mol payı, mol/l və s.-lə ifadə olunmuş qatılığı), *daxili enerji U, entalpiya H, entropiya S, Hibbs enerjisi G, Helmholts enerjisi F* və s. daxildir. Bu parametrlərdən bir qrupu (*V, U, S, G, F*) sistemin kütləsindən asılı olduğu halda, digər qrupu (*p,T*) icə sistemin kütləsindən asılı deyildir. Sistemin birinci qrup parametrlərlə xarakterizə olunan xassələri onun *ekstensiv*, ikinci qrup parametrlərlə xarakterizə olunan xassələri isə *intensiv* xassələri adlanır.

Sistemin bilavasitə təcrübi təyin olunan parametrlərinə əsas parametrlər deyilir. Digər parametrlər isə əsas parametrlərin funksiyasıdır.

Hal parametrləri. Sistemin əsas parametrləri *(p,T,V, m,* sistemin komponentlərinin porsial təzyiqi, qatılığı və s.) onun hal parametrləri adlanır. Sistemin hal parametrləri bir-birindən asılı olarsa, bu parametrlərin hamısını bilmək tələb olunmur.

Məsələn, ideal qazlar üçün təzyiq *p,* temperatur *T* və həcm *V* arasındakı asılılıq Klapeyron-Mendeleyev tənliyi adlanan hal tənliyi (4.1) ilə xarakterizə olunur:

$$pV = nRT \qquad 5.1$$

Tarazlıq halı. Sistemin butun nöqtələrində hal parametrlərinin zamandan asılı olmayaraq dəyişməz qalan halı onun *termodinamik və ya həqiqi tarazılıq* halı adlanır. Termodinamik tarazlıq halında sistemin bütün nöqtələrində temperatur, təzyiq, sistemin tərkibi eyni qiymətlər daşımaqla yanaşı sistemdə *istilik, kimyəvi* və *mexaniki tarazlıq* bərpa olunur. *Kimyəvi tarazlıq dinamik tarazlıq olub sistemin bütün nöqtələrində hal parametrlərinin sabitliyi ilə yanaşı molekulyar və ya ion həddə ilkin maddələrin reaksiya məhsullarına və əksinə, eyni ehtimalla qarşılıqlı çevrilməsi ilə xarakterizə olunur.*

Hal funksiyaları. Sistemin termodinamik xassələrini müəyyən edən və hal parametrlərindən asılı olan funksiyaları (*U, H, S, G, F* və s.) onun hal funksiyaları adlanır.

Hal funksiyalarının dəyişməsi (ΔU, ΔH, ΔS, ΔG, ΔF) sistemin bir haldan digər hala keçməsinin gedişi yolundan asılı olmayıb, ancaq sistemin ilkin və son halını xarakterizə edən hal parametrlərinin q*iymətləri ilə müəyyən olunur.*

Dönən və dönməyən proseslər. Termodinamik sistemin bir haldan (vəziyyətdən) digər hala keçməsi termodinamik proses adlanır. İxtiyari prosesdə sistemin müəyyən parametrləri sabit qalıb digərləri dəyişir. Bu baxımdan sabit qalan paremetrlərinə uyğun olaraq termodinamik proseslər izoxor (*V = const*), izobar (*P = const*), izotermik (*T = const*), izoxor-izotermik (*V = const, T = const*), izobar-izotermik (*P = const, T = const*) və s. proseslərə ayrılır.

Sistemin hal parametrlərindən bir və ya bir neçəsinin dəyişməsi sistemdə tarazlığın pozularaq prosesin başlanmasına səbəb olur. Bu proses yeni tarazlığın bərpasına qədər davam edir.

Bütün öz-özünə baş verən proseslər və ya real proseslər *dönməyən proseslər* adlanır.

Dönməyən proseslərin xarakterik xüsusiyyətləri onların sonlu sürətlə sistemin ilkin haldan son hala və əksinə, son haldan eyni gedişlə ilkin hala qayıtması (dairəvi proses) zamanı sistemdə və xarici mühitdə hər hansı dəyişikliyin meydana çıxması ilə xarakterizə olunmalarıdır. Termodinamika dönməyən proseslərlə məşğul olmur. Çünki dönməyən proseslərdə sürətin böyüklüyü ilə əlaqədar olaraq sistemin hal parametrlərinın qiymətləri sıçrayışla dəyişdiyindən öz müəyyənliyini itirir. Məsələn, dönməyən proseslərdə təzyiq, temperatur sistemin müxtəlif nöqtələrində müxtəlif qiymətlər aldığından sistemdə bu parametrlərin müəyyən qiymətlərindən danışmaq olmaz. Belə proseslərdə həmçinin meydana çıxan işi də hesablamaq mümkün deyildir. Çünki proses zamanı işin müəyyən hissəsi sürtünmə qüvvələrinin dəf olunmasına sərf olunur. Odur ki, termodinamika *tarazlıqda olan və ya dönən prosesləri* öyrənir.

Əgər sistem ilkin vəziyyətdən son vəziyyətə onun hər hansı parametrlərinin sonsuz kiçik dəyişmələrinə uyğun tarazlıqlar ardıcıllığı ilə keçərsə belə proses dönən proses adlanır. Dönən proseslərin xarakterliyi onun iki istiqamətliyidir, yəni hal parametrlərinin qiymətini sonsuz kiçik dəyişməklə prosesi düzünə və tərsinə istiqamətə yönəltmək mümkündür. Məsələn, sistemdə təzyiqin *dp* qədər artması onu yeni tarazlıq vəziyyətinə qətirirsə, təzyiqin həmin qiymət qədər azalması sistemin ilkin tarazlıq vəziyyətinə qayıtmasına səbəb olur. Dönən proseslərdə hal parametrləri öz müəyyənliyini saxlayır və meydana çıxan iş maksimum qiymət alır, proses itkisiz baş verir. Sistemin ilkin haldan son vəziyyətə və əksinə dönən keçidi zamanı nə sistemdə, nə də xarici mühitdə heç bir dəyişiklik qalmır. Beləliklə, dönən proseslər sonsuz kiçik sürətlə gedən, təcrübədə mütləq reallaşmayan proseslərdir. Dönən proseslərin termodinamik hesablamalarını real proseslərə tətbiq etmək üçün onların praktiki dönərliyini əldə edirlər.

Yadda saxlamaq lazımdır ki, kimyəvi reaksiyaların dönən və dönməyən reaksiyalara ayrılması anlayışını termodinamik dönən və dönməyən proseslərlə eyniləşdirmək olmaz.

Daxili enerji *U.* Enerji materiyanın müxtəlif hərəkət formalarının ümumi ölçüsünü xarakterizə edən anlayışdır. Sistem onun hərəkəti, vəziyyəti və ya onu təşkil edən hissəciklərin qarşılıqlı təsiri ilə bağlı enerji növlərinə malik ola bilər. Sistemin tam enerjisi E onun kinetik $E_{kin.,}$, potensial $E_{pot,}$ və daxili enerjisi U cəminə bərabərdir:

$$E = E_{kin} + E_{pot,} + U$$

Sistemin termodinamik təsviri onun nisbi sükunət halına tətbiq edilir. Bu halda $E_{kin} = E_{pot} = 0$ olduğundan $E = U$ olar. Deməli, sükunət halında sistemin tam enerjisi onun daxili enerji ehtiyatı ilə müəyyən olunur.

Daxili enerji sistemi təşkil edən mikrohissəciklərin bütün hərəkət növlərinin enerjisini və bu hissəciklərin qarşılıqlı təsir enerjisini xarakterizə edir. Odur ki, daxili enerji molekulların irəliləmə, fırlanma və rəqsi hərəkət enerjiləri, molekuldaxili, molekullararası, atomdaxili, nüvədaxili qarşılıqlı təsir və s. enerjilərin cəmindən ibarətdir. Molekuldaxili qarşılıqlı təsir enerjisini *kimyəvi enerji* adlandırırlar. Sistemin daxili enerjisi onun halından asılıdır. Əgər sistem izoləedilmış olarsa, onda onun daxili enerji dəyişməsı sıfıra bərabər olacaqdır. Belə sistemlərdə kimyəvi və faza çevrilmələri bir enerji növünün ekvivalent şəkildə digər enerji növünə çevrilməsi ilə nəticələnir.

Sistemin daxili enerjisini təyin etmək mümkün deyildir. Sistemin termodinamik halının analizi üçün onun daxili enerjisini bilmək yox, bir haldan digər hala keçməsi zamanı daxili enerji dəyişməsini müəyyən etmək tələb olunur. Sonuncunu isə praktikada təyin etmək və ya hesablamaq mümkündür.

Sistemin 1 halındakı daxili enerjisini U_1, 2 halındakı daxili enerjisini isə U_2 ilə işarə etsək, onda sistemin daxili enerji dəyişməsi aşağıdakı kimi ifadə olunacaqdır:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Enerji ilə mübadilə formaları. Materiyanın müxtəlif hərəkət formaları və enerji növlərinə uyğun olaraq enerji ilə mübadilənin müxtəlif formaları mövcuddur.

İstilik Q. İstilik sistemi təşkil edən hissəciklərin xaotik hərəkətinin miqdari ölçüsüdür. Mikrohissəciklərin xaotik hərəkətinə uyğun gələn enerji ilə mübadilə forması *istilik mübadiləsi* adlanır. İstilik mübadiləsi zamanı ötürülən enerjinin miqdarı istilik miqdarı və ya sadəcə istilik adlanır. İstilik mübadiləsi sistemi təşkil edən hissəciklərin vəziyyətindən asılı olmayıb onları təşkil edən hissəciklərin görüşməsi zamanı enerjinin ötürülməsindən ibarətdir.

İş W. Enerji ilə mübadilənin ən əyani forması materiyanın mexaniki hərəkət formasına uyğun gələn mexaniki işdir. Materiyanın digər hərəkət formalarına uyğun gələn işə elektrik, kimyəvi və s. iş formalarını misal göstərə bilərik.

İş materiyanın müəyyən istiqamətdə nizamlı hərəkətinin ötürülməsi formasıdır. Məsələn, daim nizamsız hərəkətdə olan qaz molekulları həcmi genişlənmə zamanı müəyyən istiqamətdə nizamlı hərəkət edərək xarici qüvvələr üzərində iş görmüş olur. Elektrik işi də yüklü zərrəciklərin müəyyən istiqamətdə nizamlı hərəkətinin nəticəsi kimi meydana çıxır.

Beləliklə, *istilik mübadiləsi və iş enerji ilə mübadilə formaları, istiliyin və işin miqdarı isə ötürülən enerjinin ölçüsüdür*.

5.2. TERMODİNAMİKANIN BİRİNCİ QANUNU. REAKSİYALARIN İSTİLİK EFFEKTİ

Termodinamikanin birinci qanunu. Termodinamikanın birinci qanununun əsasında həm enerjinin saxlanılması və həm də enerjinin müxtəlif növlərinin qarşılıqlı çevrilmələrinin ekvivalentliyi durur.

Enerji itmir və heçdən yaranmır, ekvivalent şəkildə bir formadan digər formaya keçir. İzoləedilmiş sistemlərdə enerjinin ümumi miqdarı heç bir şəraitdə dəyişmir.

Termodinamikanın birinci qanunundan belə nəticə çıxır ki, xarici mühitlə enerji mübadiləsində olan ixtiyari sistemdə daxili enerji dəyişməsi əks işarə ilə götürülmüş xarici mühitin enerji dəyişməsinə bərabərdir.

Qapalı termodinamik sistemlərdə daxili enerji dəyişməsi xarici mühitlə sistem arasında mübadilə olunan istilik miqdarı və iş şəklində göstərilir. Əgər istilik xarici mühitdən sistemə verilərsə istilik miqdarı müsbət, sistemdən xarici mühitə verildikdə isə mənfi qəbul edilir.

Termodinamikanın birinci qanunu analitik formada aşağıdakı kimi yazılır:

$$Q = \Delta U + W \quad (dQ = dU + dA) \qquad 5.2$$

Burada Q - istiliyin miqdarı, ΔU - daxili enerji dəyişməsi (U_2-U_1), W- isə işdir. (5.2) tənliyinə görə *sistemə verilən (sistemdən ayırılan) istilk sistemin daxili enerjisinin artmasına (azalmasına) və sistemin xarici quvvələrə qarşı gördüyü* (*xarici qüvvələrin sistem üzərində gördüyü*) *işə sərf olunur.*

Kimyəvi və faza çevrilmələrində xarici qüvvələrə qarşı iş dedikdə sistemin həcm dəyişməsi zamanı xarici təzyiqə (p) qarşı gördüyü iş nəzərdə tutulur.

Sistemin daxili enerjisi onun temperaturundan, sistemi təşkil edən hissəciklərin kinetik enerjisindən və həcmindən asılıdır. Sonuncu asılılıq sistemin potensial enerjisinin hissəciklərarası

məsafədən asılılığı ilə bağlıdır ki, bu da sistemin həcmindən asılıdır.

Daxili enerjinin T və V-dən asılılığı

$$U = f(T,V)$$

şəklində ifadə oluna bilər. Burada f T və V dəyişənlərinin funksiyasıdır.

Termodinamikanin birinci qanununun analitik formasını (5.2) sabit temperatur, sabit həcm və təzyiqdə gedən proseslərə tətbiq edək:

1.İzotermik proses (T= *const.*). İzotermik prosesdə daxili enerji dəyişmədiyindən, yəni $\Delta U = O$ olduğundan sistemə verilən istilik ancaq xarici qüvvələrə qarşı görülən işə sərf olunacaqdır:

$$Q_T = W \qquad (dQ_T = dW\ ) \tag{5.3}$$

İzotermik proses üçün görülən iş $W = RT \ln V_2/V_1 = RT \ln p_1/p_2$ ilə ifadə olunduğundan (5.3) tənliyi izotermik proses üçün aşağıdakı şəkli alacaqdır:

$$Q_T = W = RT \ln V_2/V_1 = RT \ln p_1/p_2 \tag{5.4}$$

2. İzoxor proses (V = *const.*). İzoxor proseslərdə sistemin həcm dəyişməsi baş vermədiyindən $\Delta V = 0$ olacaqdır. Bu halda (5.2) tənliyi aşağıdakı formada yazılacaqdır:

$$Q_V = \Delta U \qquad (\ dQ_V = dU\ ) \tag{5.5}$$

3. İzobar proses (p = *const.*). Sabit təzyiqdə sistemə verilən istilik sistemin daxili enerjisinin artmasına və sistemin həcm genişlənməsi hesabına xarici təzyiqə qarşı görülən işə bərabərdir.

İzobar proseslər üçün iş $W = p\Delta V$ ilə ifadə olunduğundan (5.2) tənliyi aşağıdakı kimi yazılacaqdır:

$$Q_P = \Delta U + p\Delta V \qquad 5.6$$

Kimyəvi proseslər üçün ΔV – reaksiya məhsullarının həcmləri ilə ilkin maddələrin həcmləri arasındakı fərqdir. Bu zaman reaksiyada bərk və maye maddələr iştirak edərsə, onların həcm dəyişmələri çox kiçik olduğundan nəzərə alınmır.

Aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə maddələrin qaz halında olduğunu nəzərə alsaq yaza bilərik:

$$aA + bB = dD + eE\,. \qquad 5.7$$

$$\Delta V = \sum V_{reak.\ məh.} - \sum V_{ilk.\ mad.} = (dV_D + eV_E) - (aV_A + bV_b) \qquad 5.8$$

$\Delta U = U_2 - U_1$, $\Delta V = V_2 - V_1$ olduğundan (5.6) tənliyi üzrə aşağıdakı çevrilmələri aparmaq olar:

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \qquad 5.9$$

Burada $U + pV$ funksiyası hal funksiyası olub sistemin *entalpiyası H* adlanır.

Beləliklə, *entalpiya sistemin daxili enerjisi ilə həcminin xarici təzyiqə vurma hasilinin cəminə bərabərdir:*

$(U_2 + pV_2) = H_2$ və $(U_1 + pV_1) = H_1$ qəbul etsək (5.9) tənliyi aşağıdakı formanı alacaqdır:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (dQ_p = dH) \qquad 5.10$$

Beləliklə, izobar proseslərdə sistemə verilən ıstilik onun entalpiya dəyişməsinə sərf olunur.

Reaksiyaların istilik effekti. Kimyəvi reaksiyalar zamanı elektronların atom və molekullarda vəziyyətinin dəyişməsi,

köhnə rabitələrin qırılması və yenilərinin meydana çıxması sistemin daxili enerji dəyişməsinə səbəb olur. Termodinamikanın birinci qanununa görə daxili enerji dəyişməsi özünü istilik və iş şəklində büruzə verir.

İstiliyin ayrılması ilə gedən reaksiyalara *ekzotermik,* istiliyin udulması ilə gedən reaksiyalara isə *endotermik* reaksiyalar deyilir.

Əgər sistem xarici təzyiq qüvvəsinə qarşı görülən işdən başqa heç bir iş hasil etməzsə, ilkin və reaksiya məhsullarının temperaturlarının bərabərliyi şərtində kimyəvi reaksiya zamanı ayrılan və udulan istiliyin miqdarına reaksiyanın istilik effekti deyilir.

Reaksiyaların istilik effektlərini öyrənən bölmə *termokimya* adlanır.

Termodinamikanın birinci qanununun (5.5) və (5.10) analitik ifadələrinə əsasən izoxor reaksiyanın istilik effekti (Q_V) sistemin daxili enerji dəyişməsinə (ΔU), izobar reaksiyanın istilik effekti isə sıstemin entalpiya dəişməsinə (ΔH)bərabərdir. Odur ki, yaza bilərik:

$$Q_V = \Delta U = \sum U_{reak.\ məh.} - \sum U_{ilk.\ mad..} \qquad 5.11$$

$$Q_P = \Delta H = \sum H_{reak.\ məh} - \sum H_{ilk.\ mad..} \qquad 5.12$$

(5.6) və (5.10) tənliyinə əsasən entalpiya ilə daxili enerji arasındakı asılılığı aşağıdakı şəkildə göstərək:

$$Q_P = \Delta H = \Delta U + p\Delta V \qquad 5.13$$

Bu tənlikdə $\Delta U = Q_V$ və Mendeleyev-Klapeyron tənliyinə əsasən $p\Delta V = \Delta nRT$ olduğunu qəbul etsək alarıq:

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT \qquad 5.14$$

Burada Δn - reaksiya məhsullarının molları cəmi ilə ilkin maddələrin molları cəmi arasındakı fərqdir. (5.14) tənliyindən aşağıdakı nəticələri çixarmaq olar:

1. Əgər $\Delta n > 0$ olarsa, yəni reaksiya qaz molekullarının sayının artması ılə gedərsə $Q_p > Q_V$ və ya $\Delta H > \Delta U$ olar. Bu onu göstərir ki, sabit təzyiqdə istiliyin müəyyən hissəsi sistemin həcm genişlənməsı hesabına xarici təzyiqə qarşı görülən işə sərf olunur. Bu tip reksiyalara misal olaraq aşağıdakı tənlik üzrə gedən reaksiyanı misal göstərə bilərik:

$$CO_2\,(q) + C\,(b) = 2CO\,(q)$$

2. Əgər $\Delta n < 0$ olarsa, yəni reaksiya qaz molekullarının sayının azalması ilə gedərsə, $Q_p < Q_v$ və ya $\Delta H < \Delta U$ olar. Bu o deməkdir ki, sabit təzyiqdə sistemin həcm kicilməsini meydana çıxaran qüvvələr reaksiyanın ıstiliyinə çevrilir. Belə reaksiyalara misal olaraq göstərə bilərik:

$$Si\,(b) + O_2\,(q) = SiO_2\,(b)$$

3. Əgər $\Delta n = 0$ olarsa, yəni reaksiya sistemdə qaz molekullarının sayının dəyişməməzliyi ilə gedərsə $Q_p = Q_v$ və ya $\Delta H = \Delta U$ olar. Misal olaraq göstərə bilərik:

$$H_2O\,(q) + CO\,(q) = CO_2\,(q) + H_2\,(q)$$

Kimyəvi reaksiyaların tam əksəriyyəti sabit təzyiqdə getdiklərindən bundan sonra reaksiyanın istilik effekti kimi əsasən sistemin entalpiya dəyişməsindən (ΔH) istifadə olunacaqdır.

Termokimyəvi tənliklər. İstilik effektləri göstərilmış kimyəvi reaksiya tənlikləri termokimyəyi tənliklər adlanır. Termokimyəvi tənliklərdə istilik effekti ilə yanaşı maddələrin allotropik şəkildəyişmələri və faza halı: kristal (k), bərk (b), maye (m), qaz (q), məhlulda (məh.), amorf (a) və s. göstərilir

Müxtəlif reaksiyaların istilik effektlərini müqayisəli xarakterizə etmək və termokimyəvi reaksiyalar üzrə hesablamaları əlverişli etmək üçun *standart istilik effektlərindən* istifadə olunur.

Standart şəraitdə (p =101,3 kPa və ya 1 atm., T=298^0 K və ya 25^{0}S) və maddələrin *standart halında* reaksiyanın istilik effekti standart istilik effekti adlanır. Standart hal dedikdə həll olmuş maddə üçün qatılığın 1mol/l, qazlar üçün porsial təzyiqin 101,3 kPa, həmçinin məhlulun çox duru və qazın ideal olduğu qəbul edilir. Bərk maddələr üçün standart hal olaraq onun standart şəraitdə ən davamlı şəkildəyişməsinin bir molu götürülür.

Standart istilik effekti izobar və izoxor reaksiyalar üçün uyğun olaraq ΔH^0_{298} və ΔU^0_{298} şəklində göstərilir.

Reaksiyaların istilik effekti adətən kC (kilocoul)-larla ifadə olunur. İstilik effekti maddənin bir moluna aid edildikdə (kC/mol) termokimyəvi tənliklərdə stexiometrik əmsallar kəsirli qiymətlər ala bilər. Termokimyəvi tənliklərin yazılışına dair bir neçə misal göstərək:

$$H_2\,(q) + 1/2\ O_2\,(q) = H_2O\,(q)\ ; \quad \Delta H^0_{298} = -\,385,84\ \text{kC/mol}$$

$$1/2H_2\,(q) + 1/2\ Cl_2\,(q) = HCl\,(q); \quad \Delta H^0_{298} = -\,92\ \text{kC/mol}$$

$$Fe_2O_3\,(b) + 3CO\,(q) = 2Fe + 3CO_2\,(q); \quad \Delta H^0_{298} = -\,27,6\ \text{kC}$$

5.3. TERMOKİMYƏVİ HESABLAMALAR

Hess qanunu. Reaksiyaların istilik effekti təcrübi olaraq kalorimetr adlanan cihazlarda təyin edilir. Kalorimetr xarici mühitlə praktiki olaraq istilik mübadiləsində olmayan cihazlardır. Kalorimetrdə reaksiyadan sonra temperatur dəyişməsini müəyyən etməklə ayrılan və ya udulan istiliyin miqdarını hesablayırlar. Bunun üçün istifadə edilən cihazın istilik tutumunu bilmək lazımdır.

Lakin bu o demək deyildir ki, bütün reaksiyaların istilik effektlərini kalorimetrlə təyin etmək olar. Kalorimetrik yolla istilik effektini təyin etmək üçün reaksiya kifayət qədər sürətlə bir istiqamətdə axıra qədər getməlidir. Əks halda istilik effektinin təyinində kifayət qədər xətaya yol verilmiş olunar. Bir sıra hallarda isə müəyyən səbəblərdən kənar reaksiyaların meydana çıxması ilə əlaqədar olaraq istilik effektlərini təcrübi təyin etmək mümkün olmur.

Odur ki, istilik effektlərinin termokimyəvi tənliklər üzrə hesablanması böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Termokimyəvi hesablamaların əsasında Hess qanunu (Rusiya, 1841) durur:

Reaksiyanın istilik effekti reaksiyaya girən və reaksiyadan alınan maddələrin temperaturlarının bərabərliyi şərtində reaksiyanın gedişi yolundan asılı olmayıb ilkin maddələrin və reaksiya məhsullarının təbiətindən və fiziki halından asılıdır.

Hess qanununun mahiyyətini qrafitdən karbon qazının alınması misalında göstərək. Qrafit və oksigendən karbon qazını aşağıda təsvir olunan iki yolla almaq olar:

1. $C\ (qrafit) + O_2\ (q) = CO_2\ (q);$ $\Delta H_1 = -393{,}5$ kC

2. $C\ (qrafit) + 1/2\ O_2\ (q) = CO\ (q);$ ΔH_2

$CO\ (q) + 1/2\ O_2\ (q) = CO_2\ (q);$ $\Delta H_3 = -283$ kC

İkinci yolu təşkil edən reaksiya tənliklərini tərəf-tərəfə toplasaq nəticədə birinci yolu ifadə egən tənliyi almış olarıq:

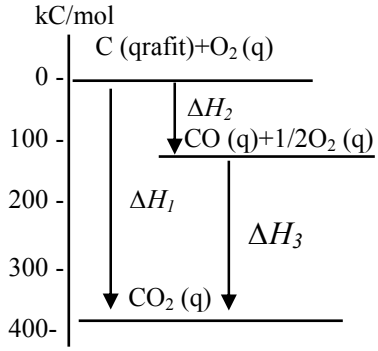
$$C\ (qrafit) + O_2\ (q) = CO_2\ (q); \qquad \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Odur ki, yaza bilərik: $H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

CO_2–nin əmələgəlmə, ΔH_1 və CO-nun yanma ΔH_2 istiliklərini təcrübi təyin etmək mümkün olduğu halda, CO-nun əmələgəlmə istiliyini ΔH_3 təyin etmək mümkün deyildir, çünki gös-

tərilən tənlik üzrə CO-nun əmələ gəlməsi ilə yanaşı həmçinin CO_2- də alınır. Lakin yuxarıda aldığımız ifadə CO-nun əmələgəlmə istiliyini hesablamağa imkan verir:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393{,}5 - (-283) = -110{,}5 \text{ kC}$$



Şəkil 5.1. Qrafitin və CO-nun oksidləşmə reaksiyalarının entalpiya diaqramı

Hess qanununu entalpiya diaqramları səklində daha əyani göstərmək olar (şək.5.1).

Standart əmələgəlmə entalpiyası (istiliyi) $\Delta_f H^0_{298}$. *Bir mol mürəkkəb maddənin standart şəraitdə davamlı olan bəsit maddələrdən əmələ qəlməsinin istilik effekti strandart əmələgəlmə entalpiyası (istiliyi) adlanır* və $\Delta_f H^0_{298}$ şəklində göstərilir.

Standart şəraitdə davamlı olan bəsit maddələrin əmələgəlmə entalpiyaları sıfır qəbul edilir. Bunlara misal olaraq qazvari oksigeni, maye bromu, ağ fosforu, rombik kükürdü, ağ qalayı, qrafiti və s. göstərə bilərik.

Bəzi maddələrin standart əmələgəlmə entalpiyaları cəd.5.1-də verilmişdir.

Hess qnunundan bir sira nəticələr çıxarmaq olar ki, bunların içərisində ən mühümləri aşağıdakılardır:

1.Reaksiyanın istilik effekti reaksiya məhsullarının əmələgəlmə istilikləri cəmi ilə ilkin maddələrin əmələgəlmə istilikləri cəmi arasindakı fərqə bərabərdir:

$$aA + bB \cdot = dD + eE$$

reaksiya tənliyi üzrə izobar reaksiyaların istilik effekti aşağıdakı tənlik üzrə hesablana bilər:

$$\Delta H_{reak} = (d\Delta_f H_D + e\Delta_f H_E) - (a\Delta_f H_A + b\Delta_f H_B) \qquad 5.15$$

İzoxor reaksiyalar üçün isə istilik effekti (5.15) tənliyinə oxşar olaraq aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$\Delta U_{reak.} = (d\Delta_f U_D + e\Delta_f U_E) - (a\Delta_f U_A + b\Delta_f U_b) \qquad 5.16$$

Cədvəl 5.1. Bəzi bəsit və mürəkkəb maddələrin standart əmələgəlmə entalpiyaları

Maddə	Halı	$\Delta_f H_{298}^0$ C/mol.K	Maddə	Halı	$\Delta_f H_{298}^0$ C/mol.K
Ag	k	0	H_2O	q	-241,84
AgCl	k	-126,80	H_2O	m	-285,84
Al	k	0	H_2O_2	m	-187,00
Al_2O_3	korund	1675,0	HCl	q	-92,30
Br_2	m	0	H_2SO_4	m	-811,30
Br_2	q	30,92	HNO_3	m	-133,00
C	almaz	1,90	NO_2	q	33,90
C	qrafit	0	N_2O_4	q	940
CO	q	-110,50	Na_2O	k	-430,60
CO_2	q	-393,5	NaOH	k	-426,60
CH_4	q	-74,85	NaCl	k	-410,90
C_2H_2	q	226,75	O_2	q	0
C_2H_4	q	52.28	Cu_2O	k	-167,40
CH_3OH	m	-238,70	CuO	k	-165,30
C_6H_6	m	49,04	MnO_2	k	-519,65
C_6H_6	q	82,93	$FeSO_4$	k	-922,57
Cl_2	q	0	$PtCl_2$	k	-118,00
H_2	q	0	$PtCl_4$	k	-226,00

2. Adi cəbri tənliklər üzrə aparılan əməliyyatları eyni ilə termokimyəvi tənliklər üzrə də aparmaq olar.Yəni termokimyəvi tənlikləri toplamaq, çıxmaq, onların bütün hədlərini eyni bir ədədə vurmaq və bölmək kimi riyazi əməliyyatlar aparmaq mümkündür.

3.Birləşmənin müəyyən məhsullara parçalanma istiliyi əks işarə ilə götürülmüş bu birləşmənin verilmiş məhsullardan əmələgəlmə istiliyinə bərabərdir.

$$\Delta H_{1\rightarrow 2} = -\Delta H_{2\rightarrow 1}$$

Məsələn:

$$S\ (\text{rombik}) + O_2\ (q) = SO_2\ (q); \qquad \Delta H = -297\ \text{kC/mol}$$

$$SO_2\ (q) = S\ (\text{rombik}) + O_2\ (q); \qquad \Delta H = 297\ \text{kC/mol}$$

4.İki müxtəlif sistemin (1;2) eyni reaksiya məhsuluna çevrilməsinin istilik effektləri (ΔH_1; ΔH_2) arasındakı fərq sistemin bir haldan digərinə keçməsinin istilik effektinə bərabərdir.

Məsələn:

1. $C\ (\text{qrafit}) + O_2\ (q) = CO_2\ (q); \qquad \Delta H_1 = -393{,}5\ \text{kC}.$

2. $C\ (\text{almaz}) + O_2\ (q) = CO_2\ (q); \qquad \Delta H_2 = -395{,}4\ \text{kC}$

Bu tənlikləri tərəf-tərəfə çıxsaq alarıq:

$$C\ (\text{qrafit}) = C\ (\text{almaz}); \qquad \Delta H_1 - \Delta H_2 = 1{,}9\ \text{kC/mol}$$

5. Eyni başlanğıc maddələrdən müxtəlif reaksiya məhsullarının alınması ilə gedən reaksiyların istilik effektləri (ΔH_1; ΔH_2) arasındakı fərq bir reaksiya məhsullarının digərinə çevrilmə reaksiyasının istilik effektinə bərabərdir.

Məsələn:

$C\ (qrafit) + O_2\ (q) = CO_2\ (q);$ $\Delta H_1 = -393{,}5$ kC/mol

$C\ (qrafit) + 1/2O_2\ (q) = CO\ (q);$ $\Delta H_2 = -\ 110{,}5$ kC/mol

Bu tənlikləri tərəf-tərəfə çıxsaq alarıq:

$CO\ (q) + 1/2O_2\ (q) = CO_2\ (q);$ $\Delta H_1 - \Delta H_2 = -\ 283{,}0$ kC/mol

Rabitə enerjisi. Əgər reaksiyaya girən maddələrin əmələgəlmə istilikləri məlum olarsa rabitə enerjisinin qiymətindən istifadə edərək reaksiyanın istilik effektini təyin etmək olar. Digər tərəfdən isə əmələgəlmə, süblümə, dissosiasiya istiliklərindən və s. istifadə edərək atomlar və molekullararası rabitə enerjisini hesablamaq mümkündür. Məsələn, HCl-un əmələgəlmə istiliyindən ($\Delta_f H_{HCl} = -92$ kC/mol), H_2 və Cl_2-nin dissosiasiya enerjisindən (435 kC/mol; 243 kC/mol) istifadə edərək H–Cl rabitə enerjisini (ΔH_{HCl}) hesablamaq olar:

$1/2H_2\ (q) = H\ (q)$ $\Delta H_1 = 217{,}5$ kC/mol

$1/2Cl_2\ (q) = Cl\ (q)$ $\Delta H_2 = 121{,}5$ kC,mol

$H\ (q) + Cl\ (q) = HCl\ (q)$ $\Delta_{rab.} H_{HCl} = ?$

Bu tənlikləri toplasaq alarıq:

$1/2H_2\ (q) + 1/2Cl_2\ (q) = HCl\ (q);\ \Delta_f H_{HC} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta_{rab.} H_{HCl}$

Buradan da alınar:

$$\Delta_{rab.} H_{HCl} = \Delta_f H_{HCl} - (\Delta H_1 + \Delta H_2) = -\ 431 \text{ kC/mol}$$

Kristal qəfəs enerjisi. İon tipli kristal maddələrin kristal qəfəs enerjisini təcrübi təyin etmək mümkün deyildir. Lakin Hess qanununa əsaslanaraq termokimyəvi hesablamalar aparmaqla kristal qəfəs enerjisini təyin etmək olar. Bunu NaCl-in kristal qəfəs enerjisinin hesablanması misalında göstərək. 1 mol NaCl-in əmələ gəlməsini iki yolla təsvir etmək mümkündür:

$$Na\ (q)+1/2Cl_2\ (q) = NaCl\ (q); \qquad \Delta_f H_{NaCl}$$

1 mol NaCl-in yuxardakı tənlik üzrə əmələ gəlməsini aşağıdakı mərhələlərə ayırmaq olar:

1. Na-un atomlaşması:

$$Na\ (k) = Na\ (q); \qquad \Delta H_{atom.Na}$$

2. Cl_2-nin atomlaşması:

$$1/2Cl_2\ (q) = Cl\ (q); \qquad \Delta H_{atom.Cl}$$

3. Qazvari Na atomlarının ionlaşması:

$$Na\ (q) = Na^+\ (q); \qquad \Delta H_{ion.Na(q)}$$

4. Qazvari xlor atomlarının ionlaşması:

$$Cl\ (q) = Cl^-\ (q); \qquad \Delta H_{ion.Cl}$$

5. Qazvari Na^+ və Cl^- ionlarının eyni zamanda kondensləşməsi ilə baş verən qarşılıqlı təsir:

$$Na^+\ (q) + Cl^-\ (q) = NaCl\ (q); \qquad \Delta H_{k.NaCl}$$

Hess qanunu əsasında yaza bilərik:

$$\Delta_f H_{NaCl} = \Delta H_{atom.Na} + \Delta H_{atom.Cl} + \Delta H_{ion.Na(q)} + \Delta H_{ion.Cl} + \Delta H_{k.NaCl}$$

Buradan da yaza bilərik:

$$\Delta H_{k.NaCl} = \Delta_f H_{NaCl} - (\Delta H_{atom.Na} + \Delta H_{atom.Cl} + \Delta H_{ion.Na(q)} + \Delta H_{ion.Cl})$$

Burada $\Delta H_{k.NaCl}$ NaCl-in kristal qəfəs enerjisini göstərir.

Born-Qaber (Almaniya) tsikli adlanan göstərilən sxem üzrə aparılan hesablamaların qeyr-üzvi kimya üçün böyük əhəmiyyəti vardır. Belə ki, bu yolla bərk maddələrin rabitə enerjilərini və onların digər energetik xarakteristikalarını müəyyən etmək mümkündür.

5.4. TERMODİNAMİKANIN İKİNCİ QANUNU. ENTROPİYA

Öz-özünə gedən proseslər. Termodinanikanın birinci qanunu və ondan çıxan nəticələr reaksiyaların istilik effektlərini müəyyən etməyə imkan verdiyi halda prosesin öz-özünə, yəni xarici qüvvələrin təsiri olmadan hansı istiqamətə gedəcəyi barədə heç bir təsəvvür yaratmır. ΔU və ΔH funksiyaları göstərir ki, izoləedilmiş sistemlərdə enerji sabitdir.

Tarazlıqda olmayan ixtiyari sistem halını özü üşün xarakter olan müəyyən istiqamətdə dəyişməyə meyl göstərir. Məsələn, müəyyən hündürlükdən buraxılan daşın yerə düşməsi, istiliyin isti cisimdən soyuq cismə keçməsi, qazın təzyiq böyük olan oblastdan kiçik olan oblasta diffuziyası, kristal maddələrin suda həll olması, havada qalmış dəmirin paslanması və s. öz-özünə gedən proseslərdir. Bu proseslərin hər birinin baş verməşi üçün kənardan heç bir enerji sərf olunmur. Bir istiqamətdə gedən proseslər əks istiqamətdə öz-özünə gedə bilməz. Göstərilən misallarda daş parçasının yerin səthindən öz-özünə əvvəlki hündür-

lüyə qalxmasına, istiliyin soyuq cisimdən isti cismə keçməsinə, qazın az təzyiq olan oblastdan çox təzyiq olan obıasta diffuziyasına, həllolan maddənin məhluldan öz-özünə kristallaşmasına və pasın parlaq dəmirə öz-özünə çevrilməsinə heç kim inana bilməz.

Müəyyən proseslərin öz-özünə baş verməsi sistemin öz potensial enerjisinin minimumlaşdırmağa meyl göstərməsi ilə bağlıdır. Məsələn, daşın yerə düşməsi, ekzotermik proses olan dəmirin paslanması sistemin öz potensial enerjisini minimumlaşdırmağa göstərdiyi meyllə əlaqədardır. Bu tipli prosesləri əsas tutaraq Bertlo (Fransa) proseslərin istiqamətini müəyyən etməyə cəhd göstərmişdir (Bertlo prinsipi). Bu prinsipə görə kimyəvi reaksiyalar öz-özünə istiliyin ayrılması istiqamətində baş verir ($H\Delta < 0$). Bir sıra hallar üçün bu qayda prosesin istıqamətini müəyyən etməyə imkan verir. Lakin müəyyən edilmişdir ki, bir çox endotermik reaksiyalar öz-özünə getmə qabiliyyətinə malikdir.

Termodinamikanın ikinci qanunu. Təbiətdə real proseslərin öz-özünə müəyyən istiqamətdə baş verməsinin qanunauyğunluqları termodinamikanın ikinci qanunu əsacında müəyyən olunur. Bu qanun bir neçə cür ifadə olunur. Bunlar içərisində aşağıdakı ifadə ilə tanış olaq.

İstilik az qızdırılmış cisimdən çox qızdırılmış cismə keçə bilməz.

Termodinamikanın ikinci qanunundan çıxan nəticəyə görə istiliyi tamamilə işə çevirmək mümkün deyildir. Bu hal istilik enerjisinin digər enerji növləri ilə müqayisədə meydana çıxan səciyəviliyi ilə əlaqədardır. Əgər mexaniki, elektrik, işıq enerjiləri hiccəciklərin müəyyən istiqamətdə nizamlı hərəkəti ilə əlaqədardırsa, istilik enerjisi isə sistemi təskil edən hissəciklərin nizamsız hərəkətlərinin ölçüsü kimi meydana çıxır. Enerjinin bütün növləri tamamilə istiliyə çevrilə bilər. Belə çevrilməni hissəciklərin nizamlı hərəkətinin ölçüsü kimi meydana çıxan enerji növlərinin, hissəciklərin nizamsız hərəkətinin ölçüsü kimi meydana çıxan istiliyə çevrilməsi kimi yadda saxlamaq daha faydalı olar.

Hissəciklərin nizamlı hərəkətindən onların nizamsız hərəkətinə keçmək sistemin daha az ehtimal olunan termodinamik haldan daha çox ehtimal olunan termodinamik hala keçməsi demək olardı. İstilik isə tamamilə enerjinin digər formalarına çevrilə bilməz, çünki bu proses sistemdə hissəciklərin nizamsız hərəkətlərinin öz-özünə nizamlı hərəkətə çevrilməsi demək olardı ki, bu isə mümkün deyildir.

Göründüyü kimi termodinamikanın ikinci qanunu sistemin bu və ya digər halının ehtimallığı ilə bağlıdır. Sistemin nizamsız (xaotik) halı onun ən çox ehtimal olunan halı olduğundan termodinamikanın ikinci qanununu həmçinin enerjinin bütün növlərinin tədricən istilik enerjisinə çevrilməsi hesabına enerjinin səpələnməsı qanunu da adlandırırlar.

Entropiya. Proseslərin öz-özünə baş verməsini və ya qeyri-dönərliyini xarakterizə etmək üçün sistemin nizamsızlıq ölçüsü kimi elmə entropiya anlayışı daxil edilmişdir. Entropiya S sistemin makroskopik halını reallaşdıran eyni ehtimallı mikrohalların sayı (W) ilə aşağıdakı asılılığa malikdir:

$$S = R \ln W \qquad 5.18$$

Burada R - universal qaz sabitidir. Mikrohalların sayı ayrı-ayrı hissəciklərin parametrləri ilə ölçülürsə, sistemin makrohalı isə onu təşkil edən bütün hissəciklərin ortaqlaşdırılmış parametrləri ilə ölçülür. Sistemin makrohalını təmin edən hissəciklərin mikrokombinasiyaları sayı 10^{23} tərtibində olur.

Buxarlanma, süblümasiya, kristal maddələrin həllolması, qazın və məhlulların həcm genişlənməsi, reaksiya zamanı sistemdə qaz molekullarının sayının artması və s. entropiyanın, yəni sistemin nizamsızlıq dərəcəsinin artmasına səbəb olan öz-özünə baş verən proseslərdir.

Ən kiçik entropiyaya mütləq sıfır temperaturunda ideal quruluşlu kristal malikdir. Odur ki, mütləq sıfırda ideal kristalın makrohalını ancaq bir yolla reallaşdırmaq mümkün olduğundan

(W = 1) mütləq sıfır üçün kristal maddələrin entropiyası sıfır qəbul edilir.

Deməli, W= 1 olarsa

$$S = R \ln 1 = 0 \text{ - olar.}$$

1911-ci ildə M.Plankın irəli sürdüyi *«mütləq temperaturda ideal kristalın entropiyası sıfıra bərabərdir»* postulatı termodinamikanın üçüncü qanunu adını almışdır. Kristalın quruluşunda bu və ya digər qüsurların (defektlərin) olması onun entropiyasını artırmış olur. Entropiya C/mol.K-lə olçülür. Maddənin standart şəraitdə standart halının entropiyası *standart entropiya* adlanır (S^0_{298}). Cəd.5.2-də bəzi bəsit və mürəkkəb maddələrin standart entropiyası verilmişdir.

Cədvəl 5.2. Bəzi bəsit və mürəkkəb maddələrin standart entropiyaları

Maddə	Halı	S_{298}^0, C/mol.K	Maddə	Halı	S_{298}^0, C/mol.K
Ag	k	49,69	H_2O	q	188,74
AgCl	k	96,07	H_2O	m	69,96
Al	k	28,31	H_2O_2	m	109,49
Al_2O_3	korund	50,94	HCl	q	186,70
Br_2	m	152,30	H_2SO_4	m	156,90
Br_2	q	245,35	HNO_3	m	156,16
C	almaz	2,38	NO_2	q	240,00
C	qrafit	5,74	N_2O_4	q	304,00
CO	q	197,40	Na_2O	k	74,10
CO_2	q	213,60	NaOH	k	64,18
CH_4	q	186,19	NaCl	k	72,36
C_2H_2	q	200,80	O_2	q	205,00
C_2H_4	q	219,40	Cu_2O	k	96,23
CH_3OH	m	126,70	CuO	k	42,64
C_6H_6	m	173,20	MnO_2	k	53,14
C_6H_6	q	269,20	$FeSO_4$	k	107,53
Cl_2	q	223,00	$PtCl_2$	k	130,00
H_2	q	130,60	$PtCl_4$	k	209,00

Digər termodinamik hal funksiyalardan fərqli olaraq nəinki entropiya dəyişməsini (ΔS) və eləcə də entropiyanın mütləq qiymətini təyin etmək mümkündür.

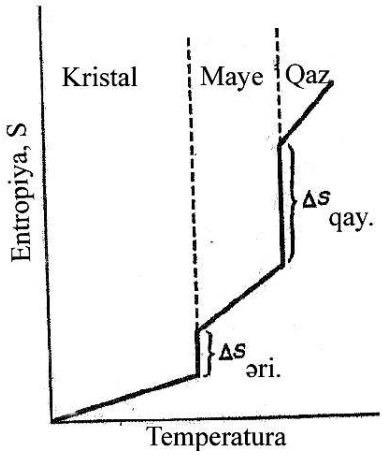
Entropiya hal funksiyası daşıdığından kimyəvi reaksiya zamanı standart entropiya dəyişməsi

$$aA + bB = dD + eE$$

tənliyi üzrə aşağıdakı kimi hesablana bilər:

$$\Delta S^0_{reak.} = (dS_D^0 + eS_E^0) - (aS_A^0 + bS_B^0) \qquad 5.19$$

Entropiyanın temperaturdan və maddənin təbiətindən asılılığı. Temperatur artdıqca hissəciklərin müxtəlif hərəkət növlərinin sürəti, yəni onların mikrohallarının sayı artdığından maddənin termodinamik ehtimallığı və deməli, entropiyası da artır. Maddə bərk haldan maye halına keçdikdə hissəciklərin nizamsızlığı və uyğun olaraq entropiyası ($\Delta S_{ərimə}$) kifayət qədər artmış olur. Maye halından qaz halına keçdikdə isə nizamsızlıq və deməli, entropiya ($\Delta S_{qaynama}$) kəskin yüksəlmiş olur (şək.5.2)



Şəkil 5.2. Maddənin entropiyasının temperaturdan asılılığı

Eyni aqreqat halında molekulu təşkil edən atomların sayı artdıqca maddənin entropiyası da artmış olur. Çünki atomların sayı artdıqda molekulun irəliləmə, fırlanma və rəqsi hərəkətlərinin sərbəstlik dərəcəsinin sayı artmış olur. Məsələn:

Maddə:	S (q);	S_2 (q);	S_6 (q);	S_8(q)
S^0_{298}; C/mol.K:	167,75;	228,08;	377;	444

Amorf maddənin entropiyası həmin maddənin kristal halının entropiyasına nisbətən həmişə çoxdur, cünki amorf maddələr kristal hala nisbətən hissəciklərin daha çöx nizamsızlığı ilə xarakterizə olunur. Məsələn:

Maddə:	SiO_2;	SiO_2;	$Na_2B_4O_7$;	$Na_2B_4O_7$
	α -kvars;	şüşə;	kristal.;	şüşə
S^0_{298}; C/mol.K:	41,85;	46,9;	189,6;	202,1

Digər tərəfdən kristalın bərkliyi nə qədər böyük olarsa onun entropiyası müəyyən dərəcə az olur. Bəsit maddələr içərisində ən az entropiyaya almaz malikdir (S^0_{298}=2,369 C/mol.K), çünki o maddələr arasında ən bərkidir.

Entropiya izoləedilmiş proseslərin istiqamət meyarı kimi. Entropiyanın mahiyyətindən doğan nəticəni aşağıdakı kimi ümumiləşdirmək olar:

İzoləedilmiş sistemlərdə öz-özünə baş verən proseslər sistemin entropiyasının artması istiqamətində gedirlər. Bu ifadə termodinamikanın ikinci qanununun ifadə formalarından biridir.

Real həyatda izoleedilmiş sistemlərə nadir təsadüf edilir. Müxtəlif sistemlərdə entropiyanın artması ilə yanaşı onun azalması ilə gedən proseslər də baş verir. Adətən biz xarici mühitlə istilik və ya iş formasında enerji ilə mübadilə edən sistemlərlə rastlaşırıq. Termodinamikanın ikinci qanununa görə ixtiyari özözünə gedən proseslərdə kainat bir izoləedilmiş sistem kimi öz entropiyasını artırır. Odur ki, yaza bilərik:

$$\Delta S_{kainat} = \Delta S_{sistem} + \Delta S_{xarici\ mühit} > 0 \qquad 5.20$$

Misal olaraq aşağıdakı prosesi götürək:

$$4Fe\ (b) + 3O_2\ (q) = 2Fe_2O_3\ (b); \quad \Delta H < 0$$

Tənlikdən görunür ki, göstərilən kimyəvi proses sistemin entropiyasının, yəni onun nizamsızlıq dərəcəsinin azalmasına səbəb olur ($\Delta S_{sistem} < 0$). Lakin bu proses ekzotermik olduğundan ayrılan istilik ətraf mühitin entropiyasını artırır ($\Delta S_{xarici\ mühit} > 0$). Belə hallar üçün həmişə $\Delta S_{xarıcı\ mühit} > \Delta S_{sistem}$ şərti ödənilir.

Beləkiklə, təbiətdə enerjinin saxlanılması ilə yanaşı həmişə entropiyanın artması baş verir. Yuxarıda qeyd olunanlara əsasən yaza bilərik:

1.Əgər $\Delta S_{sistem} + \Delta S_{xarici\ mühit} = 0$ olarsa, sistem tarazlıq halındadır.

2.Əgər $\Delta S_{sistem} + \Delta S_{xarici\ mühit} > 0$ olarsa, sistemdə proses öz-özünə baş verə bilər.

3. Əgər $\Delta S_{sistem} + \Delta S_{xarici\ mühit} < 0$ olarsa, sistemdə proses öz-özünə baş verə bilməz.

Prinsipcə entropiya prosesin istiqamətinin müəyyən edilməsində olduqca faydalı olmasına baxmayaraq, sistem və xarici mühitdə dönən dəyişikliklərin müəyyən edilməsində praktiki çətinliklərlə əlaqədar göstərilən meyarın tətbiqi olduqca əlverişsiz hesab olunur.

Əgər sistemdə kimyəvi reaksiya baş verirsə, sistem ətraf mühitlə enerji mübadiləsində olur, yəni sistem izoləedilmş şəkildə olmur. Kimyəvi reaksiyalar adətən həm entalpiya, həm də entropiya dəyişməsi ilə müşaiyət olunur. Bununla əlaqədar proseslərin istiqamətini müəyyən edən digər funksiyaların aşkar edilməsi lazım gəlir.

5.5 . KİMYƏVİ PROSESLƏRİN İSTİQAMƏTLİYİ. HİBBS VƏ HELMHOLTS ENERJİSİ

Reaksiyaının entalpiya və entropriya amili. Kimyəvi proseslərdə aşağıdakı iki meyl özünü büruzə verir:

1. Minimum enerji prinsipinə görə maddələr sistemin daxili enerjisinin azalması, yəni ekzotermik istiqamətdə qarşılıqlı təsirdə olmağa meyl göstərir. Bu meyl hissəciklər arasında yeni da-

vamlı rabitələrin, daha mürəkkəb birləşmələrin meydana çıxmasına yönəlmiş meyldən ibarətdir. Bu meyl miqdari olaraq prosesin istilik effekti ilə xarakterizə olunur. İzobar-izotermik reaksiyalar üçün bu amil entalpiya amili (ΔH) adlanır. Göründüyü kimi entalpiya amili sistemin nizamlılıq dərəcəsinin artmasına doğru yönəlmiş meyli xarakterizə edir.

2. İkinci meyl isə sistemin termodinamik ehtimallıq halının, yəni entropiyasının (nizamsızlıq dərəcəsinin) artmasına doğru yönəlmiş meyldən ibarətdir. Bu amil isə miqdari olaraq reaksiya zamanı sistemin entropiya dəyişməsinin temperatura vurma hasili ilə ($T\Delta S$) ifadə olunur və reaksiyanın entropiya amili adlanır.

Hibbs enerjisi G və onun dəyişməsi ΔG. Yuxarıda göstərilən amillərdən heç biri ayrı-ayrılıqda prosesin öz-özünə baş vermə mümkünlüyünü müəyyən edə bilməz. Ödur ki, ixtiyari, o cümlədən kimyəvi sistemdə prosesin müəyyən istiqamətdə özözünə baş vermə mümkünlüyünün və eləcə də onun termodinamik davamlılıq halının sistemin həm entalpiya və həm də entropiya amillərindən asılılığını müəyyən edən funksiyadan istifadə edilir. Prosesin entalpiya və entropiya amilləri arasındakı fərqi ifadə edən bu funksiya *izobar-izotermik potensial və ya Hibbs enerjisi G* adlanır:

$$G = H - TS \qquad 5.21$$

Deməli, Hibbs enerjisi (5.21) ifadəsinə əsasən sistemin entalpiyası ilə entropiyasının mütləq temperatura vurma hasilinin fərqinə bərabərdir

Proses zamanı Hibbs enerjisi dəyişməsi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad 5.22$$

Reaksiya zamanı Hibbs enerjisi dəyişməsi reaksiyanın gedişi yolundan asılı olmayıb mexaniki işi çıxmaq şərti ilə sistem tərəfindən görülən maksimal işə ΔW^{max} bərabərdir:

$$-\Delta G = \Delta W^{max} \qquad 5.23$$

(5.22) tənliyini aşağıdakı formada yazaq:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \qquad 5.24$$

Tənlikdən görünür ki, kimyəvi reaksiyanın istilik effekti iki hissədən ibatətdir. Birinci hissə, yəni ΔG izobar-izotermik şəraitdə dönən proses zamanı sistemin görə biləcəyi maksimal işə W^{max} bərabərdir. Deməli, Hibbs enerjisi dəyişməsi kimyəvi reaksiyanın enerji effektinin işə çevrilə bilən hissəsini təşkil edir. Hibbs enerjisi dəyişməsini işə çevirmək mümkün olduğundan onu həmçinin *sərbəst enerji* də adlandırırlar.

(5.24) tənliyinin ikinci hissəsi isə kimyəvi reaksiyanın enerji effektinin xarici mühitə səpələnən istiliyə çevrilə bilən hissəsini təşkil etdiyindən onu *əlaqələnmiş enerji* adlandırırlar.

Hibbs enerjisi dəyişməsi izobar-izotermik proseslərin öz-özünə getmə meyarını müəyyən edir.

Kimyəvi reaksiya öz-özünə sistemin Hibbs enerjisinin azalması istiqamətində baş verə bilər:

$$\Delta G < 0 \qquad 5.25$$

(5.25) tənliyi reaksiyanın düzünə istiqamətdə öz-özünə baş verməsinin mümkünlük şərtini ifadə edir.

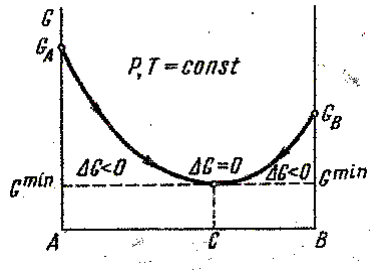
Kimyəvi reaksiya sistemin Hibbs enerjisinin artması istiqamətində öz-özünə baş verə bilməz:

$$\Delta G > 0 \qquad 5.26$$

(5.26) tənliyi reaksiyanın düzünə istiqamətdə öz-özünə baş verməsinin qeyri-mümkünlüyünü, tərsinə istiqamətdə isə öz-özünə getmə mümkünlüyünün termodinamik şərtini ifadə edir.

$$\Delta G = 0 \qquad 5.27$$

olduqda sistemdə kimyəvi tarazlıq bərpa olunur və reaksiya eyni sürətlə həm düzünə, həm də tərsinə istiqamətdə baş verir. Beləliklə, ixtiyari reaksiya izobar-izotermik şəraitdə öz-özünə Hibbs enerjisinin azalması istiqamətində baş verir. Bu azalma sistemin tarazlıq halına cavab verən minimum qiymətə qədər davam edir. Tarazlıq halı sistemin ən dayanıqlı halıdır. Bu haldan kənara çıxma enerji sərfi ilə baş verə bilər, yəni öz-özünə baş verə bilməz. Şək. 5.3-də A⇄B sistemində Hibbs enerjisinin sistemin tərkibindən asılılığı verilmişdir.



Şəkil 5.3. A⇄B sistemində Hibbs enerjisi dəyişməsi

Reaksiyanın istiqamətinə entalpiya və entropiya amillərinin təsiri. İzobar-izotermik reaksiyaların müəyyən istiqamətdə öz-özünə getməsi həm entalpiya və həm də entropiya, ayrılıqda isə entalpiya və ya entropiya amilindən asılı ola bilər:

1. $\Delta H < 0$ (ekzotermik reaksiya), $\Delta S > 0$ olarsa $\Delta G < 0$ olar. Bu zaman prosesin öz-özünə getməsində hər iki amil hərəkətverici qüvvə kimi təsir göstərir.

2. $\Delta H > 0$ (endotermik reaksiya): $\Delta S > 0$ və habelə ədədi qiymətcə $T\Delta S > \Delta H$ olarsa, $\Delta G < 0$ olar. Bu halda prosesin öz-özünə baş verməsi entropiya amili hesabına mümkün olur.

3. $\Delta H < 0$ (ekzotermik proses): $\Delta S < 0$ və habelə ədədi qiymətcə $\Delta H > T\Delta S$ olarsa, $\Delta G < 0$ olar. Bu halda isə prosesin öz-özünə getməsi entalpiya amilinin hesabına mümkün olur.

Temperaturun prosesin istiqamətinə təsiri. Temperaturun reaksiyaların istiqamətinə təsiri $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ifadəsindəki ΔS -in qiymət və işarəsindən asılıdır.

1.*Entropiyanın yüksəlməsi ilə gedən kimyəvi reaksiyalar* üçün temperaturun artması ΔG -in mənfi qiymətini artırmış olur. Odur ki, yüksək temperaturlu rejim belə reaksiyaların gedişinə əlverişli şərait yaradır. Bu tipli reaksiyalara misal olaraq göstərə bilərik:

$$2C\ (qrafit) + O_2\ (q) = 2CO_2\ (q); \qquad \Delta S > 0$$

2.*Entropiyanın azalması ilə gedən reaksiyalar* üçün isə temperaturun artması ΔG–nin mənfi qiymətini azaltmış olur. Odur ki, yüksək temperaturlu rejim belə reaksiyaların getməsinə maneçilik törədir. Aşağıdakı tənlik üzrə gedən reaksiya buna misal ola bilər:

$$4Aq\ (k) + O_2\ (q) = 2Aq_2O\ (k); \qquad \Delta S < 0$$

3. Entropiya dəyişməsi baş verməyən reaksiyalar üçün ΔG praktiki olaraq temperaturdan asılı olmur. Belə reaksiyalara misal olaraq göstərə bilərik:

$$C\ (qrafit) + O_2\ (q\ ) = CO_2\ (q); \qquad \Delta S \approx 0$$

Helmholts enerjisi *F* və onun dəyişməsi ΔF. İzoxor-izotermik reaksiya zamanı görülən maksimal iş W^{max} sistemin Helmholts enerjisi dəyişməsinə ΔF bərabərdir:

$$W^{max} = -\ \Delta F \qquad 5.28$$

Reaksiyanın Helmholts enerjisi dəyişməsi (5.22) tənliyinə oxşar olaraq aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \qquad 5.29$$

Buradan da $F = U - TS$ yaza bilərik. Deməli, Helmholts enerjisi sistemin daxili enerjisi ilə temperaturun entropiyaya vurma hasili arasındakı fərqi ifadə edir.

Helmholts enerjisi dəyişməsi aşağıdakı bərabərsizlik daxilində izoxor-izotermik proseslərin öz-özunə baş vermə şərtini müəyyən edir:

$$\Delta F < 0 \qquad 5.30$$

$\Delta F = 0$ bərabərliyi isə sistemin tarazlıq halını ifadə edir.

Maddənin əmələ gəlməsinin standart Hibbs enerjisi. *Bir mol mürəkkəb maddənin standart şəraitdə davamlı olan bəsit maddələrdən əmələ gəlməsinin Hibbs enerjisi dəyişməsi maddənin əmələ gəlməsının standart Hibbs enerjisi adlanır və* $\Delta_f G^0_{298}$ *şəklində göstərilir.*

Standart şəraitdə davamlı olan bəsit maddələrin əmələgəlməsinin Hibbs enerjisi sıfır qəbul edilir.

Cədvəl 5.3-də bəzi bəsit və mürəkkəb maddələrin əmələgəlməsinin standart Hibbs enerjisi verilmişdir.

Reaksiyanın Hibbs enerjisi dəyişməsı. Hibbs enerjisi hal funksiyası olduğundan reaksiyanın Hibbs enerjisi dəyişməsi reaksiyanın gedişi yolundan asılı olmayıb ilkin və reaksiya məhsullarının təbiətindən və fiziki halından asılıdır. Odur ki, reaksiyanın Hibbs enerjisi dəyişməsini

$$a\mathrm{A} + b\ \mathrm{B} = d\ \mathrm{D} + e\ \mathrm{E}$$

tənliyi üzrə aşağıdakı kimi hesablaya bilərik:

$$\Delta G_{reak.} = (d\Delta_f G_D + e\Delta_f G_E) - (a\Delta_f G_A + b\Delta_f G_B) \qquad 5.31$$

Cədvəl 5.3. Bəzi bəsit və mürəkkəb maddələrin əmələ gəlməsinin Hibbs enerjisi dəyişməsi

Maddə	Halı	$\Delta_f G_{298}^0$, kC/mol.K	Maddə	Halı	$\Delta_f G_{298}^0$, kC/mol.K
Ag	k	0	H_2O	q	-237,40
AgCl	k	-109,90	H_2O	m	-228,78
Al	k	0	H_2O_2	m	-120,37
Al_2O_3		-1583,32	HCl	q	-94,86
Br_2	korund	0	H_2SO_4	m	-690,75
Br_2	m	3,14	HNO_3	m	-80,90
C	q	2,83	NO_2	q	-37,62
C	almaz	0	N_2O_4	q	-81,19
CO	qrafit	-137,23	Na_2O	k	-377,38
CO_2	q	-394,64	NaOH	k	-380,45
CH_4	q	-50,85	NaCl	k	-384,30
C_2H_2	q	166,91	O_2	q	0
C_2H_4	q	-13,10	Cu_2O	k	-143,09
CH_3OH	q	-167,22	CuO	k	-129,46
C_6H_6	m	124,43	MnO_2	k	-465,99
C_6H_6	m	129,08	$FeSO_4$	k	-820.32
Cl_2	q	0	$PtCl_2$	k	-156,74
H_2	q	0	$PtCl_4$	k	-228,28
	q				

Əgər ilkin maddələr və reaksiya məhsulları standart halda olarsa reaksiyanın Hibbs enerjisi *dəyişməsi standart Hibbs enerjisi* ΔG^o_{reak} adlanır və ilkin maddələrin və reaksiya məhsullarının standart halınga reaksiyanın öz-özünə getmə şərtini ($\Delta G^o_{reak} < 0$) müəyyən edir. Məsələn:

$$2.\ SO_2\,(q) + NO_2(q) = SO_3\,(q) + NO\,(q)$$

$$\Delta G_{reak.}^{\ 0} = (\Delta_f G_{SO_3}^{\ 0} + \Delta_f G_{NO}^{\ 0}) - (\Delta_f G_{SO_2}^{\ 0} + \Delta_f G_{NO_2}^{\ 0}) =$$

$$= (-370{,}4 + 86{,}71) - (-300{,}4 + 51{,}8) = -35{,}09 \text{ kC/mol}$$

Məhlulun və qazın ideal olmasını qəbul etsək (bax 8.4) reaksiyanın Hibbs enerjisinin ΔG_{reak} reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılıqlarından (parsial təzyiqlərindən) asılılığı *Vant-Hoff izotermi* adlanan tənliklə ifadə edilir.

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = d\ \mathrm{D} + e\ \mathrm{E}$$

sxemi üzrə gedən reaksiya tənliyi üçün Vant-Hoff izotermi aşağıdakı kımı ifadə olunur:

$$\Delta G_{reak.} = \Delta G_{reak.}^{\ 0} + RT \ln c_D^{\ d} c_E^{\ e} / c_A^{\ a} c_B^{\ b} \qquad 5.32$$

Maddələr qaz halında olarsa qatılığı onların parsial təzyiqləri ilə ifadə etsək alarıq:

$$\Delta G_{reak} = \Delta G_{reak.}^{\ 0.} + RT \ln\ p_D^{\ d} p_E^{\ e} / p_A^{\ a} p_B^{\ b} \qquad 5.33$$

Göstərilən (5.32) və (5.33) tənliklərində c_D, c_E, c_A və c_B məhlulun və qazın ideal olmasını nəzərə almaqla həll olmuş maddələrin mol/l-lə ifadə olunmuş qatılıqları; p_D, p_E,, p_A və p_B icə uyğun maddələrin parsial təzyiqləridir.

Əgər $c_D = c_B = c_A = c_B = 1$mol/l və ya $p_D = p_E = p_A = p_B = 1$ olarsa

$$\Delta G = \Delta G^o$$

olar. Burada $\Delta G_{reak.}^{\ 0}$ - reaksiyanin standart Hibbs enerjisi dəyişməsidir.

Beləliklə, reaksiyanın Hibbs enerjisi dəyişməsini (5.22) və (5.31) tənliyi ilə yanaşı ilkin maddələrin və reaksiya məhsullarının qatılığı və parsial təzyiqləri əsasında (5.32) və ya (5.33) tənlikləri ilə də hesablana bilər.

5.6. KİMYƏYİ TARAZLIQ

Kimyəvi tarazlıq şərti. Müəyyən temperaturda (5.22) tənliyinə ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) əsasən sistemin bir-birinə əks yönəlmiş entalpiya və entropiya amilləri bərabərləşərək ($\Delta H = T\Delta S$) reaksiyanın Hibbs enerjisi dəyişməsinin ΔG sıfır qiymət almasına ($\Delta G = 0$) səbəb olur. Bu zaman kimyəvi reaksiyanın hərəkətverici qüvvəsi tükənmiş olur. Nəticədə reaksiya həm düzünə və həm də tərsinə istiqamətdə eyni ehtimalla baş verən kimyəvi tarazlıq halına keçir. Beləliklə, kimyəvi tarazlıq dinamik tarazlıq olub molekulyar və ya ion həddə ilkin maddələrin eyni ehtimalla və ya eyni sürətlə reaksiya məhsullarına və əksinə, reaksiya məhsullarının ilkin maddələrə çevrilməsi ilə xarakterizə olunur. Sabit temperaturda tarazlıqda iştirak edən maddələrin qatılıqları zamandan asılı olmayaraq dəyişməz qalır. Tarazlıqda iştirak edən maddələrin qatılıqları *tarazlıq qatılıqları,* qaz maddələri iştirak etdikdə isə *tarazlıq parsial təzyiqləri* adlanır. Tarazlıq qatılıqları, məsələn, ixtiyari *i* maddəsi üçün simvolik olaraq [*i*], qaz olarsa p_i şəklində göstəriləcəkdir.

$$aA + bB \rightleftarrows dD + eE$$

tənliyi üzrə gedən tarazlıq tənliyinə (5.32) və (5.33**)** tənliklərini tətbiq etsək alarıq:

$$\Delta G_{reak.} = \Delta G_{reak.}^{o} + RT \ln \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} \qquad 5.34$$

və ya

$$\Delta G_{reak.} = \Delta G_{reak.}^{0} + RT \ln \frac{p_D^{\,d} p_E^{\,e}}{p_A^{\,a} p_B^{\,b}} \qquad 5.35$$

Burada [D], [E], [A], [B] göstərilən maddələrin tarazlıq qatılıqları; maddələr qaz halında olarsa p_D, p_E, p_A, p_B onların tarazlıq parsial təzyiqləridir.

Tarazlıq halında Hibbs enerjisi dəyişməsi $\Delta G = 0$ olduğundan (5.34) və (5.35) tənlikləri aşağıdakı şəkli alacaqdır:

$$\Delta G_{reak.}{}^{9} = - RT \ln \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} \qquad 5.36$$

$$\Delta G_{reak.}{}^{0} = - RT \ln \frac{p_D{}^d p_E{}^e}{p_A{}^a p_B{}^b} \qquad 5.37$$

Burada $\frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b}$ və $\frac{p_D{}^d p_E{}^e}{p_A{}^a p_B{}^b}$ nisbətləri kimyəvi tarazlıq sabiti adlanıb uyğun olaraq K_c və K_p işarə olunur. Odur ki, yaza bilərik:

$$K_c = \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} \qquad 5.38$$

$$K_p = \frac{p_D{}^d p_E{}^e}{p_A{}^a p_B{}^b} \qquad 5.39$$

Bu tənliklər 1867-ci ildə K.Huldberq və P.Vaaqe tərəfindən kəşf edilmiş *kütlələrin təsiri qanununun* riyazi ifadə formalarından biridir və tarazlıq sabiti tənliyinə tətbiqdə belə ifadə olunur: *Sabit temperaturda* (*T=const*) *reaksiya məhsullarının stexiometrik əmsallarından qüvvətə yüksəldilmış tarazlıq qatılıqları hasilinin ilkin maddələrin stexiometrik əmsallarından qüvvətə yüksəldilmiş qatılıqları hasilinə olan nisbəti sabit kəmiyyət olub kimyəvi tarazlıq sabiti adlanır.*

Məsələn, aşağıdakı tarazlıq tənlikləri üçün kütlələrin təsiri qanununun riyazi ifadəsini yazaq:

$$N_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

$$K_c = [NH_3]^2 / [N_2][H_2]^3$$

və ya

$$K_p = p_{NH_3}{}^2 / p_{N_2} p_{H_2}{}^3$$

Əgər tarazlıqda iştirak edən bütün maddələr qaz halında olub ideal qaz qanunlarına tabe olarsa K_c və Kp arasında aşağıdakı asılılıq olacaqdır:

$$Kp = K_c\,(RT)^{\Delta n} \qquad 5.40$$

Burada $\Delta n = (d + e) - (a + b)$ olub reaksiya zamanı qazların molları sayının (miqdarının) dəyişməsini göstərir.

(5.38) və (5.39) ifadələrinə əsasən (5.36) və (5.37) tənliklərini aşağıdakı kimi yaza bilərik:

$$\Delta G_{reak.}{}^0 = -\,RT \ln K_c$$
$$\Delta G_{reak.}{}^0 = -\,RT \ln K_p$$

Ümumi şəkildə yazsaq alarıq:

$$\Delta G_{reak.}{}^0 = -\,RT \ln K \qquad 5.41$$

Beləliklə, reaksiyanın standart Hibbs enerjisi dəyişməsi ($\Delta G_{reak.}{}^0$) məlum olarsa, kimyəvi tarazlıq sabitini asanlıqla hesablamaq olar.

Temperaturun tarazlıq sabitinə təsiri. (5.41) tənliyindən görünür ki, tarazlıq sabiti temperaturdan asılıdır. (5.22) tənliyini standart hal üçün yazaq:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

(5.41) tənliyindən istifadə edərək yaza bilərik:

$$\ln K = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R \qquad 5.42$$

ΔH^0 və ΔS^0-ın temperaturdan asılı olmadıqlarını qəbul etsək, onda tarazlıq sabitinin loqarifmasının temperatura görə törəməsi aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$d \ln K / dT = \Delta H^0 / RT^2 \qquad 5.43$$

Tənlikdən (5.43) görünür ki, temperaturun artması ilə ekzotermik reaksiyanın tarazlıq sabiti azalır, endotermik reaksiyanın tarazlıq sabiti isə artır.

Tarazlığın yerdəyişməsi. Le Şatalye prinsipi. Xarici amillərin təsirindən kimyəvi tarazlıqda iştirak edən maddələrin tarazlıq qatılıqlarinin (parsial təzyiqlərinin) dəyişməsi tarazlığın pozulmasına səbəb olur. Bu proses tarazlığın yer dəyişməsi adlanır. Tarazlığın yerdəyişməsi nəticəsində ilkin maddələrin qatılığı artarsa tarazlıq sağa, yəni reaksiya məhsullarının alınması, reaksiya məhsullarının qatılığı artarsa tarazlıq ilkin maddələrin alınması istiqamətində yer dəyişmiş olacaqdır. Kimyəvi tarazlığa xarici təsirlər dedikdə qatılıq, təzyiq və temperaturun təsiri nəzərdə tutulur.

Xarici amillərin təsirindən kimyəvi tarazlığın yerdəyişmə xarakteri tarazlığın yerdəyişmə prinsipi adlanan Le Şatalye prinsipinə tabedir.

Tarazlıqda olan sistemə xaricı təsir (c, p, T) edilərsə tarazlıq həmin təsirə əks təsir göstərəcək istiqamətdə yerdəyişmiş olacaqdır.

Le Şatalye prinsipi kütlələrin təsiri qanunundan irəli gəlir. Əgər sistem sabit temperatur şəraitindədirsə tarazlıq sabiti xarici təsirlərdən asılı olmayaraq öz sabitliyini saxlayır. Odur ki, tarazlıqda iştirak edən maddələrdən bir və ya bir neçəsinin tarazlıq qatılıqlarının (parsial təzyiqlərinin) ixtiyari dəyişməsi tarazlıq qatılıqlarının elə dəyişmələrinə səbəb olmalıdır ki, nəticədə tarazlıq sabiti öz qiymətini saxlamış olur. Bunu ammonyakın sintezi misalında araşdıraq:

$$N_2\,(q) + 3H_2\,(q) \rightleftarrows 2NH_3\,(q)$$

$$K_c=[NH_3]^2/[N_2][H_2]^3$$

1.*Qatlığın təsırı (parsial təzyiqin).* Əgər sistemə, məsələn, hidrogen əlavə etsək, sistemdə hidrogenin qatılığı artmış olduğundan tarazlıq pozulacaqdır. Bunun nəticəsində düzünə reaksiyanın sürəti artdığından ilkin madədlərin (N_2 və H_2) qatılıqlarının azalması, reaksiya məhsulunun (NH_3) isə qatılığının artması baş verəcəkdir. Bu proses maddələrin yeni tarazlıq qatılıqları ilə xarakterizə olunan tarazlığın bərpasi ilə nəticələnəcəkdir. Buna baxmayaraq tarazlıq qatılıqlarının aldığı qiymətlər tarazlıq sabitinə təsir göstərməyəcəkdir. Əgər sistemə əlavə olaraq ammonyak daxil etsək Le Şatalye prinsipinə müvafiq olaraq tarazlıq sola yönələcəkdir. Beləliklə, qatılığın tarazlığa təsirini aşağıdakı kimi ümumiləşdirmək olar.

Tarazlıqda iştirak edən maddələrdən hər hansı birinin qatılığının artması (azalması) tarazlığın həmin maddənin qatılığının azalması (artması) istiqamətində yer dəyişməsinə səbəb olur.

2. *Sistemdə ümumi təzyiqin təsiri.* Əgər reaksiya nəticəsində qazların molları sayı dəyişərsə, sistemdə ümumi təzyiqin dəyişməsi tarazlığın yer dəyişməsinə səbəb olur. Le Şatalye prinsipinə uyğun olaraq sistemdə ümumu təzyiqin artması tarazlığın qazların molları sayının azalması, yəni təzyiqin azalması, ümumi təzyiqin azalması isə qazların molları sayının artması, yəni təzyiqin artması istiqamətində yerdəyişməsinə səbəb olur.

Göstərilən misaldan görünür ki, tarazlığın sağa yönəlməsi sistemdə qazların molları sayının azalmasına ($\sum n_i$ =4 → $\sum n_i$ =2), sola yönəlməsi isə qazların molları sayının artmasına ($\sum n_i$ = 2 → $\sum n_i$ =4) səbəb olur. Odur ki, sistemdə təzyiqin artması tarazlığın ammonyakın alınması, azalması isə onun parçalanması istiqamətində yer dəyişməsinə səbəb olur.

Temperaturun təsiri. Temperaturun artması (5.43) tənliyinə əsasən tarazlığın endotermik, azalması isə ekzotermik istiqamətdə yer dəyişməsinə səbəb olur.

Le Şatalye prinsipi kimyəvi tarazlıqlarla yanaşı eyni dərəcədə faza tarazlıqlarına da aiddir. Bu prinsipin böyük praktiki əhəmiyyəti vardır. Belə ki, şəraiti dəyişməklə tarazlığı arzu olunan maddənin alınması istiqamətinə doğru yönəltmək olar.

Altıncı fəsil

HETEROGEN SİSTEMLƏRDƏ TARAZLIQ

6.1. HETEROGEN SİSTEMLƏRDƏ KİMYƏVİ TARAZLIQ

Fazaların ayırıcı sərhəddində baş verən reaksiyalar heterogen reaksiyalar adlanır. İxtiyari termodinamık tarazlıq kimi heterogen kimyəvi tarazlığı meydana çıxaran səbəb Hibbs enerjisi dəyişməsinin sıfıra bərabər olması ($\Delta G=0$) və bununla əlaqədar düzünə və tərsinə reaksiyaların sürətlərinin bərabərliyi şərtidir.

Heterogen reaksiyalara bir neçə misal göstərək:

$$CuO\,(k) + H_2\,(q) \rightleftarrows Cu\,(k) + H_2O\,(q)$$

$$CaCO_3\,(k) \rightleftarrows CaO\,(k) + CO_2\,(q)$$

$$C\,(k) + 2H_2O\,(q) \rightleftarrows CO_2\,(q) + 2H_2\,(q) \text{ və s.}$$

Heterogen reaksiyaların tarazlıq sabitı. Homogen reaksiyalarda olduğu kimi heterogen reaksiyaların da kimyəvi tarazlıq sabiti termodinamik baxımdan reaksiya məhsullarının onların stexiometrik əmsallarından qüvvətə yüksəldilmiş tarazlıq qatılıqlarının (aktivliklərinin) və ya tarazlıq parsial təzyiqləri hasilinin ilkin maddələrin onların stexiometrik əmsallarından qüvvətə yüksəldilmiş tarazlıq qatılılıqları (tarazlıq parsial təzyiqləri) hasilinə olan nisbətinə bərabərdir.

Qeyd edək ki, bərk maddənin qatılığı onların xüsusi çəkiləri ilə ölçülür ki, bu da reaksiyada iştirak edən bərk maddənin kütləsindən asılı deyildir. Odur ki, heterogen kimyəvi reaksiyaların tarazlıq tənliklərinə bərk maddənın qatılığı daxil edilmir.

Bu qayda heterogen kimyəvi tarazlığın əsas xüsusiyyətini təşkil edir.

Düzünə və tərsinə reaksiya fazalar ayrıcının eyni səthində baş verdiyindən fazaların ayrıcı səthinin sahəsi də heterogen kimyəvi tarazlığın tarazlıq sabitinə daxil edilmir.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq yuxarıda göstərilən heterogen kimyəvi tarazlıqlar üçün tarazlıq sabitləri ifadəsini yazaq:

$$K_p = p_{H_2O} / p_{H_2}$$

$$K_p = p_{CO_2}$$

$$K_p = p_{CO_2} p_{H_2}{}^2 / p_{H_2O}{}^2$$

Hetorogen reaksiyanın kimyəvi tatazlıq sabiti homogen reaksiyaların bütun xüsusiyyətlərini özündə daşıyır, yəni sabit temperaturda sabit kəmiyyət olub Le Şatalye prinsipinə tabedir

6.2. FAZA TARAZLIQLARI

Maddənin bir fazadan digərinə və əksinə keçməsi tarazlığı fa-za tarazlığı adlanır. Faza tarazlıqlarına aşağıdakı sxemlərlə təsvir olunan prosesləri misal göstərə bilərik:

ərimə
Bərk maddə ⇄ Maye
kristallaşma

buxarlanma
Maye ⇄ Buxar
kondensləşmə

süblümə
Bərk maddə ⇄ Buxar
Kristallaşma

Faza tarazlığı şərti. Faza tarazlığı dönən termodinamik tarazlıq olub, Hibbs enerjisi dəyişməsinin sıfıra bərabərliyi ($\Delta G = 0$) və bununla əlaqədar düzünə və tərsinə proseslərin sürətlərinin bərabərliyi ilə xarakterizə olunur.

Faza tarazlıqları da Le Şatalye prinsipinə tabedir. Məsələn, temperaturun artması (azalması) mayenin endotermik proses olan buxarlanmanın artmasına (azalmasına) səbəb olur. Və ya maye-buxar tarazlığına müəyyən miqdar mayenin buxarını daxil etsək tarazlıq kondensləşmə istiqamətində yer dəyişmiş olacaqdır və əksinə.

Fazalar qaydası. Heterogen tarazlığın (kimyəvi və faza) ən mühüm qanunlarından biri Hibbs tərəfindən elmə daxil edilmiş *fazalar qaydasıdır*. Fazalar qaydasına görə sistemin sərbəstlik dərəcəsi C, fazaları F, asılı olmayan komponentləri K və tarazlığa təsir edən xarici təsirlərin sayı *n* arasında aşağıdakı qarşılılıqlı əlaqə vardır:

$$C + F = K + n \qquad 6.1$$

Faza və komponent anlayışı fəsil 5.1-də verilmişdir.

Əgər faza bir fərdi kimyəvi maddədən təşkil olunarsa *sadə*, bir neçə maddədən təşkil olunarsa isə *qarışıq faza* adlanır. Məsələn, benzol suda emulsiya şəklində sadə fazanı təşkil edir. Qarışıq fazalara qaz qarışıqlarını, maye və bərk məhlulları misal göstərə bilərik.

Sistemdən ayrıla bilən və ondan xaricdə mövcud ola bilən maddələr sistemin tərkib maddələri adlanır. Məsələn, xörək duzu məhlulunun tərkib maddələri NaCl və H_2O-dur.

Kimyəvi sistemlərdə sistemin müəyyən tərkib hissələri sistemdə gedən reaksiyaların hesabına əmələ gələ bilər. Sistemin belə tərkib hissələri asılı, sistemi təşkil etmək üçün götürülmüş

maddələr isə asılı olmayan maddələr adlanır. Fiziki sistemlərdə kimyəvi təsir olmadığından komponentlərin sayı sistemin tərkibi maddələrinin sayına bərabərdir. Kimyəvi sistemlərdə isə komponentlərin sayı sistemdə mümkün olan dönən reaksiya tənliklərinin sayı qədər az olur. Məsələn:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

eterogen tarazlığında sistemin tərkib maddələri üç, sistemdə kimyəvi reaksiyaların sayı isə birdir. Deməli, sistem iki komponentlidir.

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

tarazlığında isə sistemin tərkib maddələri 3-dür. Göstərilən tənliklə yanaşı qaz fazasında NH_3 və HCl-un molları sayının bərabərliyi onların qatılıqlarının bərabərliyi tənliyini meydana çıxarır:

$$[NH_3] = [HCl]$$

Deməli, sistemin komponentləri sayı 3 – 2 = 1-dir, yəni sistem bir komponentlidir.

Müəyyən hədd daxilində dəyişmədə sistemdə fazaların sayını və növünü dəyişməyən asılı olmayan xarici amillərinin (p,V,T, c) sayı sərbəstlik dərəcəsi adlanır.

Məsələn, ideal qazın halı təzyiq (*p)*, həcm (V) və temperaturdan (T) ibarət üç parametrlə ölçülür. Bunlardan ixtiyari ikisi (p,V) və ya (p,T) və ya (V,T) asılı olmayan parametrlər olub qazın halını xarakterizə edir. Deməli, ideal qazın sərbəstlik dərəcəsi ikidir. Qazın üçüncü parametrini asanlıqla onun verilmiş iki parametri əsasında təyin etmək mümkündür.

Buz $\rightleftarrows$ su $\rightleftarrows$ buxar tarazlığı olduqca müəyyən temperatur və təzyiq şəraitində, başqa sözlə, t = $0{,}0098^0$S, p = 4,579 mm c. st - da mümkündür. Göründüyi kimi bu sistem bir komponentdən (H_2O) və üç fazadan təşkildir. Bu parametrlərdən hər hansı birinin kiçik qiymətdə belə dəyişməsi tarazlığın fazaların sayının azalması istiqamətində dəyişməsinə səbəb olur. Məsələn, temperaturun artması suyun buxara çevrilməsinə səbəb olur ki, bu da su fazasının yox olmasına səbəb olur. Təzyiqin dəyişməsi də fazalar sayının azalması ilə nəticələnir. Deməli, göstərilən üçfazalı tarazlıq sisteminin sərbəstlik dərəcəsi sıfırdır. Faza tarazlığına adətən təzyiq və temperatur təsir göstərdiyindən n = 2 yaza bilərik. Bu halda fazalar qaydası (6.1) aşağıdakı şəkli alacaqdır:

$$C = K + 2 - F \qquad 6.2$$

Bu qaydanı aşağıdakı faza tarazlığına tətbiq edək:

1. Buz $\rightleftarrows$ su $\rightleftarrows$ buxar C=1+2-3=0
2. İki duzun doymuş məhlulu:
   çöküntü $\rightleftarrows$ *məhlul* $\rightleftarrows$ *buxar* C=3+2-4=1
3. İki duzun doymamış məhlulu:
   məhlul $\rightleftarrows$ buxar C=3+2-2=3
4. NaCl-in və spirtin suda məhlulu:
   məhlul $\rightleftarrows$ buxar C=3+2-2=3

Bir komponentli sistemlərin faza diaqramları. Fazaların və faza tarazlıqlarının davamlılıq şəraitlərini müəyyən etməyə imkan verən diaqramlar *faza diaqramları* və ya *hal diaqramları* adlanır. Bir komponentli sistemlər üçün fazalar qaydası aşağıdaki kimi yazılır:

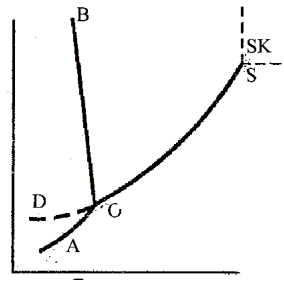
$$C = 3 - F \qquad 6.3$$

(6.3) tənliyindən görünür ki, bir fazalı sistemlər iki, ikifazalı sistemlər bir, üç fazalı sistemlər isə sıfır sərbəstlik dərəcəsinə malikdirlər. Bu sistemlər uyğun olaraq *bivariant, monovariant* və *invariant* sistemlər adlanır.

Misal olaraq şəkil 6.1-də suyun hal diaqramı verilmişdir.

Diaqramda əyrilərin arasında qalan sahələr bir fazalıdır (C = 2). Əyrilər iki faza arasında tarazılıq şəraitini müəyyən edir (C = 1). OS əyrisi qaynama prosesi tarazlığını əks etdirir. Qaynama əyrisi *böhran nöqtəsi* adlanan S nöqtəsində qurtarır. Bu temperaturdan yuxarı temperaturda heç bir təzyiqdə maye su almaq mümkün deyildir.

Şəkil 6.1.Suyun hal diaqrammı



Su böhran temperaturu və təzyiqdən yuxarı ifrat hal adla-nan xüsusi hala keçir. Maddənin xassələri bu halda qazın və mayenin xassələri arasında aralıq mövqe tutmuş olur.

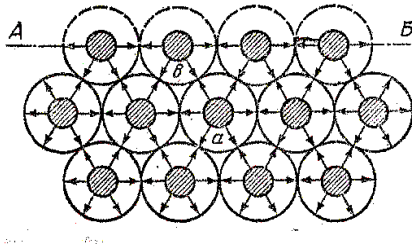
OB əyrisi ərimə əyrisini ifadə edir. Təzyiqi artırdıqda ərimə temperaturu müəyyən dərəcədə azalır ki, bu da təziyiqin artması ilə hidrogen rabitələrinin qırılması ilə bağlıdır. Əksər maddələr üçün təzyiqin artırılması ərimə temperaturnun az dərəcədə artmasına səbəb olur.

OA əyrisi süblümasiya prosesini, yəni bərk haldan maye fazasına keçmədən qaz halına keçməsini ifadə edir. *OD* əyrisi suyun *qeyri-stabil* (*metastabil*) halını təsvir edir. Metastabil halın yaranması hadisəsi *ifratsoyuma* adlanır.

O nöqtəsində isə üç faza arasında tarazlıq mövcüd olur. Belə nöqtə *üçlü nöqtə* adlanır. Su üçün üçlü nöqtədə təzyiq 610 Pa, temperatur isə 273,15K təşkil edir.

6.3. ADSORBSİYA TARAZLIĞI

Səth enerjisi. Kondensləçmiş halda olan maddə daxilində hissəciklərin qüvvə sahəsi onu əhatə edən hissəciklərin qüvvə sahəsi tərəfindən neytrallaşdığı halda, səthdə yerləşən hissəciklərin səthdən xaricə qüvvə sahələri açıq qalmış olur. Bu qüvvə sahələrinin yaratdığı enerji *səth enerjisi* adlanır (şək.6.2, A...B).



Şəkil 6.2. Səth enerjisinin sxematik təsviri

Səth enerjisi anlayışı adətən qaz-bərk maddə fazalarının ayırıcı sərhəddinə aid edilir.

Kondensləşmiş fazalar (maye-maye, maye-bərk maddə) sərhəddi üçün "fazalararası enerji" terminindən istifadə olunur. Maye-qaz fazalarının ayırıcı sərhədi üçün isə səth enerjisi *səthi gərilmə a*dlanan "xüsusi səth ($1m^2$) enerjisi" ilə xarakterizə olunur. Səthi gərilmə fazalar ayrıcının vahid səthinin əmələ gəlməsinə sərf olunan işlə (C/m^2) ölçülür.

Adətən səth enerjisi dedikdə səthin əmələ gəlməşinin Hibbs enerjisi dəyişməsi (ΔG) nəzərdə tutulur. Hibbs enerjisi dəyişməsi isə xüsusi səth enerjisinin (σ) fazalar ayrıcının sahəsinə (S) vurma hasili ilə xarakterizə olunur:

$$\Delta G = \sigma S \qquad 6.4$$

Xüsusi səth enerjisi bu və ya digər maddənin təbiəti ilə bağlıdır. Maddənin hissəcikləri arasında qarşılıqlı təsir enerjisi nə qədər yüksək olarsa xüsusi səth enerjisi bir o qədər böyük olar. Temperaturun artması xüsusi səth enerjisinin artmasına səbəb olur.

Böhran temperaturundan kənar hallarda dissosiasiya etməyən mayelər üçün xüsusi səth enerjisi (səthi gərilmə) temperaturun artması ilə xətti azalmaya məruz qalır:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha\,(T - T_0)$$

Burada σ_0 - T_0 temperaturunda səthi gərilməni göstərir.

α = 0,1mC/m^2.K. Böhran temperaturu (bax 6.2) yaxınlığında səthi gərilmə sıfıra bərabər olur.

Adsorbsiya. Bu və ya digər maddə hissəciklərinin (qaz və ya həllolmuş hissəciklərin) digər maddə tərəfindən tutulması prosesi ümumi halda *sorbsiya,* hissəcikləri tutan maddə isə *sorbent* adlanır.

Əgər maddə fazaların ayırıcı səthində tutulursa belə sorbsiya tipi *adsorbsiya* adlanır. Bu zaman maddə hissəciklərini öz səthində saxlayan maddəyə *adsorbent,* adsorbsiya olunma qabiliyyətinə malik maddəyə *adsorbtiv*, adsorbent tərəfindən tutulmuş maddəyə isə *adsorbat* deyilir. Adsorbsiya sorbsiyanın şəkildəyişmə formalarından biridir.

Əgər bu və ya digər maddə hissəciklərinin hər hansı maddə tərəfindən tutulması maddənin bütün həcmi boyu baş verirsə, belə sorbsiya tipi *absorbsiya* adlanır.

Adsorbsiya miqdari olaraq maddənin adsorbentin səthində adsorbsiya olunmuş qatılığı ilə onun məhlulun həcmindəki qatılığı arasındakı fərqlə (Q) ölçülür.

Əgər adsorbsiya qüvvələrı vandervaals qüvvələri ilə əlaqədar olarsa belə adsorbsiya fiziki, kimyəvi qüvvələrlə əlaqədar olarsa kimyəvi (xemesorbsiya) adsorbsiya adlanır.

Adsorbsiyanın termodinamikası. Adsorbsiya öz-özünə gedən proses olduğundan Hibbs enerjisi dəyişməsi mənfi qiymətlə xarakterizə olunur:

$$\Delta G_{ads.} < 0$$

Adsorbsiya ekzotermik proses olduğundan həmçinin yaza bilərik:

$$\Delta H_{ads.} < 0$$

Adsorbsiya adətən qaz fazasından qaz-maye, qaz-bərk maddə fazalarının ayırıcı səthində və ya maye fazadan maye-bərk maddə fazalarının ayırıcı səthində baş verdiyindən adsorbsiya prosesində adsorbsiya olunan hissəciklərin nizamlılığı baş verir. Odur ki, yaza bilərik:

$$\Delta S_{ads} < 0$$

Göstərilənlərdən aydın olur ki, temperaturun artması sistemin Hibbs enerjisinin artmasına səbəb olur və müəyyən temperaturda (T_p) adsorbsiya və ona əks proses olan desorbsiyanın sürətləri bərabərləşdiyindən sistemdə *adsorbsiya tarazlığı* adlanan tarazlıq bərpa olunur. Adsorbsiyada iştirak edən maddənin A olduğunu qəbul etsək yaza bilərik:

$$A \underset{\text{desorbsiya}}{\overset{\text{adsorbsiya}}{\rightleftharpoons}} A_{ads.}$$

Tarazlıq halında $\Delta G_{ads.} = 0$ *və* $\Delta H_{ads} = T_p \Delta S_{ad\,s}$

$T > T_p$ olarsa tarazlıq desorbsiya istidamətində yönəlmiş olur. Odur ki, aşağı temperaturlarda maddənin adsorbsiya xassəsi, yüxarı temperaturlarda isə desorbsiya xassəsi üstünlük təşkil edir.

Adsorbsiya izotermi. Adsorbatın adsorbentin səthindən ayrılması prosesi *desorbsiya* adlanır. Verilmiş şəraitdə adsorbat-adsorbent sistemində adsorbsiyanın sürəti desorbsiyanın sürətinə bərabərləşdikdə *adsorbsiya tarazlığı* adlanan dinamik tarazlıq bərpa olunur. Sabit temperaturda ($T = const$) adsorbsiyanın (Q) adsorbatın tarazlıq qatılığından (c) və ya tarazlıq parsial təzyiqindən (p) asılılıq tənliyi Lenqmuyerin *adsorbsiya izotermi* tənliyi şəklində aşağıdakı kimi yazılır:

$$Q = Q_{\infty} \frac{K_a c_p}{1 + K_a c_p} \qquad 6.5a$$

və ya

$$Q = Q_{\infty} \frac{K_a p_p}{1 + K_a p_p} \qquad 6.5b$$

Burada Q_{∞}-adsorbentin səthinin tam tutulmasına (mono-molekulyar adsorbat təbəqəsinin əmələ gəlməsinə) cavab verən adsorbsiya, c_p - adsorbatın tarazlıq qatılığı, p_p - tarazlıq parsial təzyiqi, K_a - isə adsorbsiya tarazlığı sabitidir.

Q/Q_{∞} nisbəti adsorbentin səthinin adsorbatla tutulma dərəcəsi adlanır. Bunu θ ilə işarə etsək yaza bilərik:

$$\theta = \frac{K_a c_p}{1 + K_a c_p} \qquad 6.6a$$

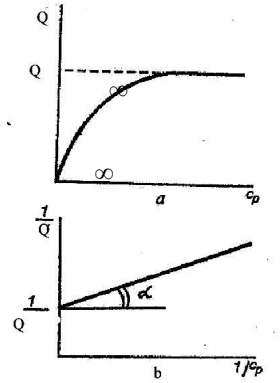
$$\theta = \frac{K_a p_p}{1 + K_a p_p} \qquad 6.6b$$

Adsorbsiya izotermi qrafiki olaraq şək.6.2*a*-da verilmişdir. Q_∞ və K_a-ni müəyyən etmək üçün (6.7) tənliyinə əsaslanan 1/Q–nün $1/c_p$-dən asılılıq qrafikindən (şək. 6.2b) istifadə olunur.

$$1/Q=1/Q_\infty+1/Q_\infty K_a\, c_p \qquad 6.7$$

Qrafikin ordinat oxundan kəsdiyi parça 1/Q-ni ifadə edir. $tg\alpha = 1/Q_\infty K_a$.

(6.5*a*) və (6.5b) tənliklərini analiz etsək görərik ki, kiçik qatılıqlarda və ya kiçik parsial təzyiqlərdə $K_a\, c_p << 1$ və ya $K_a p_p << 1$ olduğundan Lenqmyuer tənliyi *Henri izotermi* adlanan tənliyə çevrilir:



Şəkil 6.2.
Lenqmyuer izotermi
(iki formada)

$$Q = Q_\infty K_a c_p \qquad 6.8a$$

$$Q=Q_\infty K_a p_p \qquad 6.8b$$

Adsorbatın kiçik qatılıqlarında və ya parsial təzyiqlərində adsorbsiya qatılıq və ya parsial təzyiqlə düz mütənasib olur. Yüksək qatılıqlarda ($Q_\infty K_a c_p >> 1$) adsorbentin səthinin maksimum tutulması (monomolekulyar təbəqənin əmələ gəlməsi) baş verir ($Q = Q_\infty$).

Səthi-aktiv maddələr. Adsorbsiya zamanı maddənin səth təbəqəsinin, eləcə də səthi gərilmə xassələri dəyişmış olur.

Adsorbsiya olunmuş maddə səthi gərilməni azalda (səthi-aktiv maddələr) və habelə artıra (səthi-inaktiv maddələr) bilər və ya səthi gərilməyə təsir etməz. Sonuncu belə maddələr isə səthi qeyri-aktiv maddələr adlanır.

Göstərilən hallar içərisində səthi-aktiv maddələr geniş tətbiq sahələrinə malikdir.

Tərkibində qeyri-polyar hidrofob (su sevməyən) və polyar hidrofil (su sevən) qruplar olan maddələr səthi gərilməni azaltmaq xassəsinə malikdir. Belə maddələr əsasən üzvi maddələrdən ibarətdir.

Molekulun karbohidrogen hissəsı onun hidrofob hissəsini təşkil edir. Polyar qruplara isə aşağıdakıları misal göstərmək olar:

$$-COOH,\ -COO-,\ -OH,\ -SO_3,\ -NH_2 \text{ və s.}$$

Səthi-aktiv maddələrə valerian turşusunu (CH_3-$(CH_2)_3$-COOH), natrium stearinatı (CH_3-$(CH_2)_{16}$–COONa) misal göstərə bilərik.

Səthi-aktiv maddənin səth aktivliyi molekulun hidrofob hissəsi ilə bağlıdır. Belə ki, molekulun bu hissəsi polyar həlledici (su) tərəfindən itələndiyi halda, polyar hissəsi bu həlledici tərəfindən cəzb olunur. Nəticədə səthi-aktiv maddə fazaların ayrıcı səthində adsorbsiya olunur. Bu zaman molekulun hidrofob hissəsi qaz və ya qeyri-polyar mayeyə, hidrofil hissəsi isə polyar mayeyə və ya hidrofil bərk maddəyə doğru yönəlmiş olur. Fazaların ayırıcı səthində səthi-aktiv maddənin qatılığı mayenin həcmindəki qatılığından bir neçə tərtib çox olduğundan, hətta az miqdarda (01-0,1 küt.%) səthi-aktiv maddə səthi gərilməni kifayət qədər azaltmış olur. Məsələn, 298 K-də suyun səthi gərilməsi 72,8-dən 25 kC/m^2-a qədər azalır.

Səthi gərilmənin dəyişməsi mayelərin bərk maddələri islatmasına təsir göstərir. Bu amildən texnikada geniş istifadə olunur. Məsələn, parçaların, metalların yağ mənşəli çirklərdən təmizlənməsində səthi-aktiv maddələrdən istifadə olunur.

Səthi-aktiv maddələrdən istifadə etməklə filizləri boş suxurlardan ayırırlar.

Qeyd etmək lazımdır ki, səthi-aktiv maddələrdən geniş istifadə müəyyən ekoloji çətinliklərin yaranmasına, məsələn, su hövzələrinin çirklənməsinə səbəb olur. Hal-hazırda tərkibində səthi-aktiv maddələr olan suyun təmizlənməsi üsulları işlənib hazırlanmışdır. Bu zaman əsasən fermentlərin iştirakı ilə bioloji oksidləşmədən istifadə olunur.

Bərk maddə-qaz sərhəddində adsorbsiya. Qazların bərk maddə tərəfindən adsorbsiyası adətən adsorbentin vahid səthinə düşən adsorbatın molları sayı (mol/m^2 və ya mol/sm^2) ilə ölçülür.

Adsorbsiya izotermi (6.5) tənliyinə görə adsorbsiya qazın parsial təzyiqinin artması və temperaturun azalması ilə artır. Həmçinin vahid kütləyə aid edilən adsorbsiya adsorbentin səth sahəsi ilə düz mütənasibdir.

Adsorbsiya adətən vahid həcmə və ya vahid kütləyə aid edilən xüsusi səth sahəsi ilə xarakterizə olunur. Adsorbentin xırdalanma dərəcəsi və ya məsaməliliyi nə qədər yüksək olarsa onun xüsusi səth sahəsi bir o qədər artmış olar. Bərk maddəni xırdaladıqda vahid həcmə (S_v) düşən səth xırdalanmış hissəciklərin ölçüsü (l) ilə tərs mütənasibdir:

$$S_v = \frac{S}{V} = \frac{K}{l}$$

Burada K - sabit kəmiyyətdir. Kub formalı hissəciklər üçün K= 6.

Adsorbsiya adsorbentin və adsorbatın təbiətindən asılıdır. Ən çox tətbiq olunan adsorbentlərə yüksək xüsusi səth sahəsi ilə xarakterizə edilən *aktivləşdirilmiş kömürləri* misal göstərə bilərik. Aktivləşdirilmış kömürlər yüksək kondensləşmə temperatu-

runa malik az polyar qazları və buxarları (Cl_2, SO_2, NH_3, karbohidrogenlər və s.) yaxşı adsorbsiya etdiyi halda, yüksək polyarlığa malik qazları və buxarları (məsələn, H_2O), aşağı kondensləşmə temperaturuna malik qazları (H_2, N_2, CO) adsorbsiya etmir.

Silikat turşusu əsasında alınan hidrofil xassəli silikohel məsaməli adsorbent olub suyu və digər polyar qazları yaxşı adsorbsiya edir.

Adsorbentlərin xüsusi sinfinə *seolitlər* daxildir. Seolitlər məsaməli quruluşlu alüminosilikatlardan ibarət olub 0,3 ÷ 1,5nm ölçülü boru şəkilli kanalcıqlara malikdir. Odur ki, seolitdən ancaq uyğun ölçülü molekullar keçə bilir. Bununla əlaqədar seolitlər seçici adsorbsiya etmə qabiliyyətinə malikdir. Odur ki, seolitləri *molekulyar ələklər də* adlandırırlar.

Müəyyən qazları metallar tərəfindən adsorbsiya olunma qabiliyyətinə görə aşağıdakı sıra şəklində göstərmək olar:

$$O_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2$$

Metallar içərisində qazları ən çox adsorbsiya etmə qabiliyyətinə IV-VIII qrupların *d*-metalları, ən kiçik adsorbsiya qabiliyyətinə isə ağır *p*-metalları və *d*-səviyyəsi tamamlanmış metallar daxildir.

Bərk maddə-maye sərhəddində adsorbsiya. Adsorbsiya olunan hissəciklərin tipindən asılı olaraq molekulyar və ion adsorbsiya ayırd edilir. İon adsorbsiyasına fəsil 8.9-da (ion mübadilə tarazlığı) baxılacaqdır.

Məhluldan hissəciklərin adsorbsiyasına təsir edən amillər həlledicinin təsirini çıxmaqla qaz fazasından adsorbsiyada olduğu kimidir. Həllolan maddə molekulları həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olmaqla yanaşı, adsorbentin səth molekulları

ilə də təsirdə olmaq qabiliyyətinə malikdir. Odur ki, həllolan maddə molekullarının məhluldan adsorbsiyası bu təsirlərin nisbətindən asılıdır. Bir qayda olaraq polyar adsorbentlər polyar adsorbatları qeyri-polyar həlledici mühitindən, qeyri-polyar adsorbentlər isə qeyri-polyar adsorbatları polyar həlledici mühitindən daha yaxşı adsorbsiya edirlər.

Molekulların məhluldan xüsusi adsorbsiyası a (mol/kq) aşağıdakı tənliklə hesablana bilər:

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{m} \qquad 6.10$$

Burada c_0 və c - adsorbatın adsorbsiyadan əvvəl və sonrakı qatılığı, V - məhlulun həcmi, m - isə adsorbentin kütləsidir.

Xromatoqrafiya. *Sorbsiya və desorbsiya proseslərinin dəfələrlə təkrarlanmasına əsaslanan çoxkomponentli sistemin tərkib hissələrinə ayrılması və analizinin dinamik metodu xromatoqrafiya metodu adlanır.*

Maye və ya qaz qarışığı içərisində qeyri-hərəki vəziyyətdə sorbent olan kolonkadan keçdikdə qarışığın komponentlərinin sorbentlə qaz və ya maye axını arasında paylanması baş verir. Adsorbent olaraq silikoheldən, alüminium oksiddən, aktivləşdirilmiş kömürlərdən, alüminosilikatlardan və s. istifadə olunur. Kolonkadan keçən qarışıq axınından ilk növbədə yüksək adsorbsiya qabiliyyətinə malik maddə adsorbsiya olunur. Zəif adsorbsiya olunan maddələr xromatoqrafiya kolonkasından axınla birinci olaraq çıxırlar. Adsorbent doyduqca kolonkadan daha yüksək adsorbsiya qabiliyyətinə malik maddələr çıxmağa başlayır. Beləliklə, çoxkomponentli qarışığın ayrı-ayrı komponentlərə ayrılması baş verir. Kolonkadan çıxan maddələri təyin etmək üçün istilik keçiriciliyin və ya elektrik keçiriciliyin təyininə və s. əsas-

lanan fiziki və ya kimyəvi analizin dinamiki metodlarından istifadə olunur.

Hal-hazırda xromatoqrafiya mürəkkəb qarışıqların tərkib hissələrinə ayrılmasında və analizində, yüksək təmizliyə malik maddələrin alınmasında və s. geniş isatifadə olunur

Adsorbsiyanın tətbiqi. Adsorbsiyadan texnikada geniş istifadə olunur. Qazların və mayelərin müxtəlif qarışıqlardan təmizlənməsində, içməli suların təmizlənməsində, tibbidə qanın zərərli maddələrdən təmizlənməsində, qənnadı istehsalında şəkər məhlulunun təmizlənməsində, metalların mexaniki işlənməsində, qazma işlərində, filizlərin saflaşdırılmasında, əleyhqazlarda, metalların mexaniki işlənməsində, qazma işlərində və s. adsorbsiyadan geniş istifadə olunur.

Ekoloji məsələlərin həllində, xüsusən çirkab suların təmizlənməsində adsorbsion texnikanın tətbiqi mühüm rol oynayır.

Dinamik adsorbsiyaya əsaslanan xromatoqrafiya metodu komponentlərin analizində, qaz və maye qarışıqlarının ayrılmasında, qazların və maye maddələrin təmizlənməsində, elmi-tədqiqat işlərində və s. böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Yeddinci fəsil

KİMYƏVİ KİNETİKA

Sistemin Hibbs enerjisinin azalması ($\Delta G < 0$) prosesin özözünə baş vermə mümkünlüyünü irəli sürsə də, bu prosesin verilmiş konkret şəraitdə baş verməsi, sürət və mexanizmi barədə heç bir məlumat vermir. Məsələn, aşağıdakı tənliklər üzrə baş verən kimyəvi prosesləri götürək:

$$2NO\,(q) + O_2\,(q) = 2NO_2\,(q); \quad \Delta G^0 = -\,150\ kC$$

$$2H_2\,(q) + O_2\,(q) = 2H_2O\,(q); \quad \Delta G^0 = -\,456{,}5\ kC$$

İkinci proses üzrə sərbəst enerjinin daha çox azalmasına baxmayaraq birinci tənlik üzrə reaksiya adi şəraitdə sürətlə getdiyi halda, ikinci tənlik üzrə reaksiya adi şəraitdə praktiki olaraq baş vermir. Lakin katalizator iştirak etdikdə və ya 700^0S-də H_2 və O_2 ani olaraq qarşılıqlı təsirdə olub H_2O əmələ gətirirlər.

Deməli, əgər termodinamik məlumatar prosesin mümkünlüyünü irəli sürürsə ($\Delta G<O$), onu ixtiyari şəraitdə reallaşdırmaq cəhdi əbəsdir, çünki prosesin $\Delta G<O$ şərtində baş verməsi ancaq müəyyən şəraitdə həyata keçirilə bilər. Odur ki, kimyəvi prosesi tam təsvir etmək üçün həmçinin onun zamandan asılı olaraq getmə qanunauyğunluqlarını, yəni sürət və mexanizmini bilmək lazımdır. Kimyəvi reaksiyaların sürət və mexanizmini öyrənən kimya sahəsi kimyəvi kinetika adlanır.

İxtiyari kimyəvi prosesin gedişini sxematik olaraq aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:

İlkin maddələr → aktiv kompleks → reaksiya məhsulları

Göstərilən sxem üzrə prosesin ΔH, ΔS və ΔG funksiyalarını təyin etmək üçün heç bir əhəmiyyət kəsb etməyən, lakin

prosesin sürətini müəyyən edən, onun aralıq həlqələrinin aşkarı və hesaba alınması çox mürəkkəb məsələdir, çünkı kimyəvi reaksiyanın ilkin maddələri və məhsullarından fərqli olaraq onun aralıq məhsullarını ayırmaq və öyrənmək bəzi halları çıxmaqla praktiki mümkün deyildir. Əksər hallarda kimyəvi prosesin, xüsusən onun aralıq halının mexanizmi təcrübi nəticələrə istinad edən fərziyyələrə əsaslanır.

7.1. KİMYƏVİ REAKSİYALARIN SÜRƏTI

Kimyəvi reaksiyalar onların bir və ya müxtəlif fazalarda yerləşən maddələr arasında baş verməsindən asılı olaraq *homogen* və *heterogen* olmaqla iki qrupa ayrılır. Homogen reaksiyalar sistemin bütün həcmi boyu baş verdiyi halda, heterogen reaksiyalar sistemi təşkil edən fazaların ayırıcı sərhəddində baş verir. Heterogen reaksiyalara qazlarla bərk maddələr, məhlullarla bərk naddələr arasında gedən prosesləri misal göstərmək olar.

Homogen reaksiyaların sürəti vahid zamanda sistemin vahid həcmində baş verən elementar aktların sayı, heterogen reaksiyaların sürəti isə vahid zamanda fazalar ayırıcının vahıd səthində baş verən elementar aktların sayı ilə ölçülür. Bu mənada kimyəvi reaksiyaların sürətı adətən ilkin və ya reaksiya məhsullarından birinin vahid zamanda qatılıq dəyişməsi ilə xarakterizə olunur. Zaman keçdikcə ilkin maddələrin və reaksiya məhsullarının qatılıqları dəyişdiyindən reaksiyaların da sürəti sabit qalmayıb zamandan asılı olaraq fasiləsiz dəyişir. Odur ki, hər bir kimyəvi reaksiya müəyyən zaman intervalı üçün orta sürət ($\bar{v}$) və verilmiş zaman anı üçün ani (həqiqi) sürətlə (v) xarakterizə olunur:

$$\bar{v} = (c_2 - c_1) / ((\tau_2 - \tau_1) = - \Delta c / \Delta \tau \qquad 7.1$$

Burada c_2 və c_1 - τ_2 və τ_1 zaman anında ilkin maddənin mol/l-lə ifadə olunmuş qatılığıdır.

Reaksiyanın sürətini reaksiya məsullarından birinin qatılıq dəyişməsi ilə xarakterizə etsək yaza bilərik:

$$\bar{v} = (c_2 - c_1) / ((\tau_2 - \tau_1) = \Delta c / \Delta\tau \qquad 7.2$$

Beləliklə, reaksiyanın sürətini reagentlərdən (reaksiyaya girən maddələrdən) və ya reaksiya məhsullarından hər hansı birinin vahid zamanda qatılıq dəyişməsi ilə müəyyən etmək olar. Odur ki, (7.1) və (7.2) ifadələrindən ümumi hal üçün yaza bilərik:

$$\bar{v} = \pm \Delta c / \Delta\tau \qquad 7.3$$

Reaksiyanın ani sürətı isə qatılığın zamana görə birinci törəməsi ilə ifadə olunur:

$$v = \pm dc / d\tau \qquad 7.4$$

Sürət həmişə müsbət qiymət aldığından sürətin ilkin maddəyə görə ifadəsində kəsrin önünə mənfi işarəsi əlavə olunur. (7.4) tənliyinə görə sürətin ölçü vahidi olaraq [mol.m^{-3}.san.$^{-1}$] qəbul edilmişdir. Bununla yanaşı [mol.l^{-1}.san.$^{-1}$] və [mol.cm^{-3}.dəq.$^{-1}$] kimi digər ölçü vahidlərindən də istifadə olunur.

Reaksiyanın gedişi zamanı reagentlərin və reaksiya məhsullarının qatılığı dəyişir. Əgər reaksiyaya girən və alınan maddələr eyni stexiometrik əmsallara malik olarlarsa, onda onların zamana görə qatılıq dəyişmələri eyni olacaqdır. Məsələn:

$$CO\ (q) + H_2O\ (q) = CO_2\ (q) + H_2(q)$$

Müxtəlif stexiometrik əmsallara malik reaksiyalar üçun isə zamandan asılı olaraq qatılıqların dəyişməsi müxtəlif olur.

Məsələn:

$$CH_4\,(q) + 2H_2O\,(q) = CO_2\,(q) + 4H_2\,(q)$$

Tənlikdən görünür ki, CH_4 və CO_2-nin qatılığına nisbətən H_2O-nun qatılığı 2 dəfə, H_2-nin qatılığı isə 4 dəfə sürətlə dəyişir. Odur ki, reaksiyanın sürət tənliyində sürətin konkret hansı maddəyə görə təyin edildiyi göstərilməlidir.

Reaksiyanın sürəti reaksiyaya girən maddələrin təbiətindən, temperaturdan, katalizatorun iştirakından, xarici təsirlərdən, məsələn, şüalandırmadan, plastik deformasiyadan asılıdır.

Reaksiya sürətinə qatılığın təsiri. Kimyəvi reaksiya ilkin maddə hissəciklərinin toqquşmaları anında baş verir. Aydındır ki, vahid zamanda baş verən toqquşmaların sayı nə qədər çox olarsa reaksiyanın sürəti də bir o qədər yüksək olar. Toqquşmaların sayı isə maddənin qatılığı ilə düz mütənasib olduğundan reaksiyanın sürəti də reaksiya girən maddələrin (reagentlərin) qatılıqları ilə düz mütənasib asılılığa malikdir. Odur ki, reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığının artması reaksiyanın sürətlənməsinə səbəb olur. Bu asılılığı aşağıdakı tənlik üzrə təsvir olunan dönməyən reaksiya tənliyinə tətbiq etsək yaza bilərik:

$$aA + bB = cC + dD$$

$$v = kc_A^{n_A} c_B^{n_B} \qquad 7.5$$

Burada k-sürət cabiti, n_A *və* n_B *isə reaksiyanın uyğun olaraq A və B reagentinə görə tərtibidir.* (7.5) tənliyi *kimyəvi reaksiyanın kinetik tənliyi adlanır*.

Reaksiyanın sürət sabiti (k) reagentlərin qatılıqlarından asılı olmayıb, onların təbiətindən və temperaturdan asılıdır. (7.5) tənliyinə görə $c_A = c_B = 1$ mol/l olarsa, $v = k$ olar. Deməli, reaksiyanın sürət sabiti sabit temperaturda ilkin maddələrin vahid qatılıqlarında reaksiya sürətinin aldığı qiymətdir.

Kimyəvi reaksiyanın tərtibi. *Reaksiyanın reagentlərə görə tərtibləri cəmi reaksiyanın tərtibi(n) adlanır:*

$$n = \sum n_i$$

Burada n_i - *i* reagentinə görə reaksiyanın tərtibidir. Məsələn, (7.5) tənliyinə görə reaksiyanın tərtibi aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$n = n_A + n_B$$

Reaksiyaların tərtibini qabaqcadan söyləmək çətindir, odur ki, onu təcrübi təyin edirlər.

Birmərhələli (sadə və ya elementar) reaksiyaların tərtibi reaksiya tənliyi üzrə reagentlərin stexiometrik əmsalları cəminə bərabərdir.

$$n = \sum v_i$$

Burada v_i- *i*-maddəsinin stexiometrik əmsalıdır.

$$aA + bB = cC + dD$$

tənliyi üzrə gedən reaksiyanın birmərhələli olduğunu, yəni $n_A = a$, $n_B = b$ qəbul etcək, reaksiyanın kinetik tənliyi aşağıdakı kimi yazılacaqdır:

$$v = k\, c_A^{\,a} c_B^{\,b} \qquad 7.6$$
$$n = a + b$$

(7.6) tənliyi kimyəvi kinetika üçün *kütlələrin təsiri qanunu* adlanır. Bu qanunu aşağıdakı reaksiyalara tətbiq etsək yaza bilərik:

$$H_2 + I_2\,(q) = 2HI\,(q)$$

$$v = kc_{H_2}c_{I_2}; \qquad n = 1+1=2$$

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

$$v = kc_{NO}^{\,2}c_{Cl_2} \qquad n = 2+1 = 3$$

Qeyd edək ki, əksər hallarda reaksiyalar çox mərhələlidir. Çox mərhələli reaksiyalar üçün isə bir qayda olaraq reaksiyaların tərtibi reaksiyaların stexiometrik əmsallarına uyğun gəlmir, başqa sözlə, reaksiyanın tərtibi stexiometrik əmsalların cəminə bərabər olmur. Bununla əlaqədar reaksiyanın sürətini hesabladıqda (7.5) kinetik tənliyindən istifadə etmək lazımdır.

Ən çox rast gəlinən reaksiyalar bir, iki və üç tərtibli reaksiyalardır. Müəyyən reaksiyalar kəsirli, məsələn, 0,5 və 1,5 tərtibə malik olurlar.

Beləliklə, birmərhələli reaksiyaların tərtibi onların stexiometrik əmsallarının cəminə bərabərdir; çoxtmərhələli (mürəkkəb) reaksiyaların tərtibi isə onların stexiometrik əmsalları cəmindən kiçikdir.

Bir tərtibli reaksiyaların sürəti aşağıdakı kinetik tənliklə xarakterizə olunur:

$$v = k\,c \qquad 7.7$$

Bir tərtibli reaksiyalara molekulların dissosiasiyası və ya parçalanması daxildir. Məsələn:

$$2N_2O_5\,(q) = 4NO_2(q) + O_2\,(q)$$

$$CH_3OCH_3 = CH_4 + H_2 + CO$$

(7.4) tənliyinə görə yaza bilərik:

$$v = -\,dc / d\tau$$

(7.4) və (7.7) tənliklərinin ekvivalentliyindən istifadə etsək alarıq:

$$dc / c = - k\, d\tau$$

Başlanğıc şərt kimi $c_{\tau=0} = c_0$ qəbul etməklə bu tənliyin həlli aşağıdakı ifadənin alınmasına səbəb olur:

$$c = c_0 e^{- k \tau} \qquad 7.8$$

(7.8) tənliyindən c-nin qiymətini (7.7) tənliyində yerinə yazsaq alınar:

$$v = k\, c_0 e^{- k \tau} \qquad 7.9$$

Bu tənlikdən görünür ki, reagentlərin qatılığı və bir tərtibli reaksiyanın sürəti zamandan asılı olaraq eksponensial qanun üzrə dəyişir. (7.9) tənliyini aşağıdakı formalarda yazmaq olar:

$$\ln (c_0 / c) = k\tau \qquad 7.10a$$
$$\ln c = \ln c_0 - k\tau \qquad 7.10b$$

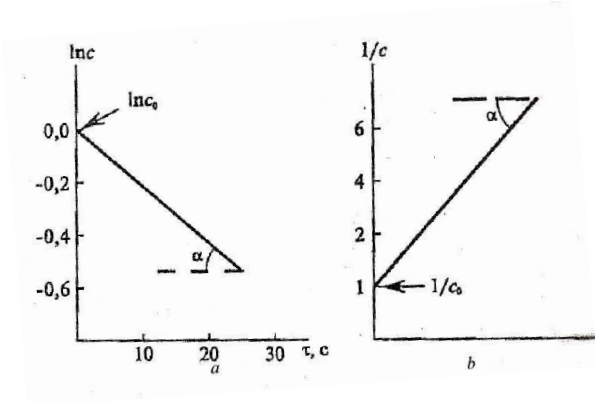
(7.10a) tənliyini aşağıdakı şəkildə yazaq:

$$k = \frac{\ln(c_0 / c)}{\tau} \qquad 7.11$$

$\ln(c_0/c)$ ölçüsuz kəmiyyət olduğundan reaksiyanın sürət sabitinin ölçü vahidi [san^{-1}] -lə ifadə olunacaqdır. Reagentin qatılığının zamandan asılı olaraq dəyişməsi qrafikindən (şək.7.1*a*) istifadə edərək reaksiyanın sürət sabitini aşağıdakı tənlik əsasında təyin etmək olar:

$$\mathrm{tg}\alpha = k = \Delta \ln c / \Delta\tau \qquad 7.12$$

Reaksiyanın sürət meyarı kimi bir sıra hallarda *yarımçevrilmə (yarımparçalanma) dövründən* ($\tau_{1/2}$) istifadə olunur.



Şəkil 7.1. Bir (*a*) və ikitərtibli (*b*) reaksiyalar üçün ilkin maddələrin qatılıq dəyişməsinin zamandan asılılığı

Başlanğıc qatılıqla (c_0) *müqayisədə reagentin qatılığının iki dəfə azalmasına* ($c_{1/2} = c_0/2$) *sərf olunan zaman yarimçevrilmə dövrü* ($\tau_{1/2}$) *adlanır.*

$c = c_{1/2} = c_0/2$ və $\tau = \tau_{1/2}$ qiymətlərini (7.11) tənliyində yerinə yazıb çevrilmə aparsaq alarıq:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k} \qquad 7.13$$

Göründüyü kimi reagentin yarımparçalanma dövrü bir tərtibi reaksiyalar üçün qatılıqdan asılı olmayıb ancaq reaksiyanın sürət sabitindən asılıdır. Yarımparçalanma dövrü məlum olarsa (7.13) tənliyi üzrə reaksiyanın sürət sabitini hesablamaq olar.

İki tərtibli reaksiyanın sürəti A və B-dən ibarət iki reagent üçün aşağıdakı kinetik tənliklə ifadə olunur:

$$v = k\, c_A\, c_B \qquad 7.14$$

Əgər $c_A = c_B$ olarsa və ya eyni hissəciklər reaksiyaya girərsə (7.14) tənliyi aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$v = k\,c^2 \qquad 7.15$$

İki tərtibli reaksiyalara misallar göstərək:

$$2HI = H_2 + I_2$$

$$2NO_2 = 2NO + O_2$$

Reagentin zamandan asılı olaraq qatılığının dəyişmə xarakteri həm (7.14) və həm də (7.15) formulu üçün eynidir. Odur ki, daha sadə olan (7.15) tənliyindən istifadə etmək əlverişli hesab olunur. (7.4) tənliyindən istifadə edib və dəyişənləri ayırmaqla alarıq:

$$dc/c^2 = -\,kd\tau \qquad 7.16$$

Bu tənliyi başlanğıc ($c_{\tau=0}=c_o$) şərt üçün həll etsək alınar:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k\tau \qquad 7.17$$

və ya

$$c = \frac{c_0}{1 + kc_0\tau} \qquad 7.18$$

(7.18) tənliyi iki tərtibli reaksiyaların kinetik əyrisi tənliyi adlanır. (7.17) tənliyindən sürət sabitini tapsaq alarıq:

$$k = \frac{1}{\tau}\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right) \qquad 7.19$$

(7.19) tənliyi üzrə sürət sabitinin ölçü vahidi [mol^{-1}. l. san^{-1}] olacaqdır.

İki tərtibli reaksiyanın sürət sabitini təcrübi qiymətlər əsasında qurulmuş qrafik (şək.7.1b) əsasında aşağıdakı tənlik üzrə hesablamaq olar:

$$k = tg\alpha = \frac{\Delta(1/c)}{\Delta\tau} \qquad 7.20$$

İki tərtibli reaksiya üçün yarımçevrilmə dövrü reagentin qatılığı artdıqca azalır:

$$\tau_{1/2} = 1/\, k\, c_0$$

Beləliklə, reagentin zamandan asılı olaraq qatılığının dəyişmə xarakteri, yarımçevrilmə dövrü və sürət sabitinin ölçü vahidi reaksiyanın tərtibindən asılıdır

Dönən reaksiyaların kinetikası. Kimyəvi tarazlığın kinetik şərhi. Dönən reaksiyalar ilkin maddələrin reaksiya məhsullarına (düzünə reaksiya) və reaksiya məhsullarının isə ilkin maddələrə (tərsinə reaksiya) çevrilməsi ilə xarakterizə olunur. Odur ki, dönən reaksiyaların tənliklərində bərabərlik işarəsi birbirinə əks yönəlmiş oxlarla ($\leftrightarrows$) göstərilir.

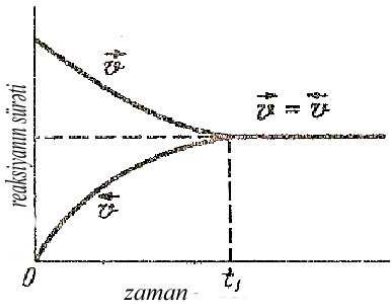
Dönən reaksiyanın sürətini (v) müəyyən etdikdə düzünə və tərsinə reaksiyanın sürətı ($\vec{v}$; $\overleftarrow{v}$) nəzərə alınmalıdır. Məsələn, aşağıdakıı dönən reaksiya tənliyi üzrə yaza bilərik :

$$A + B \rightleftarrows AB$$

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v} = k c_A c_B - \overleftarrow{k}\, c_{AB}$$

Burada $\vec{k}$ və $\overleftarrow{k}$ - uyğun olaraq düzünə və tərsinə reaksiyanın sürət sabitidir.

Reaksiyanın başlangıc mərhələsində həimişə $\vec{v} > \overleftarrow{v}$ olur. Zaman keçdikcə, ilkin maddələrin qatılıqları azaldığından düzünə reaksiyanın sürəti azalır, tərsinə reaksiyanın sürəti isə reaksiya məhsullarının qatılığı artdığından artır. İlkin maddələrin və reaksiya məhsullarının müəyyən qatılıqlarında düzünə və tərsinə reaksiyanın sürəti bərabərləşmiş olur (şək.7.2) və sistemdə kimyəvi tarazlıq bərpa olunur. Odur ki, yaza bilərik:



Şəkil 7.2. Düzünə və tərsinə reaksiyanın sürətinin zamandan asılı olaraq dəyişməsi

$$\vec{v} = \overleftarrow{v}; \quad v = 0 \qquad 7.21$$

(7.21) tənliyi kimyəvi *tarazlığın kinetik şərti* adlanır. Bu şərti yuxarıda göstərilən dönən reaksiyanın kimyəvi tarazlıq halına tətbiq etsək alarıq:

$$\vec{k}\,[A][B] = \overleftarrow{k}\,[AB] \qquad 7.22$$

və ya

$$\vec{k} / \overleftarrow{k} = [AB]/\,[A][B]$$

Buradan da yaza bilərik:

$$K_c = \vec{k} / \overleftarrow{k} = [AB] / [A][B] \qquad 7.23$$

Burada K_c - kimyəvi tarazlıq sabiti; [A], [B], [AB] isə A, B və AB maddələrinin tarazlıq qatılıqlarıdır.

(7.23) tənliyi *kütlələrin təsiri qanununu* ifadə edir. Bu qanunu aşağıdakı reaksiya tənliklərinə tətbiq etsək yaza bilərik.

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI; \qquad K_c = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = [HI]^2/[H_2][I_2]$$

$$2NO + Cl_2 \rightleftarrows 2NOCl; \qquad K_c = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = [NOCl]^2/[NO]^2[Cl_2]$$

Beləliklə, dönən reaksiyaların kinetik təsvirində düzünə və tərsinə reaksiyaların sürətini nəzərə almaq lazımdır. Reaksiyanın tarazlıq sabiti isə düzünə və tərsinə reaksiyaların sürət sabitlərinin nisbətinə bərabərdir.

Heterogen reaksiyaların kinetik xüsusiyyətləri. Qeyd olunmuşdur ki, heterogen reaksiyalar fazaların ayırıcı səthində baş verir. Odur ki, heterogen reaksiyaların xüsusiyyətlərindən biri fazaların ayırıcı səthinin reaksiyanın sürətinə təsiridir. Əgər fazalar sərhəddinin ayırıcı səthinin ümumi sahəsini *S*-lə göstərsək, onda bir tərtibli heterogen reaksiyanın ümumi sürəti aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$v = k\, c\, S \qquad 7.24$$

Burada *c* - reagentin (qaz və ya maye) qatılığıdır.

Heterogen reaksiyanın sürəti və sürət sabiti homogen reaksiyanın uyğun vahidlərindən fərqlidir. Heterogen reaksiyanın sürət vahidi [mol.san.$^{-1}$], bir tərtiblli reaksiyanın sürət sabitinin vahidi isə [m . san.$^{-1}$] ilə ifadə edilir. Əgər reaksiyada bərk maddə iştirak edərsə, onun qatılığı sabit qaldığından reaksiyanın sürət sabitinə daxil edilmir. Məsələn, aşağıdakı heterogen reaksiya tənliyi üzrə reaksiyanın kinetik tənliyini yazsaq alarıq::

$$CaO\,(k) + CO_2\,(q) = CaCO_3\,(k)$$

$$v = k\, c_{CO_2} S$$

Bəzi hallarda fazalar sərhəddinin vahid səthinə aid edilmiş re-aksiyanın *xüsusi sürətindən (v_S)* istifadə edilir:

$$v_S = v / S = kc$$

Xüsusi sürətin ölçü vahidi [mol. san.$^{-1}$. m^{-2}] ilə göstərilir.

Müəyyən heterogen reaksiyaların sürəti məhlulda reagentlərin qatılığından asılı olmur. Belə reaksiya sıfır tərtibli reaksiya adlanır. Bu halda reagentin qatılığı və reaksiyanın sürəti zamandan asılı olaraq xətti azalır:

$$c = c_0 - k\tau \quad \text{və} \quad v = v_0 - k\tau$$

7.2. REAKSİYANIN SÜRƏTİNƏ TEMPERATURUN TƏSİRİ

Vant Hoff qaydası. Temperaturun artması əksər reaksiyaların sürətinin artmasına səbəb olur. *Təcrübə göstərir ki, temperaturun 10^0S artması reaksiya sürətinin 2÷4 dəfə artmasına səbəb olur* (*Vant-Hoff qaydası*):

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}} \qquad 7.25$$

Burada v_{T_1} və v_{T_2} - T_1 və T_2 temperaturlarında reaksiyanın sürəti, γ -isə sürət əmsalı olub bir çox reaksiyalar üçün 2÷4 intervalında olur. (7.25) tənliyi otaq temperaturuna yaxın temperaturlarda dəqiq nəticələr verir. Digər hallar üçün alınan nəticələr lazımi dəqiqliyə malik olmur.

Arrenius tənliyi. 1889-cu ildə İsveç alimi S.Arrenius sürət sabiti misalında reaksiya sürətinin temperaturdan asılılq tənliyini irəli sürmüşdür:

$$k = A\, e^{(-E_a / RT)} \qquad 7.26a$$

və ya

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \qquad 7.26b$$

Burada k - reaksiyanın sürət sabiti, A-eksponensial qabağı vuruq, E_a-reaksiyanın təbiətindən asılı olan aktivləşmə enerjisi adlanan sabitdir. A formal olaraq sıfır aktivləşmə enerjisində reaksiyanın sürət sabitinin aldığı qiyməti göstərir.(7.26b) tənliyini aşağıdakı formada yazaq:

$$\ln k = B - C/T \qquad 7.27$$

Burada $B = \ln A$ = const, $C = E_a/R$ = const

(7.27) tənlıyi lnk-1/T koordinatlarında düz xətt tənliyini ifadə edir. Aktivləşmə enerjisini təyin etmək üçün $\ln k - 1/T$ koordinatlarında qurulmuş qrafikdən istifadə olunur. Əgər Arrenius qanunu ödənilərsə qrafik düz xətlə ifadə olunacaqdır. Alınan düz xəttin meyl bucağının tangensi (tgα) E_a / R-i, ordinat oxundan ayırdığı parça isə ln$k$ - nı verəcəkdir. Beləliklə, Arrenius tənliyi həmçinin müxtəlif temperaturlarda reaksiyanın sürət sabitini də təyin etməyə imkan verir.

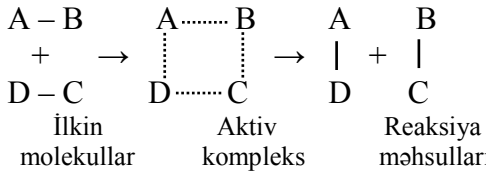
Aktivləşmə enerjisi. Arrenius tənliyindən görünür ki, reaksiyanın sürəti kifayət dərəcədə aktivləşmə enerjisindən asılıdır.

Məlumdur ki, kimyəvi reaksiya zamanı müəyyən rabitələrin qırılması və əmələ gəlməsi hesabına molekulların parçalanması və yenilərinin əmələ gəlməsi baş verir. Bütün bunlar hissəciklərin elektron sıxlığının yeni paylanmasına səbəb olur. Əgər reaksiya zamanı reaksiyada iştirak edən hissəciklər arası rabitələrin hamısı qırılsaydı bu çoxlu miqdar enerji sərfi ilə nəticələnərdi. Bu halda reaksiyalar olduqca zəif sürətlə gedərdi. Lakin

tədqiqatlar göstərir ki, reaksiya zamanı sistem aktiv kompleks mərhələsindən (keçid halı) keçir. Məlumdur ki, reaksiyanın elementar aktı molekulların və ya ümumi halda hissəciklərin toqquşma anında baş verir. Hissəciklərin toqquşma vəziyyətində onların elektron təbəqələri arasında qarşılıqlı dəfetmə qüvvəsi bu hissəciklərin dərhal aralanmasına səbəb olur. Belə toqquşmalar passiv toqquşmalar adlanır. Elementar aktın meydana çıxması üçün nəinki molekulların toqquşması, eyni zamanda onlar arasında yeni elektron paylanmasını meydana çıxara bilən qruplaşmalar əmələ gəlməsi tələb olunur. *Qarşılıqlı təsir mərhələsində olan molekulların belə qruplaşması aralıq birləşmə və ya aktiv kompleks adlanır*. *Aktiv kompleks köhnə rabitələrin qırılması və yeni rabitələrin əmələ gəlməsi mərhələsində olan hissəciklər qruplaşmalarıdır*.

$$AB + DC = AD + BC$$

tənliyi üzrə gedən reaksiyanın gedişini aşağıdakı sxem ilə təsvir etmək olar:



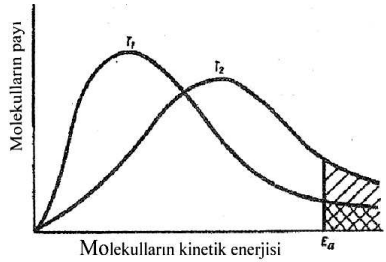
Aktiv kompleksdə köhnə rabitələr zəifləmiş, yeni rabitələrin əmələ gəlməsinə meyillik artmış vəziyyətdə olur.

Qeyd olunanlardan aydın olur ki, molekullar aktiv komplekslər əmələ gətirmək üçün toqquşma anında onlar arasında elektron təbəqələrinin dəfetmə qüvvəsindən ibarət enerji çəpərinə üstün gələ biləcək müəyyən enerjiyə malik olmalıdır.

Qarşılıqlı təsirdə olan molekulları və ya hissəcikləri aktiv kompleks halına gətirmək üçün tələb olunan enerjiyə aktivləşmə enerjisi deyilir.

Aktiv kompleksin əmələ gəlməsi və deməli, kimyəvi qarşılıqlı təsirin meydana çıxması molekulların və ya hissəciklərin kinetik enerjisi ilə müəyyən olunur.

Enerjiləri aktiv komplekslərin əmələ gəlməsinə kifayət edən molekullar *aktiv molekullar* adlanır. Beləliklə, reaksiyanın sürəti kinetik enerjiləri aktivləşmə enerjisinə bərabər və ondan çox olan molekulların əmələ gətirdikləri toqquşmaların (aktiv toqquşmalar) sayı ilə düz mütənasibdir. Sistemdə belə molekulların sayı temperaturdan asılıdır. Verilmiş şəraitdə əksər molekullar aktivləşmə enerjisinə malik olmurlar. Qazların molekulyar kinetik nəzəriyyəsinə görə T temperaturunda molekulların orta kinetik enerjisi $1/2kT$-yə bərabərdir. Bina baxmayaraq ayrı-ayrı molekullar arasında enerji bərabər paylanmamışdır. Bunun səbəbi molekulların nizamsız hərəkətləri zamanı əmələ gətirdikləri toqquşmalar nəticəsində enerjinin bir molekullardan digərlərinə ötürülməsidir.Verilmiş temperaturda enerjinin ayrı-ayrı qaz molekulları arasında paylanması Maksvel-Bolsman paylanması adlanan qanuna tabedir (şək.7.3).

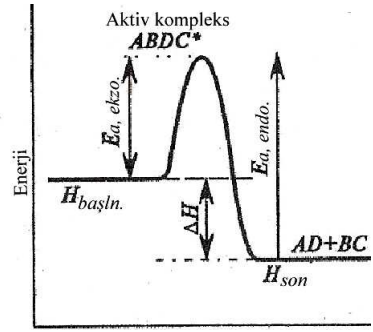


Şəkil 7.3. T_1 və T_2 ($T_2 > T_1$) temperaturlarında molekulların enerjiyə görə paylanması

Şəkil 7.3-dən görünür ki, temperatur artdıqca enerjiləri aktivləşmə enerjilərinə bərabər və çox olan molekulların da sayı artır ki, bu da reaksiyanın sürətlənməsinə səbəb olur.

Reaksiyanın aktivləşmə enerjisi nə qədər yüksək olarsa elementar aktda iştirak edən hissəciklərin də sayı bir o qədər az olar. Ekzotermik reaksiyalar endotermik reaksiyalarla müqayisədə aşağı aktivləşmə enerjisi ilə xarakterizə olunurlar (şək.7.4).

Şəkildən görünür ki, kimyəvi çevrilmə zamanı sistemin $\sum H_{\text{ılk. mad.}}$ energetik haldan $\sum H_{\text{reak.məh.}}$ energetik hala keçməsi üçün aktivləşmə enerjisinə bərabər enerji çəpəri dəf edilməlidir. Bu enerji reaksiyanın elementar aktının meydana çıxmasına sərf olunan enerjidən ibarətdir.



Şəkil.7.4. Reaksiyanın aktiv kompleks əmələ gətirməklə gedişinin energetik sxemi

Kimyəvi çevrilmə zamanı sistemin ilkin və son halının enerjiləri fərqi reaksiyanın istilik effektini (ΔH) təşkil edir.

Yüksək aktivləşmə enerjisi ilə xarakterizə olunan reaksiyalar Hibbs enerjisi dəyişməsinin mənfi qiymətləri ($\Delta G<0$) ilə xarakterizə olunmalarına baxmayaraq aşağı temperaturlarda baş vermir. Məsələn, ağacın, kağızın, parçanın, kerosinin, kömürün oksidləşmə reaksiyaları mənfi Hibbs enerjisinə malik olmalarına baxmayaraq onlar havada uzun müddət praktiki olaraq dəyişməz qalırlar.

7.3. SADƏ VƏ MÜRƏKKƏB REAKSİYALAR

Sadə reaksiyalar. Reaksiyanın molekulyarlığı. Rel kimyəvi proseslər çöx az hallarda sadə mexanizmlə təsvir oluna bilər.

Sadə mexanizmli reaksiyalar bir mərhələdə baş verirlər və odur ki, sadə və ya birmərhələli reaksiyalar adlanırlar.

Reaksiyanin elementar aktnda, yəni birmərhələli reaksiyalarda iştirak edən molekulların sayı onun molekulyarlığı adlanır.

Elementar aktda bir, iki və üç molekul içtirak edə bilər. Bu mənada reaksiyalar *mono, bi* və *trimolekulyar* reaksiyalara ayrılır. Molekulyarlığı üçdən yuxarı olan reaksiya mövcud deyildir.

Hətta, trimolekulyar reaksiyalara belə çox nadir hallarda rast gəlinir. Çünki elementar aktda iştirak edəcək üç hissəciyin zamanın eyni anında fəzanın eyni nöqtəsində görüşmə ehtimalı praktiki sıfıra bərabərdir. Sadə reaksiyalara misallar göstərək:

$H_2 = 2H$	monomolekulyar reaksiya
$I_2 + H_2 = 2HI$	bimolekulyar reaksiya
$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$	trimolekulyar reaksiya

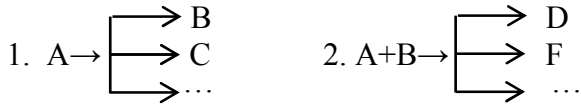
Çox az sayda reaksiyalar bir mərhələdə baş verir. Bir mərhələli reaksiyalar da, mürəkkəb reaksiyalar kimi aktiv komplekslər əmələ gətirmə mərhələsindən keçməklə baş verirlər.

Birmərhələli, yəni sadə reaksiyaların tərtibi onun molekulyarlığı ilə üst-üstə düşür, yəni bi, mono və trimolekulyar reaksiyalar uyğun olaraq bir, iki və üç tərtibli reaksiyalardır.

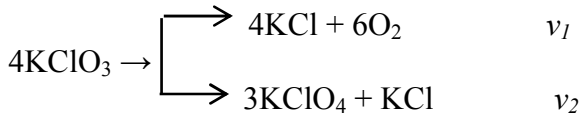
Molekuyarlığı üçdən yuxarı olan reaksiya mövcud deyildir. Əksər reaksiyalar mürəkkəb reaksiyalar olub molekullarla yanaşı ionların, sərbəst radikalların, aktiv komplekslərin və s. iştirakı ilı baş verən çoxmərhələli proseslərdir. Odur ki, əksər kimyəvi reaksiyaların tənlikləri ancaq ilkin maddələrdən hansı məhsulların alınmasını göstərdiyi halda, onların gedişı və mexanizmi barədə heç bir məlumat vermir

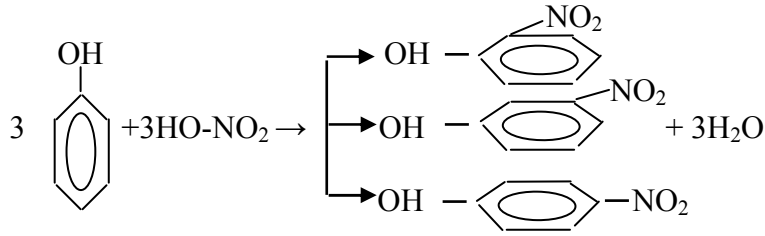
Mürəkkəb reaksiyalar. Mürəkkəb reaksiyalar paralel, ardıcıl və qoşulmuş reaksiyalara təsnif olunur.

Paralel reaksiyalar. Eyni ilkin maddədən müxtəlif reaksiya məhsulları alınması ilə gedən reaksiyalar sistemi paralel reaksiyalar adlanır. Tərifdən göründüyü kimi paralel reaksiyalar eyni vaxtda müxtəlif istiqamətlərdə baş verir. Buna əsasən paralel reaksiyaları aşağıdakı kimi sxematik təsvir etmək olar:



1 və 2 sxemi üzrə gedən paralel reaksiyalara misal olaraq $KClO_3$-ün termiki parçalanmasını və fenolun nitrollaşmasını göstərmək olar:





Prosesin yekun sürəti paralel reaksiyaların sürətləri cəmi ilə müəyyən olunur. Odur ki, 1və 2 sxemi üzrə gedən paralel reaksiyaların yekun sürətini aşağıdakı tənliklərlə ifadə etmək olar:

$$v_1 = v_{A\to B} + v_{A\to C} = (k_1 + k_2)\, c_A$$

$$v_2 = v_{(A+B)} + v_{(A+B} = (k_1 + k_2)\, c_A\, c_B$$

Ardıcıl reaksiyalar. A→B→C→⋯ sxemi üzrə gedən reaksiyalar sistemi ardıcıl reaksiyalar adlanır. Ardıcıl reaksiyalar təbiətdə çox geniş yayılmışdır. Bunlara üzvi maddələrin oksidləşmə prosesləri misal ola bilər.

Ardıcıl reaksiyaların getmə qanunauyğunluqları daha mürəkkəbdir. Aşağıda ümumi çəkildə iki ardıcıl reaksiyanın getmə sxemi ilə tanış olaq:

$$\overset{v_1}{A\to B}(1); \qquad \overset{v_2}{B\to C}(2)$$

Birinci reaksiya tənliyi üzrə alınan B maddəsi aralıq məhsul sayılır. A maddəsinin sərf olunma sürəti $v_{1A} = k_1 c_A$, B maddəsinin toplanması $v_{1B} = k_1 c_B$, B maddəsinin ikinci reaksiya üzrə sərfi isə $v_{IIB} = k_2 c_B$ tənliyi ilə ifadə olunur. B maddəsi eyni zamanda iki reaksiyada iştirak etdiyindən onun qatılığının ümumi dəyişməsi bu maddənin alınması və sərfinin sürətləri fərqi ilə müəyyən olunur:

$$v_B = v_{1B} - v_{IIB} = (k_1 - k_2)\, c_B$$

Ardıcıl reaksiyalara trisaxaridlərin turş mühitdə hidrolizini misal göstərə bilərik:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 3\ C_6H_{12}O_6$$

Qoşulmuş reaksiyalar. Bir sıra hallarda bir reaksiyanın baş verməsi həmin sistemdə yerləşən digər maddələr arasında reaksiyanın başlanmasına səbəb olur. Bu hadisə *kimyəvi induksiya* adlanır.

Məsələn, sulu məhlulda yodid turşusunu xromat turşusu bilavasitə oksidləşdirmir. Əgər qarışığa bir qədər FeO əlavə etsək onun H_2CrO_4-lə oksidləşməsi ilə yanaşı HI-də xromat türşusu ilə oksidləşəcəkdir:

$$6FeO + 2H_2CrO_4 = 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 2H_2O$$

$$6HI + 2H_2CrO_4 = 3I_2 + Cr_2O_3 + 5H_2O$$

Reaksiyalardan birinin digərini induksiyalaması ilə gedən reaksiyalara qoşulmuş reaksiyalar deyilir.

Qoşulmuş reaksiyalar aşağıdakı sxem üzrə gedir:

$$1)\ A + B \rightarrow D; \qquad 2)\ A + C \rightarrow ...$$

Birinci proses öz-özünə gedən proses olub ikinci prosesin başlanmasını meydana çıxarır. Başqa sözlə, birinci reaksiya ikinci reaksiyanı induksiyalamış olur. Qoşulmuş reaksiyalarda hər iki reaksiya üçün ümumi olan maddə (A) *aktor*, ilkin maddələrdən biri ilə reaksiyaya girməklə digər reaksiyanın başlanmasına səbəb olan maddə (B) isə *induktor* adlanır. İnduktorun iştirakı ilə reaksiyaya girən maddəyə *akseptor* deyilir. Bu əsasda qoşulmuş reaksiyalar üçün yaza bilərik:

$$A\ (aktor) + B\ (induktor) \rightarrow D$$
$$A\ (aktor) + C\ (akseptor) \rightarrow \cdots$$

Göstərdiyimiz misalda H_2CrO_4 aktor, FeO induktor, HI isə akseptordur.

Kimyəvi induksiyanın səbəbi reaksiya zamanı həm induktor və həm də akseptorla təsirdə olub sonuncunun sərfini meydana çıxaran aktiv hissəciklərin əmələ gəlməsi ilə izah olunur.

Hüceyrələrdə baş verən bir çox reaksiyalar qoşulmuş reaksiyalardan ibarətdir. Belə ki, bioloji sistemlərdə $\Delta G>0$ ilə xarakterizə olunan reaksiyaların getməsi üçün lazım olan enerji $\Delta G<0$ olan reaksiyalar hesabına ödənilir. Məsələn, adenezintrifosfat turşusu (ATF) bir çox mühüm, o cümlədən zülalların sintezi proseslərini tələb oluna an enerji ilə təmin edir.

Kimyəvi induksiya ilk dəfə N.A.Şilov tərəfindən tədqiq olunmuşdur.

7.4. REAKSİYALARIN MEXANİZMİ

Reaksiyaya girən maddələrin təbiətindən və onların qarşılıqlı təsir şəraitindən asılı olaraq reaksiyaların elementar aktında atom, molekul, ion və radikallar iştirak edə bilər. Bu baxımdan reaksiyalar gedişi mexanizminə görə *sadə, ion* və *radikal mexanizmli* reaksiyalara ayrılır.

Sadə mexanizmli reaksiyalar. Bu reaksiyalara molekullar arasında gedən reaksiyalar daxildir. Belə reaksiyalara aşağıdakı tənliklər üzrə gedən reaksiyaları misal göstərmək olar:

$$H_2(q) + I_2(q) = 2HI(q)$$

$$2NO(q) + Cl_2(q) = 2NOCl(q)$$

Molekullar valentdoymuş birləşmələr olduğundan sadə mexanizmli reaksiyalar yüksək aktivləşmə enerjisi ilə (150-450 kC/mol) xarakterizə olunur. Odur ki, bu tip reaksiyalar azlıq təşkil edir.

Əksər hallarda isə reaksiyalar elementar aktlarda ion və radikalların iştirakı ilə baş verir. Odur ki, kimyəvi reaksiyaların yekun tənlikləri adətən onların başvermə mexanizmini xarakterizə etmir.

İon reaksiyaları. Bu reaksiyalar yüklü hissəciklərin (ionların) iştirakı ilə baş verir. Odur ki, onların molekullarla qarşılıqlı təsiri, xüsusən müxtəlif işarəli ionlar arasında meydana çıxan təsir aşağı ionlaşma enerjisi (0-80 kC/mol) ilə xarakterizə olunur.

İonlar nəinki ion və polyar-kovalent tipli maddələrin ionlaşdırıcı həlledicilərdə həll olması hesabına, həmçinin maddələrə elektrik boşalmasının, temperaturun, yüksək enerjili şüaların təsirindən əmələ gələ bilər. Sonuncu hallarda molekulun elektron itirməsi müsbət yüklü molekulyar ionların, elektron birləşdirməsi isə mənfi yüklü molekulyar ionların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Belə molekullar yüksək dərəcədə reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik olurlar.

Zəncirvari reaksiyalar. Kimyəvi reaksiyaların molekulyar-kinetik baxımdan öyrənilməsi göstərir ki, onların əksəriyyəti radikal, yəni zənzirvari mexanizmlə baş verir. Zəncirvari reaksiyaların əsas xüsusiyyəti reaksiyaların aralıq mərhələlərində molekulların sərbəst (açıq spinli) elektrona malik qəlpələrinin

(fraqmentlərinin) əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Belə atom və atomlar qurupu radikallar adlanır. Radikallara misal olaraq $\cdot Cl$, $\cdot O\cdot$, $\cdot CH_3$, $\cdot\cdot C_2H_5$, $\cdot OH$ və s. göstərə bilərik.

Sərbəst radikalların iştirakı ilə gedən ardıcıl, paralel və qoşulmuş reaksiyaların əlaqəli sistemi zəncirvari reaksiya adlanır.

Bir çox yanma, partlayış, oksidləşmə-reduksiya və fotokimyəvi reaksiyalar zəncirvari mexanizm uzrə baş verir. Zəncirvari reaksiyaların müasir nəzəriyyəsi Nobel mükafatı laureatları N.N.Semyonov (Rusiya) və Xinşelvud (İngiltərə) tərəfindən irəli sürülmüşdür.

Zəncirvari reaksiyaların əsas mərhələləri aşağıdakılardan ibarətdir:

1. Zəncirin yaranması; 2. Zəncirin davam etməsi; 3. Zəncirin şaxələnməsi; 4. Zəncirin qırılması.

Zəncirvari reaksiyanın meydana çıxması valent doymuş molekullardan sərbəst radikalların əmələ gəlməsi ilə başlayır. Zəncirvari reaksiyaların belə başlanğıc mərhələsi müxtəlif yollarla meydana çıxa bilər.

Məsələn, HCl-un əmələ gəlməsi misalında belə mərhələ işıq kvantı təsirindən Cl_2-nin $Cl\cdot$ radikallarına parçalanması ilə başlayır:

$$Cl_2 + h\gamma \rightarrow \cdot Cl\cdot + Cl\cdot$$

Əmələ dələn $Cl\cdot$ radikalları H_2 ilə təsırdə olaraq $H\cdot$ radikalını meydana çıxarır:

$$Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$$

$H\cdot$ radikalı isə öz növbəsində Cl_2 molekulu ilə təsirdə olub $Cl\cdot$ radikalını əmələ gətirir:

$$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot \text{ və s.}$$

Zəncirvari reaksiyalar aktiv hissəciklərin reaksiyanın elementar aktı hesabına əmələ gəlməsi ilə xatakterizə olunur. Enerjinin ayrılması ilə gedən bir sıra reaksiyalarda ayrılan enerji hissəciklərin aktivləşməsinə sərf olunur. Bu, o zaman baş verir ki, reaksiyanın elementar aktında ayrılan enerji hissəciklərdə istilik zərbələrindən səpələnməyən formada cəmləşmiş olsun. Bu şərt o hallarda ödənilir ki, elementar aktda valent doymamış hissəciklər, yəni atom və ya radikallar alınmış olsun. Belə hissəciklər kifayət qədər enerjiyə malik olduqlarından zəncirvari reaksiyalarda aktiv mərkəzlərin əmələ gəlmələrinin meydana çıxmasına səbəb olur.

Sərbəst radikalların toqquşması zəncirin qırılmasına səbəb ola bilər:

$$Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$$

$$H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$$

Zəncirin qırılması əsasən sərbəst radikalların görüşməsi zamanı ayrılan enerjinin üçüncü maddəyə (M) verilməsi hesabına (üçqat toqquşma) baş verir:

$$Cl\cdot + Cl\cdot + M \rightarrow Cl_2 + M$$

Üçüncü maddə rolunu sistemdəki kənar qarışıqlar (inqibitor) və sistemin yerləşdiyi qabın divarı oynaya bilər.

Zəncirvari reaksiyaların göstərdiyimiz mərhələləri baxımından $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ qarşılıqlı təsirinin zəncirvari prosesini aşağıdakı kimi təsvir edə bilərik:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

1) $Cl_2 + h\gamma \rightarrow \cdot Cl\cdot + Cl\cdot$ zəncirin yaranması
2) $Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$ zəncirin davam etməsi
   $H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$ və s.

3) $H\cdot + H\cdot + M \rightarrow H_2 + M$ zəncirin qırılması

$Cl\cdot + Cl\cdot + M \rightarrow Cl_2 + M$

Zəncirvari reaksiyalar *şaxələnməmiş* və *şaxələnmiş* olmaqla iki qrupa ayrılır. Göstərilən H_2 və Cl_2–nin fotokimyəvi qarşılıqlı təsiri şaxələnməmiş zəncirvari reaksiyalara misaldır.

Şaxələnmiş zəncirvari reaksiyalar. Əgər zəncirvari reaksiyanın gedişində bir radikal əvəzinə iki və ya daha çox radikallar əmələ gələrsə, onda radikalların sayı artır və zəncirin şaxələnməsi baş verir (şək.7.5). Radikalların sayının artması ilə əlaqədar reaksiya olduqca böyük sürətlə, hətta partlayışla baş verə bilər. Misal olaraq guruldayıcı qazın partlayışla başa çatmasını göstərə bilərik. Şaxələnmiş zəncirvari reaksiya kimi bu prosesi aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:

1) $H_2 + O_2 \rightarrow 2OH\cdot$ zəncirin yaranması

2) $HO\cdot + H_2 \rightarrow H\cdot + HO\cdot$ zəncirin davam etməsi

3) $H\cdot + O_2 \rightarrow HO\cdot + \cdot O\cdot$ zəncirin şaxələnməsi

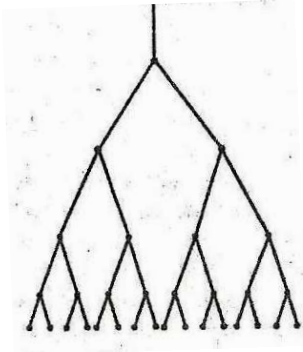
$\cdot O\cdot + H_2 \rightarrow H\cdot + HO\cdot$

4) $2H\cdot + M \rightarrow H_2 + M$ zəncirin qırılması

$2OH\cdot + M \rightarrow H_2O_2 + M$

Zəncirvari reaksiyalar təbiətdə və texnikada. Zəncirvari reaksiyaların öyrənilməsi göstərmişdir ki, bu reaksiyalar nəinki texnikada tətbiq olunan bir çox reaksiyaları əhatə edır, eləcə də atmosferdə gedən bir şox reaksiyalar da zəncirvari mexanizm üzrə gedir.

Yanacağın yanması, yəni onun oksigenlə reaksiyası zəncirvari mexanizmlə baş verir.



Şəkil 7.5. Şaxələnmiş zəncirvari reaksiyanın sxemi

Daxili yanacaq mühərriklərində reaksiyanın zəncirvari xarakteri mikropartlayışların (detonasiya) əmələ gəlməsinə səbəb ola bilər. Bunun qarşısını almaq üçün yanacağa zəncirin qırılmasına səbəb olan antidetonatorlar əlavə edilir. Müəyyən şəraitlərdə hidrogenin və digər növ yanacaqların yanması partlayışla baş verə bilər. Bir çox polimerləşmə reaksiyaları, karbohidrogenlərin oksidləçməsi, hallogenləşməsi və yüksək temperaturlarda parçalanması və s. zəncirvari mexanizmlə gedir.

7.5. FOTOKİMYƏVİ PROSESLƏR

Ümumi anlayış. *İşığın təsirindən gedən kimyəvi proseslər fotokimyəvi proseslər adlanır.* İşıq kvantı ($h\nu$: h - Plank sabiti, ν -isə işıq şüasının dalğa tezliyidir) təsirindən molekullar həyəcanlaşmış, yəni aktivləşmiş hala keçərək kimyəvi təsirə girirlər. İşığın təsirindən adi şəraitdə öz-özünə getməyən reaksiyalar ($\Delta G>0$) gedə bilər.

Fotokimyanın birinci qanununa görə ancaq udulmuş işıq fotokimyəvi aktiv işıq adlanır (*T.Qrotqus*). Odur ki, görünən işıq ancaq rəngli, yəni spektrin görünən oblastında işıq udan maddələrdə fotokimyəvi reaksiyalar meydana çıxara bilər. Məsələn, fotosintez bitgilərin yarpaqlarında olan yaşıl rəngli xlorofilin günəş şüasını udması hesabına baş verir. Fotosintezin ən mühüm reaksiyalarından biri kimi aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə gedən prosesi göstərmək olar:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2; \quad \Delta H^0_{298}=2815 \text{ kC}$$

Fotokimyanın ikinci qanununa (Eynşteyn-Ştark) görə hər udulan foton bir molekulun ilkin dəyişməsinə səbəb olur. Bir işıq kvantının udulması hesabına reaksiyaya girən molekulların sayı fotokimyəvi reaksiyanın kvant çıxımı adlanır. Fotokimyanın ikinci qanununa görə fotokimyəvi reaksiyanın kvant çıxımı

vahidə bərabər olmalıdır. Məsələn, kvant çıxımı vahidə yaxın olan asetonun fotoparçalanması aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə baş verir:

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow[250\text{-}320\ nm]{h\nu} CO + \text{digər məhsullar}$$

Paralel fotoproseslərin və öz-özünə baş verən tərsinə reaksiyaların nəticəsi olaraq kvant çıxımı vahiddən kiçik ola bilər.

Fotokimyəvi reaksiyaların texnikada tətbiqi. Işığa həssas materialların, xüsüsən də gümüş halogenidlərin fotoqrafik proseslərdə geniş istifadə olunması hamıya yaxşı məlumdur. İşığın təsirindən gümüş halogenidlər asanlıqla parçalanır. Məsələn:

$$2AgBr \xrightarrow{h\nu} 2Ag + Br_2$$

Hal-hazırda fotoqrafik material kimi dəmir, xrom, diazonium birləşmələrindən və bəzı polimerlərdən istifadə də böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Fotokimyəvi proseslər müxtəlif üzvi birləşmələrin, məsələn, tsiklobutanın, tsikloheksanın, metilmetakrilatın fotopolimerləşməsi ilə üzvi şüşənin alınmasında istifadə olunur.

Lazer texnikasında da fotokimyəvi proseslərdən geniş istifadə edilir.

7.6. KATALİZ

Ümümi anlayış. *Kiməvi reaksiyanın sürətini artıran, lakin reaksiyanın sonunda regenerasiya olunaraq dəyişməz qalan maddələrə katalizatorlar deyilir. Katalizatorun reaksiyanın sürətini dəyişməsi hadisəsi kataliz, katalizatorun iştirakı ilə gedən prosesə isə katalitik proses deyilir.*

Reaksiyanın sürətini azaldan katalizatorlar da mövcuddur. Belə katalizatorları mənfi katalizatorlar adlandırırlar.

Katalizatorların prosesin sürətinə təsiri *gücləndirici* və *istiqamətləndirici* olmaqla iki növ olur. İstiqamətləndirici təsir o zaman rol oynayır ki, ilkin kimyəvi sistem bir neçə termodinamik mümkün ola bilən istiqamətlərdə baş vermək imkanına malik olsun.

Katalitik reaksiyalar üçün bir sıra xüsusiyyətlər xarakterikdir. Bir qayda olaraq sistemə əsas reagentlərlə müqayisədə katalizator çox az miqdarda daxil edilir. Buna baxmayaraq əlavə edilən az miqdar katalizator reaksiya sürətinin qeyri-adi artmasına səbəb olur. Məsələn, platin qarasının bir hissəciyi saniyədə 10^5 H_2O_2 molekullarının parçalanmasına səbəb olur.

Katalitik proseslərdə katalizatorun fiziki halı dəyişə bilər. Məsələn, kristal MnO_2 iştirakı ilə $KClO_3$-ün katalitik parçalanmasında MnO_2 kiçik disspersiyalı toza çevrilir. Belə hallar katalizatorun kimyəvi reaksiyada iştirak edərək nəticədə regenerasiya olunmasını göstərir.

Bir sıra hallarda reaksiya məhsullarından biri katalizator rolunu oynayır. Belə reaksiyalar *avtokatalitik reaksiyalar* adlanır. Məsələn, oksalat ionlarının turş mühitdə MnO^-_4-ionları ilə oksidləşməsindən əmələ gələn Mn^{2+}-ionları katalitik təsir göstərir:

$$MnO^-_4 + C_2O_4^{2-} + 8H^+ = Mn^{2+} + 2CO_2 + 4H_2O$$

Katalizatorun xarakterik xüsusiyyətlərindən biri onun reaksiyanın termodinamikasına, yəni entalpiya və Hibbs enerjisinə təsir göstərməmsidir.

Reaksiya sürətinin katalitik artması katalizatorun reaksiyanın mexanizmini dəyişməsi ilə əlaqədardır. Bu zaman katalizator ilkin maddələrlə aktiv aralıq birləşmə əmələ gətirməklə reaksiyanın gedişi yolunu dəyişmiş olur.

Katalizatorların təsir mexanizmi aktiv aralıq birləşmə nəzəriyyəsi ilə ızah olunur. Bu nəzəriyyənin mahiyyətini sadə şəkildə aşağıdakı sxem üzrə göstərək:

$$A + B = AB \qquad \textit{zəif gedən reaksiya}$$

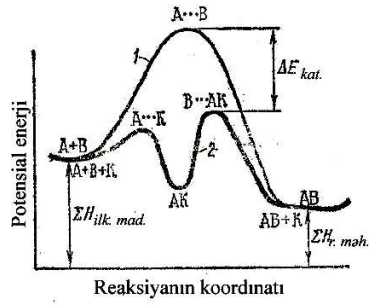
Sistemə daxil edilən katalizator (K) ilkin maddələrin birilə (məsələn, A) təsirdə olub aktiv aralıq birləşmə (aktiv kompleks) əmələ gətirir:

$$A + K = AK \qquad \textit{şürətlə gedən reaksiya}$$

Alınan aktiv aralıq birləşmə öz növbəsində ilkin maddələrin digəri ilə (B) sürətlə təsirdə olaraq reaksiya məhsulunu (AB) əmələ gətirir və katalizator ilkin halına qayıdır:

$$AK + B + AB + K \qquad \textit{sürətlə gedən reaksiya}$$

Katalizdə əmələ gələn aralıq məhsulların təbiəti olduqca müxtəlifdir. Belə birləşmələr adətən labil molekullardan və ya radikallardan ibarət olur. Şək.7.6-da göstərilən tənliklər üzrə reaksiyanın katalizatorsuz və katalizator iştiraki ilə gedişinin energetik sxemi verilmişdir.



Şəkil 7.6. Katalizatorsuz və katalizator iştirakı ilə reaksiyanın gedişinin energetik sxemi

Şəkildən görünür ki, katalizatorun iştirakı reaksiyanın aktivləşmə enerjisinin $\Delta E_{akt.}$ qədər azalmasına səbəb olur ki, bu da reaksiyanın sürətlənməsinə səbəb olur.

Dönən reaksiyalarda katalizator tarazlığın yerdəyişməsinə və tarazlıq sabitinə təsir göstərmir.

Beləliklə, katalizatorun reaksiya sürətini artırması onun reaksiyanın mexanizmini dəyişməklə aktivləşmə enerjisinin azalması hesabına baş verir

Kataliz faza əlamətlərinə görə homogen və heterogen katalizə ayrılır.

Homogen kataliz. *Katalizator və reaksiyaya daxil olan maddələr bir faza* (*qaz və ya maye*) *təşkil edərsə, belə kataliz homogen kataliz adlanır.*

Qaz və maye fazalı katalitik proseslər olduqca çoxdur. Qaz fazalı katalitik poseslər həm zəncirvari və həm də molekulyar mexanizmlə baş verir.

Zəncirvari mexanizmli katalitik proses. Zəncirvari reaksiyalarda katalizatorun təsiri adətən zəncirin inkişafında öz əksini tapır. Katalizator zəncirin yeni istiqamətdə meydana çıxmasına, zəncirin şaxələnməsinə və uzanmasına səbəb olmaqla reaksiyanı sürətləndirə bilər. Məsələn, CO-nun zəncirvari oksidləşməsi prosesini götürək. Katalizatorsuz reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:

1) $CO + O_2 = CO_2 + \cdot O\cdot$ *zəncirin yaranması*

2) $\cdot O\cdot + CO + M = CO_2 + M$ *zəncirin qırılması*
$\cdot O\cdot + O_2 + M = O_3 + M$
$O_3 + CO = CO_2 + O_2$

Burada artıq enerjini qəbul edən maddə (M) rolunu reasiya gedən qabın divarı oynaya bilər.

Quru CO və O_2 qarışığında reaksiya zəif gedir, zəncirin uzunluğu çox kiçik olur. Əgər sistemə katalizator kimi az miqdar su buxarı əlavə etsək $\cdot O\cdot + H_2O = 2OH\cdot$ prosesinin meydana çıxması hesabına zəncirin şaxələnməsi və bununla əlaqədar reaksiyanın kifayət qədər sürətlənməsi baş verir:

1) $CO + O_2 = CO_2 + \cdot O\cdot$ *zəncirin yaranması*

2) $\cdot O\cdot + H_2O = 2\cdot OH$ *zəncirin inkişafı və davam etməsi*
$\cdot OH + CO = CO_2 + H\cdot$
$H\cdot + O_2 = \cdot OH + \cdot O\cdot$
$\cdot O\cdot + H_2 = \cdot OH + H\cdot$

3) $H\cdot + H\cdot + M = H_2 + M$ *zəncirin qırılması*

$\cdot O\cdot + \cdot O\cdot + M = O_2 + M$

$H\cdot + \cdot OH = H_2O$

Molekulyar mexanizmli katalitik proses. Molekulyar mexanizmli katalitik proseslərə katalizator olaraq NO iştirakı ilə SO_2 -nin SO_3-ə oksidləşməsini göstərə bilərik:

Katalizatorsuz:

$O_2 + O_2 = 2SO_3$

Katalizator iştirak etdikdə:

$NO + 1/2O_2 = NO_2$

$NO_2 + SO_2 = SO_3 + NO$

Məhlulda gedən homogen katalitik peaksiyalar içərisində turş mühitdə H_3O^+, əsaslı mühitdə isə OH^- ionlarının katalitk təsirinə əsaslanan proseslər mühüm yer tutur. Belə reaksiyalara efirlərin sabunlaşması, nişastanın, amidlərin, asetalların hidrolizi, şəkərin innervasiyası və s daxildir. H_3O^+ və OH^- - ionlarına oxşar olaraq Brensted turşu və əsasları (bax 8.5**)**, məsələn, HCO_3^-, CH_3COO^-, NH_4^+, NH_3 və s. katalitik təsir göstərə bilər. H_3O^+ və OH^- - ionları hesabına baş verən turşu-əsas katalizindən fərqli olaraq Brensted turşu və əsaslarının katalitik təsirinə əsaslanan kataliz ümumi turşu-əsas katalizi adlanır.

Turşu katalizində aralıq birləşmənin əmələ gəlməsi katalizator molekulundan turşu kimi protonun əsas funksiyasını daşıyan ilkin maddələrdən birinin molekuluna keçməsi ilə izah olunur. Əsas katalizində isə aralıq birləşmə ilkin maddələrdən birinin (turşu kimi təsir göstərən) molekulundan protonun katalizatop molekuluna (əsasa) keçməsi hesabına əmələ gəlir.

Oksidləşmə-reduksiya katalizi. Bu kataliz elektron cütlərinin parçalanması və elektronun bir molekuldan digərinə keçməsi ilə gedən prosesləri əhatə edir. Belə reaksiyalara adətən müxtəlif

ionlarla katalikləşən proseslər aiddir. Misal olaraq yodidlərin xloratlarla oksidləşməsi reaksiyasını göstərmək olar:

$$6I^- + ClO_3^- + 6H^+ = 3I_2 + Cl^- + 3\,H_2O$$

I^- və ClO_3^- ionları eyni işarəli olduqlarından onlar arasında qarşılıqlı dəfetmə qüvvəsi təsir göstərir ki, bu da ionların qarşılıqlı təsirini çətinləşdirir. Göstərilən prosesi Fe^{2+}-ionları ilə katalitik sürətləndirmək olar. Fe^{2+} və ClO_3^-–ionları müxtəlif işarəli yük daşıdığından Fe^{2+}-ionları ClO_3^- - ionları ilə asanlıqla oksidləşir. Bu zaman əmələ gələn Fe^{3+}-ionları isə I^- -ionlarını oksidləşdirmiş olur.

Heterogen kataliz. *Əgər katalizatorlar və reagentlər müxtəlif fazalarda olarsa belə kataliz heterogen kataliz adlanır.* Heterogen katalizdə adətən katalizator bərk fazanı təşkil edir. Qazvari və ya maye maddələrin kimyəvi çevrilməsi katalizatorun səthində baş verir.

Heterogen katalizdə reaksiyanın yekun sürəti katalizatorun səth sahəsindən asılıdır. Heterogen reaksiyaların mexanizmi çox mürəkkəbdir və reaksiyanın təbiətindən asılıdır. Bütün katalitik heterogen proseslər adsorbsiya və desorbsiya mərhələlərindən ibarətdir. Katalizatorun səth atomları ilə reagentlərin adsorbsia qarşılıqlı təsir enerjisi nəticəsində reaksiyaya girən hissəciklərdə rabitələrin zəifləməsi, bəzi hallarda isə qırılması baş verir. Məsələn, katalizatorun səthində etilenin hidrogenləşməsi aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir.

Adsorbsiya:

$$C_2H_4 \xrightarrow{kat} C_2H_{4\ ads.}$$

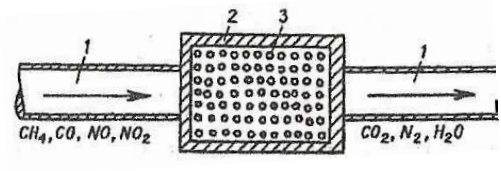
$$H_2 \xrightarrow{kat.} 2H_{ads.}$$

Desorbsiya:

$$C_2H_{4\ ads} + 2H_{ads.} \rightarrow C_2H_6$$

Heterogen kataliz haqqında müxtəlif nəzəriyyələr mövcuddur. Əksər nəzəriyyələrə görə reaksiya katalizatorun bütün səthində deyil, aktiv mərkəzlər adlanan sahələrdə baş verir. Belə aktiv mərkəzlərin sayı katalizatorun səth təbəqəsinin tərkibindən, katalizatorun hazırlanma üsulundan və onun səthinin işlənməsindən asılıdır. Adətən heterogen katalizator kimi yüksək səthlə xarakterizə olunan narın xırdalanmış tozlardan, o cümlədən üzərinə nazik katalizator təbəqəsi çəkilmiş məsaməli daşıyıcılardan istifadə olunur.

Ən geniş tətbiq olunan sənaye katalizatorlarına Pt, Pd, Rh, Ir, Fe, Ni, CuO, RuO_2 , V_2O_5 , NiO, Fe_2O_3, ZnO, SiO_2 , Cr_2O_3, Al_2O_3 , $AlCl_3$, WO_3, Ag_2O, alüminosilikatlar, seolitlər, metal kompleksləri daxildir. Bu katalizatorlar ammonyakın, nitrat və sulfat turşularının, metanolun, hidrogenin, xlorin, etilenin və digər kimya sənayesi məhsullarının istehsalında, karbohidrogenlərin krekinqində, marqarin istehsalında tətbiq olunur.



Şəkil 7.7. Avtomobilin işlənmiş qazlarının təmizlənməsi
1. İçərisindən işlənmiş qazlar keçən boru;
2. Neytrallaşdırıcı; 3. İçərisində katalizator olan qurğu

Katalizdən həmçinin ekoloji məsələlərin, məsələn, avtomobillərdə yanacağın yanma məhsullarının dəm qazından (CO) təmizlənməsində (şək.7.7), çirkab suların təmizlənməsində istifadə edilir.

Katalizatorun seçiciliyi. Əgər eyni bir maddə və ya maddələrdən bir neçə istiqamətdə yeni maddələrin əmələ gəlməsinin termodinamik mümkünlüyi varsa, katalizatorun seçiciliyi ön plana çıxır.

Katalizatorun verilmiş reaksiyalar içərisindən ancaq birinin sürətini artırması xassəsi onun seçiciliyi adlanır.

Məsələn, katalizatorun növündən və şəraitdən asılı olaraq etil spirtindən qırxa qədər maddə almaq mümkündür. Məsələn:

		Katalizator
$2C_2H_5OH$ –	$\rightarrow 2C_2H_4 + 2H_2O$	Al_2O_3, H_2SO_4
	$\rightarrow 2CH_3CHO + 2H_2$	Cu
	$\rightarrow C_4H_9OH + H_2O$	Na
	$\rightarrow C_4H_8 + H_2 + H_2O$	ZnO, Al_2O_3
	$\rightarrow CH_3COOC_2H_5 + 2H_2$	Cu və s.

Uyğun katalizator seçməklə CO və H_2-dən alkanlar, aromatik karbohidrogenlər, spirtlər, aldehidlər, ketonlardan ibarət olduqca müxtəlif birləşmələr almaq olar.

Fermentativ kataliz. *Orqanizmin həyat fəaliyyəti üçun lazım olan reaksiyaları sürətləndirən zülal təbiətli bioloji katalizatorlara fermentlər deyilir.* Fermentlərin iştirakı ilə gedən reaksiyalar daha yüksək sürət və seçiciliklə xarakterizə olunur. Bütün fermentlər zülal molekullarından ibarətdir. Fermentləri iki qrupa ayırmaq olar.

1. *Təmiz zülal fermentlər*. Bu fermentlərin katalitik təsiri zülal molekulunun quruluşu ilə əlaqədardır. Belə fermentlərə pepsini, tripsini, ximotripsini, ureazanı, papaini və s. misal göstərmək olar.

2. *Mürəkkəb fermentlər*. Mürəkkəb ferment molekulları zülal və qeyri-zülal komponentlərindən təşkil olunmuşdur. Bunlara oksidləşmə-reduksiya təsirli fermentlər daxildir. Mürəkkəb fermentlərin qeyri-zülal komponenti *prostetik qrup*, zülal komponenti isə *apoferment* adlanır. Asan dissosiasiya edən prostetik qruplara *kofermentlər* deyilir. Prostetik qruplarını itirmiş fermentlər öz aktivliyini də itirmiş olur. Eyni prostetik qruplara malik fermentlər müxtəlif səciyyəvi təsirlə xarakterizə olunurlar. Deməli, mürəkkəb fermentin katalitik təsiri prostetik qruplarla əlaqədardırsa, səciyyəvi təsiri isə koferment qrupla əlaqədardır.

Adətən fermentlər substratların çevrilməsini təmin edən bir və ya bir neçə aktiv mərkəzə malik olurlar. Aktiv mərkəzlər quruluşca bir neçə amin turşuları qalığından təşkil olunur.

Fermentativ proseslər bütün canlı orqanizmlərin həyat fəaliyyətinin əsasında durur. Canlı hüceyrənin kimyəvi funksiyası yağların, zülalların, karbohidratların sintezini həyata keçirtməkdən ibarətdir. Bütün bu proseslər nisbətən aşağı temperaturda fermentlərin iştirakı ilə həyata keçirilir və qısa müddətdə orqanizm üçün lazım olan maddələr sintez olunur.

Fermentlər yeyinti sənayesində böyük tətbiqi əhəmiyyətə malikdir. Fermentlərdən proteinazalar çörək bişirmədə, invertaza qənnadı sənayesində, pektinaza şirələr istehsalında, qlükozidaza nişastadan qlükozanın alınmasında istifadə olunur. Pendir, pivə, çoxlu miqdarda dərman maddələrinin və insan üçün lazım olan müəyyən məhsulların istehsalını fermentsiz təsəvvür etmək olmaz.

BÖLMƏ 3

MƏHLULLAR. OKSİDLƏŞMƏ - REDUKSİYA PROSESLƏRİ

Səkkizinci fəsil

MƏHLULLAR. DİSPERS SİSTEMLƏR

8.1. MƏHLULLARIN XARAKTERİZƏSİ

İki və daha çox komponentlərdən və onların qarşılıqlı təsir məhsullarından ibarət dəyişən tərkibli homogen sistemlərə məhlullar deyilir. Məhlullar tərkibcə həlledicidən və həllolan maddədən (maddələrdən) ibarətdir. Əgər məhlulun komponentlərindən biri maye, digərləri qaz və ya bərk maddələr olarsa, məhlulun həlledicisi maye komponent hesab olunur. Digər hallarda miqdarca çox olan komponent həlledici kimi qəbul edilir. Məsələn, etil spirti sudan ibarət məhlulda etil spirti ilə müqayisədə suyun miqdarı çox olarsa su, əks təqdirdə isə etil spirti həlledici rolunu oynayır.

Məhlulların tərkibcə bircinsliyi onları kimyəvi birləşmələrə, qeyri-sabitliyi isə mexaniki qarışıqlara oxşar edir. Odur ki, məhlullar mexaniki qarışıqlarla kimyəvi birləşmələr arasında aralıq mövqe tutur.

Məhlullar aqerqat halına görə qaz (qaz qarışıqları), maye və bərk məhlullara təsnif edilir.

Məhlullar içərisində ən çox praktiki əhəmiyyət kəsb edən maye məhlullardır. Əksər reaksiyalar məhlul mühitində baş verir. Məhlulda həll olan maddələrin molekulalar və ionlar şəklində olması onların görüşərək reaksiyanın elementar aktının meydana çıxmasına əlverişli şərait yaradır.

Məhlulun qatılığı və onun ifadə üsulları. Temperatur və tə-zyqlə yanaşı məhlulun əsas hal parametrlərinə həmçinin qatılıq daxildir. *Məhlulun qatılığı onun vahid kütləsinə, vahid həcminə və ya həlledicinin vahid miqdarına, vahid kütləsinə düşən həll olan maddənin kütləsi və ya miqdarı ilə ölçülür.* Praktikada qatılığın ən çox aşağıdakı ifadə üsullarından istifadə olunur:

K ü t l ə p a y ı **(ω).** *Məhlulun vahid kütləsinə düşən həllolan maddənin kütləsini göstərir:*

$$\omega = \frac{m}{g} \qquad 8.1$$

m-həll olan maddənin, g-isə məhlulun kütləsidir. Faizlə ifadə etsək yaza bilərik:

$$\omega,\% = \frac{m}{g}.100 \qquad 8.2$$

M o l y a r l ı q $(C_M;M)$**.** *Məhlulun 1 l-də həll olan maddənin molları sayını (miqdarını) göstərir.*

$$c_M = \frac{n}{V} \text{ mol/}l \qquad 8.3$$

$n = m/M$ olduğundan yaza bilərik

$$c_M = \frac{m}{MV} \text{ mol/}l \qquad 8.4$$

Burada n - həllolan maddənin miqdarı, m- bu maddənin kütləsi (q-la), V - məhlulun həjmi (l - lə), M - isə mol kütləsidir.

M o l y a r l ı q (c_m). Həlledicinin vahid kütləsinə düşən həllolan maddənin miqdarı ilə ölçülür.

$$c_m = \frac{n}{b} \text{ mol/kq} \qquad 8.5$$

Burada n - həllolan maddənin miqdarı, b - isə həlledicinin kütləsidir. Məsələn, c_m =2mol/kq olarsa həlledicinin 1kq-da 2mol sulfat turşusu həll olunduğu başa düşülür.

N o r m a l l ı q $(C_N; N)$ *məhlulun 1 l-də həll olan maddənin ekvivalentləri sayını ifadə edir:*

$$c_N = \frac{n_E}{V} \text{ mol-ekv./}l$$

$$n_E = \frac{m}{M_E}$$

olduğundan

$$c_N = \frac{m}{M_E V} \text{ mol-ekv./}l \qquad 8.6$$

olar. Burada m-həllolan maddənin kütləsi (q-la), M_E-bu maddənin ekvivalent kütləsi, n_e- onun ekvivalentləri sayı, V-isə məhlulun l-lə ifadə olunmuş həcmidir.

T i t r (T). *Məhlulun 1 ml (1 sm^3)-də həll olan maddənin qramlarla kütləsi məhlulun titri adlanır:*

$$T = \frac{m}{V} \text{ q/ml (sm}^3\text{)} \qquad 8.7$$

m- həllolan maddənin kütləsi, V- isə məhlulunun həcmidir.

M o l p a y ı (N_i). Məhlulun *i* komponentinin molları sayının (n_i) onun bütün komponentlərinin molları cəminə ($n_1 + n_{2.+...}$) olan nisbəti *i* komponentin mol payı adlanır:

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + ...} \qquad 8.8$$

Binar (iki komponentli) məhlul üçün yaza bilərik:

$$N_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \quad \text{və} \quad N_A = \frac{n_A}{n_B + n_A} \qquad 8.9$$

Burada N_B və N_A - uyğun olaraq həllolan maddənin və həlledicinin mol payıdır.

(8.9) ifadəsinə oxşar olaraq məhlulun qatılığını komponentlərin *həcm payı* (V_i) ilə də ifadə etmək olar:

$$V_B = \frac{v_B}{v_B + v_A} \text{ və } \quad V_A = \frac{v_A}{v_B + v_A} \qquad 8.10$$

Burada V_B və V_A uyğun olaraq həll olan maddənin və həlledicinin həcm payıdır. Qatılığın (8.10) ifadəsi qaz-qaz və maye-maye sistemlərindən ibarət məhlullar üçün faydalıdır.

Məhlulların əmələ gəlməsi. Məhlulu əmələ gətirən komponentlər fərdi haldan məhlula keçdikdə onlarda quruluş dəyişmələri ilə yanaşı həll olan maddə hissəcikləri ilə həllolan maddə hissəcikləri arasında qarşılıqlı təsir baş verir. Sonuncu təsir *solvatlaşma,* həlledici su olduqda isə *hidratlaşma* adlanır. Göstərilənlərlə əlaqədar olaraq sistemin xassələri dəyişmiş olur. Bu proses ilk növbədə istilik effektində (ΔH) və sistemin həcm dəyişməsində (ΔV) özünü büruzə verir. Məsələn, 1 litr su və 1 litr etil spirtindən əmələ gələn məhlulun həcmi 2 litr deyil 1,93 litr təşkil edir. Bunun səbəbi su və etil spirti molekullarının hidroksil qrupları arasında hidrogen rabitələrinin əmələgəlməsi

hesabına suyun buza oxşar quruluşunun pozulması ilə izah olunur.

Həllolma öz-özünə gedən proses ($\Delta G < 0$) olduğundan istiliyin udulması ($\Delta H > 0$) ilə gedən həllolma $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tənliyinə görə sistemin entropiyasının artması ($\Delta S > 0$) hesabına baş yerir. Əgər həllolma istiliyin ayrılması ($\Delta H < 0$) ilə gedərsə yuxarıdakı ümumi tənliyə müvafiq olaraq sistemin entropiya dəyişməsi: $\Delta S > 0$ və ya $\Delta S < 0$ ola bilər. Birinci hal mümkün olsa da ən çox ikinci hal müşahidə olunur. Bunun səbəbi həll olan maddə hissəciklərinin solvatlaşması hesabına sistemin nizamsızlıq dərəcəsinin artması ilə əlaqədardır. Solvatlaşma enerjisi nə qədər çox olarsa sistemin nizamlılıq dərəcəsi bir o qədər artmış olar.

Bir mol maddənin standart şəraitdə həll olmasının istilik effekti (*entalpiyası*) *standart həllolma istiliyi* (*entalpiyası*) $\Delta H^0_{298(h/0}$ *adlanır.*

Qeyd etdiyimiz kimi həllolma komponentlərin quruluş dəyişməsi ilə yanaşı həll olan maddə hissəciklərinin həll olan maddə hissəcikləri ilə solovatlaşması prosesi baş verir. Bu baxımdan kristal maddələrin həllolma istiliyi iki istilik effektinin cəmi kimi özünü büruzə verir:

$$\Delta H_{h/o} = \Delta H_{f/k} + \Delta H_{solv..} \qquad 8.11$$

Burada $\Delta H_{h/o}$ - həllolma, $\Delta H_{f/k}$ - faza keçidi, ΔH_{solv} - isə solvatlaşma entalpiyasıdır. Yuxarıdakı tənliyə uyğun olaraq məhlu-lun əmələ gəlməsində entropiya dəyişməsini isə aşağıdakı kimi ifadə edə bilərik:

$$\Delta S_{h/o} = \Delta S_{f/k} + \Delta S_{solv..} \qquad 8.12$$

Kristal maddənin həll olmasında göstərilən tənliklər üzrə enerji effektlərini izah edək. Kristal maddənin həll olması ilk növbədə onun kristal qəfəsinin dağılması ilə baş verir. Bu proses

istiliyin udulması ilə özünü büruzə verir. Odur ki, belə hallar üçün həmişə $\Delta H_{f/kx} > 0$ olur. Solvatlaşma isə məhlulun komponentlərindən asılı olmayaraq bütün hallarda həmişə ekzotermik proses olub $\Delta H_{solv} < 0$ qiyməti ilə xarakterizə olunur.

Həllolmanın yekun istilik effekti bu iki istilik effektlərinin ədədi qiymətlərindən aslıdır. Əgər ədədi qiymətcə $\Delta H_{f/k} > \Delta H_{solv}$ olarsa, həllolma istiliyin udulması, $\Delta H_{f/k} < \Delta H_{sovlv}$ olduqda isə həllolma istiliyin ayrılması ilə baş verir.

(8.12) tənliyi üzrə kristalın həll olması $\Delta S_{f/k} > 0$, solvatlaşma isə $\Delta S_{solv.} < 0$ ilə xarakterizə olunur. Lakin mütləq qiymətinə görə $\Delta S_{solv.}$ həmişə $\Delta S_{f/k}$ ilə müqayisədə xeyli kiçik olduğundan həllolma sistemin entropiyasının artması ilə baş verir.

Beləliklə, $\Delta H_{h/o} < 0$, $\Delta S_{h/o} > 0$ olduqda həllolma hər iki amilin, $\Delta H_{h/o} > 0$, $\Delta S_{h/o} > 0$ olduqda həllolma ancaq entropiya amilinin hesabına baş verir.

Həllolma qabiliyyəti. Həllolma bir maddə hissəciklərinin digər maddə hissəcikləri mühitində diffuziyası hesabına paylanması ilə baş verən öz-özünə gedən prosesdir.

Həllolan maddənin həlledici mühitinə daxil etdikdə öz-özünə həllolma prosesi baş verir ($\Delta G < 0$). $\Delta G < 0$ qiyməti ilə xarakterizə olunan məhlullar *doymamış məhlul* adlanır.

Həllolma prosesi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tənliyi üzrə sistemin entalpiya və entropiya amillərinin bərabərləşməsinə ($\Delta G = 0$) qədər davam edir. Bu halda həll olmanın hərəkətverici qüvvəsi tükənmiş olur və məhlul həqiqi tarazlıq halına keçir. Belə məhlullar doymuş məhlullar adlanır. Deməli, *doymuş məhlulların termodinamik tarazlıq şərti Hibbs enerji dəyişməsinin sıfıra bərabər olmasıdır.* Xarici şəraitin (p,T) sabitliyi şəraitində doymuş məhlulların qatılığı zamandan asılı olmayaraq dəyişməz qalır.

Maddələrin həllolma qabiliyyəti onların doymuş məhlullarının qatılığı ilə ölçülür.

Maddənin həllolma qabiliyyəti standart şəraitdə ($t = 25^0S$, $p = 1atm$) onun doymuş məhlulunun 1 litrində həllolan maddənin

molları sayı (miqdarı) və ya kütləsi və 1kq həlledicidə həllolmuş kütləsi ilə ölçülür. Bu kəmiyyət *həllolma əmsalı* adlanır. Göstərilən tərifə əsasən həllolma əmsalının ölçü vahidi uyğun olaraq mol/l, q/l və q/kq olacaqdır.

Yaxşı həll olan maddələrin həllolma qabiliyyəti adətən susuz maddənin 25^0S 100q həlledicini doyduran kütləsi ilə ölçülür.

Bir sıra hallarda maddələrin qatılığı onların doymuş məhlullarının qatılığından çox olan məhlullarını almaq mümkündür. Belə məhlullar *ifrat doymuş məhlullar* adlanır. İfrat doymuş məhlullar üçün $\Delta G > 0$ olduğundan onlar zahiri tarazlıqda olan davamsız sistemlərdir. Odur ki, belə məhlul olan qabı sirkələdikdə, məhlulu qarışdırdıqda, məhlula həll olan və ya digər maddələrin kristalını daxil etdikdə ifrat doymuş məhlul doymuş məhlul halına keçir və həll olan maddənin artığı kristallaşaraq çökür. İfrat doymuş məhlulları maddələrin qaynar doymuş məhlullarını ehtiyatla, tədricən soyutmaqla əldə etmək olar. İfrat doymuş məhlul əmələ gətirən maddələrə $Na_2SO_4.10H_2O$, $Na_2S_2O_3.5H_2O$, $Na_2B_4O_7.10H_2O$, CH_3COONa və s. misal göstərmək olar.

Həllolma qabiliyyətinin maddənin təbiətindən asılılığı. Məhlulda hissəciklərin qarşılıqlı təsirinin mürəkkəbliyi və maye halının ümumi nəzəriyyəsinin mövcud olmaması ilə əlaqədar maddələrin həllolma qabiliyyətini qabaqcadan müəyyənləşdirmək və hesablamaq mümkün deyildir. Əgər həll olan maddə hissəcikləri arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri həlledici molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələrinə yaxın olarsa, belə halda həll olan maddə və həlledici bir-birində istənilən nisbətdə həll olur. Məsələn, benzol toluolda, su etil spirtində istənilən nisbətdə həll olurlar. Kristal naftalin qeyri-polyar həlledicilərdə yaxşı həll olur və s.

Çoxsaylı təcrübələrin nəticəsi *"oxşar oxşarda həll olur"* qaydasının meydana çıxmasına səbəb olmuşdur. Bu qaydaya görə qeyri-polyar maddələr qeyri-polyar həlledicilərdə, polyar və ion tipli maddələr isə polyar həlledicilərdə həll olurlar. Məsələn, ion

tipli maddə olan NH_4Cl polyar həlledici kimi suda yaxşı həll olduğu halda, qeyri-polyar həlledici olan benzolda praktiki həll olmur.

Bir sira maddələrin bu və ya digər həlledicidə yüksək dərəcədə yaxşı həll olması onlar arasında hidrogen rabitəsinin və ya donor-akseptor mexanizmli kovalent rabitənin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Məsələn, su və etil spirtinin bir-birində istənilən nisbətdə həllolması etil spirti və su molekullarının hidroksil qrupları arasında hidrogen rabitəsinin yaranması, suda praktiki həll olmayan AgCl-in maye ammonyakda yaxşı həll olması isə Ag^+ və NH_3 molekulları arasında donor-akseptor rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə bağlıdır.

Kristal maddələrin suda həll olması kristal qəfəs enerjisi ilə ionların hidratlaşma enerjiləri arasındakı fərqdən asılıdır. Bu fərqi isə hələlik nəzəri olaraq lazımi dəqiqliklə hesablamaq mümkün deyildir. Odur ki, kristal maddələrin həllolma qabiliyyətlərinin müəyyən edilməsi empirik qanunauyğunluqlara əsaslanır. Belə ki, qələvi metalların və ammoniumun demək olar ki, bütün duzları suda yaxşı həll olur. Nitratlar, sulfatlar (qələvi torpaq metallarının və qurğuşunun sulfatlarından başqa), xloridlər ($AgCl$, Hg_2Cl_2, $RbCl_2$ və TlCl-dən başqa) suda yaxşı həll olurlar. Keçid metallarının sulfidləri, fosfatları, karbonatları, hidroksidləri suda praktiki həll olmurlar və s.

8.2. XARİCİ ŞƏRAİTİN HƏLLOLMAYA TƏSİRI

Doymuş məhlul həqiqi tarazlıqla xarakterizə olunduğundan təzyiq və temperaturun maddənin həllolma qabiliyyətinə təsiri Le Şatalye prinsipinə tabedir. Temperatur və təzyiqin təsir xarakteri $\Delta H_{h/o}$ və həllolmada həcm dəyişməsinin ΔV işarəsindən və bu parametrlərin mütləq qiymətlərindən asılıdır.

Qazların mayelərdə həll olması. Qazların mayelərdə həll olması həmişə istiliyin ayrılması ilə baş verir ($\Delta H_{h/o} < 0$). Odur ki, temperaturun artması Le Şatalye prinsipinə əsasən qazın həllolma

qabiliyyətinin azalmasına səbəb olur. Məsələn, suyu qaynatmaqla onda həll olmuş havanı tamamilə qovub çıxartmaq olar.

Qazların mayelərdə həll olması həcm azalması ilə baş verdiyindən təzyıqin artması Le Şatalye prinsipinə görə qazın həllolma qabiliyyətini artırmış olur.

Qazın mayedə həll olması onun maye üzərindəki parsial təzyiqi ilə düz mütənasibdir (Henri qanunu, 1802).

Henri qanunu çox da yüksək olmayan təzyiqlər və qaz molekulları ilə həllerdici molekulları arasında kimyəvi qarşılılıqlı təsir olmayan hallar üçün doğrudur.

Mayelərin mayelərdə həll olması. Mayelərin mayelərdə həll olmasında onların molekulları arasında baş verən qarşılıqlı təsir qüvvələrindən asılı olaraq üç hal baş verə bilər: 1) sərhədsiz həllolma, 2) sərhədli həllolma, 3) praktiki həll olmamaq.

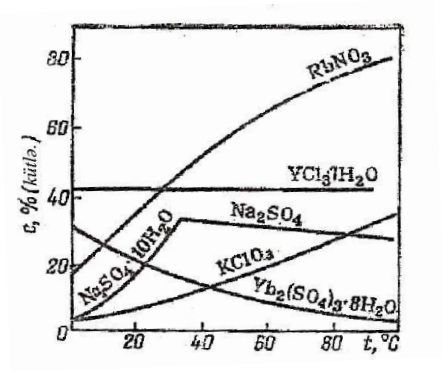
Bir-birində sərhədsiz həll olan mayelərə göstərdiyimiz kimi su-etil spirti, benzol-toluol sistemlərini, sərhədli həll olanlara anilin-su, praktiki həll olmayan mayelərə isə su-benzol, su-toluol və s. sistemlərini misal göstərə bilərik.

Sərhədli həllolmada temperaturun artması mayelərin qarşılıqlı həll olmasını artırır. Müəyyən temperaturlarda isə mayelərin qarşılıqlı həll olması sərhədsiz həll olmaya keçir. Belə temperaturlar *böhran temperaturları* adlanır. Məsələn, su-fenol sistemi üçün böhran temperaturu $66{,}4^0$S-dir. Bu temperaturdan baş-layaraq su və fenol bir-birində sərhədsiz həll olur.

Bərk maddələrin mayelərdə həll olması. Qazlardan fərqli olaraq bərk maddələrin mayelərdə həll olması $\Delta V_{h/o} \approx 0$ olduğundan praktiki olaraq təzyiqdən asılı deyildir.

Bərk maddələrin həllolma qabiliyyətinin temperaturdan asılılığı həllolma istiliyinin ($\Delta H_{h/o}$) işarəsindən və mütləq qiymətindən asılıdır. Bərk maddələrin həllolma qabiliyyətlərinin temperaturdan asılılığı bir çox hallarda həllolma əyriləri şəklində qrafiki ifadə olunur (şək.8.1).

Qrafikdən görünür ki, temperaturun 0^0S-dən 100^0S-yə qədər artması $RbNO_3$ və $KClO_3$-ün həllolma qabiliyyətinin dəfələrlə artmasına səbəb olur. Bunun səbəbi bu duzların həll olmasının istiliyin udulması ilə əlaqədar Le Şatalye prinsipinə əsasən həllolma qabiliyyətinin temperaturla düz mütənasib asılılığa malık olması ilə bağlıdır.



Şəkil 8.1. Bəzi duzların həllolma qabiliyyətinin temperaturdan asılılığı

Əksər kristal maddələrin həllolma prosesi endotermik proses olduğundan əksər bərk maddələrin həllolma qabiliyyətləri də temperaturun artması ilə artır.

$Yb_2(SO)_4.18H_2O$-nun həllolması ekzotermik proses olduğundan temperaturun atması onun həllolma qabliyyətinin azalmasına səbəb olur.

$YCl_3.7H_2O$-nun həllolma qabiliyyəti isə temperaturdan asılı deyildir. Bunun səbəbi bu duzun həllolma istiliyinin praktiki olaraq sıfıra bərabər olması ilə əlaqədardır. $Na_2SO_4.10H_2O$-nun həllolma əyrisində sınmanın meydana çıxması sınma nöqtəsinə uyğun gələn temperaturdan yuxarı temperaturda kristalhidratın susuz duza çevrilməsi ilə bağlıdır. Belə ki, $Na_2SO_4.10H_2O$-nun həllolma prosesi endotermik olduğu halda, Na_2SO_4-ün həllolması ezotermik prosesdir.

8.3. MADDƏNİN BİR-BİRİNDƏ QARIŞMAYAN İKİ MAYE ARASINDA PAYLANMASI

Paylanma qanunu. Bir-birində qarışmayan iki mayedən ibarət sistemə daxil edilən hər hansı maddənin fazalar arasında paylanması Nernstin paylanma qanununa tabedir. Bu qanunu aşağıdakı kimi ifadə etmək olar.

Maddənin bir-birində qarışmayan mayelərdə (*fazalarda*) *tarazlıq qatılıqlarının nisbəti sabit temperaturda sabit kəmiyyətdir:*

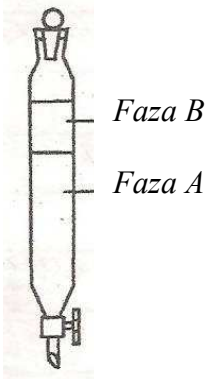
$$K_{pay.} = c_A / c_B \qquad 8.13$$

Burada K_{pay}– paylanma əmsalı, c_A və c_B – isə maddənin *A* və *B* mayelərində (fazalarda) tarazlıq qatılıqlarıdır.

Ekstraksiya. *Maddənin bir həlledici mühitindən digərinə köçürülməsi prosesi ekstraksiya adlanır.* Ekstraksiyanın əsasında paylanma qanunu durur. Maddənin ilkin mühitdən (faza A) köçürmək üçun istifadə edilən maye (faza *B*) *ekstragent,* ekstraksiya olunan maddənin ekstragentdə məhlulu isə *ekstrakt* adlanır.

Maddələrin ekstraksiya üsulu ilə ayrılmasında müxtəlif həcmli ayırıcı qıflardan istifadə olunur (şək.8.2).

Sənaye miqyasında ekstraksiya məhlul və ekstragentin əks axını metodu ilə həyata keçirilir. Ekstraksiyadan radioaktiv maddələrin parçalanma məhsullarının və xassəcə oxşar maddələrin ayrılmasında, filizlərdən nadir elementlərin və bitki xammallarından üzvi maddələrin çıxarılmasında, dərman maddələrinin qarışıqlardan təmizlənməsində və s. geniş istifadə olunur.



Şəkil 8.2.
Ayırıcı qıf

8.4.MƏHLULLARIN ÜMUMİ XASSƏLƏRİ

İdeal məhlullar. Məhlulların ümumi xassələrinə həllolan maddələrin qatılığından asılı olan, lakin onların təbiətindən asılı olmayan xassələri daxildir. Belə xassələr igeal qazlara oxşar olaraq ancaq ideal məhlullarda özünü büruzə verə bilər.

İdeal məhlul dedikdə məhlulun elə halı təsəvvür olunur ki, bu halda məhlulu əmələ gətirən hissəjiklər arasında onların ni-zamsız toqquşmalarından başqa heç bir qarşılıqlı təsir mövjüd olmasın.

İdeal məhlullardan fərqli olaraq real məhlullarda hissəciklərin xaotik toqquşmaları ilə yanaşı həllolan maddə hissəciklərinin solvatlaşması və onlar arasında elektrostatik cəzb və dəfetmə qüvvələrinin təsir göstərməsi bu məhlulların xassələrinin ideal məhlulların xassələrindən kənara çıxmasına səbəb olur.

Kimyəvi rabitə və quruluş etibarilə oxşar olan qeyri-polyar mayelərin, məsələn, toluol və benzolun bir-birində həllolmasının istilik effekti və həcm dəyişməsi praktiki sıfıra bərabər olur: $\Delta H \approx 0$, $\Delta V \approx 0$. Qeyri-elektrolit maddə məhlulunda hissəjiklər anjaq molekullar şəklində olduğundan solvatlaşma, hissəjiklər arası dəf və cəzbetmə qüvvələri zəif olur. Odur ki, qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarına ideal məhlul kimi baxmaq olar.

İdeal məhlulların xassələri seyrəkləşmiş qazların xassələrinə oxşar olaraq həll olan maddələrin təbiətindən asılı deyildir.

Məhlulların ümumi xassələrinə uçucu olmayan qeyri-elektrolitlərin durulaşmış məhlullarının xassələri daxildir. Bunlara məhlulların buxar təzyiqi, qaynaması və donması, osmos təzyiqi daxildir.

Məhlul üzərində buvar təzyiqi. Məlumdur ki, xarici şəraitin sabitliyı (p,T) şəraitində hər bir maye müəyyən doymuş buxar təzyiqi ilə xarakterizə olunur. Doymuş buxar sistemin həqiqi tarazlıq halını xarakterizə edir. Bu halda $\Delta G = 0$, $v_{\text{buxarlanma}} = v_{\text{kondesləşmə}}$ olur. Tarazlıqda olan belə sistemə hər

hansı qeyri-elektrolit daxil etsək həlledicinin qatılığı azaldığından tarazlıq Le Şatalye prinsipinə görə buxarın kondesləşməsi istiqamətində yer dəyişəcəkdir. Bu yerdəyişmə yeni tarazlığın bərpasına qədər davam edir. Aydındır ki, yeni tarazılıq halında həlledicinin buxar təzyiqi bu həlledicinin təmiz haldakı buxar təzyiqindən az olacaqdır.

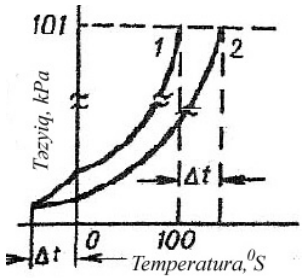
Göstərilən qanunauyğunluq əsasında R.Raul (Fransa) aşağıdakı qanunu kəşf etmişdir:

Məhlul üzərində həlledicinin buxar təzyiqinin nisbi azalması həll olan maddənin mol payına bərabərdir:

$$(p_o - p) / p_0 = N_B \qquad 8.14$$

Burada p_0 və p- uyğun olaraq həlledicinin təmiz həlledici və məhlul üzərində doymuş buxar təzyiqi, $(p_o - p) / p_0$ məhlul üzərində buxar təzyiqinin nisbi azalması, N_B – isə həllolan maddənin mol payıdır (bax formula 8.9).

Məhlulların qaynaması və donması. Raul qanunundan iki nəticə çıxır. *Birinci nəticəyə görə məhlulun qaynama temperaturu onun həlledicisinin qaynama temperaturundan yüksəkdir.* Bu onunla əlaqədardır ki, məhlul üzərində həlledicinin buxar təzyiqinin xarici təzyiqə bərabərləşməsi (qaynama şərti) təmiz həlledicinin buxar təzyiqinə nisbətən daha yüksək temperaturda baş verir (şək.8.3). Bu zaman məhlulun qaynama temperaturunun yuxarı qalxması ($\Delta T_{qay.}$) məhlulun molyallığı c_m (formula 8.5) ilə düz mütənasibdir:



Şəkil 8.3. Təmiz həlledici (su) (1) və məhlul (2)üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı

$$\Delta T_{qay.} = K_e\, c_m \qquad 8.15$$

Burada K_e - həlledicinin *ebulioskopik* sabiti adlanır.

Raul qanunundan çıxan ikinci nəticəyə görə *məhlulun donma temperaturu onun həlledicisinin təmiz haldakı donma temperaturundan kiçikdir.* Bunun səbəbi məhlul üzərində həlledicinin buxar təzyiqinin bu həlledicinin təmiz haldakı buxar təzyiqindən az olması ilə bağlıdır.

Məhlulun qaynama temperaturunun azalması onun molyallığı ilə düz mütənasibdir:

$$\Delta T_{don..} = K_k c_m \qquad 8.16$$

$\Delta T_{qay.}$ ($\Delta T_{don.}$) – məhlulun və təmiz həlledicinin qaynama (donma) temperaturları arasındakı fərqdir.

(8.15) və (8.16) tənliklərinə görə $c_m = 1$ olarsa, $\Delta T_{qay} = K_e$ və $\Delta T_{don} = K_k$ olar. Deməli, K_e *və* K_k molyallığı vahid olan məhlulun uyğun olaraq qaynama temperaturunun yuxarı qalxmasını və donma temperaturunun aşağı düşməsini göstərir.

Cədvəl 8.1. Bəzi həlledicilərin ebulioskopik və krioskopik sabiti

Həlledicinin sabitləri, kq.K.mol	Həlledici			
	su	etanol	benzol	Karbon 4- xlorid
K_e	0,52	1,22	2,53	5,02
K_k	1,85	1,99	5,12	29,8

K_e *və* K_k həlledicinin təbiətindən asılıdır. Cəd.8.1-də bəzi həlledicilərin ebulioskopik və krioskopik sabitləri verilmişdir. (8.15) və (8.16) tənliklərindən istifadə edərək həllolan maddənin molyar kütləsini təyin etmək olar. Bunun üçün təcrübi olaraq məhlulun qaynama və ya donma temperaturunu təyin etmək lazımdır. Həllolan maddənin və həlledicinin məlum kütləsi (m_B və m_A) əsasında həllolan maddənin molyar kütləsini aşağıdakı formulla hesablamaq olar:

$$M = \frac{K}{\Delta T} \cdot \frac{m_B}{m_A} \cdot 10^3 \qquad 8.17$$

Burada K- seçilən üsuldan asılı olaraq K_e və ya K_k-nı, ΔT-isə $\Delta T_{qay.}$ və ya ΔT_{don}-ni göstərir.

Bu üsullar uyğun olaraq molekul kütləsinin təyininin *ebulioskopik (məhlulun qaynama temperaturuna görə) və krioskopik (məhlulun donma temperaturuna görə) metodları adlanır.*

Osmos təzyiqi. Məhlulun homogenləşməsi həlledici molekullarının və həllolan maddə hissəciklərinin qarşılıqlı diffuziyası hesabına baş verir. Əgər qatılıqları müxtəlif olan iki məhluldan birini digərinin üzərinə ehtiyatla əlavə etsək ilkin halda alınan sistem qeyri-bircinsli olacaqdır. Müəyyən müddətdən sonra həllolan maddə hissəcikləri sistemin bütün həcm boyu bərabər paylanacaqdır. Sistemin bu halda homogenləşməsi həlledici molekullarının qatılıq az olan oblastdan qatılıq çox olan oblasta, həllolan maddə hissəciklərinin isə qatılıq böyük olan oblastdan qatılıq az olan oblasta öz-özunə diffuziyası hesabına baş verir. Göründüyi kimi sistemin homogenləşməsi həm həlledici molekullarının və həm də həll olan maddə hissəciklərinin diffuziyası hesabına baş verir. Əgər bu məhlulları yalnız həlledici molekullarını buraxan *yarımsızdırıcı* arakəsmə ilə təcrid etsək, sistemin homogenləşməsində ancaq həlledici molekulları iştirak edəcəkdir. Yəni həlledici molekulları yarımsızdırıcı arakəsmə vasitəsilə qatılığı az olan məhluldan qatılığı çox olan məhlula diffuziya edəcəkdir. Bu proses yarımsızdırıcı arakəsmənin hər iki tərəfində məhlulların qatılığının bərabərləşməsinə, yəni sistemin homogenləşməsinə qədər davam edəcəkdir. Yarımsızdırıcı arakəsmə vasitəsilə həlledicinin belə birtərəfli diffuziyası *osmos* adlanır. Osmos hadisəsi zamanı yarımsızdırıcı arakəsmənin bir tərəfində məhlulun həcminin azalması, diğər tərəfində isə artması baş verir. Bunun nəticəsi olaraq həcm dəyişməsinə müvafiq olaraq yarımsızdırıcı pərdə müəyyən

təzyiqə məruz qalır. Osmos hadisəsi ilə əlaqədar meydana çıxan bu təzyiq *osmos təzyiqi* adlanır.

Məhlulun osmos təzyiqı onun qatılığı və temperaturla düz mütənasibdir. Vant-Hoff müəyyən etmişdir ki, məhlulun osmos təzyiqinin hesablanmasında ideal qazın hal tənliyindən istifadə etmək olar:

$$\pi V = nRT \text{ və ya } \pi = \frac{n}{V}RT \qquad 8.18$$

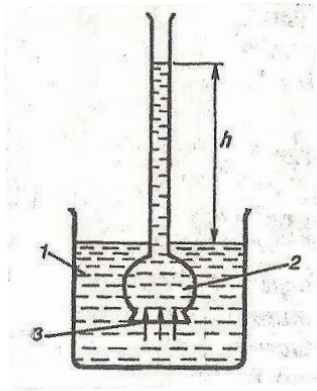
$n/V = c$ olduğundan yaza bilərik:

$$\pi = cRT \qquad 8.19$$

Burada π-osmoc təzyiqı, n – məhlulun V həcmində həllolan maddənın miqdarı, c – isə məhlulun molyar qatılığıdır.

$n = m/M$ (m-maddənın kütləsi, M- isə molyar kütləsidir) olduğundan (8.18) tənliyini aşağıdakı şəkildə yaza bilərik:

$$\pi V = mRT/M \qquad 8.20$$



Şəkil 8.4. Osmometrin sxemi

Göstərilən tənlik osmos təzyiqi əsasında həllolan maddənin molekul kütləsini hesablamağa imkan verir. Məhlulun osmos təzyiqi təcrübi olaraq osmometr adlanan cihazla (şək.8.4) ölçülür. Osmometrin kürəvari hissəsində yerləşdirilən məhlul bu məhlulun təmiz həlledicisi mühitinə daxil edilir. Bu zaman həlledici yarımsızdırıcı pərdə vasitəsilə məhlula diffuziya edir.

Zaman keçdikcə məhlulun durulaşması ilə əlaqədar osmometrin silindrik borusunda məhlulun səviyyəsinin yuxarı qalxması müşahidə olunacaqdır. Bu proses müəyyən h hündürlükdə hidrostatik təzyiqin məhlulun osmos təzyiqinə bərabərləşməsinə (tarazlıq halına) qədər davam edəcəkdir. Tarazlıq halında osmos təzyiqi xarici təzyiqə bərabərləşmiş olur. Bu zaman həlledici molekullarının məhlula, məhluldan isə əksi-

nə, təmiz həlledici mühitinə diffuziya sürətləri bərabərləşmiş olur və dinamik tarazlıq yaranır. Əgər qatı məhlula edilən xarici təzyiq osmos təzyiqindən çox olarsa ($p > \pi$), bu zaman həlledici molekullarının qatı məhluldan duru məhlula (və ya təmiz həllediciyə) keçməsi baş verəcəkdir. *Tərsinə* (*və ya geriyə*) *osmos* adlanan bu prosesdən təbii və çirkab suların təmizlənməsində, dəniz sularından içməli suyun alınmasında istifadə olunur.

Osmos canlı orqanizmlərdə gedən bioloji proseslərdə, məsələn, suyun hüceyrələrə və digər bioloji quruluşlara daxil olmasında mühüm rol oynayır. Osmos təzyiqləri eyni olan məhlullara *izotonik* məhlullar deyilir. Osmos təzyiqi hüceyrədaxili osmos təzyiqindən çox olan məhlul *hipertonik*, az olan məhlul isə *hipotonik* məhlul adlanır. Qanın orta osmos təzyiqi 36^0S üçün 780 kPa-a bərabərdir.

Şəkərin və xörək duzunun hipertonik məhlulları məhsulların konservləşdirilməsində geniş istifadə olunur. Çünki belə məhlullar mikroorqanizmləri susuzlaşdıraraq onları məhv edir.

8.5. ELEKTROLİT MƏHLULLARI

Elektrolitik dissosiasiya.1887-ci ildə Vant-Hoff təcrübi olaraq müəyyən etmişdir ki, turşu, əsas və duz məhlullarının osmos təzyiqi (8.19) tənliyi üzrə hesablanan nəzəri qiymətlərdən çoxdur. Bu hal həmçinin göstərilən sinif birləşmələri məhlullarının nisbi buxar təzyiqinin və donma temperaturlarının azalmasında, qaynama temperaturlarının yuxarı qalxmasında da özünü göstərir. Belə məhlullara qeyri-elektrolitlərin durulaşmış məhlullarının ümumi qanunları olan Raul və Vant-Hoff qanunlarını tətbiq etmək üçün Vant-Hoff bu qanunların riyazı tənliklərinə izotonik əmsal (i) adlanan düzəliş əmsalı daxil etmişdir:

$$(p - p)/p^0 = iN_B \qquad 8.20$$

$$\Delta T_{qay.} = iK_e C_m \qquad 8.21$$

$$\Delta T_{don} = iK_k C_m \qquad 8.22$$

$$\pi = icRT \qquad 8.23$$

İzotonik əmsal göstərilən tənliklərin sol tərəfindəki kəmiyyətlərin təcrübi qiymətlərinin (8.14), (8.15), (8.16) və (8.19) tənlikləri üzrə hesablanmış nəzəri qiymətlərdən neçə dəfə çox olduğunu göstərən kəmiyyətdir.

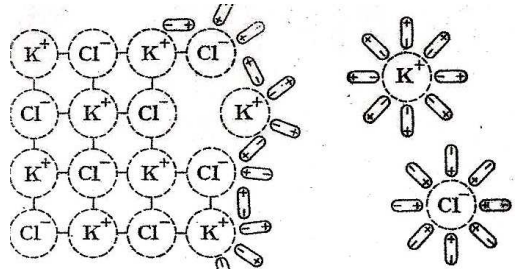
S.Arrenius müəyyən etmişdir ki, Raul və Vant-Hoff qanunlarına tabe olmayan turşu, əsas duz məhlulları qeyri-elektrolit məhlullarından fərqli olaraq elektrik keçiriciliyə malikdir. Bununla əlaqədar məhlulları elektrik cərəyanı keçirməyən maddələr *qeyri-elektrolitlər,* məhlulları elektrik cərəyanı kecirən maddələr isə *elektrolitlər* adlandırılmışdır.

Məhlulların ümumi xassələrinin həll olan maddənin təbiətindən asılı olmayıb ancaq məhlulda həll olan maddə hissəciklərinin sayından asılılığını və elektrolit məhlullarının cərəyan keçirməsini rəhbər tutaraq S.Arrenus elekrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsini irəli sürmüşdür. Bu nəzəriyyəyə görə elektrolitlər suda həll olduqda onları təşkil edən molekullar, ion qəfəsli maddələrdə quruluş vahidləri (məsələn, NaCl) elektrik yükü daşıyan *ionlar* adlanan hissəciklərə *dissosiasiya* (və ya *ionlaşma*) edir. Nəticədə məhlulda hissəciklərin ümumi sayı artır ki, bu da elekrolit məhlullarının qeyri-elektrolit məhlullarının qanunlarına tabe olmamasına səbəb olur. Arrenius təliminin sonrakı təkmilləşdirilməsi müasir elektrolit dissosiasiya nəzəriyyəsinin yaranmasına səbəb olmuşdur.

Dissosiasiya prosesi. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinə görə elektrolitlərin suda həll olduqda ionlara dissosiasiya etməsi onları təşkil edən hissəciklərin (molekul, quruluş vahidi) həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsirı (solvatlaşması) hesabına baş verir. Odur ki, məhlulda ionlar sərbəst olmayıb həlledici molekulları ilə solvatlaşmış, həlledici su olarsa hidratlaşmış vəziyyətdə olurlar.

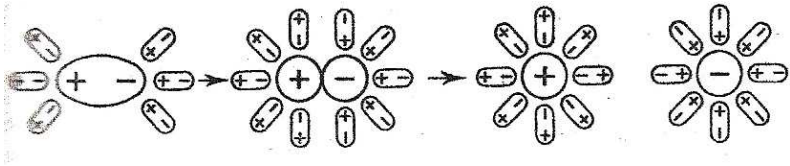
Maddələrin həlledici kimi suda dissosasiya mexanizmi həll olan maddənin ion qəfəsli və ya polyar-kovalent tipli olmasından asılıdır.

Birinci halı ion qəfəsli kristal maddə kimi KCl misalında izah edək.



Şəkil 8.5 . İon qəfəsli kristal maddənin dissosiasiya sxemi

Kristalı suya daxil etdikdə onun səth ionları su molekullarını özünə cəzb edir (ion-dipol təsir). Bu zaman K^+ - ionları ilə su molekullarının mənfi qütbləri, Cl^- - ionları isə su molekullarının müsbət qütbləri arasında elektrostatik cəzbetmə qüvvəsi yaranır və nəticədə səth ionlarının natamam hidratlaşması baş verir. Bununla yanaşı hidratlaşmada iştirak etməyən su molekulları öz istilik hərəkətləri zamanı hidratlaşmada iştirak edən su molekullarına zərbə endirərək ionların kristalın səthindən ayrılaraq məhlula keçməsinə səbəb olur. Bu prosesə həmçinin kristalda hissəciklərin istilik hərəkətləri də yardımçı oıur. Nəticədə kristaldan ayrı-ayrı ionlar həlledici mühitinə keçərək tam hidratlaşmaya malik olurlar (şək. 8.5). Bu proses həllolma adlanır. Hidratlaşmış ionlar nizamsız hərəkətləri zamanı kristalın səthi ilə görüşdükdə səth qüvvələrinin təsiri altında kristalın tərkibinə daxil olurlar. Həllolmaya əks olan bu prosesə isə kristallaşma deyilir. Həllolmanın başlanğıc mərhələsində həmişə həllolmanın sürəti kristallaşmanın sürətindən böyük olur. Məhlulda ionların qatılığı artdıqca birinci prosesin sürəti azalır, ikinci prosesin sürəti isə artır. Müəyyən müddətdən sonra həllolmanın və kristallaşmanın sürətləri bərabərləşir və sistem termodinamik tarazlıq halına (doymuş hala) keçir. Bu halda $G = min.$, $\Delta G = 0$ olur.



Şəkil 8.6. Polyar-kovalent rabitəli molekulun dissosiasiya şxemi

Bir sira kristal maddələrin hidratları kifayət qədər davamlı olduğundan məhluldan kristallaşdırdıqda parçalanmırlar və nəticədə ktistalın tərkibinə müəyyən miqdar əlaqələnmiş su daxil olur. Belə hidratlar kristalhidratlar adlanır. Bunlara $Na_2SO_4.10H_2O$, $Na_2B_4O_7.10H_2O$, $MqSO_4.7H_2O$, $CuSO_4.5H_2O$, $BaCl_2.2H_2O$ və s. misal göstərə bilərik.

Polyar-kovalent maddələrin suda dissosiasiyası dipol-dipol və ion-dipol mərhələlərindən keçir. Birinci təsirdə həlledici molekulları sxemdə (şək.8.6) göstərildiyi həll olan maddə molekulunun müxtəlif adlı qutblərini dipol-dipol təsir qüvvəsi ilə əks istiqamətlərə cəzb edərək molekulun polyarlığını artırmaqla onun ion rabitəli ionlar cütünə çevrilməsinə səbəb olur. Solvatlaşma hesabına zəifləmiş ion rabitəsi həlledici molekullarının istilik hərəkət zərbələrinin nəticəsində isə ionlaşma baş verir (şək.8.6). Bu proses HCl molekuluna aid etsək molekuldan ayrılan hidrogen bir molekul su ilə birləşərək *hidroksonium ionu* adlanan H_3O^+-ionunu əmələ gətirir. Bu prosesi aşağıdakı tənliklə göstərmək olar:

$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$$

Yuxarıda göstərilən kimyəvi qarşılıqlı təsir bütün turşuların sulu məhlullarına aiddir.

Dissosiasiya dərəcəsi. Bir sıra elektrolitlərin məhlullarında həllolan maddə molekullarının müəyyən hissəsi dissosiasiyaya məruz qalır. Belə hallar üçün elektrolitik dissosiasiyanı miqdari xarakterizə etmək üçün dissosiasiya dərəcəsi anlayışından istifadə olunur.

Dissosiasiya etmiş molekulların sayının (n), elektrolitin ümumi molekulları sayına (N) nisbəti dissosiasiya dərəcəsi (α) adlanır:

$$\alpha = n / N \qquad 8.24$$

Bütün elektrolitləri sulu məhlullarda dissosiasiya dərəcəsinə görə *qüvvətli* və *zəif* elektrolitlərə ayırmaq olar.

Dissosiasiya dərəcəsi vahidə bərabər (α =1) olan və qatılıqdan asılı olmayan elektrolitlər *qüvvətli elektrolitlər* adlanır. Sulu məhlullarda qüvvətli elektrolitlərə demək olar ki bütün duzlar, qələvilər, turşulardan HCl, HI, HBr, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ və s. daxildir.

Məhlulda dissosiasiya dərəcəsi vahiddən kiçik olan ($\alpha < 0$) olan elektrolitlər isə *zəif elektrolitlər* adlanır. Zəif elektrolitlərin dissosiasiya dərəcəsı onların məhlulda qatılıqlarından asılı olub qatılığın artması ilə azalır. Zəif elektrolitlərə suyu, *p-, d-* və *f-* elementlərinin turşu və hidroksidlərini misal göstərmək olar.

Elektrolitlərin zəif və qüvvətli elektrolitlərə təsnifatı şərti xarakter daşıyır. Çünki elektrolitin dissosiasiya qabiliyyəti onun təbiəti ilə yanaşı həlledicinin təbiətindən də asılıdır. Məsələn, CH_3COOH sulu mühitdə zəif turşu olduğu halda, maye ammoniyak mühitində qüvvətli turşudur. *Odur ki, elektrolitlərin dissosiasiya dərəcələrini eyni həlledici daxilində müqayisə etmək olar. Bu məqsədlə adətən elektrolitlərin sulu məhlullarından istifadə olunur.*

Elektrolitlərin məhlulda dissosiasiya dərəcəsi təcrübi olaraq məhlulun ekvivalent elektrikkeciriciliyinə (λ) və izotonik əmsala (i) görə təyin edilir:

$$\alpha = \lambda_c / \lambda_\infty \text{ və ya } \alpha, \% = \lambda_c / \lambda_\infty .100 \qquad 8.25$$

Burada $\lambda_c - c$ qatılığında, λ_∞ - isə sonsuz durulaşma halında elektrolit məhlulunun ekvivalent cərəyan keçiriciliyidir. λ_∞ -un qiyməti xüsusi cədvəllərdən götürülür.

$$\alpha = i\text{-}1 / n - 1 \text{ və ya } \alpha, \% = (i - 1 / n\text{-}1).100 \qquad 8.26$$

Burada n - bir molekuldan əmələ gələn ionların sayıdır.

Turşu və əsas nəzəriyyələri. 1897-ci ildə İsveç alimi S.Arrenius turşu və əsasların klassik nəzəriyyəsini işləmişdir. Bu nəzəriyyənin əsasında sulu məhlullarda turşu və əsasların dissosiasiyası anlayışı durur. Bu anlayışa görə turşular sulu məhlullarda H^+, əsaslar isə OH^--ionları əmələ gətirən mürəkkəb maddələrdir. Beləliklə, maddələrin turşu və əsas xassələri Arrenius nəzəriyyəsinə görə onların sulu məhlullarındakı vəziyyəti ilə müəyyən olunur.

Həlledicisi su olmayan məhlullarda turşu-əsas tarazlığı özünə məxsus xüsusiyyətlərlə xarakterizə edilir. Belə sistemlərə Arrenius nəzəriyyəsini bütövlükdə tətbiq etmək olmaz. Odur ki, turşu-əsas tarazlığını həlledijinin təbiətindən asılı olmayaraq izah edən daha ümumi nəzəriyyələr yaratmaq ehtiyajı meydana çıxmışdır. Belə nəzəriyyələrdən biri Franklin (1905) tərəfindən işlənilmiş solvosistem nəzəriyyəsidir. Bu nəzəriyyənin əsasında aşağıdakı turşu-əsas qarşılıqlı təsir tənliyi durur:

$$\textit{Turşu} + \textit{əsas} = \textit{duz} + \textit{həlledici}$$

Məsələn:

Sulu mühitdə:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Maye ammonyak mühitində:

$$NH_4Cl + KNH_2 = KCl + 2NH_3$$

Solvosistem nəzəriyyəsinə görə turşular həlledicinin kationlarının, əsaslar isə anionlarının qatılığını artıran maddələrdir. Bu baxımdan göstərilən misallarda HCl, $NaOH$ sulu məhlullarda uyğun olaraq turşu və əsas, NH_4Cl, KNH_2 isə maye ammonyakda uyğun olaraq turşu və əsasdır.

Solvosistem nəzəriyyəsi qeyri-sulu həlledicilərdə turşu-əsas qarşılıqlı təsirini müəyyən dərəcədə sistemləşdirməyə imkan verməsinə baxmayaraq formal xarakter daşıdığından geniş istifadə olunmaq imkanı tapa bilməmişdir.

1923-cü ildə Brensted və Louri turşu və əsasların proton nəzəriyyəsini irəli sürmüşlər. Bu nəzəriyyəyə görə *turşular özündən proton ayıran, əsaslar isə özünə proton birləşdirən maddələrdir*. Göstərilən tərifə aşağıdakı tarazlıq tənliyi uyğun gəlir:

$$\text{Turşu} = \text{Əsas} + H^+ \qquad 8.27$$

Məsələn: $\underset{\text{turşu}}{HCl} \rightleftarrows \underset{\text{əsas}}{H} + Cl$; $\underset{\text{əsas}}{C_2O_4^{2-}} + H^+ \rightleftarrows \underset{\text{turşu}}{HC_2O_4^-}$

$\underset{\text{əsas}}{NH_3} + H^+ \rightleftarrows \underset{\text{turşu}}{NH_4^+}$; $\underset{\text{turşu}}{HCO_3^-} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{əsas}}{CO_3^{2-}}$

$$\underset{\text{turşu}}{[Al(H_2O)_6]^{3+}} \rightleftarrows \underset{\text{əsas}}{[Al(H_2O)_5OH]^{2+}} + H^+$$

(8.27) tarazlığına əsasən turşu özündən proton ayırmaqla uyğun əsasa, əsas isə özünə proton birləşdirməklə uyğun turşuya çevrilir. Belə turşu-əsas cütləri *qoşulmuş turşu-əsas cütləri* adlanır.

Göstərilən tənliklər üzrə

$$HCl/Cl^-,\ NH_4^+/NH_3, HCO_3^-/CO_3^{2+}, HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-},$$
$$Al(H_2O)_6^{3+}/\left[Al(H_2O)_5OH\right]^{2+}$$

qoşulmuş turşu-əsas cütləridir. Bu misallardan görünür ki, Arrenius nəzəriyyəsindən fərqli olaraq turşu və əsaslara molekulyar tipli birləşmələrlə yanaşı hər iki işarədən olan ionlar da daxil ola bilər. Odur ki, turşu və əsaslar molekulyar, anion və kation turşu və əsaslara ayrılır.

Məlumdur ki, maddənin ixtiyari kimyəvi xassəsi onun bu və ya digər maddə ilə qarşılıqlı təsirində meydana çıxır. Bu baxımdan turşu öz turşu xassəsini o zaman büruzə verir ki, o, digər turşu-əsas cütünün əsası ilə təsirdə olsun və əksinə. Turşunu HA, əsası isə B ilə işarə etsək turşu-əsas qarşılıqlı təsir reaksiyalarını ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərək:

$$\underset{\text{turşu}_1}{HA_1} + \underset{\text{əsas}_2}{B_2} \rightleftarrows \underset{\text{turşu}_2}{HB_2} + \underset{\text{əsas}_1}{A_1}$$

Məsələn:

$$\underset{\text{turşu}_1}{HCl} + \underset{\text{əsas}_2}{NH_3} \rightleftarrows \underset{\text{turşu}_2}{NH_4^+} + \underset{\text{əsas}_1}{Cl^-}$$

Turşu və əsaslar ümumi halda p r o t o l i t l ə r adlanırlar. Elə protolitlər mövcuddur ki, onlar özlərindən həm proton ayırmaq və həm də özlərinə proton birləşdirmək xassəsinə malikdirlər. Belə protolitlərə a m f o l i t l ə r və ya a m f i p r o t o n p r o t o l i t l ə r deyilir. Amfiproton protolitlərə misal olaraq aşağıdakıları göstərə bilərik:

HCO_3^-; HSO_4^-; HS^-; $H_2PO_4^-$;

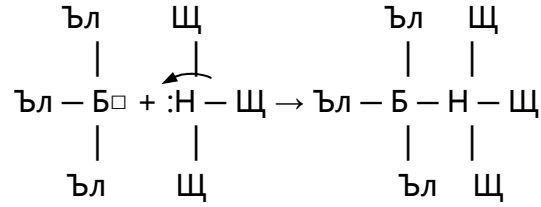
$H_2O(OH^-;\ H_3O^+)$

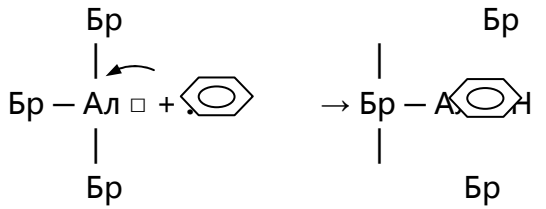
NH_3(maye)$(NH_2^-;\ NH_4^+)$

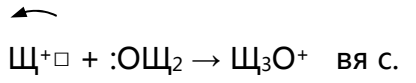
$CH_3COOH(CH_3COO^-;\ CH_3COOH_2^+)$

Turşu və əsasların xassələri ilə oxşarlıq təşkil edən elə birləşmələr vardır ki, onlar nə proton ayırmaq, nə də proton birləşdirmək qabiliyyətinə malik deyildir. Bu tip birləşmələri a p r o t o n t u r ş u və ə s a s l a r adlandırmışlar. Göstərilən qrup maddələrin turşu və əsas xassələrini izah etmək üçün 1923-cü ildə Lyuis e l e k t r o n n ə z ə r i y y ə s i n i irəli sürmüşdür. Bu nəzəriyyəyə əsasən boş elektron orbitallarına malik maddələr turşular, sərbəst elektron cütlərinə malik maddələr isə əsaslar adlanır. Göstərilən baxımdan turşular elektron cütü akseptorluğuna, əsaslar isə elektron cütü donorluğuna malik birləşmələrdir. Belə birləşmələri uyğun olaraq L y u i s t u r ş u l a r ı və ə s a s l a r ı adlandırırlar.

Lyuis turşu və əsasları məhlullarını bir-birinin üzərinə əlavə etdikdə donor-akseptor mexanizmli kimyəvi qarşılıqlı təsir baş verir. Məsələn:







Elektron nəzəriyyəsi proton nəzəriyyəsinə nisbətən daha çox maddələri əhatə edir. Buna baxmayaraq praktikada ən çox tətbiq olunan proton nəzəriyyəsidir.

8.6. ELEKTROLİTLƏRİN SULU MƏHLULLARI

Həlledicilər içərisində su xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu, su molekullarının yüksək polyarlığı, bir sıra hallarda isə həllolan maddə ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirməsi və elektronodonorluq xassəsi ilə bağlıdır. Sonuncu xassəsi ilə əlaqədar olaraq bir çox metal ionları ilə donor-akseptop mexanizmli kovalent rabitə əmələ gətirir. Elektrolit məhlullarının geniş yayılmasını və onların elm və texnika üçün böyük əhəmiyyət kəsb etdiyini nəzərə alaraq bu məhlullarla ətraflı tanış olaq.

Zəif elektrolitlər. Dissosiasiya sabiti. Zəif elektrolitlərin sulu məhlullarda dissosiasiya prosesi dönən olduğundan kütlələrin təsiri qanununa tabedir. BA tipli binar (iki komponentli) elektrolitin sulu məhlulda dissosiasiya tarazılığı ilə tanış olaq:

$$BA \rightleftarrows B^+ + A^- \qquad 8.27$$

Göstərilən dissosiasiya prosesinin tarazlıq sabitı ifadəsini yazaq:

$$K_D = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} \qquad 8.28$$

Burada K_D - BA elektrolitinin dissosiasiya sabiti adlanır. Məsələn, sirkə turşusu CH_3COOH məhlulu üçün yaza bilərik:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Həll olan zəif elektrolitin NH_4OH olduğunu qəbul etsək yazarıq:

$$[NH_4^+][OH^-]$$

$$K_{NH_4OH} = \frac{}{[NH_4OH]}$$

Göstərilən mısallarda K_{CH_3COOH} və K_{NH_4OH} uyğun olaraq CH_3COOH və NH_4OH-ün dissosiasiya sabitidir.

Dissosiasiya sabiti elektrolitin təbiətindən və həlledicidən, həmçinin temperaturdan asılıdır. Temperaturun artması elektrolitin dissosiasiya sabitinin artmasına səbəb olur.

Dissosiasiya sabiti elektrolit molekulunun verilmiş məhlulda davamlılığını xarakterizə edir. Dissosiasiya sabiti nə qədər kiçik olarsa elektrolit bir o qədər az dissosiasiya etmiş olur.

Elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi həmçinin onun məhlulda qatılığından asılıdır.

BA tərkibli binar elektrolitin məhlulda ümumi qatılığını c, dissosiasiya dərəcəsini α qəbul etsək (8.28) tənliyi üzrə tarazlıqda iştirak edən komponentlərin qatılılıqları aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$[B] = [A] = \alpha c; \quad [BA] = c - \alpha c = c(1 - \alpha);$$

Bu qiymətləri (8.28) tənliyində yerinə yazıb müəyyən ixtısar aparsaq alarıq:

$$K_D = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \qquad 8.29a$$

(8.29) tənliyi Ostvaldın durulaşma *tənliyi və ya durulaşma qanunu* adlanır. $\alpha << 1$ olarsa, bu tənliyin aşağıdakı təqribi formasını alarıq:

$$K_D \approx \alpha^2 c \qquad 8.29b$$

Əksər zəif elektrolitlərin dissosiyasiya dərəcəsi vahiddən çox kiçik olduğundan praktikada ən çox durulaşma tənliyinin

təqribi formasından (8.29b) istifadə edilir. Bu tənliyi aşağıdakı şəkildə yazaq:

$$\alpha \approx \sqrt{K_D / c} \qquad 8.30$$

Alınan formuladan görünür ki, dissosiasiya dərəcəsi elektrolitin qatılığı ilə tərs mütənasib asılılığa malikdir. Başqa sözlə, məhlulun qatılığı kiçildikcə elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi artır. Həqiqətdə də zəif elektrolit məhlulunu durulaşdırdıqda dissosiasiya dərəcəsi artır və müəyyən durulaşma həddində (sonsuz durulaşma həddi) vahidə bərabərləşir. Bunun səbəbi durulaşma zamanı ionlararası məsafənin artması hesabına ionların birləşərək molekullara çevrilməsi prosesinin zəifləməsi ilə izah olunur.

Çox əsaslı turşu və əsaslar pilləli dissosiasiya edir. Məsələn:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad K_1$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad K_2$$
$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows MgOH^+ + OH^- \qquad K_1$$
$$MgOH^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^- \qquad K_2$$

Pilləli dissosiasiyada həmişə $K_1 >> K_{2\ldots} > K_N$ olur (cəd.8.2)

Cədvəl 8.2. Bəzi zəif elektrolitlərin dissosiasiya sabitləri (298 K)

Maddə	Dissosiasiya sabiti	Maddə	Dissosiasiya sabiti
HCOOH	$K=1,77\ .10^{-4}$	H_3BO_3	$K_1=5,8.10^{-10}$
CH_3COOH	$K=1,75.10^{-5}$		$K_2=1,8.10^{-13}$
HCN	$K=7,9.10^{-10}$		$K_3=1,6.10^{-14}$
H_2CO_3	$K_1=4,45.10^{-7}$	H_2O	$K=1,8.10^{-16}$
	$K_2=4,8.10^{-11}$	NH_4OH	$K=1,79.10^{-5}$
HF	$K=6,61.10^{-4}$	$Al(OH)_3$	$K_3=1,38.10^{-9}$
HNO_3	$K=4,6.10^{-4}$	$Zn(OH)_2$	$K_1=4,4.10^{-5}$
H_2SO_4	$K_1=1,7.10^{-2}$		$K_2=1,5.10^{-9}$
	$K_2=6,3.10^{-8}$	$Cd(OH)_2$*	$K_2=5.10^{-3}$
H_2S	$K_1=1,1.10^{-7}$	$Fe(OH)_2$	$K_2=1,3.10^{-4}$
	$K_2=1.10^{-14}$	$Fe(OH)_3$	$K_2=1,82.10^{-11}$
$H_2SıO_3$	$K_1=1,3.10^{-10}$		$K_3=1,35.10^{-12}$
	$K_2=1,6.10^{-12}$	$Cu(OH)_2$	$K_2=3,4.10^{-7}$
H_3PO_4	$K_1=7,5.10^{-3}$	$Ni(OH)_2$	$K_2=2,5.10^{-5}$

$HAlO_2$	$K_2=6{,}31.10^{-8}$ $K_3=1{,}3.10^{-12}$ $K=6.10^{-13}$	$Cr(OH)_3$ $AgOH$ $Pb(OH)_2$	$K_3=1.10^{-10}$ $K=1{,}1.10^{-4}$ $K_1=9{,}6.10^{-4}$ $K_2=3.10^{-8}$

* K_D 30^0S-də təyin edilmişdir

Qüvvətli elektrolitlər. Qüvvətli elektrolit məhlullarının bir çox xassələri, məsələn, doymuş buxar təzyiqi, qaynama və donma temperaturları, osmos təzyiqi və s. məhlulda həllolan maddə hissəciklərin sayı (qatılığı) ilə yanaşı, bu hissəciklərin qarşılıqlı təsirindən də əsaslı dərəcədə asılıdır. Hissəcikərin qarşılıqlı təsiri isə ionların yükündən, onların solvatlaşma dərəcəsindən və ionlararası məsafədən asılıdır.

Zəif elektrolit məhlullarında ionların qatılığı az olduğundan onlar arasında qarşılıqlı təsir də zəif olur. Qüvvətli elektrolit məhlullarında isə onların tam dissosiasiyası ilə əlaqədar ionların qatılığı zəif elektrolit məhlulları ilə müqayisədə əsaslı dərəcədə çox olduğundan ionlararası təsir qüvvələri də buna mütənasib yüksək olur.

Qüvvətli elektrolitlər praktiki tam dissosiasiya etdiyindən onların dissosiasiyasını dönməyən proses kimi qəbul etmək olar.

Məsələn:

$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$

$$Ba(NO_3)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2NO_3^- \text{ və s.}$$

Beləliklə, quvvətli elektrolitlərin praktiki tam dissosiasiyası ilə əlaqədar məhlulda ionlarin qatılığı çox olur. Bu isə ionlararası məsafələrin kiçilməsi ilə əlaqədar ionların qarşılıqlı təsir qüvvələrinin zəif elektrolitlərlə müqayisədə əsaslı dərəcədə artmasına səbəb olur. Odur ki, qüvvətli elektrolit məhlullarının xassələri onların tərkibinə daxil olan ionların qatılığından əsaslı dərəcədə asılı olur. Müxtəlif işarəli ionların bir-birini cəlb etməsi, eyni işarəli ionların isə bir-birini dəf etməsi nəticəsi olaraq hər bir ion

əks işarəli digər ionları öz ətrafında cəmləşdirmiş olur. Bu ionların mərkəzi ion ətrafında əmələ gətirdiyi elektrik sahəsi *ion buludu* və ya *ion atmosferi* adlanır.

Məhlulun qatılığının artması ilə ion buludunun sıxlığı artır kı, bu da mərkəzi ionların öz ion atmosferi ilə qarşılıqlı əlaqəsini daha da artırmış olur.

Məhlulların xassələrinə güclü təsir edən amillədən biri də ionların hidratlaşması ilə bağlıdır.

Beləliklə, quvvətli elektrolit məhlullarında ayrı-ayrı ionlar ion buludu ilə əhatə olunduğundan ionların kinetik enerjisi azalmış olur ki, bu da onların reaksiyaya daxil olmaq qabiliyyətlərini, başqa sözlə, ionların aktivliyini azaltmış olur. Digər tərəfdən elektron buludu hesabına ionların hərəkiliyinin azalması və elektirik sahəsinin təsirindən ionların və onların elektron buludlarının cərəyan mənbəyinin müxtəlif qütblərinə cəzb olunması məhlulda elektrolitin real dissosiasiyasına cavab verməyən cərəyan keçiriciliyinin meydana çıxmasına səbəb olur. Məhlulun durulaşması ion buludlarının durulaşmaya mütənasib dağılmasına və ionlararası məsafənin artmasına və bununla əlaqədar ionların aktivliyinin artmasına səbəb olur.

Elektrolit məhlullarında ionlararası və ionlarla həlledici molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələrini nəzərə almaq uçün elmə aktivlik (aktiv qatılıq) anlayışı daxil edilmişdir. .

Aktivlik. İdeal məhlullardan fərqli olaraq real məhlullarda hissəciklərin xaotik toqquşmaları ilə yanaşı həllolan maddə hissəciklərinin solvatlaşması və onlar arasında elektrostatik cəzb və dəfetmə qüvvələrinin təsir göstərməsi bu məhlulların xassələrinin ideal məhlulların xassələrindən kənara çıxmasına səbəb olur.

Qeyri-elektrolit maddə məhlulunda hissəciklər ancaq molekullar şəklində olduğundan solvatlaşma, hissəciklərarası dəf və cəzbetmə qüvvələri zəif olur. Odur ki, qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarına ideal məhlul kimi baxmaq olar.

Lakin elektrolit maddə məhlullarında ionlar arasında elektrostatik təsir qüvvələri təsir göstərir. Digər tərəfdən ionlar neytral molekullara nisbətən güclü solvatlaşmış olurlar. Solvatlaşma prosesində həmçinin ion-dipol təsir qüvvəsi hesabına həlledici molekulunda induksiyalanmış dipolluq da meydana çıxmış olur və s.

Real məhlullarda meydana çıxan göstərilən tip qüvvələrin təsiri nəticəsi kimyəvi tarazlıq sabitinin izotermik şəraitdə maddələrin tarazlıq qatılıqlarından asılı olmayaraq sabitliyi şərti öz əhəmiyyətini itirmiş olur. Başqa sozlə tarazlıq sabiti temperaturla yanaşı qatılıqdan da asılı olur. Lakin tarazlıqda iştirak edən maddələrin qatılıqlarından deyil, aktivliklərindən istifadə etməklə göstərilən kənara çıxmaları aradan qaldırmaq olar.

Aktivlik dedikdə həll olan maddənin elə effektiv qatılığı nəzərdə tutulur ki, həmin qatılıqdan istifadə etdikdə real məhlulların xassələri ideal məhlulların xassələrinə uyğun gəlmiş olsun.

Aktivlik nəinki məhlulda həllolmus maddə hissəcikləri arasındakı qarşılıqlı təsiri, eləcə də real qazlarda molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələrini nəzərə alan anlayışdır.

Bərk və maye maddələrin nisbi aktivliyindən istifadə olunur. Maddənin verilmiş şəraitdəki aktivliyinin onun standart hal adlanan şərti seçilmiş halının aktivliyinə (a_0) nisbəti nisbi aktivlik adlanır. Deməli, maddənin standart haldakı aktivliyi vahidə bərabərdir:

$$\frac{a_0}{a_0} = 1$$

Bərk və ya maye maddələr üçün standart hal olaraq onun təmiz halı qəbul edilir. Durulaşmış məhlullarda həlledicinin halı onun standart halından az fərqləndiyindən bu hal üçün də həlledicinin aktivliyi vahid qəbul olunur.

Həllolmuş maddənin və ya qazın aktivliyi (a_i) ilə onların tarazlıq qatılığı $[i]$ arasında aşağıdakı riyazi asılılıq vardır:

$$a_i = f_i[i] \qquad 8.31$$

Burada f_i aktivlik əmsalı olub məhlulun qeyri-ideallığını, başqa sözlə, real məhlulun xassələrinin ideal məhlulun xassələrindən nə dərəcədə kənara çıxdığını ifadə edir. Həll olan maddənin qatılığı azaldıqca onun aktivlik əmsalı vahidə yaxınlaşır və sonsuz durulaşma həddində vahidə bərabər olur:

$$f_i = 1; \qquad a_i = [i]$$

Odur ki, ixtiyari real məhlula sonsuz durulaşma (qazlarda qazın seyrəkləşmiş halında) həddində ideal məhlul (ideal qaz) kimi baxmaq olar. Çünki sonsuz durulaşma həddində həll olan maddə hissəcikləri bir-birindən kifayət dərəcədə aralı yerləşdiyindən bu hissəciklərin qarşılıqlı təsir qüvvəsi praktiki sıfra bərabər olur.

Cədvəl.8.3. 25^0S-də bəzi elektrolitlərin sulu məhlullarda aktivlik əmsalları

Qatılıq, mol/l	Elektrolitlərin aktivlik əmsalları						
	NaCl	KCl	NaOH	KOH	HCl	H_2S0_4	$CaCl_2$
0,001	0,965	0,966	0,966	0,966	0,966	0,830	0,840
0,01	0,874	0,901	0,900	0,900	0,904	0,544	0,580
0,1	0,778	0,769	0,776	0,766	0,796	0,265	0,518
0,5	0,681	0,651	0,693	0,712	0,758	0,156	0,448
1,0	0,657	0,607	0,679	0,735	0,809	0,132	0,500
2,0	0,668	0,576	0,700	0,683	1,010	0,128	0,792

5,0	0,874	-	1,060	1,670	2,380	0,208	0,890

Elektrolitlərin aktivlik əmsallarını təcrübi olaraq onların məhlullarının hər hansı xassəsinin (məsələn, qaynama və ya donma temperaturu, osmos təzyiqi) təcrübi qiymətinin ideal məhlullarının qanunları üzrə hesablanmış nəzəri qiymətə nisbəti əsasında müəyyən edirlər:

f = Təcrübi qiymət / Nəzəri qiymət 8.32

Cəd.8.3-də bəzi elektrolitlərin aktivlik əmsalları verilmişdir.

Məhlulda maddənin (ionun) aktivlik əmsalının hesablanması Debay-Hyükkel nəzəriyyəsinə əsaslanır. Bu nəzəriyyəyə görə məhlulda hər bir iona əks işarəli ionların ion atmosferi (və ya buludu) əhatəsində olan hissəcik kimi baxılır. Bu zaman ion öz ion atmosferinin Kulon qüvvəsinə tabe olan elektrostatik cazibə sahəsində olur. Aktivlik əmsalı ionun yükündən, ion atmosferinin ölçüsündən və sıxlığından asılıdır. Sonuncu iki parametr məhlulun ion qüvvəsi ilə müəyyən olunur. Məhlulun ion qüvvəsi (μ) ionların yükündən (z) və qatılığından (c) aşağıdakı asılılığa malikdir:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + ... + c_n z_n^2) \qquad 8.33$$

Məhlulda ayrı-ayrı ionların aktivlik əmsalını nəzəri olaraq Debay-Hyükkel tənliyi üzrə hesablamaq olar (cəd.8.4). 25°S üçün bu tənlik aşağıdakı kimi yazılır:

$$\lg f = \frac{-0,5 z^2 \sqrt{\mu}}{\sqrt{\mu} + 1}$$

8.34a $\mu \le 0,01$ olarsa

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{\mu}$$

8.34b

yazmaq olar.

Cədvəl 8.4. 25^{0}S-də sulu məhlullarda ionların aktivlik əmsalları

İonlar	Verilmış ion qüvvəsi üçün aktivlik əmsalı					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Biryüklü	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Ikiyüklü	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Üçyüklü	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

Fərdi ionun məhlulunu hazırlamaq mümkün olmadığından təcrübi olaraq elektrolitin ancaq orta aktivlik əmsalını ($f_{\pm}$) təyin etmək mümkündür. Orta aktivlik əmsalı B_mA_n tipli elektrolit üçün fərdi ionların aktivlik əmsallarından aşağıdakı asılılığa malikdir:

$$f_{\pm} = \sqrt[m+n]{f_B^n f_A^m} \qquad 8.35$$

Beləliklə, məhlulun verilmiş ion qüvvəsində ixtiyari ionun aktivlik əmsalını hesablayıb bu ionun qatılığı əsasında onun aktivliyini (8.31) ifadəsi üzrə hesablamaq olar.

Misal 1. 0,1 M K_2SO_4 məhlulunda K^+ və SO_4^{2-} ionlarının aktivliyini hesablayın.

Həlli: Məhlulun ion qüvvəsini hesablayaq:

$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$$
$$0,1 \qquad 0,2 \quad 0,1$$

$$\mu = \frac{1}{2}(c_{K^+} z_{K^+}^2 + c_{SO_4^{2-}} z_{SO_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2}(0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,3.$$

Məlumat kitabından 0,3 ion qüvvəsi üçün

$$f_{K^+} = 0,81;\ f_{SO_4^{2-}} = 0,42$$

olduğunu tapıb K^+ və SO_4^{2-} ionlarının aktivliyini hesablayaq:

$$a_{K^+} = f_{K^+} \cdot c_{K^+} = 0,2 \cdot 0,81 = 0,16\ mol-ion/l$$
$$a_{SO_4^{2-}} = f_{SO_4^{2-}} \cdot c_{SO_4^{2-}} = 0,1 \cdot 0,42 = 0,042\ mol-ion/l$$

Misal 2. 0,1 M NaOH məhlulunda NaOH-ın orta aktivlik əmsalını hesablayın və bu qiyməti təcrübi qiymətlə 0,764-lə müqayisə edin.

Həlli:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
$$0,1 \qquad 0,1 \qquad 0,1$$
$$\mu = \frac{1}{2}(c_{Na^+} z_{Na^+}^2 + c_{OH^-} z_{OH^-}^2)$$
$$\mu = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$$
$$\lg f_{\pm} = \frac{-0,5 z_{Na^+} z_{OH^-} \sqrt{\mu}}{\sqrt{\mu} + 1} = \frac{-0,5\sqrt{0,1}}{\sqrt{0,1} + 1} = 0,12$$
$$f_{\pm} = 0,757$$

8.7. REAL MƏHLULLARDA KİMYƏVİ TARAZLIQ. HƏQİQİ (TERMODİNAMİK) VƏ REAL TARAZLIQ SABİTİ

$aA+bB = dD + eE$ ümumi reaksiya tənliyi üzrə tarazlıq sabitinin (5.38) və (5.39) termodinamik ifadələrinin çıxarılmasında məhlulun və qazın ideal olması, yəni bu sistemləri təşkil edən hissəciklər arasında mexaniki təsirlərdən başqa digər qarşılıqlı təsirin olmaması qəbul edilmişdir. Bu tənlikləri real məhlullarda kimyəvi tarazlıqlara tətbiq etdikdə xüsusi halları çıxmaq şərti ilə tarazlıq sabiti temperaturla yanaşı tarazlıqda iştirak edən komponentlərin qatılıqlarından da asılı olur. Sonuncu asılılığı aradan qaldırmaq üçün tarazlıq ifadəsində maddələrin tarazlıq qatılıqları əvəzinə onların aktivliklərindən istifadə olunur. (5.38) ifadəsində komponentlərin aktivliyindən istifadə etsək yaza bilərik:

$$K_a = \frac{a_D^{\,d} a_E^{\,e}}{a_A^{\,a} a_B^{\,b}} \qquad 8.36$$

Burada K_a –həqiqi (termodinamik) tarazlıq sabiti adlanıb, sabit temperaturda sabit kəmiyyətdir.

(8.31) formuluna əsasən maddələrin aktivliyini onların tarazlıq qatılıqlarının aktivlik əmsallarına vurma hasili şəklində ifadə etsək (8.36) tənliyi aşağıdakı şəkli alar:

$$K_a = \frac{[\mathrm{D}]^{\mathrm{d}}[\mathrm{E}]^{\mathrm{e}}}{[\mathrm{A}]^{\mathrm{a}}[\mathrm{B}]^{\mathrm{b}}} \frac{f_D^{\,d} f_E^{\,e}}{f_A^{\,a} f_B^{\,b}} \qquad 8.37$$

Burada $\frac{[\mathrm{D}]^{\mathrm{d}}[\mathrm{E}]^{\mathrm{e}}}{[\mathrm{A}]^{\mathrm{a}}[\mathrm{B}]^{\mathrm{b}}}$ ifadəsi *real* tarazlıq sabiti K_r adlanır.

$$K_r = \frac{[\mathrm{D}]^{\mathrm{d}}[\mathrm{E}]^{\mathrm{e}}}{[\mathrm{A}]^{\mathrm{a}}[\mathrm{B}]^{\mathrm{b}}}$$

Odur ki, (8.37) tənliyini aşağıdakı kimi yaza bilərik:

$$K_a = K_r \frac{f_D^{\,d} f_E^{\,e}}{f_A^{\,a} f_B^{\,b}} \qquad 8.38$$

Buradan da alınar:

$$K_r = K_a / \frac{f_D^{\,d} f_E^{\,e}}{f_A^{\,a} f_B^{\,b}} \qquad 8.39$$

(8.39) tənliyindən göründüyü kimi həqiqi tarazlıq sabitindən fərqli olaraq real tarazlıq sabiti temperaturla yanaşı məhlulun ion qüvvəsinin funksiyası olan tarazlıqda iştirak edən maddələrin aktivlik əmsallarından da asılıdır. Odur ki, real məhlullarda bərpa olunan tarazlıqların tarazlıq sabiti ifadələrində maddələrin qatılıqları əvəzinə onların aktivliklərindən istifadə olunmalıdır.

Tarazlıq tənlikləri üzrə hesablamaları sadələşdirmək üçün aşağıdakı ehtimalları nəzərə almaq faydalıdır:

1. Eyni yüklü ionların aktivlik əmsalı onların radiusundan asılı olmayaraq təxminən bərabərdir.

2. Durulaşmış məhlullarda neytral hissəciklərin aktivlik əmsalı vahid qəbul edilir.

3. Zəif elektrolitlərin durulaşmış, az həll olan elektrolitlərin doymuş, qüvvətli elektrolitlərin çox durulaşmış məhlulları üçün $\mu \approx 0,\ f \approx 1$ qəbul etmək olar.

Odur ki, göstərilən (2) və (3) halları üçün

$$K_a \approx K_c$$

qəbul edilir və hesablamalar tarazlıq qatılıqları əsasında aparılır:

$$K_a \approx \frac{[\mathrm{D}]^{\mathrm{d}}[\mathrm{E}]^{\mathrm{e}}}{[\mathrm{A}]^{\mathrm{a}}[\mathrm{B}]^{\mathrm{b}}}$$

8.8. SUYUN ELEKTROLİTİK DİSSOSİASİYASI. HİDROGEN GÖSTƏRİCİSİ

Suyun ion hasili. Təmız su cox zəif olsa da temperaturla mütənasib olaraq artan elektrik keçiriciliyinə malikdir. Məsələn, 273K-də suyun xüsusi keçiriciliyi $1{,}5.10$ $Om^{-1}.sm^{-1}$, 289K-də isə $6{,}2.10^{-8}$ $Om^{-1}.sm^{-1}$ təşkil edir. Suyun elektrik keçiriciliyi göstərir ki, su çox az miqdarda ionlara dissosiasiya edir.

Suyun iki molekulu görüşdükdə molekulun biri özünü turşu, digəri isə əsas kimi aparır və onlar arasında *avtoprotoliz* (*öz-özünə ionlaşma*) reaksiyası adlanan turşu-əsas qarşılıqlı təsiri baş verir:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Göstərilən avtoprotoliz prosesi sadə şəkildə adətən aşağıdaki kimi yazlır:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad 8.40$$

(8.40) tarazlıq tənliyi üzrə suyun dissosiasiya sabiti ifadəsini yazsaq alarıq:

$$K_W = \frac{a_{H^+}.a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \qquad 8.41$$

Su standart halda (bax 8.6. Aktivlik) olduğundan a_{H_2O}=1 olar. Odur ki, (8.41) tənliyi aşağıdakı şəkli alacaqdır:

$$K_W = a_{H^+} a_{OH^-} \qquad 8.42$$

Hər 10^8 su molekulundan birinin dissosiasiya etdiyini nəzərə alsaq ionların aktivliyi əvəzinə onların qatılıqlarından istifadə etmək olar. Odur ki, (8.42) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$K_W = [H^+][OH^-] \qquad 8.43$$

Burada, K_W - sabit temperaturda sabit kəmiyyət olub *suyun ion hasili* adlanır. 22^0 C-də $K_W = 10^{-14}$ olduğundan yaza bilərik:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \qquad 8.44$$

(8.40) tənliyinə görə təmiz suda $[H^+]=[OH^-]$ olduğundan alarıq:

$$[H^+]=[OH^-]=\sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol-ion/l} \qquad 8.45$$

Deməli, təmiz su neytral mühitə malik həlledicidir.

Suyun dissosiasiyası endotermik proses olduğundan suyun ion hasili temperaturla düz mütənasib olaraq artır. Suyun ion hasilinin, H^+ və OH^- ionları qatılıqlarının temperaturdan asılılığı aşağıda verilmişdir:

T^0, K…….. …	273	293	298	323	353	373
$K_W \cdot 10^{14}$…… ...	0,11	0,68	1,11	5,55	25,1	55,0
$c_{H^+} = c_{OH^-}$ ……..	0,34	0,78	1,05	2,44	5,02	7,40

Qeyd etmək lazımdır ki, qüvvətli elektrolit məhlulları üzrə aparılan hesablamalarda ionların qatılıqlarından deyil, aktivliklərindən istifadə etmək lazımdır.

Sulu məhlullarda H^+ və OH^- – ionlarının aktivlikləri hasili sabit temperaturda sabit kəmiyyət olduğundan məhlulun mühitinin göstərilməsində H^+ - ionlarının aktivliyindən (qatılığından) istifadə olunması qəbul edilmişdir.

Hidrogen göstəricisi. pH. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinə görə məhlulun turşuluq xassəsinin daşıyıcısı H^+-ionları, əsaslıq xassəsinin daşıyıcısı isə OH^- – ionlarıdır. Odur ki, $a_{H^+} = a_{OH^-}$ olduqda mühit neytral, $a_{H^+} > a_{OH^-}$ olduqda mühit

turş, $a_{H^+} < a_{OH^-}$ olduqda isə mühit əsasi olacaqdır. 22^0C üçün (8.45) tənliyinə əsasən yaza bilərik:

$$a_{H^+} = 10^{-7}\text{mol-ion/}l \text{ – neytral mühit}$$
$$a_{H^+} > 10^{-7}\text{mol-ion/}l \text{ – turş mühit}$$
$$a_{H^+} < 10^{-7}\text{mol-ion/}l \text{ – əsasi mühit}$$

Məhlulun mühitinin göstərilməsində hidrogen ionlarının aktivliyi əvəzinə onun mənfi onluq loqarifmasından istifadə etmək metodik cəhətdən daha əlverişlı hesab edilir.

Hidrogen ionları aktivliyinin mənfi onluq loqarifması hidrogen göstəricisi adlanır və pH *şəklində göstərilir.*

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+} \qquad 8.46$$

22^0C ЦЧЦН məhlulun mühitinin pH-la qiymətləndirilməsi aşağıdakı kimi olacaqdır:

pH = 7 – neytral mühit
pH < 7 - turş mühit
pH > 7 - əsası mühit

(8.42) tənliyı əsasında isə hidrogen ionlarının verilmiş qiyməti əsasında OH^--ionlarının aktivliyini asanlıqla hesablamaq olar:

$$a_{OH^-} = K_W / a_{H^+} \qquad 8.47$$

pH-a anoloji olaraq $\text{pOH} = -\lg a_{OH^-}$ şəklində göstərilir. Beləliklə, (8.44) tənliyinə əsasən yaza bilərik:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \qquad 8.48$$

Buradan da

$$pH=14 - pOH \qquad 8.49$$

olar. (8.49) tənliyindən görünür ki, 22^0C-də pH 0÷14 intervalında dəyişə bilər. Bu oblast *turşuluğun normal şkalası* adlanır. Suyun ion hasili sabiti temperaturdan asılı olduğu üçün turşuluğun normal şkalası da temperaturdan asılıdır.

Məsələn, suyun (8.40) tənliyi üzrə avtoprotolizi endotermik proses $(\Delta H^\circ = +56\,kC/mol)$ olduğundan temperaturun artması suyun dissosiasiya tarazlığının sağa yönəlməsinə səbəb olur. Bununla əlaqədar 22°C üçün $K_W = 10^{-14}$ olduğu halda, 100^0C üçün $10^{-12,26}$-dır. Odur ki, bu temperatur üçün turşuluğun normal şkalası $0 \div 12,26$ olacaqdır. Deməli, 100^0C-də sulu mühit üçün neytrallıq pH -ı 6,13 olmalıdır.

Zəif və qüvvətli turşu və əsas məhlullarının pH-ı. Zəif turşu və əsas məhlullarının pH-nı hesabladıqda $a_{H^+} \approx [H^+]$ qəbul etmək olar. Odur ki, yaza bilərik:

$$pH = - \lg [H^+] \qquad 8.50$$

HA tipli zəif turşu və BOH tipli zəif əsas məhlullarında H^+ və OH^- - ionlarının qatılığını Ostvaldın durulaşma tənliyi (8.29b) əsasında hesablaya bilərik:

$$[H^+] = \alpha\, c_{HA} = \sqrt{K_{HA} c_{HA}} \qquad 8.51$$

$$[OH^-] = \alpha\, c_{BOH} = \sqrt{K_{BOH} c_{BOH}} \qquad 8.52$$

Buradan da pH və pOH-a keçsək yaza bilərik:

$$pH_{(HA)} = - \lg[H^+] = 1/2\ pK_{HA} - 1/2 \lg c_{HA} \qquad 8.53$$

$$pOH_{(BOH)} = - \lg[OH^-] = 1/2\ pK_{BOH} - 1/2 \lg c_{BOH}$$

(8.49) tənliyinə əsasən pH-a keçsək yaza bilərik:

$$pH_{(BOH)} = 14 - pOH = 14 - 1/2\ pK_{BOH} + 1/2 \lg c_{BOH} \qquad 8.54$$

Göstərilən tənliklərdə c_{HA} və c_{BOH} uyğun olaraq HA turşusunun və BOH əsasının mol/l-lə ifadə olunmuş qatılığını, pK_{HA} və pK_{BOH} isə uyğun olaraq $- \lg K_{HA}$ və $-\lg K_{BOH}$-ı göstərir.

Qeyd etmək lazımdır ki, çox əsaslı zəif turşu və əsasların dissosiasiyası əsasən birinci pillə üzrə getdiyindən onların məhlullarının pH-nın (8.53) və (8.54) tənliklər üzrə hesablanmış təqribi qiymətləri ilə kifayətlənmək olar.

Qüvvətli turşu məhlullarının pH-nı hesabladıqda (8.46) tənliyindən istifadə etmək lazımdır. Bunun üçün (8.33) tənliyi üzrə məhlulun ion qüvvəsini hesablayıb cəd.8.4 əsasında ionun aktivliyini tapmaq lazımdır. Qüvvətli turşuların çox durulaşmış məhlullarında pH-ın hesablanmasında hidrogen ionlarının aktivliyi əvəzinə bu ionların qatılığından istifadə etmək olar (8.50).

Misal 1. 25^0S-də 0,01M NH_4OH məhlulunun pH-nı hesablayın. $K_{NH_4OH} = 1{,}8.10^{-5}$.

Həllı: NH_4OH zəif elektrolit kimi $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ tənliyi üzrə dissosiasiya edir. (8.52) tənliyinə əsasən OH^- - ionlarının qatılığını hesablayaq:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{NH_4OH} . c_{NH_4OH}} = \sqrt{1{,}85.10^{-5}.0{,}1} = 4{,}24.10^{-2}$$

$$pOH = - \lg 4{,}24.10^{-2}.0{,}1 = 3{,}37$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3{,}37 = 10{,}63$$

Misal 2. Tərkibində 0,01M HCl və 0,01M $CaCl_2$ olan məhlulun pH-nı hesablayın.

Həlli: HCl və $CaCl_2$ qüvvətli elektrolit olduğundan tam dissosiasiya edirlər:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- ; \qquad CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$$

(8.33) tənliyinə əsasən məhlulun ion qüvvəsini hesablayaq:

$$\mu = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^{\,2} = \frac{1}{2}(c_{Ca^{2+}}.2^2 + c_{Cl^-}.1^2 + c_{H^+}.1^2) =$$

$$= \frac{1}{2}[0{,}01.4 + (0{,}02 + 0{,}01).1^2 + 0{,}01.1_2)] = 0{,}04$$

İnterpolyasiya yolu ilə cədvəl 8.4-dən $f_{H^+} = 0{,}86$ olduğunu tapırıq.

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg f_{H^+}.c_{H^+} = -\lg 0{,}86.0{,}01 = 2{,}07$$

Turşu-əsas indikatorları. Məhlulun pH -ından asılı olaraq rənglərini dəyişən indikatorlar turşu-əsas və ya pH indikatorları adlanır. Turşu-əsas indikatorlarının H_3O^+ -ionları qatılığından asılı olaraq rəng dəyişməsi birləşmiş ion-xromofor nəzəriyyəsi əsasında izah edilir.

Ostvaldın *ion nəzəriyyəsinə* (Ostvald,1894) görə turşu-əsas (pH) indikatoru ya zəif üzvi turşu (HInd) və ya zəif üzvi əsasdan (IndOH) ibarətdir. Məhlulda bu maddələr dissosiasiya sabitlərinə müvafiq qatılıqlarda rəngləri müxtəlif olan molekulyar və ion formalarına dissosiasiya edirlər. Məsələn, lakmus molekulyar formada qırmızı, ion formada isə göy rənglidir.

Misal olaraq lakmusun bir zəif üzvi turşu kimi məhlulda dissosiasiya tarazlığını aşağıdakı kimi təsvir edə bilərik:

$$\underset{\text{qırmızı}}{HInd} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + \underset{\text{göy}}{Ind^-}$$

Sadə şəkildə yazsaq alarıq:

$$\underset{\text{qırmızı}}{HInd} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{göy}}{Ind^-} \qquad 8.55$$

Suda və ya neytral məhlullarda lakmusun dissosiasiya tarazlığında iştirak edən molekulyar və ion formalar ekvimolyar qatılıqda ([HInd]=[Ind^-]) olduğundan məhlul bu formaların aralıq rəngi kimi bənövşəyi rəng kəsb edir. Əgər bu məhlula 1-2 damcı qələvi, məsələn, $NaOH$ məhlulu əlavə etsək OH^--ionları (8.55) tarazlığında iştirak edən H^+-ionları ilə əlaqələnərək H_2O molekullarına çevriləcək və bunun nəticəsi olaraq göstərilən tarazlıq Le Şatalye prinsipinə müvafiq olaraq sola yönələrək lakmusun praktiki olaraq tamamilə ion formasına çevrilməsinə səbəb olacaq və odur ki, məhlul göy rəngə boyanacaqdır. Məhlula 1-2 damcı turşu, məsələn, HCl məhlulu əlavə edilərsə, məhlulda H_3O^+ -ionlarının qatılığının artması nəticəsi olaraq (8.55) tarazlığı sola yönələrək lakmusun əsasən molekulyar formada olmasına səbəb olacaqdır ki, bunun da nəticəsi kimi məhlul qırmızı rəng kəsb edəcəkdir. Göründüyü kimi, lakmusun həm molekulyar və həm də ion formaları rənglidir. Belə indikatorlar *ikirəngli indikatorlar* adlanırlar. İki rəngli indikatorlara lakmusla yanaşı timol göyü, metil narıncı, metil qırmızı, fenol qırmızı və s. daxildir.

Bəzi indikatorların isə ancaq bir forması rəngli olur. Bu indikatorlara *birrəngli indikatorlar* deyilir. Bunlara misal olaraq fenolftaleini, timolftaleini göstərmək olar.

Ostvaldın ion nəzəriyyəsi turşu-əsas indikatorlarının rəng dəyişməsinin məhlulun pH-ından asılılığını miqdarı xarakterizə etməyə imkan verir.

Ostvald indikatorları onların molekulyar formasının turşu və ya əsas olmasından asılı olaraq *turşu və əsas indikatorlarına* təsnif etmişdir. Ancaq Brenstedin turşu və əsasların protolitik nəzəriyyəsi (bax 8.5 Turşu və əsas nəzəriyyələri) bu təsnifatı artıq hesab edir,

çünki istər turşu, istərsə də əsasi indikatorlar məhlulda həlledici ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq turşu-əsas tarazlığının bərpasına səbəb olur.

İndikatorun zəif üzvi turşu olduğunu qəbul edib (8.55) tənliyi üzrə indikatorun dissosiasiya sabiti ifadəsini yazaq:

$$K_a = \frac{a_{H^+}.a_{Ind^-}}{a_{HInd}} \quad \text{və ya} \quad \frac{a_{Ind^-}}{a_{HInd}} = \frac{K_a}{a_{H^+}}$$

8.56

Buradan da H^+-ionlarının aktivliyini hesablamaq olar:

$$a_{H^+} = K_a.\frac{a_{HİInd}}{a_{İnd^-}}$$

8.57

Bu ifadədən pH -a keçsək alınar:

$$\mathrm{pH} = pK_a + \lg\frac{a_{İnd^-}}{a_{HİInd}}$$

8.58

(8.58) tənliyindən görünür ki, indikatorun hər iki formasının aktivliyi (qatılılığı) nisbəti $\mathrm{pH} - pK_a$ fərqindən asılıdır. Bu fərq sıfıra bərabər olduqda turşu və əsas formalarının aktivlikləri bərabər olur. Məhlulun pH -nin dəyişməsi isə bu formaların aktivlikləri nisbətinin dəyişməsini meydana çıxarır. İndikatorun hər iki formasının rəng intensivliyi eyni olarsa göz rəng dəyişməni o zaman muşahidə edir ki, bu formaların birinin qatılığı digərinin qatılığından 10 dəfə çox

və ya 10 dəfə kiçik olsun. Bununla əlaqədar $\frac{[\mathrm{Ind_A}]}{[\mathrm{Ind_{HA}}]} \geq \frac{10}{1}$ olarsa məhlul indikatorun əsası formasının, $\frac{[\mathrm{Ind_A}]}{[\mathrm{Ind_{HA}}]} \leq \frac{1}{10}$ olduqda indikatorun turşu forma-sının rəngini alacaq, $\frac{10}{1} > \frac{[\mathrm{Ind_A}]}{[\mathrm{Ind_{HA}}]} > \frac{1}{10}$ şərtində isə rəng kecidi muşahidə olunacaqdır.

Rəng keçidinin muşahidə olunmasını meydana çıxaran pH *intervalı indikatorun rəng dəyişmə və ya keçid intervalı adlanır.* Bu intervalın pH sərhədləri (8.58) tənliyinə əsasən göstərilən şərtlər daxilində aşağıdakı kimi ifadə edilir:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a,\mathrm{Ind}} + \frac{10}{1} = \mathrm{p}K_{a,\mathrm{Ind}} + 1$$

$$pH = pK_{a,Ind} + \frac{1}{10} = pK_{a,Ind} - 1$$

Ümumi şəkildə isə

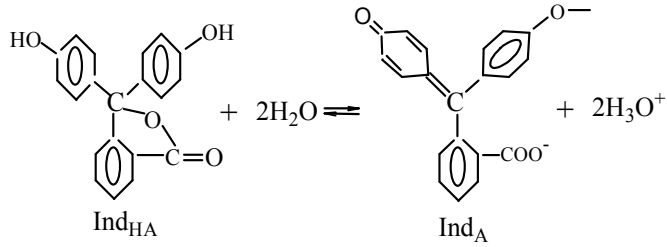
$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a,\mathrm{Ind}} \pm 1$$

8.59

formasında yazılacaqdır. Burada $\mathrm{p}K_{a,\mathrm{Ind}}$- indikator göstəricisi adlanır.

Xromofor nəzəriyyəsinə görə indikatorun rəng dəyişməsi molekuldaxili qruplaşmalar hesabına izomorf çevrilmə ilə bağlıdır. Turşu-əsas indikatorlarında belə çevrilmə birtərəfli olmayıb dönəndir. Belə dönən izomerlik t a u t o m e r i y a adlanır. Beləliklə, indikatorun rəng dəyişməsi indikator molekulundan protonun ayrılması və

ya ona proton birləşməsi nəticəsində molekuldaxili qruplaşmalar hesabına xromofor qrupların əmələ gəlməsi və ya ilkin xromofor əvəzinə yenilərinin meydana çıxması ilə bağlıdır. Bunu fenolftalein indikatoru misalında göstərək. Fenolftalein məhlulda aşağıdakı tautomer tarazlığında olur:



rəngsiz forma qırmızı forma

Tarazlıq tənliyindən görünür ki, fenolftalein məhlulu üzərinə bir neçə damcı qələvi məhlulu əlavə etsək molekulun tautomer çevrilmə tarazlığında iştirak edən H_3O^+ ionları qələvinin əmələ gətirdiyi OH^--ionları ilə birləşərək tarazlığın sağa yönəlməsinə səbəb olur. Bu zaman turşu formada iştirak edən üç benzol nüvələrindən biri xromofor olan xinoid qruplaşmasına məruz qalır və məhlul indikatorun xinoid formasına məxsus qırmızı rəng alır.

Məhlulun üzərinə lazımi miqdar turşu məhlulu əlavə etdikdə isə məhlulda hidrogen ionlarının qatılığının artması hesabına tarazlıq indikatorun turşu formasının qatılığının artması istiqamətinə yönələcək və bunun nəticəsi olaraq fenolftalein məhlulda praktiki olaraq turşu formaya çevrilərək məhlulun rəngsizləşməsinə səbəb olacaqdır. Fenolftalein məhlulunda bu quruluş dəyişməsi pH-ın 8÷10 qiymətlərində baş verir.

Xromofor qruplara həmçinin müəyyən ardıcıllıqla yerləşən karbonil qrupları (>C=O), nitroazoqrupuna çevrilə bilən nitroqrupu ($O=N\rightarrow$), hidroazoqrupuna çevrilən azoqrupu ($-N=N-$) və s. misal göstərmək olar.

Cədvəl 8.5-də bəzi indikatorların əsas xarakteristikaları verilmişdir.

Cədvəl 8.5. Bəzi indikatorların rəngi və rəng keçidinin pH intervalı

İndikator	Rəng keçidinin pH intervalı	Rəngi	
		Turş mühitdə	Qələvi mühitdə
Metilnarıncı	3,1-4,4	Qırmızı	Sarı
Metil qırmızı	4,2-6,3	“	“
Lakmus	6,0-8,0	“	“
Fenol qırmızı	6,8-8,4	“	“
Fenolftalein	8,2-10	Rəngsiz	Moruğu qırmızı
Alızarın sarısı	10,1-12,1	Sarı	

Bufer məhlullar. Bir çox reaksiyalar ancaq məhlulun müəyyən turşuluğunda istənilən istiqamətdə baş verir. Belə hallarda pH-ın dəyişməsi reaksiyanın istiqamətinin dəyişməsinə səbəb olur və ya reaksiya baş vermir. Digər tərəfdən, məhlulun pH-ı reaksiya məhsullarının turşu-əsas xassələrindən asılı olaraq dəyişə bilər ki, bu da arzuolunmaz nəticələrin alınmasına səbəb olar. Odur ki, bir çox hallarda reaksiyaların lazımı istiqamətdə və praktiki axıra qədər getməsi üçün pH-ı sabit saxlamaq lazım gəlir. Bu məqsədlə bufer məhlullardan istifadə edilir. Bufer məhlulların üzərinə müəyyən miqdar qüvvətli turşu və ya əsas əlavə etdikdə onlar ilkin pH-larını praktiki sabit saxlayırlar.

Protolotik nəzəriyyə (*bax 8.5. Turşu və əsas nəzəriyyələri*) *baxımından tərkibində müqayisəli qatılıqlarda*

zəif turşu-əsas cütləri olan məhlullar bufer məhlullar adlanırlar.

Belə cütləri zəif turşu və onun duzundan və ya zəif əsas və onun duzundan ibarət məhlullar əmələ gətirir. Məsələn, CH_3COH və CH_3COONa, NH_4Cl və NH_3, KH_2PO_4 və Na_2HPO_4 cütlərini suda həll etməklə asetat, ammonyak və fosfat buferləri adlanan bufer məhlulları əldə etmək olar. Bu zaman məhlulun bufer xassəsi kəsb etməsi məhlulda müqayisəli miqdarlarda uyğun olaraq zəif CH_3COOH / CH_3COO^-, NH_4/NH_3 və $H_2PO_4^-/ HPO_4^{2-}$ turşu-əsas cütlərinin əmələ gəlməsidir. Beləliklə, bufer məhlulları əsasən zəif turşu və onun duzundan ibarət sistemlər əmələ gətirir.

Bufer məhlulun qüvvətli turşu və ya əsasın təsirinə qarşı müqavimətini asetat buferi misalında izah edək. Asetat buferində məhlulda aşağıdakı tarazlıqlar mövcüd olur:

$$HCOOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \quad 8.60$$

$$CHCOONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+ \quad 8.61$$

CH_3COOH zəif turşu kimi çox az miqdarda dissosiasiya (protoliz) edir. Odur ki, məhlulda sirkə turşusunun qatılığı praktiki sabit qalır. CH_3COONa isə qüvvətli elektrolit olduğundan tamamilə CH_3COO^- və Na^+ -ionlarına dissosiasiya edir. Bu zaman əmələ gələn CH_3COO^- -ionları (8.60) tarazlığına qoşulur və məhlulda müqayisəli qatılıqlarda CH_3COOH/ CH_3COO^- turşu-əsas cütü yaranır və məhlul bufer xassəsi kəsb edir. Əgər bu məhlulun üzərinə bir qədər qələvi məhlulu əlavə etsək OH^--ionları (8.60) tarazlığında iştirak edən H_3O^+ -ionları ilə

əlaqələnərək H_2O molekullarına çevriləcəkdir. Odur ki, Le Şatalye prinsipinə müvafiq olaraq bu tarazlıq sağa yönələrək məhlulda H_3O^+ ionlarının ilkin qatılığını bərpa edəcəkdir. Məhlula bir qədər qüvvətli turşu məhlulu əlavə etsək isə bu turşunun protolizindən əmələ gələn H_3O^+-ionları göstərilən prinsipə əsasən CH_3COO^- -ionları ilə əlaqələnərək zəif turşu olan CH_3COOH molekullarını əmələ gətirəcəkdir və buna uyğun olaraq məhlulda H_3O^+-ionlarının qatılığı praktiki sabit qalacaqdır.

Bufer məhlullarının pH-ı. Fərz edək ki, bufer məhlul zəif turşu kimi HA və onun qüvvətli əsasla əmələ gətirdiyi BA tərkibli duzu məhlulundan ibarətdir. Odur ki, bu məhlula HA/A^- turşu-əsas cütünün amfiproton həlledicidə (suda) məhlulu kimi baxılır. Bu cütə uyğun gələn dissosiasiya (protoliz) tənliyini sadə şəkildə yazaq:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad (8.62)$$

turşu əsas

A^- - əsasının həmçinin tərkibinə daxil olduğu quvvətli elektrolitin-duzun (BA) da dissosiasiya tənliyini tərtib edək:

$$BA \rightarrow B^+ + A^- \qquad (8.63)$$

(8.62) tarazlıq tənliyinə kütlələrin təsiri qanununu tətbiq edək:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (8.64)$$

HA- zəif turşu olduğundan çox az miqdarda dissosiasiyaya uğrayır, odur ki, onun (8.62) tənliyi üzrə

tarazlıq qatılığını turşunun ümumi qatılığına bərabər götürmək olar:

$$[\mathrm{HA}] \cong c_a \textit{(turşu)}$$

8.65

Eyni zamanda HA ilə yanaşı, A^- əsasını əmələ gətirən duzun qüvvətli elektrolit kimi (8.63) tənliyi üzrə tam dissosiasiya etdiyini qəbul edib, HA-nin dissosiasiyasından əmələ gələn A^- -ionlarının qatılığının çox kiçik olduğunu nəzərə alsaq, həmçinin yazmaq olar:

$$[A^-] \approx c_b(\textit{duz})$$

8.66

HA-nın (8.65), $[A^-]$-nın isə (8.66)-tənliyindəki qiymətini (8.64) tənliyində yerinə yazıb $[H^+]$-ya görə həll etsək alarıq:

$$[H^+] = K_a \frac{c_{a\,(turşu)}}{c_{b(duz)}}$$

8.67

Buradan da pH-a keçsək yaza bilərik.

$$\mathrm{pH} = pK_a - \lg\frac{c_a}{c_b} \qquad 8.68$$

Burada K_a – bufer məhlulun tərkibinə daxil olan turşunun dissosiasiya sabiti göstəricisi (pK_a = - lg K_a), c_a - onun qatılığı, c_b-isə buffer məhlulun tərkibinə daxil olan əsasın (duzun) mol/l-ə ifadə olunmuş qatılığıdır.

(8.68) tənliyindən göründüyü kimi bufer məhlulun pH-ı həlledicinin və protolitik (turşu-əsas) cütün turşu-əsas xassələri ilə yanaşı həmçinin protolitik cütün kom-

ponentlərinin qatılıqları nisbətindən asılıdır. *Durulaşma zamanı* $\frac{c_a}{c_b}$ *nisbəti dəyişmədiyindən bufer məhlulun* pH*-ı durulaşmadan asılı deyildir.*

Bufer tutumu. Bufer məhlulun ən mühüm xassəsi onun bufer tutumudur. *Bufer tutumu* 1*l bufer məhlulunun* pH*-nı bir vahid dəyişmək üçün tələb olunan qüvvətli turşu və ya əsasın miqdarı ilə müəyyən edilir.* Bufer tutumunu riyazi şəkildə aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

$$\pi = \frac{\Delta C_a}{\Delta \text{pH}} = \frac{\Delta C_b}{\Delta \text{pH}}$$

8.69

Burada ΔC_a və ΔC_b əlavə edilən turşu və əsasın miqda-rını göstərir.

Qeyd edək ki, turşu-əsas cütünün (Turşu/Əsas) turşuluq və əsaslıq sabitlərinin vurma hasili amfiproton həlledicinin ion hasilinə bərabərdir. Deməli, sulu məhlullar üçün yaza bilərik:

$$K_{\text{turşu}} + K_{\text{əsas}} = 10^{-14} \text{ və ya } pK_{\text{turşu}} + K_{\text{əsas}} = 14$$

Odur ki, turşu-əsas cütünün bu və ya digər formasının protoliz (dissosiasiya sabiti) məlum olarsa, bu cütün digər formasının protoliz (dissosiasiya) sabitini asanlıqla hesablamaq olar.

Məsələn, NH4NH3 cütünün sulu məhlulunda əsalı sabiti göstəricisi (pK_{NH_3}) 9,2-dir. Deməli, NH_4^+-ün turşuluq sabiti göstəricisi $pK_{NH_4^+} = 14 - 9{,}2 = 4{,}8$ olar.

Misal 1. 0,1 M CH_3COOH və 0,1 MCH_3COONa -dan ibarət asetat buferinin pH-nı hesablayın. K_{CH_3COOH} =4,76

Həlli: $[CH_3COOH] \approx C_{CH_3COOH} = 0{,}1$ мол/л

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$
$$0{,}1mol/l \qquad 0{,}1mol/l$$

$$[CH_3COO^-] = 0{,}1\ mol/l$$

$$pH = pK_{CH_3COOH} - \lg \frac{c_{CH_3COOH}}{c_{CH_3COOH}}$$

$$pH = 4{,}76 - \lg \frac{0{,}1}{0{,}1} = 4{,}76$$

Misal 2. Tərkibində 0,1 NH_3 və 0,2 M NH_4Cl olan ammonyak buferinin pH-ı hesablayın. p $K_{NH_4^+}$ =9,2.

Həlli: $[NH_3] = C_{NH_3}$ =0,1 mol// H

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$
0,2mol/l 0,2mol/l
$[NH_4^+] \cong 0{,}2$ mol//

$$pH = pK_{NH_4^+} - \lg \frac{c_{NH_4^+}}{c_{NH_3}}$$

$$pH = 9{,}2 - \lg \frac{0{,}2}{0{,}1} = 8{,}9$$

8.9. ELEKTROLİT MƏHLULLARINDA TARAZLIQ

Həllolma hasili. Suda çətin həllolan elektrolitlərin (çöküntülərin) tərkibini ümumi şəkildə B_mA_n ilə ifadə etsək, onda çöküntü ilə polyar həlledici, məsələn, su arasında qarşılıqlı təsirin nəticəsi olaraq çöküntünün səthindən müəyyən miqdar ionlar hidratlaşmış şəkildə həlledici

mühitinə keçəcəkdir. Bu proses həllolma adlanır. Həll olmuş ionlar öz xaotik hərəkətləri zamanı çöküntü ilə təmasda olduqda səth qüvvələrinin təsirindən çöküntü kristallarının tərkibinə daxil olurlar. Bu proses isə kristallaşma adlanır. İlkin halda həllolmanın sürəti kristallaşmanın sürətindən çox olur. Zaman keçdikcə məhlulda ionların qatılığı artdığından kristallaşmanın sürəti artır və müəyyən müddətdən sonra bu proseslərin sürəti bərabərləşir. Sistemin Hibbs enerjisi minimum qiymət alır, dəyişməsi isə sıfıra bərabər olur $\left(\Delta G_s^o = 0\right)$. Bunun nəticəsi olaraq çöküntü (bərk faza) ilə məhlulda olan çöküntü ionları arasında dinamik tarazlıq bərpa olunur və məhlul çöküntü ionları ilə doymuş olur. Göstərilən tarazlığı aşağıdakı ümumi tənliklə ifadə etmək olar:

$$B_mA_n \rightleftarrows mB^{n+} + nA^{m-} \qquad (8.70)$$

çöküntü məhlul

Bu tarazlıq heterogen tarazlıq olduğundan tarazlıq sabiti yalnız çöküntü ionlarının məhlulda aktivlikləri ilə müəyyən olunacaqdır:

$$K_a = a_{B^{n+}}^{m} \cdot a_{A^{m-}}^{n} \qquad (8.71)$$

Burada K_a - B_mA_n çöküntüsünün həqiqi (termodinamik) dissosiasiya sabitidir. Adətən çöküntülərin dissosiasiya sabitini *həllolma hasili (HH_a)* adlandırırlar. Odur ki, (8.71) tənliyini aşağıdakı şəkildə göstərə bilərik:

$$HH_a = a_{B^{n+}}^{m} \cdot a_{A^{m-}}^{n} \qquad (8.72)$$

Sabit temperaturda (verilmiş həlledici üçün) çöküntünün doymuş məhlulunda çöküntü ionlarının aktivliklərinin vurma hasili sabit kəmiyyət olub çöküntünün termodinamik həllolma hasili adlanır.

Məhlulda ionların aktivliyi ilə tarazlıq qatılıqları arasındakı $a_i = f_i[i]$ asılılığına əsasən (8.72) tənliyini aşağıdakı formada yazmaq olar:

$$HH_a = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n f_{B^{n+}}^m f_{A^{m-}}^n \quad (8.73)$$

Burada $[B^{n+}]^m [A^{m-}]^n$ hasili *real həllolma hasili* (HH_r) adlanır. Odur ki, yaza bilərik:

$$[B^{n+}]^m [A^{m-}]^n = HH_r \quad (8.74)$$

Bununla əlaqədar (8.73) tənliyi aşağıdakı şəkli alacaqdır:

$$HH_a = HH_r f_{B^{n+}}^{m} f_{A^{m-}}^{n}$$

8.75

Buradan da yazmaq olar: HH_a

$$HH_r = \frac{B^{n+}\, A^{m-}}{f^{m} f^{n}}$$

8.76

(8.76) tənliyindən görünür ki, *real həllolma hasili temperatur və həlledicinin təbiəti ilə yanaşı, məhlulun ion qüvvəsinin funksiyası olan çöküntü ionlarının aktivlik əmsallarından da asılıdır. Odur ki, real həllolma hasili sabit temperatur və sabit ion qüvvəsində verilmiş həlledici üçün sabit kəmiyyətdir.*

Çöküntü-məhlul tarazlığında məhlulda çöküntü ionlarından başqa, digər ionlar olmazsa, məhlul çöküntü ionlarına nəzərən çox durulaşmış vəziyyətdə olduğundan $\mu \to 0$, $f_{B^{n+}} = f_{A^{m-}} \simeq 1$ qəbul edib $a_{B^{n+}} \simeq [B^{n+}]$, $a_{A^{m-}} \simeq [A^{m-}]$ yazmaq olar. Bu halda (8.76) tənliyi praktiki mənada daha əlverişli forma almış olacaqdır:

$$HH_a \approx [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

8.77

Həllolma hasili qaydasından aşağıdakı nəticələri çıxarmaq olar:

$a_{B^{n+}}^{m} a_{A^{m-}}^{n} < HH_a$ ($[B^{n+}]^m[A^{m-}]^n < HH_a$) - olarsa məhlul çöküntü ionlarına nəzərən doymamış vəziyyətdədir. Odur ki, çöküntü əmələ gələ bilməz.

$a_{B^{n+}}^{m} a_{A^{m-}}^{n} = HH_a$ ($[B^{n+}]^m[A^{m-}]^n = HH_a$)- məhlul çöküntü əmə-

B^{n+} A^{m-}

ləgətirən ionlarla doymuş vəziyyətdədir.

a^m a^n > HH_a ($[B^{n+}]^m[A^{m-}]^n$ > HH_a)-məhlul çöküntü əmələ-

B^{n+} A^{m-}

gətirən ionlarla ifrat doymuş vəziyyətdə olduğundan çöküntü əmələ gəlməlidir.

Cəd.8.6-da bəzi çətin həll olan elektrolitlərin həllolma hasili verilmişdir.

Cədvəl 8.6. Çətin həllolan elektrolitlərin həllolma hasili

Maddə	HH	Maddə	HH
AgCl	$1{,}56.10^{-10}$	NiS	11.10^{-27}
AgBr	$4{,}4.10^{-13}$	$PbCl_2$	212.10^{-5}
AgI	$9{,}7.10^{-17}$	PbI_2	98.10^{-9}
Ag_2SO_4	$7{,}7.10^{-5}$	$PbSO_4$	16.10^{-8}
Ag_2S	$1{,}6.10^{-19}$	PbS	36.10^{-29}
$BaCO_3$	$8{,}1.10^{-9}$	ZnS	74.10^{-27}
$BaSO_4$	$1{,}08.10^{-10}$	AgOH	193.10^{-8}
$MqCO_3$	$1{,}0.10^{-5}$	$Al(OH)_3$	51.10^{-33}
$CaCO_3$	$4{,}8.10^{-9}$	$Cr(OH)_3$	67.10^{-31}
$CaSO_4$	$6{,}1.10^{-5}$	$Cu(OH)_2$	50.10^{-19}
	$1{,}0.10^{-25}$	$Fe(OH)_2$	165.10^{-15}
$Ca_3(PO_4)_2$	$1{,}2.10^{-25}$	$Fe(OH)_3$	38.10^{-38}
CdS	$4{,}0.10^{-38}$	$Mg(OH)_2$	55.10^{-12}
CuS	$3{,}7.10^{-19}$	$Ni(OH)_2$	16.10^{-14}
FeS	$1{,}0.10^{-38}$	$Pb(OH)_2$	10.10^{-15}
Fe_2S_3	$2{,}0.10^{-15}$	$Zn(OH)_2$	13.10^{-17}
MnS			

Çətin həllolan elektrolitin həllolma qabiliyyəti (Smol/l) ilə həllolma hasili arasında aşğıdakı asılılıq vardır:

$$S(B_mA_n) = \sqrt[m^m n^n]{HH(B_mA_n)} \qquad 8.78$$

Misal 1. 25°S-də HH_a (CaC_2O_4)=$2{,}29.10^{-9}$ $CaSO_4$-ün suda həllolma qabiliyyətini hesablayın.

Həlli. Həllolma hasilinin qiyməti kiçik olduğundan çöküntü ionlarının məhlulda əmələ gətirdiyi ion qüvvəsini sıfra bərabər qəbul etmək olar. Odur ki, $f_{Ca^{2+}} = f_{C_2O_4^{2-}} = 1$ qəbul edərək çöküntü ionlarının tarazlıq qatılıqlarından istifadə edərək (8.78) tənliyinə əsasən çöküntünün həllolma qabiliyyətini hesablaya bilərik:

$$S(Ca_2C_2O_4) = \sqrt{2{,}29.10^{-9}} = 4{,}78.10^{-5} \text{ mol/l}$$

Misal 2. 25°S-də $HH_a(CaSO)_4 = 2{,}5.10^{-5}$. $CaSO_4$ -ün suda həllolma qabiliyyətini hesablayın.

Həlli. Həllolma hasilinin qiymətinə görə çöküntünün həllolma qabiliyyətini hesablamaq üçün məhlulda çöküntü ionlarının əmələ gətirdiyi ion qüvvəsini nəzərə almaq tələb olunur. Bunun üçün əvvəlcə $CaSO_4$ -ün təqribi həllolma qabiliyyətini hesablayaq:

$S(CaSO_4) = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = \sqrt{HH_{a(CaSO_4)}} = \sqrt{2{,}5.10^{-5}} = 5.10^{-3}$ mol-

Məhlulun ion qüvvəsi (8.33) tənliyinə ($\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + ... + c_n z_n^2)$ görə yaza bilərik:

$$\mu = \frac{1}{2}\left(C_{Ca^{2+}} z^{2-}_{Ca^{2+}} + C_{SO_4^{2-}} z^2_{SO_4^{2-}} \right) =$$

$$= \frac{1}{2}\left(5 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2 + 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2\right) = 0{,}02$$

Ca^{2+} və SO_4 -ionlarının qatılılıqları və yükləri bərabər olduğundan $f_{Ca^{2+}} = f_{SO_4^{2-}}$ olar. Odur ki, (8.34a) tənliyinə əsasən yaza bilərik:

$$\lg f_{\pm} = \frac{-0{,}5 z^2 \sqrt{\mu}}{\sqrt{\mu} + 1} = \frac{-0{,}5 z^2 \sqrt{0{,}02}}{\sqrt{0{,}02} + 1} = -0{,}25$$

$$f_{\pm} = 0{,}56$$

$CaSO_4$- üçün ися m=1; n=1 olduğundan

$$S_{CaSO_4} = \sqrt{\frac{hh^T_{CaSO_4}}{f_{Ca^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{0,56^2}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol//l olar.}$$

Duzların hidrolizi. Duzların su ilə mübadilə reaksiyaları duzların hidrolızi adlanır. Aşağıdakı növ duzlar hidroliz etmək qabiliyyətinə malikdir:

Zəif turşu və qüvvətli əsasdan əmələ gələn duzlar (*aniona görə hidroliz*).

Misal olaraq CH_3COONa-un hidrolizi ilə tanış olaq. Bu duz qüvvətli elektrolit kimi sulu məhlulda tamamilə ionlarına dissosiasiya edir:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

Su da cox zəif elektrolit kimi az miqdarda H^+ və OH^- ionlarını əmələ gətirir:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Suyun H^+- ionları asetat ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olub zəif asetat turşusunu əmələ gətirir:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

Beləliklə, CH_3COO^- - ionlarının hidrolizini aşağıdakı tənliklə ifadə etmək olar:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Göründüyi kimi aniona görə hidrolizdə məhlula OH^- - ionları toplanır ki, bunun da nəticəsi olaraq məhlul əsasi mühitə malik olur (pH > 7).

Beləliklə, zəif turşudan (HA) və qüvvətli əsasdan (BOH) əmələ gələn BA tipli duzun aniona görə hidrolizinin ion tənliyini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərə bilərik:

$$BA \rightarrow B^+ + A^-$$
$$A^- + \underset{\text{Zəif turşu}}{H_2O} \rightleftarrows HA + OH^- \qquad 8.79$$

Zəif əsasdan və qüvvətli turşudan əmələ gələn duzlar (*kationa görə hidroliz*).

Bu növ hidrolizi zəif əsas kimi BOH və qüvvətli turşu kimi HA-dan əmələ gələn BA tipli duzun hidrolizində sxematik təsvir edək:

$$BA \rightarrow B^+ + A^-$$
$$B^+ + \underset{\text{Zəif əsas}}{H_2O} \rightleftarrows BOH + H^+ \qquad 8.80$$

Məsələn:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + H^+$$

Hidroliz tənliklərindən görünür ki, zəif əsas və qüvvətli turşudan əmələ gələn duzun kationa görə hidrolizində məhlula H^+ -ionları toplanır ki, bu da məhlulun turş mühitə malik olmasına səbəb olur (pH<7).

Zəif turşu və zəif əsasdan əmələ gələn duzlar (*həm kation, həm də aniona görə hidroliz*).

BA tərkibli duzun zəif BOH əsasından və zəif HA turşusundan əmələ gəldiyini qəbul etsək yaza bilərik:

$$BA \rightarrow B^+ + A^-$$

$$B^+ + \underset{\text{Zəif əsas}}{H_2O} \rightleftarrows H^+ + BOH$$

$$A^- + \underset{\text{Zəif turşu}}{H_2O} \rightleftarrows HA + OH^-$$

Hidrolizin yekun tənliyini yazaq:

$$B^+ + A^- + H_2O \quad BOH + HA \qquad 8.81$$

Məsələn:

$$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$$

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

Bu növ hidrolizdə məhlulun mühiti alınan zəif turşu və əsasın dissosiasiya sabitindən asılı olaraq neytral, turş və ya əsasi ola bilər.

Hidroliz dərəcəsi. Duzun məhlulda nə dərəcədə hidrolizə məruz qalması hidroliz dərəcəsi (β) ilə xarakterizə olunur:

$$\beta = c_{hid.} / c \qquad 8.82$$

Burada, $c_{hid.}$ - duzun hidrolizə uğrayan hissəsinin, c-isə duzun ilkin qatılığıdır.

Durulaşmış məhlullarda ionların aktivliyi onların qatılıqlarından az fərqləndiyindən hidroliz tarazlıqlarının tərtibində maddələrin tarazlıq qatılıqlarından istifadə olunacaqdır.

Kütlələrin təsiri qanununu *aniona görə hidroliz* tənliyinə (8.79) tətbiq etsək yaza bilərik:

$$K_h = [HA][OH^-] / [A^-][H_2O] \qquad 8.83$$

Durulaşmış məhlullarda su standart halda olduğundan onun aktivli (qatılığı) vahidə bərabər qəbul edilir (bax.8.7.Aktivlik). Odur ki, (8.83) tənliyi aşağıdakı şəkli alacaqdır:

$$K_h = [HA][OH^-] / [A^-] \qquad 8.84$$

Burada K_h-hidroliz sabiti adlanır. (8.84) tənliyinin surət və məxrəcini H^--ionlarının tarazlıq qatılığına vursaq alarıq:

$$K_h = [HA][OH^-][H^+] / [A^-][H^+] \qquad 8.85$$

Burada $[A^-]H^+] / [HA] = 1/K_{HA}$ (K_{HA} zəif HA turşusunun dissosiasiya sabitidir), $[H^+][OH^-] = K_W$ (suyun ion hasili) olduğundan (8.85) tənliyi aşağıdakı formanı alacaqdır:

$$K_h = K_W / K_{HA} \qquad 8.86$$

(8.79), (8.82) tənliklərinə əsasən yaza bilərik:

$$[HA] = [OH^-] = c_{hid.} = \beta c; \ [A^-] = c - \beta c = c(1-\beta).$$

Bu qiymətləri (8.86) ifadəsini nəzərə almaqla (8.84) tənliyində yerinə yazsaq alarıq:

$$K_h = K_W / K_{HA} = \beta^2 c / (1-\beta) \qquad 8.87$$

Əgər β<< olarsa,

$$K_h = \beta^2 c \qquad 8.88a$$

yazmaq olar. Buradan da yaza bilərik:

$$\beta = \sqrt{K_h / c_A} \qquad 8.89$$

(8.89) tənliyindən görünür ki, duzun hidrolizi onun qatılığı ilə tərs mütənasibdir.

Aniona görə hidroliz edən duz məhlulunda hidroksil ionlarının qatılığını (8.88a) tənliyinə əsasən hesablaya bilərik:

$$[OH^-] = \beta . c = \sqrt{K_h c} \qquad 8.90$$

Buradan da (8.86) formulunu da nəzərə almaqla pOH-a keçsək alarıq:

$$pOH= - \lg[OH^-] = - \lg\sqrt{K_h c} = - \lg\sqrt{K_W\ c / K_{HA}} \qquad 8.91$$

pH = K_W – pOH ifadəsi əsasında yaza bilərik:

$$pH= K_W - \lg\sqrt{K_W\ c / K_{HA}} \qquad 8.92$$

22^0S-üçün isə $K_W = 10^{-14}$ olduğundan yaza bilərik:

$$pH=14- - \lg\sqrt{10^{-14} c / K_{HA}} \qquad 8.93$$

Çoxəsaslı anionlar pilləli hidroliz edirlər. Məsələn:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- ; \qquad K_{h,1}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^- ; \qquad K_{h,2}$$

Birinci pillə üzrə hidroliz sabiti əsaslı dərəcədə ikinci, üçüncü pillənin hidroliz sabitlərindən böyük olur. Məsələn:

$$K_{h,1} = 2.10^{-4} ; \quad K_{h,2} = 2{,}2.10^{-8}$$

Odur ki, $[OH^-]$ və ya $[H^+]$ ionlarının qatılığını hesabladıqda hidrolizin birincidən sonrakı pillələri adətən nəzərə alınmır. Hidroliz tənliklərinin analizi göstərir ki, hidrolizin birinci pilləsi üzrə hidroliz sabitini (8.86) tənliyi üzrə hesabladıqda zəif elektrolitin sonuncu pilləsinin dissosiasiya sabitindən istifadə etmək lazımdır. Məsələn, CO_3^{2-} ionlarının birinci pillə üzrə hidroliz sabiti aşağıdakı kimi hesablanacaqdır:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

$$K_h = 10^{-14} / K_{h,2} = 10^{-14}/4{,}8.10^{-11}=2.10^{-4}$$

Kationa görə hidrolizdə hidroliz dərəcəsi və hidroliz sabitini ifadə etdikdə eyni ilə (8.80), (8.86) və (8.87) tənliklərindən istifadə edilir. İstisna olaraq (8.86) və (8.87) tənliklərində K_{HA}- nı K_{BOH}-la (BOH zəif əsasın dissosiasiya sabiti) əvəz etmək lazımdır.

Hidrogen ionlarının tarazlıq qatılığını oxşar olaraq (8.90) tənliyi üzrə hesablamaq olar:

$$[H^+] = \beta c = \sqrt{K_h c} \qquad 8.94$$

Buradan da pH-a keçsək yaza bilərik:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg\sqrt{K_h c} = -\lg\sqrt{K_W c / K_{BOH}} \qquad 8.95$$

Qeyd edək ki, coxəsaslı anionlar kimi coxəsaslı kationlar da pilləli hidroliz edir. Məsələn:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$$

$$FeOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + H^+$$

Həm kationa, həm də aniona görə hidroliz tənliyindən göründüyü kimi hidroliz zamanı həm hidrogen, həm də hidroksil ionları əmələ gəlir. Odur ki, hidroliz sabiti həm zəif turşunun, həm də zəif əsasın dissosiasiya sabitindən asılı olur:

$$K_h = K_{H_2O} / K_{HA} K_{BOH} \qquad 8.96$$

Bu halda hidroliz dərəcəsi (β)və hidrogen ionlarının qatılığı duzun ilkin qatılığından asılı deyildir:

$$\beta = K_h = \sqrt{K_W / K_{HA} K_{BOH}} \qquad 8.97$$

$$[H^+] = \sqrt{K_W K_{HA} / K_{BOH}} \qquad 8.98$$

$$H = 1/2(pK_W + pK_{HA} - pK_{BOH}) \qquad 8.99$$

Beləliklə, pK_{HA} və pK_{BOH} –ın nisbətindən asılı olaraq mühit turş, əsasi və neytral ola bilər.

Qeyd edək ki, göstərilən tip duzların hidrolizetmə səbəbi mübadilə reaksiyalarının baş vermə səbəblərindən biri kimi reaksiya zamanı zəif elektrolitlərin alınması ilə bağlıdır.

Qüvvətli əsasdan və qüvvətli turşudan əmələ gələn duzlar isə hidroliz etmir. Bunun səbəbi belə duzlarda kationun su molekulunun hidroksil qrupunu, anionun isə su hidrogenini özünə birləşdirmək qabiliyyətinin praktiki sıfıra bərabər olmasıdır.

Protolitik nəzəriyyəyə (bax 8.5. Turşu və əsas nəzəriyyələri) görə duzların hidrolizi protolitik reaksiyaların xüsusi halını təşkil edir. Duzlar suda həll olduqda onların hidratlaşmış kationları özlərini turşu, hidratlaşmış anionları isə əsas kimi aparırlar. Əgər hidratlaşmış kation su molekuluna nisbətən daha çox turşuluq xassəsinə (proton donorluğuna) malik olarsa, onlar arasında turşu-əsas qarşılıqlı təsir reaksiyası baş verir və bu zaman su özünü əsas kimi aparır. Məsələn:

$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

Anion isə su molekuluna nisbətən daha çox əsasi xassəli (proton akseptorluğuna) olarsa, su molekulu turşu rolunu oynayaraq anionla turşu-əsas reaksiyasına daxil olur. Məsələn:

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

Sulu məhlulda zəif turşuların anionları su molekullarına nisbətən daha əsasi, zəif əsasların hidratlaşmış kationları isə daha turş xassə daşıdığından su ilə protoliz

reaksiyasına daxil olurlar. Belə protoliz reaksiyalarını uyğun olaraq kation və aniona görə protoliz adlandırırlar.

Qüvvətli əsasların hidratlaşmış kationları suya nisbətən özünü çox zəif turşu, qüvvətli turşuların anionları isə suya nisbətən çox zəif əsas olduqlarından praktiki olaraq su ilə protoliz reaksiyasına daxil olmurlar. Deməli, qüvvətli əsasdan və qüvvətli turşudan əmələ gələn duzun nə kationu, nə də anionu su ilə protoliz qarşılıqlı təsir reaksiyasına girmirlər.

Hidroliz təbii və texnoloji proseslərdə mühüm rol oynayır. Məsələn, mədə-bağırsaq traktında qidanın parçalanması onun komponentlərinin hidrolizi ilə bağlıdır.

Texnikada hidrolizdən oduncaqdan, piylərdən və digər maddələrdən qiymətli məhsulların alınmasında istifadə olunur.

Kompleks ionların dissosiasiya tarazlıqları. Kompleks birləşmələr sulu məhlullarda da xarici və daxili sferaya dissosiasiya edirlər. Məsələn:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$Na_2[Zn(CN)_4] \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Na^+$$

Kompleks ionlar da öz növbəsində zəif elektrolit kimi pilləli olaraq dissosiasiya sabitlərinə müvafiq az miqdarda tərkib hissələrinə dissosiasiya olunur. Məsələn:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows [Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \qquad k_1$$

$$[Cu(NH_3)_3]^{2+} \rightleftarrows [Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \qquad k_2$$

$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} \rightleftarrows [CuNH_3]^{2+} + NH_3 \qquad k_3$$

$$[CuNH_3]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + NH_3 \qquad k_4$$

Göstərilən pillələr üzrə yekun dissosiasiya tənliyini yazsaq alarıq:

$$[Cu(NH_3)_4] \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3; \qquad \beta_4$$

Göstərilən misallarda k_1, k_2, k_3 və k_4 uyğun pillələr üzrə kompleks ionların davamsızlıq sabitləri, β_4- isə bu pillələri əhatə edən yekun davamsızlıq sabitləri adlanır.

Pilləli davamsızlıq sabitləri ilə yekun tarazılıq sabiti arasında aşağıdakı asılılıq vardır:

$$k_1 k_2 k_3 \ldots k_N = \beta_N$$

Pilləli davamsızlıq sabitləri aşağıdakı ardıcıllıqla dəyişir:

$$k_1 > k_2 > k_3 \ldots > k_N$$

Göstərilən kompleks ionun yekun dissosiasiya tənliyi əsasında yekun davamsizlıq sabitini yazsaq alarıq:

$$\beta_4 = \frac{a_{Cu^{2+}} . a^4_{NH_3}}{a_{[Cu(NH)_4]^{2+}}}$$

Ümumi hal üçüna ifadə etsək yaza bilərik (sadəlik xatirinə kompleksəmələgətiricinin - M, liqandın - L və kompleksin yükü göstərilməmişdir):

$$[ML_N] \rightleftarrows M + NL$$

$$\beta_N = \frac{a_M \; a_L}{a_{ML_N}} \qquad 8.100$$

Kompleksin davamsızlıq sabiti nə qədər kiçik olarsa kompleks bir o qədər davamlı hesab olunur.

Kompleks ionlarin davamsızlıq sabitlərini təqribi qimətləndirilməsində ionların aktivli əvəzinə onların tarazlıq qatılıqla-

rından istifadə edilir. Bu halda (8.100) tənliyi aşağıdkı kimi yazıla bilər:

$$\beta_N = \frac{[M][L]^N}{\{[MX_N]\}} \qquad 8.101$$

Davamsızlıq sabitinin tərs qiyməti ($1/\beta_N$) davamlılıq sabiti (β'_N) adlanıb kompleksəmələgəlməni xarakterizə edir:

$$M + NL \rightleftarrows [ML_N] \qquad \beta'_N = 1/\beta_N$$

Cəd.8.7-də bəzi kompleks ionların davamsızlıq sabitləri verilmişdir.

Cədvəl 8.7. Bəzi kompleks ionların davamsızlıq sabitləri

Kompleks ion	t,^{0}S	β_N	Kompleks ion	t,^{0}S	β_N
[AgEn]+	20	$2{,}0.10^{-5}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	25	1.10^{-24}
$[AgCl_2]^-$	25	$1{,}76.10^{-5}$	$[Fe(CN)_6^{3-}]$	25	1.10^{-31}
$[Ag(NH_3)_2]^+$	30	$9{,}3.10^{-8}$	$[HgCl_4]^{2-}$	25	$8{,}5.10^{-16}$
$[AgBr_2]^-$	25	$7{,}8.10^{-8}$	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	25	$5{,}3.10^{-20}$
$[AgEDTA]^{3-}$	20	$4{,}8.10^{-8}$	$[HgBr_4]^{2-}$	25	1.10^{-21}
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	18	$2{,}5.10^{-14}$	$[HgI_4]^{2-}$	25	$1{,}48.10^{-30}$
$[Ag(CN)_2]^-$	20	8.10^{-22}	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	25	4.10^{-42}
$[CaEDTA]^{2-}$	25	$2{,}58.10^{-11}$	$[MqEDTA]^{2-}$	20	$2{,}4.10^{-9}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	20	$7{,}56.10^{-8}$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	25	$1{,}12.10^{-8}$
$[Cd(En)_2]2+$	25	6.10^{-11}	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	25	$1{,}8.10^{-14}$
$[CdEDTA]^{2-}$	30	$3{,}3.10^{-17}$	$[NiEn_2]^{2+}$	25	$8{,}32.10^{-15}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	25	$1{,}41.10^{-19}$	$[NiEDTA]^{2+}$	20	$3{,}54.10^{-19}$
$[Co(NH^3)_4]^{2+}$	30	$2{,}8.10^{-6}$	$[PbBr_4]^{2-}$	25	1.10^{-3}
$[Co(EN)_2]^{2+}$	25	$2{,}19.10^{-11}$	$[PbI_3]^-$	25	$2{,}22.10^{-5}$
$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$	25	$1{,}0.10^{-9}$	$[Pb(P_2O_7)_2]^{6-}$	25	$4{,}74.10^{-6}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	30	$2{,}14.10^{-13}$	$[Zn(P_2O_7)_2]^{6-}$	30	$3{,}4.10^{-7}$
$[CuEDTA]^{2-}$	20	$1{,}6.10^{-19}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	25	$3{,}46.10^{-10}$

$[Cu(En)_2]^{2+}$	25	$7{,}41.10^{-21}$	$[Zn(EN)_2]^{2+}$	25	$8{,}5.10.^{-12}$
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	25	$9{,}6.10^{-29}$	$[Zn(OH)_2]$	20	$3{,}6.10^{-16}$
$[CoEDTA]^{2-}$	20	7,9.10	$[ZnEDTA]^{2-}$	25	$3{,}2.10^{-17}$
			$[Zn(CN)_4]^{2-}$	18	$1{,}3.10^{-17}$

Qeyd: En-etilendiamin; EDTA-etilendiamin tetraasetat turşusu-$(HCCO\text{-}CH_2)_2$ =N-CH_2-CH_2-N=$(CH_2\text{-}COOH)_2$

İon mübadilə tarazlığı. *Bərk fazanın (sorbentin) tərkibinə daxil olan ionların ekvivalent miqdarda məhluldakı ionlarla mübadilə prosesi ion mübadiləsi adlanır.* İonlar qarışığından ibarət məhlulu sorbent təbəqəsindən keçirtdikdə qarışığın və sorbentin eyni işarəli ionlarının ekvivalent miqdarlarda mübadiləsi baş verir.

Belə xassəyə malik maddələrı i o n i t l ə r adlandırırlar. Belə maddələrə təbii maddələr, məsələn, seolitlər, qələvi və qələvi-torpaq metallarının mürəkkəb tərkibli alüminosilikatları və sintetik maddələr daxildir. Kationlarını qarışığın kationları ilə mübadilə edən ionitlərə k a t i o n i t , anionlarını qarışığın anionları ilə mübadilə edən ionitlərə isə a n i o n i t l ə r deyilir. İonitlər kimi müxtəlif sintetik qətranlardan, permutit, sulfokomur və digər maddələrdən istifadə olunur.

Kationitlərə aid olan qətranların tərkibində aktiv ionogen qruplar: $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$ və s. olur. Onları RH şəklində (burada R -üzvi radikaldır) göstərsək, kation mübadiləsini sxematik olaraq aşağıdakı tənliklə göstərə bilərik:

$$RH + M^{+} \rightleftarrows RM + H^{+}$$

İon mübadilə reaksiyası dönən olduğundan kationitdən turşu keçirdikdə M^{+}-ionlarının H^{+}-ionları ilə əvəz olunması baş verir və kationit ilkin halına qayıdır:

$$RM + H^{+} \rightleftarrows RH + M^{+}$$

Anion mubadiləli qətranların tərkibində isə -NH_2, =NH, $\equiv N$ tipli aktiv qruplar olur. Anionitdən sulu məhlul keçirdikdə bu qruplar $-NH_3OH$, $=NH_2OH$ və $\equiv NHOH$ şəklinə çevrilirlər ki, bunlarda da OH^- qruplarının məhlul anionları ilə mübadilə olunma xassəsi vardır. Odur ki, kationitlərə oxşar olaraq yaza bilərik:

$$ROH + A^- \rightleftarrows RA + OH^-$$

Anioniti əvvəlki vəziyyətinə qaytarmaq üçün onu qələvi məhlulu ilə yumaq lazımdır:

$$RA + OH \rightleftarrows ROH + A^-$$

İon mübadilə prosesindən analitik kimyada geniş istifadə olunur. Məsələn, Cu^{2+} və Co^{2+} - ionları qarışığını içərisində $\left[\left(Al_2O_3\right)_m \cdot AlO_2^-\right]Na^+$ olan kolonkadan keçirtdikdə əvvəlcə Cu^{2+}, sonra isə Co^{2+}-ionları kationitin natrium-ionları ilə mubadilə olunaraq uyğun olaraq bu ionlara məxsus göy və gülü -qırmızı zonalar əmələ gətirir ki, bu da onların vəsfi təyinində isifadə olunur.

Kation mübadilə prosesindən kationların vəsfi təyini ilə yanaşı anionların vəsfi təyininə maneçilik törədən bu və ya digər kationların maneçiliyini aradan qaldırmaqda da istifadə olunur. Bunun üçün tədqiq olunan məhlul kationit kolonkasından keçi-rilərək su ilə yuyulur. Bu zaman məhlulda olan kationlar kationit tərəfindən tutulur, anionlar isə sərbəst turşular şəklində kolonkadan çıxırlar. Alınan məhlul isə müvafiq anionlara görə analiz edilir. Eləcə də kationların təyinində anionların maneçiliyini aradan qaldırmaq lazım gəldikdə kationit tərəfindən sorbsiya olunmuş kationları çıxarmaq üçün kolonka turşu, məsələn, HCl, H_2SO_4 məhlulu ilə yuyulur və anionlardan ayrılmış məhlul müvafiq kationlara görə analiz edilir.

İon mübadilə metodundan həmçinin təbii və çirkab suların bu və ya digər ionlardan ayrılmasında istifadə olunur.

8.10. DİSPERS SİSTEMLƏR

(8.1) və (8.9) paraqraflarında həqiqi məhlullarla tanış olduq. Həqiqi məhlullarda həll olan maddə həlledici mühitində molekullar və ya ionlar şəklində paylanmış olur. Həll olan maddə hissəciklərinin ölçüsü müəyyən həddə çatdıqda sistem bir və ya bir neçə fazadan ibarət heterogen sistemə çevrilir.

Dispers sistemlər. *Bir maddə hissəciklərinin digər maddə hissəcikləri arasında paylanmasından əmələ gələn sistemlərə dispers sistemlər deyilir.* Bu zaman paylanan hissəciklərin məcmuu *dispers faza,* dispers faza hissəciklərinin paylandığı mühit isə *dispers mühit* adlanır. Dispers sistemlər dispers faza hissəciklərinin ölçüsündən, asılı olaraq asılqanlara və kolloid məhlullara təsnif olunur.

Asılqanlarda (emulsiya və suspenziya) dispers faza hissəciklərinin ölçüləri 1000 nm (10^{-6} m) və ondan böyük, kolloid məhlullarda isə 1-500 nm ($10^{-9} \div 5.10^{-7}$m) tərtibində olur.

Dispers faza hissəciklərinin ölçüsü bir nm-dən kiçik olan dispers sistemlər isə həqiqi məhlullar adlanır.

Dispers sistemlər həmçinin dispers faza və dispers mühitin aqreqat halına görə təsnif olunurlar (cəd.8.8).

Kolloid məhlullar. Kolloid məhlularda dispers faza hissəciklərinin (kolloid hissəciklərin) ölçüsü qeyd etdiyimiz kimi 1÷500 nm tərtibində olur. Kolloid məhlullar l i o f o b (həlledici sevməyən) və l i o f i l (həlledici sevən) olmaqla iki qruppa ayrılır. Həlledici su olan kolloid məhlullar h i d r o f o b və h i d r o f i l kolloidlərə təsnif olunur.

Cədvəl 8.8. Dispers sistemlərin tipləri

Dispers sistemin tipi	Faza halı		Misallar
	Dispers mühit	Dispers faza	
Aerozol	Qaz	Maye	Duman, bulud
Aerozol	Qaz	Bərk	Tüstü, toz
Köpük	Maye	Qaz	Sabun köpüyü
Emusiya	Maye	Maye	Süd
Zol	Maye	Bərk	Boyalar
Bərk emulsiya	Bərk	Maye	Yağ
Hel	Bərk	Maye	Jele, aqar-aqar

Liofob kolloid məhlulların davamlılığı kolloid hissəciklərin
eyni işarəli elektrik yükü daşıması ilə izah olunur. Belə hissəciklər bir-birini elektrostatik dəf etdiyindən onlar birləşərək qravitasiya (ağırlıq) qüvvəsi altında çökə bilmirlər. Kolloid hissəciklərin eyni işarəli yük daşımasını meydana çıxaran səbəbləri izah edək.

Kolloid hissəciklər adətən $10^3 \div 10^9$ atomlardan təşkil olurlar və onların nisbi kütlələri on minlərlə və hətta yüz minlərlə ölçülür. Belə hissəciklər məhluldan müəyyən işarəli ionları, ilkin növbədə bu hissəciyin tərkibinə daxil olan ionları adsorbsiya edərək (birinci adsorbsiya təbəqəsi) elektrik yükü daşıyan hissəciklərə çevrilirlər. Belə hissəcik n ü v ə adlanır. Nüvə öz növbəsində ekvivalent miqdarda əks işarəli ionları cəzb edir. Bu ionlardan bir hissəsi ikinci adsorbsiya təbəqəsi kimi nüvə ilə əlaqələnmiş olur. Belə hissəciyə isə q r a n u l a deyilir. Birinci və ikinci adsorbsiya təbəqəsi hissəciyin səthində i k i q a t e l e k t r i k t ə b ə q ə s i əmələ gətirir. İkinci adsorbsiya təbəqəsinin yükü birinci adsorbsiya təbəqəsinin yükündən az olduğundan qranula kompensasiya olunmamış birinci adsorbsiya təbəqəsinin hesabına müəyyən miqdar elektrik yükü daşımış olur. Beləliklə, qranula adlanan kolloid hissəciklər eyni adlı elektrik yükü

daşıdığından bir-birini dəf edərək onların birləşərək iri hissəciklərə çevrilməsinə imkan vermir. Əks işarəli ionların sərbəst qalan hissəsi d i f f u z i y a t ə b ə q ə s i adlanan təbəqəni əmələ gətirir. Qranula diffuziya təbəqəsi ilə birlikdə m i t s e l a adlanır. Mitsela bütövlükdə elektro-neytraldır. Qeyd etdiyimizi misallarla göstərək.

Fərz edək ki, AgI-in kolloid məhlulu $AgNO_3$ məhluluna artıqlaması ilə KI məhlulunun təsirindən alınmışdır:

$$AgNO_3 + KI \text{ (artıq)} = AgI + KNO_3 \ (KI\text{-in artığı})$$

Bu halda mitselanın əmələ gəlməsini sxematik şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$\{\underbrace{[AgI]_m nI^-}_{\text{Nüvə}}\underbrace{(n-x)K^+}_{\text{Diffuziya təbəqəsi}}\}^{-}xK^+$$

Qranula

Mitsela

KI kolloid məhlulunun KI-in üzərinə artıqlaması ilə $AgNO_3$ məhlulu əlavə etməklə əmələ gəldiyini təsvir etsək, onda mitsela aşağıdakı kimi təsvir ediləcəkdir:

$$AgNO_3 \text{ (artıq)} + KI \rightarrow AgI + KNO_3 \ (AgNO_3\text{-ün artığı})$$

$$\left\{[AgI]_m n Ag^+ (n-x)NO_3^-\right\}^+ xNO_3^-$$

Sxemlərdən göründüyü kimi birinci şərt daxilində AgI-in kolloid hissəciyi mənfi yükləndiyi halda, ikinci şərt daxilində müsbət yüklənmiş olur.

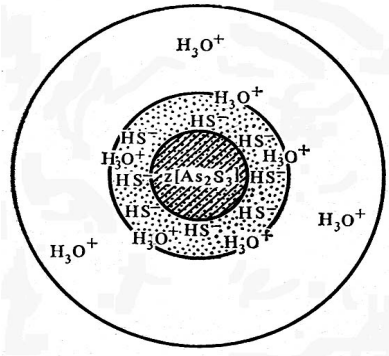
Başqa bir misal olaraq aşağıdakı tənlik üzrə əmələ gələn As_2S_3-ün kolloid məhlulunda mitselanın sxematik təsvirini və quruluşunu göstərək:

$$2AsCl_3 + 3H_2S \text{ (aprtıq)} = As_2S_3 + 6HCl \ (H_2S\text{-in artığı})$$

$$\rightarrow$$

$$H_2S + H_2O \leftarrow H_3O^+ + HS^-$$

$$\left\{[As_2S_3]_m\, nHS^-(n-x)H_3O^+\right\}^{-}\; xH_3O^+$$



Şəkil. 8.7 As_2S_3 **mitselinin quruluşu.**

Liofob kolloid məhlulların davamlılığı isə kolloid hissəciklərin solvatlaşması hesabına meydana çıxır. Yəni kolloid hissəciyin səthi solvatlaşaraq səthdə həlledici molekullarından ibarət solvat təbəqəsinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Belə solvat təbəqəsi hissəciklərin bir-biri ilə birləşərək iri aqerqatlara çevrilməsinə imkan vermir. Həlledici su olduqda belə kolloid sistemlər hidrofil kolloid məhlullar adlanır. Liofil kolloid məhlullar liofob kolloid məhlullara nisbətən davamlı olurlar.

Kolloid hissəciklərin birləşərək iri aqerqatlara çevrilməsi k o a q u l y a s i y a adlanır. Koaqulyasiya nəticəsində əmələ gələn belə aqreqatlar isə çökərək məhluldan ayrılırlar.

Liofob kolloid məhlulu koaqulyasiya etdirmək üçün kolloid hissəciklərin yükünü sıfıra və ya müəyyən minimal həddə endirmək lazımdır. Bunu əldə etmək üçün kolloid məhlulun üzərinə müvafiq elektrolit əlavə edilir. Bu zaman elektrolitin əmələ gətirdiyi ionlar hissəciyin yükünü

göstərilən həddə endirmiş olur ki, bu da koaqulyasiya ilə nəticələnir. İonun yükü nə qədər çox olarsa, o dərəcədə güclü koaqulyasiya etdirici təsirə malik olar. Məsələn, bir, iki və üçyüklü ionlar onların qatılılığının uyğun olaraq 500:10:1 nisbətində eyni koaqulyasiya etdirici təsirə malikdirlər. İonun koaqulyasiya etdirici təsiri onun yükündən başqa radiusundan və hidratlaşma dərəcəsindən də asılıdır.

Koaqulyasiya həmçinin temperaturdan asılıdır. Temperatur artdıqca kolloid hissəcikdə adsorbsiya olunmuş ionların desorbsiyası artdığından temperatur koaqulyasiyaya müsbət təsir göstərir.

Liofil kolloidləri də koaqulyasiya etdirmək üçün elektrolitlərdən istifadə olunur. Lakin liofob kolloidlərdən fərqli olaraq elektroliti xeyli çox miqdarda əlavə etmək lazım gəlir. Əlavə edilən elektrolit kolloid hissəciklərin desolvatlaşmasına (dehidratlaşmasına) səbəb olur ki, bunun da nəticəsi olaraq koaqulyasiya baş verir.

Koaqulyasiyanı müxtəlif yüklü hissəciklərə malik kolloidləri qarışdırmaq yolu ilə də əldə etmək olar. Məsələn, müsbət yüklü hissəciklərə malik $Fe(OH)_3$ -in kolloidini mənfi yüklü hissəciklərə malik As_2S_3 kolloidi ilə qarışdırdıqda hər iki maddə çöküntü şəklində ayrılır.

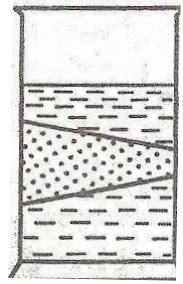
Kolloid məhlulların alınması. Kolloid məhlulları almaq üçün 1-500 nm tərtibli hissəciklər almaq, bu hissəciklərin həll olmadığı mühiti seçmək və bu hissəciklərin davamlılığını təmin etmək tələb olunur. Mühiti su olan kalloid sistemləri almaq üçün metallardan, oksidlərdən, hidroksidlərdən, metal və qeyri-metalların suda həll olmayan birləşmələrindən istifadə olunur. Kolloid hissəcikləri ya iri hissəciklərə malik maddələri lazımi ölçüyə qədər xırdalamaqla, ya da atom, molekul və ionları kolloid hissəciklərə qədər kondensasiya etdirməklə əldə edirlər. Birinci halda disperqatorlardan, məsələn, kolloid dəyirmanlarından, ikinci halda isə hidroliz, oksidləşmə, reduksiya, neytrallaşma

reaksiyalarına əsaslanan çökmə metodlarından istifadə olunur. Məsələn, Fe^{3+} ionlarının hidrolizindən $Fe(OH)_3$ alırlar:

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3H^+$$

Kolloid məhlulların davamlılığını artırmaq üçün stabilləşdiricilərdən, məsələn, səthi aktiv maddələrdən istifadə olunur. Təbiətdə suyun gilə, üzvi maddələrə (humus), turşulara və digər maddələrə təsirindən daim kalloid məhlulların alınması prosesi gedir.

Kolloid məhlulların optiki xassələri. Hər tərəfdən bərabər işıqlanma fonunda kolloid məhlul şəffaf göründüyü halda, yan tərəfdən işıqlanmada isə bulanıqlı şəkildə müşahidə olunur (Tindal hadisəsi və ya konusu). Bunun səbəbi kalloid məhlulun dispers faza hissəcikləri tərəfindən işığın səpələnməsidir (şək.8.8).



Şəkil 8.8. Tindal effekti

Dispers faza hissəciklərinin ölçüsü çox böyük olduqda Tindal konusunda hər bir hissəcik işıqlanan nöqtə kimi müşahidə olunur.

Zolların (kolloid məhlulların) dispers faza hissəciklərinin ölçüsü görünən işıq şüasının dalğa uzunluğundan kiçik olduğundan onlar işıq şüasını intensiv səpələsələr də onu əks etdirmir. Kobud dispers sistemlərdə isə işığın dispers faza hissəcikləri tərəfindən səpələnməsi bu hissəciklərin vizual (gözlə) müşahidə olunmasına səbəb olur. Tindal effektinin qaranlıqda tozlu və siqaret çəkilmiş otaqda asanlıqla müşahidə etmək olar.

Kolloid məhlulların kinetik xassələri. Kolloid məhlullarda dispers faza hissəcikləri hər tərəfdən mühitin daim istilik hərəkətində olan hissəciklərinin zərbələrinə məruz qaldığından nizamsız hərəkətdə olurlar. Bu hadisə ilk dəfə şotland botaniki

Broun tərəfindən müşahidə olunduğundan hissəciklərin bu hərəkəti *broun hərəkəti* adlanır.

Broun hərəkətinin öyrənilməsi göstərir ki, kolloid məhlulların kinetik xassələri həqiqi məhlulların kinetik xassələrinə yaxındır. Kolloid məhlullarda hissəciklərin hərəkəti onların ölçüləri ilə bağlı olaraq həqiqi məhlullardakı hissəciklərin hərəkətindən zəifdir. Digər tərəfdən molekulyar və ya ion dispersliyinə malik sistemlərdə hissəciklərin hərəkətini mikroskopla müəyyən etmək mümkün deyildir.

Kolloid məhlulların elektrik xassələri. F.Reyss (1909, Rusiya) suda dispersləşdirilmiş halda olan gilə sabit elektrik cərəyanı ilə təsir edərək, alınan nəticələrə əsasən kolloid məhlulların elektrik xassələrini müəyyən etmişdir. O, müəyyən etmişdir ki, sabit elektirik sahəsinin təsirindən dispers faza (gil) hissəciklərinin anod sahəsinə toplanması hesabına bu sahədə sistemin bulanması, dispers mühit hissəcikləri (su) katoda hərəkət etdiyindən isə bu sahədə məhlulun şəffaflıq səviyyəsinin artması müşahidə olunur (şək.8.9). Hissəciklərin elektrodlara doğru belə istiqamətlənmiş hərəkəti onların elektrik yükü daşıması ilə əlaqədardır. Bu zaman dispers faza və dispers mühit hissəcikləri müxtəlif işarəli elektrik yükü daşıdığından onlar müxtəlif elektrodlara doğru hərəkət etmiş olurlar. Kolloid məhluldan sabit elektrik cərəyanı keçdikdə dispers faza hissəciklərinin bu və ya digər elektroda istiqamətlənmiş hərəkəti *elektroforez,* dispers mühit hissəciklərinin bu və digər elektroda hərəkəti isə *elektroosmos* adlanır.

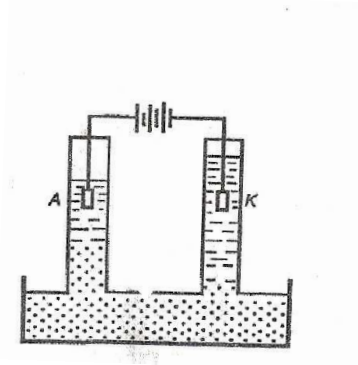
Beləliklə, elektroforez və elektroosmos dispers faza və dispers mühit hissəciklərinin müxtəlif işarəli elektrik yükü daşıması ilə əlaqədardır. Bunun nəticəsi olaraq fazaların ayırıcı sərhəddində ikiqat elektrik təbəqəsi əmələ gəlir. Adsorbsiya və diffuziya təbəqələrindən ibarət fazalar arasında meydana çıxan belə potensiallar fərqi *elektrodinamik potensial adlanır. Potensial sıçrayışının diffuziya təbəqəsi* ilə bağlı hissəsinə *elektrokinetik*

və ya *ζ(dzeta)-potensial* deyilir (şək.8.10). Elektrokinetik potensial əks ionların qatılığından, yükündən və temperaturdan asılı olan diffuziya təbəqəsinin qalınlığından və yükündən asılıdır.

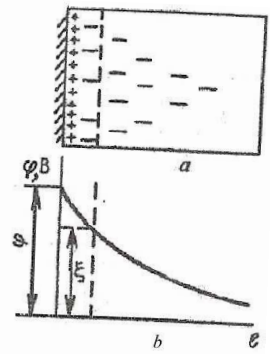
Hellər və bərk kolloidlər. Hidrofil zolları uzun müddət saxladıqda həlməşiyə bənzər xüsusi kolloid hala keçirlər. Belə kolloidləri hellər adlandırırlar.

Hellərdə mitselalar parçalanmayaraq bir-birilə əlaqələnib daxilində dispers mühiti (suyu) saxlayan özünəməxsus qəfəslər əmələ gətirir.

Heli qurutmaqla onu bərk kolloid hala gətirmək mümkündür (şək.8.11).



Şəkil 8.9. Elektroforezi nümayiş etdirmək uçün cihazın sxemi

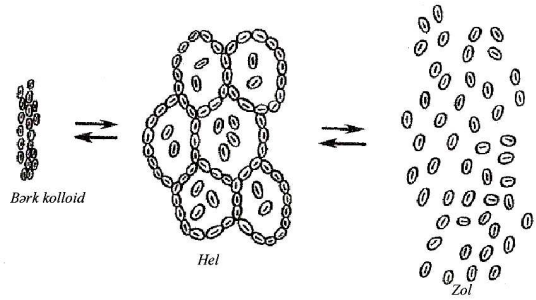


Şəkil 8.10. İkiqat elektirik təbəqəsi:
***a*) yükün paylanması;**
b) ikiqat elektirik təbəqəsində potensial düşməsi

Hidrofil zola jelatini misal göstərmək olar. Jelatin bərk kolloid olub, suda şişərək hel əmələ gətirir. Heli qızdırdıqda isə zola çevrilir. Bütün bu proseslər dönəndir:

$$\text{Zol} \rightleftarrows \text{Hel} \rightleftarrows \text{Bərk kolloid}$$

Kolloid məhlullar təbiətdə və texnikada. Təbii suda qarışıqların bir hissəsi kolloid halda olur. Odur ki, məişət və digər bir sıra məqsədlərlə istifadə olunan su kolloid hissəciklərin koaqulyasiyasına səbəb olan işləmələrdən keçirilir.



Şəkil 8.11. Zolun helə və helin bərk kolloidə keçməsinin dönən prosesləri

Elektrik stansiyalarının, metallurgiya zavodların və digər müəssisələrin tüstüləri aerozollardan ibarətdir. Onları koaqulyasiya etdirmək üçün yüksək gərginlikli elektroforezdən istifadə olunur.

İonları və kolloid hissəcikləri bir-birindən ayırmaq üçün xüsusi membrandan istifadə olunur. Belə membran molekul və ionları buraxdığı halda, kolloid hissəcikləri buraxmır. Belə ayırma metodu *dializ* adlanır. Dializ süni böyrək cihazının işləməsinin əsasını təşkil edir.

Kolloid məhlullar texnikada, təbabətdə və kənd təsərrüfatında geniş istifadə olunur. Bir çox dərman maddələri, qida və ətriyyat məhsulları, kənd təsərrüfatı ziyanvericilərinə qarşı tətbiq olunan vasitələr kolloid halında istifadə olunur. Canlı orqanizmin bir çox tərkib hissələri, məsələn, qan, limfa, hüceyrədaxili maye kolloid halında olur. Odur ki, bəzi xəstəliklərin müalicə edilməsində istifadə olunan dərman maddələri orqanizmə elektroforez metodu ilə daxil edilir və s.

Doqquzuncu fəsil

OKSİDLƏŞMƏ-REDUKSİYA VƏ ELEKTROKİMYƏVİ PROSESLƏR

Səkkizinci fəsildə ionları və ya atomları ilə mübadilə olunan birləşmələr arasında gedən reaksiyalarla (mübadilə reaksiyaları) tanış olduq. Digər tip reaksiyalara isə elektronların bir hissəciklərdən digərlərinə keçməsi və reaksiyaya daxil olan hissəciklərin oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsi ilə müşahidə olunan oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları daxildir. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına həmçinin oksidləşmə və reduksiya prosesləri, ayrı-ayrılıqda baş verən elektrokimyəvi proseslər də daxildir. Müəyyən xüsusiyyətlərinə görə bu proseslər xüsusi sinif şəklində verilir. Doqquzuncu fəsil göstərilən proseslərin əsas qanunauyğunluglarına, xüsusiyyətlərinə və tətbiqinə həsr edilmişdir.

9.1. OKSİDLƏŞMƏ–REDUKSİYSA PROSESLƏRİ

Oksidləşmə dərəcəsi. *Birləşməni onu təşkil edən element-lərin elektromənfiliklərini nəzərə almaqla ionlardan təşkil olunduğunu nəzərə alsaq bu zaman ayrı-ayrı elementlərin malik olduğu şərti (və ya formal) yük onların oksidləşmə dərəcəsi adlanır.*

Göstərilən anlayışa görə oksidləşmə dərəcəsi sıfır, müsbət və mənfi qiymətlər alır.

Oksidləşmə dərəcəsini müəyyən etdikdə aşağıdakı qaydalardan istifadə etmək əlverişlidir:

1. Bəsit maddələrdə elementin oksidləşmə dərəcəsi sıfra bərabərdir.

2. Neytral molekulları təşkil edən elementlərin oksidləşmə dərəcələrinin cəbri cəmi sıfırdır.

3. Mürəkkəb ionları təşkil edən elementlərin oksidləşmə dərəcələrinin cəbri cəmi onların yükünə bərabərdir.

4. Qələvi və qələvi-torpaq metallarının birləşmələrdə oksidləşmə dərəcəsi uyğun olaraq həmişə +1 və +2-dir.

5. Hidrogen metalların hidridlərindən (NaH, CaH_2 və s.) başqa, digər birləşmələrdə +1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Me-talların hidridlərində isə oksidləşmə dərəcəsi –1-dir.

6. Bəzi halları çıxmaqla oksigenin birləşmələrdə oksidləşmə dərəcəsi –2-dir. Peroksidlərdə (O_2^{2-}), superroksidlərdə (O_2^-), ozonidlərdə (O_3^-) və F_2O-da uyğun olaraq –1, -1/2, -1/3, və +2-dir.

Göstərilən qaydadan istifadə edərək müəyyən birləşmələrdə və molarda bu və ya digər elementin oksidləşmə dərəcəsini riyazi təyin edək:

$\overset{1+}{K}\overset{x}{Mn}\overset{2-}{O_4}$; $+1+x+(-2)\cdot 4=0;\ \ x=+7$;

$\overset{1+}{H_2}\overset{x}{S}\overset{2-}{O_4}$; $+1\cdot 2+x+(-2)\cdot 4=0;\ x=+6$;

$\overset{1+}{H}\overset{x}{C}\overset{2-}{O}\overset{1+}{H}$; $+1+x+(-2)+1=0;\ x=0$;

$\overset{1+}{H}\overset{x}{C}\overset{2-}{O}\overset{1+}{O}H$; $+1+x+(-2)\cdot 2+1=0;\ x=+2$.

$\overset{x}{Cr_2}\overset{-2}{O_7^{2-}}$; $2x+(-2)\cdot 7=-2;\ x=+6$.

$\overset{x}{Mn}\overset{-2}{O_4^-}$; $x+(-2)\cdot 4=-1;\ x=+7$.

$[\overset{x}{Fe}(\overset{-1}{CN})_6]^{4-}$; $x+(-1)\cdot 6=-4;\ x=+2$

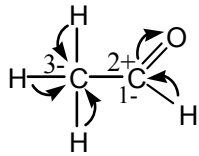
Birləşmələrdə elementlərin valentliyi ilə oksidləşmə dərəcəsi anlayışlarını eyniləşdirmək olmaz. *Elementin valentliyi onun verilmiş birləşmədə əmələ gətirdiyi cütelektronlu rabitələrin sayı ilə müəyyən olunduğu halda,*

oksidləşmə dərəcəsi onun bu birləşmədə kəsb etdiyi şərti yükün miqdarını göstərir. İon tipli birləşmələrdə elementin valentliyi ilə oksidləşmə dərəcəsi üst-üstə düşdüyü halda, kovalent birləşmələrdə bu anlayışlar bir-birindən bir çox hallarda kəskin fərqlənirlər. Məsələn, bütün üzvi birləşmələrdə C-atomları dörd valentli olduğu halda, birləşmənin tərkibindən asılı olaraq müxtəlif qiymətlər alır. Bunu göstərdiyimiz misallardan aydın görmək olar.

Birləşmədə eyni bir element bir necə müxtəlif vəziyyətlərdə olarsa, göstərilən cəbri yolla bu elementin orta oksidləşmə dərəcəsini müəyyən etmək olar. Konkret olaraq eyni elementin ayrı-ayrı vəziyyətlərində malik olduğu oksidləşmə dərəcəsini isə bu anlayışın tərifini rəhbər tutaraq birləşmənin valent quruluş sxemi əsasında təyin edirlər. Məsələn:

$$\overset{x\ 1+}{CH_3}-\overset{x\ 2-\ 1+}{COH} \qquad 2x+4+(-2)=0;\quad x=-1$$

Deməli, asetat aldehidində karbonun orta oksidləşmə dərəcəsi -1-dir.



Quruluş sxemində rabitə elektron cütlərinin yerdəyişmə istiqamətlərindən görünür ki, metil radikalı karbonunun oksidləşmə dərəcəsi -3, aldehid qrupu karbonunun isə oksidləşmə dərəcəsi +1-dir.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları. *İlkin maddələrin tərkibinə daxil olan elementlərdən bir və ya bir neçəsinin oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsi ilə baş verən reaksiyalar oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları adlanır*.

Brenstedin turşu və əsas anlayışlarına (bax 8.5.Turşu və əsas nəzəriyyələrı) oxşar olaraq *özündən elektron verən maddə reduksiyaedici, özünə elektron birləşdirən maddə isə oksidləşdi-rici* adlanır. Göstərilən tərifə aşağıdakı tarazlıq tənliyi uyğun gəlir:

$$\text{Red} - ze \rightleftarrows \text{Ox} \qquad \text{Ox/Red}$$

Məsələn:

$$\begin{array}{lll} Zn - 2e \rightleftarrows Zn^{2+} & Zn^{2+}/Zn \\ Sn^{2+} - 2e \rightleftarrows Sn^{4+} & Sn^{4+}/Sn^{2+} \\ Fe^{3+} + 1e \rightleftarrows Fe^{2+} & Fe^{3+}/Fe^{2+} \end{array}$$

Göründüyü kimi *reduksiyaedici elektron verərək oksidləşdiriciyə, oksidləşdirici isə elektron qəbul edərək reduksiyaediciyə çevrilir. Odur ki, ixtiyari reduksiyaediciyə uyğun gələn oksidləşdirici və əksinə mövcüddür. Belə cütlər turşu-əsas cütlərinə oxşar olaraq oksidləşmə-reduksiya və ya redoksi-cütlər adlanır.* Göstərilən misallarda bu cütlər redoksi-keçidləri ifadə edən tənliklərin sağ tərəfində göstərilmişdir.

Reduksiyaedicinin elektron vermə prosesi *oksidləşmə,* oksidləşdiricinin elektron qəbuletmə prosesi isə *reduksiya* adlanır. Reduksiya bu prosesdə iştirak edən elementin oksidləşmə dərəcəsinin artması, oksidləşmə isə oksidləşmə dərəcəsinin azalması ilə gedən proseslərdir.

Oksidləşdirici maddə öz oksidləşdirici (Ox) xassəsini o zaman büruzə verir ki, o müvafiq reduksiyaedici (Red) ilə təsirdə olsun. Odur ki, oksidləşmə-reduksiya reduksiyalarını ümumi şəkildə aşağıdakı kimi ifadə edə bilərik:

$$z_2 Ox_1 + z_1 Red_2 \rightleftarrows z_2 Red_1 + z_1 Ox_2$$

Beləliklə, oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları bir-birinə əks olan oksidləşmə və reduksiya proseslərinin məcmusundan ibarət reaksiyalardır. Odur ki, onları şərti olaraq *yarımreaksiyalar* və ya *redoksi-keçidlər* adlanan *oksidləşmə* və *reduksiya proseslərinə* ayırmaq olar.

Oksidləşdirici və reduksiyaedicilər. Oksidləşmə-reduksiya prosesləri olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu proseslərə yanma, müxtəlif maddələrin, metalların, turşuların alınması, tənəffüs, fotosintez kimi mühüm prosesləri misal göstərə bilərik.

Dövri sistem əsasında elementlərin və onların birləşmələrinin oksidləşdirici-reduksiyaedici xassələri haqqında müəyyən fikirlər söyləmək olar.

Tipik oksidləşdiricilərə aşağıdakıları aid etmək olar:

1) Atomları yüksək elektromənfiliyə malik olan bəsit maddələr. Bunlara VIA və VII qrup elementlərinin əmələ gətirdikləri bəsit maddələr daxildir ki, bunlardan da ən aktivi ftor, habelə oksigen və xlordur;

2) Elektron azlığına malik ionlar. Buraya maksimum və ya kifayət dərəcədə yüksək oksidləşmə dərəcəsinə malik bəsit kationlar, məsələn, Fe^{3+} Tl^{3+}, Pb^{4+}, Ce^{4+}; tərkibinə maksimum və ya kifayət qədər yüksək oksidləşmə dərəcəsinə malik elektromüsbət elementlər daxil olan mürəkkəb anionlar, məsələn, $(Cr^{6+}O_4)^{2-}$, $(Cr_2^{6+}O_7)^{2-}$, $(N^{5+}O_3)^-$, $(Mn^{7+}O_4)^-$, $(S^{6+}O_4)^{2-}$, $(Cl^{7+}O_4)^-$, $(Cl^{5+}O_3)^-$, $(Bi^{5+}O_3)^-$, $(Pb^{4+}O_3)^{2-}$, $(Br^{5+}O_3)$; $(I^{+5}O_3)^-$; $(I^{+7}O_4)^-$ və s.

Oksidləşdirici turşuların oksidləşdirici təsiri onların duz məhlullarının oksidləşdirici təsirindən güclü olur. Digər tərəfdən belə turşuların oksidləşdirici aktivliyi turşunun qatılığına mütənasib olaraq artır. Məsələn, KNO_3 məhlulu praktiki olaraq oksidləşdirici təsirə malik deyildir, lakin duru nitrat zəif oksidləşdirici olduğu halda, qatı halda ən qüvvətli oksidləşdiricilərdən biridir. Quvvətli oksidləşdiricilərə həmçinin peroksidlər daxildir.

Tipik reduksiyaedicilərə isə aşağıdakıları aid etmək olar:

1) Atomları aşağı elektromənfiliklə xarakakterizə olunan bəsit maddələr. Buraya əsasən IA və IIA qrup metalları daxildir.

Metalın ionlaşma potensialı nə qədər az olarsa onun reduksiyaedicilik qabiliyyəti bir o qədər çox olar.

2) Bəsit anionlar, məsələn, S^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-; tərkibində aralıq oksidləşmə dərəcəsində olan və daha çox elektromüsbət xarakter daşıyan element saxlayan mürəkkəb anionlar, məsələn, $(S^{4+}O_3)^{2-}$;

$(N^{3+}O_2)^-$, oksidləşmə dərəcəsini artıra bilən metal ionları, məsələn, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Fe^{2+}, Ti^{3+} yüksək temperaturda bəzi maddələr, məsələn, C, CO, H_2 və s.

Tərkibində maksimum və ya minimum oksidləşmə dərəcəsində olan element saxlayan maddələr uyğun olaraq ancaq oksidləşdirici və ya reduksiyaedici ola bilər. Məsələn, PbO_2, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 ancaq oksidləşdirici, H_2S, NH_3 isə ancaq reduksiyaedici xassəyə malikdirlər.

Tərkibinə aralıq oksidləşmə dərəcəsinə malik element daxil olan maddələr həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici xassəyə malik olurlar. Məsələn, H_2SO_3, SO_2, NO_2, HNO_2 və s.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tərtib edilməsi. Elektroneytrallıq prinsipinə əsasən reduksiya və oksidləşmə proseslərində iştirak edən elektronların sayı bir-birinə bərabərdir. Odur ki, oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının yarımreaksiya tənliklərini yazıb, oksidləşmədə iştirak edən bütün hədləri reduksiyaedicinin verdiyi elektronların sayına, reduksiyada iştirak edən bütün hədləri isə oksidləşdiricinin aldığı elektronların sayına vurub, tərəf-tərəfə toplasaq reaksiyanın stexiometrik əmsallarla təmin olunmuş yekun tənliyini almış olarıq.

*Elektron balansı metodu***.** Bu metod oksidləşmə dərəcəsinini dəyişmiş elementlər əsasında reduksiyaedici və oksidləşdirici element atomlarının uyğun olaraq aldığı və verdiyi elektronların balansının müəyyən edilməsinə əsaslanır. Məsələn:

$$\overset{7+}{K}\overset{}{Mn}\overset{}{O_4} + \overset{2+}{Fe}\overset{}{SO_4} + \overset{}{H_2SO_4} = \overset{2+}{Mn}\overset{}{SO_4} + \overset{3+}{Fe_2}(SO_4)_3 + \overset{}{K_2SO_4} + \overset{}{H_2O}$$

Tənlikdən görünür ki, göstərilən misalda ancaq dəmir və manqan oksidləşmə dərəcəsini dəyişir. Odur ki, yaza bilərik:

$$\begin{array}{lll} Mn^{7+} + 5e \rightarrow Mn^{2+} & | & 5 \\ Fe^{2+} - 1e \rightarrow Fe^{3+} & | & 1 \end{array}$$

Mn(VII) →Mn(II) keçidi formal olaraq beş elektronun qəbul edilməsinə, Fe(II)→Fe(III) keçidi isə bir elektronun verilməsinə cavab verir. Deməli, $KMnO_4$ oksidləşdirici, $FeSO_4$ isə reduksiyaedicidir. Elektron balansı göstərir ki, bir atom Mn (VII)-yə beş atom Fe(II) düşür:

$$Mn^{7+} + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+}$$

Beləliklə, reaksiya tənliyində oksidləşdirici və reduksiyaedicinin əsas əmsalları uyğun olaraq 1 və 5 olacaqdır. Əmələ gələn $Fe_2(SO_4)_3$-ün tərkibinə 2 atom Fe^{3+} daxil olduğundan əsas əmsalları ikiyə vurmaq lazımdır:

$$\begin{array}{lll} Mn^{7+} + 5e \rightarrow Mn^{2+} & 5 & 2 \\ Fe^{2+} - 1e \rightarrow Fe^{3+} & 1 & 10 \end{array}$$

$$2Mn^{7+} + 10Fe^{2+} = 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+}$$

Tapılan əmsalları tənlikdə yerinə yazaq:

$$2KMn^{7+}O_4 + 10Fe^{2+}SO_4 + H_2SO_4 = 2Mn^{2+}SO_4 + 5Fe^{3+}_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Qalan əmsalları (hələlik O və H-atomlarını çıxmaqla) digər elementlərin balansını (göstərilən misalda K və S) hesablamaqla müəyyən edirlər:

$$2KMnO_4+10FeSO_4+8H_2SO_4=2MnSO_4+5Fe_2(SO_4)_3+K_2SO_4+8H_2O$$

Sonra seçilmiş əmsalların düzgünlüyü əsasında oksigenin ba-lansı müəyyən edilir.

Göstərilən reaksiyanın sulu məhlulda baş verdiyini nəzərə alaraq onu ion tənliyi şəklində ifadə etmək olar:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Əgər oksidləşmə-reduksiya reaksiyasında ikidən çox elementin oksidləşmə dərəcəsi dəyişmiş olarsa, on da reduksiyaedicilərin verdiyi, oksidləşdiricilərin isə qəbul etdiyi elektronların ümumi sayını müəyyən etmək lazımdır. Qalan əməliyyatlar isə adi qaydada həyata keçirilir. Məsələn:

$$\overset{2+\ 1-}{4FeS_2} + 11\overset{0}{O_2} = \overset{3+\ 2-}{2Fe_2O_3} + \overset{4+\ 2-}{8SO_2}$$

$$\begin{array}{lll} \overset{2+}{Fe} - 1e \rightarrow \overset{3+}{Fe} & \Big\} & \Big| \ 4 \\ \overset{1-}{2S} - 10e \rightarrow \overset{4+}{2S} & \Big\} & \Big| \\ \overset{0}{O_2} + 4e \rightarrow \overset{2-}{2O} & & \Big| \ 11 \end{array}$$

$$\overset{2+\ 1-}{4Fe} + 8\overset{0}{S} + 11\overset{3+\ 4+\ 2-}{O_2} = 4Fe + 8S + 22O$$

Bir sira hallarda maddə oksidləşdirici və ya reduksiyaedici rolunu oynamaqla yanaşı, həm də reaksiya məhsulu ilə təsirdə olur. Məsələn, Zn cox duru HNO_3-lə reaksiyaya daxil olduqda nitrat turşusunun bir hissəsi sinki oksidləşdirməyə, bir hissəsi isə ayrılan NH_3-ün NH_4NO_3-ə çevrilməsinə sərf olunur:

$$\overset{0}{4Zn} + \overset{5+}{HNO_3} + 9HNO_3 = \overset{2+}{4Zn(N0_3)_2} + \overset{3-}{NH_4NO_3} + 3H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{0}{Zn} - 2e \rightarrow \overset{2+}{Zn} & 4 \\ \overset{5+}{N} + 8e \rightarrow \overset{3-}{N} & 1 \\ \hline \overset{0}{4Zn} + \overset{5+}{N} = \overset{2+}{4Zn} + \overset{3-}{N} & \end{array}$$

Reduksiyaedicinin həm də mühit rolunu oynamasına aid PbO_2 və ya MnO_2-nin qatı xlorid turşusu ilə qarşılıqlı təsirini misal göstərə bilərik:

$$\overset{4+}{PbO_2} + 2\overset{1-}{HCl} + HCl = \overset{2+}{RbCl_2} + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{4+}{Pb} + 2e \rightarrow \overset{2+}{Pb} & 1 \\ \overset{1-}{2Cl} - 2e \rightarrow \overset{0}{Cl_2} & 1 \\ \hline \overset{4+}{Pb} + \overset{1-}{2Cl} = \overset{2+}{Pb}\ \overset{0}{Cl_2} & \end{array}$$

İon-elektron metodu. İon-elektron metodu ion reaksiyalı oksidləşmə-reduksiya prosesləri üçün tətbiq edilir. Bu metod oksidləşmə və reduksiya proseslərinin tənliklərinı tərtib edərək, onların toplanmasına əsaslanır. Bunun üçün ilk növbədə reaksiyanın ion tənliyi yazılır.

Əvvəlki reaksiya tənliyi üzrə bu metodu izah edək:

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Reaksiyanın ion tənliyini yazaq:

$$MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$$

Bu tənliyiə görə Fe^{2+} Fe^{3+}-ə oksidləşir, MnO_4^- isə Mn^{2+} -yə reduksiya olunur:

$$Fe^{2+} - 1e \rightarrow Fe^{3+}$$

Reduksiya prosesində isə MnO_4^- -ionları Mn^{2+}-ionlarına reduksiya olunur. Bu zaman oksigen atomları manqan atomundan ayrılır. Oksigen atomlarını balanslaşdırmaq üçün reaksiya turş mühitdə aparılır. Bu zaman oksigen atomları hidrogen ionları ilə əlaqələnərək suya çevrilir:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Ümumi tənliyi tərtib etmək üçün oksidləşmə və reduksiya yarım reaksiya tənliklərini elə əmsallara vurmaq lazımdır ki, oksidləşmə prosesində verilən elektronların sayı reduksiya prosesində qəbul olunan elektronların sayına bərabər olsun:

$$\begin{array}{rl} Fe^{2+} - 1e \rightarrow Fe^{3+} & \Big| 5 \\ MnO_4^- + H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O & \Big| 1 \end{array}$$

Tərtib olunan tənliyin düzgünlüyü atomların və yüklərin balansı əsasında yoxlanılır:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Əgər mühit olaraq sulfat turşusundan istifadə etsək, reaksiyanın molekulyar tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$2KMnO_4+10FeSO_4+8H_2SO_4=2MnSO_4+5Fe_2(SO_4)_3+K_2SO_4+8H_2O$$

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tipləri. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarını molekullararası, molekuldaxili və öz-özünə oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına ayırmaq olar.

Molekullararası oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsi müxtəlf molekulların tərkibinə daxil olan elementlərdə baş verir. Məsələn:

$$\overset{3+}{Fe}\overset{-}{Cl_3} + \overset{2+}{Sn}\overset{-}{Cl_2} = \overset{2+}{Fe}\overset{-}{Cl_2} + \overset{4+}{Sn}\overset{-}{Cl_4}$$

$$\overset{4+}{Mn}\overset{2-}{O_2} + 4\overset{1+}{H}\overset{1-}{Cl} = \overset{2+}{Mn}\overset{-}{Cl_2} + \overset{0}{Cl_2} + 2\overset{1+}{H_2}\overset{2-}{O}$$ və s.

Molekuldaxili oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında molekulun tərkibinə daxil olan müxtəlif elementlərin oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsi baş verir. Məsələn:

$$\overset{5+}{K}\overset{2-}{Cl}\overset{5+}{O_3} \xrightarrow{t} \overset{1-}{K}\overset{1-}{Cl} + \overset{0}{Cl_2}$$

$$\overset{7+}{K}\overset{2-}{Mn}\overset{2-}{O_4} \xrightarrow{t} \overset{6+}{K_2}\overset{6+}{Mn}\overset{2-}{O_4} + \overset{4+}{Mn}\overset{2-}{O_2} + \overset{0}{O_2}$$

Öz-özünə oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında isə eyni element atomlarının bir hissəsi oksidləşdirici, digər hissəsi isə reduksiyaedici rolunu oynayır. Məsələn:

$$\overset{0}{Cl_2} + \overset{1+}{K}\overset{2-}{O}\overset{1+}{H} = \overset{1+}{K}\overset{2-}{Cl}\overset{1+}{O} + \overset{1-}{K}\overset{1-}{Cl} + \overset{1+}{H_2}\overset{2-}{O}$$

$$\overset{4+}{2N}\overset{2-}{O_2} + \overset{1+}{H_2}\overset{2-}{O} = \overset{5+}{H}\overset{2-}{N}\overset{2-}{O_3} + \overset{2+}{N}\overset{2-}{O}$$

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının istiqaməti. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının müəyyən istiqamətdə öz-özünə baş verməsi Hibbs enerjisi dəyişməsinin sıfırdan kiçik olması ($\Delta G<0$), nə dərəcədə sona çatması isə onun mütləq qiyməti ilə müəyyən olunur. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının Hibbs enerjisi dəyişməsini reaksiya məhsullarının əmələ gəlmələrinin Hibbs enerjiləri cəmi ilə reaksiya məhsullarının əmələ gəlmələrinin Hibbs enerjiləri cəmi arasındakı fərqlə müəyyən edilir (bax.5.3. Termokimyəvi hesablamalar). Misal olaraq maqnezium və palladiumun su ilə qarşılıqlı təsirini göstərmək olar:

$$\overset{0}{Mg} + \overset{1+}{H_2}\overset{2-}{O} \xrightarrow{t} \overset{2+}{Mg}\overset{2-}{O} + \overset{0}{H_2}$$

$$Mq + H_2O\,(m) = MqO + H_2$$

reaksiyası üzrə standart Hibbs enerjisi dəyişməsi (ΔG^0) -94,5 kC/mol olduğundan maqneziumun standart şəraitdə su ilə oksidləşməsi mümkün olduğu halda, hidrogenin maqnezium oksidlə oksidləşməsini ifadə edən tərsinə reaksiya isə mümkün deyildir.

$$\overset{0}{Pd} + \overset{1+-}{H_2O}(m) = \overset{2+}{PdO} + \overset{0}{H_2}$$

reaksiyası üzrə standart Hibbs enerjisi dəyişməsi +126,5 kC/mol təşkil edir. Bu o deməkdir ki, standart şəraitdə palladiumun su ilə oksidləşməsı mümkün deyildir. Tərsinə reaksiya isə tamamilə mümkündür.

Mühitin təsiri. Bir çox hallarda maddələrin oksidləşdirici və ya reduksiyaedici təsiri məhlulun mühitindən asılı olur. Bunu $KMnO_4$-ün oksidləşdiricilik qabiliyyətinin mühitdən asılılığı misalında izah edək.

Məlumdur ki, kalium permanqanat qüvvətli oksidləşdiricidir. O, bu təsiri ən çox turş mühitdə büruzə verir, belə ki, turş mühitdə Mn^{7+} Mn^{2+}-yə, neytral mühitdə $Mn^{4+}O_2$-yə, qüvvətli qələvi mühitdə isə $(Mn^{6+}O_4)^{2-}$-yə reduksiya olunur.

Turş mühitdə H^+-ionları MnO_4^- -ionlarının elektron buludunu daxil olaraq manqan-oksigen rabitəsinin zəifləməsinə səbəb olur ki, bu da reduksiyaedicinin təsirini asanlaşdırmış olur. Neytral muhitdə isə su molekullarının polyarlaşdırıcı təsiri H^+-ionlarının polyarlaşdırıcı təsirindən kifayət qədər az olduğundan MnO_4^--anionlarının deformasiyaya (dəyişikliyə) uğramasına az təsir edir. Hidroksil ionları isə Mn-O rabitəsinin möhkəmlənməsinə səbəb olur:

$$\overset{7+}{2KMnO_4} + \overset{4+}{5Na_2SO_3} + 3H_2\,SO_4 = \overset{6+}{5Na_2SO_4} + \overset{2+}{2Mn}\,SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$\overset{7+}{\quad} \qquad \overset{4+}{\quad} \qquad \overset{6+}{\quad} \qquad \overset{4+}{\quad}$$

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 3Na_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$$

$$\overset{7+}{2KMnO_4} + \overset{4+}{Na_2SO_3} + 2KOH = \overset{6+}{Na_2SO_4} + \overset{6+}{2K_2MnO_4} + H_2O$$

Nitrat turşusu oksidləşdirici, xlorid turşusu isə reduksiyaedici xassəyə malik olduğundan turş mühit yaratmaq üçün adətən duru sulfat turşusundan, qələvi mühit yaratmaq üçün isə NaOH və ya KOH məhlullarından istifadə olunur.

Eyni oksidləşmə dərəcəsində element mühitdən asılı olaraq məhlulda müxtəlif tərkibli birləşmələr şəklində olduqda məhlulun muhiti oksidləşmə-reduksia reaksiysının xarakterınə təsir göstərir:

Məsələn:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$CrO_4^{2+} + 4H_2O + 3e \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3+} + 2OH^-$$

Birinci reaksiya turş mühitdə, ikinci reaksiya isə əsasi mühitdə gedir.

Məhlulda bixromat və xromat ionları arasında aşağıdakı tarazlıq mövcuddur:

$$\underset{\text{narıncı}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O \quad \underset{\text{sarı}}{2CrO_4^{2+}} + 2H^+$$

Bununla əlaqədar olaraq turş mühitdə CrO_4^{2+}-ionları $Cr_2O_7^{2-}$ ionlarına və əksinə çevrilir. Turş mühitdə Cr^{3+}-ionları hidratlaşmış ionlar, qələvi mühitdə isə $[Cr(OH)_6]^{3+}$-ionları şəklində olurlar.

Əgər reaksiya zamanı reduksiyaedici atomla əlaqələnmiş oksigen atomlarının sayı artarsa (oksigensiz turşu anionu oksıgenli turşu anionuna, az oksigenli anion isə çox oksigenli aniona çevrilərsə və s.), onda mühit maddənin reduksiyaedici xassələrinə təsir göstərir. Belə hallarda reaksiyanın qələvi

mühitdə getməsi asanlaşır, çunki bu halda oksigen atomunun donorluğu rolunu OH^- - ionları daşımış olur.

Oksigenlə əlaqələnmiş oksidləşdirici atomun təsiri oksigen atomlarının sayının azalması ilə baş verdikdə isə (oksigenli anionun oksigensiz aniona çevrilməsi, çox oksigenli anionun az oksigenli aniona keçməsi və s.) reaksiyanın turş mühitdə getməsi asanlaşmış olur.

9.2. ELEKTROKİMYƏVİ PROSESLƏR

Enerjinin kimyəvi və elektrik formalarının qarşılıqlı çevrilməsi prosesləri elektrokimyəvi proseslər adlanır. Elektrokimyəvi prosesləri iki əsas qrupa ayırmaq olar:1) kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə çevrilməsi prosesləri (qalvanik elementlər); 2) elektrik enerjisinin kimyəvi enerjiyə çevrilməsi prosesləri (elektroliz).

Sadə şəkildə elektrokimyəvi sistem ion keçirici mühitə daxil edilmiş iki elektroddan ibarət sistemdir. İon keçirici (2-ci növ naqil) rolunu elektrolitin ərimiş və ya sulu məhlulu və həmçinin bərk elektrolitlər yerinə yetirir. Sistemin işləməsini təmin etmək üçün elektrodlar elektrokimyəvi *sistemin xarici dövrəsi adlanan* metal naqillə bir-birilə ilə əlaqələndirilir.

İlk növbədə elektrik enerjisinin kimyəvi enerjiyə və kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə çevrilməsinin ümumi qanunnayğunluqları ilə tanış olaq. Bunlara Faradey qanunları, elektrokimyəvi proseslərin termodinamika və kinetikası daxildir.

Faradey qanunları. 1833-cü ildə ingilis alimi Faradey məhluldan keçən elektrik yükünün miqdarı ilə elektrodda çevrilən maddə miqdarı arasındakı asılılığı müəyyən edən qanunlar kəşf etmişdir. Bü qanunlarla tanış olaq:

1.*Elektrodda elektrokimyəvi çevrilməyə məruz qalan maddə miqdarı məhluldan keçən elektrik yükünün miqdarı ilə düz mütənasibdir*

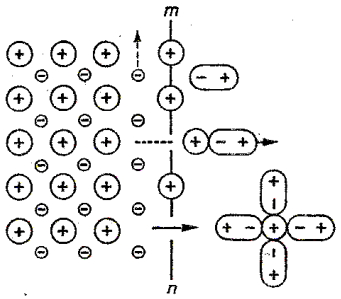
2.*Elektrik yükünün sabitliyi şəraitində elektrodda iştirak edən maddələrin kütlələri nisbəti onların ekvivalent kütlələrinin nisbəti kimidir.*

Bir mol-ekvivalent maddənin elektrokimyəvi çevrilməsi üçün elektroddan 96484Kl və ya yuvarlaq halda 96500 Kl yük keç məlidir. Bu ədəd *Faradey ədədi və ya sabiti* (F) adlanır.

Elektrokimyəvi hesablamalar zamanı Faradeyin birinci və ikinci qanununu birləşdirən tənlikdən istifadə etmək daha faydalıdır:

$$m_i = M_{E,\,i}\, Q/F$$

Burada m_i - maddənin elektrod prosesində iştirak edən kütləsi, $M_{E,i}$ - i maddəsinin ekvivalentinin molyar kütləsi, Q - isə elektroddan keçən elektrik yükünün miqdarıdır.



Şəkil 9.1. Metalın səth ionlarının hidrat laşması; m*n*-bərk və maye fazaları arasındakı sərhəd

Elektrod potensialı. Metal lövhəni suya daxil etsək, onların səth ionları polyar su molekulları ilə hidratlaşdığından bu ionların metalla rabitəsi zəifləmiş olacaqdır (şək. 9.1).

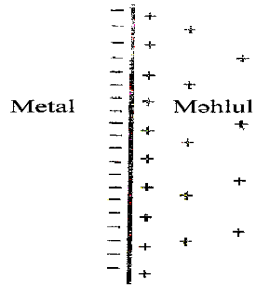
Su molekulları öz istilik hərəkətləri zamanı hidratlaşmada iştirak edən su molekullarına zərbələr endirərək metal ionlarının hidratlaşmış şəkildə maye mühitə keçməsinə səbəb olur. Nəticədə metalın səthi mənfi, ona yaxın məhlul təbəqəsi isə müsbət yüklənmiş olur.

Hidratlaşmış metal ionları metalın səthində qalan elektronların elektrostatik cazibə sahəsində olduğundan ionlar məhlulun bütün həcmi boyu bərabər paylanmayıb, əsasən metal-maye sərhəddində cəmləşmiş olurlar. Bununla əlaqədar olaraq metal-məhlul sərhəddə *ikiqat elektrik təbəqəsi* (şək.9.2) əmələ gəlir ki, bunun da nəticəsi olaraq metal-məhlul sərhəddində potensiallar fərqi meydana çıxır. Metalın səthindən ionların məhlula keçməsi ilə yanaşı əks proses, yəni metal ionlarının da metalın kristal qəfəsinə daxil olması prosesi də baş verir.

Müəyyən müddətdən sonra bir-birinə əks olan bu proseslərin sürətləri bərabərləşir və dinamik tarazlıq yaranır.

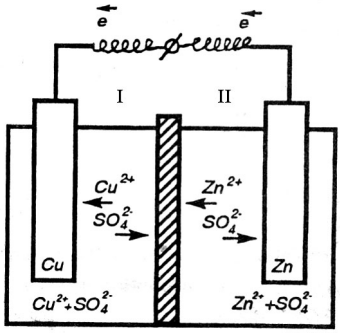
Metal lövhəni öz duzu məhluluna daxil etdikdə göstərilən tarazlıq metal ionlarının metalın kristal qəfəsinə daxil olması istiqamətində yer dəyişmiş olur. Bu zaman metalın təbiətindən

asılı olaraq metalın səthi müsbət, ona yaxın məhlul təbəqəsi isə mənfi yüklənə bilər. Məsələn, Zn öz duzu məhlulunda mənfi elektrod potensialına malik olduğu halda, Cu öz duzu məhlulunda müsbət elektrod potensialı kəsb edir. Metal ionları arasında yaranan *tarazlıq halını xarakterizə edən elektrod potensialı tarazlıq elektrod potensialı adlanır.*



Şəkil. 9.2. Metal-məhlul sistemin ayırıcı sərhəddində ikiqat elektik təbəqəsi

Daniel-Yakobi qalvanik elementi. Oksidləşmə-reduksiya re- aksiyasını təşkil edən yarımreaksiyaları (redoksi-keçidləri) bir-birindən təcrid edib, elektronların reduksiyaedicidən oksidləşdiriciyə verilməsini naqillə həyata keçirməklə bərabər bu yarımreaksiyaların baş verdiyi məhlulları ionların hərəkətinə (miqrasiyasına) imkan verən məsaməli arakəsmə və ya duz korpusu (elektrolit açarı) vasitəsilə əlaqələndirsək, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının enerjisi elektrik enerjisi şəklində meydana çıxar. Belə qurğular, qəbul etdildiyi kimi, *qalvanik elementlər* adlanır.



Misal olaraq Daniel-Yakobi qalvanik elementinin işləmə prinsipi ilə tanış olaq. Bu element (şək. 9.3) bir-birindən ionların hərəkətinə imkan verən məsaməli arakəsmə ilə təcrid olunmuş, içərisinə Zn və Cu lövhə daxil edilmiş uyğun olaraq $ZnSO_4$ və $CuSO_4$ məhlullarından ibarətdir.

Şəkil 9.3 Даниел-Йакоби

Zn və Cu lövhələr öz duzları məhlulunda redoksi-keçid (yarımreaksiya) tarazlığı ilə bağlı olaraq metal elektrodlar əmələ gətirirlər:

$$Zn^0 \left| -2e \rightleftarrows \right. Zn^{2+} \qquad 9.1$$

$$Cu^{2+} \left| +2e \rightleftarrows \right. Cu^0 \qquad 9.2$$

Sink misə nisbətən daha çox aktiv metal olduğundan Zn elektrodu Cu elektroduna nəzərən mənfi elektrod potensialına malik olur. Odur ki, metalları naqillə, məsələn, mislə əlaqəndirdikdə elektronlar sink elektroddan mis lövhəyə doğru hərəkət etmiş olacaqdır. Mis elektrodun səthinə gələn elektronlar elektrodla təmasda olan Cu^{2+}-ionlarını neytrallaşdıracaqdır. Nəticədə (şək.9.1) tarazlığı sağa yönəldiyindən zaman keçdikcə sink lövhə həll olmağa, (9.2) tarazlığı isə sola yönəldiyindən mis elektrodu üzərində neytral mis atomları toplanacaqdır. Bunun nəticəsi olaraq $ZnSO_4$ məhlulunda Zn-ionları ilə müqayisədə SO_4^{2-}-ionları, $CuSO_4$ məhlulunda isə mis ionları ilə müqayisədə SO_4^{2-}-ionları artıqlığı yarandığından bu ionlar da arakəsmə vasitəsilə birinci qabdan ikinci qaba hərəkət edərək dövrənin qapanmasına səbəb olacaq və elektrik cərəyanı əmələ gələcəkdir.

Beləliklə, Daniel-Yakobi qalvanik elementinin işləməsi əsasında aşağıdakı proseslər durur:

1. Sinkin oksidləşmə reaksiyasi (anod prosesi):

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$$

2. Mis ionlarının reduksiya reaksiyası (katod prosesi):

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

Elektrokimyada oksidləşmə prosesi anod prosesi, bu prosesin baş verdiyi elektrod isə anod, reduksiya prosesi katod prosesi, reduksiya prosesinin getdiyi elektrod isə katod adlanır.

3. Elektronların xarici dövrə ilə hərəkəti

4. İonların məhlulda hərəkəti: anionların (SO_4^{2-}) anoda, kationların (Zn^{2+}, Cu^{2+}) isə katoda hərəkəti.

Elektrod proseslərinin yekun tənliyini yazsaq alarıq:

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

Göstərilən kimyəvi reaksiya nəticəsində xarici dövrədə elektronların, daxili dövrədə (element daxilində) isə ionların istiqamətlənmiş hərəkəti elektrik cərəyanının meydana çıxmasına səbəb olur. Odur ki, qalvanik elementdə baş verən yekun reaksiya *cərəyan əmələgətirici reaksiya* adlanır.

Qalvanik elementi sxematik təsvir etdikdə elektrodları təşkil edən redoksi-cütlər oz daxilində bir xətlə, elektrodların ayırıcı sərhəddi iki xətlə göstərilir. Bu baxımdan Daniel-Yakobi elementini sxematik təsvir edək:

$$Zn|Zn^{2+} \,||\, Cu^{2+}|Cu`$$

Bu zaman qalvanik elementin işləməsi əsasında duran prosesləri aşağıdakı kimi göstərə bilərik:

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$$
$$\underline{Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu}$$
$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

Zn elektrodunda oksidləşmə prosesi getdiyindən o, elementin anodunu, Cu elektrodunda reduksiya prosesi getdiyindən isə o, elementin katodunu təşkil edir.

Qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsi. Qalvanik elementin hasil etdiyi elektirik işi elektrodlar arasında potensiallar fərqinin elektrodlardan keçən yükün miqdarına vurma hasili ilə ölçülür.

Elekrodların (katod və anodun) tarazlıq potensialları arasındakı fərq qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsi (EHQ) adlanır.

Elektrodda bir mol-ekv. maddənin elektrokimyəvi çevrlməsı üçün Faradey qanununa görə sistemdən F qədər elektrik yükü keçməlidir. Beləliklə, bir mol-ekv. maddənin elektrokimyəvi reaksiyası zamanı hasil olunan maksimal iş ($W^{max.}$) aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$W_e^{max.} = nFE_e \qquad 9.3$$

Burada E_e –qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsi, n-isə bir mol maddədə olan ekvivalentlərin sayıdır. Elektrod prosecində, eləcə də redoksi reaksiyalarda maddənin ekvivalenti onun molyar kütləsinin bu kütlnin aldığı və ya verdiyi electronların sayına olan nisbətı ilə müəyyən olunur. Məsələn, Zn-2e $=Zn^{2+}$ tənliyi üzrə $E_M(Zn)=1/2M(Zn)$ olacaqdır. Deməli,1mol Zn-də yerləşən ekvivalentlərın sayi 2-dir.

Digər tərəfdən məlumdur ki, isobar-izotermik şəraitdə sistemin hasil etdiyi maksimal iş Hibbs enerjisi dəyişməsinə (bax 5.5) bərabərdir.

$$W_e^{max.} = -\Delta G \qquad 9.4$$

(9.3) və (9.4) tənliklərinin sol tərəflərinin bərabərliyini qəbul edib $E_.$-yə görə həll etsək yaza bilərik:

$$E_e^{max} = -[\Delta G/nF)] \qquad 9.5$$

Beləliklə, Hibbis enerjisi dəyişməsinin məlum qiyməti əsasında qalvanik elementin EHQ-ni və əksinə, qalvanik elementin EHQ əsasında elektrokimyəvi reaksiyanın Hibbs enerjisi dəyişməsini hesablamaq olar. (9.5) tənliyi kimyəvi enerji ilə elektrik enerjisi arasındakı asılılığı müəyyən edir.

Reaksiyanın Hibbs enerjisinin Vant-Hoff tənliyinə (5.32) görə reagentlərin və reaksiya məhsullarının aktivliyindən (qazlarda parsial təzyiqlərindən) asılılığını aşağıdakı ümumi oksidləşmə-reduksiya tənliyinə tətbiq etsək alarıq:

$$aA + bB = dD + eE \qquad 9.6$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln\frac{a_D^{\,d}.a_E^{\,e}}{a_A^{\,a}.a_B^{\,b}} \qquad 9.7$$

Burada ΔG^0-reaksiyanın standart Hibbs enerji dəyişməsidir. (9.7) tənliyindən ΔG-nin qiymətini (9.5) tənliyində yerinə yazsaq alarıq:

$$E_e = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_D^{\,d}.a_E^{\,e}}{a_A^{\,a}.a_B^{\,b}} \qquad 9.8$$

$$\left(-\frac{\Delta G^0}{nF}\right) = E_e^{\,0} \qquad 9.9$$

qəbul etsək (9.8) tənliyi Nernst tənliyinin formalarından biri olan aşağıdakı şəkli alacaqdır:

$$E_e = E^0_{\,e} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_D^{\,d}.a_E^{\,e}}{a_A^{\,a}.a_B^{\,b}} \qquad 9.10$$

Burada $E_e^{\,0}$-qalvanik elementin standart EHQ adlanır. Tənlikdən görünür ki, reagentlərin və reaksiya məhsullarının aktiv-

liyi (təqribi halda qatılığı) vahidə bərabər olarsa aşağıdakı bərabərliyi alarıq:

$$E_e = E_e^{\,0}$$

Deməli, elementin standart EHQ reagentlərin və reaksiya məhsullarının vahid aktivliklərində qalvanik dövrənin EHQ-nin aldığı qiymətdir və elementin standart tarazlıq elektrod potensialları fərqinə bərabərdir.

Reaksiyanın standart Hibbs enerjisi dəyişməsi məlum olarsa qalvanik elementin standart EHQ-ni və əksinə hesablamaq olar (9.10) tənliyni Yakobi-Daniel qalvanik elementində gedən elektrokimyəvi reaksiyaya tətbiq etsək, yaza bilərik:

$$E_e = E_e^{\,0} + \frac{RT}{nF}\lg\frac{a_{Cu}.a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}.a_{Cu^{2+}}} \qquad 9.11$$

Cu və Zn standart halda (bax: 8.6. Aktivlik) olduğundan $a_{Zn} = a_{Cu} = 1$olar. Odur ki, (9.11) tənliyi aşağıdakı kimi yazılacaqdır:

$$E_e = E_e^{\,0} + \frac{RT}{nF}\lg\frac{.a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

Elementin standart Hibbs enerjisi dəyişməsinin ΔG^0= -212,3kC/mol = -212,3 kVt.s/mol; n=2 olduğunu bilərək Daniel-Yakobi elementinin 25^0S-də standart EHQ-ni hesablaya bilərik:

$$E_e^{\,0} = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{-212{,}3Vt..s/mol}{2.96500A.c/mol} = 1{,}1\,V.$$

9.3. ELEKTROD POTENSİALLARI

Elektron və ion keçiriciliyinə malik iki fazalı sistemlər elektrod adlanır. Bu baxımdan elektrodlar bir neçə növə təsnif olu-nurlar. Bunlardan metal və redoksi-elektrodlarla tanış olaq.

Metal elektrodlar. Metalı öz duzu məhluluna daxil etdikdə metalla ionları arasında aşağıdakı sadə sxemlə təsvir olunan redoksi-keçid tarazlığı bərpa olunur:

$$M^{z+} \mid + ze \quad M$$

Burada şaquli xətt fazaların ayırıcı sərhəddini göstərir. Bu tip elektrodlarda *metal elektron keçirici*, məhlul isə *ionkeçirici fazanı* təşkil edir.

Redoksi-elektrodlar. Redoksi-cütün oksidləşdirici və reduksiyaedici formaları məhlulda ionları şəklində olarsa, elektron keçirici fazanı əldə etmək üçün məhlula indefferent metal, əsasən platin lövhə daxil edilir. Bu zaman elektronların reduksiyaedici formadan oksidləşdirici formaya və əksinə keçməsi platinin səthində baş verir. Redoksi-elektrodda baş verən prosesi sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərə bilərik:

$$ze \mid + Ox \quad Red$$

İstər metal və istərsə də redoksi-elektrodlarda sxemlərdən göründüyü kimi redoksi-keçidlər zamanı kimyəvi çevrilmə yüklü hissəciklərin fazaların toxunma sərhəddində bir fazadan digərinə keçməsi ilə baş verir. Bunun nəticəsi olaraq fazalar arasında müəyyən potensiallar fərqi əmələ gəlir. Bu fərq *daxili elektrod* və ya *daxili redoksi-potensial* adlanır.

Daxili elektrod potensialı redoksi-cütün təbiəti ilə yanaşı temperatur və redoksi-cütün oksidləşdirici və reduksiyaedici formalarının aktivliyindən (qatılığından) asılıdır. Bu asılılıq Nernst tənliyi şəklində aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{\mathrm{Red}}}$$

9.12

Burada φ və φ^0 - uyğun olaraq Ox/Red cütünün daxili elektrod (redoksi) və standart elektrod (redoksi) potensialı, R - universal qaz sabiti (8,31 C/mol·*K*), T - mütləq temperatur, z - redoksi-keçiddə iştirak edən elektronların sayı, F - Faradey ədədi (96500 Kl), a_{Ox} və a_{Red} - isə redoksi-cütün oksidləşdirici və reduksiyaedici formalarının aktivliyidir. Natural loqarifmdən onluq loqarifmə keçərək R və F-in qiymətlərini yerinə yazsaq 298^0K (25^0C) üçün (9.12) tənliyi aşağıdakı şəkli alacaqdır:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{\mathrm{Red}}} \qquad 9.13$$

Tənliyə əsasən $a_{Ox} = a_{\mathrm{Red}} = 1$ olarsa $\varphi = \varphi^0$ olar. Deməli, standart daxili elektrod potensialı redoksi-keçiddə iştirak edən komponentlərin vahid aktivliklərində elektrodun kəsb etdiyi potensialdır. Standart daxili potensial göstərilən şərt daxilində sabit temperaturda verilmiş redoksi-cüt üçün sabit kəmiyyət olub bu cütün oksidləşmə-reduksiya xassələrini xarakterizə edir.

Metal elektrodlarda redoksi-cütün reduksiyaedici forması metal olduğundan $a_{\mathrm{M}} = 1$ olacaqdır. Odur ki, metal elektrodlar üçün Nernst formulu

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \ln a_{\mathrm{M}^{z+}}$$

9.14

şəklində yazılır.

Qeyd etmək lazımdır ki, daxili elektrod potensiallarının mütləq qiymətlərini təyin etmək mümkün deyildir. Odur ki, elektrod potensiallarının nisbi qiymətlərindən istifadə olunur. Bu məqsədlə elektrodlarından biri metal və ya redoksi-elektrod, digəri isə daxili elektrod potensialı şərti olaraq sıfır qəbul edilmiş müqaisə (etalon) elektrodu olan qalvanik dövrənin elektrik hərəkən qüvvəsindən (E) istifadə edilir. Belə halda elementin elektrik hərəkət qüvvəsi verilmiş redoksi-cütün nisbi elektrod və ya sadəcə olaraq elektrod potensialı adlanır. Praktikada müqayisə elektrodu olaraq standart hidrogen elektrodundan istifadə olunur.

Standart hidrogen elektrodu. Standart hidrogen elektrodu hidrogen qazı ($p_{H_2} = 1atm$) və turşu məhlulu ($a_{H_3O^+} = 1$) ilə təmasda olan platin qarası hopdurulmuş platin lövhədən ibarətdir. Şək.9.4-də hidrogen elektrodunun prinsipial sxemi verilmişdir

Platin qarasının təsirindən aşağıdakı tarazlıq bərpa olunur:

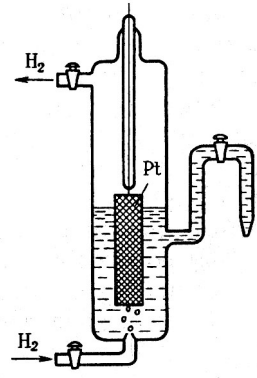
$$H_2 + 2H_2O - 2e \rightleftarrows 2H_3O^+$$

Nernst formulunu göstərilən redoksikeçidə tətbiq etsək alarıq:

$$\varphi_{2H_3O^+/H_2} = \varphi^0_{2H_3O^+/H_2} + \frac{0,059}{2} \ln \frac{a^2_{H_3O^+}}{P_{H_2}}$$

Şərtə görə $a_{H_3O^+} = 1$, $P_{H_2} = 1$ olduğundan

$$\varphi_{2H_3O^+/H_2} = \varphi^0_{2H_3O^+/H_2}$$



olar. Hidrogen elektrodunun standart elektrod potensialı şərti olaraq sıfır qəbul edildiyindən yaza bilərik:

$$\varphi^0_{2H_3O^+/H_2} = 0$$

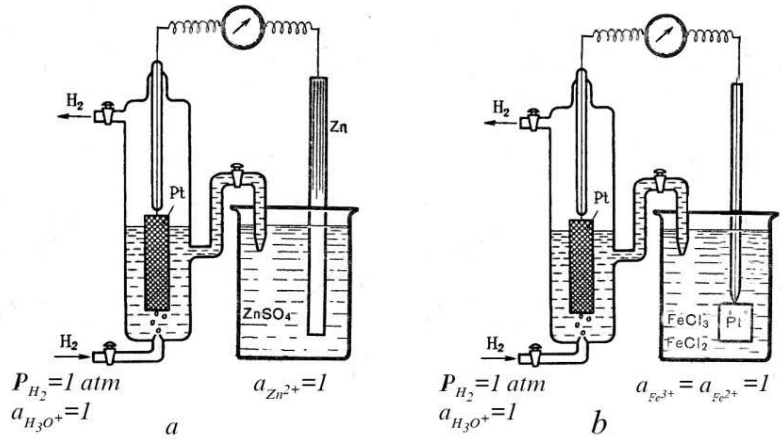
Şəkil 9.4. Hidrogen elektrodunun prinsipial sxemi

Standart elektrod potensialı. Redoksi-cütlərin daxili potensiallarından onların nisbi elektrod potensiallarına keçid Nernst formullarının (9.13 və 9.14) xarakterini dəyişmir. Bu zaman ancaq φ^0 sabit kəmiyyəti dəyişmiş olur. Bunun əvəzində meydana çıxan yeni sabit kəmiyyəti E^0 ilə işarə etsək, Nernst tənliyi metal və redoksi-elektrodların standart hidrogen elektrodu ilə kombinə edilməsindən alınan qalvanik dövrələr üçün aşağıdakı kimi yazılacaqdır:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z}\lg a_{M^{z+}} \qquad 9.15$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z}\lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad 9.16$$

Burada E və E^0 uyğun redoksi-cütün (M^{z+}/M və ya Ox/Red) elektrod və standart elektrod potensiallarıdır. Tənliklərdən görünür ki, $a_{M^{z+}} = 1,\ a_{Ox} = a_{Red} = 1$ olarsa, $E = E^0$ olar.



Şəkil.9.5 $Zn^{2+}/Zn(a)$, $Fe^{3+}/Fe^{2+}(b)$ **redoksi-cütlərinin standart elektrod potensiallarını təyin etmək üçün tətbiq olunan qalvanik elementlərin sxemləri**

Standart elektrod potensialı, standart daxili potensial kimi sabit temperaturda sabit kəmiyyət olub ədədi qiymətcə redoksi-cütün oksidləşdirici formasının oksidləşdiricilik, reduksiyaedici formanın isə reduksiyaedicilik qabiliyyətini miqdari xarakterizə edir. Verilmiş redoksi-cütün standart elektrod potensialı nə qədər böyük olarsa, oksidləşdirici forma bir o qədər güclü oksidləşdiricilik, reduksiyaedici forma isə zəif reduksiyaedicilik qabiliyyətinə malik olar və ya əksinə. Odur ki, müxtəlif redoksi-cütləri standart elektrod potensialları qiymətlərinin artımı sırası ilə yerləşdirsək onların oksidləşmə-reduksiya xassələrinin müqayisəli xarakterizəsini almış olarıq. Odur ki,

$$a_{M^{z+}} = 1,\ a_{Ox} = a_{Red} = 1$$

olmaq şərti ilə metal və redoksi-elektrodları standart hidrogen elektrodu ilə kombinə edib qalvanik element

təşkil etsək, bu elementin elektrik hərəkət qüvvəsi verilmiş redoksi-cütün standart elektrod potensialını verəcəkdir.

Misal olaraq Zn^{2+}/Zn və Fe^{3+}/Fe^{2+} redoksi-cütlərin standart elektrod potensiallarını təyin etmək üçün istifadə olunan qalvanik elementlərin sxematik quruluşları şək. 9.5-də verilmişdir.

Göstərilən qalvanik dövrələri sadə şəkildə aşağıdakı kimi göstərə bilərik:

$$H_2;Pt|H^+||Zn|Zn^{2+}$$
$$H_2;Pt|H^+||Pt,Fe^{3+}|Fe^{2+}$$

Cəd.9.1-də bir sira redoksi sistemlərin standart elektrod potensialları verilmişdir.

Redoksi-cütlərin tarazlıq qatılılıqları əsasında müəyyən edilmiş elektrod potensialları real elektrod potensialları (E^r) adlanır. Real elektrod potensialı üçün (9.15) və (9.16) tənlikləri aşağıdakı şəkildə yazılacaqdır:

$$E = E^{0,r} + \frac{0,059}{z}\lg[M^{z+}] \qquad 9.17$$

$$E = E^{0,r} + \frac{0,059}{z}\lg\frac{[Ox]}{[Red]} \qquad 9.18$$

Tənliklərdən görünür ki, $[M^{z+}] = 1$; $\frac{[Ox]}{[Red]} = 1$ olarsa, $E = E^{0,r}$ olar.

Burada $E^{0,r}$ -real standart elektrod potensialı adlanır.

Real standatrt elektrod potensialları standart elektrod potensiallarından fərqli olaraq temperaturla yanaşı, məhlulun ion qüvvəsindən də asılıdır.

Cədvəl 9.1. Bəzi redoksi-sistemlərin standart elektrod potensialları

Elektrod reaksiyaları	E^0, V	Elektrod reaksiyaları	E^0, V
$Cr^{3+} + e^- \rightleftarrows Cr^{2+}$	−0,41	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$Ti^{3+} + e^- \rightleftarrows Ti^{2+}$	−0,37	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,45
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$	+0,15	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$	+0,15	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O$	+1,69
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightleftarrows H_2S + 4H_2O$	+0,30	$Co^{3+} + e^- \rightleftarrows Co^{2+}$	+1,81
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$	+2,01
$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,77		
$HNO_3 + 9H^+ + 8e^- \rightleftarrows NH_4^+ + 2H_2O$	+0,92		
$2Hg^+ + 2e^- \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+0,92		
$HNO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	+0,93		

Metalların gərginlik sırası. Əgər redoksi-cütlərin standart elektrod potensialları sırasından

$$M^{z+} + ze = M$$

tənliyinə cavab verən elektrod proseslərinin standart elektrod potensiallrını ayırsaq, metalların gərginlik sırasını almış olarıq. Bu sıraya həmçinin hidrogen də daxil edilir. Bu isə hansı metalların turşuların sulu məhlullarından hidrogen ayırmağı müəyyən etməyə imkan verir. Mühüm metalların gərginlik sırası cəd. 9.2-də verilmişdir. Gərginlik sırasında bu və ya digər metalın vəziyyəti standart şəraitdə sulu məhlullarda metalın reduksiyaedicilik və bu metala uyğun gələn ionun isə oksidləşdiricilik qabiliyyətini xarakterizə edir.

Cədvəl 9.2.Metalların gərginlik sırası

Elektrod prosesinin tənliyi	Stndart elektrod potensialı, V	Elektrod prosesinin tənliyi	Standart elektrod potensialı, V
$Li^+ + e^- = Li$	−3,045	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	−0,277
$Rb^+ + e^- = Rb$	−2,925	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,250
$K^+ + e^- = K$	−2,925	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,136
$Cs^+ + e^- = Cs$	−2,923	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,126
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	−2,866	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	−0,036
$Na^+ + e^- = Na$	−2,714	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2,363	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	0,215
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−1,662	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,337
$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	−1,628	$Cu^+ + e^- = Cu$	0,521
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	−1,180	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	0,788
$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$	−0,913	$Ag^+ + e^- = Ag$	0,799
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,763	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	0,854
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	−0,744	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	1,2
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,440	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,498
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0,403	$Au^+ + e^- = Au$	1,691

Metal gərginlik sırasının başlanğıcından nə qədər uzaqda yerləşərsə onun ionu bir o qədər güclü oksidləşdirici, metal isə bir o qədər zəif reduksiyaedici, əksinə, nə qədər yaxın yerləşərsə metal ionu bir o qədər zəif oksidləşdirici, bu iona uyğun gələn metal isə qüvvətli reduksiyaedici xassə daşıyır.

$$2H^+ + 2e = H_2$$

elektrod prosesinin neytral mühitdə (pH=7) elektrod potensialı – 0,059.7 = - 0,41V təşkil edir. Gərginlik sırasının başlanğıcında yerləşən və – 0,41V-ə nisbətən kifayət qədər mənfi potensiala malik metallar aktiv metallar olub sudan hidrogeni şıxışdırıb çıxarır. Maqnezium ancaq qaynar sudan hidrogen ayırmaq qabiliyyətinə malikdir. Maqnezium və kadmium arasında yerləşən metallar isə adətən sudan hidrogen ayırmır. Bunun səbəbi bu metalların oksidləşməsi hesabına onların səthlərinin oksid pərdəsi ilə örtulməsi ilə bağlıdır. Maqnezium və hidrogen arasında

yerləşən metallar turşu məhlullarından hidrogen ayırır. Bu metalların da bəzilərinin səthində reaksiyanı tormozlaşdıran müdafiə pərdələri əmələ gəlir. Məsələn, alüminiumun səthində əmələ gələn oksid təbəqəsi nəinki onun suya, eləcə də bir sıra turşulara qarşı davamlı olmasına səbəb olur. Qurğuşun qatılığı 80%-dən aşağı olan sulfat turşusunda həll olmur. Bunun səbəbi isə metalın səthinin reaksiyanın başlancığ mərhələsində əmələ gələn $PbSO_4$ çöküntüsü ilə pərdələnməsidir.

Metallar həmçinin bir-birini duz məhlullarından sıxışdırıb çıxartmaq qabiliyyətinə malikdirlər. Bu zaman reaksiyanın istiqaməti onların gərginlik sırasındakı vəziyyətləri ilə müəyyən olunur. Qeyd edək ki, aktiv metallar hidrogeni nəinki sudan, eləcə də ixtiyari sulu məhlulldan sıxışdırıb çıxardır. Odur ki, metalların bir-birini duz məhlullarından sıxışdırıb çıxartması praktiki olaraq maqneziumdan sonrakı metallarda baş verir.

Metalların gərginlik sırasında və dövri sistemdə metalların qarşılıqlı vəziyyəti ilk baxışda bir-birinə uyğun gəlmir. Məsələn, dövri sistemdəki vəziyyətinə görə kalium natriumdan aktiv, natrium isə litiumdan aktiv metaldır. Gərginlik sırasında isə ən aktiv metal litiumdur; kalium isə litiumla natrium arasında orta mövqe tutur. Sink və mis dövri sistemdəki vəziyyətinə görə aktivlikləri bir-birinə yaxın metallardır. Lakin gərginlik sırasında sink misdən xeyli solda yerləşir. Dövri sistemdə kimyəvi aktivliyin müəyyən edilməsi sərbəst metal atomların ionlaşama enerjisi ilə müəyyən olunur. Məsələn, IA qrup elementlərində yuxarıdan aşağıya doğru getdikcə atomların radiuslarının artması və nüvənin yükünün ekranlaşması effektinin güclənməsi hesabına atomların ionlaşma enerjisi artır. Odur ki, yuxarıdan aşağıya doğru hərəkət etdikcə bu metal atomlarının kimyəvi, yəni reduksiyaedicilik qabiliyyəti artmış olur. Bu baxımdan kalium elementi natriumdan, natrium isə litiumdan aktiv elementdir.

Gərginlik sırasında isə metalın aktivliyi dedikdə, bərk halda olan metalın hidratlaşmış ionlara çevrilməsi üçün tələb olunan iş başa düşülür. Bu işi atomlaşma enerjisi, yəni metalı izoləedilmiş

atomlar şəklinə gətirmək üçün tələb olunan enerji, sərbəst metal atomlarının ionlaşma və ionların hidratlaşma enerjiləri cəmi ilə xarakterizə olunur. Atomlaşma enerjisi metalın kristal qəfəsinin davamlılığını xarakterizə edir. İonlaşma enerjisi, yəni valent elektronlarının atomlardan ayrılması üçün tələb olunan enerji metalın dövri sistemdəki vəziyyətindən, hidratlaşma enerjisi isə ionun elektron quruluşundan, yükündən və radiusundan asılıdır. Litium və kalium eyni yükə malik olsalar da müxtəlif radiuslara malikdirlər. Odur ki, onların ionlarının əmələ gətirdiyi elektrik sahəsinin intensivliyi də müxtəlif olacaqdır. Litium ionu kiçik radiusa malik olduğundan onun ətrafında elektrik sahəsi daha güclü olur. Odur ki, litiumun hidratlaşma enerjisi kaliuma nisbətən çoxdur.

Beləliklə, gərginlik sırasında metalın aktivliyi onun atomlaşma,ionlaşma və hidratlaşma enerjilərinin cəmi ilə müəyyən olunur. Bu sərf olunan yekun enerji nə qədər az olarsa metal gər-ginlik sırasının başlanğıcına bir o qədər yaxın yerləşmiş olur. Bu üç ümumi enerji balansı içərisində ancaq biri metalın dövri sis-temdəki vəziyyəti ilə müəyyən olunur. Ona görədə gərginlik sırasında və dövri sistemdə metalların yerləşmə vəziyyətlərinin uyğun gəlməsini tələb etmək əsassızdır.

9.4. OKSİDLƏŞMƏ–REDUKSİYA REAKSİYASININ TARAZLIQ SABİTİ

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında elektrod potensialı böyük olan redoksi-cütün oksidləşdirici forması oksidləşdirici, digər cütün reduksiyaedici forması isə reduksiyaedici kimi təsir göstərərək öz-özünə gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının meydana çıxmasına səbəb olur. Deməli, oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları ancaq

$$E_{ox} - E_{red} > 0$$

şərti daxilində müəyyən istiqamətdə öz-özünə baş verə bilərlər. Reaksiyanın gedişində oksidləşdirici komponent reduksiyaedici formaya, reduksiyaedici komponent isə oksidləşdirici formaya çevrildiyindən zaman keçdikcə Nernst tənliyinə əsasən E_{Ox} kiçilir, E_{red} isə artır. Bu proses sistemdə hər iki redoksi-cütün elektrod potensiallarının bərabərləşməsinə qədər davam edir. $E_{\mathrm{Ox}} = E_{\mathrm{red}}$ və ya $E_{\mathrm{Ox}} - E_{\mathrm{red}} = 0$ olduqda reaksiyanın hərəkətverici qüvvəsi tükənir və reaksiya özünün kimyəvi tarazlıq halına keçir. Odur ki, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tarazlıq sabitlərini reaksiyada iştirak edən redoksi-cütlərin standart elektrod potensialları əsasında müəyyən etmək olar.

Fərz edək oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları aşağıdakı ümumi tənlik üzrə gedir:

$$z_2\mathrm{Ox}_1 + z_1\mathrm{Red}_2 \rightleftarrows z_2\mathrm{Red}_1 + z_1\mathrm{Ox}_2 \qquad 9.19$$

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{Ox}_1 + z_1 e \rightarrow \mathrm{Red}_1 \\ \mathrm{Red}_2 - z_2 e \rightarrow \mathrm{Ox}_2 \end{array}\right| \begin{array}{l} z_2 \\ z_1 \end{array}$$

Göstərilən (9.19) reaksiya tənliyi üzrə oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının tarazlıq sabiti redoksi-cütlərin standart elektrod potensialları arasındakı fərqdən aşağıdakı asılılığa malikdir.

$$\lg K_a = \frac{(E_{Ok}{}^0 - E_{\mathrm{Red}}{}^0) z_1 z_2}{0{,}059}$$

9.20a

$z_1 = z_2 = \mathrm{z}$ olduqda isə

$$\lg K_a = \frac{(E_{Ok}{}^0 - E_{\mathrm{Red}}{}^0) z}{0{,}059}$$

9.20b

(9.20) tənliyindən görünür ki, reaksiyada iştirak edən redoksi-cütlərin standart elektrod potensialları arasındakı fərq nə qədər çox olarsa, reaksiyanın tarazlıq sabiti bir o qədər böyük qiymət almış olar.

Redoksi-cütlərin real elektrod potensialları əsasında tarazlıq sabitini hesablamaq lazım gəldikdə (9.20a) tənliyinin

$$K_r = \frac{(E_{Ok}^{0,r} - E_{\mathrm{Re}d}^{0,r})z_1 z_2}{0{,}059} \qquad 9.21$$

formasından istifadə etmək lazımdır. (9.20) və (9.21) tənlikləri oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında iştirak edən redoksi-cütlərin standart və ya real potensialları əsasında bu reaksiyaların termodinamik (həqiqi) və ya real tarazlıq sabitlərini hesablamağa imkan verir.

9.5. ELEKTROD PROSESLƏRİNİN KİNETİKASI

Polyarlaşma. İfrat gərginlik. Elektrodların tarazlıq potensiallarını ancaq dövrədə elektrik cərəyanı olmadıqda təyin etmək olar. Cərəyan keçdikdə isə elektrodların tarazlıq potensialları dəyişmiş olur. *Cərəyanın təsirindən elektrod potensiallarının dəyişməsi hadisəsi polyarlaşma adlanır:*

$$\Delta E = E_i - E_t$$

Burada ΔE - polyarlaşma, E_i – məhluldan cərəyan keçərkən elektrodun potensialı, E_t *– isə* elektrodun tarazlıq potensialıdır.

Polyarlaşma həm katodda, həm də anodda baş verdiyindən polyarlaşmanı anod və katod polyarlaşmasına ($E_a - E_k$) ayırırlar.

Cərəyanın təsirindən elektrod potensialının dəyişməsi həmçinin *ifrat gərginlik* də adlanır. Bu termindən adətən potensial dəyişməsinin səbəbləri məlum olduqda istifadə olunur.

Elektrokimyəvi reaksiyaların sürət və mexanizmini öyrənən sahə elektrokimyəvi kinetika və ya elektrod proseslərinin kinetikası adlanır.

İxtiyari elektrokimyəvi proses minimum üç mərhələdən keçir: a) reagentlərin elektroda verilməsi; b) elektrokimyəvi reaksiya; c) reaksiya məhsullarının elektrodlardan daşınması.

Bu proseslərin üçü də ani olaraq baş versəydi, məhluldan cərəyan keçərkən elektrodlarda potensial dəyişməsi, yəni polyarlaşma baş verməzdi. Lakin göstərilən proseslərin hər biri sonlu sürətlə baş verir və bir çox hallarda bunlardan biri limitləşdirici sürət rolunu oynayır. Bu sürəti artırmaq üçün potensialın dəyişməsi, yəni polyarlaşma tələb olunur. Deməli, polyarlaşmanın meydana çıxması elektrokimyəvi prosesin ayrı-ayrı mərhələlərinin ləngiməsi ilə bağlıdır. Ləngiyən mərhələnin xarakterindən asılı elektrodda qatılıq və ya elektrokimyəvi polyarlaşma baş verir.

Elektrokimyəvi polyarlaşma. *Elektrokimyəvi proses nəticəsində elektrodlarda baş verən potensial dəyişməsi elektrokimyəvi polyarlaşma adlanır*. Məsələn, içərisində $CdCl_2$ məhlulu olan elektroliz vannasına iki platin lövhə daxil edib onlara az miqdar potensiallar fərqi versək duzun parçalanması (elektrolizi) baş verməyəcəkdir. İlkin anda meydana çıxan cərəyan tezliklə kəsiləcəkdir. Bunun səbəbi elektrolizin başlanğıc mərhələsində əmələ gələn Cd və Cl_2 hesabına (Pt Cd^{2+} $CdCl_2$ Cl_2 Pt) qalvanik sistemin yaranmasıdır. Əmələ gələn bu qalvanik elementin EHQ elektroliz cərəyanının əksinə yönəldiyindən elektroliz dayanmış olur.

Məhlulda $CdCl_2$ -nin qatılığının 1N olduğunu qəbul etsək bu qalvanik dövrənin EHQ(E) onu təşkil edən yarım elementlərin standart elektrod potensiallarının fərqinə bərabər olacaqdır:

$$E = E^{\circ}_{Cl_2/2Cl^-} - E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = +1,36 - (0,40) = +1,76\ \text{v}$$

Deməli, xaricdən verilən gərginlik 1,76 v-a çatmamış elektroliz baş verə bilməz.

Elektrolitik parçalanmanın (elektrolizin) başlanması üçün lazım olan gərginlik parçalanma potensialı adlanır. Elektrokimyəvi polyarlaşma cərəyanın sıxlığından asılı olmayıb elektroliz proseslərinin bütün hallarında muşahidə olunur.

Elektroliz məhsullarını əlaqələndirən maddələrin köməyi ilə elektrokimyəvi polyarlaşmanı aradan qaldırmaq olar. Belə maddələrə depolyarlaşdırıcılar deyilir. Məsələn, göstərilən misalda Cl_2-ni anoddan ayırmaq üçün məhlula hidroksilaminxlorid əlavə edilir. Nəticədə xlor hidroksilamin-xlorid tərəfindən reduksiya olunaraq Cl^--ionları şəklində məhlula keçmiş olur.

Qatılıq polyarlaşması. *Elektrodyanı təbəqədə qatılıq dəyişməsi nəticəsində meydana çıxan potensial dəyişməsi qatılıq polyarlaşması adlanır.* Məsələn, elektrokimyəvi polyarlaşmada göstərilən misalda Cd^{2+}-ionlarının reduksiyası nəticəsi olaraq katodyanı məhlul təbəqəsində bu ionların qatılığı (c_1) məhlulu bütün həcm üzrə xarakterizə edən Cd^{2+}- ionlarının qatılığından (c_0) kiçik olur. Bununla əlaqədar elektrodda ilkin

$$Cd^{2+}\,|\,Pt$$
$$c_0$$

sistemi əvəzinə

$$|\;Cd^{2+}\;\;Cd^{2+}\;\;Pt$$
$$c_0\quad c_1$$

sistemi yarandığından müxtəlif qatılıqların ayırıcı sərhəddində müəyyən potensiallar fərqi yaranır. Əmələ gələn bu qatılıq dövrəsinin EHQ (ΔE_q) aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$\Delta E_q = \frac{2{,}3RT}{zF} \lg \frac{c_0}{c_1}$$

9.22

və ya 25°C- üçün

$$\Delta E_q = \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{c_0}{c_1}$$

9.22

Cərəyanın sıxlığının (i) artması ilə c_0 və c_1 arasındakı fərq artdığından qatılıq polyarlaşması da artmış olur:

$$\Delta E_q = \frac{2{,}3RT}{zF} \lg\left(1 - \frac{i}{i_h}\right) \qquad 9.23$$

Burada i_h - cərəyanın həddi sıxlığıdır:

$$i_h = zFc_0D/\delta \qquad 9.24$$

D - reagentin diffuziya əmsalı, δ-diffuziya təbəqəsinin qalınlığılır.

(9.23) və (9.24) tənliklərindən görünür ki, qatılıq polyarlaşması reagentin diffuziya əmsalının və qatılığının artması və diffuziya təbəqəsinin qalınlığının kiçilməsi ilə azalır. Diffuziya tə-bəqəsi elektrodyanı səthdə yerdəyişməsi baş verməyən (konveksiya etməyən) nazik maye təbəqəsindən ibarətdir. Bu təbəqəyə molekuların daşınması diffuziya yolu ilə baş verir. Məhlulu qarışdırıldıqda diffuziya təbəqəsinin qalınlığı və həmçinin qatılıq polyarlaşması azalır.

9.6. ELEKTROLİZ

Elektrolitlərin ərimiş və ya sulu məhlullarından elektrik cərəyanı keçdikdə elektrodlarda baş verən oksidləşmə-reduksiya prosesi elektroliz adlanır.

Elektroliz zamanı elektrik enerjisi kimyəvi enerjiyə çevrilir. Elektroliz prosesində katod kationlara elektron verdiyindən reduksiyaedici, anod anionlardan elektron qəbul etdiyindən oksidləşdirici rolunu oynayır. Beləliklə, elektroliz zamanı katodda reduksiya, anodda isə oksidləçmə prosesi baş verir. Qeyd etmək lazımdır ki, elektrik cərəyanının reduksiyaedici və oksidləşdirici təsiri kimyəvi maddələrin reduksiyaedici və oksidləşdirici təsirindən güclüdür.

Elektroliz zamanı elektrod proseslərinin xarakterinə elektrolitin tərkibi, həlledici, elektrodların təbiəti və elektroliz rejimi (cərəyanın sıxlığı və s.) böyük təsir göstərir. Hər şeydən əvvəl elektrolitin ərimiş məhlulunun elektrolizi ilə onun sulu məhlulunun elektrolizini fərqləndirmək lazımdır. Belə ki, sonuncu halda su molekulları da bir cox hallarda elektroliz prosesində iştirak edir.

Misal olaraq NaCl-in ərimiş məhlullarının elektroliz sxemi ilə tanış olaq. NaCl-i əritdikdə termokimyəvi dissosiyasiya baş verir:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

Əgər natrium xloridin ərimiş məhluluna iki qrafit elektrod daxil edib onları xarici sabit cərəyan mənbəyi ilə birləşdirsək aşağıdakı proseslər baş verəcəkdir:

1) Katodda (mənfi elektrod) Na^+-ionlarının metal natriuma reduksiyası (katod prosesi):

$$Na^+ + e \rightarrow Na$$

2) Anodda (müsbət elektrod) Cl^--ionlarının qazvari xlora oksidləşməsi (anod prosesi):

$$Cl^- - e \rightarrow 1/2Cl_2$$

Elektrolizin yekun tənliyini yazaq:

$$NaCl \rightarrow Na + 1/2Cl_2$$

və ya

$$2NaCl \rightarrow 2Na + 2Cl_2$$

Elektroliz Faradey qanunlarına və elektrod proseslərinin kinetik tənliklərinə tabedir. Elektroliz prosesi zamanı elektrodlarda potensial dəyişməsi, yəni elektrodların polyarlaşması baş verir. Katod polyarlaşması nəticəsində katod daha mənfi, anod polyarlaşması nəticəsində isə anod daha müsbət potensial kəsb edir. Odur ki, elektroliz zamanı elektrodların potensiallar fərqi ($E_i = E_{i.a} - E_{i.k}$) elektrodların tarazlıq potensialları arasındakı fərqdən ($E_i = E_{t.a} - E_{t.k}$) çox olur.

Beləliklə, elektroliz qəfəsində baş verən real elektrokimyəvi proseslər dövrədə elektrik cərəyanı olmadıqda elektrodlarda bərpa olunmuş tarazlıq proseslərindən əsaslı dərəcədə fərqlənir. Çünki real elektrokimyəvi proseslərdə cərəyanın təsirindən elektrodlarda tarazlıq potensiallarının dəyişməsi baş verir.

İşləyən elektroliz qurğusunda gərginlik (U) aşağıdakı toplananların cəmi ilə göstəilir:

$$U = \Delta E_{t.} + \Delta E + \dot{I}(r_1 + r_2) \qquad 9.25$$

Burada ΔE_t – elektrodların tarazlıq potensialları fərqi (EHQ), ΔE - anod və katod polyarlaşması ($\Delta E = E_a - E_k$); $\dot{I}(r_1 + r_2)$- isə 1-ci və 2-ci nov keçiricilərdə gərginlik düşməsidir

(9.25) tənliyindən görünür ki, elekrodların və elektrolitin müqavimətinin, həmçinin elektrodların poyarlaşmasının

azalması gərginliyin azalmasına səbəb olur. Beləliklə, polyarlaşma, keçiricilərin və elektrolitin müqaviməti nəticəsində cərəyanın artması ilə elektroliz qəfəsinin gərginliyi artmış olur.

Elektroliz qəfəsinin daxili müqavimətini yüksək xüsusu elektrik keçiriciliyinə malik elektrolitlər tətbiq etməklə, temperaturu artırmaq və elektrodlararası məsafəni kiçiltməklə azaltmaq olar.

Polyarlaşmanı isə cərəyanı azaltmaqla, elekrodların səthini, temperaturu və reagentin qatılığını artırmaqla, məhlulu qarışdırmaqla azaltmaq mümkündir

Elektrod proseslərinin ardıcıllığı. Göstərilən misalda elektrolitin ərimiş məhlulunda bir növ kation və anion olduğundan elektroliz sadə sxemlə xarakterizə olunur. Əksər hallarda elektrolit məhlullarında bir neçə kation və anion iştirak etməsi ilə yanaşı sulu məhlulda həmçinin H^+ və OH^- ionları iştirak edir.

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Elektroliz zamanı məhlulda bir neçə muxtəlif kation və anionlar və ya elektrokimyəvi aktiv maddələr olarsa, elektrodlarda bir neçə elektrokimyəvi reaksiyaların getməsi mümkünlüyü meydana çıxır. Bu ardıcıllığı araşdıraq. Katodda reduksiya prosesi, yəni oksidləşdirici tərəfindən elektronların qəbul edilməsi baş verdiyindən birinci növbədə katodda ən qüvvətli oksidləşdirici elektrokimyəvi çevrilməyə məruz qalmalıdır. Deməli, katodda birinci növbədə ən yüksək müsbət potensiala malik kation yüksüzləşməlidir.

Elektrolitin sulu məhlullarının elektrolizinin katod reaksiyalarını üç qrupa ayırmaq olar:

1) Gərginlik sırasında standart elektrod potensialı hidrogenin elektrod potensialından xeyli solda yerləşən kationlar (Li^+ daxil olmaqla Al^{3+}-ə qədər olan kationlar) olarsa, katodda

bu kationlar deyil, onların əvəzinə suyun H^+-ionları və ya su molekulları reduksiya olunur.

2) Standart elektrod potensialı hidrogeninkindən kiçik, lakin alüminiumunkundən böyük (Al^{3+}-dən H-ə qədər) metal kationlarının elektrolizində katodda metal kationları ilə yanaşı su molekulları da reduksiya olunur.

3) Standart elektrod potensialları hidrogeninkindən çox olan metal kationları (Cu^{2+}-dən Au^{3+}-a qədər) katodda sərbəst metala qədər reduksiya olunurlar.

Məhlulda müxtəlif metal kationları olduqda katodda bu ionların metala qədər reduksiyası onların standart elektrod petensiallarının cəbri qiymətinin azalması istiqamətində baş verir. verir. Məsələn, əgər məhlulda Ag^+, Cu^{2+}, Fe^{2+} kationları olarsa, əvvəlcə gümüş (E^0 = +0,80 V), sonra mis (E^0= +0,34 V) və daha sonra dəmir kationları (E^0 = +0,44 V) reduksiya olunacaqdır.

Anodda gedən reaksiyaların xarakteri həm suyun iştirakından, həm də katodun təbiətindən asılıdır. Sonuncu baxımdan anodlar *həll olmayan* və *həll olan anodlara* təsnif olunur.

Həll olmayan anodlar kömürdən, qrafitdən, platindən və s. hazırlanır. Elektroliz zamanı elektronların xarici dövrəyə göndərilməsi anod tərəfindən deyil, anodda oksidləşən anionlar və su tərəfindən həyata keçirilir. Bu zaman oksigensiz anionlar ilkin olaraq asanlıqla oksidləşirlər. Əgər məhlulda oksigenli anionlar (məsələn, SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} və s.) olarsa, anodda bu anionlar deyil su molekulu oksidləşmiş olur.

Həll olan anodlarda isə xarici dövrəyə verilən elektronlar anodun özü tərəfindən həyata keçirilir. Həll olan anodlar kimi tətbiq olunan anodlara mis, gümüş, sink, kadmium, nikel, dəmir və s. metallardan hazırlanmış anodları misal göstərə bilərik.

Misal olaraq, mis anodunun iştirakı ilə baş verən $CuCl_2$ məhlulun elektrolizini göstərə bilərik. Bu zaman baş verən elektrokimyəvi prosesləri aşağıdakı kimi təşvir edə bilərik:

Anod: $Cu - 2e = Cu^{2+}$

Katod: $Cu^{2+} + 2e = Cu$

Göstərilən misalda elektroliz prosesində anod kimi misin həll olması, katodda isə misin toplanması, başqa sözlə, misin bir elektroddan digərinə köçürulməsi prosesi baş verir.

Sulu məhlulların elektrolizinə dair bir neçə misallar göstərək.

1) İnert elektrod kimi kömür elektrodlardan istifadə etməklə $CuCl_2$ məhlulunun elektrolizi.

Metalların gərginlik sırasında mis hidrogendən sonra yerləşir. Odur ki, katodda mis (II) sərbəst misə reduksiya olunur. Anodda isə Cl^- -ionları sərbəst xlora oksidləşir:

$$CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-$$

Katod: $Cu^{2+} + 2e = Cu$

Anod: $2Cl^- - 2e = Cl_2$

$$Cu^{2+} + 2Cl^- = Cu + Cl_2$$

Molekulyar formada:

$$CuCl_2 \xrightarrow{\text{Ele-z}} Cu + Cl_2$$

2) İnert elektrodların iştiraki ilə NaCl məhlulunun elektrolizi.

Natrium gərginlik sırasında hidrogendən xeyli solda yerləşdiyindən katodda Na^+-ionları deyil, su molekulları (və ya suyun H^+-ionları) reduksiya olunur:

$$2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$$

və ya

$$H^+ + e \rightarrow H^0; \quad 2H^0 \rightarrow H_2$$

Anodda isə Cl^- -ionları oksidləşir:

$$Cl^- - e \rightarrow Cl^0; \qquad 2Cl^0 \rightarrow Cl_2$$

Elektrod prosesinin yekun tənliyini yazsaq alarıq:

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{Ele-z}} 2NaOH + H_2 + Cl_2$$

3) İnert elektrodlar iştirakı ilə Na_2SO_4 məhlulunun elektrolizi.

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

Katod: $4H_2O + 2e = 2H_2 + 4OH^-$

Anod: $2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2$

$$6H_2O = 2H_2 + 4OH^- + 4H^+ + O_2$$

Sxemdən göründiyi kimi katod sahəsində qələvi (NaOH), anod sahəsində isə turşu (H_2SO_4) alınır.

Əgər katod və anod sahəsi arakəsmə vasitəsilə təcrid olunmazsa, elektroliz zamanı əmələ gələn H^+ və OH^- -ionları birləşərək suya çevrilir. Odur ki, həllolan duzun (Na_2SO_4) miqdarı sabit qalır. Bu halda elektrolizin yekun tənliyi aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

4) İnert elektrodların iştirakı ilə $ZnSO_4$-məhlulunun elektrolizi.

Katodda eyni zamanda Zn^{2+}-ionları və su reduksiya olunacaqdır:

Katod: $Zn^{2+} + 2e = Zn^{2+}$

$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$

Anod: $2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2$

$$Zn^{2+} + 2H_2O = Zn + 2H^+ + H_2 + O_2$$

Elektrolizin molekulyar tənliyini yazsaq alarıq:

$$ZnSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{El\text{-}z} Zn + H_2SO_4 + H_2 + O_2$$

4) Zn elektrodlarının iştirakı ilə $ZnSO_4$ məhlulunun elektrolizi.

Katod: $Zn^{2+} + 2e = Zn$

Anod: $Zn - 2e = Zn^{2+}$

Katod və anod reaksiyaları tənliklərini tərəf-tərəfə toplasaq 0 = 0 alarıq. Bu onu göstərir ki, anodda sinkin oksidləşməsi, katodda isə sinkin reduksiyası və ya anoddan sinkin katoda köçürülməsi baş verir.

9.7. ELEKTROKİMYƏVİ PROSESLƏRİN TƏTBİQİ

Elektroliz sənayenin müxtəlif sahələrində geniş tətbiq edilir. Praktiki olaraq sənayenin elə bir sahəsi yoxdur ki, orada elektroliz tətbiq edilməsin.

Kimyəvi cərəyan mənbələrində kimyəvi enerjinin elektirik enerjisinə çevrilməsinin çox böyuk praktiki əhəmiyyəti vardır. Belə qurğular yüksək faydalı iş əmsalına malik olması, təhlükəsizliyi, səssizliyi, kosmosda və su altında, nəqliyyatda və s. Istifadə olunması baxımında, böyük üstünlüklərə malikdir.

Elektrik cərəyanının kimyəvi mənbələrinə qalvanik elementlər, akkumlyatorlar və yanacaq elementləri daxildir.

Elektrolizin tətbiqi. Elektrolizin tətbiqinin mühüm sahələri ilə tanış olaq.

Metallurgiyada bir sira metalları (Cu, Zn, Cd, Ni, Co və s) onların məhlullarını elektroliz etməklə alırlar. Bu zaman katodda ümumi şəkildə aşağıdakı elektrokimyəvi proses baş verir:

$$M^{z+} + ze \rightarrow M$$

Bu proseslərdə həll olmayan anodlardan istifadə olunduğundan anodda adətən oksigen ayrılır:

$$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$$

Metalların tərkibindəki qarışıqlardan təmizlənməsində (*rafinə edilməsində*) elektroliz böyük əhəmiyyət kəsb edir**.** Bu üsulda anod olaraq qarışıqlardan təmizlənəcək metaldan, katod olaraq bu metalın təmiz halından istifadə olunur. Anodda əsas metalla yanaşı, ona nisbətən daha mənfi potensiala malik qarışıqlar da həll olur. Daha yüksək müsbət potensialla xarakterizə olunan qarışıqlar anod şlamı şəklində çökürlər. Katodda isə birinci növbədə daha çox müsbət potensiala malik metallar reduksiya olunur. Cu, Ag, Au, Pb, Sn digər qarışıqlara (metallara) nisbətən daha yüksək müsbət potensiala malik olduqlarından bu metallar katodda sərbəst şəkildə ayrılır, digər qarışıqlar isə məhlulda qalır.

Kimya sənayesində bir sıra mühüm kimyəvi məhsullar elektroliz üsulu ilə alınır. Belə məhsullara misal olaraq NaCl-in sulu məhlulunun elektrolizindən Cl_2-nin, H_2-nin və NaOH-ın; HF və NaF-in ərimiş məhlulunun elektrolizindən F_2-nin; sudan H_2 və O_2-nin (məhlulun elektrik müqavimətini azaltmaq üçün elektroliz NaOH məhlulunda aparılır); $MnSO_4$-dən MnO_2-nin; oksidləşdiricilərin: hiddrogen peroksidin, kalium-permanqanatın, hipoxloritlərin, xloratların və s.; bəzi üzvi maddələrin, məsələn, nitrobenzoldan amilinin alınmasını göstərə bilərik.

Metalların səthinin bu və ya digər metal örtüyi (qalvanik örtüklər) ilə örtülməsində elektroliz üsulü mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Qalvanik yolla metalların səthini 1-100 mmk qalınlıqlı metal örtüklərlə örtmək olar.

Qalvanik örtüklər müxtəlif məqsəd daşımaqla texnikanın müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunur. Bu məqsədlərə korroziyadan qoruma (sinkləmə, kadmiumlama, qalaylama və s.); korroziyadan qorunma və əşyaya gözəl xarici görünüş vermək (nikelləmə, xromlama, gümüşləmə, qızıllama); elektrik keçiriciliyi artırma (misləmə, gümüşləmə, qızıllama); bərkliyi və yeyilməyə qarşı davamlılığı artırma (xromlama, rodiumlama, palladiumlama); maqnit xassəli örtüklər hazırlamaq (nikel-kobalt və dəmir-nikel ərintilərinin çökdürülməsi); lehimləmə və qalaylama (qalay-qurğuşun ərintisinın çökdürülməsi); sürtünmə əmsalının azaldılması (qurğuşunlama, xromlama, qalay-qurğuşunun, indium-qurğuşunun və s. çökdürülməsi) daxildir.

Qalvanik örtüklərin materialın səthinə çökdürülməsi elektroliz vannalarında aparılır. Bu zaman katod rolunu səthi qalvanik örtüklə örtüləcək metal oynayır. Katodda qalvanik örtük əmələ gətirəcək metalın duzu məhlulundan metal kationları reduksiya olunaraq ($M^{z+} + ze \rightarrow M$) əşyanın səthində qalvanik örtük əmələ gətirir. Anod adətən örtük əmələ gətirəcək metaldan ibarət olur. Odur ki, anod prosesi katod prosesinin əksini ifadə edir: $M - ze \rightarrow M^{z+}$

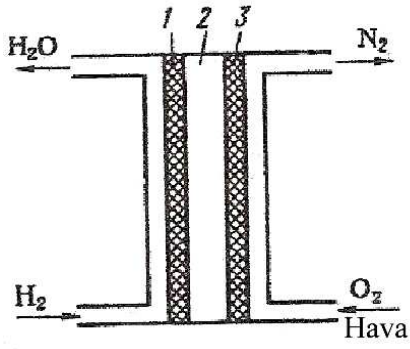
Həll olan anodla aparılan elektroliz böyük üstünlüklərə malikdir. Belə ki, bu halda katod və anodun tarazlıq potensialları eyni, elektroliz vannasının gərginliyi isə polyarlaşma və omiq gərginliklərin cəminə bərabər olur. Digər tərəfdən katodda sərf olunan ionların miqdarı anoddan məhlula daxil olan ionların miqdarı ilə kompensasiya olunduğundan məhlulda metal ionlarının qatılığı sabit qalir

Yanacaq elementləri. **Elektrokimyəvi enerji qurğuları**. Yanacaq elementlərində oksidləşdirici və reduksiyaedici ele-

mentdən xaricdə saxlanılır və iş zamanı elektrodlara verilir. Odur kı, element uzun müddət işləmə qabiliyyətinə malik olur.

Belə elementlər yanacaq qalvanik elementləri adlanır. Yanacaq elementlərində ayrı-ayrılıqda fasiləsiz olaraq elektodlara verilən oksidləşdiricinin və reduksiyaedicinin kimyəvi enerjisi elektrik enerjisinə çevrilir.

Yanacaq elementlərində maye və ya qazvari reduksiyaedicilərdən (hidrogen, metanol, metan) və oksidləşdiricilərdən (adətən oksigen və hava) istifadə olunur.



Şəkil 9.6. Oksigen-hidrogen yanacaq elementi
1. anod; 2. elektrolit; 3. katod

Qələvi elektrolitli oksiqen-hidrogen sistemi əsasında işləyən yanacaq elementinin iş prinsipi ilə tanış olaq (şək.9.6).

Elementin işlənməsi əsasında hidrogenin $H_2 + 1/2O_2=H_2O$ tənliyi üzrə oksidləşmə reaksiyasının kimyəvi enerjisinin elektrik enerjisinə çevrilməsi durur. Anoda yanacaq (reduksiyaedici, göstərilən misalda H_2), katoda isə oksidləşdirici (O_2 və ya hava) verilir. Elektrod kimi kömür və ya nikel elektrodlardan istifadə olunur. Elementi sxematik olaraq aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:

$$-(Ni)\ H_2\ KOH\ (30\text{-}40\%)\ O_2\ (Ni)\ +$$

Element işləyərkən katod və anodda aşağıdakı elektrokimyəvi proseslər baş verır:

Katodda: $2H_2 + 4OH^- = 4H_2O + 4e$

Anodda: $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$

Yekun reaksiya: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Yanacaq elementləri kosmik gəmilərdə, peyklərdə, sualtı qayıqlarda və s. istifadə edilir.

Akkumlyatorlar. Elektrik cərəyanının təsirindən tam regenerasiya olunan qalvanik elementlərdir. Texnikada ən çox tətbiq olunan akkumulyator qurğuşun akkumlyatorlardır.

Qurğuşun akkumlyator. İstismara hazır olan qurğuşun akkumliyator hər biri PbO_2 ilə doldurulmuş şəbəkəli qurğuşun löv-hələrdən təşkil edilmişdir. Lövhələr 30-35% H_2SO_4 məhluluna daxil edilmiş olur.

Akkumlyator işlədikdə (boşaldıqda) Pb-nun oksidləşməsi, PbO_2-nin isə reduksiyasından ibarət aşağıdakı elektrokimyəvi proseslər baş verir:

Anod prosesi: $Pb + SO_4^{2-} - 2e = PbSO_4$

Katod prosesi: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$

Yekun tənlik:

$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Akkumlyatoru yüklədikdə mənfi qütbü mənfiyə, müsbət qütbü müsbətə olmaqla xarici elektrik dövrəsinə birləşdirirlər. Bu zaman akkumliyatorun boşalmasına əks istiqamətdə elektrik cərəyanı keçir. Bunun nəticəsi olaraq elektrodlarda elektrokimyəvi proseslər geriyə qayıdır. Bu zaman qurğuşun elektrodda Pb^{2+}-nın reduksiyası, PbO_2-dən ibarət anodda isə Pb^{2+}nin PbO_2-yə oksidləşməsi prosesi baş verir:

Katodda: $PbSO_4 + 2e = Pb + SO_4^{2-}$

Anodda: $PbSO_4 + 2H_2O - 2e = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-}$

Yekun tənlik:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 +^- 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Qurğuşun akkumlyatorlar avtomobillərdə, digər nəqliyyat vasitələrində, elektrik və telefon stansiyalarında və s. geniş tətbiq edilir.

Qələvi akkumlyatorlar. Qələvi akkumlyatorlardan ən geniş istifadə olunanları nikel-kadmium və nikel-dəmir akkumlyatorlarıdır. Müsbət elektrod rolunu $Ni(OH)_2$, mənfi elektrod rolunu icə uyğun olaraq nikel və ya dəmir oynayır. İon kecirici rolunu isə 20-23%-li KOH məhlulu yerinə yetirir. Bu akumlyatorların dolması (yüklənməsi) və boşalmasını aşağıdakı yekun elektrokimyəvi reaksiya tənlikləri ilə ifadə etmək olar:

$$2NiOOH + Cd + 2H_2O \underset{\text{boşalma}}{\overset{\text{yüklənmə}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2;\ E_e^0 = 1{,}45V$$

$$NiOOH + Fe + 2H_2O \underset{\text{boşalma}}{\overset{\text{yüklənmə}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2;\ E_e^0 = 1{,}48V$$

Nikel-dəmir akkumlyatorları yükləyicilərdə, mədən elektrovozlarında, nikel-kadmium akkumlyatorları isə radioqəbuledici-lərdə, maqnitafonlarda və müxtəlif elektron cihazlarında tətbiq edilir.

Onuncu fəsil

KORROZİYA VƏ METALLARIN MÜDAFİƏSİ

Ətraf mühitin təsirindən metalların öz-özünə dağılması prosesi korroziya adlanır. Bu zaman metallar oksidləşərək şəraitdən asılı olaraq müxtəlif tərkibli korroziya məhsulları əmələ gətirirlər.

Korroziya öz-özünə gedən proses olduğundan Hibbs enerjisinin azalması ilə baş verir. Bu zaman kimyəvi reaksiyanın enerjisi istilik şəklində ayrılıb ətraf mühitə səpələnərək onun entropiyasını artırır. Boruların, çənlərin, maşın hissələrinin, gəmilərin gövdələrinin, dəniz qurğularının və s. korroziyası hesabına xalq təsərrüfatına olduqca böyük ziyan vurulur. Hər il istehsal olunan metalların təxminən 15% istismardan çıxmış olur. Bir çox hallarda korroziya hesabına dolayı itkilər, metalın birbaşa korroziyasından xeyli çox olur. Korroziyaya uğramış qazanın və ya böyük istilik elektrik stansiyasının yenisi ilə əvəz olunması enerji sisteminə əsaslı dərəcə də ziyan vurur.

Metalla kontaktda olan xarici mühitin xarakterindən asılı olaraq korroziya kimyəvi və elektrokimyəvi korroziyaya təsnif olunur.

10.1. KİMYƏVİ KORROZİYA

Kimyəvi korroziya metalların quru qazlarla və ya elektirik cərəyanı keçirməyən mayelərlə qarşılıqlı təsirindən baş verir. Başqa sözlə, kimyəvi korroziya elektrik cərəyanı keçirməyən mühit üçün xakterikdir. Kimyəvi korroziyada metal ətraf mühitin oksidləşdiricisi ilə biləvasitə təsirdə olur. Kimyəvi korroziya qaz və maye korroziyasına təsnif olunur.

Qaz korroziyasına metalların qazvari oksidləşdiricilərlə: hava oksigeni, daş kömürün və digər yanacaq növlərinin yanma məh-sulları ilə oksidləşmə daxildr. Qaz korroziyasına yüksək

temperaturda metalın hava oksigenı ilə və ya metalın səthində kondensləşməyən buxarla oksidləşməsinı misal göstərə bilərik. Məsələn, 250-300^{0}S-də dəmirin səthində hiss olunan dərəcədə onun oksidlərindən ibarət yanıq pərdəsi meydana çıxdığı halda, 600^{0}S və ondan yuxarı temperaturlarda metalın səthi onun müxtəlif oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn oksidlərlərdən (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4) ibarət təbəqə ilə örtülmüş olur. Lakin bu təbəqə çatlara və məsamələrə malik olduğundan metalı sonrakı korroziyadan qoruya bilmir. 800^{0}S-dən yuxarı temperaturda dəmirin oksidləşməsi daha sürətlə davam edir.

Maye korroziyasına neft, benzin, kerosin və s. kimi qeyri-elektrolit mühitində baş verən kimyəvi korroziya daxildir.

Bir sira metalların havada oksidləşməsindən əmələ gələn oksid təbəqəsi metalın səthinı çıx örtərək metalı ətraf mühitdən təcrid edir. Odur ki, belə metallar adi şəraitdə korroziyaya qarşı davamlı olurlar. Bu metallara Zn, Al, Sn və s. misal göstərə bilərik.

Kimyəvi korroziyanın termodinamikası. Kimyəvi korroziya yüksək temperaturda oksidləşdirici qaz (O_2, halodenlər, SO_2) mühitində metalın Hibbs enerjisinin azalması istiqamətində ($\Delta G < 0$) baş verən öz-özunə dağılma prosesidir. Kimyəvi korroziya mahiyyət etibarilə oksidləşmə-reduksiya reaksiyası olub elektronların metal reduksiyaedicidən oksidləşdirici qaza keçmə reaksiyasından ibarətdir.

Qaz korroziyası kimi metalın oksigen mühitində korroziyası ilə tanış olaq:

$$nM + \frac{m}{2} O_2 = M_nO_m$$

Termodinamık baxımdan göstərilən proses öz-özünə baş verən reaksiyalara aid olub Hibbs enerjisinin azalması ilə gedir. Bəsit maddələrin əmələ gəlməsinin Hibbs enerjisi dəyişməsi sıfıra bərabərdir ($\Delta_f G = 0$). Deməli, yuxarıdakı tənlik üzrə Hibbs

enerjisi dəyişməsi alınan oksidin əmələ gəlməsinin Hibbs enerjisi dəyişməsinə ($\Delta_f G_{Al_2O_3}$) bərabərdir. Metalların oksigenlə oksidləşmə reaksiyasının Hibbs enerji dəyişməsi aşağıdaki reaksiya tənliyi ilə hesablana bilər:

$$\Delta G_{reak.} = \Delta G^0 + \frac{mRT}{2} \ln p_{O_2} \qquad 10.1$$

Burada ΔG^0 - reaksiyanın standart Hibbs enerjisi dəyişməsi, p_{O_2} -isə oksigenin parsial təzyiqidir. ΔG^0 məlumat kitablarından götürülür.

Əksər metalların oksidləşmə reaksiyaları üçün Hibbs enerji dəyişməsi sıfırdan kiçik olur. Bu da onların oksigenin atmosfer təzyiqində korroziyasının mümkünlüyünü göstərir.

Kimyəvi korroziyanın kinetikası. Kimyəvi korroziyanın sürəti bir çox amillərdən, birinici növbədə korroziya məhsullarının xarakterindən asılıdır. Oksidləşmə prosesində metalın səthində bərk oksid təbəqəsi əmələ gəlir. Korroziyanın davam etməsi üçun metal ionlarının və ya oksigenin və ya hər ikisinin oksid pərdəsi vasitəsilə diffuziyası tələb olunur. Metal ionu neytral metal atomundan kiçik radiusa malik olduğundan metal-oksid sərhəddindən metal ionları oksid pərdəsinin səthinə doğru diffuziya edir. Eyni zamanda göstərilən istiqamətdə elektronlar yer dəyişmiş olur. O^{2-}-ionları isə oksigen atomuna nisbətən böyük ölçüyə malik olduğundan metal-qaz sərhəddindən oksid təbəqəsinin daxilinə oksigen ionları deyil onun atomları diffuziya edir və burada ionlaşdıqdan ($O+2e \rightarrow O^{2-}$) sonra metal ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olub oksidlər əmələ gətirir.

Korroziyanın sürəti oksid təbəqəsinin tamlığından, onun müdafiə xassələrindən və onda çatların olmasından və s. asılıdır. Korroziya məhsullarının metalın səthində əmələ gətirdikləri örtük adətən kövrək və az plastikliyə malik olur. Odur ki, örtükdə çatların əmələ gəlməsi və onun dartılmaya davamlılığı göstərilən

xassələrlə bağlı olur. Bu da öz növbəsində korroziya məhsullarının (oksidlərin) həcmi ($V_{ok.}$) ilə bu məhsulları əmələ gətirən metalın həcmi (V_m) arasındakı nisbətdən asılıdır:

$$\frac{V_{ok.}}{V_M} = \frac{M_{ok.}\rho_M}{nM_M\rho_{ok.}} \qquad 10.2$$

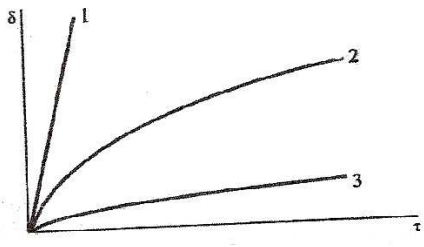
Burada $M_{ok.}$ - oksidin həcmi, ρ_M -metalın sıxlığı, n–oksid molekulunda atomların sayı, M_M -metalın molyar kütləsi, $\rho_{ok.}$ - isə oksidin sıxlığıdır.

$V_{ok.}/V_M < 1$ olduqda əmələ gələn oksid təbəqəsi öz tamlığını saxlaya bilmədiyindən metalı qoruya bilmir. Belə metallarda oksid təbəqəsinin qalınlığının artma sürəti zamandan asılı olmayaraq praktiki dəyişməz qalır (şək.10.1).

Örtüyün qalınlığı oksidlkəşməyə sərf olunan zamanla düz mütənasibdir:

$$\delta = k\tau \qquad 10.3$$

Burada δ -örtüyün qalınlığı, k -mütənasiblik əmsalı, τ -isə oksidləşməyə sərf olunan zamandır.



Şəkil 10.1. Müdafiə örtüyü qalınlığının (δ) artma sürətinin zamandan asılılığı: 1) xətti; 2) parabolık; 3) loqarifmik

Qələvi və qələvi-torpaq metallarında oksid pərdəsinin qalınlaşma sürəti göstərilən tənlik üzrə xətti xarakter daşıyır. Temperaturun artması bu metalların sürətlə oksidləşməsinə səbəb olur. Əmələ gələn oksidlər boş quruluşa malik olur və reaksiyadan ayrılan istiliyin ətraf mühitə ötürülməsini çətinləşdirir. Odur ki, metalın qızması baş verir və bu da oksidləşməni kəskin artırmış olur.

Əmələ gələn oksid pərdəsinin qalınlığının zamandan asılı olaraq xətti artması yüksək temperaturda uçucu oksidlər əmələ gətirən metallar (V, W və Mo) üçün də müşahidə olunur (şək.10.1; 1).

Kimyəvi korroziya zamanı bütov örtük əmələ gətirən metallarda ($V_{ok.}/V_M > 1$) reagentlərin örtük vasitəsi ilə diffuziyası korroziya prosesini tormozlaşdırmış olur. Örtüyün qalınlığı artdıqca onun sonrakı inkişafı daim ləngiməyə məruz qalır. Belə metalların (Fe, Co, Ni, Mn, Ti) oksidləşmə sürəti parabolik xarakter daşıyır (şək.10.1; 2). Bu hallar üçün örtüyün qalınlığının müxtəlif amillərdən asılılığıı sadə şəkildə aşağıdakı tənliklə ifadə oluna bilər.

$$\delta^2 = kDc_{O_2}\ \tau \qquad 10.4$$

Burada k - sabit kəmiyyət, D -ionun diffuziya əmsalı, c_{O_2} - qazda oksigenin qatılığı, τ -isə zamandır. Bəzi metallarda (Zn, Al, Cr) örtüyün qalınlığının zamandan asılılığı loqarifmik xarakter daşıyır (şək.10.1; 3).

$$\delta = k \ln \tau \qquad 10.5$$

Burada k-sabit kəmiyyətdir.

Oksigenlə yanaşı bir sıra qazlar da yüksək temperaturda metala qarşı aqressiv xassələrə malikdir. Ən çox aqredsivliyə malik qazlara ftor, xlor, kükürd 4-oksid, hidrogen-sulfid daxildir. Onların aqresivliyi müxtəlif metallara qarşı müxtəlifdir. Məsələn, alüminium və onun ərintiləri, xrom və tərkibində yüksək miqdarda xrom olan poladlar havada oksigenə qarşı davamlı olduqları halda, atmosferdə xlor iştirakına qarşı tamamilə davamsız olurlar. Nikel kukurd 4-oksid mühitində davamlı oldüğu halda, mis bu mühitdə davamsızdır və s.

Metalların korroziya sürətinin müxtəlif mühitdə müxtəlif olması birinci növbədə metalların səthində əmələ gələn müdafiə

pərdələrinin xassələri ilə bağlıdır. Xarıci mühitin tərkibi dəyişdikdə müdafiə pərdəsinin tərkibi və fiziki-kimyəvi xassələri dəyişir. Digər tərəfdən müxtəlif reagentlər müdafiə pərdəsindən müxtəlif sürətlə diffuziya edir.

Beləliklə, kimyəvi korroziyanın sürəti birinci növbədə metalın təbiətilə müəyyən olunan qoruyucu pərdənin xassələrindən və temperaturdan asılıdır.

10.2. ELEKTROKİMYƏVİ KORROZİYA

Elektrokimyəvi korroziya ionkeçirici mühitdə metalın (reduksiyaedicinin) anod oksidləşməsi,

$$M - ne \rightarrow M^{n+}$$

oksidləşdiricinin isə katod reduksiyası

$$Ox + ne \rightarrow Red$$

proseslərini özündə birləşdirir.

Korroziya zamanı oksidləşdirici rolunu O_2, Cl_2, H^+, Fe^{3+}, NO_3^- və s. oynaya bilər. Bir çox hallarda korroziya zamanı oksigenin reduksiyası baş verir:

Neytral və ya qələvi mühitdə:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

Turş mühıtdə:

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$$

Hidrogenin ayrılması:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Oksigenin iştirakı ilə gedən elektrokimyəvi korroziya *oksigen udulmaqla korroziya* (şək.10.2), hidrogen ionlarının iştirakı ılə gedən elektrokimyəvi korroziya isə *hidrogen ayrılmaqla korroziya* adlanır (şək.10.3). Elektrolit rolunu duzların, turşuların və əsasların məhlulları, tərkibində oksigen, karbon qazı, kükürd 4-oksid olan atmosfer suyu, dəniz suyu, torpaq suyu oynaya bilər.

Elektrokimyəvi korroziyada anod və katod reaksiyaları ilə yanaşı metalda elektronların, məhlulda isə ionların hərəkəti baş verir. Elektrokimyəvi korroziyalarda həmçinin ikinci tərtib reaksiyalar da meydana çıxır. Məsələn, metal ionları katod reaksiyası hesabına mühitdə qatılığı artan OH^- -ionları ilə Me(OH)n tərkibli hidroksidlər əmələ gətirir:

$$M^{n+} + nOH^- \rightarrow M(OH)_n$$

Elektrokimyəvi korroziyanın qalvanik elementdə gedən prosesdən əsas fərqi onda xarici dövrənin olmamasıdır. Belə ki, korroziya zamanı elektronlar metaldan xaricə çıxmayaraq metalın daxilində hərəkət edirlər. Metalın oksidləşməsinin kimyəvi enerjisi iş şəklində deyil, istilik şəklində meydana çıxır. Elektrokimyəvi korroziyanı iki növə ayırmaq olar.

1.Öz-özünə əmələ gələn qalvanik dövrədə metalın anod rolunu oynayaraq oksidləşməsi. Belə elektokimyəvi korroziya *qalvanokorroziya* adlanır.

2.Xarici cərəyan mənbəyindən ayrılan cərəyanın (azan cərəyanın) təsirindən öz-özünə yaranan elektroliz sistemində metalın anod rolunu oynayaraq oksidləşməsi. Bu tip elektrokimyəvi korroziya *elektrokorroziya* adlanır.

Qalvanokorroziyada metal adətən anod rolunu oynayır. Katod rolunu isə elektronkeçiriciliyinə malik çox müxtəlif maddələr oynaya bilər. Buraya anoda nisbətən daha elekronofilliyə malik metallar, məsələn, Sn, Pb, Hg, Aq və s.; elektronkeçiricili-

yinə malik çox müxtəlif qeyri-metal materiallar, məsələn, pas, qrafit dənəcikləri, kömür, sementit (Fe_3C) və s. daxildir.

Korroziyaya uğrayan metalda əmələ gələn elektrod sahələrinin ölçülərinə görə qalvanokorroziya mikro- və makroqalvanokorroziyaya ayrılır.

Mikroqalvanokorroziya. Bu korroziyanın əsasında metalın qeyri-bircinsli səthinin ionkeçirici mühitlə-elektrolitlə təmasda olduqda çox sayda mikroqalvanik cütlərin əmələ gəlməsi durur. Belə qalvanik cütlərin eyni vaxtda işləməsi əsas metalın korroziyasına səbəb olur. Mikroqalvanik korroziyaya misal olaraq poladın korroziyası ilə tanış olaq.

Məlumdur ki, polad nəmli havada olduqda korroziyaya məruz qalır. Bu zaman havanın nəmi nə qədər çox olarsa korroziya bir o qədər sürətlə davam edir. Metalın səthini örtmüş su pərdəsinin tərkibində H^+, OH^-, HCO_3^-, həll olmuş O_2 və s. olur. Odur ki, bu təbəqə elektrolit kimi ionkeçirici faza rolunu oynayır. Nəticədə dəmir anod, onun tərkibinə daxil olan qarışıqlar, məsələn, qrafit isə katod rolunu oynayaraq ionkecirici faza ilə birlikdə çoxlu sayda qalvanik cütlər əmələ qətirir. Bu cütlərin eyni vaxtda işləməsi poladın elektrokimyəvi korroziyasına səbəb olur. Bu korroziyanın əsasında duran prosesləri sxematik göstərək:

+ (Fe) Anod prosesi: $2Fe - 2e \rightarrow 2Fe^2$

– (qrafit) Katod prosesi: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$

İkinci tərtib reaksiyalar:

1.Dəmir 2-hidroksidin əmələ gəlməsı:

$$2Fe^{2+} + 4OH^- = 2Fe(OH)_2$$

2.Oksigenin və nəmin təsirindən qonur rəngli hidratın əmələ gəlməsı:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

1. Qismən dehidratlaşma:

$$Fe(OH)_3 \rightarrow Fe\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} + H_2O$$

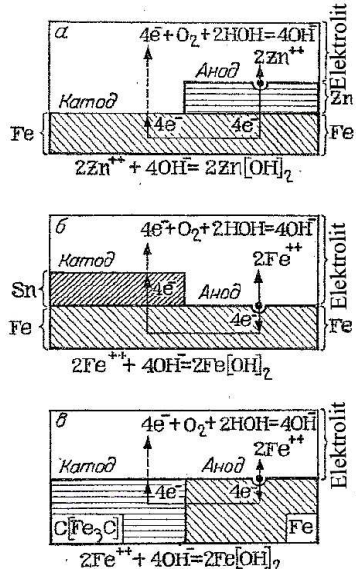
$Fe(OH)_3 \rightarrow Fe\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$ və ya $Fe_2O_3.H_2O$ tərkibinə görə ən çox təsadüf olunan qonur rənglı pasın tərkibini təqribi ifadə edir.

Qalvanokorroziya praktikada ən çox təsadüf olunan hadisədir. Bu onunla bağlıdır ki, hətta xarıci görünüşünə görə bircinsli görünən metallar belə əksər hallarda müxtəlif kimyəvi təbiətli ayrı-ayrı dənəciklərdən təşkil olunurlar.

Məsələn, dəmir və poladin tərkibində qrafit, kömür, sementit və s. kimi qarışıqlar vardır. Əksər ərintilərdə iki və daha çox metalların mikroskopik kristalları kontaktda olurlar. Mikro-quruluşca qeyri-bircinsli olan belə metallar elektrolitlə təmasda olduqda metalın səthində korroziya cərəyanı əmələ gəlmış olur.

Bu zaman ərintidə əsas metala nisbətən daha elekronofil olan metal əsas metalın korroziyasına səbəb olur.

Makroqalvanokorroziya. Makroqalvanokorroziyada qalvanik dövrəni əmələ gətirən elektrodları vizual müşahidə etmək mümkündür.



Şəkil.10.2.Sinklənmiş dəmirdə sinkin qalaylanmış dəmirdə və poladda dəmirin atmosferdə qalvanokorroziyası

Makroqalvanokorroziyada gedən prosesləri praktiki maraq kəsb edən Fe-Zn; Fe-Sn sistemlərində nəmli havada meydana çıxan elektrokimyəvi proseslər misalında izah edək:

1)Zn / Fe c ü t ü n d ə k o r r o z i y a p r o s e s i. Zn dəmirdən aktiv metal olduğundan qalvanik cütün anodunu təşkil edərək oksidləşməyə məruz qalır:

Anod (Zn) prosesi: $2Zn - 4e \rightarrow 2Zn^{2+}$

Katod (Fe) prosesi: $2H_2O + O_2 + 4e \rightarrow 4OH^-$

$$2Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Zn(OH)_2$$

Beləliklə, Zn / Fe qalvanik cütünün işləməsi sayəsində sink oksidləşərək korroziyaya uğrayır, dəmir isə sinkdən dəmirə verilən elektronların hesabına korroziyadan qorunmuş olur.

2) Sn / Fe c ü t ü n d ə k o r r o z i y a p r o s e s i:

Bu halda dəmir misdən aktiv metal olduğundan qalvanik cütun anodu rolunu dəmir, katodu rolunu isə qalay oynayacaqdır. Nəticədə dəmir oksidləşərək korroziyaya uğrayacaq, qalay isə dəmirdən verilən elektronların hesabına korroziyaya məruz qalmayacaqdır:

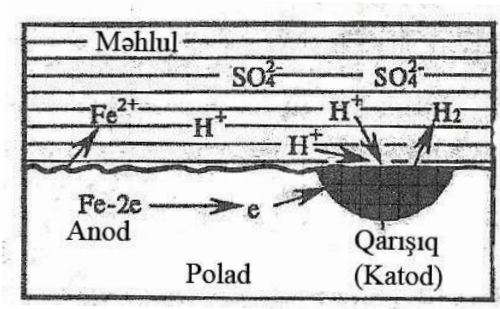
Anod (Fe) prosesi: $2Fe - 2e \rightarrow 2Fe^{2+}$

Katod (Sn) prosesi: $2H_2O + O_2 + 4e \rightarrow 4OH^-$

İkinci nov reaksiyalar göstərdiyimiz misalda olduğu kimi $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 .H_2O$ sxemi üzrə davam edir.

Oksigen udulmaqla korroziyaya aid göstərilən qalvanokorroziyaların sxemi şək. 10.2-də verilmişdir.

Hidrogen ayrılmaqla qalvanokorroziıyaya misal olaraq poladın turş mühitdə elektrokimyəvi korroziyasını misal göstərə bilərik (şək.10.3). Bu zaman anod sahəsində dəmirin oksidləşməsi, katod sahəsində isə hidrogenin ayrılması (reduksiyası) baş verir.



Şəkil 10.3. Poladın H_2SO_4 məhlulunda H_2 ayrılmaqla qalvanokorroziyası

+ (Fe)Anod prosesı: $Fe - 2e \rightarrow Fe^2$

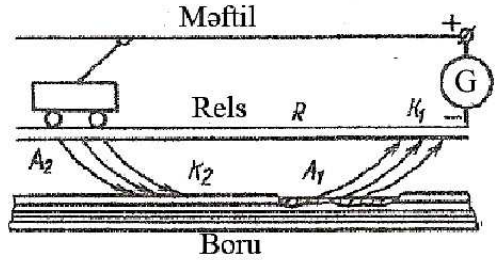
- (qrafit) Katod prosesi: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Elektrokorroziya. Bu tip korroziya xarici cərəyan mənbələrindən azan cərəyanların təsiri altında baş verir. Öz əsas yolundan ayrılan cərəyanlar *azan cərəyanlar* adlanır. Məsələn, nəmli torpaqda boru kəmərlərinin elektrokorroziyası azan cərəyanların təsiri nətıcəsində baş verir.

Azan cərəyanlara tramvay, metro və elektrik qatarlarının dəmir yollarından, sabit cərəyanla işləyən müxtəlif elektirik qurğularından çıxan cərəyan qolları kimi baxılır. Azan cərəyanlar yeraltı boru kəmərlərinin, qurğuların və kabellərin elektrokorroziyasına səbəb olur.

Misal olaraq nəmli torpaqda boru kəmərinin korroziyası ilə tanış olaq. Əsas cərəyanın generatora qayıdan yolu relslər olan tramvay xəttindən azan cərəyanın əmələ gəlmə sxemi şək. 10.4-də verilmişdir.

Relslərin birləşən hissələrində kontaktın lazımı keyfiyyətdə olmaması və onların torpaqdan kifayət qədər təcrid edilməməsi nəticəsində generatora qayıdan cərəyanın bir hissəsi ayrılaraq (azan cərəyan) nəmli torpağa (ion keçirici mühitə) keçir.



Şəkil 10.4. Azan cərəyanla korroziyanın sxemi

Generatordan (G) çıxan elektronların əsas axını relslərə daxil olur. Relslərin bir-birilə kontaktda olan hissəsində omik müqavimət yüksək olduğundan K_1 zonasında cərəyanın müəyyən hissəsi öz əsas yolundan budaqlanır.

Relsın bu hissəsi boru kəmərinin yaxın yerləşən hıssəsinə nəzərən katod rolunu oynayır. Bu hissədən (K_1 zonası) ayrılan elektronlar nəmli torpaqda olan O_2 molekulları (kifayət qədər turş torpaqlarda H^+ ionları ilə) ilə birləşir. Eyni zamanda borunun səthindən nəm torpağa Fe^{2+}- kationları daxil olduğundan bu hissə də anod rolunu oynayaraq korroziyaya məruz qalır.

Elektrokimyəvi korroziyanın termodinamikası. Elektrokimyəvi korroziya da Nibbs enerjisinin azalması istiqamətində özözünə gedən elektrokimyəvi oksidləşmə-reduksiya reaksiyasıdır.

Hibbs enerjisi ilə qalvanik elementin EHQ arasındakı $E_e = -\Delta G/nF$ (9.5) asılılığa əsasən korroziyanın mümkünlüyü qalvanik elementin EHQ-nin işarəsi ilə müəyyən olunur. Əgər elementin EHQ müsbət qiymət daşıyarsa, yəni $E_e > 0$ olarsa korroziya müəyyən şəraitdə baş verə bilər. Qalvanik dövrənin EHQ oksidləşdirici və reduksiyaedicilərin tarazlıq potensialları arasındakı fərqlə ölçülür: $E_e = E_{ok.} - E_{red.}$ olduğundan korroziya o zaman mümkün olur ki, oksidləşdiricinin potensialı metalın potensialına nisbətən müsbət qiymət daşısın:

$$E_{ok.} > E_{M^{n+}/M} \qquad 10.6$$

298 K-də oksigen elektrodunun potensialı aşağıdakı tənliklə ifadə olunu:

$$E_{O_2/2OH^-} = 1.23 + 0{,}0147 \lg p_{O_2} - 0{,}059\, pH$$

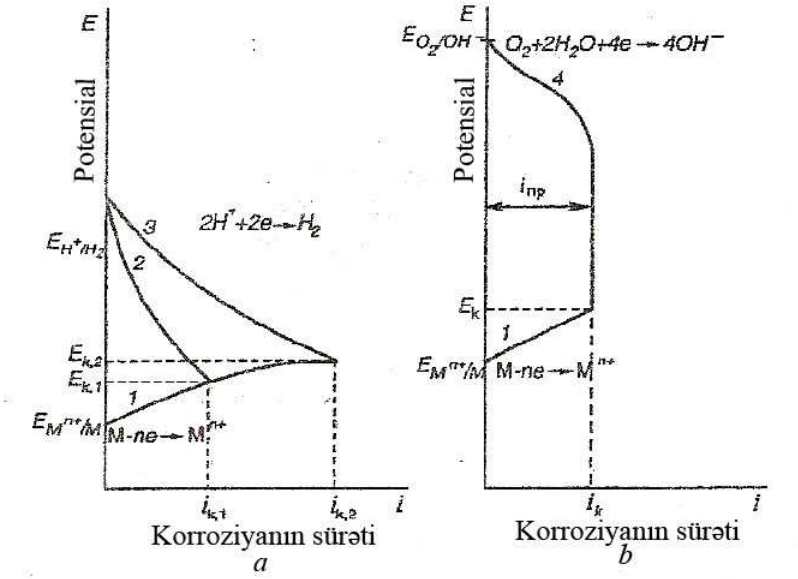
Hidrogen elektrodunun potensialı isə aşağıdakı tənliklə hesablana bilər:

$$E_{2H^+/H_2} = 0{,}059\, pH - 0{,}0295 \lg p_{H_2}$$

(10.6) tənliyi müxtəlif metalların korroziyaya uğraması mümkünlüyünü müəyyən edir. Əgər metalın potensialı oksigen elektrodunun potensialına nəzərən müsbət olarsa (şək.10.5, sahə 3) korroziya mümkün deyildir. Məsələn, qızılın potensialı mühitdə liqand iştirak etməzsə pH-ın bütün oblastında oksigen elektroduna nisbətən yüksək potensiala malik olduğundan korroziya oksigenin udulması və hidrogenin ayrılması ilə baş verə bilməz. Əgər metalın potensialı hidrogen elektrodunun potensialından müsbət olarsa (şək.10.5, sahə 2) oksigenin ayrılması ilə korroziya mümkün olduğu halda, hidrogen ayrılması ilə korroziya mümkün deyildir. Bir çox metalların potensialı 2 oblastında yerləşir. Nəhayət, əgər metalın potensialı hidrogen elektrodunun potensialına nisbətən mənfi olarsa, həm oksigenin udulması, həm də hidrogenin ayrılması ilə korroziya baş verə bilər (şək. 10.5, sahə 1). Belə metallara qələvi və qələvi-torpaq metalları, Fe, Al, Zn və s. daxildir.

Elektrokimyəvi korroziyanın sürəti. Metalın və oksidləşdiricinin potensiallar fərqi korroziyanın mümkünlüyünü müəyyən edir. Korroziyanın mühüm xarakteristikalarından birı onun sürətidir. Korroziyanın sürəti vahid zamanda metalın itkisi ilə müəyyən olunur və Faradey qanununa görə korroziyanın sürətini korroziya cərəyanının sıxlığı (i_k) ilə xarakterizə etmək olar. Elektrokimyəvi korroziya bir-birilə bağlı bir neçə ardıcıl mərhə-

lələrdən keçdiyindən korroziyanın sürəti limitləşdirici mərhələ adlanan ən az sürətlə gedən mərhələ ilə məyyən edilir. Korroziya törədici elementlər qısa qapanmış mikroelementlər olduğundan elektronun metalda hərəkət mərhələsi limitləşdirici mərhələ ola bilməz. Mikroelementlər arasında məsafə çox kicik olduğundan ionların məhlulda hərəkəti də korroziya prosesini limitləşdirmir. Deməli, korroziya prosesinin limitləşdirici mərhələsi rolunu ya metalın anod oksidləşməsi ya oksidləşdiricinin anod reduksiyası, ya da eyni zamanda bu proseslərin hər ikisi oynaya bilər.



Şəkil 10.5. Oksigenin udulması (*a*) və hidrogenin ayırılması (*b*) ilə gedən korroziya diaqramları.
1) metalın həllolmasının anod əyriləri; 2) yüksək (2) və az (3) ifrat gərginlikdə hidrogenin ayrılmasının katod əyriləri;
3) oksigenin

Korroziya prosesinin sürətinin (i_k) katod və anod proseslərinin sürətindən asılılığı adətən korroziya diaqramları şəklində verilir (şək.10.5).

Əyrilərin abzis oxunda kəsişmə nöqtələrinin proeksiyası korroziya cərəyanının sıxlığını, ordinat oxu üzərindəki proeksiyası isə korroziyaya uğrayan metalın və ya ərintinin stasionar potensialını müəyyən edir.

Limitləşdirici mərhələsi katod prosesi olan elektrokimyəvi korroziya ilə tanış olaq. Əksər metalların oksigenlə korroziyasının limitləşdirici mərhələsini katod prosesi təşkil edir:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

və ya

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$$

25^0S və p_{O_2} = 21 kPa-da (atmosferdə oksigenin parsial təzyiqi) oksigenin suda həllolma qabiliyyəti $2{,}6.10^{-4}$mol/l təşkil edir. Odur ki, oksigenin katod reduksiyası adətən oksigenin diffuziyası ilə limitləşir və reaksiya qatılıq polyarlaşması ilə davam edir (bax.9.6.Qatılıq polyarlaşması)).

Oksigenin reduksiyasının və korroziyanın maksimal sürəti oksigenin reduksiyasının həddcərəyanı sıxlığı (i_h) ilə müəyyən olunur:

$$i_h = 4FD_{O_2} c_{O_2} \delta^{-1} \qquad 10.7$$

Burada D_{O_2}-oksigenin diffuziya əmsalı, c_{O_2}-oksigenin məhlulda qatılığı, δ-isə diffuziya təbəqəsinin qalınlığıdır (10^{-3}-10^{-4}m).

Tənlikdən göründüyı kimi korroziyanın sürəti oksigenin diffuziya əmsalı və oksigenin qatılığı ilə düz mütənasibdir. Odur ki, korroziya ilə mübarizədə oksigenin elektrokimyəvi reduksiyasını tənzimləmək üçün oksigenin qatılığını azaltmaq lazımdır.

Bunu məhlula müvafiq reduksiyaedici daxil etmək və ya məhlul üzərində oksigenin təzyiqini azaltmaqla əldə etmək olar.

Əgər metal hidrogenə nisbətən mənfi potensiala malik olarsa korroziya oksigenin udulması və hidrogenin ayrılması ilə baş verir. Sistemdə oksigen olmazsa və ya oksigen tezliklə sərf olunarsa (sistem qapalı olduqda) korroziya ancaq hidrogenin ayrılması ilə baş verəcəkdir. Oksigen iştirak etdikdə bir sıra hallarda, məsələn, turşu məhlulunda sink, dəmir, manqan kimi metalların səthində hidrogenin ayrılma sürəti ilə müqayisədə oksigenin reduksiya sürəti zəif olur. Odur ki, belə hallarda metalın korroziyasında oksigenin reduksiyasını nəzərə almamaq olar. H^+-ionları yüksək hərəkiliyə malık olduqlarından korroziyanın sürətı hidrogen ionlarının reduksiya sürəti ilə müəyyən olunur:

$$H^+ + e \rightarrow H_{ads.}$$

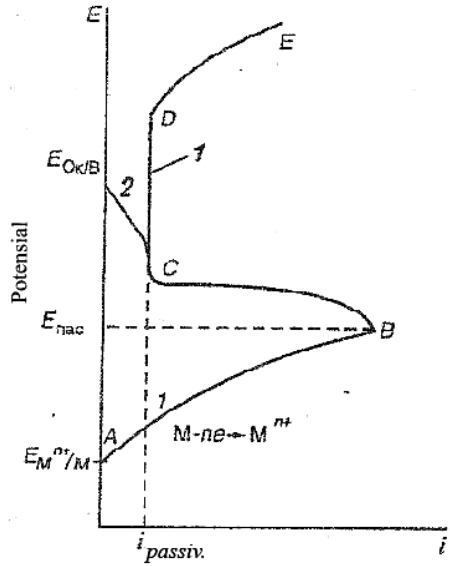
Hidrogenin katodda ayrılma sürəti temperatur və hidrogen ionlarının qatılığı ilə düz mütənasibdir. Bir sıra metallar, məsələn, Pt, Pd, Co, Ni və s hidrogenin ayrılmasını katalitikləşdirir və katod prosesi bu metalların səthində yüksək sürətlə baş verir. Odur ki, metalın və ya ərintinin tərkibində belə metal qarışıqları olduqda hidrogen ionlarının katod reduksiyası sürətlənmiş olur (şək.10.5 a, əy.3). Digər metallar, məsələn, Hg, Pb, Cd, Zn katod prosesinə katalitik təsir göstərmir və ya zəif katalitik təsirə malik olurlar və odur ki, katod prosesi zəif gedir (şək.10.5.a, əy.3).

Beləliklə, hidrogen ayrılması ilə gedən korroziyanı ləngitmək üçün temperaturu və hidrogen ionlarının qatılığını azaltmaq, metalı hidrogenin ayrılmasını katalitikləşdirən qarışıqlardan təmizləmək və ya metalın səthini mühitdən izoləetmək lazımdır.

Bəzən korroziyanın əsasında anod prosesləri durur. Adətən bu hala passivləmə xassəsinə malik metallarda, məsələn, Al, Cr, Ti, Zr, Ni, Ta və s. müşahidə olunur. *Metalın anod prosesinin tormozlaşması hesabına korroziyaya qarşı yüksək davamlı halı passivlik adlanır.*

Passiv metalların korroziyası termodinamik baxımdan mümkün ($\Delta G_k < O$) olmasına baxmayaraq, onların anod həll olması olduqca ləng gedir və metal praktiki korroziyaya uğramır. Passivləşmə metalın səthinə oksid və digər tərkibli örtüklərin əmələ gəlməsi ilə bağlıdır. Məsələn, alüminiumda Al_2O_3, xromda Cr_2O_3, titanda TiO_2, tantalda Ta_2O_5 və s. buna misal ola bilər.

Korroziya diaqramından (şək.10.6)) göründüyü kimi metalın anod həll olması bir neçə sahələri əhatə edir. Birinci sahədə (AB) metalın aktiv həll olması baş verir.



Şəril 10.6. Passivləşən metalın korroziya diaqramı 1-metalın həll olmasının anod əyrisi; 2-oksigenin reduksiyasının katod əyrisi

Passiv müdafiə örtüyünün əmələ gəlmə potensialına çatdıqda metal müvafiq tərkibli passiv pərdə ilə örtülür və onun həll olma prosesi passivləşmə potensialına qədər kəskin azalır (BC sahəsi) və buna uyğun olaraq korroziya prosesinin sürəti də ($i_k = i_{pas.}$) kəskin azalır (CD sahəsi).

Müəyyən potensialda (ifratpassivləşmə potensialı, D nöqtəsi) metalın anod həll oması başqa mexanizm üzrə gedə bilər və korroziyanın sürəti yenidən artar (DE sahəsi).

Beləliklə, elektrokimyəvi korroziya metalın anod həll olması və oksidləşdiricinin katod reduksiyasından ibarət qoşulmuş proseslər sistemindən keçir. Korroziya zamanı bu və ya digər katod prosesinin mümkünlüyü anod və katod proseslərinin potensialları arasındakı fərqdən asılıdır. Oksigenin udulması ilə gedən korroziya oksigenin diffuziyası ilə limitləşir, onun qatılığının artması ilə artır və temperaturdan asılıdır.

Hidrogenin ayrılması ilə gedən korroziya metalın tərkibindəki qarışıqlardan asılıdır və temperatur artdıqca artır.

10.3. METALLARIN KORROZİYADAN QORUNMASI.

Metalları korroziyadan qorumaq üçün onların potensialını dəyişmək, passivləşdirmək, oksidləşdiricinin qatılığını azaltmaq, metalın səthini oksidləşdiricidən izolə etmək, metalın tərkibini dəyişmək və s. kimi metodlardan istifadə olunur.

Bu və ya digər üsulun seçilməsi onun effektivliyi və iqtisadi səmərəsi ilə bağlıdır. Korroziyadan qorunmanın bütün üsullarını şərti olaraq aşağıdakı qruplara ayırmaq olar: 1) metalların lehirlənməsi; 2) metal və qeyri-metal örtüklərdən istifadə; 3) elektrokimyəvi müdafiə; 4) korroziya mühitinin dəyişdirilməsi.

Metalların lehirlənməsi. Lehirlənmə metalların korroziyadan qorunmasının effektiv üsullarından biridir. Lehirlənmə zamanı ərintinin tərkibinə metalı passivləşdirən komponentlər, məsələn, xrom, nikel, volfram və s. əlavə edilir.

Qaz korroziyasında lehirləmədən geniş istifadə olunur. Məsələn, poladların tərkibinə Ti, Cu, Cr və Ni daxil etdikdə metalın səthində korroziya məhsullarından ibarət sıx örtük pərdəsi əmələ gəlir ki, bu da metalı sonrakı korroziyadan qorumuş olur. Bu məqsədlə istiliyə davamlı ərintilərdən istifadə olunur. Metalların və ərintilərin istiliyə dvamlılığını əldə etmək üçün də lehirləyici maddələrdən, məsələn, poladın lehirlənməsində Cr, Al və Si-dan istifadə olunur. Yüksək temperaturda bu elementlər dəmirə nisbətən aktiv oksidləşərək Cr_2O_3, Al_2O_2, SiO_2-dən ibarət poladın səthində onu korroziyadan qoruyan oksidlərdən ibarət sıx müdafiə örtüyü əmələ gəlir. Tərkibində 9-1% Cr olan poladlar qaz turbinlərinin pərlərinin, reaktiv mühərriklərin hissələrinin hazırlanmasında, daxili yanacaq mühərriklərinin istehsalında və s. tətbiq olunur.

Cr-Al-Fe ərintiləri olduqca yüksək dərəcədə istiliyə davamlılığı ilə xarakterizə olunur. Məsələn, tərkibində 30% Cr, 5% Al, 0,5 % Si olan ərinti havada 1300^0S-yə qədər davamlıdır. Bu ərintilərdən müqavimət sobalarının spirallarının və digər qızdırıcı hissələrinin hazırlanmasında istifadə olunur.

Tərkibində 20% Cr, 80% Ni olan ərinti havada 1150^0S-ə qədər davamlıdır. Bu ərinti odadavamlı ərintilər içərisində ən yaxşılarından biri hesab edilir.

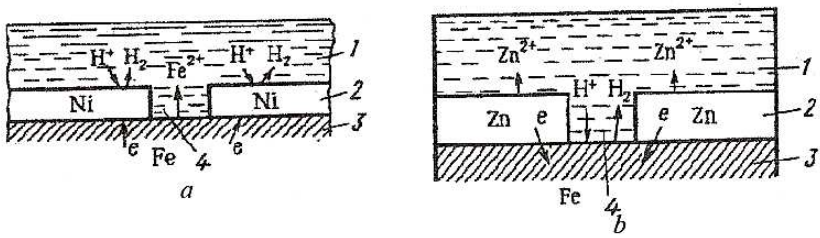
Lehirlənmədən həmçinin elektrokimyəvi korroziyanın sürətinin azaldilmasında, xüsusən də hidrogenin ayrılması ilə korroziyada istifadə olunur. Korroziyaya davamlı ərintilərə tərkibində lehirləyici element kimi Cr, Ni və digər elementlər olan paslanmayan poladları misal göstərmək olar.

Müdafiə örtükləri. Metalı korroziyadan qorumaq üçün onun səthində süni yaradılmış örtüklər müdafiə örtükləri adlanır. Örtüyün seçilməsi metalın işlədiyi şəraiti nəzərə almaqla müəyyən edilir.

Əgər örtük metalı qorumaqla yanaşı ona xarici gözəllik də verirsə, belə ortüklər *müdafiə-dekorativ* örtüklər adlanır.

*Metal örtüklər***.** Metal örtüklərin hazırlanmasında təmiz metallardan (Al, Zn, Cd, Ni, Cu, Cr, Ag və s.) və həmçinin onların ərintilərindən (tunc, latun və s.) istifadə olunur. Metal örtükləri katod və anod örtüklərinə təsnif edirlər. Katod örtüklərinə verilmiş mühitdə potensialı əsas metalın potensialına nisbətən daha müsbət olan metal örtüklər daxildir. Katod örtüklərinə misal olaraq poladın səthinin mislənməsini, nikellənməsini, gümüşlənməsini misal göstərə bilərik. Örtüyün tamlığı pozulduqda korrozia qalvanik elementi əmələ gəlir. Bu zaman əsas metal anod rolunu oynayaraq həll olmaya (oksidləşməyə) məruz qalır, katod rolunu oynayan örtükdə isə oksigen udulur və ya hidrogen ayrılır (şək.10.6 *a*).

Anod örtüklərində örtük metalı əsas metala nisbətən daha mənfi potensiala malik olur. Belə örtüklərə misal olaraq poladın səthinə çəkilmiş sink örtüyünü göstərə bilərik. Bu zaman əsas metal katod rolunu oynadığından korroziyaya uğramır (şək. 10.6 *b*). Metalların potensialları məhlulun tərkibindən asılı olduğundan, məhlulun tərkibi dəyişdikdə örtüyün xarakteri də dəyişə bilər.



Şəkil 10.7. Katod (a) və anod (*b*) örtüklərinin məsamələrində dəmirin turşu məhlulunda korroziya sxemi
1-məhlul; 2-örtük; 3-əsas metal; 4-məsamə

Metal örtüklərini almaq üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur. Buraya elektrokimyəvi (qalvanik örtüklər) (bax 9.7), ərimiş metala daxil etmək üçün *metallaşdırma, termodiffuziya və kimyəvi üsullarla* əldə edilən örtüklər daxildir.

Ərimiş sinkə və qalaya metal əşyanı daxil etməklə onun səthini sinkləmək (qaynar sinkləmə) və qalaylamaq (qaynar qalaylama) olar.

Metallaşdıma üsulunda örtük əmələ gətirici metalın ərimiş məhlulu sıxılmış hava vasitəsi ilə korroziyadan qorunan metalın səthinə çəkilməsindən geniş istifadə olunur..

Termodiffuziyada səthi örtüləcək əşya örtük üçün götürülmüş metalın tozuna daxil edilrək yüksək temperaturda qızdırılır. Bu zaman toz metalın səthinə diffuziya edərək qoruyucu örtük əmələ gətirir.

Termodiffuziyadan odadavamlı alüminium (alitirləşmə), silisium (silisiumlaşdırma), xrom (xromlaşdırma), titan (titanlaşdırma), sink (sinkləmə) ötüklərinin alınmasında geniş istifadə olunur.

Kimyəvi üsulda qorucu metal örtüklərinin əldə edilməsi örtük əmələ gətirici metalın müvafiq birləşməsinin metalın səthində reduksiyaedicilərlə, məsələn, hipofosfit, hidrogen, hidrazin və s. ilə sərbəst metala qədər reduksiya olunmasına əsaslanır. Reaksiya zamanı əmələ gələn qoruyucu metal əsas metalın səthində çökərək müdafiə örtüyü əmələ gətirir. Məsələn, mis örtüyünü almaq üçün reduksiyaedici kimi formaldehiddən istifadə olunur:

$$Cu^{2+} + 2CH_2O + 4OH^- = Cu + 2HCOO^- + H_2 + 2H_2O$$

Qeyri-metal örtüklər. Qeyri-metal örtüklər həm üzvi və həm də qeyri-üzvi təbiətli ola bilər. Bu halda müdafiə örtüyü metalı ətraf mühitdən izolə etməklə onu korroziyadan qoruyur. Qeyri-üzvi örtük kimi emallardan, metal oksidlərindən, xrom və fosfor birləşmələrindən və s. istifadə olunur. Üzvi örtüklərə lakboya örtükləri, qətranlar, plastik kütlələr, polimer örtüklər və s. daxildir.

Elektrokimyəvi müdafiə. Bu metodun əsasında korroziya prosesinin anod və ya katod reaksiyalarının tormozlaşdırılması

durur. Elektrokimyəvi müdafiə qorunan konstruksiyanın protektora, yəni daha mənfi elektrod potensialına malik metala birləşdirməklə, həmçinin xaricdən verilən cərəyanın hesabına meydana çıxan anod (anod müdafiəsi) və ya katod (katod müdafiəsi) polyarlaşması hesabına həyata keçirilir.

Protektorla müdafiədə korroziyadan qorunacaq əşya potensialı metal əşyanın potensialından xeyli mənfi olan metala və ya ərintiyə birləşdirilir (şək.10.8). Belə metallar və ərintilər protektorlar adlanır. Protektor kimi alüminium, maqnezium və sink ərintilərindən istifadə olunur.

Korroziya mühitində, məsələn, dəniz suyunda metal protektor həll olur, qorunan metal əşyada isə hidrogen ayrılır.

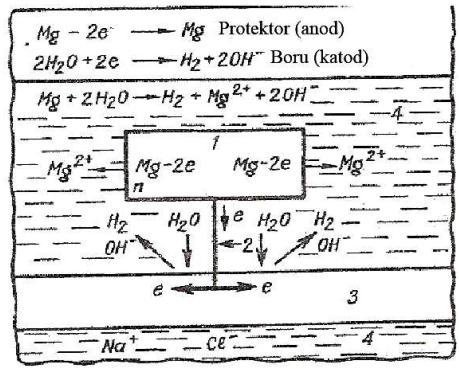
$$Al - 3e \rightarrow Al^{3+} \text{ və ya } Mg - 2e \rightarrow Mg^{2+}$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Katod polyarlaşmasında (müdafiəsində) yeraltı boru kəmərlərinin, kabellərin qorunmasında istifadə olunur.

Katod müdafiəsi sualtı qayıqlara, su rezervuarlarına, buruq platformalarına, dəniz borularına və kimya zavodları avadanlıqlarına və s. tətbiq edilir.

Katod müdafiəsində korroziyadan qorunan əşya xarici sabit cərəyan mənbəyinin mənfi qütbünə birləşdirilir. Odur ki,



Şəkil. 10.8. Polad boru-kəmərinin dəniz suyunda maqneziumla protektor müdafəsinin sxemi 1-protektor; 2-birəşdirici naqil; 3-boru; 4-dəniz suyu.

əşya katod rolunu oynayır, anod olaraq köməkçi materiallardan adətən polad elektroddan istifadə olunur. Bu zaman köməkçi elektrod (anod) həll olur:

$$M - ne \rightarrow M^{n+}$$

Katodda isə (qorunan qurğuda) hidrogen ayrılır:

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Anod müdafiəsində qorunan metal həll olma zamanı passiv pərdə ilə örtülür. Məsələn:

$$2Cr + 3H_2O - 6e \rightarrow Cr_2O_3 + 6H^+$$

Bu metod potensialı müsbət tərəfə dəyişdikdə passivləşmə qabiliyyəti olan metallara tətbiq olunur. Belə metallara Ni, Cr, Ti, Zr və s. daxildir. Anod müdafiəsindən paslanmayan poladların sulfat turşusu ilə kontaktında istifadə olunur.

Korroziya mühitinin xassələrinin dəyişməsi. Mühitin aqressivliyini azaltmaq üçün korroziya üçün təhlükəli komponentlərin qatılığını azaldırlar. Məsələn, neytral mühitdə adətən korroziya oksigenin udulması ilə gedir. Odur ki, O_2-ni ayırmaq (məsələn, qaynatmaqla) və reduksiyaedicilərin (məsələn, sulfitlər, hidrazin və s.) köməyi ilə reduksiya etmək lazım gəlir. Məsələn:

$$O_2 + N_2H_4 = N_2 + 2H_2O$$

Mühitin korroziyaya aqressivliyini azaltmaq üçün hidrogen ionlarının qatılığının azaldılmasından da istifadə olunur.

Korroziyadan qorunmada inqibitorlardan geniş istifadə olunur. *Metal yerləşən mühitə az miqdarda əlavə etdikdə metalın korroziya sürətini əsaslı dərəcədə dəyişən maddələrə inqibitorlar*

deyilir. İnqibitorlar adətən sabit həcmli sistemlərdə: kimyəvi cihazlarda, soyutma sistemlərində, buxar generatorlarında və s. tətbiq olunur. İnqibitorlar həmçinin qazların və neftin nəql olunmasında, yanacaq-sürtgü maddələri və üzvi mühitlərdə, dəniz suyunda və s. korroziyadan qorunmada istifadə olunur.

Elektrokimyəvi korroziya proseslərinə təsir mexanizminə görə inqibitorlar adsorbsiya və passivləşdirici inqibitorlara təsnif olunur. Tərkibinə görə inqibitorlar qeyri-üzvi və üzvi maddələrə ayrılır.

Əksər inqibitorların təsir mexanizmi korroziyaya uğrayan səthdə inqibitorun adsorbsiyası ilə əlaqədar katod və anod proseslərinin tormozlaşması ilə əlaqədardır.

Maşınların, cihazların və digər metal əşyaların hava atmosferində istismarında uçucu inqibitorlardan istifadə olunur.

Passivləşdirici inqibitorlar metalın səthində onu passivləşdirən müdafiə pərdəsi əmələ gətirir. Belə inqibitorlara qeyri-üzvi oksidləşdiricilər ($NaNO_2$, $Na_2Cr_2O_7$, H_2O_2) və metalla az həllolan birləşmələr əmələ gətirən maddələr (polifosfatlar, silikatlar, natrium-karbonat, kalsium, maqnezium birləşmələri və s.) daxildir. İnqibitorların təsir effektliyi mühitin pH-dan çox asılıdır. Bu baxımdan inqibitorları turşu, qələvi və neytral inqibitorlara ayirirlar.

Azan cərəyanlardan qorunma. Azan cərəyanla (bax 10.2) korroziyaya qarşı mübarizə aparmaq üçün birinci növbədə azan cərəyani azaltmaq lazımdır. Bu bxımdan elektrikləşdirilmiş dəmir yollarında relslərın qovşaq hissələrində kontaktların keyfiyyətini yüksəltmək, relslərlə torpaq arasında müqaviməti artırmaq lazım gəlir.

BÖLMƏ 4

KİMYANIN SEÇİLMİŞ MƏSƏLƏLƏRİ

Dördüncu bölmədə əvvəlki bölmələrdə verilmiş umum nəzəri biliklər əsasında müəyyən istiqamətlər və ixtisas qrupları üçün böyük əhəmiyyət kəsb edən materiallar verilmişdir. Bölməyə çoxlu sayda müxtəlif maddələrin xassələri və onların tətbiq sahələri ilə yanaşı kimyanın, kimyəvi analizin və ekologiyanin qarşılıqlı əlaqəsi, həmçinin nüvə-kimyəvi proseslərin qısa şərhi kimi müxtəlif məsələlər də daxil edilmişdir.

Bölmənin öyrənilməsi kimyəvi proseslərin insan həyatında rolunu, iqtisadiyyatın bütün sahələrində kimyanın daim genişlənən müsbət və mənfi nəticələrini dərindən başa düşməyə imkan verir.

On birinci fəsil

METALLARIN KİMYASI

Metalların texnikada çox mühüm əhəmiyyətini nəzərə alaraq bölməni metalların kimyası ilə başlamaq məqsədə uyğun hesab edilmişdir. Dərsliyin həcminin məhdudluğu ilə bağlı bütün metalların deyil, əsasən ən çox tətbiq olunan metalların xassələri şərh edilmişdir. Bu zaman əsas yer elementlərin qruplar və ailələr üzrə ümumi xarakterizəsinə ayrılmışdır. Metalların öyrənilməsinə keçməzdən əvvəl bəsit maddələr və kimyəvi birləşmələrlə tanış olaq.

11.1. BƏSİT MADDƏLƏR VƏ BİRLƏŞMƏLƏR

Bəsit maddələrin allotropiyası. Eyni element atomlarından təşkil olunan maddələr bəsit maddələr adlanır. Bəsit maddələrin sayı (təxminən 400) elementlərin sayından kifayət qədər çoxdur. Bunun səbəbi onların müxtəlif allotropik şəkildəyişmələr əmələ gətirməsi ilə bağlıdır. *Eyni elementin bir neçə bəsit maddə əmələ-gətirmə xassəsi allotropiya adlanır*. Əmələ gələn bəsit maddələrə isə *allotropik şəkildəyişmələr (modifikasiyalar*) deyilir. Allotropiya *tərkib* və *forma allotropiyasına* ayrılır. Tərkib allotropiyası molekulda atomların sayının müxtəlifliyi (məsələn, oksigen-O_2, ozon-O_3), forma allotropiyası isə eyni elementə məxsus allotropik şəkildəyişmələrdə hissəciklərin fəzada müxtəlif cür yerləşməsi (kristal quruluşlarının müxtəlifliyi) ilə bağlıdır. Forma allotropiyasına almaz və qrafiti, boz və sarı sürməni, ağ və boz qalayı misal göstərə bilərik. Allotropik şəkildəyişmələr adətən α, β, γ və s. hərflərlə göstərilir.

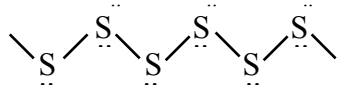
Bu zaman istifadə olunan hərfi işarə allotropik şəkildəyişmənin temperatura davamlılığını göstərir.Temperatura ən az davamlı şəkildəyişmə α-, ona nisbətən davamlı şəkildəyişmə β-forma və s. ardıcıllıqla göstərilir.

Elementin allotropik şəkildəyişmələr əmələ gətirmə qabiliyyəti rabitənin tipini müəyyən edən atomun, molekulun və kristalın quruluşu ilə bağlıdır. Misal olaraq üçüncu dövr elementlərinin əmələ gətirdikləri bəsit maddələrin tipi və quruluşu ilə tanış olaq.

Arqon tamamlanmış valent təbəqəsinə ($3s^2 3p^6$) malikdir və molekulu (eləcə də bütun təsirsiz qazların) bir atomludur. Arqon və onun anoloqları bərk halda atomlardan ibarət molekulyar kristal qəfəsə malik olub yüksək koordinasiya ədədi ilə (həcmi-mərkəzləşmiş kub və ya heksaqonal qəfəs) xarakterizə olunur.

Xlorun valent təbəqəsində bir qoşalaşmamış elektron olduğundan ($3s^2 3p_z^2 3p_x^2 3p_y^1$) atomlar molekul halına yalnız bir yolla keçə bilər. Xlor bərk halda Cl_2 molekullarından təşkil olunmuş molekulyar kristal qəfəsə malikdir.

Qoşalaşmamış elektonların sayının artması elementlər üçün allotropik şəkildəyişmələr əmələ gətirmək imkanı yaradır. Məsələn, iki qoşalaşmamış elektrona malik kükürd ($3s^2 3p_z^2 3p_x^1 3p_y^1$) atomları üçün ziqzaqvari zəncirdə birləşmək daha xarakterikdir:



Göstərilən sxemə uyğun olaraq kükurd adi şəraitdə davamlı olan səkkizatomlu kükürdə malik ziqzaqvarı qapalı həndəsi formalı allotropik şəkildəyişmə əmələ dətirir.

S_8 molekulu ilə yanaşı kukürd açıqzəncirli S_∞, qapalı quruluşlu S_6, S_4 və habelə hantel tipli S_2 molekullarını əmələ gətirir.

Üç qoşalaşmamış elektrona malik fosfor atomları ($3s^2 3p_z^1 3p_x^1 3p_y^1$) birləşərək ikiölçülü polimer $P_{2\infty}$, pramidal, tetraedrik quruluşlu molekullar əmələ gətirirlər.

Silisium üçün ($3s^2 3p^2$) sp^3-hibridləşmənin nəticəsi olaraq üçölçülü almaz tipli quruluş $Si_{3\infty}$ ən davamlıdır.

Silisiumdan alüminiuma, daha sonra s-elementi olan maqneziuma keçdikdə valent elektronlarını sayı azalır, boş orbitalların sayı isə artır. Bu isə ikimərkəzli kovalent rabitənin davamlılığını azaldır, çoxmərkəzli delokalaşmıs rabitənın və nəhayət metal rabitəsinin əmələ gəlməsinə meylliyi gücləndirir.

Metallar və qeyri-metallar. Bəsit maddələri rabitənin tipinə görə xassələri bir-birindən əsaslı fərqlənən metallar və qeyri-metallar adlanan iki qrupa təsnif etmək olar. Metallarda rabitə metal, qeyri-metallarda isə kovalent rabitədən ibarətdir. Lakin bu rabitələr arasında kəskin sərhəd olmadığı üçün metallar və qeyri-metallar arasında da kəskin sərhəd yoxdur (cəd.11.1). Polimetallar həm metallara, həm də qeyri-metallara məxsus xassələrə malik olurlar. Məsələn, boz arsen metalı parlaqlığa malik olub elektriki keçirdiyi halda, sarı arsen tipik qeyri-metal xassələri göstərir.

Cədvəl 11.1 Metal və qeyri-metalların xarakterik xassələri.

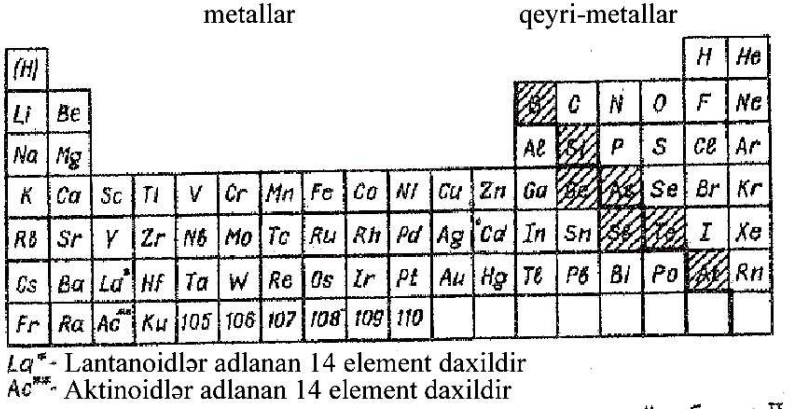
Xarakterik xassələr	
Metallar	Qeyri-metallar
Kristallarında metal rabitəsi	Əksər bəsit maddələrdə kovalent rabitə
Metalı parlaqlıq	Müxtəlif rəngli formada olurlar
Elektriki və istiliyi yaxşı keçirir.	Elektriki və istiliyi pis keçirirlər
Plastikliyə malikdir	Kristallik halda kövrək olurlar
Reduksiyaedicidirlər	Bir çoxları oksidləşdirici xassəlidir
Oksidləri ion xarakterlidir və suda həll olduqda əsaslar əmələ gətirirlər	Əksər oksidləri kovəlent xarakterlidir Suda həll olduqda turşu məhlulları əmələ gətirirlər

Şək.11.1–dən görünür ki, elementlərin əksəriyyəti sərbəst halda metallardır. Metallar *s, p, d* və *f*-metallarına təsnif olunduğu halda qeyri-metallar iki *s* və *p*- elementlərindən təşkildir.

Kimyəvi birləşmələr. Metalların birləşmələrini ikielementli (binar), üçelementli və çoxelementli birləşmələrə ayırmaq olar. Binar birləşmələri də oksidlərə, sulfidlərə, halogenidlərə, nitridlərə, karbidlərə və digər mürəkkəb maddələrə təsnif edilir. Bir-

ləşmələri də özlüyündə sabit (daltanoidlər) və qeyri-sabit (bertolloidlər) tərkibli birləşmələrə bölmək olar. Sabit tərkibli birləşmələr tərkibin sabitlik və həndəsi nisbətlər qanununa tabe olurlar (məsələn, H_2O, SO_2, H_2SO_3, CO_2, NO_2 və s.). Bertolloidlərin isə tərkibi sabit olmayıb müəyyən intervallarda dəyişir.

Prinsip etibarı ilə ixtiyari bərk maddə molekulyar qəfəsli maddələri çıxmaq şərtilə bertolloiddir.



Şəkil 11.1. Metal və qeyri-metalların dövri sistemdə yerləşməsi

11.2. METALLARIN FİZİKİ VƏ KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

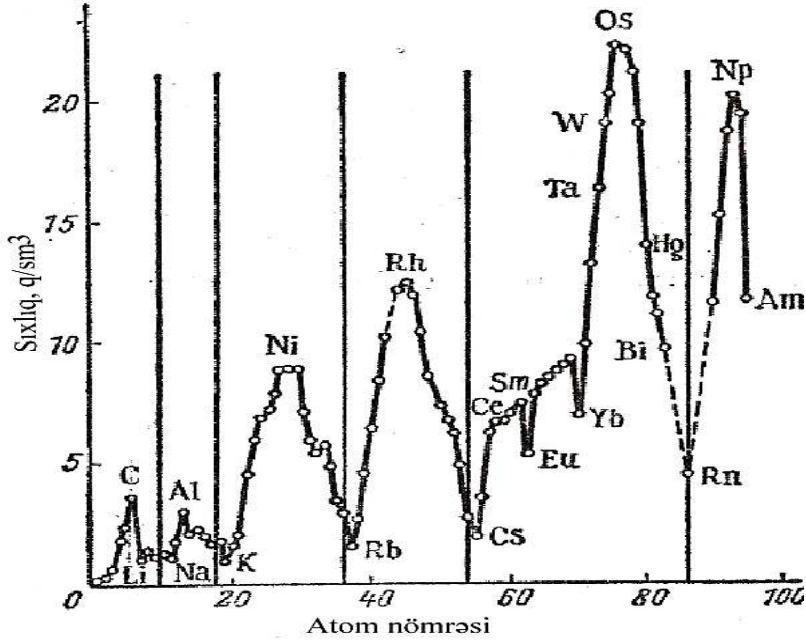
Metalların fiziki xassələri. 4-cü fəsildə (bax 4.5. Kristalların zona nəzəriyyəsi) göstərdiyimiz kimi metalların kristal qəfəsində metal ionları bir-birilə delokallaşmış hərəki elektronlarla əlaqələnmiş olurlar. Metallarda keçirici zonada molekulyar orbitallar arasında enerji fərqi çox az olduğundan elektronlar bir-birinə nəzərən həyəcanlanaraq bir orbitaldan digərinə asanlıqla keçə bilir. Metalların istiliyi və elektrik cərəyanını yaxşı keçirməsi metal rabitənin göstərilən delokallığı ilə bağlıdır. Ən yaxşı elektrik cərəyanını keçirən metallara Ag, Cu, Au, və Al daxildir.

Metal rabitənin delokallığı ilə əlaqədar olaraq metalın kristal qəfəsində atomlararası rabitə qırılmadan atomlar bir-birinə nəzərən yerdəyişmə xassəsinə malik olurlar. Bu isə metalların plastiklik xassəsinə səbəb olur.

Metalların xüsusi çəkiləri digər bəsit maddələr kımi elementlərin sıra nömrəsindən dövri surətdə asılıdır (şək.11.2).

Xüsusi çəkisi $\rho \leq 5 q/sm^3$ olan metallar yüngül metallar adlanır. Yüngül metallara s-metalları, alüminium və titan daxildir. Ən minimum xüsusi çəki litiuma məxsusdur ($\rho = 0{,}53 q/sm^3$).

Ağır metallara 5-7-ci dövrlərin *d*-elementləri daxildir. Maksimum sıxlıq osmium metalına məxsusdur ($\rho = 22{,}6\ q / sm^3$) .



Şəkil 11.2. Metalların xüsusı çəkilərinin elementin sıra nömrəsindən asılılığı

Metalların ərimə temperaturları da həmçinin elementin sıra nömrəsi ilə dövri asılılığa malikdir. *s, p*-metalları və ikinci qrupun *d*-metalları asan əriyən metallardır. Çətin əriyən metallara ($t_{ər.}$ =1500°S-dən yuxarı) əsasən IV-VIII qrupun *d*-metalları aiddir. Minimum ərimə temperaturu civəyə ($t_{ər.}$ = -33,6^o S), maksimum ərimə temperaturu isə volframa ($t_{ər.}$ = 3380° S) məxsusdur.

Metalların fiziki-kimyəvi xassələri. Metal rabitəsinin doymamış və istiqamətlənməmiş olması ilə əlaqədar metalların kristal qəfəsləri yüksək koordinasiya ədədi ilə xatakterizə olunurlar. Əksər metallar heksaqonal və kub (tərəfləri mərkəzləşmiş və ya həcmi mərkəzləşmiş) qəfəsdə kristallaşırlar. Metalların kristal qəfəs enerejiləri bir-birindən nisbətən az fərqləndiyindən onların əksəriyyəti polimorfdurlar. Məsələn, dəmir dörd polimorf (allotropik) şəkildəyişmələrə: α ($t_{ər.}$ = 769°S), β ($t_{ər.}$ = 910°S), γ ($t_{ər.}$=1400° S) və δ ($t_{ər.}$=1439° S) malikdir.

Nizamsızlıq dərəcəsinə görə metalların entropiyaları da elementin sıra nömrəsindən dövri asılılığa malikdir K, Cs, Rb, *f*-elementləri, Hg yüksək, Be, Al, Cr, Fe, Mo, Ru, W və Os minimal entropiyaya (S < 30 C/mol.K) malik metallardır.

Bütün metallar reduksiyaedicidirlər. Onların reduksiyaedicilik qabiliyyəti metalların gərginlik sırası adlanan sıra üzrə standart elektrod potensialları ilə müəyyən olunur..

Metalların kimyəvi xassələri. Metallar reduksiyaedci olduqlarından oksidləşdiricilərlə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Metalın bu və ya digər oksidləşdirici ilə qarşılıqlı təsirdə olmaq imkanı aşağıdakı şərtlə müəyyən olunur:

$$\Delta G < 0 \text{ və ya } E_{Ox/Red} > E_{M^{z+}/M}$$

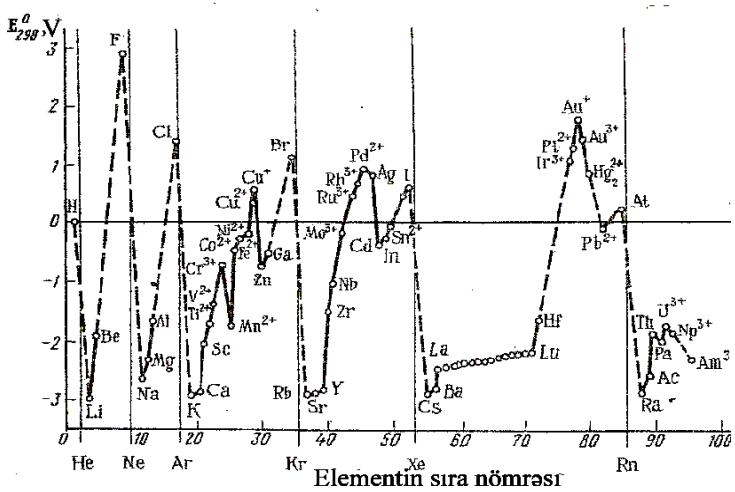
Burada ΔG - reaksiyanın Hibbis enerjisi dəyişməsi, $E_{Ox/Red}$- oksidləşdiricinin, $E_{M^{z+}/M}$ - isə metalın potensialıdır.

Metalların elektrod potensialları əsasında (şək.11.3) aşağıdakı nəticələri söyləmək olar. Bütün metallar ftor və xlorla ok-

sidləşə bilər. Əksər metallar (Pt və Au-dan başqa) turş mühitdə brom və oksigenlə təsirdə ola bilər. Neytral mühitdə oksigen platin qrupu metallarını, qızılı, civəni, gümüşü, misi, reniumu, sürməni, bismutu oksidləşdirə bilməz. Bu və ya digər elementin real oksidləşmə imkanı ancaq prosesin termodinamika və kinetikası əsasında müəyyən oluna bilər. Bir çox metallar xlorla, bromla, oksigenlə, hidrogen ionları ilə və digər oksidləşdiricilərlə təsirdə onların səthində müxtəlif tərkibli sıx qoruyucu örtüklər əmələ gəlir ki, bu da metallrın korroziyaya qarşı davamlı olmasına səbəb olur.

Passivləşməyə yüksək meyl göstərən metallara Be, Al, IV-VIII qrupun *d*-elementləri daxildir. Bir çox metallar (Pt, Pd, Co, Ni və s.) müxtəlif kimyəvi və elektrokimyəvi reaksiyaları katalitikləşdirmə xassəsinə malikdir.

Bir sıra metalların toz və buxarları zəhərlidir. Metalın zəhərlilik dərəcəsi onun iş zonasında icazə verilən həddi qatılığı (İVQ-mq/m^3) ilə müəyyən olunur. Zəhərli metallara (İVQ-mq/m^3), Be (10^{-3}), Hg (10^{-3}), Pb (10^{-2}), Cd (10^{-2}), Ag (10^{-2}), Ni (10^{-1}), Rh (10^{-1}), Tl (10^{-1}), İn (10^{-1}) daxildir.



Şəkil 11.3. Metalların standart elektrod potensiallarının elementin sira nömrəsindən asılılığı

Metalar və onların kationları boş orbitallara malik olduqlarından onların əksəriyyəti kompleksəməlegətirici kimi bir çox komplekslərin tərkibinə daxildirlər. Kompleks əmələgəlməyə ən çox meyilli olan elementlər VIII, I və II qrupların *d*-elementləridir.

Dəmirin, kobaltın, misin, xromun, manqanın, vanadiumun, sink və molibdenin kompleks birləşmələri fermentlər, qandaşıyıcılar və s. daxil olmaqla bioloji sistemlərin tərkibinə daxildirlər. Məsələn, hemoqlobin dəmirin kompleks birləşməsidir.

11.3. METALLARIN ALINMASI

Metalların təbiətdə yayılması. Təbiətdə ən çox yayılmış metallara Al, Fe, Ca, Na, K, Mg və Ti daxildir. Bu elementlərin yer qabığında (16 km dərinliyə qədər) yayılması aşağıdakı kimidir:

Element.....	Al	Fe	Ca	Na	K	Mq	Ti
Kütlə payı, %	8,8	4,65	3,6	2,64	2,5	2,1	0, 57
Mol payı, %.....	6,6	1,8	2,0	2,4	1,4	2,0	0,22

Metallar yer qabığında səpələnmiş və yataqları şəklində paylanmışdır. Çox az sayda metallara sərbəst səkildə rast gəlinir. Belə metallara platin qrupu metalları, qızıl, gümüş və civə daxildir. Qalan metodlar digər elementlərlə birləşmələri (mineralları) şəklində yayilmışdır. Metallar ən çox silikatları ($K_3AlSi_3O_8$, $KAl_2(Si_3O_{10})(OH)_2$, $Mq_3H_2SiO_{10}$, $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ və s.), oksidləri (Al_2O_3, Fe_2O_3, SnO_2, TiO_2, MoO_3, CuO və s.), sulfidləri (PbS, ZnS, HgS, FeS_2, CuS, MoS_2 və s.), karbonatları ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$ və s.), halogenidləri (CaF_2, NaCl, $MgCl_2$, və s.), sulfatları ($CaSO_4$, $BaSO_4$, $MgSO_4$ və s.), fosfatları ($CaAl_6(PO_4)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2$ və s.) şəklində tapılırlar.

Metalların istehsalı və təbii ehtiyatları. Metalların illik istehsalı ildə təxminən milyard tona yaxındır (cəd.11.2). Cədvəlin analizi göstərir ki, metalların istehsalı ilə onların təbiətdə yayılması arasında korrelyasiya mövcüd deyildir. Məsələn, yer qabığında misin və xromun ehtiyatı üç tərtib alüminium ehtiyatından az olmasına baxmayaraq bu metalların istehsalı müqayisəli dərəcədədir.

Cədvəl 11.2 Metalların dünya üzrə illik istehsalı və yer qabığında yayılması

Metallar	İstehsalı, ton/il	Yer qabığında yayılması, kütlə payı (%)
Fe	7.10^8	5,1
Cr, Al, Cu, Mn	$\sim 10^7$	$8{,}3.10^{-3}$; 8,8; $4{,}7.10^{-3}$; 0,1
Ni, Zn, Pb	10^6-10^7	$8{,}0.10^{-3}$; $8{,}3.10^{-3}$; $1{,}6.10^{-3}$
Mo, Mg, Sn, Na	10^5-10^6	1.10^{-4}; 2,1; 8.10^{-3}; 2,64
W, Co, U, Tl, Sb	10^4-10^5	1.10^{-4}; 4.10^{-3}; $2{,}5.10^{-4}$; 0,57; 5.10^{-5}
V, Nb, Ag, Cd	10^3-10^4	$1{,}5.10^{-2}$; 2.10^{-3}; 7.10^{-4}
Au, Bi, Hg, Zr	10^3-10^4	5.10^{-8}; 2.10^{-5}; $4{,}5.10^{-6}$; 2.10^{-2}

Qeyd etmək lazımdır ki, metalların alınması üçün aşkarlanmış təbii ehtiyatlar onların yer qabığındakı ümumi ehtiyatlarından xeyli aşağıdır. Məsələn, misin yer qabığında ehtiyatı 10^{15} ton hesab edildiyi halda, istehsal oluna bilən ehtiyatı isə göstərilən kəmiyyətdən altı tərtib az olub 1-2 mlrd. ton təşkil edir. Əgər misin istifadə olunma tempi saxlanılarsa, XXI əsrin əvvəllərində misin istehsalı 5.10^8 t. təşkil etməlidir. Bu isə iyirmi birinci yüzillikdə mis ehtiyatlarının tükənməsi deməkdir. Eyni zamanda Zn, Pb, Mo, Ni, Sn, Aq, Cd, Hg və s. metalların istehsal ehtiyatları da tükənməyə doğru yaxınlaşır.

Odur ki, metalların təbii ehtiyatlarını qoruyub saxlamaq üçün aşağıdakı tədbirləri həyata keçirmək ən vacib məsələ kimi qarşıya çıxır:

1. Xanmalın işlənməsinin prinsipcə yeni texnologiyasını işləyib hazırlamaq;

2. Maksimum məhsuldarlığa və minimum metal tutumuna malik yeni maşınlar, cihazlar, qurğular işləyib hazırlamaq, metalları polimerlərlə, keramik və kompozit materiallarla əvəz etmək;

3. Öz dövrünü yaşamış metal qurğuların, maşınların, cihazların ikincili istifadəsi;

4. Nikeli, misi və kobaltı miqdarı 30 mlrd tonlarla ölçülən okean sularından, o cümlədən digər yataqlardan alınması.

Metalların alınmasının əsas üsulları. Metalları almaq üçün əsas xammal filizləridir. *Tərkibində metalların birləşmələri olan və sənayedə metal almaq üçün əlverişli sayılan minerallar və dağ süxurları filizlər,* metalların alınması ilə məşğul olan kimya sənaye sahəsi isə *metallurgiya* adlanır. Metalı alınma prosesinə hazırlamaq üçün filiz müəyyən usullarla (flotasiya, maqnitli seperasiya və s.) boş süxurlardan ayrıldıqdan sonra qalıq fraksiyalara ayrılır. Axırıncı əməliyyat metalın alınma prosesindən ibarətdir.

Əksər metallar filizlərdə oksidləşmiş formada olduğundan metalın alınması onun oksidlərdən, sulu və ərimiş məhlullardan sərbəst metala qədər reduksiyasına əsaslanır. Reduksiya kimyəvi və ya elektrokimyəvi üsulla həyata keçirilir.

Kimyəvi üsulda reduksiyaedici olaraq kömürdən (koks), karbon 2-oksiddən, hidrogendən və ya aktiv metallardan, məsələn, Al, Mg, Ca, Zn, K, Na-dan istifadə olunur.

Yüksək temperaturda metalların alınmasının metallurji prosesləri *pirometallurji proseslər* adlanır. Pirometallurji usulla poladı, çuqunu, Zn, Sn, Pb, Cd, Cr, Ag, Ti, W, Mn, V və s. almaq mümkündir. Reduksiya prosesi yüksək temperaturda aparıldığından bu üsullar *termiki usullar* da adlanır. Məsələn, koksla reduksiya *koksotermiya*, metallarla reduksiya *mellotermiya* adlanır.

Misallar göstərək:

$$SnO_2 + 2C \xrightarrow{t} Sn + 2CO$$

$$WO_3 + 3H_2 \xrightarrow{t} W + 3H_2O$$

$$BeF_2 + Mg \xrightarrow{t} Be + MgF_2$$

Filiz sulfid (karbonat) şəklində olduqda onu yandırmaqla (termiki parçalayaraq) oksid halına gətirib reduksiya edirlər:

$$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{t} 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnCO_3 \xrightarrow{t} ZnO + CO_2$$

$$ZnO + C \xrightarrow{t} Zn + CO$$

Metalların elektrokimyəvi üsulla alınması isə sulu və ya ərimiş məhlullardan metal ionlarının katod reduksiyasına əsaslanır. Elektroliz üsulu adlanan bu üsulla Cr, Ag, Cu, Ni, Sn və s. metalları almaq olar. Qələvi və qələvi-torpaq metallarının alınmasında onların duzlarının, əsasən xloridlərinin ərimiş məhlularının elektolizindən istifadə olunur.

Metalların sulu məhlullardan reduksiyası *hidrometallurji üsul* adlanır. Məsələn, $CuSO_4$ məhlulundan misin çökdürülməsi Cu^{2+}–ionlarının sinklə reduksiyasına əsaslanır. Hidrometallurji üsuldan misin, qızılın, gümüşün və s. alınmasında istifadə olunur. Məsələn:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

$$Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

$$2K[Au(CN)_2] + Zn = 2Au + K_2[Zn(CN)_4]$$

Gümüs birləşmələrini (Ag_2S, AgCl) KCN məhlulu ilə işləyib sianid komplesinə gətirdikdən sonra reduksiya edirlər:

$$2K[Ag(CN)_2] + Zn = 2Ag + K_2[Zn(CN)_4]$$

Təmiz metalların alınması. Metalların xassələri onların təbiəti ilə yanaşı tərkiblərindəki qarışıqlardan da asılıdır. Məsələn, tərkibindəki qarışıqlar hesabına kövrəklik xassəsinə malik olduğundan titan uzun müddət tətbiq sahəsi tapa bilməmişdir. Titanın tərkibindəki qarışıqlardan ayrılması metodları işləndikdən sonra titan texnikada çox geniş tətbiq sahələrinə malik olmuşdur. Misin tərkibində kütlə payı ilə 0,03% As olduqda onun elektrik keçiriciliyi 14% aşağı düşür. Metalların təmizliyi elektron və hesablama texnikasında və nüvə energetikasında olduqca böyük rol oynayır. Atom energetikasında tətbiq olunan materiallarda borun, hafniumun və kadmiumun atom payı ilə miqdarı 10^{-4}- 10^{-6}%-dən çox olmamalıdır.

Bu və ya digər məqsədlə tətbiq olunan metalların təmizlik dərəcəsi müəyyən normalara cavab verməlidir.

Metalları tərkibindəki qarışıqlardan ayırmaq üçün tətbiq olunan metodları kimyəvi və fiziki metodlara ayırmaq olar.

Kimyəvi metodlarla təmizlənmə bu və ya digər reagentlərin köməyi ilə əsas metalı və ya qarışıqları çöküntü və ya qaz məhsullarına çevirməkdən ibarətdir. Bu zaman metalın reagentlərlə və istifadə olunan cihazların materialları ilə təsiri nəticəsi olaraq yüksək təmizlik dərəcəsinə nail olmaq mümkün olmur. Daha yüksək təmizlik dərəcəsi əldə etmək üçün daşıma (nəqletmə) reaksiyalarından istifadə olunur. Bu metodun əsasında müvafiq reagentin metalla əmələ gətirdiyi qazvari məhsulun digər zonaya köçürərək (daşıyaraq) onun termiki parçalanması durur.

Məsələn:

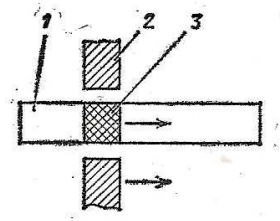
$$M(b) + xI_2(q) \overset{T_1}{\rightarrow} MI_{2x}(q) \overset{T_2}{\rightarrow} M(b) + xI_2(q); \quad T_1 > T_2$$

Fiziki-kimyəvi metodlar elektrokimyəvi, distillə, kristallaşma və s. metodlara ayrılır.

Metalların *elektrokomyəvi təmizlənməsində* (rafinə edilməsində) istifadə olunan elektroliz qurğusunda təmizlənən metal anod, təmiz metal isə katod rolunu oynayır. Elektroliz prosesində anod tədricən həll olaraq katodda çökür. Qarışıqlar isə elektrolit məhluluna keçir və şlam şəklində çökürlər.

Distilliyasiya metodları maye (məsələn, civə) və ya ərimiş məhlulu buxarlandırdıqdan sonra kondensləşdirilməsinə əsaslanır. Bu zaman qarışıqların ayrılması metalla onun tərkibindəki qarışıqların buxarlanma temperaturlarının müxtəlifliyinə əsaslanır.

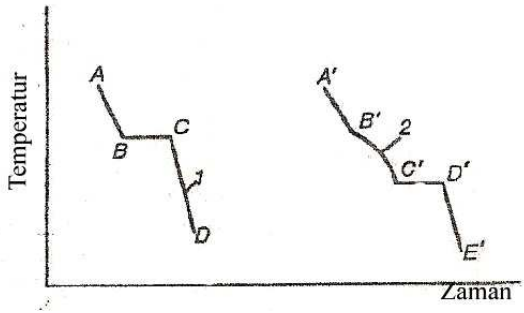
Kristallaşma metodları metalın bərk və maye halında tərkibindəki qarışıqların həll olma qabiliyyətlərinin müxtəlif olmasına əsaslanır. Bu üsula əsaslanan təmizlənmə metodları içərisində ən çox tətbiq olunanı *sahədə (zonada) ərimə* metodudur. Bu metodun şxematık təsviri şək.11.4-də verilmişdir. Metal nümunə xüsusi konstruksiyalı sobaya yerləşdirilir. Sobanın nümunə boyu yerdəyişməsi ilə əlaqədar ərimiş nümunədə yer dəyişmiş olur. Bu zaman nümunənin qızdırılmaya məruz qalmayan hissəsi kristallaşmağa başlayır. Kristallaşma zamanı qarışıqlar ərimiş halda olan qonşu hissəyə keçir. Nəticədə ərimş halda olan sahə nümunə boyunca hərəkət etdikcə qarışıqlarda hərəkət edərək sona qalan nümunədə cəmləşir.



Şəkil 11.4. Zonalı ərimə üsulu ilə metalın təmizlənməsi
1. təmızlənən metal;
2. soba;
3. metalın ərimış zonası

11. 4 METAL ƏRİNTİLƏR VƏ KOMPOZİTLƏR

Fiziki-kimyəvi analiz. Fiziki-kimyəvi analizin əsasında sistemin xassələrinin: kristallaşma temperaturunun, doymuş buxar təzyiqinin, həllolma qabiliyyətinin, elektrik keçiriciliyinin və s. onun hal parametrlərindən (temeratur, təzyiq və tərkib) asılılığı durur. Bu asılılıq adətən *hal diaqramları* şəklində verilir.



Səkil 11.5. Təmiz maddənin (1) və iki maddə qarışığının soyuma diaqramı

Fiziki-kimyəvi analizdən ərintilərin ərimə və kristallaşma temperaturunun sistemin tərkibindən asılılığının öyrənilməsində geniş istifadə olunur.

Hal diaqramını qurmaq üçün əvvəlcə *soyuma əyrilər*i qurulur. Bunun üçün fərdi maddənin və ya onların qarışığının ərimiş məhlulunun soyuma prosesində temperaturun zamandan asılı olaraq dəyişməsinin soyuma diaqramını qururlar (şək.11.5). Fərdi komponentin ərimiş haldan bərk hala keçməsi (kristallaşması) müəyyən temperaturda (ərimə temperaturu) baş verir (əyri 1, BC sahəsi). Qarışığın soyuma əyrisi isə mürəkkəb xarakter daşıyır. Məsələn, iki komponentli mexaniki qarışıqlarda kristallaşma temperaturu başlanğıc nöqtədən (əyrı 2, B' nöqtəsi-likvidus temperaturu) son nöqtəyə qədər (əyri 2, C' nöqtəsi-solidus temperaturu) müntəzəm azalır. C' nöqtəsində (əyri 2) maye və bərk

fazanın tərkibi eyni olur. Kristallaşma temperaturu başa çatana qədər temperatur sabit qalır. Kristallaşma qurtardıqdan sonra sistemin temperaturu yenidən azalmağa başlayır.

Beləliklə, fiziki-kimyəvi analiz metodu iki və çoxkomponentli sistemlərin xassələri ilə hal parametrləri arasındakı asılılığı öyrənməyə imkan yaradır. Fiziki-kimyəvi analizdən çox komponentli sistemlərin tərkibinin temperaturdan asılılığının (*termiki analiz*) öyrənilməsində geniş istifadə olunur.

İki və çoxkomponentli sistemlər üçün çox saylı hal diaqramlarından istifadə olunur. Bunlar içərisində evtetik qarışıqların, bərk məhlulların və kimyəvi birləşməli sistemlərin hal diaqramları xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

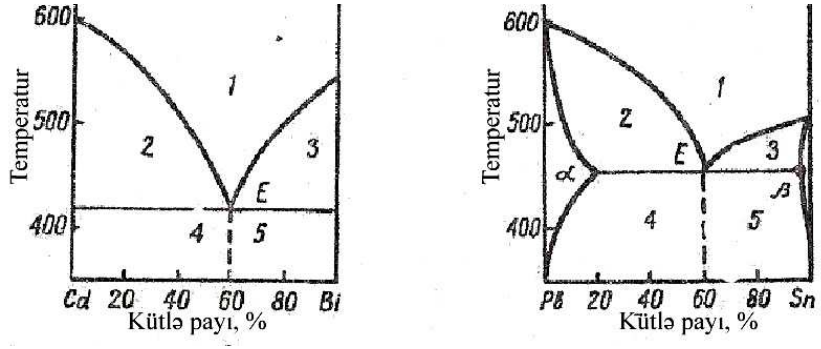
Metal ərintilər. Biri metal olmaqla iki və daha çox komponentlərdən ibarət olan metal xassəli bərk məhlullar metal ərintilər adlanır. Onları komponentlərin ərimiş qarışığını soyutmaqla, qaz fazasından birgəçökdürməklə, ərimiş və sulu məhlullardan elektroçökdürməklə, diffuzion doydurma üsulları ilə alirlar. Ərintilərin xassələri metalların xassələrindən kəskin fərqlənir. Məsələn, mis və sink ərintisi (latun) misə nisbətən üç, sinkə nisbətən altı dəfə möhkəm ərintidir. Dəmir duru sulfat türşusunda yaxşı həll olduğu halda, onun xrom və nikellə ərintisi (paslanmayan polad) duru sulfat turşusuna qarşı davamlıdır.

Bərk məhlullar (ərintilər) bir fazalı dəyişən tərkibli sistemlərdir. Ərintidə müxtəlif element atomları ümumi kristal qəfəs əmələ gətirirlər. Praktiki olaraq bütün metallar digər metal və qeyri-metallarla ərintilər əmələ gətirirlər. Ancaq əksər hallarda digər elementlərin metalda həllolma qabiliyyəti aşağı və bəzi hallarda nəzərə çatmayacaq dərəcədə kiçik olur. Müyyən metallar isə bir-birində tam qarşılıqlı həllolmaya malikdir. Belə ərintilərə Aq - Au, Ni - Co, Cu - Ni, Mo - W sistemlərinin əmələ gətirdikləri ərintləri misal göstərmək olar.

Həll olan element atomları ya kristal qəfəsin qovşaqlarında ya da onların arasında yerləşə bilər. Birinci tip məhlullar atomların elektron quruluşları və ölçüləri yaxın olduqda əmələ gəlir.

Adətən bərk məhlulların möhkəmliyi və bərkliyi onu əmələ gətirən komponentlərin ayrı-ayrılıqda möhkəmliyindən yüksək, istilik və elektirik keçiriciliyindən isə aşağı olur.

Ərimiş halda bir-birində qarşılıqlı həll olan bir çox metallar soyuma zamanı müxtəlif qəfəsli kristallar qarışığı əmələ gətirir. Belə qarışığın ərimə temperaturu onu əmələ gətirən komponenetlərin ayrı-ayrılıqda ərimə temperaturundan kiçik olur.



a *b*

Şəkil 11.6. Cd – Cu (a) və Pb – Sn (b) ərintilərinin hal diaqramları

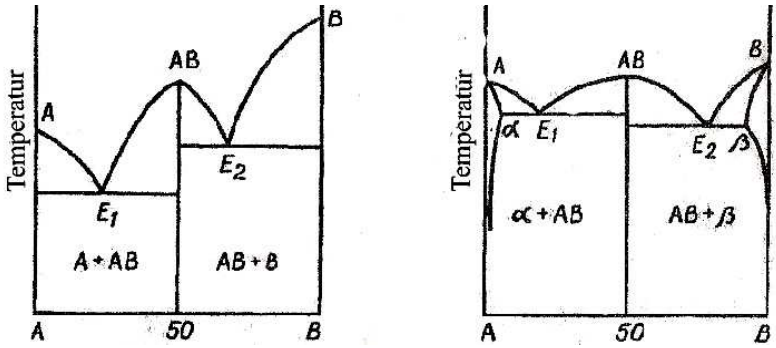
1.Maye ərinti; 2 və 3-maye məhlulun və komponentlərin kristalları qarışığı; 4 və 5-komponentlərin iri kristalları qarışığı və evtetika; E-evtetik nöqtə (maye fazanın tarazlığı və kiçik kristalların evtetik qarışığı); α-qalayın qurğuşunda bərk məhlulu; b-qurğuşunun qalayda bərk məhlulu.

Minimum ərimə temperaturuna uyğun gələn belə tərkib *evtetika* və ya *evtetik qarıçıq* adlanır. Evtetik ərinti fərdi komponentlərin çox kiçik kristallarından təşkil olunur. Evtetik qarışığı təbiəti etibarı ilə bir-birinə yaxın, lakin kristal qəfəs tipinə görə bir-birindən əsaslı fərqlənən komponentlər əmələ gətirir. Bunlara qurğuşunun qalayla, sürməylə, kadmiumun bismutla, qalayın sinklə ərintilərini misal göstərə bilərik. Şək.11.6-da kadmiumun bismutla, qurğuşunun qalayla hal diaqramı verilmişdir.

Evtetik ərintilər kristalların kiçik ölçüləri və bircinsliliyi ilə xarakterizə olunmaqla yanaşı, yüksək bərklik və mexaniki möh-

kəmliyə malik olurlar. Odur ki, qurğuşunun qalay və sürmə ilə ərintiləri mətbəə şriftlərinin və akkumlyatorların qəfəslərinin hazırlanmasında tətbiq olunur. Qurğuşunun qalayla ərintisi aşağı ərimə temperaturuna malik olduğundan lehimləmə işlərində istifadə edilir.

Əksər evtetik ərintilər üçün sərhədli həll olma xarakterikdir. Məsələn, qalayın qurğuşunda və qurğuşunun qalayda həll olma qabiliyyəti uyğun olaraq atom payı ilə 19,5 və 2,5 % təşkil edir (şək. 11.6 *b*).



Ərintinin tərkibi *Ərintinin tərkibi*

a *b*

Şəkil 11.7. Komponentlərin qaşılıqlı həll olması (*a*) və həll olmaması (*b*) ilə sabit (*a*) və dəyişkən (*b*) tərkibli intermetallidlərin əmələ gəlməsi sisteminin hal diaqramları

Güclü qarşılıqlı təsirdə olduqda metallar arasında *intermetaloidlər* adlanan birləşmələr əmələ gəlir. Belə sistemlərin ərimə diaqramları maksimumlara malik olurlar (şək. 11.7). Alınan kimyəvi birləşmələr sabit (daltonidlər, şək. 11.7, *a*) və ya dəyişən tərkibə (bertolidlər,şək.11.7 *b*) malik ola bilərlər. İntermetalloidlərlə yanaşı sistemdə evtetikalar (şək.11.7 E_1 və E_2,) əmələ gəlir. Bundan başqa komponentlərin qarşılıqlı həll olması da baş verə bilər (şək.11.7, faza α və β).

Kimyəvi birləşmələr adətən elektromənfilikləri və kimyəvi xassələri bir-birindən fərqlənən metallar arasında əmələ gəlir. Məsələn, $MgCu_2$, $MgNi_2$, Mg_3Sb_2, $CaZn_{10}$, $LaAl_4$ və s. Adətən intermetalloidlərin tərkibləri metalların formal valentliklərinə uyğun gəlmir. Bir qayda olaraq intermetalloidlərin kristal quruluşları onları əmələ gətirən fərdi komponentlərin kristal quruluşuna oxşamırlar. Onlar fərdi komponentlərə nisbətən aşağı elektrik və istilik keçiriciliklə xarakterizə olunurlar. Bəzi intermetalloidlər yarımkeçirici xassəyə malik olurlar. İntermetalloidlər kövrək olurlar, lakin ərimə temperaturlarına yaxın plastiklik xassəsi kəsb edirlər.

Beləliklə, metal ərintilər bərk məhlullardan, mexaniki qarışıqlardan, intermetalloidlərdən və onların kombinələrindən ibarət olurlar.

Kompozisiya materialları. Kermetlər. Kompozisiya materiallarını (kompozitləri) fazalararası sərhəddin saxlanılması ilə nəticələnən müxtəlif təbiətli komponentlərin kombinəsindən alırlar. Kompozitlərin xassələri onları əmələ gətirən komponentlərin xassələrindən əsaslı fərqlənir.

Kompozisiya materialları əsasdan (matrisadan) və əlavələrdən (tozlardan, saplardan, ovuntulardan və s.) ibarət olur. Əsas olaraq metallardan, polimerlərdən, keramik və digər materiallardan istifadə olunur. Əgər əsas metal olarsa, əlavələr kimi sapvarı metal kristallarından, qeyri-üzvi saplardan və tozlardan (alüminium oksiddən, kvarsdan, alüminosilikatlardan və s.) istifadə olunur. Əsası keramıka, əlavələri isə metallar olan kompozitlər keramik-metal materiallar və ya kermetlər adlanır. Kermetlərdə əsas kimi adətən Al, Cr, Mq, Zr-un oksidlərindən, volframın, kobaltın karbidlərindən, sirkonium və xromun boridlərindən istifadə edilir. Əlavə kimi matrisa metallarına nisbətən oksigenə, karbona, bora az hərisliyi olan metallardan istifadə etmək olar.

Kompozitləri toz metallurgiyası (toz halında komponentlər qarışığının qızdırılaraq presələnməsi), metalın əsas üzərində elek-

trokimyəvi çökdürülməsi, ərimiş metalın əsasa hopdurulması yolu ilə əldə edirlər.

Kompozitlər yüksək bərklik, möhkəmlik, yeyilməyə qarşı davamlılıqla xarakterizə olunurlar.

Kompozitlər konstruksiya materialları kimi, eləcə də yeyilməyə davamlı kontaktların, diyircəkli yastıqların, ştampların və alətlərin və s. hazırlanmasında istifadə olunan materiallar kimi geniş istifadə olunur.

11.5. S - METALLARININ KİMYASI

Ümumi xassələri. *s*-metalları dövri sistemin IA və IIA qrup elementlərini təşkil edirlər. Bu elementlərin xarici elektron təbəqəsində uyğun olaraq bir və ya iki elektron olur (ns^1; ns^2). Bununla əlaqədar onlar birləşmələrində +1 (Li, Na, K. Rb, Cs) və +2 (Be, Mq, Ca, Sr, Ba) oksidləşmə dərəcəsi göstərirlər. Sıra nömrələri artdıqca atom radiuslarının artması və nüvənin yükünün ekranlaşması effektinin güclənməsi nəticəsində xarici təbəqə elektronlarının nüvə ilə əlaqəsi zəifləyir ki, bu da onların ionlaşma enerjilərinin azalmasına səbəb olur. Nisbətən zəif metal rabitəli kristal qəfəsli metallardır. Berilliumdan başqa bütün s-metalları aşağı ərimə temperaturu, az bərklik və möhkəmliklə xarakterizə olunurlar. Yungül metallar olub, şıxlıqları 0,58 – 3,77 q/sm^3 intervalında dəyişir. Bütün *s*-metalları qüvvətli reduksiyaedicidirlər. Standart elektrod potensialları berilliumdan başqa –2,0V-dan aşağı qiymətlərlə xarakterizə olunur (şək.11.3). Turşularla aktiv sürətdə reaksiyaya daxil olurlar.

Hidrogenlə qarşılıqlı təsirdə su ilə asan hidroliz olunan ion qəfəsli hidridlər əmələ gətirirlər:

$$2MH + H_2O = 2MOH + 2H_2$$

$$MH_2 + 2H_2O = M(OH)_2 + 2H_2$$

Bu reaksiyalardan avtonom qurğularda hidrogen almaq üçün istifadə olunur. Metalların hidridlərindən həmçinin bəzi metalların alınmasında istifadə olunur.

Berillium və maqneziumdan başqa bütün *s*-metalları su ilə şiddətli surətdə reaksiyaya daxil olurlar (qızdırıldıqda maqnezium da su ilə təsirdə olur):

$$2M + 2H_2O = 2MOH + H_2$$
$$2M + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2$$

s-metallarının su ilə reaksiyaya qirmə qabiliyyəti qrupda elementlərin sira nömrəsinin artması ilə artır.

Yüksək kimyəvi aktivliyə malik olduqlarından qələvi və qələvi-torpaq metallarını (Ca, Sr, Ba) havada saxlamaq olmaz. Odur ki, onları oksidləşmədən qorumaq üçün kerosində və ya vazelin təbəqəsi altında saxlayırlar.

BeO və MqO-dan başqa *s*-metallarının bütün oksidləri suda həll olaraq qələvilər əmələ gətirirlər. BeO, MqO suda az həll-olan oksidlərdir. MqO əsası BeO isə amfiter xassəlidir.

MqO və BeO, eləcə də onlara uyğun gələn əsaslar suda az həll olan birələşmələr olduğundan, onları berillium və maqneziumun həll olan duzu məhluluna qələvi məhlulları ilə təsir etməklə alırlar:

$$M^{2+} + 2OH = \downarrow M(OH)_2$$

Halogenlərlə təsirdə suda yaxşı həll olan halogenid duzlarını əmələ gətirirlər. Nitratları da suda yaxşı həll olurlar. IIA qrup metallarının karbonatları, fosfatları suda praktiki həll olmur. Qələvı-torpaq metallarından başqa s-metallarının sulfatları da suda həll olur.

Qələvi metallar (...ns^1). Natrium və kalium yer qabığında kifayət qədər yayılmış elementlər sırasına daxildir. Li, Rb və Cs natrium və kaliuma nisbətən çox az yayılmışdır. Fr isə süni

alınmış elementdir. Cəd.11.3-də qələvi metalların yer qabığında yayılması, əsas mineralları və alınma üsulları verilmişdir.

Qələvi metallar kimyəvi cəhətdən çox aktiv maddələrdir. Litium → fransium istiqamətində aktivlikləri artır. Ən aşağı ionlaşma enerjiləri ilə xarakterizə olunduqlarından metallar içərisində ən qüvvətli reduksiyaedicidirlər.

Rubidium və sezium su ilə partlayışla, kalium ayrılan hidrogenin yanması ilə, natrium və kalium isə yanma baş vermədən re-aksiyaya girirlər.

Bütün qələvi metallar oksigenlə enerjili sürətdə təsirdə olur. Bu zaman litium Li_2O, natrium peroksid Na_2O_2, K, Rb, Cs isə MO_2 tərkibli superperoksidlər əmələ gətirir. Su ilə praktiki olaraq tam hidroliz edirlər:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2$$

$$4KO_2 + 2H_2O \rightarrow 4KOH + 2H_2O_2 + O_2$$

Metal litium termonüvə reaktorlarında tritiumun alınmasında tətbiq edilir:

$$^{6}_{3}Li + n = ^{3}_{1}H + ^{4}_{2}He$$

Litiumun lehirləyici komrponent kimi alüminium ərintilərinin tərkibinə daxil edilməsi bu ərintilərin möhkəmliyini və korroziyaya qarşı davamlılığını, mis ərintilərinin isə elektrik keçiriciliyini artırır. Litium və onun birləşmələrindən raket yanacağı kimi istifadə edilir. LiOH qələvi akkumlyatorların hazırlanmasında tətbiq edilir.

Cədvəl 11.3. Qələvi metalların yayılması, əsas mineralları və alınması

Metal	Yayılması, % ,(küt.p)	Əsas mineralları	Alınması
Li	$3{,}2.10^{-3}$	Spodumen-L $i_2O.Al_2O_3.4SiO_2$; ambliqonit-$LiAlPO_4F$; Lepidolit-tərkibində OH, F olan litium və kalium silikatlar	$2Li_2O+Si = 4Li+ +SiO_2$ Ərimiş LiCl +KCl qaqrış. elektrolizı
Na	2,64	NaCl-körək duzu (küllü miqdar okean, dəniz və duzlu göllərin sularında vardır); daş duz (qalit); $Na_2SO_4 .10H_2O$ -mirablit	NaCl-in ərimiş məhlulunun elektrolizi
K	3,6	KCl-silvin, KCl.NaCl-silvinit; Karnalit- $KCl.MqCl_2.6H_2O$;	KCl-in ərimiş məh lilunun elektrolizi
Rb	$1{,}5.10^{-2}$	Lepidolit mineralının tərkibində rast gəlinir və bu metalı almaq üçün xammal hesab edilir	$2RbCl + Ca = 2Rb + CaCl_2$
Cs	$3{,}7.10^{-4}$	Pollusit-$4Cs_2O.4Al_2O_3.18SiO_2.$ $.2H_2O$	$2CsCl + Ca = 2Cs + CaCl_2$

Natriumun mühüm tətbiq sahəsi atom energetikası və metallurgiya və üzvi sintez sənayesidir. Atom energetikasında natrium və onun kaliumla ərintisi mayemetal istilikdaşıyıcısı kimi tətbiq olunur. Tərkibində kütlə payı ilə 77,2% kalium olan Na-K ərintisi geniş temperatur intervalında maye halında olur ($t_{ər}$= -12,8). Na və K metallurgiyada çətin əriyən metalların alınmasında reduksiyaedici kimi tətbiq edilir.

NaOH ağ kristallik, çox hiqroskip maddədir. Sənayedə əsasən körək duzunun sulu məhlulunun elektrolizindən alınır. Toxumanı, dərini, kağızı və s. üzvi maddələri aşındırdığından digər qələvilər də daxil olmaqla yeyici qələvi adlanır. Kimya sənayesinin ən mühüm məhsullarından biridir. Çoxlu miqdarda neft məhsullarının təmızlənməsində, sabun bişirmədə, kağız və

toxuculuq sənayesində, eləcə də süni liflər istehsalında istifadə olunur. Na_2CO_3, K_2CO_3 sabun bişirmədə və s., $NaNO_3$ və KNO_3 qara barıt istehsalında, KCl və K_2SO_4 kübrə kimi tətbiq edilir. Na_2O_2 izoləedilmiş sistemlərdə: sualtı qayıqlarda, kosmik gəmilərdə və s. havanın regenerasiyasında istifadə olunur. O, tənəffüs prosesində ayrılan karbon qazı ilə təsirdə olaraq oksigen ayırır:

$$Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + O_2$$

Natrium və kalium insan orqnizminin bütün toxumalarının tərkibinə daxildir. Natriumdan fərqli olaraq kalium əsasən hüceyrə daxilində olur. Kalium bəzi fizioloji və biokimyəvi proseslərdə, məsələn, sinir impulslarının ötürülməsində mühüm rol oynayır. Ürəyin normal işləməsi üçün qanda müəyyən miqdar kaliumun olması lazımdır. Kalium orqanizmə bitkilər vastəsilə daxil olur. Qaninin osmos təzyiqi əsasən NaCl hesabına sabitləşir.

Berillium və maqnezium (... ns^2). Maqnezium yer qabığında geniş yayılmış elementlər sırasına daxildir. Berillium isə nisbətən az yayılmışdır. Cəd.11.4-də kalsium daxil olmaqla bu elementlərin yer qabığında yayılması, əsas mineralları və alınma üsulları verilmişdir.

Təbiətdə berill mineralının tərkibindəki qarışıqlarla rənglənmiş şəffaf formalarına rast gəlinir. Bunlara qiymətli daş kimi tətbiq edilən zümrüd (yaşıl) və akvamarini (göyümtül yaşıl) misal göstərə bilərik. Berillium və maqnezium yüksək aktivliyə malik olduqlarından onları əsasən xloridlərinin ərimiş məhlullarının elektrolizindən alırlar.

Berillium parlaq boz, maqnezium isə gümüşü ağ rəngli metaldır. Berillium yüksək ərimə temperaturu ($t_{ər}=1278^0S$) və bərkliklə xarakterizə olunan kövrək, maqnezium isə berilliuma nisbətən yumşaq, plastik və tez əriyən ($t_{ər.}=650^0S$) me-taldır. Maqnezium berilliuma nisbətən daha aktiv metaldır.

Oksidləşdirici olmayan mineral turşularda hidrogen ayırmaqla həll olurlar.

Cədvəl 11.4. Be, Mq və Ca-un yayılması, əsas mineralları və alınması

Metal	Yayılması, % ,(küt.p)	Əsas mineralları	Alınması
Be	6.10^{-4}	Berill-$Be_3Al_2(SiO_3)_6$	$BeCl_2$-nin ərimiş məhlulunun elektrolizi
Mq	2,1	Maqnezit-$MqCO_3$; Dolomit -$MqCO_3.CaCO_3$; Karnalit-$KCl.MqCl_2.6H_2O$; Kainit-$KCl.MqSO_4.3H_2O$	$MqCl_2$-ın ərinmiş məhlulunun elektrolizi
Ca	3,0	(Mərmər, əhəng daşı, təbaşir)-$CaCO_3$; Gips-$CaSO_4.2H_2O$; Fosforit- $Ca_3(PO_4)_2$;	$CaCl_2$-ın ərinmiş məhlulunun elektrolizi

Havadə səthləri oksid pərdəsi ilə örtülur ki, bu da onları korroziyadan və suyun təsirindən qoruyur. Havada qızdırıldıqda oksigendə yanaraq odadavamlı oksidlər (BeO, MgO) əmələ qətirirlər. Oksidləri və onlara uyğun gələn əsaslar turşularda həll olur. Be, BeO və $Be(OH)_2$ amfoter olduğundan həmçinin qələvi məhlulları ilə də təsirdə olurlar. Məsələn:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4 + H_2$$

Na-hidroksoberillat

$$BeO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Be(OH)_4]$$

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4$$

Oksidləşdirici qatı turşu ilə təsirdə berillium passivləşir. Adi temperaturda halogenlərlə təsirdə olaraq halogenidlər əmələ gətirirlər. Birləşmələrində +2 oksidləşmə dərəcəsi göstərirlər. Sulfat, nitrat və xlorid duzları suda yaxşı, karbonat və fosfatları ısə pis həll olur. Hidroksidləri zəif əsas olduqlarından duzları sulu məhlullarda kationa görə hidroliz edir:

$$M^{2+} + H_2O = MOH^+ + H^+$$

Berillium rentgen şüalarını yaxşı buraxdığından ondan rentgen borusunın şüa xaricə çıxan hissəsinin hazırlanmasında istifadə olunur. Berilliumun əsas tətbiq sahəsi tərkibinə lehirləyici komponent kimi daxil olduğu ərintilərdir. Belə ərintilər yüksək möhkəmlik və korroziyaya qarşı davamlılıqları ilə xarakterizə olunurlar. Cu-Be, Ni-Be ərintiləri korroziyaya qarşı yüksək davamlılığı və elastikliyi ilə seçilir. Belə ərintilərdən yüksək keyfiyyətli yayların, cərrahiyə alətlərinin və bir sıra cihazların elastiki elementlərinin hazırlanmasında istifadə olunur. Alüminiumun berillumla ərintilərindən aviasiya quruculuğunda istifadə olunur. Neytronları ən yaxşı ləngidici və əksetdirici materiallardan biri kimi yüksək temperaturlu reaktorlarda tətbiq edilir.

BeO ağ rəngli, çətin əriyən ($t_{ər.} = 2530^o$ S) maddədir. Kimyəvi və odadavamlı materialların (reaktiv mühərriklərində, putələrin hazırlanmasında, elektrotexnikada) hazırlanmasında tətbiq olunur.

Maqneziumum başlıca tətbiq sahəsi onun əsasında yüngül ərintilər istehsalıdır. Maqneziumun tərkibinə az miqdarda digər metalların əlavə olunması onun mexaniki xassələrini kəskin dəyişərək ərintiyə kifayət qədər bərklik və davamlılıq verir. Bunlardan Mq – Al - Zn, Mq - Zn və Mq – Zn - Zr sistemlər əsasında hazırlanmış e l e k t r o n adlanan ərintilər böyük əhəmiyyət kəsb edir. Maqnezium ərintilərinin üstün cəhəti onların az sıxlığa (1,8q/sm^3 ətrafında) malik olmalarıdır. Bu ərintilər ilk növbədə raket texnikasında və avia- avto-, moto- və cihaz quruculuğunda tətbiq edilirlər.

Təmiz maqneziumdan metallurgiyada bir sira metalların alınmasında reduksiyaedici kimi istifadə edilir. Maqnezium həm-çinin üzvi sintezdə geniş tətbiq olunur.

MgO ağ rəngli çətinəriyən ($t_{ər.} = 2800^o$ S) oksiddir. Putələrin, oda davamlı boruların və kərpiclərin hazırlanmasında işlədilir. Maqnezium oksid və qatı maqnezium-xlorid məhlulunu qarışdırdıqda maqnezial sementi adlanan MgOHCl əmələ gətirir:

$$MgO + MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows 2MgOHCl$$

Qarışığı saxladıqda əsasi maqnezium-xlorid polimerləşərək olduqca möhkəm, asan cilalanan bərk kütləyə çevrilir. Maqnezial sementindən yapışdırıcı material kimi bülöv və dəyirman daşlarının hazırlanmasında istifadə olunur. Ağac kəpəyi ilə qarışığı ksilolit adlanır, döşəmələrin və s. hazırlanmasında istifadə olunur.

Maqneziumun təbii silikatları: *talk* $3MqO\cdot4SiO_2\cdot H_2O$, *asbest* $CaO\cdot3MqO\cdot4SiO_2$ mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Kalsium. Ca, Sr və Ba qələvi-torpaq metalları adlanırlar. Bu metallar yüksək aktivliyə malik olub ancaq qələvi metallardan geri qalırlar.

Qələvi-torpaq metalları içərisində əsas praktiki əhəmiyyət kəsb edəni kalsiumdur. Kalsium birləşmələr şəklində çox geniş yayılmışdır (cəd. 12.5).

Kalsium kifayət qədər möhkəm plastiki metaldır. Havada sürətlə oksidləşərək oksid təbəqəsi ilə örtülür. Qızdırdıqda alqırmızı alovla yanır. Soyuq su ilə zəif, qaynar su ilə intensiv reaksiyaya daxil olub hidroksid əmələ gətirir və hidrogen ayrılır. Hidrogen axınında qızdırdıqda ion qəfəsli hidrid əmələ gəlir.

Kalsium hidrid ağ kristal maddədir, su ilə enerjili surətdə qarşılıqlı təsirdə olur:

$$CaH_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

Bu reaksiyadan kristalhidratlardan suyu ayırmaq üçün istifadə edilir.

Kalsium oksid CaO odadavamlı oksiddir. Əhəng daşının termiki parçalanmasından alırlar:

$$CaCO_3 \overset{t}{=} CaO + CO_2$$

CaO *sönməmiş əhəng* adlanır, su ilə çoxlu miqdarda istiliyin ayrılması ilə birləşərək qüvvətli əsas olan $Ca(OH)_2$–ni əmələ gətirir. Bu proses əhəngin söndürülməsi, əmələ gələn kalsium hidroksid isə *şönmüş əhəng* adlanır. Əhəngli su havada karbon qazı ilə təsirdə suda həllolmayan $CaCO_3$ əmələ gətirdiyindən tezliklə bulanır:

$$Ca(OH)_2 + \ CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Metal kalsiumun tətbiqi onun yüksək aktivliyi ilə bağlıdır. O bir sira metalların, məsələn, U, Cr, Zr, Cs, Rb, V və s. alınmasında reduksiyaedici kimi, poladın tərkibindən oksigenin, kükürdün çıxarılmasında, üzvi mayelərin susuzlaşdırılmasında, vakum cihazlarında qalıq qazların udulmasında tətbiq edilir. Bundan əlavə kalsium lehirləyici komponent kimi qurğuşun ərintilərinin tərkibinə daxildir.

CaH_2 çöl şəraitində hidrogenin alınmasında, su uducu maddə, $Ca(OH)_2$ tikinti işlərində ağardıcı material kimi, $CaCl_2$ tibbdə, CaC_2 asetilenin alınmasında ($CaC_2+2H_2O=Ca(OH)_2+C_2H_2$) istifadə edilir və s.

11.6. BƏZİ *p* - METALLARININ KİMYASI

p-metalları atomlarının xarici elektron təbəqəsinin *p*-yarımsəviyyəsində birdən üçə qədər elektron olur (np^{1-3}). Belə metallara Al, Ga, İn, Tl, Sn, Pb, Bi daxildir. Bu metallara həmçinin Sb və At polimetallarını (bax 11.1. Metallar və qeyri-metallar) da daxil edirlər. Göstərilən *p*-metallarından ən çox texniki, vacib metallar kimi Al, Sn və Pb-la tanış olaq.

Alüminium (...ns^2np^1). Alüminium yer qabığında yayılmasına görə (kütlə payı ilə 8,8 %) oksigen və silisiumdan sonra üçüncü yer tutur .

Əsas təbii birləşmələrinə boksit $Al_2O_3.nH_2O$, *alunit* $K_2SO_4\cdot Al_2(SO_4)_3\cdot 2Al_2O_3\cdot 6H_2O$, *nefelin* $Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ daxildir.

Alüminiumu Al_2O_3 və kriolit Na_3AlF_6 (kütlə payı 92-94%) qarışığının ərimiş məhlulunun elektrolizindən alırlar. O, gümüşü ağ rəngli yüngül metaldır ($t_{ər.} = 660^o$ S, $t_{qay.} = 2500^o$ S). Yüksək elektrik və istilik keçiriciliyinə malikdir. +3 oksidləşmə dərəcəsi göstərir.

Alüminium kimyəvi aktiv metallar sırasına daxildir, qüvvətli reduksiyaedicidir ($E^o_{Al^{3+}/Al} = -1{,}66V$). Birləşmələrində +3 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Otaq temperaturunda oksigenlə, xlorla, bromla qarşılıqlı təsirdə olur. 800° S-də azotla reaksiyaya daxil olaraq alüminium nitrid AlN əmələ gətirir. Ftorla qarşılıqlı təsirdə səthi AlF_3–dən ibarət passiv pərdə ilə örtülür. Kompleks birləşmələrində 4 və 6 koordinasiya ədədi ilə xarakterizə olunan tetraedrik və oktaedrik quruluşlu komplekslər əmələ gətirir.

Alüminium oksigenlə qarşılıqlı təsirdə onu korroziyadan qoruyan oksid pərdəsi ilə örtülür. Bunun nəticəsi olaraq alüminium qatı nitrat və sulfat turşuları ilə təsirdə olmur.

Amfoter metaldır, oksid və hidroksidləri də daxil olmaqla turşu və qələvi məhlullarında həll olur:

$$2Al + 2OH^- + 6H_2O = 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2$$
$$Al_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O = 2[Al(OH)_4]^-$$
$$Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-$$

Qatı qələvi məhlulu ilə təsirdə $[Al(OH)_6]^{3-}$ alınır.

Alüminium hidroksid suda praktiki həll olmayan əsasdır. onu alüminiumun həll olan duzu məhluluna qələvilərin təsirindən alırlar. Zəif əsas olduğundan Al^{3+}duzları sulu məhlullarda hidroliz edir:

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$$
$$AlOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + H^+$$

Alüminiumun sulfat, nitrat, xlorid duzları suda yaxşı həll olur. Al^{3+} çox zəif əsasi xassəli olduğundan onun zəif turşu-

larla (karbonat, sulfid və s.) duzları sulu məhlullarda tam hidroliz edirlər. Odur ki, sulu məhlullarda Al^{3+} duzlarına həll olan karbonat və ya sulfidlərlə təsir etdikdə alüminiumun karbonat və ya sulfidi deyil, bu duzların axıra qədər hidroliz məhsulu olan $Al(OH)_3$ əmələ gəlir. Məsələn:

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2$$

Al_2O_3-ün təbiətdə *korund* adlanan kristal formasına rast gəlinir. Olduqca yüksək bərkliyə malikdir. Qarışıqlarla rənglənmiş şəffaf qırmızı (*rubin*) və göy (*sapfir*) növləri qiymətli daş kimi istifadə olunur. Hazırda alüminium oksidi elektrik sobalarında əritməklə süni rubinlər əldə edirlər. Onlar bəzək işləri ilə yanaşı dəqiq cihazların hissələrinin hazırlanmasında və digər texniki məqsədlərlə tətbiq olunur. Tərkibində az miqdar xrom 3-oksid qa-rışığı olan rubindən istiqamətlənmiş monoxromatık süalanma əmələ gətirən kvant generatorları - lazerlər kimi istifadə olunur. Boksiti közərtməklə *alund* adlanan Al_2O_3-ün şəkildəyişməsini alırlar. Alund abraziv və odadavamlı material kimi tətbiq edilir. $Al(OH)_3$-ün 400^0S-də termiki parçalanmasından alınan Al_2O_3 suyu yaxşı udur, adsorbent kimi tətbiq edilir.

$AlCl_3$ üzvi sintezdə, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ dərilərin aşılanmasında, toxuculuq sənayesində və içməli suların təmizlənməsində istifadə olunur.

Yüksək möhkəmlik, plastiklik, korroziyaya qarşı davamlılıq, elekltrik keçiricilik xassələrinə və zəhərli olmamasına görə alüminium çox geniş tətbiq sahələrinə malikdir. O, elektrik naqillərinin və kondensatorların, kimyəvi cihazların, qab-qacaqların, farmasevtik və qida sənayesi uçun falqaların hazırlanmasında istifadə edilir. Alüminium ərintiləri*: düralümin* (küt.payı: Al-94%, Cu-4%, Mq, Si, Mn-hər biri 0,5%) və *silumin* (Al-85-95%, Si-10-14%, Na-0,1%) konstruksiya materialı kimi avtomobil, aviasiya, kosmik, gəmiqayırma və digər sənaye sahələrində tətbiq edilir. Alüminium həmçinin lehirləyici komponenet kimi bir çox ərintilərin tərkibinə daxildir.

Qalay və qurğuşun (...ns^2np^2). Yer qabığında nisbətən yayılmış elementlər sırasına daxildirlər. Cəd.11.5-də qurğuşun və qalayın yer qabığında yayılması, əsas mineralları və alınmaları verilmişdir.

Asan əriyən ($t_{ər.Sn}$ = 232° S; $t_{ər.Pb}$ = 327° S), yumşaq, uyğun olaraq gümüşü ağ və göyümtül rəngli metallardır. Qalay ağ qalay (β-forma) və boz qalay (α-forma) adlanan allotropik şəkildəyişmələr əmələ gətirir. Bu şəkildəyişmələrin xüsusi çəkiləri bir-birindən əsaslı fərqlənir (7,3 q/sm^3 və 5,75 q/sm^3). Odur ki, ağ qalay boz qalaya çevrildikdə qalay toz halına düşür. Bu hal qalay *cuması* adlanır. Ağ qalay 14^{0}S-dən yuxarı, boz qalay isə 14^{0}S-dən aşağı temperaturlarda davamlıdır. Ağ qalayın boz qalaya çevrilməsi -30° S-dən aşağı temperaturlarda sürərtlə baş verir.

Qalay və qurğuşun üçün +2 və +4 oksidləşmə dərəcəsi xarakterikdir. Sn^{2+} ionları qüvvətli reduksiyaedici olduğundan sulu məhlullarda hava oksigeni ilə tədricən Sn^{4+} ionlarına oksidləşir. Qurğuşunda isə əksinə, yəni Pb^{4+} ionları qüvvətli oksidləşdirici olduqlarından asanılqla Pb^{2+} ionlarına reduksiya olunurlar. Məsələn:

$$SnCl_2 + FeCl_3 = SnCl_4 + FeCl_2$$

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Cədvəl 11. 5. Sn və Pb –nun yer qabığında yayılması, əsas mineralları və alınması

Metal	Yayılması, % ,(küt.p)	Əsas mineralları	Alınması
Sn	8.10^{-2}	SnO_2-qalay daşı (kassiterit)	$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$
Pb	$1{,}6.10^{-3}$	PbS-qurğuşun parıltısı (qalenit)	$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$ $PbO_2 + 2C = Pb + 2CO$

Qalay otaq temperaturunda havada oksidləşmir. Ərimə temperaturundan yuxarı temperaturda oksidləşərək SnO_2-yə çevrilir. Qurğuşun isə havada sürətlə oksidləşərək onu korroziyadan müdafiə edən oksid təbəqəsi ilə örtür.

Qalay və qurğuşun su ilə təsirdə olmur. Lakin havanın iştirakı ilə su qurğuşunu korroziyaya uğradır:

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$$

Duru xlorid və sulfat turşuları qalayala şox zəif, qurğuşunla işə praktiki təsirdə olmur. Bunun səbəbı hidrogenin bu metallar üzərində ifrat gərginliyə malik olması, $PbCl_2$ və $PbSO_4$-ün suda pis həll olması ilə bağlidlr.

Qatı xlorid və sulfat turşularında hər iki metal həll olur. Qatı sulfat turşusunun qurğuşuna təsiri $PbCl_2$ və $PbSO_4$-dən fərqli olaraq əmələ gələn $Pb(HSO_4)_2$-ün suda həll olması ilə əlaqədardır:

$$M + 2HCl(qatı) = MCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Sn + 4H_2SO_4(qatı) = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$$
$$Pb + 3H_2SO_4\ (qatı) = Pb(HSO_4)_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Nitrat turşusu hər iki metalı özündə həll edir. Bu zaman $Pb(NO_3)_2$, turşunun qatılığından asılı olaraq $Sn(NO_3)_2$ və H_2SnO_3 alınır:

$$4Sn + 10HNO_3(duru) = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$Sn + 4HNO_3(qatı) = \downarrow H_2SnO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

Qalay və qurğuşun PbO, SnO, SnO_2, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4 tərkibli oksidlər əmələ gətirir. Pb_2O_3 və Pb_3O_4 qarışıq oksidlər ($PbO.PbO_2$; $2PbO.PbO_2$) hesab edilir. PbO, SnO uyğun gələn əsaslar suda az həll olan birləşmələrdir. Onları Pb(II) və Sn(II)-

nin həll olan duzu məhlullarına qələvi məhlullarının təsirindən almaq olar:

$$M^{2+} + 2OH^- = M(OH)_2\downarrow$$

Pb, Sn, PbO və SnO və bu oksidlərə uyğun gələn əsaslar amfoter xassəli olub qələvi məhlullarında həll olurlar:

$$M + 2KOH + 2H_2O = K_2[M(OH)_4] + H_2$$
$$MO + 2KOH + H_2O = K_2[M(OH)_4]$$
$$M(OH)_2 + 2KOH = K_2[M(OH)_4]$$

Sn^{2+}-nin xlorid, sulfat, nitrat, Pb^{2+}-nin nitrat duzları suda həll olurlar.

Qurğuşun və onun birləşmələri çox zəhərlidir.

Qalay qədim dövrlərdən insanlara məlum olan bir metal kimi hal-hazırda texnikanın müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunur. Qalay havaya qarşı davamlıdır, polad əşyaların qalay örtüyü üzvi turşu mühitində anod örtüyi rolunu oynayır, korroziya məhsulu zəhərli deyildir. Odur ki, qalay konservləşdirmə sənayesində istifadə olunan qalaylanmış dəmir tənəkələrin hazırlanmasında geniş istifadə olunur.

Qalayın sürmə və mislə ərintisi diyircəkli yastıqların hazırlanmasında, qurğuşunla ərintisi lehimləmədə istifadə olunur. Lehirləyici metal kimi bir şıra ərintilərin tərkibinə daxildir.

İstehsal olunan qurğuşunun əsas hissəsi akkumlyatorların, kabellərin örtüklərinin hazırlanmasında, γ-şüalardan qorunmada istifadə olunur.

Birləşmələri içərisində əsas praktiki əhəmiyyət kəsb edənləri PbO və PbO_2-dir. PbO optiki və büllur şüşələrin hazırlanmasında istifadə olunur. Pb_3O_4-*surik* (parlaq-qırmızı), $PbCrO_4$ (narıncı-qırmızı) və $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (qurğuşun ağardıcısı) lak-boya istehsalında tətbiq olunur.

11.7. *d* - ELEMENTLƏRİ KİMYASININ ƏSAS QANUNAUYĞUNLUQLARI

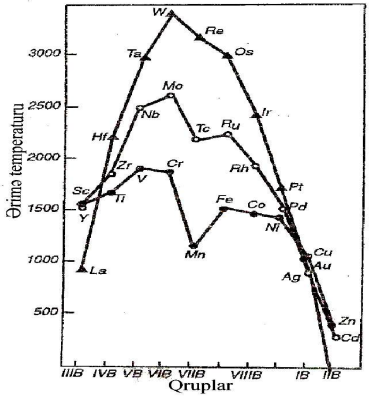
Elektron quruluşları. Əksər *d*-elementlərinin xarici elektron təbəqəsinin *ns* səviyyəsində iki (ns^2), xaricdən daxilə ikinci elektron təbəqəsinin *d*-yarımsəviyyəsində isə birdən ona qədər [$(n\text{-}1)d^{1\text{-}10}$] elektron olur. Kənara çıxmalar, yəni *ns*-yarımsəviyyəsindən bir elektronun, palladiumda isə iki elektronun (*n*-1)*d*-yarımsəviyyəsinə keçməsi IB qrup elementlərində [$(n\text{-}1)d^{10}ns^1$] və VB (Nb ...$4d^45s^1$), VIB (Cr ...$3d^54s^1$ və Mo ...$4d^55s^1$) və VIIIB (Ru..$4d^75s^1$; Rh ...$4d^85s^1$; Rt ...$5d^96s^1$; Pd ...$4d^{10}5s^0$) qruplarının bəz elementlərində də baş verir. Belə kənara çıxmaların energetik baxımdan izahı paraqraf 1.5-də verilmişdir. Dövri sistemdə *d*-elementləri dövri sistemin ortalarında s və *p*-elementləri arasında yerləşir və keçid elementləri adlanır. Bu elementlərin formalaşdırıcı elektronları *d*-elektronlarıdır. *ns, np* və (*n*-1)*d*-yarımsəviyyələri arasında enerji fərqi az olduğundan bəsit maddələrin (metalların) əmələ gəlməsində *ns* və *np*-səviyyələri ilə yanaşı, qismən (*n*-1)d-səviyyəsi də keçiricilik zonasının meydana çıxmasında iştirak edir. Metalların keçiricilik zonasında hər atoma düşən delokallaşmış *d*-elektronlarının sayı 1,5-2,5 arasında dəyişir. Odur ki, *d*-metalları bir qayda olaraq kub və ya heksaqonal sistemdə kristallaşırlar.

d-keçid elementləri xarici elektronlarının sayına [iki (əksər hallarda) və ya bir] görə sərbəst halda metalı parlaqlığa malik elektriki, istiliyi yaxşı keçirən plastiki metallardır.

d-metallarının mühüm xüsusiyyətlərindən biri qonşu atomlar arasında *d*-elektronları hesabına kovalent rabitənin əmələ gəlməsidir ki, bu da metalların xassələrinə əsaslı təsir göstərir. Belə ki, dövrlərdə elementdən elementə keçdikcə *d*-elektronların sayının dəyişməsi metalların fiziki və kimyəvi xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur.

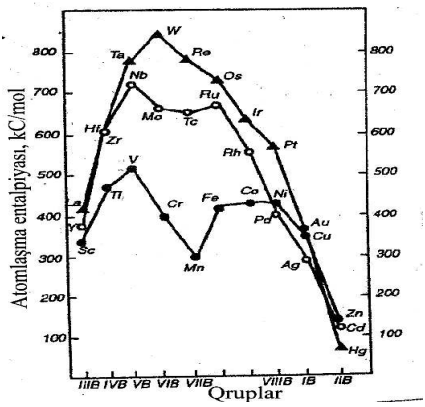
Eyni qrup daxilində elementin sıra nömrəsinin artması ilə elektron quruluşunda baş verən dəyişikliklər bir neçə səbəblərlə bağlı olur. Bu səbəblərə boş *f*, sonra isə *g*-orbitallarının meydana

çıxması, *s*-elektronlarının əvvəlcə *d*, sonra isə *f* və *d*-ekranları altına düşməsi və *f*-sıxılma daxildir. Odur ki, beşinci və altıncı dövrün *d*-metallarının xassələri dördüncü dövrün *d*-metallarının xassələrindən kifayət dərəcədə fərqlənir



Şəkil 11.8. *d* - elementlərinin ərimə temperaturunun qrupları üzrə dəyişməsi

Fiziki xassələri. *d*-metallarının fiziki xassələrinə lokallaşmış kovalent rabitədə iştirak edən qoşalaşmamış *d*-elektronları əsaslı təsir göstərir. VB-VIB qruplarının *d*-səviyyəsində 3-4 elektron olan keçid metalları ən yüksək ərimə temperaturuna malikdirlər (şək 11.8). Bu elementlər həmçinin maksimum atomlaşma entalpiyasına malik olurlar (şək. 11.9).



Şəkil 11.9. d-elementlərinin atomlaşma entalpiyasının qruplar üzrə dəyişməsi

Xarici s-yarımsəviyyəsində bir elektron olan *d*-metalları bir qayda olaraq yüksək elektrik keçiriciliyinə malik olurlar. Belə metallara Cr, Mo və xüsusən Cu, Ag, Au daxildir.

d-yarımsəviyəsində bir elektronu olan üçüncü qrup elementləri xassələrinə görə qonşu qələvi-torpaq metallarına, ikinci qrupun *d*- səviyyəsi tamamlanmış *d*-elementləri isə qonşu *p*-elementlərinin (qallium yarımqrupu) xassələrinə oxşardır.

Kimyəvi xassələri. Bütün *d*-metalları reduksiyaedicidirlər. Elektromənfiliyin (şək. 11.10) qrupun nömrəsindən və standart elektrod potensiallarının (şək.11.3) elementin sıra nömrəsindən asılılığı VIII-I qrup metallarında maksimumdan keçir. *d*-metalları içərisində ən qüvvətli reduksiyaedicilər üçüncü qrupun və eləcə də ikinci qrupun sink və kadmium metallarıdır. Uyğun olaraq platin qrupu və birinci qrup metallarından başqa digər *d*-elementləri turşu məhlullarından hidrogen ayrılmaqla korroziyaya məruz qalması termodinamik baxımdan mümkündür ($\Delta G < 0$). Lakin əksər *d*-elementlərində oksidlərdən ibarət müdafiə pərdəsi əmələ gəlir ki, bu da onları passivləşdirərək korroziyaya qarşı davamlı edir. Passivləşməyə ən çox meyilli olan metallar IV-VI qrupun *d*-metallarıdır. III-II qrup metalları (civədən başqa) turşularla asanlıqla təsirdə olur. Bəziləri isə, məsələn, lantan su ilə reaksiyaya girir. *d*-metallarının ümumi xassələrinə bu metalların hamısının dəyişkən oksidləşmə dərəcəsinə malik olmaları da daxildir. Belə ki, *d*-elementlərinin xarici elektron təbəqəsində əksər hallarda iki elektron olduğundan onlar +2 oksidləşmə dərəcəsi göstərirlər. *d*-orbitallarında elektron cütləri olmayan elementlərdə (III-VII qruplar) elementlərin maksimum oksidləşmə dərəcəsi qrupun nömrəsinə uyğun gəlir. *d*-orbitallarında elektron cütləri olan VIII qrup elementləri üçün yüksək oksidləşmə dərəcəsi xarakterik deyildir.

Bu qaydadan birləşmələrində +8 oksidləşmə dərəcəsi göstərən Os və Ru kənara çıxır. *d*-elementləri birləşmələrinin quruluş və xassələri atomların oksidləşmə dərəcəsindən asılıdır. Aşağı oksidləşmə dərəcəsinə (adətən +2, bəzən +1) malik metalların qüvvətli oksidləşdiricilərlə birləşmələri bir qayda olaraq ion xarakterli olurlar. Bir çox *d*-elementlərinin zəif oksidləşdiricilərlə birləşmələri (N_2, B, C, H_2, S, Si) metalaoxşar birləşmələrdən ibarətdir. Belə birləşmələr elektrik cərəyanını keçirirlər. Əksər *d*-elementlərinin aşağı oksidləşmə dərəcəsinə malik birləşmələri reduksiyaedici xassə daşıyırlar. Yüksək oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn birləşmələrdə kimyəvi rabitə polyar-kovalent

xassəli olur. Məsələn, $TiCl_4$-də xlor atomları titanın d^2sp hibrid orbitalları ilə polyar-kovalent rabitə əmələ gətirir. Adi şəraitdə bu birləşmə maye halındadır. *d*-elementinin yüksək oksidləşmə dərəcəsində daxil olduğu birləşmələr qüvvətli oksidləşdirici xassə daşıyırlar. Bunlara $KMnO_4$, K_2CrO_4, NH_4VO_3 və s. birləşmələri misal göstərə bilərik. Oksidlərində, hidrooksidlərində elementin oksidləşmə dərəcəsinin artması ilə onların turşu xarakteri güclənir: Məsələn:

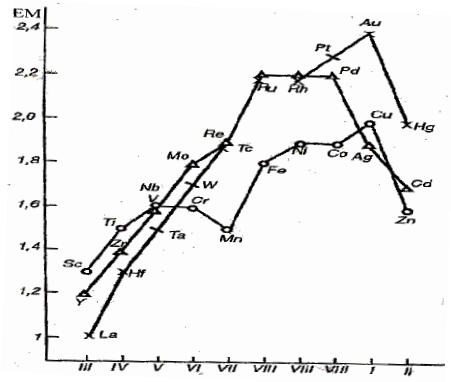
Əsaslıq xassələrinin güclənməsi

MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4$	H_2MnO_4	$HMnO_4$

Turşu xassələrinin güclənməsi

MnO, Mn_2O_3 əsası oksidlərə, MnO_2 amfoter, MnO_3 və Mn_2O_7 turşu oksidlərinə, $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$ əsaslara, $Mn(OH)_4$ amfoter əsaslara H_2MnO_4 və $HMnO_4$ (qüvvətli) isə turşulara aid birləşmələrdir.

d-elementləri və onların ionlarının xarici (*p* və s-orbitalları) və (*n*-1)*d*, bir çox elementlərdə isə (*n-3*)*f* yarımsəviyyələrində boş orbitalların olması keçid elementlərinin kompleks əmələgəlməyə yüksək meyillik göstərməsinə səbəb olur.



Şəkil 11.10.*d*-elementlərinin qruplar üzrə elektromənfiliklərinin dəyişməsi

Əksər keçid elementləri komplekslərinin rəngli olması (cəd.11.6) liqandların sahə nəzəriyyəsi (bax 3.3) ilə yaxşı izah olunur.

Bəzi qiymətli daş-qaşların (akvamarin, zümrüd, ametist, qranat, rubin, sapfir, topaz və s.) rəngi onların tərkibində *d*-metalları ionları (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Cu^{2+} və s.) qarışığının olması ilə izah olunur.

Bir çox *d*-metalları, xüsusən VIII və I qrup metalları müxtəlif reaksiyalarda katalizator kimi istifadə olunur.

11.8. DÖVRİ SİSTEMİN IV-VIII QRUPLARININ *d*- ELEMENTLƏRİNİN KİMYASI

IV- VII qrupların keçid metalları. Bu metalların qısa elektron quruluşunu yazaq: Ti, Zr, Hf $(n-1)d^2ns^2$; V, Nb, Ta $(n-1)d^3ns^2$; Cr, Mo $(n-1)d^5ns^1$; W $(n-1)d^4ns^2$; Mn, Tc, Re $(n-1)d^5ns^2$

Cədvəl 11.6 Bəzi d-elementləri ionlarının rəngi

İon	Rəngi	İon	Rəngi
Ti^{3+} (məh.)	Bənövşəyi	Co^{2+}(məh.-da)	Gülü-qırmızı
Cr^{3+} (məh.)	Bənövşəyi	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	Narıncı
CrO_4^{2-} (məh.)	Sarı	$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	Bənövşəyi
$Cr_2O_7^{2-}$ (məh.)	Narıncı	$[CoCl_4]^{2-}$	Göy
Mn^{2+} (məh.)	Zəif gülü-qırm.	Ni^{2+}(məh.)	Yaşıl
MnO_4^- (məh.)	Bənövşəyi	$[CuCl_4]^{2-}$	Sarı
Fe^{2+}(məh.)	Açıq yaşıl	Cu^{2+}(məh.)	Göy

IV-VII qrupun butun metal atomları qoşalaşmamış elektronlara, $(n-1)d$-yarımsəviyyələrində isə boş orbitallara malikdirlər. Bununla əlaqədar atomlar arasında kovalent rabitənin əmələ gəlməsi bu metalların yüksək ərimə (şək.11.8) və qaynama temperaturuna, atomlaşma enerjisinə (şək.11.9) və mexaniki möhkəmliyə malik olmasına səbəb olur. Maksimal ərimə temperaturuna

volfram malikdir. Bu metalların sıxlığı həm dövrlərdə, həm də qruplarda elementin sıra nömrəsinin artması ilə artır (cəd.11.7). Göstərilən qrupların *d*-elementlərinin fiziki xassələri onların təmizliyindən asılıdır. Təmiz halda plastiki metallardır, qarışıqlar isə bir qayda olaraq onlara kövrəklik verir və bərkliyini artırır.

Dördüncü və beşinci dövrün *d*-elementlərinin birinci ionlaşma enerjisi I_1 bir-birindən nisbətən az fərqlənirlər. Altıncı dövrün elementləri isə daha yüksək ionlaşma enerjisinə malikdir (cəd.11.7). Sira nömrələrinin artması ilə bu metalların atom radiuslarının dövrlər üzrə (Mn-nı çıxmaq şərtilə) azalması, qruplar üzrə artması müşahidə olunur (cəd.11.7). Bəsit maddələr şəklində Ti, Zr, Hf, Mn gümüşü-ağ, Cr, Mo, W bozumtul-ağ, V, Nb, Ta isə boz rəngli metallardır.

Bu metalların qruplar üzrə kimyəvi davamlılığı onların sıra nömrələri artdıqca artır. Məsələn, Cr və Mn duru xlorid və sulfat turşularında həll olduğu halda, Re ancaq qaynar nitrat və sulfat turşularında, volfram isə qaynar HF və HNO_3 qarışığında həll olur:

$$W + 8HF + 2HNO_3 = H_2[WF_8] + 2NO + 4H_2O$$

Cədvəl 11.7. Dövri sistemin IV-VII qruplarının *d*- metallarının müəyyən xarakteristikaları

Element	Simvol	Sıxlığı, q/cm^3, (20^0S)	1-ci ionlaşma enerjisi, kC/mol	Atom radiusu, nm	Standart elektrod, potensialı, V
Titan	**Ti**	**4,51**	**657**	**0,146**	**-1,63(+2)**
Vanadium	**V**	**6,11**	**649**	**0,131**	**-1,12(+2)**
Xrom	**Cr**	**7,29**	**652**	**0,125**	**-0,91(+2)**
Manqan	**Mn**	**7,44**	**717**	**0,130**	**-1,18(+2)**
Sirkonium	**Zr**	**6,50**	**659**	**0,160**	**-1,53(+4)**
Niobium	**Nb**	**8,27**	**663**	**0,145**	**-1,10(+3)**
Molibden	**Mo**	**10,2**	**684**	**0,139**	**-0,2(+3)**
Texnesium	**Ts**	**11,49**	**701**	**0,136**	**0,4(+2)**
Hafnium	**Hf**	**13,1**	**722**	**0,159**	**-1,7(+4)**
Tantal	**Ta**	**16,6**	**760**	**0,146**	**-1,12(+5)**
Volfram	**W**	**19,3**	**769**	**0,140**	**-0,09(+6)**
Renium	**Re**	**21,09**	**759**	**0,137**	**0,3(+3)**

*-mörtərizələrdə ionların oksidləşmə dərəcəsi göstərilmişdir.

Titanı qaynar qatı sulfat, nitrat və xlorid turşularında həll etmək mümkün olduğu halda, sirkonium və hafnium isə çar arağında və qaynar HF-də həll olur:

$$3Zr + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[ZrCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

$$Hf + 6HF = H_2[HfF_6] + 2H_2$$

Vanadium qatı sulfat turşusunda həll olduğu halda, niobium və tantal tərkibində oksidləşdirici qarışıq olan ftorid turşusunda həll olur:

$$3Nb + 21HF + 5HNO_3 = 3\ H_2[NbF_7] + 5NO + 10H_2O$$

Cədvəl 11.8. IV-VII qrupun mühüm metallarının yayılması, əsas mineralları və alınması

Metal	Yayılması, % (küt. p)	Əsas mineralları	Alınması
Ti	0,63	Rutil-TiO_2, İlmenit-$FeTiO_3$;Titanomaqnetit-$FeTiO_3.xFe_3O$	$TiCl_4$+2Mq (və ya Na)= =Ti+2MqCl_2
Zr Hf	$1{,}7.10^{-2}$ $3{,}2.10^{-4}$	Baddelıt-ZrO_2 ; Sirkon--$ZrSiO_4$; H*f* sərbəst mineral əmələ gətirmir. Zr-u müşaiyət edir	MCl_4+4Na = M+4NaCl $K_2[MF_6]$+4Na= M+4NaF+ +2KF; M →Zr; Hf
V	0,015	Patronit-$VS_{2\text{-}2,5}$;Vanadinit--$3Pb_3(VO_4)_2.RbCl_2$	$3V_2O_5$+10Al = 6V+ $5Al_2O_3$ $Ca(VO_3)_2$ + nFe.mSi = $CaO.mSiO_2$ + V.nFe + Şlak; Ferrovanadium
Nb	1.10^{-3}	Kolumbit- $Fe(NbO_3)_2$	$K_2[NbF_7]$+5Na(və ya K) = = Nb+5NaF+2KF
Ta	2.10^{4}	Tantalıt- $Fe(TaO_3)_2$	$K_2[TaF_7]$+5Na (və ya K) = Ta+5NaF+2KF
Cr	$3{,}5.10^{-2}$	Xromlu dəmir daşı (xromit)- $FeO.Cr_2O_3$	$FeO.Cr_2O_3$+4C=Fe+2Cr+ + 4CO; Ferroxrom Cr_2O_3+2Al = 2Cr+Al_2O_3
Mo	$1{,}1.10^{-4}$	Molibdenit-MoS_2	MoO_3+3H_2 = Mo + 3H_2O
W	1.10^{-4}	Volframit-$CaWO_4$	WO_3+3H_2 = W + 3H_2O
Mn	0,1	Pirolyuzit-MnO_2	MnO_2 + 2C = Mn + 2CO
Re	10^{-7}	Mo filizlərinin işlənmə tullantılarından alınır	2KReO_4+7H_2=2KOH+2Re +6H_2O

Göstərilən metallar birləşmələrində müxtəlif oksidləşmə dərəcəsi göstərirlər. Dördüncü dövr elementləri üçün aşağı oksidləşmə dərəcəsi (+2, +4) xarakterik olduğu halda, beşinci və altıncı dövr elementləri üçün yüksək oksidləşmə dərəcəsı xarakterikdir.

Manqan və onun birləşmələri, eləcə də xrom birləşmələrı xüsusən də CrO_3 zəhərlidir.

Xrom və manqan çox, volfram, molibden, tantal, hafnium və xüsusən də renium az yayılmış elementlər sırasına daxildir.

Mn, V və Cr mikromiqdarlarda bitki və heyvan orqanizmlərinin tərkibinə daxildir.

IV-VII qrupların *d*-elementlərinin əksəriyyəti metallotermiya metodu ilə alınır. Reduksiyaedici kimi maqnezium, natrium, kalium, kalsium və alüminiumdan istifadə olunur. Bu metalların oksidlərindən alınmasında reduksiyaedici olaraq hidrogen və ya silisiumdan da istifadə olunur (cəd.11.8).

IV-VII qruplarının bir çox *d*-metalları lehirləyici komponent kimi poladların tərkibinə daxildir. Lehirləmə poladların keyfiyyətini yaxşılaşdırır, ona korroziyaya qarşı davamlılıq verir. Onları poladın tərkibinə adətən ferrosilisium, ferroxrom, ferromanqan, ferrovanadium (göstərilən metalların dəmirlə ərintisi) şəklində və s. daxil edilir.

Lehirləmə poladlara qiymətli xassələr, məsələn, korroziyaya davamlılıq (Cr, Mn, Ti), bərklik və zərbə özüllüyi (Zr), bərklik və plastiklik (Ti), möhkəmlik, zərbə özüllüyi və yeyilməyə davamlılıq (V), bərklik və yeyilməyə davamlılıq (W), bərklik və zərbə özüllüyi (Mn), oda və korroziyaya davamlılıq (Mo, Nb) verir. Bu metallar konstruksiya, instrumental və s. materiallar kimi getdikcə daha geniş tətbiq olunurlar. Titan və onun ərintiləri yüngüllüyinə, korroziyaya və istiliyə davamlılığına görə aviaquruculuqda, kosmik texnikada, gəmiqayırmada, kimya sənayesində və tibbdə tətbiq edilir. Şirkoniumdan (konstruksiya materialı, neytronları əks etdirən), hafniumdan (neyronları udan), vanadium, niobium və molibdendən atom energetikasında

istifadə olunur. Yüksək kimyəvi davamlılığına görə Tı, Nb, W və Mo kimya sənayesi cihazlarının hazırlanmasında konstruksiya materialları kimi tətbiq olunur. W, Mo, Re çətinəriyən metallar kimi elektrovakum cihazlarının katodlarınn və termocütlərin közərmə tellərinin hazırlanmasında istifadə olunur. Volfram həddən artıq bərk ərintilərin alınmasının əsasını təşkil edir. Xrom örtüklər əşyalara gözəllik verir, onların bərkliyini və yeyilməyə davamlılığını artırır.

IV-VI qrupun *d*-metalları yüksək temperaturda zəif oksidləşdiricilərlə (C, Si, B, N) metalaoxşar karbidlər, silisidlər, boridlər və nitridlər əmələ gətirir. Bunlardan bir çoxu yüksək bərkliklə (W_2B_3, WC, VC, ZrB_2, CrB_2, TiC), istiliyə davamlılıqla (VC, ZrB_2, CrB_2, TiC, MoB_5, TiB_2, Cr_2, TiN_x), yüksək kimyəvi davamlılıqla xarakterizə olunurlar. Odur ki, onlar abraziv və kəsici materalların, istiliyə və kimyəvi davamlı örtüklərin hazırlanmasında tətbiq edilir. Tərkibində 20% Hf və 80% TaC ən çətin əriyən ($t_{ər}=4200^0$) ərintilərdən biridir.

$TiCl_4$ (etilenin alınmasında), V_2O_5 (sulfat turşusu istehsalında) katalizator kimi, TiO_2 (titan belili) və Cr_2O_3 (yaşil) yağlı boya istehsalında, MnO_2 və vanadium oksidləri oksidləşdirici maddələr kimi kimyəvi cərəyan mənbələrində, ZrO_2 isə yanacaq elementlərində bərk elektrolit kimi tətbiq olunur.

VIII qrupun keçid metalları. VIII qrupun *d*-metalları *dəmir ailəsinə* (Fe, Co, Ni) və *platin qrupu metallarına* (Ru, Rh, Pd, Os, I, Pt) təsnif olurlar. Platin qrupu metalları gümüş və qızılla birlikdə *nəcib metallar* adlanırlar.

Dəmir ailəsi elementləri yer qabığında geniş yayılmış elementlər sırasına daxil olduğu halda, platin qrupu metalları nadir elementlərə daxildirlər (cəd. 11.10).

VIII qrup metalları gümüşü-ağ rəngli (Fe, Ru, Rh, Ni, Pt), bozumtul (Co, Pd) və göyümtül çalarlı (Os) metallardır. Qısa elektron quruluşlarını yazaq: Fe və Os: $...(n-1)d^6ns^2$; Ru $...4d^75s^1$; Co və Ir: $...(n-1)d^7ns^2$; Rh: $...4d^85s^1$; Ni: $...3d^84s^2$; Pd: $...4d^{10}5s^0$; Pt: $...5d^96s^1$

Bu elementlərin (n-1)d yarımsəviyyəsində göründüyü kimi 6-dan 10-a qədər d-elektronları, xarici təbəqədə isə 0-dan 2-ə qədər s- elektronları yerləşir. Dördüncü dövrdən beşinci və altıncı dövrlərə keçdikdə atomların radiusları, dördüncü və beşinci dövrlərdən altıncı dövrə keçdikdə isə ionlaşma enerjisi artır (cəd. 11.8).

Eyni yarımqrup daxilində bu metalların sıra nömrəsinin artması ilə ərimə temperaturları da yüksəlir (şək. 11.8).

Metalların xüsusi çəkisi dövrün nömrəsinin artması ilə artır, qrup daxilində isə zəif dəyişir (cəd. 11.9).

Platin qrupu elementləri dəmir ailəsi elementlərinə nisbətən yüksək elektromənfiliyə malikdir (şək. 11.10).

Dəmir ailəsi elementləri mənfi elektrod potensiallarına malik olduqları halda, platin qrup metalları müsbət elektrod potensialları ilə xarakterizə olunurlar. Dövrlərdə və qruplarda elementin sıra nömrəsinin artması ilə əlaqədar onların elektrod potensialları daha müsbət oblasta doğru dəyişir (cəd. 11.8).

Cədvəl 11.9 Dövrisistemin VIII qruplarının d-metallarının müəyyən xarakteristikaları

Element	Simvol	Metalın sıxlığı, q/sm^3 (20^0 S)	İonlaşma enerjisi, kC/mol	Atom radiusu, nm	Standart elektrod potensialı, V (M^{2+})
Dəmir	**Fe**	**7,87**	**766**	**0,126**	**-0,44**
Kobalt	**Co**	**8,90**	**765**	**0,125**	**-0,277**
Nikel	**Ni**	**8,91**	**743**	**0,124**	**-0,257**
Rutenium	**Ru**	**12,45**	**710**	**0,134**	**+0,45**
Rodium	**Rh**	**12,41**	**720**	**0,135**	**+0,80**
Palladium	**Pd**	**12,02**	**804**	**0,137**	**+0,987**
Osmium	**Os**	**22,61**	**840**	**0,135**	**+0,85**
İridium	**Ir**	**22,65**	**869**	**0,135**	**+1,0**
Platin	**Pt**	**21,46**	**867**	**0,138**	**+1,2**

Yüksək termodinamik və passivləşməyə meyl göstərmələri nəticəsi olaraq platin qrupu metalları yüksək kimyəvi davamlığa malikdir. Bu metallara təbiətdə sərbəst rast gəlinir. Rh, Ru və Ir çar arağında həll olmadığı halda, Pt, Pd çar arağında həll olur. Məsələn:

$$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 = 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Palladium həmçinin nitrat və qaynar sulfat turşularında da həll olur.

Platin qrupu metallarından fərqli olaraq dəmir ailəsi metalları mineral turşularda həll olur. Bu metallar içərisində dəmir ən aşağı kimyəvi davamsızlığa malikdir.

VIII qrupun bütün *d*-elementləri dəyişən oksidləşmə dərəcələri ilə xarakterizə olunurlar. Bunlar üçün +2 (Fe, Ni, Co, Pd, Pt), +3 (Fe, Co, Ir), +4 (Ru, Ir, Pt) oksidləşmə dərəcəsi xarakterikdir. Maksimum oksidləşmə dərəcəsi (+8) ruteniuma məxsusdur.

VIII qrupun bütün *d*-elementləri boş orbitallara, atom və ionları kiçik ölçülərə malik olduqlarından yüksək dərəcədə kompleks əmələ gətirməyə meyillidirlər. Odur ki, bu elementlərin olduqca çox sayda kompleks birləşmələri vardır. Kompleks birləşmələrində 4 və 6 koordinasiya ədədlərinə malik olurlar.

Dəmiri domna sobalarında filizlərindən (oksidlərindən) karbonla (koksla) reduksiyasından alırlar. Bu zaman tərkibində 4 %-ə qədər karbon olan ərinti alınır. Bu ərinti çuqun adlanır. Çuqunu konvertorda və ya marten sobalarında işlətməklə polad alırlar. Dünyaqa ildə 500 milyon ton polad istehsal olunur. Tərkibində 0,2%-ə qədər karbon olan az karbonlu poladlar avtomobillərin gövdələrinin, boruların, məftillərin, boltların və s. hazırlanmasında geniş istifadə olunur. Ortakarbonlu poladlar (0,3-0,6 % C) daha davamlı əşyaların və tirlərin, yayların və s., yüksək karbonlu poladlardan (0,6-1,5%) bıçaqların, çəngəllərin, müxtəlif alətlərin hazırlanmasında istifadə olunur. Məsul detalların və əşyaların hazırlanmasında adətən elektrik sobalarında is-

tehsal olunan lehirlənmiş poladlardan istifadə olunur. Lehirləyici komponentlər kimi Cr, Mo, Ti, W, Mn, V, Ni və s. metallardan istifadə olunur. Silisiumlu poladlar elektrik avadanlıqlarının, mühərriklərin, transformatorların hazırlanmasında tətbiq edilir.

Cədvəl 11.10.VIII qrup metallarının yayılması, əas mineralları və alınması

Metal	Yayil-ması,%)	Əsas mineralları	Alınması
Fe	4	Maqnitli dəmir daşı – Fe_3O_4; Qırmızı dəmir daşı –Fe_2O_3; Qonur dəmir daşı - $2Fe_2O_3.3H_2O$	$3Fe_2O_3+C=2Fe_3O_4+CO$; $Fe_3O_4+CO=3FeO+ CO_2$; $FeO + CO = CO_2 + (Fe+ 4\% C)$-çuqun
Co	4.10^{-2}	Kobalt parıltısı - CoAsS Kobalt şpeysi - $CoAs_2$	$(Co_2O_3+ Co_2O_3)$ qarışığı + C(və ya H_2) →Co+CO
Ni	1.10^{-2}	Nikelin –NiAs Nikel parıltısı - NiAsS	NiO+ C(və ya H_2) =Ni + + CO
Platin metal ları	10^{-6}	Bir qayda olaraq platin metalları sərbəst halda birgə tapılır	Bir-birindən ayırmaq la, Cu,Ni istehsala-tı şlamlarından

Nikel və kobalt onların filizlərinin işlənilməsindən alınan oksidlərin karbon və ya hidrogenlə reduksiyasından alınır (cəd. 11.10). Nikel və kobaltın dünyada istehsalı uyğun olaraq təx-minən 700 min ton/il və 30 min ton/il təşkil edir.

Nikel və kobalt bir sıra reyaksiyalarda katalizator kimi, ra-dioaktiv kobalt isə tibbdə tətbiq edilir. Nikeldən metal əşyaların səthinə müdafiə–bəzək örtüklərinin çəkilməsində geniş istifadə olunur. Nikel əsasında çoxlu sayda qiymətli ərintilər: oda davamlı – *nimonik* (59% Ni, digərləri: Cr, Co və.s.), inkonel (73% Ni, digərləri: Cr, Fe və.s); *nixrom* (60% Ni, digərləri Cr, Fe və s.), *alüminel* (Ni-in Al, Mn, Co, Si-la ərintisi), kimyəvi davamlı – *monel* (65% Ni, digərləri Cu və s.), maqnit xassəli – *permalloy* (78,5% Ni, 21,5% Fe) alırlar. Tərkibində 36% dəmir

olan Ni-Fe ərintisi (invar)100^0S-yə qədər qızdırıldıqda praktiki genişlənmir.

Kobalt əsasında müxtəlif xassəli ərintilər: maqnit xassəli (Ni-Co), həddən artıq möhkəm olan –*stellit* (Ni – Cr – W - Co) və *pobedit* (WC +Co), odadavamlı – *vitallium* (65% Co + Cr, Ni və Mo) alırlar.

Platin qrupu metallarını sərbəst şəkildə rast gəlinən metallar qarışığından, nikel, mis və digər metalların işlənməsindən alınan şlamlardan ayırmaqla alırlar. Platin metallarından müxtəlif proseslərdə katalizator kimi, laboratoriya qablarının (platin kasa, putə), elektoliz proseslərində anodların hazırlanmasında istifadə olunur. Platinin rodiumla və iridiumla ərintilərindən termocütlər hazırlanır.

Platin və palladium həmçinin zərgərlikdə, diş protezlərinin hazırlanmasında və s. tətbiq edilir.

11.9. DÖVRİ SİSTEMİN I-II QRUPUNUN d-METALLARININ KİMYASI

IB qrup metalları. IB qrup metallarına Cu, Ag, Au daxildir.

Mis yer qabığında yayılmış elementlərə, gümüş və qızıl isə nisbətən nadir elementlər sırasına daxildir. Mis açıq qırmızı, gümüş ağ, qızıl isə sarı rəngli metaldır.Valent elektron təbəqələri $(n\text{-}1)\text{-}d^{10}ns^1$ quruluşuna malikdir. *d*-yarımsəviyyəsinin elektronlarla tam tutulması bu metalların ərimə temperaturunun (şək.11.8), atomlaşma entalpiyasının (şək.11.9) azalmasına, entropiyalarının isə artmasına səbəb olur. Bu metallar, xüsusən də gümüş və qızıl az bərkliyə malik olub yüksək plastikliklə xarakterizə olunurlar. Misin və gümüşün sıxlığı bir-birinə yaxındır, qızılın sıxlığı isə kifayət qədər yüksəkdir (cəd. 11.10). Bu metalların atomlarının xüsusi elektron quruluşları $(n\text{-}1)d^{10}ns^1$ ilə əlaqədar olaraq onlar yüksək elektrik və istilik keçiriciliyinə ma-

likdirlər. Gümüş ən yüksək elektrik və istilik keçiriciliklə xarakterizə olunur.

Bu metallar öz dövrləri daxilində ən yüksək standart elektrod potensialına malikdirlər (şək. 11.3 və cəd. 11.11). Bununla əlaqədar yüksək kimyəvi davamlı metallardırlar və onların bu davamlılığı elementin sıra nömrəsinin artması ilə artır.

Cədvəl 11.11. I qrupun *d*-metallarının bəzi xassələri

Element	Simvol	Metalın sıxlığı, q/cm^3, (20^0S)	Birinci ionlaşma enerjisi, kC/mol	Atom radiusu, nm	Standart elektrod potensialı, V
Mis	**Cu**	**8,96**	**746**	**0,128**	**0,34(Cu^{2+})**
Gümüş	**Ag**	**10,5**	**731**	**0,144**	**0,8(Ag^{+})**
Qızıl	**Au**	**19,32**	**891**	**0,144**	**1,5(Au^{3+})**

Gümüşə və qızıla təbiətdə sərbəst rast gəlinir, havada oksidləşmirlər.

Mis nəm havada oksigenin və karbon qazının təsirindən yaşıl rəngli əsası mis 2-karbonat $Cu_2(OH)_2CO_3$ təbəqəsi (paxır) ilə örtülür. Havada H_2S olarsa gümüşün səthində qara rəngli Ag_2S pərdəsi əmələ gəlir.

Cu və Ag nitrat və qatı sulfat turşularında, Au isə çar arağında ($3HCl + HNO_3$) həll olur:

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

Mis yarımqrupu elementləri oksigenin iştiraki ilə qələvi metal sianidlərinin məhlullarında da həll olurlar. Məsələn:

$$4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

IB qrupu elementləri birləşmələrində dəyişən oksidləşmə dərəcəsi: mis +1 və +2, gümüş +1, +2, +3, nadir hallarda +4,

qızıl +1, +3, +5 oksidləşmə dərəcəsi göstərirlər. Mis üçün ən çox xarakterik oksidləşmə dərəcəsi +2, gümüş üçün +1, qızıl üçün isə +3-dür.

Cu^+, Ag^+, Au^+–nın əksər binar birləşmələri suda pis həll olur.

Lakin NH_3, CN^-, I^- liqandları ilə kompleks birləşmələr əmələ gətirərək həll olurlar. Suda kifayət qədər yaxşı həll olurlar. IB qrupunun bütün *d*-elementləri üçün kompleks əmələ gətirmə xarakterikdir. Bu birləşmələrdə Ag^+, Cu^+ üçün 2; Cu^{2+}, Au^{3+} üçün isə 4 və 6 koordinasiya ədədi xarakterikdir.

Mis sənayedə pirometallurji, hidrometallurji və elektroliz üsulları ilə alınır. Gümüş və qızılın alınmasının əsasında isə əsasən onların sianid komplekslərinin sinklə reduksiyasına əsaslanan hidrometallurji üsul durur.

Misdən kabellərin, elektrik naqillərinin, cihazların və mühərriklərin cərəyan daşıyıcı hissələrinin, sinklə (latun), qalayla (tunc), nikellə (melixor), nikel və sinklə (neyzilber) ərintilərinin və monetlərin (nikel, qalay və sinklə ərintisi) hazırlanmasında tətbiq edilir. Qızıl və gümüş zərgərlikdə, elektrik kontaktlarının, monetlərin, medalların hazırlanmasında istifadə olunur. Gümüşdən həmçinin elektrovakum cihazlarının, katalizatorların hazırlanmasında və suyun sterilə edilməsində istifadə olunur. Bu metalların üçü də qalvanik örtüklərin: müdafiə (mis), dekorativ (qızıl, gümüş) alınmasında tətbiq olunur. Gümüş tozu çox zəhərlidir.

Gümüşün halogenid duzlarından fotoqrafiyada, mis kuporosundan ($CuSO_4.5H_2O$) kənd təsərrüfatı ziyanvericilərinə qarşı mübarizədə istifadə olunur və s. Misin, gümüşün və qızılın bütün birləşmələri zəhərlidir

IIB qrup metalları. II qrupun *d*-elementlərinə Zn, Cd və Hg daxildir. Sink geniş yayılmış, kadmium və civə isə nisbətən nadir metallardır (cəd.11.12). Sinkdən civəyə doğru atom radiusları artır. Bəsit maddələr şəklində bu metallar gümüşü-ağ rəngli (sink-göyümtül çalara malik olur) metallardır. II qrupun *d*-elementlərində (*n*-1)*d*- və eləcə də *ns*-yarımsəviyyələri

tamamlanmış olur ($(n\text{-}1)d^{10}ns^2$). Odur ki, bu metalların xassələri öz dövrləri daxilində digər *d*-metallarının xassələrindən əsaslı dərəcədə fərqlənir. Belə ki, bu metallar aşağı ərimə (civə otaq temperatunda mayedir) və qaynama temperaturlarına, atomlaşma entalpiyasına (şək.11.9), bərkliyə, yüksək entropiyaya, aşağı sıxlığa (cəd. 11.11) malik olmaları ilə fərqlənirlər.

Cədvəl 11.12 Sink yarımqrup elementlərinin yayılması, əsas mineralları və alınması

Metal	Yayılması, %(kut.p.)	Əsas mineralları	Alınması
Zn	0,01	Sink parıltısı-ZnS	$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$ $ZnO + C = Zn + CO$
Cd	1.10^{-5}	Kadmium parıltısı-CdS	Zn istehsalat tullantılarının işlənməsindən alınan $CdSO_4$-dən alınır: $CdSO_4 + Zn = Cd + ZnSO_4$
Hg	1.10^{-6}	Kinovar-HgS	$HgS + O_2 = Hg + SO_2$

Kadmium plastiki, sink isə kövrək metaldır. Sıra nömrəsinin artması ilə bu metalların termodinamik və kimyəvi davamlılığı artır. Standart elektrod potensialları mənfi qiymətlərdən (sink) müsbət qiymətlərə qədər (civə) (cəd.11.11) dəyişir, həmçinin, elektromənfilikləri artır (şək. 11.10). Havada qaldıqda bu metallar müdafiə pərdələri (kadmium və civədə oksid, sinkdə hidrokso-karbonat) ilə örtülür ki, bu da onları korroziyadan qoruyur.

Sink və kadmium otaq temperaturunda mineral turşularda həll olur. Halogenlərlə, kükürdlə, sink həmçinin amfoter olduğundan qələvi məhlulu ilə də təsirdə olur:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O + Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Civə kükürdlə, halogenlərlə qarşılıqlı təsirdə olur və oksidləşdirici turşularda (HNO_3, qaynar qatı H_2SO_4, çar arağında) həll olur, HCl və duru H_2SO_4 turşularında isə həll olmur.

Civə bir çox metallarla (Na, Sn, Ag, Au və s.) *amalqam* adlanan ərintilər əmələ gətirir. Bu metallar üçün +2 oksidləşmə dərəcəsi xarakterikdir, civə həmçinin +1 oksidləşmə dərəcəsi də göstərir.

Sink və kadmium suda praktiki həll olmayan hidroksidlər: $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ əmələ gətirir. Bu hidroksidlər turşularda, $Zn(OH)_2$ amfoter olduğundan həmçinin qələvi məhlullarında da həll olur:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$

Civə hidroksid əmələ gətirmir. Bu elementlər üçün kompleks əmələ gətirmə xarakterikdir. Məsələn:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

Sink və kadmium ərintilərin (sink-latunların, neyzilberın və s., kadmium diyircəkli yastıqların, mətbəə ərintilərinin, lehimlərin) hazırlanmasında, polad əşyaların səthinə müdafiə örtüklərinin çəkilməsində, kimyəvi cərəyan mənbələrində və s. istifadə olunur.

Kadmiumdan həmçinin atom reaktorlarında neytronların sürətinin tənzimlənməsində istifadə edilir. Civədən nəzarət-ölçü cihazlarında (termometrlərdə, manometrlərdə, barometrlərdə), vakum cihazlarında, polyaroqrafik analizdə, düzləndiricilərdə, qaz-boşalma işıq mənbələrində istifadə olunur və s.

Cədvəl 11.13. II qrupun d-metallarının bəzi xassələri

Element	Simvol	Metalın sıxlığı, q/sm^3, (20^0S)	1-ci ionlaşma enerjisi,kC/mol	Atom radiusu, nm	Standart elektrod potensialı, V
Sink	**Zn**	**7,1**	**906**	**0,139**	**-0,76**
Kadmium	**Cd**	**8,7**	**867**	**0,156**	**-0,40**
Civə	**Hg**	**13,55**	**1001**	**0,160**	**+0,79**

ZnS ağ rəngli piqmentlərin, lyumineoforların, lyuminesensiyaedici maddələrin, lazer linzalarının, CdS sarı rəngli piqmentin, fotorezistor və lyumineforların, HgS qırmızı rəngli piqmentin hazırlanmasında istifadə olunur. ZnO, kadmium və civə selenidlər və telluridləri yarımkeçirici kimi istifadə olunur.

On ikinci fəsil

QEYRİ-METALLARIN KİMYASI

Qeyri-metallar insan həytında olduqca mühüm rol oynayır. Orqanizmdə baş berən bütün həyati proseslər oksigen, karbon, azot, hidrogen və digər qeyri-metalların mövcudluğu ilə bağlıdır. Oksigen və silisium yer qabığında ən geniş yayılmış elementlərdir. Bu elementlər yer qabığının atmosfer oksigeni daxil olmaqla kütləcə 57%-ni təşkil edirlər. Bir çox qeyri-metalların orta məktəb həcmində öyrənildiyni nəzərə alaraq onların fərdi xarakterizələrindən çox ümumü xassələrinə böyük diqqət göstərilmışdir. Azot, oksigen, kükürd, xlor, fosfor və ftor dünya iqtisadiyyatında çox böyük miqyaslarda istifadə olunur. Təqdim olunan fəsilə həmçinin tellur, arsen və germanium polumetalları də daxil edilmişdir.

12.1 QEYRİ-METALLARIN TƏBİƏTDƏ YAYILMASI VƏ XASSƏLƏRİ

Qeyri-metalların fiziki və kimyəvi xassaləri onların dövri sis-temdəki vəziyyəti ilə bağlıdır. Onlar VIII (təsirsiz qazlar), VII (ha-logenlər), VI (xalkogenlər), V (azot, fosfor, arsen), IV (karbon, silisium), III (bor) və I (hidrogen) qruplarda yerləşirlər.

Qeyri-metalların fiziki xassələri. Qeyri-metallar adi şəraitdə ya atomlar (təsirsiz qazlar) və ya moekullar səklində qaz (dövri sistemin sağ hissəsi və hidrogen), yaxud maye bromu çıxmaq şərti ilı bərk halda olurlar (şək. 12.1).

Bərk qeyri-metallar ya kristallar (karbon, silisium və s.) və ya nisbətən böyük olmayan makromolekullar (B_{12}, S_8, P_4) əmələ gətirirlər. V-VIII qrupun qeyri-metallarının ərimə və qaynama temperaturları onların sıra nömrəsinin artması ilə artır.

Qruplar

I							VIII	
H_2		III	VI	V	VI	VII	He	1
		$(B)_n$	$(C)_n$	N_2	O_2	F_2	Ne	2
			$(Si)_n$	$(P)_n$	$(S)_n$	Cl_2	Ar	3
				$(As)_n$	$(Se)_n$	Br_2	Kr	4
					$(Te)_n$	$(I_2)_n$	Xe	5
						$(At)_n$	Rn	6

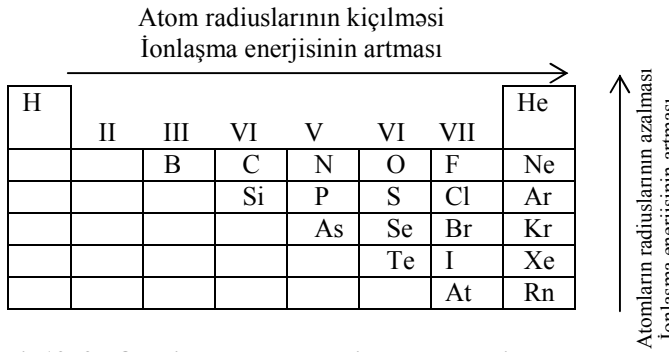
Dövrlər

Şəkil 12.1Qeyri-metalların aqreqat halları
(sol hissə-*bərk*, sağ hissə-*qazvari*, Br_2-*maye*)

Qeyri-metalların kimyəvi xassələri. Dövrlərdə sıra nömrəsinin artması ilə əlaqədar valent elektronlarının nüvə ilə əlaqəsi artdığından atom radiuslarının azalması baş verir ki, bu da onların dövr daxilində soldan sağa getdikcə ionlaşma enerjisinin artmasına, başqa sözlə, qeyri-metallıq xassələrinin güclənməsinə səbəb olur. Eyni qrup daxilində isə sıra nömrəsi artdıqca atom radiuslarının artması və nüvənin yükünün ekranlaşma effektinin güclənməsi nəticəsi olaraq elementlərin ionlaşma enerjisi azalır. Bunun nəticəsi olaraq bu elementlərin sıra nömrəsi artdıqca qeyri-metallıq xassələri zəifləyir.

Qeyri-metallar içərisində ftor, oksigen, xlor, brom ən güclü oksidləşdirici maddələrdir. Ftor bütün oksidləşdiricilər içərisində ən güclü oksidləşdiricidir. Hidrogen, bor, karbon, silisium, germanium, fosfor, arsen və tellur isə əsasən reduksiyaedici xassə göstərirlər.

Azot, kükürd, yod isə aralıq oksidləşmə-reduksiya xassələri göstərirlər. Göstərilənlərlə əlaqədar oksigen, halogenlər əsasən ion tipli birləşmələr əmələ gətirdiyi halda bor, karbon, hidrogen, azot, fosfor isə əsasən kovalent tipli birləşmələr əmələ gətirir. Təsirsiz qazlar çox az sayda birləşmələr əmələ gətirir. Bunlara XeF_2, XeF_4, XeF_6 , ksenonun oksidləri və oksiftoridləri misal ola bilər.



H							He
	II	III	VI	V	VI	VII	
		B	C	N	O	F	Ne
			Si	P	S	Cl	Ar
				As	Se	Br	Kr
					Te	I	Xe
						At	Rn

Şəkil 12..2. Qeyri-metalların radiuslarının və ionlaşma enerjilərinin dövrlər və qruplar üzrə dəyişməsi

İkinci dövrün qeyri-metalları (oksigen və ftor) üçüncü və dördüncü dövrlərdəki anoloqlarına nisbətən aşağı tərtibli oksidləşmə dərəcəsi (-1 və ya -2) göstərirlər. Məsələn, üçüncü dövr elementi olan xlor -1, +1, +3, +5, +7 oksidləşmə dərəcəsi, dördüncü dövr elementi olan kükürd -2, +4, +6 oksidləşmə dərəcəsi göstərdikləri halda, ikinci dövr elementi olan ftor -1, oksigen isə -2 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Göstərilən halların səbəbi ikinci dövr elementlərində d-yarımsəviyyəsinin mövcud olmaması ilə əlaqədardır.

IV-VII qrupun qeyri-metalları kiçik ölçüyə və sərbəst elektron cütlərinə malik olduqlarından kompleks birləşmələrdə liqand kimi iştirak edirlər. Bunlara misal olaraq CO, CN^-, NH_3, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CNS^- və s. göstərmək olar.

Qeyri-metalların yayılması və istifadəsi. Yer qabığında ən çox yayılmış qeyri-metallara oksigen, silisium, hidrogen və xlor daxildir (cəd. 12.1). Bu elementlər həmçinin ən böyük miqyaslarda tətbiq olunurlar.

Hidrosferada ən çox yayılan qeyri-metallara oksigen, hidrogen və xlor aid edilir. Cədvəl 12.1-dən görünür ki, yod, selen, tellur, arsen, bor, kükürd və ftor yer qabığında az yayılmasına baxmayaraq böyük miqyaslarda tətbiq olunurlar.

Cədvəl 12.1 Qeyi-metalların yer qabığında, dəniz suyunda yayılması və dünya üzrə illik istifadəsi

Elementlər	Yayılması, % (küt. payı)		İstifadə olunması, ton/il
	Yer qabığında	Dünya okeanında	
O	49,4	85,8	10^7-10^8
Si	27,6	$5 \cdot 10^{-5}$	-
H	1	10,7	10^7-10^8
C	0,15	$2 \cdot 10^{-3}$	10^9-10^{10}
Cl	0,048	1,93	10^6-10^7
P	0,09	$5 \cdot 10^{-6}$	10^7-10^8
S	0,05	0,09	10^7-10^8
F	0,27	$9 \cdot 10^{-4}$	10^6-10^7
N	0,02	$1 \cdot 10^{-5}$	10^7-10^8
B	$5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	10^5-10^6
As	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	10^4-10^5
Br	$2 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	10^5-10^6
Se	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	10^3-10^4
I	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	10^3-10^4
Te	$1 \cdot 10^{-7}$	-	10^2-10^3

12.2 HİDROGEN

Təbiətdə hidrogen. Hidrogenə sərbəst halda yer qabığında çox az miqdarda rast gəlinir. Bu halda ona vulkanik və neft qazlarının tərkibində təsadüf olunur. Birləşmələr şəklində olduqca geniş yayılmışdır. Suyun miqdari tərkibcə 1/9 hissəsini təşkil edir. Hidrogen həmçinin bütün canlı orqanizmlərin, neftin, daş və qonur kömürlərin, təbii qazların və bir çox mineralların tərkibinə daxildir.

Hidrogen kosmosda ən geniş yayılmış elementdir. Günəşin və əksər ulduzların kütləsinin təxminən yarısı hidrogenin payına

düşür. Günəşdə hidrogen nüvələrinin helium nüvələrinə çevrilməsi prosesi gedir. Bu proses külli miqdarda enerjinin ayrılması ilə baş verir və Günəşin eləcə də digər ulduzların əsas enerji mənbəyini təşkil edir. Günəşin, olduqca böyük kütləyə malik olması ilə əlaqədar onun generasiya etdiyi və şüalandırdığı enerjinin ümumi miqdarı çox böyükdür. Bu enerji saniyədə Günəşin kütləsinin təxminən 4 milyon tona qədər azalmasına uyğun gəlir.

İzotopları. Hidrogen protium ^{1}H, deyterium ^{2}H (D) və tritium ^{3}H (T) adlanan kütlə ədədləri 1, 2 və 3 olan üç izotop əmələ gətirir. Protium və deyterium stabil, tritium isə radioaktivdir. Təbii birləşmələrində deyterium və tritiumun nisbəti atomlar sayına görə təxminən 1:6800 kimidir. Tritiuma təbiətdə olduqca cüzi miqdarda rast gəlinir. Hidrogen atomunun nüvəsində bir proton vardır. Deyterium və tritiumun nüvələrində isə protonla yanaşı uyğun olaraq 1 və 2 neytron yerləşir.

Fiziki xassələri. Hidrogen rəngsiz, iysiz, havadan 24,5 dəfə yüngül qazdır. -252,6^{o} S-də təyziq altında mayeləşir; -259,1^{o} S-də şəffaf kristallik hala keçir.

Suda çox az həll olur. Normal şəraitdə suda həllolma qabiliyyəti 0,09q/l təşkil edir. Bəzi metallarda, məsələn, nikel, palladium, platində kifayət qədər yüksək həll olma qabiliyyətinə malikdir. Hidrogenin metallarda yaxşı həll olması onun metala diffuziya etməsi ilə bağlıdır. Qazlar içərisində ən yüngül qaz olduğundan ən yüksək diffuziya sürətinə malikdir. Bu da onun digər maddə mühitində asanlıqla paylanmasına və arakəsmələrdən diffuziya etməsinə səbəb olur.

Kimyəvi xassələri. Hidrogen həm elektron vermək, həm də elekron almaq qabiliyyətinə malikdir. Bu mənada hidrogen həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici rolunu oynayır. Kimyəvi aktivliyi temperaturla düz mütənasibdir. Hidrogenin reduksiyaedicilik xassəsindən metallurgiyada müəyyən metalların, məsələn, volframın, molibdenin və s. alinmasında istifadə edilir. Hidrogen həmçinin güclü reduksiyaediciləri oksidləşdirmək xassəsinə malıkdir. Mısallar göstərək:

$$\overset{6+}{Mo}O_3 + 3\overset{0}{H_2} = \overset{0}{Mo} + 3\overset{1+}{H_2}O$$

$$\overset{0}{2K} + \overset{0}{H_2} = \overset{1+\ 1-}{2KH}$$

Birləşmələri. Hidrogen olduqca boyük sayda olan üzvi maddələrin əsas tərkib elementlərindən biridir. Elementlərlə birləşmələri hidridlər adlanır. Rabitənin təbiətinə görə hidridlər kovalent və ion hidridlərə ayrılır. Kovalent tipli hidridlər qeyri-metallar və bəzi metallar (məsələn, Sn, Pb, Zn və s.) əmələ gətirir. İon hidridlər əsasən qələvi və qələvi-torpaq metalları və maqnezium üçun xarakterikdir.

Üçüncü qrup elementlərinin hidridləri polimer, məsələn, $(AlH_3)_n$ birləşmələrdir. Dövr daxilində soldan sağa keçdikdə bu elementlərin hidridlərinin xassələri neytrallıqdan turşu xassəyə qədər dəyişir. Məsələn, SiH_4 turşu-əsas baxımından neytral birləşmə olduğu halda, PH_3 əsasi xassəli, HCl isə turşudur.

Hidrogen atmosferində təzyiq altında bir sıra metallar qeyri-stexiometrik hidridlər ($VH_{0,5}$, $LaNi_5H_6$, $ZrH_{1,9}$ və s.) əmələ gətirir. Hidrogen bu birləşmələr tərəfindən adsorbsiya və desorbsiya olunmaq qabiliyyətinə malikdir. Bu hidridlər kimyəvi cərəyan mənbələrində (Nikel-metalhidrid akkumlyatorları), hidrogenin saxlanılmasında tətbiq olunur.

Hidrogen qələvi və qələvi-torpaq metalları və maqneziumla suda aktiv hidrolizə uğrayan ion hidridlər əmələ gətirir (bax. 11.5)

Kompleks hidridlərdə ($[AlH_4]^-$, $[BH_4]^-$) hidrogen liqand rolunu oynayır. $[BH_4]^-$ -dən fərqli olaraq $[AlH_4]^-$ su ulə asan hidroliz olunur:

$$[AlH_4]^- + 4H_2O = Al(OH)_3 + OH^- + 4H_2$$

Bu reaksiyadan hidrogenin alınmasında istifadə edilir.

$[AlH_4]^-$ -dən həmçinin digər hidridlərin alınmasında istifadə olunur. Məsələn:

$$[AlH_4]^- + GeCl_4 = GeH_4 + LiCl + AlCl_3$$

Alınması və tətbiqi. Hidrogeni əsasən metanın su-buxar konversiyasından alırlar:

$$CH_4 + H_2O(q) = CO + 3H_2$$

Hidrogenin alınmasının mühim üsullarından biri koks və neftin işlənmə qazlarının dərin soyudulması üsuludur. Bu zaman digər qazlar mayeləşərək hidrogendən ayrılır.

Təmiz hidrogeni NaOH və ya KOH iştirakı ilə suyun elektrolizindən alırlar. Laboratoriyada hidrogenin alnmasında göstərilən üsuldan, həmçinin Kipp aparatında sinkin xlorid və ya duru sulfat turşusuna təsirindən istifadə edilir.

İstehsal olunan hidrogenin əsas hissəsi ammonyakın (NH_3), metanolun (CH_3OH), hidrogen xloridin və üzvi maddələrin sintezinə tətbiq edilir. Metallurgiyada hidrogen bir reduksiyaedici kimi bir sira metalların (W, Mo, Co və s.) alınmasında, maye yağların hidrogenləşdirilməsində (marqarin istehsalı) və s istifadə olunur.

12.3. SUYUN KİMYASI

Su təbiətdə ən geniş yayılmış birləşmələr sırasına daxildir. Yer kürəsinin səthinin 1/8 hissəsi su ilə örtülmüş vəziyyətdədir.

Suyun miqdarı $1{,}4.10^8$ tonla ölçülür. Su bir çox mineralların, dağ süxurlarının və torpağın tərkibinə daxildir. O, təbiətdə, bitkilərin, heyvanat aləminin və insanların həyat fəaliyyətində əvəzolunmaz dərəcədə mühüm rol oynayır. İnsan orqanizminin təxminən 2/3 hissəsi suyun payına düşür. Bir çox qida məhsullarının, məsələn, tərəvəzlərin, meyvələrin, südün, yumurtanın, ətin və s. 95-65 % sudan ibarətdir.

Suyun 9 izotopu müəyyən edilmişdir. Bunlardan mol payı ilə $H_2{}^{16}O$-99,73 % , $H_2{}^{18}O$ isə 0,2 % təşkil edir. Az miqdar isə ağır suyun D_2O (H:D ≈ 5500–9000) payına düşür. Suda həmçinin çox az miqdarda radiaktiv izotoplu su T_2O vardır.

Texnikada, kənd təsərrüfatında, tibbdə, xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrini əhatə edən texnoloji proseslərdə suyun əvəzolunmaz rolunu tam qiymətləndirmək praktiki mümkün deyildir. İstilik və atom elektrik stansiyalarında su əsas işçi maddə (istilik daşıyıcı), hidroelektrik stansiyalarda isə mexaniki enerji daşıyıcısı rolunu oynayır. Suyun təbiətdə və texnikada əvəzsiz rolu hər şeydən əvvəl suyun xassələri ilə bağlıdır.

Su termodinamik davamlı birləşmədir. Standart şəraitdə suyun əmələ gəlmə entalpiyası -228,61 kC/mol təşkil edir. Bununla əlaqədar su buxarının hidrogenə və oksigenə dissosiyasiya sabiti olduqca kiçikdir.

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2O_2; \quad K_p = 8{,}8 \cdot 10^{-41}$$

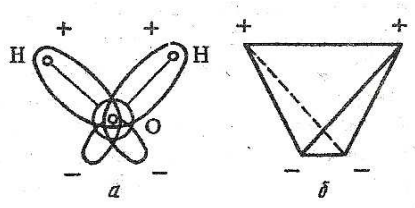
Fiziki xassələri. 1 atm təzyiqdə su 0^0S-də əriyir (və ya donur), 100^0S-də isə qaynayır. 20 ^{0}S-də suyun sıxlığı 0,998 q/sm^3, həcmi genişlənmə əmsalı (K^{-1}) $+2.10^{-4}$, buzun isə $-1{,}2.10^{-4}$ təşkil edir. Suyun xassələri onun anoloqları olan VIA qrup elementlərinin hidrogenli birləşmələrindən (H_2S, H_2Se, H_2Te) kəskin fərqlənir. Su adi şəraitdə maye olduğu halda, onun anoloqları olan göstərilən birləşmlər qaz halındadır. Suyun kristallaşma və buxarlanma istiliyi VIA qrupunun digər hidrogenli birləşmələrinin kristallaşma və buxarlanma istiliyindən kifayət qədər yüksəkdir. Su 4^0S-də maksimum sıxlığa malikdir. Digər birləşmələrdən fərqli olaraq kristallaşma zamanı suyun sıxlığı azalmaq əvəzinə artır.

Su çox yüksək dielektrik sabitinə (78,5) malikdir və xüsusi kimyəvi xassələrlə xarakteizə olunur. Su qeyri-adi xassələrə malik mayedir. Bunun səbəbləri su molekullarının polyar olması, oksigen atomlarında bölünməmiş elektron cütlərinin

mövcudluğu və molekullararası hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə bağlıdır.

Suyun quruluşu. Su molekuluna (şək. 12.3*a*) zirvəsində oksigen, oturacağında isə hidrogen atomları (12.3b) yerləşən bərabərtərəfli üçbucaq kimi baxmaq olar. Suda O-H rabitəsinin uzunluğu 0,096 nm, rabitə bucağı isə $104{,}5^0$ təşkil edir. O-H rabitəsi polyar rabitədir. Suyun yüksək polyarlığa malik olması ilə əlaqədar onda polyar və ion tipli maddələr yaxşı həll olur. Oksigen atomunda elektron cütünün olması və rabitə yaradan elektron cütlərinin oksigen atomuna doğru güclü yer dəyişməsi su molekulları arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Hidrogen rabitəsi kovalent və ion rabitələrdən zəif olsa da vandervaals qüvvələrindən xeyli güclüdür. Məhz hidrogen rabitəsinin hesabına su maye halında olur və anoloqlarından (H_2S, H_2Se, H_2Te) fərqli olaraq anomal xassələrə malik olur. Hidrogen rabitəsinin hesabına buzun xüsusi çəkisi suyun xüsusi çəkisindən kiçik olur ki, bu da okean, dəniz, göl və çaylarda canlı aləmin həyat fəaliyyətinin qorunmasında müstəsna rol oynayır.



Şəkil 12.3 Su molekulunun quruluş sxemi

Suyun kimyəvi xassələri. Su molekulu özündən proton ayırmaq (turşu xassəsi) və özünə proton birləşdirmək (əsası xassə) xassəsinə malik olduğundan amfoter xassəlidir. Proton akseptorluğu su ilə müqayisədə güclü olan əsasla təsirdə ozunu turşu, proton donorluğu su ilə müqayisədə zəif olan turşu ilə təsirdə isə özünü əsas kimi aparır. Məsələn:

$$H_2O + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$H_2O + HCl \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$

Odur ki, su molekulları bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olduqda molekullardan biri özünü turşu, digəri isə əsas kimi apararaq turşu-əsas qarşılıqlı təsiri baş verir

Su həmçinin oksidləşdirici və reduksiyaedici xassəyə malikdir. Müəyyən reduksiyaedicilərlə təsirdə suyun tərkibinə daxil olan H^+-atomları oksidləşdirici rolunu oynayaraq H_2-yə reduksiya olunur, müəyyən oksidləşdiricilərlə təsirdə isə O^{2-}-atomları reduksiyaedici rolunu oynayaraq O_2-yə oksidləşmək qabiliyyətinə malik olur.

Hidrogen elektrodu üçün Nernst tənliyini yazaq:

$$2H_3O^+ + \overrightarrow{\leftarrow 2e} \quad H_2 + 2H_2O$$

$$E = E^0_{2H_3O^+/H_2} + \frac{0,059}{2}\lg\frac{a^2_{H_3O^+}}{P_{H_2}}$$

$E^0_{2H_3O^+/H_2} = 0$, $P_{H_2} = 1$ атм, təmiz suda $a_{H_3O^+} = 10^{-7}$ M olduğunu nəzərə alsaq hidrogen elektrodunun suda potensialı

$$E^0_{2H^+/H_2} = 0,059\lg 10^{-7} = -0,413\text{v}$$

olar. Buradan aydın olur ki, $E^0 < -0,413\text{v}$ olan reduksiyaedicilər suyu hidrogen ayırmaqla parçalaya bilərlər. Məsələn:

$$2H_2O + Ca = Ca(OH)_2 + H_2$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Suyun reduksiyaedici təsiri əsasında isə aşağıdakı yarımreaksiya tənliyi durur:

$$6H_2O \rightleftarrows 4H_3O^+ + O_2 + 4e$$

O_2/H_2O cütünün standart potensialının 1,23v, $P_{O_2} = 1$ атм , təmiz suda $a_{H_3O^+} = 10^{-7}$ M olduğunu qəbul etsək yaza bilərik:

$$E = E^0_{O_2/H_2O} + 0,059 \lg a_{H_3O^+} P_{O_2} = 1,23 + 0,059 \lg 10^{-7} = 0,82 \text{ v.}$$

Deməli, $E^0 > 0,8$v olan oksidləşdiricilər suyu oksigen ayrılmaqla oksidləşdirə bilərlər. Məsələn:

$$H_2O + F_2 = HF + O_2$$

Digər tərəfdən suyun oksidləşdiricilik və reduksiyaedicilik qabiliyyətini xarakterizə edən qiymətlərə görə sulu məhlulda H_3O^+-ionların aktivliyinin 10^{-7} mol/l olan qiymətində redoksi-potensialları -0,41÷0,8v olan redoksi-sistemlər davamlı olmalıdır. Oksidləşmə-reduksiya potensialı göstərilən intervaldan kənaraçıxan redoksi-sistemlər suyu H_2 və O_2-yə ayırmaqla parçalamalıdırlar. Buna baxmayaraq bir çox hallarda suyun oksidləşdiricilər və ya reduksiyaedicilərlə qarşılıqlı təsiri çox zəif sürətlə baş verdiyindən, eləcə də digər səbəblərdən belə sistemlər uzun müddət öz davamlılığını saxlamış olur.

Su nəinki bir çox kimyəyi reaksiyaların baş verməsi üçün mühit rolun oynayır, eyni zamanda reaksiyada iştirak edən komponentlərdən biri kimi çıxış edir. Su liqand kimi çoxlu sayda kompleks birləşmələrin tərkibinə daxildir. Sulu məhlullarda kation və anionlar hidratlaşmış akva komplekslər şəklində olur.

Su bir çox reaksiyalarda katalizator rolunu oynayır. Su molekulları yüksək polyarlığa malik olduğundan ion və polyar tipli maddələri həlletmə qabiliyyətinə malikdir. Müəyyən maddələr (NH_3, SO_2, C_2H_5OH və s.) su ilə hidrogen rabitəsi yaratmaqla suda yaxşı həll olurlar.

Təbii suların tərkibi. İnsanlar öz ehtiyaclarını təmin etmək üçün təbii sulardan olduqca geniş miqyasda istifadə edirlər. Yer kürəsində suyun ümumi ehtiyatı olduqca böyük olub, planetin ümumi həcminin 1/800 hissəsini təşkil edir. Suyun əsas hissəsi dünya okeanının payına düşür. YUNESKO-nun məlumatına görə (1970) su ehtiyatı %-lə aşağıdakı kimi paylanmışdır: okeanlar - 97,2; buzluqlar - 2,15; yeraltı sular - 0,625; içməli göl və çay suları - $9\cdot10^{-3}$; duzlu və daxili dənizlər - $8\cdot10^{-3}$; atmosfer - 10^{-3}; çaylar - 10^{-4}. İstifadəsi mümkün olan içməli su ehtiyatı hidrosferanın həcmcə 0,15 %-ni təşkil edir (~ 0,2 mln. km^3).

Suyun tərkibində olan qarışıqlar üç qrupa bölünür: 1.Molekulyar və ion həddə qədər həll olmuş qarışıqlar; 2.Kolloid qarışıqlar; 3.Asılqanlar.

Kimyəvi tərkibinə görə qarışıqlar üzvi və qeyri-üzvi qarışıqlara ayrılır. Üzvi qarışıqlar mürəkkəb tərkibə malik olub, suda kolloid və həqiqi məhlul şəklində olurlar. Qeyri-üzvi qarışıqlar əsasən ionlar şəklində olur. Bunlara Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- aiddir. Suda həmçinin həll olmuş şəkildə oksigen, azot, karbon qazı və s. qazlar da vardır.

Suda kabonat turşusu ilə onun ionları arasında aşağıdakı tənliklərlə sxematik təsvir olunan tarazlıq mövcuddur:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+$$

$$2HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$$

Göstərilən tarazlıq tənliklərinə görə pH artdıqda tarazlıq karbonat ionlarının əmələ gəlmə istiqamətində yönəlir və pH>10-da karbonat ionları tarazlıqda üstünlük təşkil edir. pH azaldıqda isə tarazlıq H_2CO_3-ün əmələ gəlməsi istiqamətində yönəlir. pH< 6 olduqda karbonat turşusunun əmələ gəlməsi üstünlük təşkil edir. Tərkibində karbonat turşusu, hidrokarbonat və karbonat ionları tarazlıqda olan su *stabil su,* tarazlıq karbonat turşusunun əmələ gəlməsi istiqamətinə yönəlmiş olarsa, belə su *aqresiv su* adlanır. Aqresiv suyun korroziyaya uğratma aktivliyi yüksək olur. Tarazlıq karbonat ionlarının əmələ gəlməsinin istiqamətinə yönəlməsi isə kalsium karbonat çöküntüsünün əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Təbii suların tərkibi müəyyən *texnoloji göstəricilərlə* xarakterizə olunur. Bunlara *suyun codluğu, mühitin reaksiyası, qələviliyi, minerallığı, oksidləşəlmə* (*qarışıqların*) *qabiliyyəti* daxildir.

*Suyun codluğu***.** Tərkibində çoxlu miqdarda kalsium və maqnezium ionları olan sular cod sular adlanır. Codluq 1l suda həll olmuş kalsium və maqnezium ionlarının mmol-ekvivalentləri sayı ilə ölçülür. Codluq = $0,5([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])$.

Codluq *karbonatlı* (*müvəqqəti*) və *qeyri-karbonatlı* (*daimi*) codluğa ayrılır. Karbonatlı codluq suda *kalsium* və *maqnezium ionlarının hidrokarbonatları* hesabına yaranır. Daimi codluq isə *bu kationların xlorid və sulfat duzlarının* mövcudluğu ilə əlaqədardır.

Suyun qələviliyi hidroksil ionlarının və zəif turşu anionlarının (HCO_3^-, CO_3^{2-} və s. – protolitik əsaslar) qatılıqları cəmi ilə ölçülür.

Su həmçinin minerallıq dərəcəsi ilə də xarakterizə olunur. *Minerallıq dərəcəsi* 1*l* suda həll olan duzların kütləsi ilə göstərilir. Çay suları adətən aşağı minerallığa (0,5-0,6 q/l) malik olurlar. Yeraltı suların minerallığı isə yüksək olur. Okeanların və açıq dənizlərin minerallığı təxminən bərabər olub 35 q/l təşkil edir. Bu sularda əsas ionları Na^+ və Cl^- - ionları təşkil edir. Daxili dənizlərin minerallığı okeanların minerallığından az olur.

Məsələn, Xəzər dənizinin minerallığı 3-13 q/l, Qara dənizin isə 17-18 q/l təşkil edir.

Suyun *oksidləşəmə qabiliyyəti* ondakı qarışıqların oksidləşdiricilərlə qarşılıqlı təsirdə olma dərəcəsi ilə ölçülür.

Oksigenə biokimyəvi tələbat (OBT). Bakteriyalar tərəfindən oksidləşən üzvi maddələrin parçlanmasına sərf olunan oksigenin qatılığı (mq/l) ilə ölçülür. Suyun bu xassəsi 20° S-də suyu 5 sutka qaranlıqda saxladıqda oksigenin qatılıq dəyişməsi ilə təyin edilir (OBT_5). OBT-yə görə suyun çirklənmə dərəcəsi müəyyən edilir. OBT-si 30 mq/l-ə qədər olan sular *təmiz sular*, 30-80 mq/l olan sular *zəif çirklənmiş* və OBT > 80 mq/l olan sular isə *çirkli sular* adlanır.

Suyun istifadəsi. İçməli suların çox hissəsi ~82 %-i kənd təsərrüfatında, ~10 %-i məişətdə, ~8%-i isə sənayedə, soyutma işlərində, həmçinin enerji daşıyıcı kimi nəqliyyat vasitələrində və həlledici kimi tətbiq edilir. Suyun tərkibindəki qarışıqlar su təchizatı obyektləri üçün zərərli ola bilər. Odur ki, istifadə olunacaq su müəyyən normativlərə cavab verməlidir. Məsələn, su kəməri sularında OBT, codluq verən və digər ionların qatılığı icazə verilən maksimal kəmiyyətlərdən artıq olmamalıdır (cəd.12.2).

Cədvəl 12.2. İçməli suda ionların icazə verilən maksimal qatılığı (c_{max}, *mq/ l*)

İon	c_{max}	İon	c_{max}	İon	c_{max}
Be^{2+}	$2\cdot10^{-4}$	Mo^{2+}	0,25	PO_4^{3-}	3,5
Se^{6+}	$1\cdot10^{-3}$	Fe^{2+}, Fe^{3+}	0,25	Zn^{2+}	5,0
Pb^{2+}	0,03	Al^{3+}	0,5	NO_3^-	45
As^{3+}, As^{5+}	0,05	F^-	0,7-1,5	Cl^-	350
Mn^{2+}	0,1	Cu^{2+}	1,0	SO_4^{2-}	500

Texniki suda codluq verən duzlar və digər həll olmayan qarışıqlar qazanların və digər cihazların divarlarında çökərək bu qurğuların effektliyini azaldır. Qazanlarda NaCl və digər qarışıqlar buxara keçərək turbinlərin pərlərində çökür ki, bu da

elektrik stansiyalarının faydalı iş əmsalını aşağı salır. Suda həll olmuş oksigen, karbon qazı, dəmir və nitrit ionları metalların korroziyasına səbəb olur. Odur ki, təbii suları istifadə etməzədən əvvəl tərkibindəki qarışıqların əsas kütləsini ayırmaq lazım gəlir.

Suyun kimyəvi və fiziki-kimyəvi üsullarla təmizlənməsi. Suyun tərkibindəki qarışıqlardan təmizlənməsi üçün seçilən metod qarışıqların xarakteri və xassələrindən asılıdır. Məsələn, asılqan qarışıqları süzməklə, kolloid qarışıqları koaqulyasiya etdirməklə təmizləyirlər. Az həll olan birləşmələr əmələ gətirən ion qarışıqları çökdürməklə, oksidləşdirici qarışıqları reduksiya etmək, reduksiyaedici qarışıqları isə oksidləşdirməklə təsirini aradan qaldırırlar.

Codluğun aradan qaldırılması. Suyun codluğunu aradan qaldırmaq üçün Ca^{2+} və Mq^{2+}-ionlarını ayırmaq lazımdır. Bu proses *suyun yumşaldılması* adlanır. Bu məqsədlə *çökdürmə* və va *ion-dəyişmə* üsullarından istifadə edilir.

Çökdürmə üsulları Ca^{2+} və Mq^{2+}-ionlarının uyğun olaraq $CaCO_3$ və $Mq(OH)_2$ şəklində çökdürülməsinə əsaslanır.

Məlumdur ki, az həllolan duzların (çöküntülərin) həllolma qabiliyyəti sabit temperaturda sabit kəmiyyətdir (bax 8.9. Həll olma hasili). Çöküntünün tərkibinə daxil olan ionların bu və ya digərinin qatılığını azaltmaq və ya artırmaqla tarazlığı çöküntünün həllolma qabiliyyətinin azalması və ya artması istiqamətinə yönəltmək olar. Məsələn, cod suda Ca^{2+} və Mg^{2+} ionlarının qatılığını azaltmaq, yəni onları çökdürmək üçün uyğun olaraq CO_3^{2-} və OH^-- ionlarının qatılığını artırmaq lazım gəlir.

Karbonatlı codluğu aradan qaldırmaq üçün suyun əhənglləşdirilməsi üsulundan istifadə olunur. Sönmüş əhəng suda aşağıdakı tənlik üzrə tam dissosiasiya edir:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Əmələ gələn OH^- ionları suda olan H_2CO_3, HCO_3^- ilə aşağıdakı tənliklər üzrə qarşılıqlı təsirdə olur:

$$OH^- + H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H_2O$$

$$OH^- + HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O$$

Göstərilən proseslər nəticəsində karbonat ionlarının qatılığı artır və bu qatılığın kalsium ionları qatılığına vurma hasili $CaCO_3$-ün həllolma hasili kəmiyyətini ($HH_{CaCO_3} = 1.10^{-8}$) keçdiyindən kalsium ionları karbonat şəklində çökür:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Eyni zamanda OH^- -ionlarının qatılığının Mg^{2+} -ionları qatılığına vurma hasili $Mg(OH)_2$-in həll olma hasilini ($HH_{Mq(OH)_2} = =1,2.10^{-11}$) keçdiyindən Mg^{2+}-ionları da $Mg(OH)_2$ çöküntüsünü əmələ gətirir:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$$

Suyu əhəngləşdirdikdə baş verən kimyəvi reaksiyaları aşağıdakı tənliklər şəklində göstərə bilərik:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Mq(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = Mq(OH)_2\downarrow + 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2H_2O$$

Tənliklərdən göründüyi kimi suya əhəng daxil etdikdə Ca^{2+} və Mq^{2+}-ionlarının (suyun yumşalması), HCO_3^- ionlarının (qələviliyin azalması) və H_2CO_3-ün qatılığının azalması baş verir.

Əhəng üsulu ilə suyun qeyri-karbonatlı codluğunu aradan qaldırmaq olmur. Bu məqsədlə sodadan istifadə olunur:

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Suyu qaynatmaqla onun karbonatlı codluğunu aradan qaldırmaq olar. Bu zaman alınan çöküntülər "ərp" adlanır:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Mq(HCO_3)_2 + H_2O = Mq(OH)_2 + 2CO_2$$

Təbii suları qarışıqlardan təmizləmədə *kationdəyişmə, anionda̱yişmə* və *kimyəvi duzsuzlaşdırma* metodlarından geniş istifadə olunur (bax 8.10. İon mübadilə tarazlıqları).

Kationları (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^+ və s.) ayırmaq üçün su kationitlərdən, anionları (Cl^-, SO_4^{2-} , HCO_3^- və s.) ayırmaq üçün isə anionitlərdən keçirilir.

Məsələn, codluq əmələ gətirən ionların Na-kationitdən keçirtməklə codluğu aradan qaldırırlar (bax 8.9. İon mübadilə tarazlığı).

Anionları OH-anionitdən keçirtməklə anionları ayırmaq mümkündür.

$$ROH + Cl^- \rightleftarrows RCl + OH^-$$

Əgər suyu OH- anionitdən keçirtməklə anionlardan, H-kationitdən kecirtməklə isə kationlardan ayırsaq,

$$RH + Na^+ = RNa + H^+$$

suya keçən OH^- və H^+- ionları birləşərək su əmələ gətirəcəkdir. Bunun nəticəsi olaraq su kimyəvi duzlaşmış vəziyyətdə olacaqdır.

Suyun zərərsizləşdirilməsi. Xəstəlik törədici mikrobları, virusları və bakteriyaları məhv eləmək üçün suyu oksidləşdiricilərlə işləyirlər. Bu məqsədlə maye və ya qazvari xlordan, hipoxloridlərdən: NaClO və $Ca(ClO)_2$ istifadə olunur. Xlorun bakterisid təsiri onun su ilə təsirindən hipoxlorid HClO turşusunun əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + H^+ + Cl^-$$

Xlorun suda olan üzvi maddələrlə təsirindən müəyyən miqdar toksiki maddələrin, məsələn, $CHCl_3$-ün əmələ gəlməsi mümkün hesab edilir. Odur ki, suyun ozon O_3 vasitəsi ilə zərərsizləşdirilməsi (ozonlaşdırma) böyük maraq kəsb edir.

12.4. DÖVRİ SİSTEMİN IVA QRUP ELEMENTLƏRİ

Ümumi xassələri. IVA qrupuna qeyri-metal C, polimetallar: Si və Ge, metallar Sn və Pb daxildir. Bu elementlərin valent səviyyəsinin elektron formulu ... ns^2np^2 şəklində ifadə olunur. Sıra nömrəsinin artması ilə atom radiusu artır, ionlaşma enerjisi azalır və bununla əlaqədar elementlərin metallıq xassələri güclənir (cəd. 12.3). Si və Ge yarımkeçirici xassəyə malikdirlər. Germanium xarici görünüşcə metalı xatırladır. Sarımtıl çalarlı gümüşü ağ rəngli maddədir. IVA qrup elementləri dövri sistemin ortalarında yerləşir və xüsusi elektron quruluşuna malikdirlər. Xarici elektron təbəqələrində bölünməmiş (sərbəst) *p*-elektron cütu yoxdur. Bu elementlərin atomları öz aralarında və digər elementlərlə rabitələnmədə sp^3, sp^2, *sp*-hibrid orbitallardan istifadə edir. Karbon və silisium olduqca böyük saylarda polinüvəlı birləşmələr: üzvi birləşmələr, silikatlar, silikonlar və s. əmələ gətirir.

Cədvəl 12.3. IVA qrup elementlərinin və bəsit maddələrinin bəzi xassələri

Xassələr	$_{6}C$(qrafit)	$_{14}Si$	$_{32}Ge$
Elektron quruluşu	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$
Atom radiusu, nm	0,077	0,117	0,122
Birinci ionlaşma enerjisi,kC/mol	1086	787	762
Elektromənfilik	2,5	1,8	1,8
Sıxlıq, q/sm^3	2,1-2,5	2,42	5,32
Ərimə temperaturu, ^oS	3750	1412	936
Qaynama temperaturu, ^oS	-	3250	3123
Xarakterik oksidləşmə dərəcəsi	-4 ,+2, +4	-4, +2, +4	-4, +2, +4

Karbon. Karbonun yer qabığında kütlə payı 0,1% təşkil edir. Sərbəst (almaz, qrafit) və birləşmələr şəklində rast gəlinir. Təbiətdə tərkibi komürün tərkibinə çox yaxın olan faydalı kömür yataqları mövcuddur. Bunlara daş və qonur kömürləri misal göstərmək olar.

Karbon birləşmələr şəklində çox geniş yayılmışdır. Karbonatlar şəklində zəngin yataqlara malikdir. Üzvi birləşmələrin əsas quruluş elementi kimi bitki və heyvan orqanizmlərinin, eləcə də neftin, təbii qazın tərkibinə daxildir.

Allotropik şəkildəyişmələri. Sərbəst halda karbon *sp*^{3}*, sp*^{2}*, sp*- hibridləşmə tiplərinə cavab verən almaz, qrafit, karbin və fullyarit adlanan dörd allotropik şəkildəyişmə əmələ gətirir. Fullyarit C_{60} (fulleren) molekullarından ibarətdir.

Almaz rəngsiz, işığı güclü səpələyən şəffaf maddədir. Tərəfləri mərkəzləşmiş kub sistemdə kristallaşır. Almazda karbon atomları *sp*^{3}-hibridləşmiş formada olub, bir-birilə kovalent rabitələnərək üçölçülü tetraedrik şəbəkə əmələ gətirir. Atomlararası məsafə 0,154 nm təşkil edir. Bütün maddələr içərisində vahid həcmə düşən atomların sayına görə birinci yer tutur. Bununla və həmçinin karbon tetraedrlərində atomların bir-birilə yüksək davamlı kovalent rabitələr əmələ gətirməsi ilə əlaqədar almaz bütün maddələr içərisində ən bərkidir.

İstehsal edilən almazın təxminən 80%-i abraziv material kimi texniki məqsədlər uçün tətbiq edilir. Cilalanmış şəffaf almaz *brilliant* adlanır. Qimətli daş kimi istifadə olunur.

Qrafit tünd-boz rəngli zəif metal parlaqlığına malik, elektriki yaxşı keçirən, heksaqonal sistemdə kristallaşan laylanma (pulcuqlanma) xassəsinə malik maddədir. Qrafitin kristal qəfəsinin xüsusiyyətləri §4.4-də (Müxtəlif rabitəli qəfəslər) verilmişdir.

Qrafit elektrik cərəyanını keçirdiyindən elektrodların hazırlanmasında tətbiq edilir. Sürtünməni azaltmaq məqsədilə sürtkü yağlarının tərkibinə daxil edilir. Qrafitdən həmçinin atom reaktorlarında neytronların sürətinin tənzimlənməsində istifadə olunur.

1985-ci ildə karbonun altmış karbon atomlarından təşkil olunmuş (C_{60}) birləşməsinin-fullerenin sintezi barədə məlumat verilmişdir. Sonralar C_{70}, C_{84} və s. fullerenlər sintez olunmuşdur. Fullerenlər qapalı quruluşa malikdir və bu quruluşda karbon atomları sp^2-hibridləşmiş formada olur. Hibridləşmədə iştirak etməyən p-elektron buludları aromatik nüvədə olduğu kimi delokallaşmış π-rabitə əmələ gətirir.

Fullyaritlərin kristalları molekulyar qəfəs tipinə aid edilir. Qəfəsin qovşaqlarında fulleren molekulları yerləşir.

Karbon atomlarının *sp*-hibridləşməsindən əmələ gələn allotropik şəkildəyişmə 1986-cı ildə kəşf edilmiş və sonralar təbiətdə tapılmış *karbin* daxildir. Karbin xüsusi çəkisı qrafitdən az olan tozvari, kimyəvi cəhətdən qrafitdən aktiv maddədir. Karbində rabitəyə görə müxtəliflik mövcuddur:

$$=C=\ C=C=\quad \text{və}\quad \cdot-C\equiv C-C\equiv C\cdot-$$

Amorf karbon (*kömür*). Üzvi birləşmləri havasız mühitdə qızdırdıqda komür adlanan qara rəngli kütlə alınır. Belə kömür nizamsız düzülüşlü qrafit dənəciklərindən ibarətdir. Kömur müxtəlif metalların (məsələn, dəmir, nikel, platin) ərimiş məhlu-

lunda həll olur. Kömürün xüsusi çəkisi 1,8-2,1 q/sm^3 intervalında dəyişir.

Kömürün koks, ağac kömürü, sümük kömürü və qurum adlanan texniki növləri vardır.

Koks daş kömürün quru distilləsindən alınır. Əsasən metallurgiyada metalların pirometallurji üsulla alınmasında istifadə edilir.

Ağac kömürü. Oduncağın havasız mühitdə qızdırılmasından alınır. Məsaməli quruluşa malik olması ilə əlaqədar yüksək adsorbsiya qabiliyyətinə malikdir. Közərmiş kömür üzərindən su buxarı keçirtdikdə onun adsorbsiya qabiliyyəti əsaslı dərəcədə artır. Belə kömür *aktivləşdirilmiş kömür* adlanır.

Aktivləşdirilmış kömür əlehqazlarda, uçucu maye buxarlarının və qazlar qarışığının udulmasında, tibbdə və s.tətbiq edilir.

Sümük kömürü yağsızlaşdırılmış sümükləri kömürləşdirməklə alırlar. Üzvi boyaları yüksək dərəcədə udması ilə xarakterizə olunur. Məhlulların müxtəlif boya maddələrdən təmizlənməsində istifadə olunur.

Qurum ən təmiz "amorf" kömür hesab olunur. Sənayedə onu metanın termiki parçalanmasından, həmçinin havanın azlığı şəraitində qətranların, skipidarın və digər karbonla zəngin maddələrin yandırılmasından alırlar. Qara boya, rezin istehsalında və s. işlədilir.

Kimyəvi xassələri. Aşağı temperaturlarda kömür, qrafit, xüsusən də almaz kiməvi xassə cəhətdən inertdir.

Yüksək temperaturda karbon oksigenlə, azotla, kükürdlə, hidrogenlə, halogenlərlə və bir çox metallarla qarşılıqlı təsirdə olur. Oksigenlə CO (C≡O) və CO_2 (O=C=O) tərkibli oksidlər əmələ gətirir.

Karbon 2-oksid. (*Dəm qazı.*) Havanın azlığı şəraitində kömürün yanması zamanı əmələ gəlir. Aşağı temperaturlarda karbon oksigenlə CO_2-yə oksidləşir. Hətta oksigenin azlığı şəraitində belə CO praktiki əmələ gəlmir. 400-500^{0}S-də dəm qazı əmələ gəlməyə başlayır:

$$C + O_2 = CO_2\uparrow$$

$$C + CO_2 = 2CO\uparrow$$

800^0S-də karbon qazının dəm qazına çevrilmə dərəcəsi 80% təşkil edir. CO rəngsiz, iysiz, çox zəhərli qazdır. İysiz olması onu daha da təhlükəli edir. Odur ki, zəhərlənmə hiss olunmadan baş verə bilər. Qanda hemoqlobinlə birləşərək qanın oksigeni ağ ciyərlərdən toxumalara daşıma qabiliyyətini əlindən alır. Təmiz hava ilə nəfəs aldıqda əmələ gələn karbosihemoqlobin tədricən parçalanır və hemoqlobinin oksigen daşıma funksiyası bərpa olunur.

Karbon 4-oksid (*Karbon qazı*) adi şəraitdə rəngsiz, iysiz qazdır. Suda həll olma qabiliyyəti 20^0S-də 0,34% təşkil edir. Müxtəlif proseslər: yanma, tənəffüs, qıcqırma, çürümə və s. əmələ gəlir. Havada orta hesabla 0,03% karbon qazı vardır. Sənayeda əhəng daşının termiki parçalanmasından alınır:

$$CaCO_3 \overset{t}{=} CaO + CO_2$$

Soda və karbamid $CO(NH_2)_2$ istehsalında, mineral suların və meyvə şirələrinin qazlaşdırılmasında tətbiq olunur.

0,6 MPa təzyiq altında otaq temperaturunda mayeləşir. Maye karbon qazı polad balonlarda saxlanılır. Balondan sürətlə boşaltdıqda buxarlanma istiliyinin hesabına bərk hala keçir. Bərk karbon qazı molekulyar qəfəsli kristal maddə olub "quru buz" adlanır. $-78,5^0$S-də süblümə edir. Tez xarab olunan qida məhsullarının saxlanılmasında tətbiq olunur.

Suda həll olmuş karbon qazının çox az bir hissəsi su ilə karbonat turşusunu əmələ qətirir. Odur ki, karbon qazlı sular turş dada malik olurlar:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Karbonat turşusu ancaq sulu məhlullarda mövcuddur. Zəif turşu kimi əsasən H^+ və HCO_3^- - ionlarına dissosiasiya edir, cüzi miqdarda isə CO_3^{2-}-ionları əmələ gətirir. Karbonatlar və hidrokarbonatlar adlanan iki növ duz əmələ gətirir:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad K_1=4{,}5.10^{-7}$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_2=4{,}7.10^{-11}$$

Ammonium və qələvi metal karbonatdan başqa digər karbonatlar suda praktiki həll olmur.

Qələvi metal karbonatlarından başqa bütün karbonatlar qızdırıldıqda karbon qazı ayrılmaqla parçalanırlar. Məsələn:

$$MqCO_3 \xrightarrow{t} MqO + CO_2$$

Qələvi metal və ammonium karbonatlar daxil olmaqla əksər hidrokarbonatlar ($Mq(HCO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2$, $Ba(HCO_3)$, $Fe(HCO_3)_2$ və s.) suda həll olurlar.

Qızdırıldıqda hidrokarbonatlar normal karbonatlara çevrilir. Məsələn:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Soda Na_2CO_3 (kristalhidrat halında -$Na_2CO_3.10H_2O$). Kimya sənayesinin ən mühüm məhsullarından biridir. Şüşə istehsalında, sabunbişirmədə, sellüloza-kağız, toxuculuq, neft sənayesi sahələrində, məişətdə və s. tətbiq edilir.

Potaş K_2CO_3 –maye sabunbişirmədə, odadavamlı şüşə istehsalında, fotoqrafiyada və s. istifadə olunur.

Sianid turşusu HCN rəngsiz, çox uçucu, acı badam iyi verən mayedir. Kiçik dozalarda (0,05 q) belə öldürücü təsirə malikdir.

Kalium sianid KCN ağ rəngli suda həll olan kristal maddədir. HCN kimi qüvvətli zəhərdir. Qızıl və gümüşün hidrometallurji üsulla alınmasında tətbiq olunur.

Karbon 4-sulfid CS_2. Yodu, fosforu, kükürdü, qətranları yaxşı həll edir. Kənd təsərrüfatı ziyanvericilərinə qarşı mübarizədə və viskoz ipəyi istehsalında tətbiq edilir.

Fosgen $COCl_2$. Qüvvətli zəhərli maddədir. Üzvi sintezdə istifadə olunur.

Silisium. Oksigendən sonra təbiətdə ən geniş yayılmış elementdir. Yer qabığının kütləcə 27%-i silisiumun payına düşür. SiO_2 və silikat turşusunun duzları, xüsusən də alüminosilikatlar şəklində çox geniş yayılmışdır.

Sənayedə silisium elektrik sobalarında SiO_2-nin koksla reduksiyasından alınır:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO\uparrow$$

Yüksək təmizliyə malik silisiumu SCl_4 və SiF_4–ü termiki parçalamaqla alırlar.

Karbondan fərqli olaraq silisium üçun ancaq sp^3-hibridləşmə xarakterikdir. Bununla əlaqədar, silisium sərbəst halda almaza oxşar kristal quruluşa malik bir davamlı şəkildəyişməyə malik olur. Kristal silisium xarici görünüşcə polad parlaqlığa malik çətin əriyən, yüksək möhkəmliyə malik maddədir. Otaq temperaturunda yarımkeçirici xassəlidir.

Silisium karbondan fərqli olaraq xarici elektron təbəqəsində boş *3d*-yarımsəviyyəsinə malikdir ($3s^2 3p^2 3d^0$). Bu orbitallar rabitədə iştitak edərək maddənin xassələrinə təsir göstərir. Məsələn, karbonun almazaoxşar modifikasiyası izolyator olduğu halda, silisiumun almazaoxşar modifikasiyası yarımkeçirici xassəlidir.

Otaq temperaturunda ftorla qarşılıqlı təsirini çıxmaq şərtilə silisium kimyəvi cəhətdən inertdir. Qızdırdıqda amorf silisium

oksigenlə, halogenlərlə, azotla (1000^0S), karbonla (2000^0S) təsirdə olur:

$$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$$

$$Si + C = SiC$$

Silisium qələvi məhlulunda və $HNO_3 + HF$ qarışığında həll olur:

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 3H_2$$

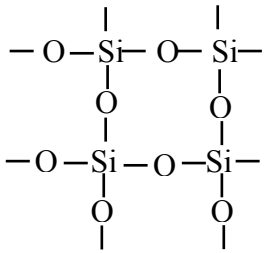
$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O$$

Göstərilən reaksiyalarda silisium reduksiyaedici xassə göstərir. Metallarla təsirdə isə oksidləşdirici təsirə malik olur:

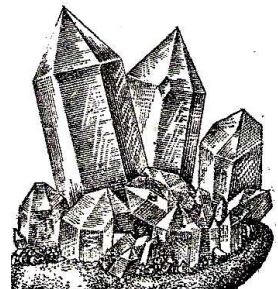
$$2Mq + Si = Mq_2Si$$

Silisium əsasən metallurgiyada və yarımkeçiricilər texnikasında tətbiq olunur. Metallurgiyada ərimiş metalın tərkibindən oksigeni ayırmaqda, metalların alınmasında reduksiyaedici kimi istifadə olunur və bir çox ərintilərin tərkibinə daxildir.

Silisium 4-oksid bir neçə şəkildəyişməyə malikdir. Bunlar içərisində ən geniş yayılanı kvarsdır. Kvars kristalı ayrı-ayrı tetraedrlərdən təşkil olunmuş nəhəng polimer molekulundan ibarətdir. Tetraedrlərdə hər silisium atomu dörd oksigen atomları ilə əhatələnmiş vəziyyətdə olur:



Si və O atomları arasında σ-rabitələrlə yanaşı silisiumun boş *3d*-



orbitalları ilə oksigenin *2p*-elektron cütləri arasında donor-akseptor mexanizimli qeyri-lokallaşmış π-rabitələr əmələ gəlir. SiO_2-nin belə polimer quruluşu ilə bağlı olaraq kvarsın xassələri CO_2-nin xassələrindən kəskin fərqlənir. Belə ki, kvars yüksək ərimə (1728^0S) və qaynama (2950^0S) temperaturu ilə xarakterizə olunmaqla yanaşı bir çox reagentlərə qarşı davamlıdır.

Kvarsın ucları altıüzlü piramida şək-lində olan altıüzlü şəffaf, rəngsiz prizmatik formalı kristalları *dağ billuru* adlanır (şək.12.4). Qum çox kiçik kvars dənəciklərindən ibarətdir.

Kvars əridikdə şüşəvari hala keçir.Bu halda *kvars şüşə* adlanır. Kvars şüşə ultrabənövşəyi şüaları yaxşı keçirir. Kvars şüşə kimyəvi və termiki davamlı maddədir. Ondan kimyəvi qab-qacaqların hazırlanmasında istifadə olunur. Kvars şüşədən həmçinin elektrik-civə lampaları hazırlanır. Belə lampalar tibbdə, kino-çəkilişlərində istifadə olunur.

Şəkil 12.4. Dağ billuru kristalları

Silikatlar. Polimer quruluşa nəinki SiO_2 və eləcə də silikat turşusu və silikatlar da malikdirlər. Silikat turşusunun tərkibinin H_2SiO_3 şəklində göstərilməsi şərti xarakter daşıyır. Belə ki, onun tərkibi qatılıqdan və pH-dan asılı olaraq dəyişir. Dəyişkən tərkibə malik olduğundan silikat turşusu adətən $nSiO_2.mH_2O$ şəklində göstərilir. Bununla əlaqədar silikatlar da olduqca müxtəlif tərkibə malik olurlar. Bütün silikatların sadə quruluş vahidini silikat anionu-SiO_4^{4-} tetraedri təşkil edir. Bəzi silikatlarda, məsələn, $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$-almandində SiO_4^{4-} tetraedrləri izolə edilmiş şəkildə olur.

Silikat turşusu çox asanlıqla ifrat doymuş məhlul əmələ gətirir, saxlanıldıqda tədricən polimerləşərək kolloid hala keçir. Stabilləşdiricilərin köməyi ilə silikat turşusunun kifayət qədər davamlı zolunu almaq mümkündür. Bu halda o kağız istehsalında, suyun işlənməsində istifadə olunur.

Stabilləşdirici iştirak etmədikdə silikat turşusunun zolu hel halına keçir. Bu halda onun qurudulmasından s i l i k o h e l

adlanan məsaməli məhsul alırlar. Silikohel əsasən adsorent kimi tətbiq olunur.

Silikat turşusunun duzları-silikatlar yer qabığının 75%-ni təşkil edir. Təbii silikatlara çöl şpatlarını, slyudaları, gilləri, asbesti, talkı və digərlərini misal göstərmək olar. Silikatlar olduqca müxtəlif dağ süxurlarının: qranitin, qneysin, bazaltın, müxtəlif slansların və s. tərkibinə daxildir. Silikatlar əsasən tərkibinə Na, K, Al, Mq, Ca, O, H elementləri daxil olan mürəkkəb tərkibli birləşmələrdən ibarətdir. Tərkiblərinin mürəkkəbliyi, uyğun polisilikat turşularının mövculuğunun müəyyən edilməməsi səbəbindən silikatların tərkibi oksidlər şəklində göstərilir. Məsələn:

Kaolin - $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$; çöl şpatı (ortoklaz) - $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$,
ağ slyuda - $K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$; asbest - $CaO.3MqO.4SiO_2$ və s.

Şüşə. Şüşə silikatların digər birləşmələrlə birgə əridilməsindən alınır. Məsələn, adi (pəncərə) şüşəni qum, soda və kalsium karbonat (təbaşir) qarışığını 1000-1500^{0}S-də əritməklə alırlar. Pəncərə şüşəsinin tərkibini təxmini olaraq $Na_2O.nCaO.6SiO_2$ formulu ilə göstərmək olar. Şüşəyə bu və ya digər xassələr vermək üçün onun tərkibinə müxtəlif qarışıqlar əlavə edilir. Məsələn, kobalt şüşəyə gülü qırmızı, dəmir qəhvəyi rəng verir.

Şüşə istehsalında sodanı potaşla (K_2CO_3) əvəz etməklə oda davamlı şüşə alırlar. SiO_2, K_2CO_3 və PbO qarışığının əridilməsindən isə *billur şüşə* alınır.

Keramika. Odadavamlı maddələrdən, məsələn, kaolindən, karbidlərdən və bəzi metalların oksidlərindən hazırlanan materiallar və əşyalar keramika adlanır.Tətbiqindən asılı olaraq keramika *tikinti, odadavamlı, kimyəvi davamlı, məişət* və *texniki* keramikaya ayrılır. Tikinti keramikasına kərpiclər, borular, üzlük piltələr və s. aiddir. Odadavamlı keramik materiallar müxtəlif sobaların, məsələn, domna, poladəritmə, şüşəəritmə sobalarının və.s daxili divarlarının hazırlanmasında istifadə olunur. Kimyəvi

davamlı keramikaya otaq və eləcə də yüksək temperaturlarda kimyəvi aqresiv mühitlərə davamlı materiallar daxildir. Belə keramika kimya sənayesində tətbiq edilir. Məişət keramikasına fayans (saxsı) və çini məmulatlar aiddir. Texniki keramik materiallar izolyatorların, kondensatorların, avtomobil və aviasiya alışqanlarının, yüksək temperatura davamlı putələrin və termocütlərin hazırlanmasında istifadə olunur.

Keramik əşyaların hazırlanması keramik kütlənin hazırlanması, formaya salınması, qurudulması və yüksək temperaturda bişirilməsi mərhələlərindən ibarətdir. Bişirmə zamanı suyun ayrılması və məsamələrin ərimiş silikatlarla dolması prosesləri baş verir. İlkin materialların təbiətindən, alınan məhsula verilən tələbatlardan asılı olaraq bu əməliyyatlar müxtəlif yollarla həyata keçirilir. Məsələn, kərpicin hazırlanmasında tərkibinə müəyyən minerallar əlavə edilmiş xammalın xırdalanıb və nəmləndirilməsindən alınan plastik kütləni lazımi formaya saldıqdan sonra qurudaraq 900^0S-də bişirirlər. Bu zaman baş verən reaksiyanı aşağıdakı tənliklə göstərmək olar.

$$3[Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O] = 3Al_2O_3.2SiO_2 + 4SiO_2 + 6H_2O\uparrow$$

Bəzi keramik əşyaların səthi qlazur (şirə) adlanan şüşəvari materialla örtülür. Bunun üçün əşya üzəri kvarsdan, çöl şpatından və digər əlavələrdən ibarət tozla örtülərək yüksək temperaturda qızdırılır. Qlazur keramikanı su keçirməyən hala salır, onu çirklənmələrdən, turşu və qələvilərin təsirindən qorumaqla yanaşı əşyaya xüsusi parlaqlıq verir.

Sement. Silikat sənayesinin ən mühüm məhsullarından biri tikinti işlərində olduqca böyük miqyasda tətbiq olunan sementdir

Sement narın xırdalanmış SiO_2, gil və əhəng daşı qarışığının fırlanan peçlərdə 1400-1600^0S-də yandırılmasından alınır. Qarışığın yandırılması zamanı kalsium karbonat karbon qazı və kalsium oksidə parçalanır, sonuncu gillə qarşılıqlı təsirdə olaraq silikatları və kalsium alüminatları əmələ gətirir.

Sement narın xırdalanmış susuz kalsium silikatlardan, alüminatlardan ($Ca_3Al_2O_3$) və ferratlardan ($Ca(FeO)_2$) ibarətdir.

Sementi işlədərkən onu qum və su ilə qarışdırırlar. Bu qarışıq *sement məhlulu* adlanır. Sement məhlulunu çıngılla qarışdırmaqla beton alırlar. Beton ən mühüm tikinti materialıdır.

Sementin susuz birləşmələri su ilə hidroliz və hidratlaşma proseslərinə daxil olur. Məsələn:

$$3CaO.SiO_2 + nH_2O = 2CaO.SiO_2.2H_2O + Ca(OH)_2 + (n-3)H_2O$$

Hətıcədə betonun kristallaşması, bərkiməsi və möhkəmlənməsi prosesləri baş verir.

Silikat sementi ilə yanaşı sementin digər növlərindən (alüminat, turşuya davamlı və.s) istifadə olunur.

Germanium. Germanium xassələrinə görə silisiumdan az fərqlənir (cəd.12.3). Bəsit halda almaza bənzər tetraedrik quruluşda kristallaşır. Qadağan olunmuş zolağının eni 0,78 eV olan yarımkeçirici maddədir. Normal şəraitdə silisiumla müqayisədə az aktiv elementdir, qələvilərlə və duru turşularla təsirdə olmur. Nitrat turşusu germaniumu germanat turşusuna oksidləşdirir.

$$Ge + 4HNO_3 = H_2GeO_3 + 4NO_2 + H_2O$$

Oksidləşdiricilərin iştirakı ilə qələvi məhlulunda da həll olur.

$$Ge + 2KOH + O_2 + 2H_2O = K_2[Ge(OH)_6]$$

Yer qabığında səpələnmiş halda yayılmışdır. Miqdarı kütlə payı ilə 7.10^{-4}%-lə ölçülür. Tərkibi germaniumla zəngin mineral yataqları əmələ gətirmir. Bəzi daş kömürlərin külü, əlvan metalların işlənmə məhsulları germanium almaq üçün xammal kimi istifadə edilir. Germanium GeO_2-ni hidrogen və karbonla reduksiya etməklə alınır. Əsas tətbiq sahəsi yarımkeçiricilər texnikasıdır.

12.5. DÖVRİ SİSTEMİN V A QRUP ELEMENTLƏRİ

Qrupun ümumi xarakterizəsi. VA qrupuna azot N, fosfor P, arsen As, stibium Sb (sürmə) və bismut Bi daxildir. $...ns^2np^3$ elektron quruluşuna malikdirlər. Birləşmələrində -3-dən +5-ə qədər müxtəlif oksidləşmə dərəcəsi göstərirlər.

Qrupda sıra nömrəsinin artması ilə atom radiusları artır, ionlaşma enerjiləri və elektromənfilikləri azalır və elementlərin metallik xassələri güclənir (cəd. 12.4).

Azot və fosfor tipik qeyri-metallara, bismut metallara aiddir, arsen və stibium isə həm metallıq, həm də qeyri-metallıq xassələri göstərirlər. Cədvəl 12.4-dən görünür ki, birqat rabitənin enerjisi azotda üçqat rabitəsinin 1/3-dən azdır. Digər elementlərdə isə bu nisbət əks xarakter daşıyır. Odur ki, azot normal şəraitdə üçqat rabitəli iki atomlu, davamlı molekul şəklində olduğu halda, digər elementlər bir-birilə birqat rabitəli quruluş əmələ gətirir. Sıra nömrəsi artdıqca bu elemenlərin əmələ gətirdikləri bəsit maddələrin xüsusi çəkiləri, ərimə və qaynama temperaturları (stibiumdan başqa) qanunauyğun artır.

Arsen və stibium qurğuşun ərintilərinin, məsələn, mətbəə ərintilərinin, akkumlyatorların cərəyanötürücü hissələrinin tər-kibinə daxil edilir. Arsen, stibium və onların birləşmələri, zəhərlidir. Qaz halında olan arsen AsH_3 və stibium SbH_3 daha təhlükəlidir.

Azot. Azot atmosferin əsas tərkib hissəsi olub həcmcə onun 78%-ni təşkil edir. Atmosferdə onun kütləsi 10^{15} tonla ölçülür Yer qabığında kütlə payı 0,01% təşkil edir Azot müxtəlif qeyri-üzvi və üzvi maddələrin tərkibinə daxildir. Azot bitki və heyvani zülalların əsas tərkib elementidir. Bitkilərdə və heyvan orqanizmlərində zülalların sintezi torpağın tərkibində olan nitratların və ammonium birləşmələrinin istifadəsi hecabına baş verir.

Cədvəl 12.4. VA qrup elementlərinin və bəsit maddələrinin bəzi xassələri

Xassələr	$_{7}$N	$_{15}$P	$_{33}$As	$_{51}$Sb	$_{83}$Bi

Elektron quruluşu	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$62s^2 6p^3$
Atom radiusu, nm	0,070	0,110	0,128	0,136	0,146
Birinci ionlaşma enerjisi, kC/mol	1402	1012	947	834	703
Birqat rabitənin enerjisi B-A*, kC/mol	163	200	150	120	-
Üçqat rabitənin enerjisi A ≡ B, kC/mol	941	480	380	295	195
Sıxlığı, q/sm^3	0,81	1,82**	5,7	6,7	9,8
Ərimə temperaturu, ^{0}S	-210	44**	610^0-də süblümə edir.	630	271
Qaynama temperaturu, ^{0}S	-196	280**		1630	1551
Xarakterik oksidləşmə dərəcələri	-3, -2,-1, +1,+2,+3 ,+4,+5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5

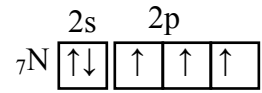
*Təqribi qiymət; **Ağ fosfor üçün

Atmosfer azotundan azotlu birləşmələrin əmələ gəlməsi iki yolla: a) ildırım boşalmaları zamanı azot oksidlərinin əmələ gəlməsi, b)torpaq bakteriyalarının və bəzi bitkilərin (yoncaların, soya bitkilərinın və s.) köklərinin təsirindən azotun ammonyaka və sonra nitratlara çevrilməsı yolu ilə baş verir. Bitki və heyvan orqanizmlərinin məhvindən sonra zulalların azotu yenidən ammonium birləşmələrinə çevrilir və beləliklə, təbiətdə azotun dövranı baş verir. Nitratlar və ammonium birləşmələri torpağa həmçinin gübrələr şəklində verilir.

Sənayedə azot mayeləşdirilmiş havanın fraksiyalı distilləsindən alınır.

Adi şəraitdə azot rəngsiz, iysiz qazdır. Suda az həll olur. 20^0S-də 100q suda həll olma qabiliyyəti 15,4 ml təşkil edir.

Azot atomunun ($1s^2 2s^2 2p^3$) xarıci energetik səviyyəsində valent elektronlarının paylanması aşağıdakı kimidir:



Göstərilən quruluşa əsasən azot atomu üç qoşalaşmamış elektronun hesabına üç kovalent rabitə əmələ gətirə bilər. 2s-yarımsəviyyəsində olan elektron cütü hesabına isə donor atom rolunu oynayaraq donor-akseptor mexanizmli dördüncu rabitəni əmələ gətirir. Beləliklə, azot birləşmələrdə maksimum dördvalentli ola bilər.

Üçqat rabitənin olması ilə əlaqədar azot molekulu ($N \equiv N$) çox davamlı olub, adi şəraitdə kimyəvi inertliyi ilə xarakterizə olunur.

Qızdırıldıqda bir çox metallarla (Ca_3N_2, Mq_3N_2, AlN və s.), yüksək təzyiq və temperaturda katalizator iştirakı ilə hidrogenlə (NH_3), elektrik qövsi temperaturunda ($3000\text{-}4000^0$S) oksigenlə (NO) təsirdə olur.

Azotun sərbəst halda tətbiqi məhduddur. Bu halda əsasən elektrik lampalarının doldurulmasında və inert qaz mühitinin yaradılmasında istifadə olunur.

Hidrogenli birləşmələri. Azotun hidrogenli birləşmələri içərisində ammonyak NH_3 xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Ammoniyak rəngsiz, kəskin iyli qazdır. Su ilə enerjili surətdə qarşılıqlı təsirdə olaraq $NH_3.nH_2O$ (n = 1, 2, 3 ...) tərkibli hidratlar əmələ gətirir. Normal şəraitdə 100 q suda 87,5 q (115*l*) NH_3 həll olur.

Sulu məhlulu əsasi reaksiyaya malikdir. Bu, ammonyakın suya nisbətən daha güclü proton akseptorluğuna malik olması ilə bağlıdır:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Suda məhlulu *ammonyaklı su* adlanır, 10%-li məhlulu *naşatir spirti* adı ilə tibbdə tətbiq edilir.

Duzları ammonium (NH_4^+) duzları adlanır. Praktiki olaraq bütün ammonium duzları suda yaxşı həll olur.

Ammonium duzlarını ammonyakın turşulara təsirindən alırlar. Məsələn:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

$$NH_3 + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4 \text{ və s.}$$

Sənayedə ammonyak 450^0S-də 30 MPa-da tərkibinə alüminium və kalium oksidləri əlavə edilmiş dəmir katalizatorun iştirakı ilə H_2 və N_2-nin sintezindən alınır:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

İstehsal olunan ammonyakın xeyli hissəsi nitrat turşusunun və onun duzlarının istehsalına sərf olunur. Ammonyak həmçinin ammonyak - xlorid üsulu ilə soda və karbamid $CO(NH)_2$ istehsalında istifadə olunur və s.

Maye ammonyak, onun sulu məhlulu, ammonium duzları: [NH_4NO_3, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_2SO_4$] azot gübrələri kimi tətbiq olunur.

Ammonyakdan başqa azot hidrogenlə *hidrazin* N_2H_4 (H_2N--NH_2), hidroksilamin NH_2OH (H_2N-OH) və azid turşusu HN_3 (HN-N≡N və ya NH=N=N) adlanan daha üç birləşmə əmələ gətirir.

Hidrazin adi şəraitdə mayedir. Reduksiyaedici xassəli olub sulu məhlullarda əsasi reaksiyaya malikdir:

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-$$

Hidrazin raket yanacağı kimi və elektrostansiyalarda isə sudan oksigenin ayrılmasında istfadə edilir.

Hidrazin və onun birləşmələri zəhərlidir. Azid turşusu partlayışla parçalanan davamsız mayedir. Partlayıcıların və hərbi sursatların hazırlanmasında istifadə olunur.

Oksidləri. Azot altı oksid əmələ gətirir (cəd. 12.5). Cədvəldən görünür ki, azot oksidləri standart şəraitdə öz-özünə alına

bilməz ($\Delta G_{298}^0 > 0$). Buna baxmayaraq N_2O_3 (ΔG_{298}^0 = -24 kC/mol) və N_2O_5-i (ΔG_{298}^0 = -10,6 kC/mol) çıxmaq şərtilə bu oksidlər kifayət qədər davamlıdır.

N_2O-nu (şadlandırıcı qaz) çıxmaq şərtilə bütün azot oksidləri zəhərlidir. N_2O tibbdə ümumi narkoz kimi tətbiq olunur. Digər narkozlarla, məsələn, $CHCl_3$ və efirlə müqayisədə daha az mənfi təsirə malikdir.

Azot 2-oksid sənayedə Pt-Rh katalizatorun iştirakı ilə ammonyakın oksidləşməsindən alınır:

$$4NH_3 + O_2 = 4NO + 6H_2O$$

NO molekulunda atomlararası üçqat rabitə vardır ($:N\dot{\equiv}O:$). Molekulunda bölünməmiş elektron cütlərinin olması ilə əlaqədar kompleksəmələgəlmədə liqand kimi istirak edir.

Son illər müəyyən edilmişdir ki, insan orqanizmində NO sintez (sutkada 100 mq-a qədər) olunur. Aşkar edilmişdir ki, azot 2-oksid qan təzyiqinin, insulin şirəsinin, böyrək süzməsinin tənzimlənməsində, yaddaş mexanizmlərinin funksilaşdırılmasında və digər proseslərdə mühüm rol oynayır. Azot 2-oksid oksigenlə azot 4-oksidə oksidləşir:

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \quad (\Delta G_{298}^0 = -35 \text{ kC/mol NO})$$

Çədvəl 12.5. Azot oksidlərinin bəzi xassələri

Xassələr	Azotun oksidləri					
	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5
25° S-də halı	Rəngsiz qaz	Rəngsiz qaz	Göy r. maye	Qonur r. qaz	Sarı r. maye	Ağ r. kristal
$\Delta_f H^o_{298}$,kC/mol	81,6	90,4	-	33,5	9,7	-
$\Delta_f G^o_{298}$, kC//mol	103,6	86,7	162,5	51,8	98,3	114,2
$\tau_{qay.}$, ^{o}S	-88,5	-151,6	-	21	-	33*

*Süblümə temperaturu.

Azot 4-oksid qüvvətli oksidləşdiricidir. Kömür, kükürd və fosfor NO_2 mühitində alışıb yanır. Aşağı temperaturlarda dimerləşərək N_2O_4 əmələ gətirir. Suda həll olduqda nitrit və nitrat turşularını əmələ gətirir:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

Azot oksidlərinin atmosferdə qatılığının artması nitrat turşusunun əmələ gəlməsinə və bununla əlqədar turşu yağışının meydana çıxmasına səbəb olur ki, bu da ciddi ekoloji problemlərin yaranmasını meydana çıxarır.

Nitrit turşusunu HNO_2 azot 3-oksidi suda həll etmək və ya nitritlərə duru sulfat turşusunun təsirindən almaq olar:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$

Davamsız zəif turşudur ($K=4.10^{-4}$), qatılaşdırdıqda və ya qızdırdıqda parçalanır:

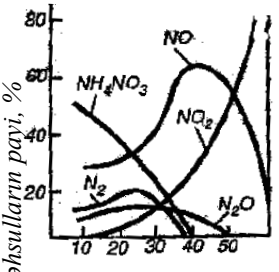
$$2HNO_2 = NO_2 + NO + H_2O$$

Nitrit turşusunun duzları oksidləşdirici və inqibitor kimi tətbiq olunur. Nitritlər zəhərlidir.

Nitrat turşusu. Susuz nitrat turşusu HNO_3 rəngsiz mayedir. Saxladiqda işığın təsirindən saralır. Bunun səbəbi işığın təsirindən nitrat turşusunun qismən parçalanmasından qonur rəngli NO_2-nin əmələ gəlməsi ilə bağlıdır. $82,6^0$S-də qaynayır, $-41,6^0$S-də isə donur. Qüvvətli elektrolitdir, sulu məhlullarda tamamilə dissosiasiya edir:

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

Termodinamik davamlı Au, Rt, Rh, İr və passivləşməyə meyilli metallar: Ti,



Ta, Zr, Hf, Nb çıxmaqla əksər metalları oksidləşdirir. Al, Cr, Fe, Co, Ni səthlə-rində passiv örtük pərdəsinin əmələ gəlməsi nəticəsi olaraq qatı nitrat turşusunun təsirinə davamlıdırlar.

Adətən nitrat turşusunda metallar həll olduqda müxtəlif reduksiya məhsulları, ilk növbədə (NO_2, NO, N_2O, N_2, NH_3) əmələ gəlir.

Reduksiya məhsullarının tərkibi metalın təbiətindən və turşunun qatılığından asılıdır (şək.12.4).

HNO_3-ün kütlə payı,

Şəkil 12.4. HNO_3-ün Fe-lə reduksiya məhsullarının tərkibinə turşunun qatılığının təsiri

Qatı HNO_3 qələvı, qələvi-torpaq metalları, Mq, Zn-lə təsirdə əsas reduksiya məhsulu kimı N_2O-ya, göstərilən ağır metalları çıxmaqla ağır metallarla təsirdə NO_2-yə; duru nitrat turşusu qələvi və qələvi-torpaq metalları Zn, Fe-lə $NH_3(NH_4NO_3)$-ə, ağır metallarla isə NO-ya reduksiya olunur. Nitrat turşusu qeyri-metalları müvafiq turşulara, məsələn, kükürdü H_2SO_4, fosforu H_3PO_4, arseni H_3AsO_4-ə və s. oksidləşdirir. Bu zaman adətən qatı turşu NO_2 , duru turşu isə NO-ya reduksiya olunur.

Qatı nitrat və xlorid turşusunun uyğun olaraq 1:3 nisbətində qarışığı "çar arağı" (zərhəll) adlanır. Quvvətli oksidləşdirici qarışıq olub Pt və Au kimi inert metalları həll edir (bax 11.8; 11.9). Nitrat turşusunun bütün duzları (nitratlar) suda yaxşı həll olur. Nitratları nitrat turşusunun metallara, metal oksidlərinə və əsaslara təsirindən almaq olar.

Nitratlar güclü qızdırıldıqda parçalanırlar. Bu zaman qələvi və qələvi-torpaq metallarının nitratları nitritlərə və oksigenə, qalan əksər metalların nitratları metal oksidinə, azot 4-oksidə və oksigenə, nəhayət passiv metalların (Aq, Au, Pt və s.) oksidləri isə sərbəst metala, azot 4-oksidə və oksigenə parçalnır. Məsələn:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$
$$2Cu(NO)_3 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$$
$$2AqNO_3 = 2Aq + 2NO_2 + O_2$$

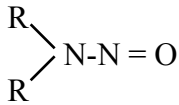
Sənayedə nitrat turşusunun alınması NH_3-un katalitik oksidləşməsindən alınan NO-nin HNO_3-ə oksidləşməsinə əsaslanır:

$$4NH_3 + 5O_2 \overset{Pt}{=} 4NO + 6H_2O; \quad 2NO + O_2 = 2NO_2$$
$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

Alınan turşu 45-60%-li olur. Sualıcı maddələrin iştirakı ilə (məsələn, qatı H_2SO_4) distillə etməklə 97-98%-li nitrat turşusu almaq olar.

Nitrat turşusu kimya sənayesinin ən mühüm məhsullarından biridir. Əsas tətbiq sahələri mineral gübrələr, boyalar, barıt və digər partlayıcı maddələr, plastik kütlələr və süni liflər, dərman maddələri istehsalıdır.

Son illər torpağa artıq miqdarda azotlu gübrələrin verilməsi, turşu yağışlarının yağması və digər səbəblərlə bağlı olaraq qida məhsullarında nitratların artıq miqdarda olması müşahidə olunur. Nitratların artıq olması insan orqanizmi üçün təhlükəlidir. Belə ki, onlar zəhərli maddələrə çevrilirlər. Bir sıra tədqiqatçıların fikrinə görə nitratlar orqanizmdə kanserogen maddələr olan nitrozoaminlərə çevrilə bilər:



Fosfor. Yer qabığında kütlə payı 0,08% təşkil edir. Əsas minerallarına *fosforit* $Ca_3(PO_4)_2$ və *ftoapatit* $Ca_5(PO_4)_3F$ daxildir.

Fosfor həyati vacib element kimi bəzi bitki və heyvani zülalların tərkibinə daxildir. Fosfor həmçinin çoxlu miqdarda $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ və $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot H_2O$ şəklində onur-ğalı heyvanların sümüklərinin tərkibinə daxildir.

Fosforu almaq üçün əsas xammal fosforit və apatitdir. Xırdalanmış xammal, qum və kömür qarışığının elektrik sobalarında közərdilməsindən alınır:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

Üç əsas allotropik şəkildəyişməsi vardır. A ğ f o s f o r yumşaq kristal maddədir. Tetraedrik quruluşlu P_4 molekullarından təşkildir. 44^0S-də əriyir. Kimyəvi cəhətdən çox aktivdir. Qüvvətli zəhərdir. Havasız mühitdə qızdırdıqda(400^0S) q ı r m ı z ı f o s f o r a çevrilir. Qırmızı fosfor molekulları müxtəlif sayda fosfor atomlarından təşkil olunmuş bir neçə şəkildəyişmələrin qarışığından ibarətdir. Alınma üsulundan asılı olaraq qıqırmızı fosforun rəngi açıq-qırmızı, bənövşəyi və tünd qəhvəyi rəngə qədər dəyişə bilər. 200^0S və 12QPa-da ağ fosfor q a r a f o s f o r a çevrilir. Xarici görünüşcə qrafiti xatırladır. Yarımkeçiriçi xassəlidir. Qırmızı və qara fosfor ağ fosfora nisbətən kimyəvi davamlıdır, zəhərli deyildir.

Fosfor olduqca müxtəlif sahələrdə tətbiq olunur. Çoxlu miqdarda kibrit istehsalında sərf olunur. Bundan əlavə metallurgiyada, yarımkeçirici materialların (GaP, İnP) alınmasında tətbiq edilir. Fosfor yandıqda sıx ağ duman əmələ gətirir. Odur ki, bu xassəsindən hərbdə duman əmələ gətirici vasitə kimi istifadə olunur. Bunun üçün fosfor mərmilərin, aviobombaların tərkibinə daxil edilir. Fosfor üzvi birləşmələrdən ziyanverici həşəratların məhv edilməsində istifadə edilir.

Fosfor azot kimi birləşmələrində -3-dən +5-ə kimi müxtəlif oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Bunlardan ən çox xarakterik olanları -3, +3, və +5 okidləşmə dərəcələridir. Fosfin (PH_3) və fosforun xlodidləri zəhərlidir. Fosforu P_4 yandirdıqda fosfor 3-oksid P_4O_6 (oksigen azlığında) və fosfor 5-oksid P_4O_{10} (oksigenin artıqlığında) əmələ gəlir:

$$P_{4(k)} + 3O_2 = P_4O_{6(K)}$$

$$P_{4(k)} + 5O_2 = P_4O_{10(k)}$$

Hər iki oksid turşu oksidi olub su ilə fosfit və fosfat turşusunu əmələ gətirir:

$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$$

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_3$$

Fosforun texnikada mühüm rol oynayan birləşmələrinə fosfat turşusu və onların duzları daxildir.

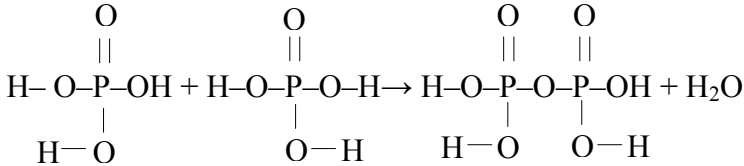
Fosfat turşusu. Ağ kristallik maddədir, -42,4^o S-də əriyir, suda istənilən nisbətdə həll olur. Sulu məhlullarda orta güclü turşudur. Sənayedə fosfat turşusunu iki üsulla alırlar. Birinci üsul $Ca_3(PO_4)_2$-a sulfat turşusunun təsirinə əsaslanır:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

Süzməklə turşunu $CaSO_4$-dan ayırırlar. Ekstraksiya üsulu adlanan bu üsulla alınan turşunun tərkibində çoxlu miqdarda kənar qarışıqlar olur.

İkinci üsul (termıki üsul) fosforun yandırılmasından alınan P_2O_5-in suda həll edilməsinə əsaslanır. Bu üsulla alınan turşu isə yüksək təmizliyi ilə xarakterizə olunur.

Fosfor (+5) turşularının xüsusiyyətlərindən biri onların kondensləşmə qabiliyyətinə malik olmalarıdır:



$$2H_3PO_4 \rightarrow H_2O + H_4P_2O_7(\text{pirofosfat turşusu})$$

Sonrakı kondensləşmə nəticəsində polimer metafosfat turşusu əmələ gəlir.

$$nH_3PO_4 = nH_2O + (HPO_3)_n$$

Fosfat turşusu böyük xalq təsərrüfatı əhəmiyyətinə malikdir. O, fosforlu gübrələrin: sadə superfosfat - $Ca(H_2PO_4)_2+2CaSO_4$, ikiqat superfosfat - $Ca(H_2PO_4)_2$, ammofos - $NH_4H_2PO_4$, diammofos - $(NH_4)_2HPO_4$ istehsalında geniş istifadə olunur.

Fosfor bitkilərin və heyvanların həyat fəaliyyətində olduqca mühüm rol oynayır. O, RNT, DNT və enerjini özündə cəmləşdirib və sonra orqanizmin istifadəsinə verən adezintrifosfatın (ATF) tərkibinə daxildir.

12.6. VI A QRUP ELEMENTLƏRİ (XALKOGENLƏR)

Xalkogenlərin ümumi xassələri. Xalkogenlərə oksigen O, kükürd S, selen Se, tellur Te və polonium Po aiddir. Elektron quruluşları $...ns^2np^4$ ilə ifadə olunur. Sıra nömrəsinin artması ilə atom radiusları artır, ionlaşma enerjiləri (cəd.12.7) və elektromənfilikləri azalır (3,5-dən 2,5-ə qədər), metallıq xassələri isə güclənir. Oksigen və kükürd tipik qeyri-metal, selen və tellur yarımkeçirici, polonium isə radioaktiv metaldır. Cədvəl 12.6-dan görünür ki, elementin sıra nömrəsinin artması ilə onların sıxlığı, ərimə və qaynama temperaturları qanunauyğun dəyişir.

Oksigen və onun birləşmələri. Yer qabığında ən geniş yayılmış elementdir. Kütlə payı atmosfer oksigeni daxil olmaqla

47,2 % təşkil edir. Havanın həcmcə 21 %-i sərbəst oksigenin payına düşür. Bir çox təbii birləşmələrin (suyun, oksidlərin, duzların, silikatların və s.) tərkiniə daxildir. Oksigen həmçinin bitki və heyvan orqanizmlərinin tərkib elementlərindən biridir. Rəngsiz, iysiz qazdır, maye halda göy rənglidir. Suda az həll olur. 20° S-də həll olma qabiliyyəti kütlə payı ilə 0,04 % təşkil edir.

Cədvəl 12.6. VI A qrup elementi atomlarının və bəsit maddələrinin bəzi xassələri

Xassələr	$_{8}O$	$_{16}S$	$_{34}Se$	$_{52}Te$
Atomun radiusu, nm	0,073	0,104	0,117	0,135
Birinci ionlaşma enerjisi, kC/mol	1312	1004	946	870
Elektromənfilik	3,5	2,5	2,1	2,0
Molekulun dissosiasiya enerjisi	495	420	310	188
Sıxlığı	1,27*	2,07**	4,82	6,25
Ərimə temperaturu, ^{o}S	-219	119**	221	450
Qaynama temperaturu, ^{o}S	-183	445**	685	990
Xarakterik oksidləşmə dərəcələri	-2	-2, +4, +6	-2, +2, +4, +6	-2, +2 +4, +6

* Bərk oksigen, **Rombik kükürd

Oksigen həyati vacib elementdir. O, tənəffüs, yanma, çürümə və digər proseslərdə iştirak edir. Təbiətdə oksigenin dövranı baş verir. Atmosferdə oksigenin miqdarının təbii olaraq sabitləşməsi bitkilərdə və okean fitoplanktonlarında baş verən fotosintezin, atmosferin yuxarı qatlarında suyun parçalanması hesabına mümkün olur. Bu proseslər üçün lazım olan enerji günəş tərəfindən həyata keçirilir.

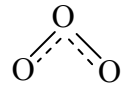
Oksigen iki allotropik şəkildəyişmə: O_2 və O_3 (ozon) şəklində mövcuddur. O_2 molekulu yüksək dissosiasiya enerjsinə (495 kC/mol) malik olduğundan kifayət qədər davamlılığa malikdir və odur ki, oksigen atmosferdə sərbəst halda yaşama qabiliyyətinə malik olur. Həyəcanlanma zamanı kimyəvi aktiv formaya keçərək bir çox mürəkkəb və bəsit maddələrlə reaksiyaya daxil olur.

İki qoşalaşmamış *p*-elektronuna və yüksək elektromənfiliyə malik olduğundan oksigen qüvvətli oksidləşdiricidir. O, bir çox metalları oksidləşdirərək oksidlər və ya peroksidlər əmələ gətirir. Oksidlərində -2, peroksidlərində isə -1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Ancaq F_2O-da oksigen +2 oksidləşmə dərəcəsinə malikdir.

Sənayedə oksigeni maye havanın fraksiyalı distilləsindən alırlar.

Oksigen böyük miqyaslarda çuqun, polad istehsalında, sulfidli minerallardan metalların alınmasında, metalların kəsilməsində və qaynaq edilməsində, reaktiv mühərriklərdə, üzvi kimyada, təbabətdə və s. tətbiq edilir.

Ozon aşağıdakı quruluşa malikdir:



Rabitə uzunluğu 0,13 nm, valent bucağı isə 116,8^{o}-dir. Güclü oksidləşdirici maddədir. Suya qədər reduksiya olunma potensialı oksigenin elektrod potensialından 837 mV artıqdır.

$$O_3 + 6H^+ + 6e = 3H_2O_{(m)};\ \ E^0_{298} = 2{,}07\ V$$

Ozon təbiətdə günəş işığının təsirindən zəncirvari mexanizmlə əmələ gəlir. Atmosferin yuxarı qatlarında əmələ gələn ozon təbəqəsi yer kürəsini ultrabənövşəyi şüaların məhvedici təsirindən qoruyur. Sənayedə ozonu quru havadan elektrik boşalması keçirtməklə və suyun elektrolizindən alırlar.

Adi şəraitdə ozon qazdır. Zəhərlidir, havada icazə verilən qatılıq həddi 0,1mq/m^3 qəbul edilir. Bu qatılıqda ozonun iyi aydın hiss edilir. Yerə yaxın atmosfer təbəqəsində ozonun miqdarı 10^{-7}-10^{-6} % intervalında olur. Ozon qüvvətli oksidləşdirici olduğundan bakteriyalara öldürücü təsir göstərir. Onun bu xassəsindən suyun zərərsizləşdirilməsində istifadə olunur.

Birləşmələri. Oksigen olduqca böyük sayda üzvi və qeyri-üzvi birləşmələrin tərkibinə daxildir. Bunlardan bəziləri on birinci fəsildə təsvir edilmişdir, bir sira birləşmələri ilə isə sonrakı fəsillərdə tanış olacağıq. Bu fəsildə oksid və hidroksidlərin müəyyən xüsusiyyətləri qısa xarakterizə olunacaqdır

Oksidləri *turşu, əsasi, amfoter* və *bitərəf* (*duz əmələ gətirməyən*) oksidlərə təsnif etmək olar.

Qeyri-metal oksidləri və *d*-elementlərinin yüksək oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn oksidləri turşu xassəlidir. Metalların aşağı oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn oksidlərinin hidratları əsaslardır, amfoter oksidləri elektromənfiliyi nisbətən az olan metallar, məsələn, Be, Al, Pb, Sn, Ge, Zn, Cr (+3), Be və s. əmələ gətirir.

Turşu oksidlərinin (CO_2, SO_2, SO_3, NO_2, P_2O_5, CrO_3, Mn_2O_7 və s.) xarakterik kimyəvi xassəsi əsaslarla, əsasi oksidlərin (Na_2O, CaO, MgO, FeO, Cu_2O və s.) xarakterik xassəsi turşularla, amfoter oksidlərin (BeO, Al_2O_3, Ge_2O_3, SnO_2, PbO_2, ZnO, Cr_2O_3 və s.) xarakterik xassəsi isə həm turşu, həm də əsaslarla reaksiyaya girib duz və su əmələ gətirməsidir.

Bitərəf oksidlər nə turşu, nə də əsaslarla təsirdə olmur. Bunlara CO, SiO, N_2O, NO misal ola bilər.

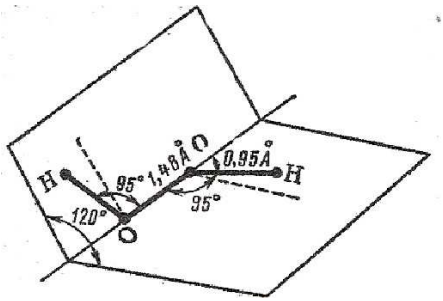
Oksidlərlə yanaşı oksigen tərkibində oksigen körpüsü olan (–O–O–) peroksidlər adlanan birləşmələr əmələ gətirir. Bunlara H_2O_2, Na_2O_2, KO_2, BaO_2 və s.misal göstərə bilərik.

Hidrogen-peroksid göyümtül maye olub -0,4^oS-də donur və 150° S-də qaynayır. 0° S-də xüsusi çəkisi 1,47 q/sm^3 təşkil edir. Quruluşu şək.12.5-də verilmişdir. Su molekul-larına oxşar olaraq H_2O_2 molekulları da hidrogen rabitələri əmələ gətirə bilər.

Hidrogen-peroksid qüvvətli oksidləşdiricidir. O–O rabitəsi zəif olduğundan hidrogen-peroksid davamsız birləşmədir, asanlıqla oksigenə və suya parçalanır:

$$2H_2O_2(m) = O_2 + 2H_2O\ (m);\ \Delta H^0 = -196\ kC$$

Qatı H_2O_2 katalizatorun çox cüzi iştirakı ilə belə partlayışla parçalana bilər. Hidrogen-peroksid parçaların və kağızın ağardılmasında, antiseptik xassəsinə görə suyun zərərsizləşdirilməsində, tibbdə və s. istifadə olunur. Hidrogen peroksid həmçinin $PbCO_3$ boyası ilə işlənilmiş qədim rəsm əsərlərinin bərpasında tətbiq olunur. Belə əsərlərdə $PbCO_3$-ün PbS-ə çevrilmsi hesabına qaralma baş verir. H_2O_2 ilə bərpada qara rəngli qurğuşun 2-sulfid $PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$ tənliyi üzrə ağ rəngli qurğuşun 2-sulfata çevrilir.



Şəkil 12.5. Hidrogen-peroksidin quruluşu

Kükürd, selen, tellur və onların birləşmələri. Adi şəraitdə S, Se, Te bərk maddələrdir (cəd. 12.6). Kükürd təbiətdə sərbəst və sulfidli mineralları (FeS_2, ZnS, PbS, Bi_2S_3, MoS_2 və s.) və sulfatları şəklində yayılmışdır. Kükürd birləşmələri həmçinin faydalı kömürlərin, neftin və təbii qazın tərkibinə daxildir. Sulfatlar şəklində dəniz sularında da rast gəlinir. Yer qabığında sərbəst halda zəngin yataqlar əmələ gətirdiyindən kükürdün alınması kükürd yerləşən laya təzyiq altında qaynar su vurulmasına əsaslanır. Bu zaman kükürd əriyərək yerin səthinə çıxır. Bununla yanaşı kükürd əlvan metallurgiyada və təbii qazın işlənilməsində əlavə məhsul kimi alınır.

Selen və tellura təbiətdə metalların selenidləri və telluridləri şəklində rast gəlinir. Onları adətən misin rafinə edilməsində (tərkibindəki qarışıqlardan təmizlənməsində) əmələ gələn şlamlardan alırlar.

Kükürd bir neçə allotropik şəkildəyişməyə malikdir. Adi və ya rombik kükürd (α-forma) limonu-sarı rəngdə olub $95{,}5^o$ S-yə qədər davamlıdır. $95{,}5^o$-dən yuxarı temperaturda daha tünd

rəngdə olan monoklinik kükürdə (β -forma) çevrilir. Hər iki forma səkkiz üzvlü (S_8) həndəsi quruluşa malik halqələr şəklində olur. Selen və tellur bərk halda ziqzaqvari zəncirlər əmələ gətirir.

Kükürd əsasən sulfat turşusunun alınmasında, rezinin vulkanlaşdırılmasında, yuyucu vasitələrin, dərman preparatlarının, insektisidlərin, funqisidlərin və barıtın istehsalında və s. tətbiq olunur.

Selen və tellurun tətbiqi əsasən işığın təsirindən onların elektrik keçiriciliyinin artması (fotokeçiricilik) ilə bağlıdır. Bununla əlaqədar selen fotoelementlərdə, fotoekspanometrlərdə və s. tətbiq edilir. Az miqdarda selen insan orqanizmi üçün faydalı hesab edilir. Xüsusən gözün görmə qabiliyyətində mühüm rol oynayır. Yüksək qatılıqlarda (İQH 2mq/m^3) selen və onun birləşmələri zəhərlidir. Tellur və onun birləşmələri (İQH 0,1-0,4mq/m^3) isə selenə nisbətən daha qüvvətli zəhərli maddələrdir.

Hidrogen-sulfid. Sulfidlərə, məsələn, FeS-ə sulfat və ya xlorid turşusu ilə təsir etdikdə lax yumurta iyi verən, pis iyli H_2S ayrılır:

$$FeS(k) + 2H^+(aq) \rightleftarrows H_2S(q) + Fe^{2+}(aq)$$

Hidrogen-sulfid sulu məhlulda zəif turşudur, zəhərlidir, qüvvətli reduksiyaedici xassəyə malikdir. Məsələn:

$$\overset{2-}{H_2S} + 4\overset{0}{Cl_2} + 4H_2O = \overset{6+}{H_2SO_4} + 8\overset{1-}{HCl}$$

Sulfidlər və hidrosulfidlər adlanan iki növ duz əmələ gətirir. Sulfidlərin əksəriyyəti (CuS, FeS, ZnS, CdS, PbS, MnS, CoS, NiS və s.) suda həll olmur. Na_2S, K_2S suda həll olur. Həll olmayan sulfidləri müvafiq metalın həll olan duzu məhluluna H_2S və ya həll olan sulfidlərin məhlulu ilə təsir etməklə almaq olar. Məsələn:

$$MnSO_4 + Na_2S = MnS\downarrow + Na_2SO_4$$

H_2Se və H_2Te çox pis iyli, olduqca zəhərli qazlardır.

Kükürd-4 oksid SO_2. Kükürdün yandırılmasından alınır. Bundan başqa çoxlu miqdarda kükürd qazı sulfidli minerallarn (FeS_2, ZnS, PbS və s.) yandırılmasından əmələ gəlir. Məsələn:

$$\overset{2+\ 1-}{4FeS_2} + 11\overset{0}{O_2} = 2\overset{3+\ 2-}{Fe_2O_3} + 8\overset{4+\ 2-}{SO_2}$$

Selen və tellur da havada oksidləşdikdə SeO_2 və TeO_2 əmələ gəlir.

Kükürd 4-oksid rəngsiz, kəskin iyli qazdır. Suda yaxşı həll olur. Bu zaman su ilə kimyəvi təsirdə olub sulfid H_2SO_3 turşusu əmələ gətirir. Orta güclü turşudur ($K_1 \approx 2.10^{-2}$, $K_2 = 6{,}3.10^{-8}$), ancaq sulu məhlullarda mövcuddur.

Kükürd 4-oksid və eləcə də sulfid turşusu həm reduksiyaedici, həm də oksidləşdirisi xassəyə malikdir. Məsələn:

$$\overset{4+}{H_2SO_3} + \overset{0}{Cl_2} + H_2O = \overset{6+}{H_2SO_4} + 2\overset{1-}{HCl}$$

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S\downarrow + 3H_2O$$

Kukud 6-oksid SO_3 rəngsiz mayedir, $16{,}8^o$ S-də kristallaşır və $44{,}7^o$S-də qaynayır. Katalizatorun iştirakı ilə kükürd 4-oksid oksigenlə oksidləşərək kükürd 6-oksidə çevrilir. SO_3 suda həll olduqda sulfat turşusu əmələ gətirir.

Sulfat turşusu H_2SO_4. Sulfat turşusu rəngsiz, 20^0S-də xüsusi çəkisi 1,83-1,84q/sm^3 (91-94%) olan özüllü mayedir.

Sənayedə sulfat turşusu kontakt üsulu ilə alınır. Bu üsul SO_2 və O_2 qarışığının katalizatorla (V_2O_5) görüşdükdə (kontaktda olduqda) SO_3-ün əmələ gəlməsinə əsaslanır. Alınan SO_3-ü 96-98%-li sulfat turşusu ilə tuturlar. SO_3-lə doymuş belə turşu *oleum* adlanır. Su ilə durulaşdırmaqla lazımi qatılıqlı sulfat turşusu əldə edirlər. Sulfat turşusunun alınmasında xammal kimi

istifadə olunan SO_2-ni sulfidli mineralların (FeS_2 ZnS, PbS və s.) və kükürdün yandırılmasından alırlar.

Qüvvətli turşudur, kimyəvi xassələri qatılığından asılıdır. Qatı halda qüvvətli oksidləşdiricidir. Odur ki, qatı halda bir çox metalları, qeyri-metalları və mürəkkəb maddələri asanlıqla oksidləşdirir:

$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$
$$C + 2H_2SO_4 = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Sulfat turşusu gərginlik sırasında gümüşə qədər olan metalları oksidləşdirir. Onun reduksiya məhsulu metalın aktivliyindən, turşunun qatılığından və temperaturdan asılı olaraq müxtəlif ola bilər. Az aktiv metallarla SO_2-yə, daha aktiv metallarla, məsələn, zinklə SO_2, S və H_2S-ə reduksiya oluna bilər:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$$
$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

Qatı sulfat turşusu Fe, Al, Ni, Cr, Ti-nı passivləşdirir. Odur ki, bu metallar qatı turşu ilə praktiki təsirdə olmurlar.

Duru sulfat turşusu metalları özunun hidrogen ionları ilə oksidləşdirir. Bu halda o, Pb-u çıxmaqla ($PbSO_4$ çöküntüsünün əmələ gəlməsi səbəbindən) gərginlik sırasında hidrogendən solda yerləşən metallarla hidrogenin ayrılması ilə təsirdə olur.

Əksər sulfatlar suda yaxşı həll olur. $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ praktiki həll olmayan, $CaSO_4$ isə az həll olan duzlardır.

Sulfat turşusu kimya sənayesinin ən mühüm məhsullarından biridir. Gübrə istehsalında (50 %-dən çox), üzvi sintezdə, partlayıcı maddələrin alınmasında, neft və neft məhsullarının təmizlənməsində, boya istehsalında və s. tətbiq edilir .

Tiosulfat turşusu $H_2S_2O_3$. Davamsız, zəif turşudur. Otaq temperaturunda sulfid və sərbəst kükürdə parçalanır. Duzları, yəni tiosulfidlər davamlı birləşmələrdir.

Ən mühüm duzu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$-dur. Reduksiyaedici xassəyə malikdir, onu Na_2SO_3 məhlulunu kükürdlə qaynatmaqla almaq olar.

Natrium tiosulfat fotoqrafiyada, toxuculuq sənayesində, tibbdə, baytarlıqda, analitik kimyada və s. tətbiq edilir.

12.7. VII A QRUP ELEMENTLƏRİ

Halogenlərin xassələri. Halogenlərə ftor F, xlor Cl, brom Br, yod I və astat At aiddir. Astat süni alınmış radioaktiv elementdir. Halogenlər $...ns^2np^5$ elektron quruluşuna malikdir. Sıra nömrələrinin artması ilə atom radiusları böyüyür və ionlaşma enerjiləri azalır və buna müvafiq olaraq onların oksidləşdiricilik qabiliyyətləri zəifləyir (cəd. 12.7).

Ftor (solğun sarı) və xlor (sarı-yaşıl) qaz, brom qonur qırmızı maye, yod isə qara bənövşəyi rəngli kristallik maddədir.

Halogenlərdən yer qabığında ən çox yayılanları xlor və ftordur. Duzlarının yaxşı həll olması ilə əlaqədar xlor, brom və yod əsasən dünya okeanında yayılmışdır. Yeraltı buruq suları və bəzi yosunların külü yodu almaq üçün xammal hesab edilir. Ftora təbiətdə əsasən əridici şpat (fülorit) – CaF_2 şəklində rast gəlinir.

Ftor KF və HF qarışığının ərimiş, xlor NaCl-in sulu məhlulunun elektrolizindən, brom və yod isə bromid və yodidlərin xlorla oksidləşdirilməsindən alınır.

Cədvəl 12.7. Halogenlərin atom və bəsit maddələrinin bəzi xassələri

Xassələr	$_{9}F$	$_{17}Cl$	$_{35}Br$	$_{53}I$
Xarici təbəqənin elektron quruluşu	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
Atom radiusu, nm	0,072	0,1	0,115	0,138
Birinci ionlaşma enerjisi, kC/mol	1680	1250	1140	1010
Birqat rabitənin enerjisi A-A, kC/mol	158	242*	193	151
Ərimə temperaturu, ^{o}S	-219,7	-101	-7,2	113,6
Qaynama temperaturu, ^{o}S	-188,2	-34,1	59,8	184,3
Elektrod potensialı $A_2(q)+2e \rightarrow 2A^-$(məh.), V	2,87	1,36	1,07	0,54
Xarakterik oksidləşmə dərəcəsi	-1	-1,+1, +3, +5, +7	-1,+1, +3,+5, +7	-1, +1, +3,+5, +7

Xarici elektron təbəqəsində bir elektronun olması, yüksək elektromənfilik (4-dən 2,3-ə qədər) və molekullarında rabitə enerjisinin nisbətən çox olmaması ilə əlaqədar olaraq halogenlər yüksək reaksiyaya girmək qabiliyyəti ilə xarakterizə olunurlar. Bütün halogenlər oksidləşdirici maddələrdir. Onların oksidləşdiricilik qabiliyyəti $F_2 \rightarrow Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$ istiqamətində azalır. Ftor bütün oksidləşdirici maddələr ilə müqayisədə ən yüksək oksidləşdiricilik qabiliyyətinə malikdir. Odur ki, heç bir oksidləşdirici F^--ionlarını sərbəst ftora qədər oksidləşdirə bilmir. Bununla əlaqədar ftor almaq üçün elektrolizdən, yəni F^- -ionlarının anod oksidləşməsindən istifadə olunur.

Ftor oksigen ayırmaqla suyu oksidləşdirir:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

Digər halogenlər isə su ilə öz-özünə oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına daxil olurlar. Bu zaman HHal və HHalO tipli turşular əmələ gətirir:

$$Hal_2 + H_2O \rightleftarrows HHal + HHalO$$

Məsələn : $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$

Halogenlər bir çox metalları oksidləşdirmək qabiliyyətinə malikdir. Məsələn, ftor Au, Pt və Ag-dan (bu metallar ftor mühitində passivləşirlər) başqa bütün metalları, eyni zamanda azotu və əksər təsirsiz qazlardan başqa bütün qeyri-metalları oksidləşdirmək qabiliyyətinə malikdir. Xlor kükürdü, fosforu və s. asanlıqla oksidləşdirir.

Ftor sürtkü materiallarının və plastik kütlələrin tərkibinə daxil olan müxtəlif ftoruzvi birləşmələrin sintezində tətbiq edilir. Polimer ftorüzvi birləşmələr (ftorplastlar) yüksək kimyəvi və termiki davamlığa malikdir. Ftor həmçinin soyuducularda işlədilən mayelərin (freonların) alınmasında tətbiq edilir.

Xlor çoxlu sayda qeyri-üzvı və üzvi maddələrin alınmasında istifadə olunur. O, xlorid turşusunun, xlorlu əhəngin, xloritlərin, xloratların istehsalında, içməli suların sterilə edilməsində, çirkab sularının zərərsizləşdirilməsində və s. tətbiq edilir.

Brom fotohəssas materialların, dərman maddələrinin hazırlanmasında, üzvi sintezdə və s., *iod* tibbdə, təmiz metalların alınmasında, xörək duzunun yodlaşdırılmasında (0.02% KI) və s. tətbiq olunur.

Birləşmələri. Halogenlər hidrogenlə davamlı kovalent birləşmələr əmələ gətirir. HF sulu məhlullarda zəif (hidrogen rabitəsinin hesabına), HCl, HBr və HI isə qüvvətli turşulardır. Halogenid turşuları bütün aktiv metallarla təsirdə olur. Məsələn:

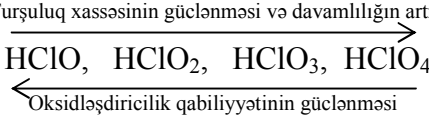
$$Zn + HCl + ZnCl_2 + H_2$$

Ftorid turşusu borat turşusu və silisium 4-oksidlə kompleks turşu əmələ gətirməklə reaksiyaya girir:

$$H_3BO_3 + 4HF = H[BF_4] + 3H_2O$$
$$SiO_2 + 6HF = H_2[SiF_6] + 3H_2O$$

Ftorid turşusu şüşəni həll etdiyindən onu polimer və ya parafinlənmiş qablarda saxlayırlar.

Halogenlər oksigenli turşular əmələ gətirir (cəd. 12.8). Halogenin oksidləşmə dərəcəsinin artması ilə oksigenli turşunun davamlılığı və gücü artır, oksidləşdiricilik qabiliyyəti isə azalır. Bunu xlorun oksigenli turşularına aid etsək göstərə bilərik:



$HClO_4$ (perxlorat), $HClO_3$ (xlorat), $HBrO_4$ (perbromat) $HBrO_3$ (bromat) turşuları qüvvətli, HClO (hipoxlorit), HBrO (hipobromit), HIO (hipoyodit), H_5IO_6 (peryodat) turşuları isə zəif turşulardır.

Halogenlərin birləşmələri həlledicilər, ağardıcı maddələr, müalicə preparatları, boyaqlar, dezinfeksiyaedici maddələr, pestisidlər, cərəyan mənbələrinin aktiv maddələri kimi geniş tətbiq sahələrinə malikdir.

Halogenlərin bir çox birləşmələri, xüsusən dioksan çox zəhərlidir.

Cədvəl 12.8. Halogenlərin oksigenli turşuları

Oksidləşmə dərəcəsi	Turşunun formulu	Adı	
		Turşular	Duzlar
+1	HClO, HBrO, HIO	Hipohalogenit	Hipohalogenitlər
+3	$HClO_2$, – –	Xlorid	Xloridlər
+5	$HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3	Halogenat	Halogenatlar
+7	$HClO_4$, $HBrO_4$, H_5IO_6	Perhalogenat	Perhalogenatlar

On üçüncü fəsil

ÜZVİ KİMYANIN ELEMENTLƏRİ

13.1 ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ, KİMYƏVİ QURULUŞ NƏZƏRİYYƏSİ VƏ TƏSNİFATI

Üzvi birləşmələrin xüsusiyyətləri. Bir sıra sadə birləşmələri çıxmaq şərti ilə bütun karbon birləşmələri üzvi birləşmələr adlanır. Qeyri-üzvi maddələrlə müqayisədə üzvi maddələrin sayı müqayisə olunmaz dərəcədə çox olub, sayca dörd milyondan artıqdır. Üzvi birləşmələrin çoxluğu və müxtəlifliyi karbon atomlarının bir-biriylə kovalent rabitə əmələ gətirməsiylə bağlıdır. Karbon-karbon rabitələrinin yüksək davamlılığı ilə əlaqədar olaraq karbon atomları bir-birilə əlaqələnərək karbon zənciri əmələ gətirir. Karbon zəncirində karbon atomlarının sayı ikidən tutmuş yüzlərlə, milyonlarla karbon atomlarını əhatə edir. Karbon zənciri açıq və qapalı ola bilər. Karbon atomları öz aralarındakı rabitə ilə yanaşı digər atomlarla da kovalent rabitə əmələ gətirir. Üzvi birləşmələrin çox müxtəlifliyə malik olmasını doğuran səbəblərdən biri də onlarda izomerliyin geniş yayılması ilə bağlıdır.

Üzvi birləşmələrin mühüm xüsusiyyətlərinə həmçinin onların homoloji sıra adlanan quruluş və xassəcə oxşar birləşmələr əmələ gətirməsi daxildir. Homoloji sırada sıranın ixtiyari üzvünü ondan əvvəlki birləşməyə (molekulaya) sıranın bütün üzvləri üçün eyni olan müəyyən atomlar qrupuna daxil etməklə əldə etmək olar. Məsələn, doymuş karbohidrogenlərdə belə qrup CH_2 qrupundan ibarətdir və bu karbohidrogenlərin tərkibi ümumi şəkildə C_nH_{2n+2}-ilə ifadə olunur.

Əksər üzvi reaksiyalar aşağı sürətlə xarakterizə olunurlar. Bunun səbəbi C-C pabitələrinin davamlılığı və karbonun digər elementlərlə əmələ gətirdiyi kimyəvi rabitə enerjiləri arasındakı fərqin az olması ilə bağlıdır:

Rabitə	C– H	C–C	C–Cl	C–N	C–S
Rabitə enerjisi, kC/mol	415	356	327	293	259
Elektromənfiliklərinin fərqi	0,4	0,0	0,5	0,5	0,5

Karbon elektromənfilik sırasında tipik oksidləşdirici və reduksiyaedicilər arasında aralıq mövqe tutur. Odur ki, karbonun elektromənfiliyi ilə bir çox elementlərin elektromənfilikləri arasındakı fərq kiçik qiymətlərlə xarakterizə olunur. Bununla əlaqədar olaraq üzvi birləşmələrdə kimyəvi rabitələr bir qayda olaraq az polyar olurlar. Odur ki, əksər üzvi maddələr elektrolitik dissosiasiya qabiliyyətinə malik deyildir.

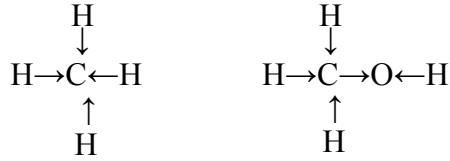
Üzvi birləşmələr aşağı ərimə temperaturlarına ($100\text{-}200^0$S) malik olub, yüksək temperaturda havada əsas reaksiya məhsulları CO_2 və H_2O olmaqla yanırlar.

Üzvi birləşmələrin kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi. Bu nəzəriyyənin əsas müddəaları aşağıdakılardan ibarətdir:

1.Üzvi birləşmədə atomlar öz aralarında valentliklərinə uyğun olaraq müəyyən ardıcıllıqla birləşirlər. Bunun nəticəsi olaraq molekul müəyyən kimyəvi quruluş kəsb edir.

2.Eyni tərkibə malik molekullar müxtəlif kimyəvi quruluşa və bununla əlaqədar müxtəlif xassələrə malik ola bilər. Belə molekullar izomerlər adlanır. Molekulun verilmiş tərkibi əsasında nəzəri olaraq mümkün olan izomerlərin sayını müəyyən etmək olar.

3.Molekulda atomlar bir-birinə qarşılıqlı təsir göstərir. Atomların qarşılıqlı təsiri ilk növbədə özünü bir-biri ilə rabitədə olan atomlarda bürüzə verir. Bu təsirin nəticəsi atomlararası rabitənin xarakterindən və atomların təbiətindən asılıdır. Məsələn, metan CH_4 və metil spirtı CH_4O molekullarının formuluna görə hidrogen atomları eyni xassəyə malik olmalıdır. Lakin bu atomlardan biri digərlərinə nisbətən daha mütəhərrik olub qələvi metal atomu ilə əvəz olunma xasssəsinə malikdir. Bu isə spirt molekulunda hidrogenlərdən birinin karbonla deyil bilavasitə oksigenlə birləşməsi ilə bağlıdır:



Göstərilən formullarda elementlərin elektromənfiliklərini nəzərə almaqla kovalent rabitələri əmələ gətirən elektron cütlərinin yerdəyişməsi şərti olaraq oxlarla göstərilmişdir. Metanda karbonla hidrogenin elektromənfilikləri (bax cəd. 1.2) arasındakı fərq (2,5-2,1=0,4) az olduğundan H–C rabitəsində belə yerdəyişmə zəif olur. Metil spirtində oksigenlə hidrogenin elektromənfilikləri arasındakı fərq isə (3,5 - 2,1 = 2,4) kifyət qədər böyükdür. Odur ki, O→H rabitəsində elektron cütü oksigen atomu tərəfindən qüvvətli cəzb olunduğundan rabitə kifayət qədər polyarlaşmış olur. Bunun nəticəcində hidrogen atomu yüksək hərəkilik əldə etdiyindən proton şəklində ayrıla bilir.

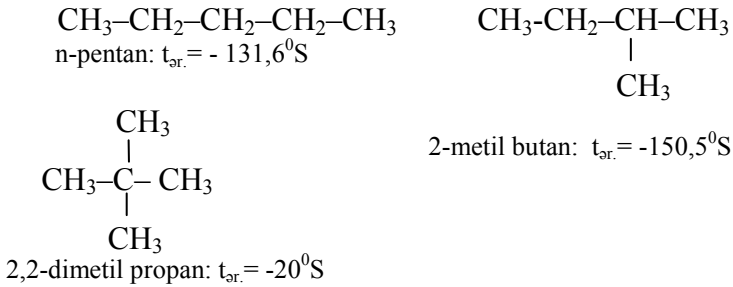
Üzvi kimyada bir-birilə bilavasitə rabitədə olmayan atomların da qarşılılıqlı təsiri böyük əhəmiyyət təşkil edir. Məsələn, metil spirtində oksigenin təsiri nəticəsində nəinki onunla bir başa əlaqələnmiş, eyni zamanda karbonla birləşən hidrogen atomlarının da reaksiyaya girmək qabiliyyəti artmış olur. Bununla əlaqədar metan oksidləşdiricilərin təsirinə davamlı olduğu halda, metil spirti asanlıqla oksidləşir. Bunun səbəbi C→H rabitəsinin elektron cütünün hirooksil qrupunun oksigeni tərəfindən cəzb edilməsi ilə əlaqədardır. Bunun nəticəsində karbon atomu daha çox müsbət effektiv yük kəsb edir. Bu isə öz növbəsində H→C rabitələrinin əlavə polyarlaşmasına səbəb olur. Bununla əlaqədar olaraq bilavasitə hidroksil qrupu ilə birləşən hidrogen atomları karbohid-rogenlərə nisbətən asan ayrılaraq oksigenlə birləşib suya çevrilir və karbon sonrakı oksidləşməyə məruz qalır.

Bir-birilə bilavasitə rabitədə olmayan atomların qarşılıqlı təsiri karbon zənciri vasitəsilə daha uzaq atomlara ötürülə bilər. Bunun səbəbi elektromənfi atomların və ya qrupların təsirindən

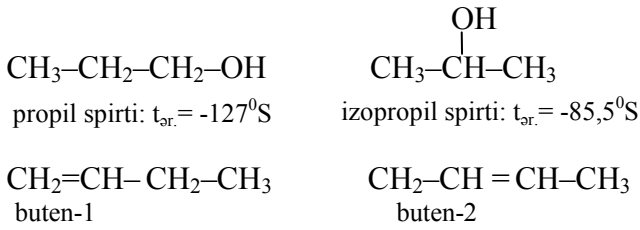
elektron buludu sıxlığının bütün molekula üzrə yerdəyişməci ilə izah olunur.

4. Hər bir üzvi birləşmə ancaq bir kimyəvi formulaya cavab verir. Beləliklə, aydın olur ki, hər bir üzvi maddənin xassələri onun məlum kimyəvi tərkibi, kimyəvi quruluşu və atomların qarşılıqlı təsiri əsasında izah oluna bilər.

İzomerlik. Üzvi birləşmələrin izomerliyi *quruluş* və *fəza izomerliyinə* bölünür. Quruluş izomerliyi isə öz daxilində *skelet* və *vəziyyət izomerliyinə* ayrılır. Skelet izomerliyi karbon rabitələrinin karbon atomları arasında paylanma müxtəlifliyi ilə müəyyən olunur. Məsələn:

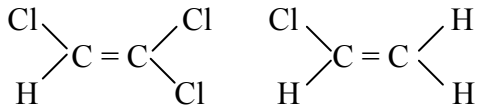


Vəziyyət izomerliyi karbon zəncirində çoxqat rabitələrin və ya funksional qrupların müxtəlif vəziyyətlərdə yerləşməsi ilə bağıdır. Məsələn:



Fəza izomerliyi karbon atomları rabitələrinin fəzada yerləşmə müxtəlifliyi ilə əlaqədar meydana çıxır. Bu izomerlik həndəsi, optiki və digər növ izomerliyi özündə birləşdirir. Fəza izomerliyini *steroizomerlik* də adlandırırlar.

İkiqat rabitədə olan karbon atomlarına müxtəlif atom və ya atomlar qrupu birləşmiş olduqda *həndəsi* və ya *sis-trans*-izomerlik meydana çıxır. Məsələn, 1,2 – dixloretanin *sis*- və *trans*-izomerlərini sxematik göstərək:

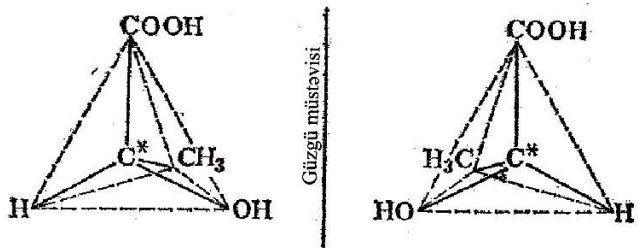


sis-dixloretilen $t_{qay.} = 60^0S$

trans-dixloretilen $t_{qay.} = 48^0S$

Quruluş sxemlərindən görünür ki, *sis*-izomerdə xlor atomları ikiqat rabitənin bir tərəfində, *trans*-izomerdə isə müxtəlif tərəflərində yerləşir.

Optiki izomerləri tərkibində dörd müxtəlif atom və ya atomlar qrupu ilə rabitələnmiş karbon atomu (asimmetrik karbon) olan üzvi birləşmələr əmələ gətirirlər. Belə birləşmələr polyarlaşma müstəvisini sağa (D-izomer) və ya sola fırladan (L-izomer) optiki izomerlər əmələ gətirir.



Şəkil 13.1. Süd turşusunun optiki (güzgü) izomerlərinin tetraedrik modelləri

Şəkil 13.1-də süd turşusunun $CH_3—\overset{*}{C}H(OH)—COOH$ iki tetraedirik modeli göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, süd turşusunun göstərilən modellərinə uyğun gələn izomerlər fəzada bir-biriylə eyniyət təşkil edə bilməz. Əşya güzgüdə öz əksindən necə fərq-

lənirsə, optiki izomerlər də br-birinin güzgüdə əksi ilə fərqlənirlər. Odur ki, optiki izomerliyi həmçinin *güzgü izomerliyi* də adlandırırlar.

Üzvi birləşmələrin təsnifatı. Karbon zəncirinin quruluşuna görə üzvi birləşmələri üç qrupa ayırmaq olar:

I. *Atsiklik* (a*çıq zəncirli*)*birləşmələr*. Bu birləşmələrdə karbon zənciri düz və ya şaxələnmış ola bilər:

Atsiklik üzvi birləşmələr həmçinin *alifatik* və ya *yağ sırası* birləşmələri də adlanrlar. Zəncirdə karbon atomları arasında rabitənin tərtibinə görə açıq zəncirli üzvi birləşmələr doymuş (parafinlər və ya alkanlar) və doymamış (olefinlər və ya alkenlər, alkinlər) birləşmələrə təsnif olunur. Doymüş üzvi birləşmələr karbon zənçirində karbon-karbon rabitələrinin birqat (sadə), doymamış üzvi birləşmələr isə çoxqat (iki və ya üçqat) olması ilə xarakterizə olunur.

II.*Tsiklik* (*qapalı zəncirli*) *birləşmələr*. Bu birləşmələr öz növbəsində iki qrupa ayrılır:

1) *karbotsiklik birləşmələr*. Bu birləşmələrdə tsikllər ancaq karbon atomlarından təşkildir. Alitsiklik (naftenlər) və aromatik üzvi birlşmələrə təsnif olunurlar.

Alitsiklik üzvi birləşmələr tsikldə karbon atomları arasındakı rabitələrin tərtibinə görə doymuş (tsikloalkanlar) və doymamış (tsikloalkenlər) birləşmələrə ayrılır.

Aromatik üzvi birləşmələr molekulunda altı karbon atomundan təşkil olmuş a r o m a t i k və ya b e n z o l n ü v ə s i adlanan xüsusi tsiklik qrupun olması ilə xarakterizə olunur. Benzol nüvəsi karbon atomları arasındakı rabitələrin xarakteri (bax 2.3. Delokallaşmış π -rabitə) ilə seçilir və birləşməyə a r o m a t i k x a s s ə l ə r adlanan xüsusi xassələr verir.

2) *Heterotsiklik birləşmələr.* Bu birləşmələrdə tsikldə karbon atomları ilə yanaşı digər atomlar – heteroatomlar (N, O, S və s.) olur.

Göstərilən sıraların hər biri öz daxilində siniflərə ayrılır.

Atsiklik və karbotsiklik birləşmələr sırasında ən sadələri karbon və hidrogendən təşkil olunmuş k a r b o h i d r o g e n l ə r adlanan birləşmələrdir. Qalan bütün üzvi birləşmələrə karbohidrogen molekulundan bir və ya bir neçə hidrogenin digər atom və atomlar qrupu ilə əvəz olunmasından alınan törəmələr kimi baxılır.

Molekuldan bir və ya bir neçə hidrogen atomu ayrıldıqda qalan qalıq k a r b o h i d r o g e n r a d i k a l ı adlanır. Bir valentli radikal simvolik olaraq R –, ikivalentli radikal –R–, üçvalentli radikal –R< şəklində göstərilir.

Karbohidrogenlərdə bir və ya bir neçə hidrogen digər atom və atomlar qrupu (funksional və xarakteristik qruplar) əvəz olunduqda karbohidrogenlərin digər törəmələri – üzvi birləşmələrin sinifləri əmələ gəlir (çəd.13.1)

Üzvi birləşmələrin rabitənin parçalanma xarakterinə görə təsnifatı. Kimyəvi reaksiyalar zamanı üzvi birləşmələrdə kovalent rabitə homolitik və ya heterolitik mexanizmlə parçalana bilər. *Homolitik parçalanmada* rabitəni əmələ gətirən elektron cütü iki elektrona parçalanır. Nəticədə qoşalaşmamış (açıq spinli) elektrona malik iki atom və ya iki atomlar qrupu əmələ gəlir. Belə atom və ya atomlar qrupu *radikallar* adlanır. Radikalların əmələ gəlməsi yolu ilə baş verən reaksiyalar *radikal mexanizmli reaksiyalar* adlanır. Belə reaksiyalara üzvi birləşmələrin polimerləşmə, yanma və s. reaksiyalarını misal göstərmək olar.

Cədvəl 13.1 Üzvi birləşmələrin əsas sinifləri - törəmələri

Üzvi birləşmələrin sinifləri	Üzvi birləşmələrin sinifini müəyyən edən funksional qruplar	Üzvi birləşmələrin sinifləri	Üzvi birləşmələrin sinifini müəyyən edən funksional qruplar
Halogenli törəmələr	–Hal (Cl, Br, F, I)	Aminlər	$-NH_2$
Spirtlər, fenollar	–OH	İminlər	=NH
Aldehidlər	–CHO	Amidlər	$-CONH_2$
Ketonlar	>C=O	Nitrillər	$-C \equiv N$
Sadə efirlər	–O–R	Nitrobirləşmələr	$-NO_2$
Mürəkkəb efirlər	–COOR	Nitrozobirləşmələr	–NO
Karbon turşuları	–COOH	Hidrazinlər	$-NH-NH_2$
Tiospirtlər	–SH	Hidrazobirləşmələr	–NH–NH–
Tioefirlər	–SR	Azo-və diazobirlləş mələr	–N=N–
Sulfoturşular	$-SO_3H$	N-hidrooksiamid-lər	–CONHOH

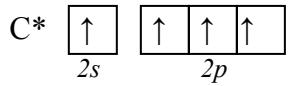
Rabitənin *heterolitik parçalanmasında* isə elektron cütü rabitədə istirak edən atomlardan və atomlar qrupundan birinə keçir. Nəticədə reaksiyanın sonrakı gedişində iştirak edən *kation* və *anionlar* əmələ gəlir. Rabitənin heterolitik parçalanması ilə gedən reaksiyalar *heterolitik və ya ion reaksiyaları* adlanır.

Müsbət ionlar, məsələn, karbonilionu ($-\overset{|}{\underset{|}{C^+}}-$) reaksiyanın gedişi zamanı özlərinə elektron birləşdirməyə cəhd göstərdiklərindən onları *elektrofil* və ya *elektronoakseptor* reagentlər adlandirirlar.

Rabitənin heterolitik parçalanmasından əmələ gələn anionlar isə, məsələn, I^-, CH_3COO^- elektron verməyə və ya reaksiyada iştirak edən molekulun müsbət yük daşıyan hissəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olmağa meyl göstərir. Odur ki, onlar *elektronodonor* və ya *nuklefil* reagentlər adlanır. Əksər üzvi reaksiyalar heterolitik mexanizmlə baş verir.

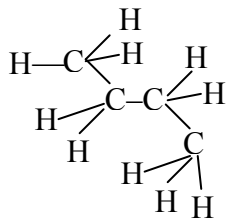
13.2. KARBOHİDROGENLƏR

Karbohidrogenlərdə kimyəvi rabitələrin təbiəti. Karbon atomu həyəcanlanmış halda dörd qoşalaşmamış elektrona malikdir:

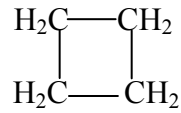


Kimyəvi rabitə zamanı karbonun atom orbitallarının sp^3, sp^2 və *sp*- hibridləşməsi baş verə bilər.

Karbonun sp^3- hibridləşməsindən fəzada biri-birinə nəzərən $109^0 28'$ bucaq altında istiqamətlənmiş eyni enerji və simmetriyaya malik tetraedrik düzülüşlü dörd hibrid orbital əmələ gəlir. Hər karbon atomu digər karbon və hidrogen atomları ilə dörd σ-rabitə əmələ gətiməklə *alkanlar* adlanan doymuş karbohidrogenlərin meydana çıxmasına səbəb olur (a):



a



b

Birqat (σ-rabitə) rabitə silindrik simmetriyaya malık olduğundan karbon-karbon rabitəsi öz oxu ətrafında fırlanma qabiliyyətinə malik olur. Bununla əlaqədar molekulların formalarının daim dəyişməsi (konfarmasiya) baş verir. Molekullarda belə daxili hərəkətlərin nəticəsi olaraq karbon zəncirləri qapanaraq alitsiklik birləşmələri (tsikloalkanları) əmələ gətirmək xassəsinə malik olurlar (b).

sp^2- hibridləşmədə karbon atomu eyni müstəvi üzərində yerləşən və bir-birinə nəzərən 120^0 bucaq altında istiqamətlənmiş

üç hibrid orbital əmələ gətirir. Hibridləşmədə iştirak etməyən *p*-orbitalları isə molekulun müstəvisinə perpendikulyar yerləşir. Hibrid orbitallardan biri digər karbon atomunun sp^2-hibrid orbitalı ilə, digər ikisi isə hidrogenlə σ-rabitələrin əmələ gəlməsinə sərf olunur. Hər karbon atomundan hibridləşmədə iştirak etməmiş bir *p*-orbitalı isə rabitə oxunun üst və alt tərəfindən qapanaraq π-rabitənin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Nəticədə tərkibində bir ədəd ikiqat rabitə olan doymamış karbohidrogenlər, yəni *etenlər* (*alkenlə*r) əmələ gəlir.

Karbob-karbon rabitələrinin əmələ gəlməsində sp^2-hibridləşmədə dörd karbon atomu iştirak edərsə, onda tərkibində iki ədəd ikiqat rabitə olan doymamış karbohidrogenlər: *dienlər* (*alkadienlə*r) meydana çıxır. Məsələn:

$H_2C = CH_2$	$H_2C = CH - CH = CH_2$
Eten (etilen)	Butadien -1,3

Altı karbon atomunun sp^2-hibridləşməsi altı üzvlü (karbonlu) həlqənin qapanmasına və müstəvi quruluşlu benzol molekulunun əmələ gəlməsinə səbəb olur. Hər karbon atomundan hibridləşmədə iştirak etməmiş *p*-orbitalı π-qapanma əmələ gətirərək bütovlükdə benzol həlqəsini əhatə edən altı mərkəzli delokallaşmış π-rabitə əmələ gətirir (bax 2.3. Delokallaşmış π-rabitə). Odur ki, benzol molekulu sxematik olaraq adətən aşağıdakı kimi təsvir olunur:

Karbonun *sp*-hibridləşməsindən 180^0-bucaq altında yerləşən iki hibrid orbital əmələ gəlir. Bunlardan biri *sp*-hibridləşmədə olan ikinci karbonun *sp*-hibrid orbitalı, digəri isə hidrogenin s-orbitalı ilə qapanaraq σ-rabitələri əmələ gətirir. Hər karbon atomundan hibridləşmədə iştirak etməyən iki *p*-orbitalı rabitə oxuna perpendikulyar yerləşdiyindən π-qapanmalar əmələ

gətirməklə karbon-karbon arasında σ-rabitə ilə yanaşı iki ədəd π-rabitəsinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Nəticədə karbon zəncirində üçqat rabitə olan doymamış karbohidrogen, yəni *alkin* əmələ gəlir:

$$H - C \equiv C - H$$
etin (asetilen)

Alkanlar. Alkanlar (və ya parafinlər) adlanan doymuş karbohidrogenlərin homoloji sırasının ümumi formulu C_nH_{2n+2} şəklində göstərilir. Alkanların aşağı nümayəndələri (C_1-C_4) qaz, aralıq nümayəndələri (C_6-C_{15}) maye, ali nümayəndələri isə bərk maddələrdən ibarətdir. Alkanlarda rabitələr doymuş və az polyar olduğundan onlar adi şəraitdə kimyəvi xassəcə inertdirlər. Alkanlar birləşmə reaksiyalarına daxil olmurlar, qələvilər və turşularla reaksiyaya girmirlər. Onlar üçün hidrogen atomlarının halogenlər və digər atomlarla əvəz olunma reaksiyaları xarakterikdir. Belə reaksiyalar adətən zəncirvari mexanizmlə baş verir. Alkanlar müxtəlif növ yanacaqların tərkib hissələri və sürtgü materialları kimi tətbiq olunurlar.

Alkenlər. Alkenlər tərkibində bir ədəd ikiqat rabitə olan doymamış karbohidrogenlər olub ümumi şəkildə C_nH_{2n} formulu ilə ifadə olunurlar. Onları həmçinin olefinlər və ya etilen karbohidrogenləri adlandırırlar. Alkenlərin əsas alınma üsullarından biri neftin krekinqidir. Tərkibində ikiqat rabitə olduğundan alkenlər yüksək reaksiyaya girmək qabiliyyətinə malikdirlər. İkiqat rabitədə π-rabitənin asanlıqla qırılması ilə əlaqədar alkenlər üçün birləşmə reaksiyaları xarakterikdir. Məsələn:

$$\underset{\text{propen (propilen)}}{CH_3 - CH = CH_2} + HCl \rightarrow \underset{\text{xlorpropan-2}}{CH_3 - CHCl - CH_3}$$

$$CH_3 - CH = CH_2 + HOH \rightarrow \underset{\text{propanol-2}}{CH_3 - CHOH - CH_3}$$

Alkenlər nisbətən asanlıqla polimerləşirlər, onların bu xassəsindən texnikada polimer materialların alınmasında istifadə olunur. Alkenlərdən bir hidrogenin ayrılmasından əmələ gələn radikalları oxuduqda müvafiq karbohidrogenin adına enil sonluğu əlavə edilir. Məsələn, $-CH=CH_2$ etenil (və ya vinil), $-CH_2-CH=CH_2$ propenil radikalı adlanır.

Dienlər (alkadienlər). Tərkibində iki ədəd ikiqat rabitə olan karbohidrogenlər *dienlər* və ya *alkadienlər* adlanır. Ümumi formulu C_nH_{2n-2} şəklində göstərilir. Dien karbohidrogenləri alkenlər kimi nisbətən asan birləşmə reaksiyasına daxil olurlar. Alkenlərlə alkadienlərin kimyəvi xassələri arasındakı əsas fərq alkadiendə ikiqat rabitələr qoşulmuş vəziyyətdə, yəni bir ədəd birqat rabitəylə təcrid olunmuş vəziyyətdə olduqda meydana çıxır. Qoşulma effekti nəticəsində π-rabitələrin delokallaşması baş verir və bunun nəticəsində π-elektron buludu molekulda bərabər paylanmış olur. Məsələn, butadien-1,3-ün molekul quruluşunu aşağıdakı kimi göstərirlər.

$$H_2C\cdot\cdot CH\cdot\cdot CH\cdot\cdot CH_2$$

Molekulda π-rabitələrin delokallığı molekulun davamlılığını artırır. Verilmiş butadien molekulunun quruluş sxemindən göründüyü kimi π-rabitənin elektron buludu karbon atomlarının dördünü də əhatə edərək dörd mərkəzli π-rabitənin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Odur ki, qoşulmuş rabitəli alkadienlərdə delokallaşmış π-rabitənin əhatə etdiyi karbonlar arasındakı rabitə uzunluğuna və enerjisinə görə birqat rabitə ilə ikiqat rabitə arasında aralıq mövqe tutur. Halogenlər və digər elektrofil reagentlər dienlərlə qarşılıqlı təsirdə olduqda 1,4 və ya 1,2 vəziyyətində olan karbonlara birləşir. Reaksiya nəinki partlayışla müşahidə olunur, eyni zamanda rabitələrin qruplaşması baş verir. Məsələn:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

Qoşulmuş ikiqat rabitəli alkadienlər asanlıqla polimerləşmə reaksiyalarına daxil olurlar. Kauçukun alınması onların bu xassəsinə əsaslanır.

Alkinlər. Alkinlər ümumi formulu C_nH_{2n-2} olan üç qat rabitəli doymamış karbohidrogenlərdir. Ən sadə nümayəndəsi etin və ya asetilendir ($HC{\equiv}CH$). Alkinlər doymamış birləşmələr olduğundan yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malikdirlər. Onlar asanlıqla birləşmə reaksiyasına daxil olaraq alkenlərə və ya alkanlara və onların törəmələrinə çevrilir. Məsələn,

$$\underset{\text{etin}}{HC{\equiv}CH} + HCl \rightarrow \underset{\text{xlorvinil}}{ClHC{=}CH_2}$$

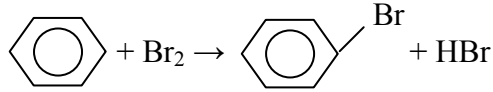
$$HC{\equiv}CH + H_2 \rightarrow \underset{\text{eten}}{H_2C{=}CH_2}$$

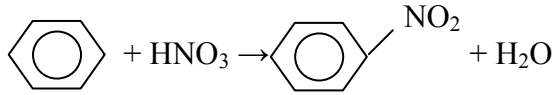
$$HC{\equiv}CH + HOH \rightarrow \underset{\text{etanal}}{CH_3{-}C(=O)H}$$

Etinlər həmçinin polimerləşmə reaksiyasına daxil olurlar. Asetilen metalların kəsilməsində və qaynaq edilməsində geniş tətbiq olunur.

Aromatik karbohidrogenlər (arenlər). Aromatik karbohidrogenlər müstəvi quruluşlu tsiklik birləşmələr olub, qoşulmuş elektronlar sisteminə malikdirlər. Benzol və onun homoloqlarının ümumi formulu C_nH_{2n-6} ilə göstərilir. Aromatik karbohidrogenlərin tipik nümayəndəsi benzoldur. Əvvəllərdə göstərdiyimiz kimi benzolda karbon atomları bir-birilə σ rabitəylə yanaşı altı mərkəzli delokallaşmış π-rabitə ilə əlaqələnirlər. Benzolda karbon atomları arasında bütün rabitələr uzunluğuna və enerjisinə görə bir-birinə bərabər olub, ikiqat rabitə ilə birqat rabitə arasında aralıq mövqe tutur. Odur ki, benzol və onun homoloqları kifayət qədər davamlıdırlar. Oksidləşmə və birləşmə reaksiyala-

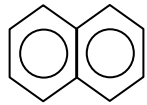
rına çətin daxil olurlar. Aromatik karbohidrogenlər üçün hidrogenin digər atom və ya atomlar qrupu ilə elektrofil əvəzləmə reaksiyaları xarakterikdir:



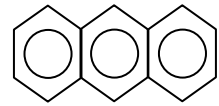


Benzolda hidrogeni həmçinin sulfo $-SO_3H$, hidrookso –OH və alkil radikalları ilə əvəzləmək olar. Nəticədə tərkibinə C_6H_5- (fenil qrupu) daxil olan birləşmələr əmələ gəlir. Aromatik radikallar *arillər* (Ar) adlanır.

Monotsiklik aromatik birləşmələrlə yanaşı politsiklik aromatik birləşmələr də mövcuddur. Məsələn:

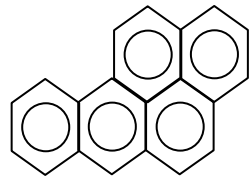


Naftalin



Antrasen

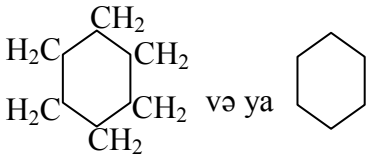
Politsiklik aromatik karbohidrogenlər üzvi sintezdə, o cümlədən boyaların, kristalların alınmasında, sintilyasiya sayğaclarında istifadə olunur. Zəhərli maddələrdir. Bütün politsiklik aromatik karbohidrogenlər, xüsusən benzapiren olduqca zəhərli maddədir.



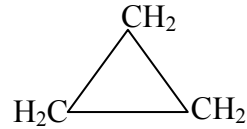
Benzapiren (BP)

Benzapirenin havada icazə verilən maksimal həddi qatılığı (İHQ) 10^{-9} q/m^3 qəbul edilmişdir. Politsiklik aromatik birləşmələr havaya əsasən avtomobillərin işlənmiş qazlarından və koks-kimya sənayesinin tullantılarından daxil olur. Siqaret tüstüsündə də politsiklik aromatik karbohidrogenlər vardır.

Alitsiklik karbohidrogenlər. Tərkibində aromatik nüvələr olmayan tsiklik karbohidrogenlər alitsiklik karbohidrogenləri təşkil edir. Doymuş alitsiklik karbohidrogenlər tsikloalkanlar və ya naftenlər adlanır. Məsələn:



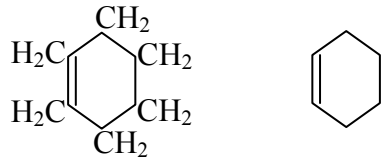
Tsikloheksan



Tsiklopropan

Alitsiklik karbohidrogenləri bəzi növ neftlərdən (məsələn, Bakı neftindən) alırlar. Bu karbohidrogenlərdə tsikldə karbon atomlarının sayı azaldıqda valent bucaqlarının kiçilməsi nəticəsində tsikldə gərginlik artır. Tsikloalkanlar üçün xarakterik reaksiya əvəzetmə reaksiyasıdır. Kiçik tsikllər parçalanmaqla birləşmə reaksiyalarına daxil olmağa meyl göstərirlər. Tsikloalkanlarda hidrogeni radikallarla əvəz etdikdə yan zəncirlər əmələ gəlir. Bununla əlaqədar C_nH_{2n} formulu ilə ifadə olunan homoloji sıra ilə yanaşı yan zəncirlərlə əlaqədar olan homoloji sıra da meydana çıxır. Bu zaman yan zəncirlər doymuş və doymamış karbohidrogen radikalı ola bilər.

Doymuş tsikloalkanlar ilə yanaşı doymamış tsiklik karbohidrogenlər, məsələn, tsikloalkenlər də mövcudur.



tsikloheksen

13.3. KARBOHİDROGENLƏRİN TÖRƏMƏLƏRİ

Kabohidrogenlərdə bir və ya bir neçə hidrogenin funksional qruplar adlanan digər atom və ya atomlar qrupu ilə əvəz edilməsindən alınan birləşmələr karbohidrogenlərin törəmələri adlanır. Bunlara halogenli törəmələr, spirtlər, aldehidlər, ketonlar, turşular və s. daxildir. Karbohidrogenə bu və ya digər funksional qrup daxil etdikdə onun xassələri kökündən dəyişmiş olur. Məsələn, karbooksil qrupu daxil etdikdə üzvi birləşmə turşu xassəsi kəsb edir. Karbohidrogenlərin törəmələrini sxematik ola-raq R–FQ şəklində göstərə bilərik. Burada R-karbohidrogen radikalını, FQ-isə funksional qrupu göstərir. Məsələn, birəsaslı karbon turşular, biratomlu spirtlər ümumi şəkildə uyğun olaraq R–COOH, R–OH kimi göstərilə bilər.

Karbohidrogenlərin halogenli törəmələri. Karbohidrogenlərin halogenli törəmələrini ümumi şəkildə $RHal_n$ formulu ilə göstərmək olar. Burada Hal.-halogeni, *n*-isə halogen atomlarının sayını göstərir. C–Hal rabitəsi polyar olduğundan halogen digər funksional qruplar ilə asanlıqla əvəz oluna bilir. Odur ki, halogenli törəmələrdən üzvi sintezdə geniş istifadə olunur. C–Hal rabitəsinin davamlılığı I→F istiqamətində artır (E_{C-I} = 299 kC/mol, E_{C-F} = 536 kC/mol). Odur ki, ftorüzvi birləşmələr yüksək kimyəvi davamlılığa malik olurlar. Karbohidrogenlərin halogenli törəmələri texnikada geniş tətbiq olunur. Bunlardan bir çoxu: dixlormetan CH_2Cl_2, tetraxlormetan CCl_4, dixloretan $C_2H_4Cl_2$ və s. həlledicilər kimi tətbiq edilir.

Yanmayan maddələr olmaqla yanaşı yüksək buxarlanma istiliyinə malik olmaları, zəhərli olmamaları və kimyəvi inertliyi baxımından karboftoridlər və qarışıq halogenli törəmələr soyuducu qurğularda işçi maddə kimi tətbiq olunur. Bu maddələr ümumi şəkildə xladonlar (freonlar) adlanır. Bunlara misal olaraq, CF_2Cl_2 (xladon-12), CF_2ClBr (xladon-12B1), CHF_2Cl (xladon-22), $C_2H_4Cl_2$ (xladon-114)-nü göstərə bilərik. Xladonlar həmçinin yanğın söndürmədə də tətbiq olunur. Xladonların (freonların) kütləvi tətbiqi müəyyən ekoloji problemlərin

yaranmasına səbəb olmuşdur. Belə ki, buxarlanma hesabına xladonlar atmosferin yuxarı təbəqələrində toplanaraq parçalanmaqla yanaşı ozon qatı ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Odur ki, beynəlxalq səviyyədə tərkibində xlor olan freonların tətbiqinin tədricən azaldılması və onların karboftoridlərlə əvəz olunması qərara alınmışdır.

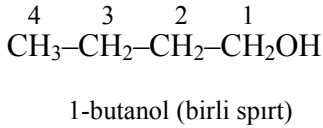
Doymamış karbohidrogenlərin halogenli törəmələri (məsələn, CH_2=CHCl və CF_2=CF_2) qiymətli polimerlərin, məsələn, polivinilxloridin, ftorplastın alınmasında monomer kimi tətbiq olunur.

1940-1970-ci illərdə kənd təsərrüfatı ziyanvericilərinə və xəstəlik keçiricilərinə qarşı mübarizədə DDT-dən [dixlordifeniltrixloretan - $CCl_3CH(C_6H_4Cl)_2$] geniş istifadə olunmuşdur. DDT-nin tətbiqi malyariya ağcaqanadlarının, se-se milçəklərinin və digər qorxulu xəstəlik keçiricilərinin sayının kəskin azalmasına səbəb olmuşdur ki, bu da milyonlarla insanların ölümünün qarşısını almışdır. Ancaq bu preparatın nəzarətsiz kütləvi tətbiqi ətraf mühitin davamlı zəhərli maddə ilə qlobal çirklənməsinə səbəb olmuşdur. Odur ki, 1970-ci ildən DDT-nin tətbiqi qadağan edilmişdir. Sonralar müəyyən edilmişdir ki, təmiz halda bu preparatın 90 %-i bitkilərdə 1 aydan sonra parçalanır, texniki preparat isə 180 ilə qədər öz davamlılığını saxlayır. Tətqiqat göstərmişdir ki, bu preparatın davamlı zəhərli komponentləri polixlorfenillərin qarışığından ibarətdir. DDT-nın texnologiyasının vaxtında dəyişdirilməsi göstərilən ağır nəticələrin qarşısını almış olardı. Hal-hazırda az zəhərli və tez parçalanan pestisidlərdən, məsələn, piretroidlərdən, ditiokarbamatlardan istifadə olunur.

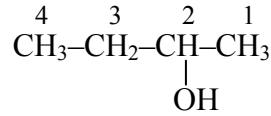
Spirtlər, fenollar və sadə efirlər. Spitlərə karbohidrogenlərdən bir və ya bir neçə hidrogenin hidroksil qrupları ilə əvəz olunmasından alınan məhsullar [R-$(OH)_n$] kimi baxılır. Karbohidrogen radikalında karbon-karbon rabitələrinin xarakterinə görə spirtlər doymuş və doymamış spirtlərə, hidroksil qruplarının sayına görə isə biratomlu (məsələn, etil spirti C_2H_5OH) və coxatomlu spirtlərə (məsələn, qliserın CH_2OH-CHOH-CH_2OH)

təsnif olunur. Hidroksil qrupu ilə rabitədə olan karbon atomu ilə birləşən digər karbon atomlarının sayına görə spirtlər birli ($-CH_2OH$), ikili ($>CHOH$) və üçlü ($\equiv COH$) spirtlərə ayrılır.

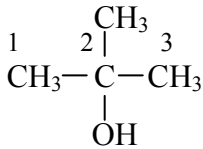
Spirtləri adlandırarkən müvafiq karbohidrogenin adına *–ol* (və ya *–diol*, *triol* və s.) əlavə etməklə OH-qrupunun birləşdiyi karbonun nömrəsi göstərilir. Məsələn:



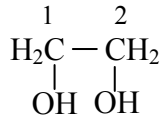
1-butanol (birli spırt)



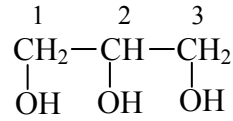
2-butanol (ikili spirt)



2-metil-2-propanol (üçlü spirt)



1,2-etandiol (etilenqlikol)



1,2,3-propantriol (qliserin)

Oksigen-hidrogen rabitəsi polyar olduğundan spirt molekulları da polyar olur. Spirtlərin aşağı nümayəndələri suda yaxşı həll olur, lakin karbohidrogen radikalında karbon atomlarının sayı artdıqca OH-qrupunun molekulun xassələrinə təsiri azalır və bununla əlaqədar spirtlərin suda həll olma qabiliyyəti aşağı düşür. Spirt molekulları hidrogen rabitələrinin hesabına assosiasiya etdiklərindən onların qaynama temperaturları uyğun karbohidrogenlərin qaynama temperaturundan yuxarı olur.

Spirtlər amfoter xassəli birləşmələrdir, qələvilərlə asan hidroliz olunan alkoholyatlar əmələ gətirirlər:

$$2C_2H_5OH + 2Na = 2C_2H_5ONa + H_2$$

Haloganid turşularla təsirdə karbohidrogenlərin halogenli törəmələri və su əmələ gəlir:

$$C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl = H_2O$$

Spirtlər çox zəif elektrolitlərdir.

Metanol CH_3OH. Spirtlərin ən sadə nümayəndəsi olub, $64,7^0$S-də qaynayan rəngsiz mayedir. Oksigendə solğun alovla yanır. Metanolu yüksək temperaturda təzyiq altında katalizatorun iştirakı ilə karbon 2- oksid və hidrogendən (sintez-qaz) alırlar:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

Metanol formaldehid, sirkə turşusu, metilaminlərin və digər birləşmələrin alınmasında tətbiq olunur. Metanolun nisbətən asan sintezi, ilkin reagentlərin kömürdən alınması bu birləşmənin gələcəkdə texnikada, eləcə də nəqliyyat energetikasında istifadə olunmasına geniş imkanlar yaradır. Metanol və benzinin qarışığı həmçinin daxili yanma mühərriklərində effektiv yanacaq kimi istifadə oluna bilər. Bəzi alüminosilikatlardan katalizator kimi iştifadə etməklə metanoldan benzin almaq olar. Metanolun əsas çatışmayan cəhəti onun yüksək zəhərliliyə malik olmasıdır. Havada icazə verilən maksimal qatılıq həddi $0,5mq/m^3$ hesab edilir.

Etanol C_2H_5OH. Rəngsiz, $78,5^0$S-də qaynayan mayedir. Etil spirtini karbphidratların (şəkər və ya nişastanın) qıcqırdılmasından alırlar:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{maya}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

İlkin xammal olaraq qida məhsullarından və ya sellülozadan istfadə olunur. Sellülozadan istifadə etdikdə əvvəlcə onu hidroliz yolu ilə qlükozaya çevirirlər.

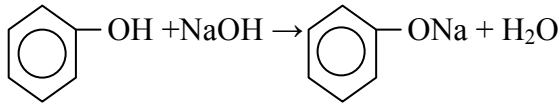
Son illər etil spirtinin alınmasında etilenin katalitik hidratlaşmasından geniş istifadə olunur:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$$

Etil spirtinin istehsalında sellülozanın hidrolizi və etilenin hidratlaşması üsullarından istifadə edilməsi qida xammalına xeyli qənaət etməyə imkan yaradır.

Etil spirti sənayenin müxtəlif sahələrində həlledici kimi və müxtəlif kimyəvi birləşmələrin sintezində geniş tətbiq olunur. Etil spiriti eyni zamanda spirtli içkilərin hazırlanmasında istifadə edilir.

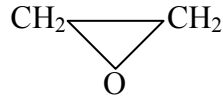
Fenol. Aromatik nüvədə hidrogeni hidroksil qrupu ilə əvəz etdikdə fenol alınır. Benzol nüvəsinin təsirindən oksigen-hidrogen rabitəsinin polyarlığı artır. Odur ki, fenollar spirtlərə nisbətən daha çox dissosiasiya qabiliyyətinə malik olurlar. Əsasların təsirindən hidroksil qrupunun hidrogeni metalla əvəz olunur:



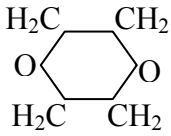
Fenol sənayedə geniş istifadə edilir. Fenolformaldehid polimerlərinin alınmasında xammal kimi tətbiq olunur.

Fenol və onun birləşmələri zəhərlidir. Havadə icazə verilən maksimal qatılıq həddi 2.10^{-2} mq/m^3 qəbul edilmişdir.

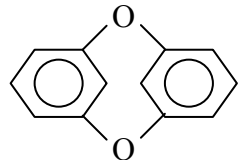
Spirtlərdə və ya fenollarda hidrogeni karbohidrogen radikalı ilə əvəz etdikdə sadə efirlər alınır. Məsələn, C_6H_5-O-C_6H_5, CH_3-O-C_2H_5, C_6H_5-O-C_2H_5 və s. Sadə efirlərə həmçinin etilen oksid də aid edilir:



Etilen oksid polimerlərin və digər efirlərin alınmasında istifadə olunur. Dioksan və dioksin də sadə efirlərə daxil edilir:

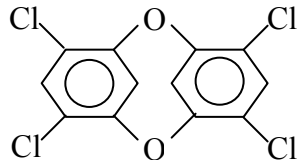


Dioksan



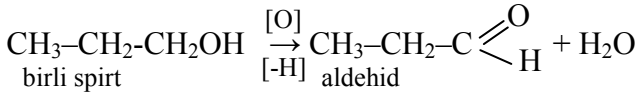
Dibenzo-paradioksin

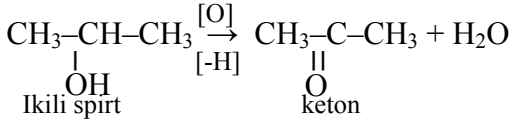
Dioksanların halogenli törəmələri olduqca qüvvətli zəhərlərdir. Hal-hazırda polixlor və tərkibində brom olan dibenzodioksinlər və dibenzofuranlar daxil olmaqla dioksinlərə çoxlu sayda birləşmələr aid edilir. Bunlardan ən çox zəhərli olanı 2,3,7,8-tetraxlorbenzo-paradioksindir.



Müxtəlif ölkələrdə insanın hər kiloqram çəkisinə düşən dioksinin icazə verilən maksimal qatılıq həddi 10^{-14}-10^{-11}q qəbul edilmişdir. Dioksin havaya metallurji müəssisələrdən, ağac emalı və sellüloza-kağız sənaye sahələrindən, zibil yandırılan sobalardan, istilik elektrostansiyalarından və avtomobillərdən daxil olur. Eyni zamanda payız fəslində yarpaqların yandırılmasından, tütün tüstüsündən və yanğınlardan da havaya daxil olur. Oksigen mühitində xlor və bromun aktiv kömürlə təsirdə olduğu bütün sahələrədə dioksin əmələ gəlir. Bu proses yüksək temperaturda daha da sürətlə baş verir.

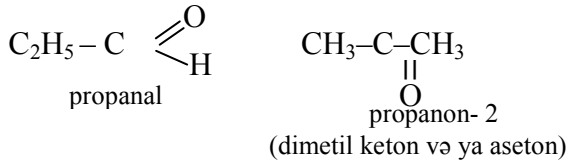
Aldehidlər və ketonlar. Aldehidlər və ketonlar tərkibində karbonil >C=O qrupu olan üzvi birləşmələrdir. Onları spirtləri oksidləşdirmək və katalitik dehidrogenləşməklə almaq olar. Bu zaman birli spirtlərdən aldehid, ikili spirtlərdən isə ketonlar alınır:





Aldehidlərdə karbonil qrupunun karbonu bir atom hidrogenlə və qonşu karbon atomu (radikalla) ilə, ketonlarda isə karbonil qrupunun karbonu iki atom karbonla (iki radikalla) birləşmiş olur.

Aldehidləri və ketonları adlandırdıqda müvafiq karbohidrogenin adına uyğun olaraq *-al* və *-on* sonluğu əlavə edilir. Məsələn:



Aldehidlərdə karbonil qrupunda oksigen-karbon rabitəsi polyar olduğundan aldehidlər yüksək kimyəvi aktivliklə xarakterizə olunurlar, qüvvətli reduksiyaedicdirlər. Asanlıqla əvəzetmə, birləşmə, kondensləşmə və polimerləşmə reaksiyasına daxil olurlar.

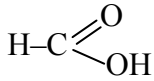
Metanal H–COH. Metanal aldehidlərin ən sadə nümayəndəsidir, formaldehid və ya qarışqa aldehidi də adlanır. Polimerləşməyə meylli birləşmədir.

Metanal fenolformaldehid qətranlarının və poliformaldehidin alınmasında tətbiq edilir.

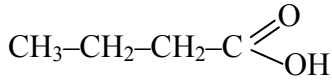
Karbonil qrupu az polyar olduğundan ketonlar aldehidlərə nisbətən aşağı kimyəvi aktivliyə malikdir. Odur ki, onlar çətin oksidləşirlər, reduksiya olunurlar və polimerləşirlər.

Bir çox ketonlar, məsələn, aseton həlledici kimi tətbiq edilir.

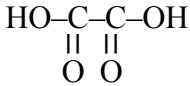
Karbon turşuları. Karbon turşularında funksional qrup karboksil –COOH qrupundan ibarətdir. Molekulda karbooksil qrupunun sayından asılı olaraq karbon turşuları bir əsaslı, iki əsaslı və çox əsaslı turşulara ayırılır. Karbooksil qrupuna birləşən radikaldan asılı olaraq karbon turşuları alifatik (doymuş və doymamış), aromatik, alitsiklik və heterotsiklik turşulara ayrılır. Karbon turşularını sistematik nomenklatura üzrə adlandırdıqda müvafiq karbohidrogenə *-at* və *turşu* sözü əlavə edilir. Məsələn, etanat turşusu CH_3COOH. Bir sıra hallarda tarixi adlardan da istifadə edilir. Məsələn:



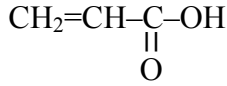
qarışqa turşusu



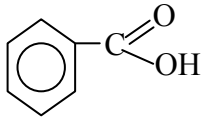
yağ turşusu



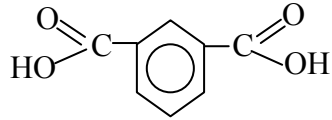
quzuqulaq turşusu



akril turşusu

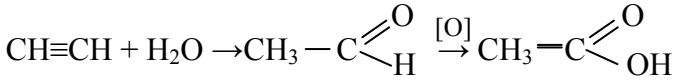


benzoy turşusu

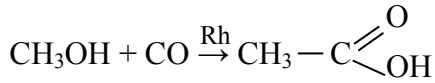


tereftal turşusu

Karbon turşularını əsasən aldehidlərin oksidləşməsindən alırlar. Məsələn, sirkə turşusu asetilenin hidratlaşmasından əmələ gələn aldehidin oksidləşməsindən alınır:

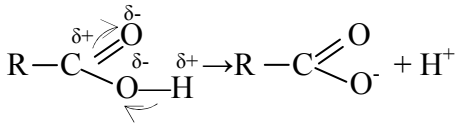


Son illər sirkə turşusunun katalizatorun ıştirakı ilə metanolla karbon 2-oksidin reaksiyasindan alınması metodu irəli sürülmüşdür:



Karbooksil qrupunun turşu xassəsi onun proton donorluğu ilə bağlıdır. Protonun karbooksil qrupundan ayrılması O-H rabitəsinin kifayət gədər polyarlığa malik olması ilə izah olunur.

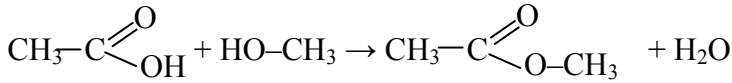
O-H rabitəsinin elektron buludu oksigen atomuna döğru xeyli yer dəyişdiyindən hidrogen atomu sulu məhlullarda proton şəklində ayrılmaq xassəsinə malik olur:



Bütün kabon turşuları zəif elektrolitlərdir. Kimyəvi cəhətdən zəif qeyri-üzvi turşuların bütün xassələrinə malikdir. Oksidlərlə, əsaslarla və aktiv metallarla kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olur.

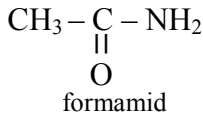
Karbon turşularının xüsusiyyətlərindən biri halogenlərlə reaksiyaya daxil olaraq halogenəvəzli karbon turşularını əmələ gətirməsidir. Halogenin turşu molekuluna daxil olması O-H rabitəsinin polyarlığını artırmış olur. Odur ki, halogenəvəzli karbon turşusu müvafiq karbon turşusundan daha güclü turşudur.

Karbon turşuları spirtlərlə qarşılıqlı təsirdə mürəkkəb efirləri əmələ gətirir. Məsələn:



asetat turşusu metil spirti metilasetat efiri

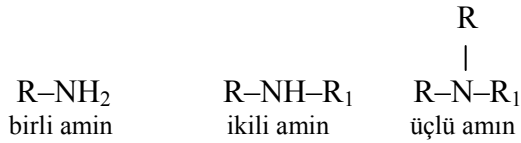
Karbon turşularında hidroksil qrupunu amin qrupu $–NH_2$ ilə əvəz etdikdə turşu amidləri alınır. Məsələn:



formamid

Karbon turşuları texnikada geniş tətbiq olunur. Bunlardan bəziləri liflərin, lakların alınmasında və s. istifadə edilir. Məsələn, terefital turşusu lavsan və terilenin, adipin turşusu $(CH_2)_4(CHOOH)_2$ naylonun alınmasında, aklir turşusu üzvi şüşə istehsalında istifadə olunur və s.

Aminlər. Aminlərə ammonyakda hidrogen atomlarının karbohidrogen radikalları ilə əvəz edilməsindən alınan ammonyak törəmələri kimi baxmaq olar. Bu zaman əvəz olunan hidrogenlərin sayından asılı olaraq aminlər birli, ikili, üçlü aminlərə ayrılır:



birli amin ikili amin üçlü amın

Burada R, R_1, R_2-karbohidrogen radikallarıdır.

Aminlər ammonyak kimi əsasi xassəlidir. Turşularla təsirdə duz əmələ gətirirlər:

Aminlər boyaların, yüksək molekullu və digər birləşmələrin alınmasında ilkin xammal kimi tətbiq olunur.

13.4. ÜZVİ YANACAQLAR VƏ ONLARIN İŞLƏNİLMƏSİ

Yanacağın təsnifatı. Hal-hazırda yer üzərində əsas enerji mənbəyi kimi yanacağın kimyəvi enerjisindən istifadə edilir.

Yanacaq aqreqat halına görə bərk, maye və qaz yanacaqlarına ayırılır. Bərk yanacaqlara daş və qonur kömürləri, yanar şistləri, torfu və oduncağı misal göstərmək olar. Maye yanacaqlara neft və neft məhsulları: benzin, kerosin, mazut və s., qaz yanacaqlarına isə təbii qaz, maye və bərk yanacağın qazvari məhsulları daxildir.

Yanacağın yanma istiliyi. Yanacağın mühüm xarakteristikalarından biri onun yanma istiliyidir. *Yanacağın tərkibinə daxil olan elementlərin oksigenlə ali oksidlərə qədər oksidləşməsinin istilik effekti yanacağın yanma istiliyi adlanır.* Standart şəraitdə (bax.5.3) bir mol yanacağın yanma istiliyi standart yanma istiliyi adlanır.

Texnikada yanacağın termokimyəvi xassələri adətən xüsusi yanma istiliyi ilə xarakterizə olunur. *Xüsusi yanma istiliyi dedikdə 1 kq maye və ya bərk yanacağın və 1m^3 qazvari yanacağın tərkibinə daxil olan elementlərin ali oksidlərə oksidləşməsinin istilik effekti nəzərdə tutulur.*

Bərk yanacaq və onun işlənmə məhsulları. Bərk yanacağın əsas komponenti karbondur. Cədvəl 13.2-də bərk yanacaqlarda karbonun miqdarı və onların xüsusi yanma istiliyi verilmişdir.

Karbon yanacağın yanan hissəsini təşkil edir. Bu hissəyə həmçinin yanacağın tərkibinə daxil olan hidrogen, oksigen və kükürd aid edilir. Yanacağın yanmasından əmələ gələn qeyri-üzvi maddələr - kül və su isə yanacağın yanmayan hissəsini təşkil edir.

Yanacağın tərkibindəki faydalı komponentləri ayırmaq və istifadə üçün əlverişli vəziyyətə gətirmək məqsədilə onu kimyəvi işləyirlər. Bərk yanacağı işləmək üçün əsasən piroliz (quru distillə), qismən oksidləşdirmə (konversiya) və hidrogenləşdirmə adlanan üç üsuldan istifadə olunur. Kömürün pirolizi 500-

600^0S və ya 900-1100°S-də havasız mühitdə aparılır. Bu zaman rabitələrin və makromolekulların parçlanması nəticəsində qazvari və maye maddələr və bərk qalıq əmələ gəlir. 500-600 ^{o}S-də əmələ gələn bərk qalıq *polukoks* (yarımkoks), 900-1100^0S-də alınan bərk qalıq isə *koks* adlanır.

Cədvəl 13.2 Bərk yanacaqlarda karbonun miqdarı və onların xüsusi yanma istiliyi

Yanacaq	Karbonun kütlə payı, %	Xüsusi yanma istiliyi, MC/mol
Oduncaq (küknar)	50	18
Torf	55,9	18,7 ÷ 24
Liqnit	61,8	20,9 ÷ 25,6
Qonur kömür	69,5	23 ÷ 31
Daş kömür	78-80	30 ÷ 32
Antrasit	91	32 ÷ 36
Ağac kömürü	100	34

Kömürün pirolizi 500-600^0S və ya 900-1100°S-də havasız mühitdə aparılır. Bu zaman rabitələrin və makromolekulların parçlanması nəticəsində qazvari və maye maddələr və bərk qalıq əmələ gəlir. 500-600 ^{o}S-də əmələ gələn bərk qalıq *polukoks* (yarımkoks), 900-1100^0S-də alınan bərk qalıq isə *koks* adlanır. Koksun tərkibi kütlə payı ilə 90-95 % kömürdən, qalan hissəsi isə tərkibinə hidrogen, oksigen, az miqdarda azot və kükürd daxil olan qalıqdan ibarətdir. Koksdan metallurgiyada reduksiyaedici kimi istifadə olunur.

Kömürün pirolizindən alınan maye məhsullar saxlanıldıqda daş kömür qətranı və qətranlı su adlanan iki hissəyə ayrılır. Daş kömür qətranından benzol, fenol, texniki yağlar və digər məhsullar alınır.

Qazvari məhsullardan sənaye uçün qiymətli xammalar olan ammonyak, benzol, hidrogen sulfid kimi məhsulları ayırdıqdan sonra qalan qaz qarışıqları *koks qazı* adlanır. Koks qazı kütlə payı ilə 50-60 % hidrogen, 20-30% metan, 4-6 % karbon 2-oksid

və s.-dən təşkildir. Koks qazından yanacaq və kimyəvi xammal kimi istifadə olunur.

Bir ton kömürün pirolizindən 650-750 kq koks, 340-350 m^3 koks qazı, 30-40 kq qətran, 10-12 kq benzol və 25-34 kq ammonyak alırlar.

Közərmiş kömür ilə havanın qarşılıqlı təsirindən əsasən azot və dəm qazından ibarət qaz qarışığı alınır. Bu qaz *hava* və ya *generator qazı* adlanır. Közərmiş kömürlə hava arasındakı qarşılıqlı təsir mürəkkəb xarakter daşıyır. Əsas reaksiyanı bir mol CO-nun əmələ gəlməsinə aid etsək yaza bilərik:

$$C + 1/2O_2 + (4N_2) = CO + (4N_2); \quad \Delta H_{298}^{o} = -110 \text{ kC/mol}$$

Generator qazının tərkibində kifayət qədər azot olduğundan aşağı yanma istiliyi (3,3-5,0 MC/m^3) ilə xarakiterizə olunur.

Közərmiş kömürü su buxarı ilə işlətdikdə (buxar-su konversiyası) *su qazı* (*sintez-qaz*) adlanan, əsasən hidrogendən və dəm qazından ibarət qaz qarışığı alınır:

$$C + O_2 = CO + H_2; \qquad \Delta H_{298}^{o} = -131,3 \text{ kC/mol}$$

Göstərilən tənlik üzrə alınan qazların hər ikisi yanan qaz olduğundan su qazı yüksək xüsusi yanma istiliyinə malikdir.

Kömürün qismən oksidləşmə proseslərindən əmələ gələn qazvari məhsullardan aşağıdakı katalitik reaksiya tənlikləri üzrə maye yanacaqlar almaq olar:

$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

$$2nCO + nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nCO_2$$

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Yüksək təzyiq altında 500^0S-də katalizatorun iştirakı ilə kömür hidrogenlə təsirdə olaraq maye və qaz yanacaqları: benzin, mineral yağlar, metan və digər məhsullar əmələ gətirir.

Maye yanacaq. Təbii maye yanacağa neft daxildir. Neft əsasən karbohidrogenlərin qarışığından ibarətdir. Neftin tərkibinə həmçinin digər üzvi birləşmələr də daxildir. Heftin tərkibində az miqdar nəm və qeyri-üzvi qarışıqlar olur. Neftin xüsusi yanma istiliyi kifayət qədər yüksək olub 40-46 MC/kq təşkil edir.

Atmosfer təzyiqində $300\text{-}360^0$S-yə qədər temperaturda neftin fraksiyalı distilləsindən benzin, kerosin və dizel yanacağı alınır (cəd. 13.3). Mazut adlanan qalan hissə sənaye sobalarında ya yanaçaq kimi istifadə edilir və ya vakum distilləsi (4-6 kPa) aparılır. Nəticədə yağ distillatları, parafin və qudron alınır. Neftin aşağı temperaturda qaynayan fraksiyalarının çıxımını artırmaq üçün onun yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarının iri molekullu birləşmələrini parçalamaq lazım gəlir. Bu proses *krekinq* adlanır. Krekinq ağır fraksiyaları yüksək temperatura qədər qızdırmaqla (*termiki krekinq*) və ya katalizatorun iştirakı ılə nisbətən aşağı temperaturlarda (*katalitik krekinq*) aparılır.

Qaz yanacağı. Qaz yanacaqları bir neçə növə ayrılır.

1.Təbii qaz. 85-95%-i metandan və digər karbohidrogenlərdən (əsasən C_2-C_4), karbon qazından, azotdan, təsirsiz qazlardan və digər komponentlərdən ibarətdir.

2.Neft qazları. 40-80%-i metandan və digər karbohidrogenlərdən (əsasən C_2-C_5), karbon qazı, azot və digər qazlardan ibarət olur.

3.Yüksək təzyiq (10-60MPa) altında olan və tərkibinə buxar şəklində benzin-kerosin fraksiyaları daxil olan qaz kondensatları qazı.

4.Buzun kristal qəfəs boşluqlarında yerləşən qaz hidratları (klatratları). Klatratlarda olan qaz ehtiyatları sərbəst halda olan təbii qaz ehtiyatlarından çox olduğu hesab edilir.

Təbii qazların yanma istiliyi 31-38 MC/m^3 təşkil edir, yanacaq və kimyəvi xammal kimi tətbiq olunur.

Cədvəl 13.3. Neftin distilləsi zamanı alınan karbohidrogen fraksiyaları

Fraksiyalar	Molekulda C-at. sayı	Sıxlıq, q/sm^3	Qay. temp. inter.-li, ^0S	Əsas tətbiq sahələri
Qaz	C_1- C_5	-	< 35	Yanacaq; hidrogenin alınması
Benzin*	C_5-C_{12}	0,7-0,78	35-180	Motor yanacağı
Kerosin	C_{10}-C_{16}	0,75-0,84	160-250	Yanacaq; həlledici
Dizel yancağı	C_{12}-C_{18}	0,8-0,86	200-360	Yanacaq
Neft yağları	C_{16} və yuxarı	0,85 və yuxarı	500-600	Sürtkü; elektroizolyasiya; mexanizmlərin konservasiyası
Parafin	C_{20}-C_{35}	0,88-0,92	0-65 (ərimə)	Kağıza, ağaca, parçaya hopdurma; şamların hazırlanması və elektroizolyasiya üçün sürtgü
Qudron	C_{35} və yuxarı	0,95-1,0	Özullü kütlə	Sürtgülərin, bitumun və neft koksunun alınması

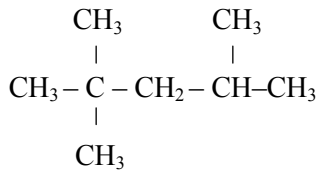
*Benzin fraksiyasını 35-100^{0}S-də qaynayan (C_5-C_8) və 80-180^{0}S-də qaynayan (C_8-C_{12}: liqroin) fraksiyalarına ayırmaq olar.

Yanacağın tətbiqi. Xalq təsərrüfatının elə bir sahəsi yoxdur ki, orada yanacaq tətbiq edilməsin.Yanacaq ən çox elektrik stansiyalarına, nəqliyyata, sənaye sobalarına və cihazlarına sərf olunur. İstilik elektrik stansiyalarında bərk maye və qaz yanacağından istifadə olunur. Elektrostansiyalarda və sənayedə istifadə olunan əsas maye yanacaq mazutdur.

Avtonəqliyyatın, lokomotivlərin, təyyarələrin və gəmilərin daxili yanma mühərriklərində yanacaq kimi benzin, kerosin və daha ağır fraksiyalardan istifadə olunur.

Daxiliyanma mühərrikinin gücü silindirdə yanacaq-hava qarışığının sıxılma dərəcəsinin artması ilə artır. Yüksək dərəcədə sıxılmada yanma detonasiya ilə, yəni partlayışla baş verir. Bu isə mühərrikin işinə mənfi təsir göstərir. Silindirdə yanacaq-hava qarışığının sıxılma həddi yanacağın antidetonasiya davamlılığını xarakterizə edən *oktan ədədi* ilə ölçülür. Yanacaqda aromatik

karbohidrogenlərin və tərkibində çoxlu sayda qısa yan zəncirləri olan doymuş karbohirogenlərin olması yanacaq-hava qarışığının detonasiya etmə qabiliyyətini azaldır. Yanacağın detonasiya qabiliyyəti oktan ədədlərinin şərti şkalası ilə müəyyən edilir. Bu şkalada yüksək sıxılmada detonasiya edən izooktanın



oktan ədədi 100, hava ilə qarışığı asan detonasiya edən *n*-heptanın $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$ oktan ədədi isə 0 qəbul edilir. İzooktanı və normal heptanı müxtəlif nisbətlərdə qarışdırmaqla detonasiya ədədi 0-la 100 arasında yerləşən istənilən oktan ədədinə malik maye yanacaq almaq olar. Belə şkaladan yanacağın oktan ədədinin təyin edilməsində etalon kimi istifadə olunur.

Yanacağın detonasiyasının qarşısını almaq üçün yanacağa zəncirvari yanma reaksiyalarında zəncirin qırılmasına köməklik göstərən maddələr əlavə edilir. Belə maddələr *antidetanatorlar* adlanır. Antidetanator kimi adətən qurğuşun-tetraetildən $Pb(C_2H_5)_4$ istifadə olunur. Qeyd edək ki, qurğuşun və onun birləşmələri zəhərlidir. İş zonasında bu birləşmənin icazə verilən maksimal qatılıq həddi 5.10^{-4} mq/m^3 hesab edilir. Benzin yandıqda qurğuşun birləşmələri avtonəqliyyatın işlənmiş qazlarının

tərkib komponenti kimi ətraf mühitə daxil olur.

tərkib komponenti kimi ətraf mühitə daxil olur.

Oktan ədədi 72(A-72), 76(A-76), 85(Aİ-93), 87(Aİ-95), 89(Aİ-98) olan benzinlərdən istifadə olunur. Bütün benzinlər, xüsusən də etilləşmiş benzin zəhərlidir.

Dizellərdə və qaz–turbin qurğularında dizel yanacaqlarından istifadə olunur. Bu yanacağa verilən tələbat onun asan alışaraq sakit yanmasını təmin etməkdən ibarətdir. Doymuş alfatik və

olefin karbohidrogenləri asan alışdığı halda, aromatik birləşmələr çətin alışır. Dizel yanacağına müxtəlif aşqarlar: antikorrozion, antioksidləşdirici, yanmanı asanlaşdıran (izopropil nitrit), tüstüyə qarşı (asetonitril, metilanilin) və s. əlavə edilir. Dizel yanacaqları zəhərlidir.

13.5 SÜRTGÜ MATERİALLARININ VƏ HİDRAVLİK MAYELƏRİN KİMYASI

Sürtgü materialları. Sürtgü materialları *motor, transmissiya, turbin, kompressor və cihaz yağlarına* ayrılır. Bu materiallar aşağıdakı tələbatlara cavab verməlidir:

a) sürtünən səthlərdə etibarlı yağ pərdələrinin əmələ gəlməsi;

b) istiliyin ötürülməsi və sürtünmə zonasından yeyilmə məhsullarının çıxarılması;

c) mühitin zərərli təsirindən metalın qorunması, kimyəvi stabillik, karroziya aktivliyinin olmaması, minimal zəhərliyə malik olması.

İlkin xammaldan asılı olaraq sürtgü yağları neft, heyvani, bitki və sintetik yağlara ayrılır. Neft (mineral) yağlarını mazutun vakum distilləsindən (*distilləyağları*) və ya qudronun işlənməsindən (*qalıq yağları*) alırlar. Distillə yağları yüksək stabilliyə və yaxşı özüllük xassələrinə malik olurlar. Qalıq yağları isə yüksək yağlama qabiliyyəti ilə xarakterizə olunur. Onların qarışdırılması müsbət keyfiyyətlərin birləşməsinə səbəb olur.

Mühərrik yağları. Mühərrikin işləməsi zamanı yağın çirklənməsi və metalların səthində qalıqların əmələ gəlməsi ilə nəticələnən müxtəlif kimyəvi proselər baş verir. İş zamanı metalların yeyilmə məhsulları ilə katalikləşən karbohidrogenlərin karbon turşularına və ya oksiturşulara oksidləşməsi prosesləri baş verir. Yan zəncirsiz aromatik karbohidrogenlər oksidləşməyə qarşı çox davamlı olurlar. Yağların oksidləşməsini minimumlaşdırmaq üçün onların tərkibinə müəyyən aşqarlar əlavə edilir.

Yağın tərkibində suyun, üzvi turşuların və sərbəst oksigenin olması metalların, xüsusən də qurğuşunun korroziyasına səbəb

olur. Metalların korroziyasının qarşısını almaq üçün yağın tərkibinə korroziya inqibitorları əlavə edilir və həmçinin yağ qələvi ilə neytrallaşdırılır. Yağın sürtünmədən əmələ gələn qalıqları və yanıqları yuma qabiliyyətini artırmaq üçün onlara sabun kimi təsir göstərən müəyyən əlavələr, məsələn, sulfoturşular, barium, kalsium duzları əlavə edilir.

Motor yağları kimi həmçinin sintetik yağlardan da istifadə olunur. Belə yağlara dikarbon turşularının mürəkkəb efirləri əsasında alınmış poliefir, dialkilbenzol, polietilenqlikol və fosforüzvi yağları daxildirlər.

Poliefir yağları oksidləşməyə qarşı yüksək davamlılığı, korroziyaya qarşı inertliyi, yaxşı yağlama və özüllük xassələri ilə xarakterizə olunurlar. Aviasiya mühərriklərində tətbiq olunurlar.

Dialkilbenzol yağları aşağı temperaturlara və oksidləşməyə davamlı olurlar. Soyuq iqlim şəraitində tətbiq edilir.

Transmissia yağları traktorların, avtomobillərin, lokomotivlərin ötürücü hissələrinin yağlanılmasında tətbiq edilir. Transmissia yağları kimi qalıq yağlarından, məsələn, niqroldan istifadə edilir.

Bərk sürtgü materialları. Bərk sürtgü materialları kimi laylı quruluşa malik maddələrdən, məsələn, qrafitdən, BN, MoS_2 və WS_2, $MoSe_2$, WSe_2 və $NbSe_2$-dən istifadə olunur. Bərk sürtgülər yüksək temperatur və təzyiqlərdə, aqressiv mühitlərdə işləyən sürtünmə qovşaqlarında tətbiq olunur.

Soyuducu mayelər. Soyuducu mayelər qızdırılmış hissələrdən, məsələn, daxili yanma mühərriklərindən istiliyi lazımı səviyyəyə endirmək üçün istifadə olunur. Belə mayelər yüksək istilik tutumuna, aşağı donma və yüksək qaynama temperaturuna, kimyəvi və fiziki stabilliyə, korroziyaya inertliyi ilə xarakterizə olunurlar. Soyuducu mayelər kimi sudan, neft yağlarından, antifirizlərdən, yağların suda emulsiyalarından istifadə olunur.

Antifiriz kimi ən çox etilenqlikolun suda məhlulundan istifadə olunur. Tərkibində kütlə payı ilə 66,7% etilenqlikol olan sulu məhlul -75^{0}S-də donur. Yada salaq ki, etilenqlikol zəhərlidir. Etilenqlikol əsasında hazırlanmış antifirizlərə antikorroziyon əlavələr, məsələn, dekistrin (misi, alüminiumu korroziyadan qorumaq üçün), Na_2HPO_4 (çuqunu, poladları və latunları korrozyadan qorumaq üçün) və natrium molibdat (sink və xrom örtüklərini qorumaq üçün) əlavə edilir.

Kəsici alətləri yağlamaq və soyutmaq üçün yağın suda emulsiyasından istifadə olunur. Emulqator olaraq karbon turşularından və sulfoturşulardan, stabilləşdirici kimi spirtdən və digər əlavələrdən istifadə olunur.

Hidravlik mayelər. Hidravlik mayelər hidravlik sistemlərdə mexaniki enerjini maye faza ilə ötürən işçi maddə rolunu oynayır. Bu mayelər təyyarələrin, ekskavatorların, kranların, buldozerlərin hidroötürücülərində, avtomobillərin və traktorların tomoz sistemlərində tətbiq edilir. Belə mayelər yüksək kimyəvi və fiziki stabilliyə, kimyəvi və korroziya inertliyinə, yüksək yanma və qaynama temperaturlarına, yaxşı yağlama xassələrinə malik olmaları ilə xarakterizə olunurlar. Bu mayelər 0,1-dən 50 MPa təzyiqdə 60^{0}S-dən +200^{0}S temperatur rejimində işləmə xassələrinə malikdir. Bəzi hidravlik mayelər su-qliserin və spirt-qliserin, karboftorxloridlər əsasında hazırlanır. Tormoz mayeləri qlikollar və onların efirləri, spirt-gənəgərçək yağı əsasında hazırlanır.

On dördüncü fəsil

ÜZVİ POLİMER MATERİALLAR

Polimerlər molekul kütlələri bir neçə mindən tutmuş milyonlarla ölçülən yüksək molekullu birləşmələrdir. Polimer molekulları çox sayda təkrarlanan hissələrdən ibarətdir. Yüksək molekul kütlələrinə malik olduğundan polimerlər müəyyən səciyyəvi xassələrə malik olurlar. Polimerlərlə kiçik molekullu birləşmələr arasında aralıq mövqe tutan birləşmələr qrupu oliqomerlər adlanır

Polimerlər qeyri-üzvi, üzvi və elementüzvi polimerlərə ayrılır. Üzvi polimerlər də öz növbəsində təbii və sintetik polimerlərə təsnif olunur. Göstərilən fəsildə əsasən üzvi sintetik polimerlərlə tanış olacağıq.

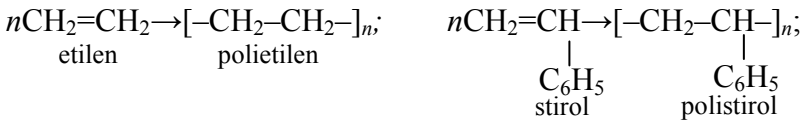
14.1. POLİMERLƏRİN ALINMA ÜSULLARI

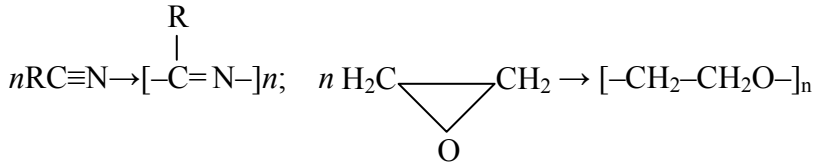
Polimerlər *polimerləşmə* və ya *polikondensləşmə* metodları ilə alınır.

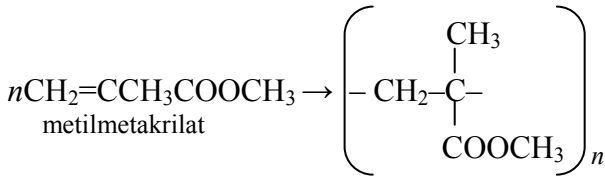
Polimerləşmə. *Kiçik molekullu birləşmələrin (monomerlərin) ardıcıl birləşməsi yolu ilə yüksəkmolekullu birləşmələrin alınma reaksiyaları polimerləmə reaksiyaları adlanır.* Monomer olaraq tərkibində çoxqat rabitə (C≡C, C≡N, C=C, C=O, C=C=O, C=C–C=C, C=N) olan və ya tərkibində açılma qabiliyyətinə malik tsiklik qruplar olan birləşmələrdən istifadə olunur.

Polimerləşmə zamanı çoxqat rabitələrin qırılması və ya tsikllərin açılması və qruplar arasında kimyəvi rabitələrin yaranması makromolekulların əmələ gəlməsinə səbəb olur.

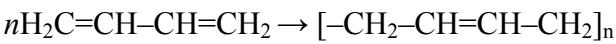
Məsələn:

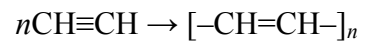






polimetilmetakrilat





Polimerləşmədə eyni növ və ya müxtəlif növ monomerlər iştirak edə bilər. Bu baxımdan polimerləşmə homopolimerləşməyə (eyni növ monomer iştirak etdikdə) və sopolimerləşməyə (iki və daha çox monomer iştirak etdikdə) ayırılır.

Polimerləşmə öz-özünə gedən prosesdir ($\Delta H<0;\Delta G<0$). Ancaq xarici təsirlər (inisatorların, katalizatorların iştitakı və s.) olmadıqda polimerləşmə adətən ləng gedir. Polimerləşmə zəncirvari mexanizmlə baş verir. Aktiv hissəciklərin xarakterinə görə polimerləşmə radikal və ion polimerləşməyə ayrılır.

Radikal polimerləşmədə zəncirin yaranması sərbəst radikalların əmələ gəlməsi hesabına meydana çıxır. Sərbəst radikallar müxtəlif təsirlərdən: istilik, fotokimyəvi, kimyəvi və s. təsirlərdən əmələ gələ bilər. Polimerləşmədə insiator kimi ən çox peroksidlərdən, tərkibində –N=N– funksional qrupu olan azobirləşmələrdən və digər zəif rabitəli birləşmələrdən istifadə olunur. Misal olaraq insiator kimi benzoil peroksidin iştirakı ilə vinilxloridin radikal polimerləşmənin sxemini göstərək.

İlkin olaraq benzoil peroksiddən radikallar əmələ gəlir:

$$(C_6H_5COO)_2 \xrightarrow{t} 2C_6H_5COO^{*}\ (R^{*})$$

Əmələgələn radikal monomerlə (vinilxloridlə) qarşılıqlı təsirdə olub qoşalaşmamış elektrona malık yeni radikalın əmələ gəlməsinə səbəb olur:

$$R^{*} + CH_2 = CHCl \rightarrow RCH_2 - CHCl^{*} \qquad \text{(zəncirin yaranması)}$$

Sonra göstərilən sxemə uyğun olaraq zəncirin böyuməsı davam edir:

$$RCH_2 - CHCl^{*} + CH_2 = CHCl \rightarrow RCH_2 - CHCl - CH_2 - CHCl^{*} \text{ və s.}$$

(zəncirin davam etməsi)

Hər dəfə birləşmə zamanı ikiqat rabitənin bir elektronu sərbəst radikalın elektronu ilə elektron cütü yaradır (kovalent rabitə), ikinci elektron isə sərbəst (qoşalaşmamış) qalır və yenidən monomer molekulunda ikiqat rabitəyə birləşə bilər. Beləliklə, kiçik zaman intervalında böyüməkdə olan zəncirə çoxlu monomer molekulları birləşə bilir və nəticədə makroradikal əmələ gəlir.

Makroradikal digər sərbəst radikalla və ya həlledici molekulu ilə toqquşduqda zəncirin qırılması baş verir:

$$R–(CH_2–CHCl)_n^{*} + {}^{*}(ClCH–CH_2)_m–R \rightarrow$$

$$\rightarrow R–(CH_2–CHCl)_n–(ClCH–CH_2)_m –R$$

Əmələ gələn polimer makromolekulu reaksiyanın sonrakı inkişafında iştirak etmək qabiliyyətini itirmiş olur. İnsiatorun qalığı uc qrupları şəklində polimerin tərkibinə daxil olur.

Bir çox mühüm polimerlərin: polixlorvinilin$[–CH_2–CHCl–]_n$, polivinilasetatın $[–CH_2–CH(OCOCH_3)–]_n$, poliakrilatın $[–CH_2–C(CH_3)COOR)–]_n$, polietilenin $[–CH_2–CH_2–]_n$, polidienlərin $[–CH_2–C(R)=CH–CH_2–]_n$, polistirolun $[–CH_2–CH(C_6H_5)–]_n$ sənayedə alınması radikal polimerləşməyə əsaslanır.

İon polimerləşmə də həmçinin aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsi, zəncirin böyüməsi və qırılması sxemı ilə baş verir. Bu halda aktiv mərkəzlər rolunu kation və anionlar yerinə yetirir. Buna uyğun olaraq ion polimerləşmə kation və anion polimerləşməyə ayrılır.

K a t i o n polimerləşmədə inisiator rolunu elektronoakseptor birləşmələr, o cümlədən protonlu turşular (H_2SO_4, HCl), qeyri-üzvi aproton turşular ($SnCl_2$, $TıCl_4$, $AlCl_3$), metalüzvi birləşmələr $Al(C_2H_5)_3$ və s. oynaya bilər.

A n i o n polimerləşmədə insiator kimi elektronodonor maddələrdən, o cümlədən qələvi və qələvi-torpaq metallarından, qələvi-metal alkoholyatlardan və s. istifadə edilir.

İon polimerləşmədə zəncirin böyüməsini aşağıdakı sxemlərlə göstərmək olar:

a) kation polimerləşmə:

$$M_n^+ + M \rightarrow M^+_{n+1}$$

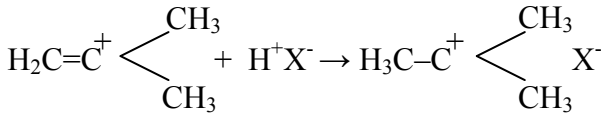
b) anion polimerləşmə:

$$M_n^- + M^- \rightarrow M_{n+1}$$

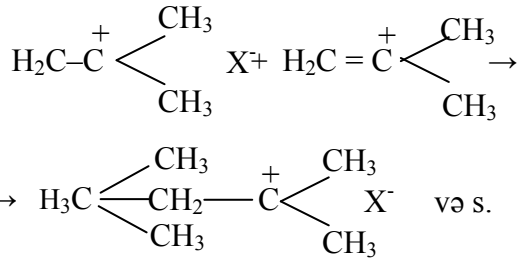
Misal olaraq izobutilenin insiator olaraq $AlCl_3$ və H_2O iştirakı ilə polimerləşməsini çxematik göstərək:

$$AlCl_3 + H_2O \rightleftarrows H^+[AlOHCl_3]^-$$

Alinan kompleksi H^+X^- şəklində göstərsək polimerləşmə zəncirinin yaranmasını aşağıdakı kimi təsvir edə bilərik:



Əmələ gələn kompleks kation əks ionla X^- zəncirin böyüməsini təmin edən makroion əmələ gətirir:



İon polimerləşmə metodundan poliizobutilenin $[–CH_2–(CH_3)_2–]_n$, poliformaldehidin $[–CH_2O]_n$, poliamidlərin, məsələn, kapronun $[NH—(CH_2)_5–CO–]_n$, sintetik kauçukların, məsələn, butadien kauçukunun $[–CH_2–CH=CH–CH_2–]_n$ alınmasında istifadə olunur.

Polimerlərin təqribən ¾ hissəsi polimerləşmə metodu ilə alınır.

Polikondensləşmə. *İki və ya daha çox funksional qruplara malik birləşmələrdən kiçikmolekullu birləşmələrin* (H_2O, NH_3, HCl, CH_2O və s.) *alınması ilə müşaiyət olunan yüksəkmolekullu birləşmələrin (polimerlərin) sintezi reaksiyaları polikondensləşmə reaksiyaları adlanır.*

Bu funksional birləşmələrin polikondensləşməsini *xətti* polikondensləşmə adlandırırlar. Məsələn:

$2NH_2–(CH_2)_5–COOH \rightarrow NH_2–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–COOH + H_2O \rightarrow$
aminkapron turşusu

$\rightarrow NH_2–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–COOH + NH_2–(CH_2)_5–COOH \rightarrow$

$\rightarrow NH_2–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–COOH + H_2O$ və s.

Son məhsul poli - ε -kaproamıddən $[–CO–NH–(CH_2)_5–]_n$ ibarətdir.

İki və ya daha çox funksiyalı birləşmələrin polikondensləşməsi reaksiyaları isə *üçölçülü* polikondensləşmə adlanır. Məsələn:

$$\underset{\text{karbamid}}{NH_2–CO–NH_2} + \underset{\text{formaldehid}}{CH_2O} \rightarrow NH_2–CO–NH–CH_2OH$$

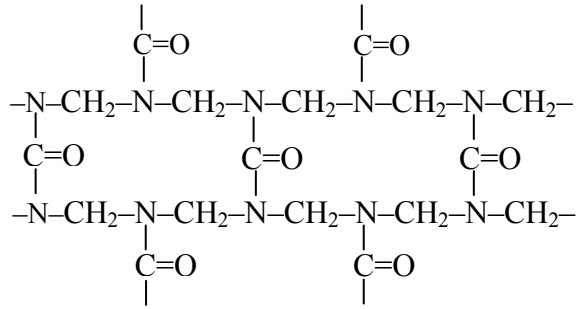
$$NH_2–CO–NH–CH_2OH + CH_2O \rightarrow CH_2OH–NH–CO–NH–CH_2OH$$

$$2CH_2OH–NH–CO–NH–CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2OH–NH–CO–NH–CH_2–O–CH_2–NH–CO–NH–\ CH_2OH + H_2O$$

Birinci mərhələdə xətti quruluşlu oliqomer $[–CH_2–NH–\ CO–$ $–NH—CH_2–O–]_n$ alınır.

İkinci mərhələdə turş mühitdə qızdırdıqda CH_2O ayrılması və torlu quruluşun əmələ gəlməsi ilə oliqomerin sonrakı polikondensləşməsi davam edir:



Belə polimerləri ilkin hala qaytarmaq mümkün olmur, termoplastik xassəyə malik olmurlar və *termoreaktiv polimerlər* adlanır. İstehsal olunan polimerlərin təxminən 1/4 polikondesləşmə reaksiyaları vasitəsilə alınır. Bunlara poli-ε-kaproamidi (kapron), po-heksametilenadipinamidi (neylon) $[–NH(CH_2)_6 NHCO(CH_2)_4 CO–]_n$, poliuretanları $[–OROCONHR'NHCO–]_n$, polief irləri (polietilentereftalat)$[–(OC)C_6H_4(CO)OCH_2 CH_2–]_n$, polisiloksanları $[–SiR_2–O–]_n$, poliasetalları $[–OROCNHR'NHCO–]_n$, fenolformaldehid qətranlarını və s. misal göstərə bilərik.

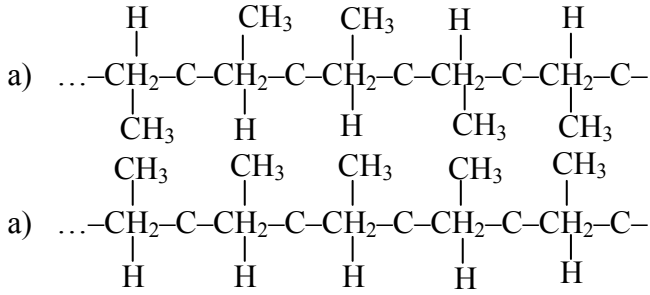
14.2. POLİMERLƏRİN QURULUŞU

Polimer makromolekullarının forma və quruluşu. Polimermakromolekulları *xəttı, şaxalənmiş* və *torlu* quruluşa malik ola bilər. Xətti polimerlər monomerlərin polimerləşməsindən və xətti polikondensləşməsindən əmələ gəlir. Şaxələnmiş polimerləri həm polimerləşmə, həm də polikondensləşmə reaksiyaları vasitəsilə almaq olar.

Xətti və şaxələnmış makromolekullar tərkibindəki atom və qrupların birqat rabitə ətrafında fırlanma qabiliyyətinə malik olması ilə əlaqədar öz fəza formalarını və konformasiyalarını daim dəyişmiş olurlar. Odur ki, xətti və şaxələnmış polimerlər yüksək elastikliklə yanaşı, həmçinin termoplast xassəli olurlar, yəni kimyəvi təsir baş vermədən qızdırdıqda yumşalır, soyudulduqda isə bərkiyir və əksinə.

Şaxəli quruluşlu polimerlərdə elastiklik və termoplastiklik özünü çox az büruzə verir. Torlu quruluşlu polimerlərdə isə elastiklik tamamilə itmiş olur.

Xətti makromolekullar nizamlı və nizamsız quruluşa malik ola bilər. Nizamlı quruluşa malik (steronizam) polimerlərdə zəncirin ayrı-ayrı həlqələri fəzada müəyyən ardıcıllıqla təkrarlandığı halda, qeyri-nizamlı quruluşa malik polimerlərdə göstərilən nizamlılıq müşahidə olunmur. Misal olaraq polipropilenin nizamsız (a) və nizamlı (b) quruluşu ilə tanış olaq:



Nizamlı quruluşa malik polimerləri adətən kompleks katalizatorların iştirakı ilə ion metodu ilə alırlar. Steronizam polimerlərə kauçuku, polietileni, poliizobutileni, polipropileni misal göstərə bilərik.

Polimerlərin kristal halı. Əksər polimerlər amorf şəkildə olurlar. Bəzi polimerlər müəyyən şəraitdə kristal quruluşa malik olur. Kristal polimerləri steronizam polimerlər əmələ gətirirlər. Belə polimerlərin nizamlı quruluşa və çevikliyə malik olmaları ilə əlaqədar müəyyən şəraitdə makromolekullar bir-birinə kifayət qədər yaxınlaşaraq molekullararası qüvvələrlə rabitələnirlər. Bu qüvvələr molekulların nizamlanaraq kristal quruluşun əmələ gəlməsinə səbəb olur. Kristal polimerlər aralarında amorf sahələr olan çoxlu sayda kristallardan təşkil olunur. Bəzi polimerlər maye kristallar əmələ gətirir.

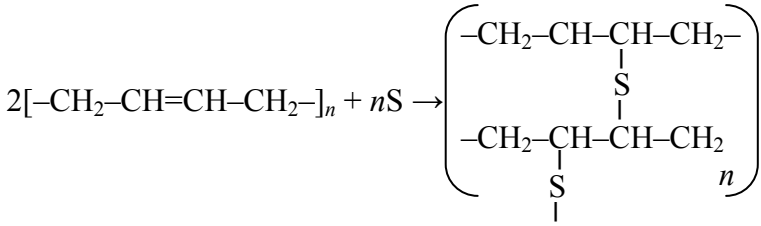
14.3. POLİMERLƏRİN XASSƏLƏRİ

Polimerlərin kimyəvi xassələri. Polimerlərin xassələri onların tərkibindən, molekul kütlələrindən və quruluşlarından asılıdır.

Polimerlər üçün yan rabitələrdən birləşmə, funksional qruplarla kiçik molekullu birləşmələrlə qarşılıqlı təsirdə olma və destruklaşma reaksiyaları xarakterikdir.

Makromolekulun tərkibində ikiqat rabitələrin və fuksional qrupların olması onların reaksiyaya girmək qabiliyyətini artırır.

Bu səbəbdən ayrı-ayrı makromolekullar yan rabitələrlə bir-biriylə əlaqələnə bilirlər. Yan rabitələrin əmələ gəlməsinə kauçukun vulkanlaşmasını misal göstərə bilərik. Vulkanlaşdırma zamanı makromolekulların tərkibinə daxil olan ikiqat rabitələr qırılaraq vulkanlaşdırıcı maddə kimi kükürd atomları ilə molekulların bir-biriylə rabitələnməsinə səbəb olur. Nəticədə xətti quruluşa malik olan kauçuk torlu quruluşa malik olan rezinə (0,5-5% S) və ya ebonitə (20% və daha çox S) çevrilir. Məsələn:



Funksional qrupların kiçik molekullu birləşmələrlə təsirinə poliolefinlərin halogenləşməsini, poliakrilatların hidrolizini və s. misal göstərə bilərik.

Polimerlər həmçinin oksigenin, işığın, istiliyin, şüalanmanın təsirindən destruksiyaya (dağılmağa) məruz qala bilər. Bir sıra hallarda destruksiya bir neçə amilin eyni zamanda təsirindən meyadana çıxa bilər.

Destruksiya zamanı makromolekulların molekul kütlələrinin azalması, polimerlərin fiziki və kimyəvi xassələrinin dəyişməsi baş verir. Bu proseslər nəticə etibarı ilə polimerin yararsız hala düşməsinə səbəb olur.

Destruksiya nəticəsində polimerin xassələrinin zamandan asılı olaraq pisləşməsi polimerin köhnəlməsi (qocalması) adlanır.

Polimerin destruksiyasının qarşısını almaq üçün onun tərkibinə stabilləşdiricilər daxil edilir. Bu məqsədlə əsasən

antioksidantlardan istifadə olunur. Belə birləşmələrə fosforidləri, fenolları, aromatik aminləri və s. misal göstərmək olar. Antioksidantlar polimerin oksidləşmə prosesində əmələ gələn sərbəst radikalla təsirdə olub zəncirin qırılmasına səbəb olur.

Polimerlərin mexaniki xassələri. Polimerlərin mexaniki xassələri onların element tərkibindən, molekul kütlələrindən, quruluşundan və fiziki xassələrindən asılıdır. Mexaniki xassələr baxımından polimerlər bir sıra xüsusiyyətlərə malik olurlar. Bunlara müəyyən şəraitdə polimerlərin yüksək elastiklik halına malik olması, mexaniki şüşələnmə, termoreaktiv, makromolekulların torlu quruluş əmələgətirmə xassələri daxildir.

Polimerin mexaniki davamlılığı onların molekul kütlələrinin artması, xətti quruluşdan şaxələnmiş və sonra torlu quruluşa çevrilməsiylə mütənasib olaraq artır.

Polimerlərin mexaniki xassələri həmçinin onların kristal və amorf halda olmasından da asılıdır. Polimer kristal halda özünün amorf halına nisbətən daha davamlı olur.

Polimerlərin mexaniki davamlılığını onların tərkibinə doldurucular, məsələn, qurum, təbaşir və s. daxil etməklə artırmaq olar.

Polimerlərin elektrik xassələri. Əksər polimerlər dielektrikdir. Onların dielektrik xassələri geniş intervalda dəyişir. Bu xassə polimerin tərkibindən və makromolekulun quruluşundan asılıdır. Polimerlərin tərkibində hidroksil, karboksil və digər polyar qrupların olması onların dielektrik xassələrini pisləşdirir. Odur ki, tərkibində polyar qruplar olmayan dielektriklər daha keyfiyyətli hesab olunur. Bunlara ftorplast, polietilen, poliizobutilen, polistirol misal ola bilər.

Polimerin molekul kütləsinin artması ilə onun dielektrik xassəsi də artmış olur.

Şüşəvari haldan yüksək elastiki və özüllü axıcı hala keçdikdə polimerlərin xüsusi elektrik keçiriciliyi artır.

Dielektriklərin elektrik keçiriciliyi polimerin destruksiyası zamanı əmələ gələn ionların hərəkəti və həmçinin onların tərkibində olan qarışıqların (polikondensləşmə məhsullarının, həlledicilərin, emulqatorların, insiatorların və katalizatorların) dissosiasiyası ilə bağlı olur. Odur ki, polimerin dielektrik xassəsini yaxşılaşdırmaq üçün onu tərkibindəki qarışıqlardan ayırmaq lazım gəlir.

Polimerlərin tərkibində bəzi funksional qrupların, məsələn, hidroksil qruplarının olması onların hidrofil xassəyə malik olmalarına səbəb olur. Belə polimerlər suyu udma xassəsinə malik ol-duqlarından onların xüsusi elektrik keçiriciliyi makromolekulların tərkibinə daxil olan hidrofil qrupların miqdarından asılı olaraq artır.

Polimer dielektriklər elektrotexnikada, radiotexnikada, kabellərin və məftillərin müdafiə örtüklərinin, izolyasiya emallarının və lakların hazırlanmasında geniş tətbiq olunur.

Üzvi yarımkeçiricilər. Elektrik keçiriciliyi 10^{-10}-10^{-3} Om $.sm^{-1}$ tərtibində olan maddələr yarımkeçirici maddələr adlanır. Onların elektrik keçiriciliyi temperaturun artması ilə və işığın təsirindən artır.

Bir sıra polimerlər yarımkeçirici xassəlidir. Polimerin yarımkeçirici xassəyə malik olması onun tərkibində qoşulmuş ikiqat rabitələrin (delokallaşmış π - elektronların) varlığı ilə bağlıdır. Müəyyən gərginlikli elektrik sahəsində bu elektronlar zəncir boyu hərəkət edərək yükün istiqamətli daşınmasına səbəb olur.

Üzvi yarımkeçiricilərə poliasetileni, polivinilenləri, polinitrilasetileni, poliakrilnitrilləri və s. misal göstərmək olar.

14.4. POLİMER MATERİALLAR VƏ ONLARIN TƏTBİQİ

Polimerlər əsasında alınan materiallar. Polimerlər əsasında alınan materiallara liflər, örtuklər (pərdələr), laklar, yapışqanlar, plastik kütlələr və kompozisiya materialları (kompozitlər) daxildir.

Lifləri polimer məhlulunu kiçik deşiklərdən (filerlərdən) keçirtməklə alırlar. Lif əmələgətirici polimerlərə poliamidlər, poliakrilnitrillər, poliefirlər və s. daxildir.

Polimer örtükləri polimer məhlulunu təzyiq altında yarıqvari deşiklərə malik filerlərdən keçirtməklə və ya polimer məhlulunu hərəkətdə olan lentin üzərinə çəkməklə əldə edirlər.

Polimer örtüklər elektroizolyasiya və qablaşdırma materialları kimi, həmçinin maqnit lentlərinin hazırlanmasında əsas kimi tətbiq olunur və s.

Laklar örtük əmələgətirici maddələrin üzvi həlledicilərdə məhlullarından ibarətdir. Polimerdən başqa lakların tərkibinə plastifikatorlar, həll olan boyalar və s. əlavə edilir.

Laklar elektroizoliyasiya materialları kimi, lak-boya emallarının hazırlanmasında tətbiq edilir və s.

Yapışqanlar müxtəlif materialları bir-birinə birləşdirmə qabiliyyətinə malik polimet materialdır. Yapışqan əşyanın səthi ilə davamlı rabitələr əmələ gətirməklə onları birləşdirmək xassəsinə malik olurlar.

Yapışqanlar termoplast, termoreaktiv və rezin yapışqanlara ayrılır.

T e r m o p l a s t yapışqanlar axıcılıq temperaturundan otaq temperaturuna qədər soyutduqda bərkiyərək əşyayla rabitə yaradır.

T e r m o r e a k t i v yapışqanlar bərkimə zamanı təmasda olduğu səthlə yan rabitələr (tikilmələr) əmələ gətirməklə əlaqələnir.

R e z i n yapışqanlar vulkanlaşma hesabına səthlə əlaqələnirlər.

Termoreaktiv yapışqanlarda polimer əsas kimi fenol- və karbamid-formaldehid və epoksid qətranlarından, poliefirlərdən və digər polimerlərdən, termoplast yapışqanlarda isə poliakrillərdən, poliamidlərdən, polivinilxloriddən və s. istifadə edilir.

Plastik kütlələr. Əşyanın formalaşdırılması prosesində özüllüaxıcı, istismar prosesində isə şüşəvari halda olan polimer

əsaslı materiallar plastik kütlələr adlanır. Bütün plastik kütlələr reaktoplastlara və termoplastlara ayrılır.

R e a k t o p l a s t l a r ı formalaşdırdıqda torlu quruluş əmələ gətirərək dönməyən bərk hala keçir. Fenolformaldehid, karbamid-formaldehid, epoksid və digər qətranlar əsasında hazırlanmış plastik kütlələr reaktoplastlara aiddir.

T e r m o p l a s t l a r qızdırıldıqda özüllüaxıcı, soyudulduqda isə şüşəvarı hala və əksinə çevrilmə xassəsinə malik olurlar. Polietilen, politetraftoretilen, polipropilen, polistirol, poliamidlər və s. əsasında hazırlanan polimer materiallar termoplastlara misal ola bilər.

Polimerlərdən başqa plastik kütlələrin tərkibinə plastifikatorlar (məsələn, dioktilftalat, xlorlaşdırılmış parafin və s.), doldurucular, antioksidantlar, boyalar daxil edilir. Plastifikatorlar polimerin axıcılıq qabiliyyətini artırır, şüşələşmə temperaturunu azaldır. Antioksidantlar polimerin destruksiyasını ləngidir. Doldurucular (qrafit, qurum, təbaşir, metal, kağız, parça və s.) isə polimerlərin fiziki-kimyəvi xassələrini yaxşılaşdırır.

Plastik kütlələrin xüsusi qrupunu k o m p o z i t l ə r təşkil edir. Kompozitlər doldurucu kimi yüksəkdavamlı liflərlə və sapabənzər kristallarla armaturlaşdırılmış polimer əsaslı materiallardır. Armaturlaşdırıcı lif və kristallar rolunu polimerlər, metal və qeyri-üzvi maddələr (şüşə, karbidlər, nitridlər, boridlər və s.) oynaya bilər. Armaturlaşdırıcı doldurucular polimerin mexaniki, istilik, fiziki, elektrik xassələrini müəyyən edən əsas komponentlərdən biridir. Bir çox kompozitlər möhkəmliyinə görə metallardan geri qalmır.

Polimerlər əsasında alınan kompozitlər konstruksiya, elektro- və istilik izoliasiya, korroziyaya davamlı, antifriksion materiallar kimi aviasiyada, elektrotexnika, radiotexnika, dəzgahqayırma işlərində, dağ-mədən sənayesində, kosmik texnikada, tikintidə və s. geniş tətbiq edilir.

Polimerlərin tətbiqi. Polimerlər çox müxtəlif və geniş tətbiq sahələrinə malikdir.

Polietilen $[-CH_2-CH_2-]_n$. Termoplastdır, 320^0S-ə qədər temperaturda və 120-320 MPa təziqdə (yüksək təzyiq polietileni) və ya 5 MPa-a qədər təzyiqdə kompleks katalizatorların iştirakı ilə (aşağı təzyiq polietileni) radikal polimerləşmə metodu ilə alınır. Aşağı təzyiq polietileni yüksək təzyiq polietileninə nisbətən daha yüksək davamlılığa, sıxlığa, elastikliyə və yumşalma temperaturuna malikdir. Polietilen bir çox mühitlərə qarşı davamlıdır, lakin oksidləşdiricilərin təsirindən tədricən dəyişikliyə məruz qalır. Dielektrikdir, -20-dən 100^0S intervalında istismar oluna bilər. Polietilendən borular, elektrotexniki əşyalar, radiocihazların hissələri, kabellərin örtükləri, elektroizolyasiya materialları, örtüklər, məişət əşyaları və s. hazırlanır.

Polipropilen. Etilen karbohidrogenlərinin ikinci nümayəndəsi olan propilenin polimerləşmə məhsuludur:

$$n CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \rightarrow -\left(CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\right)_n$$

Yüksək temperatura ($120\text{-}240^0$S) və mexaniki davamlılığa malikdir. Boruların, elektroizolyasiya materiallarının, pərdələrin, boruların, şlanqların, cihazların hissələrinin, kimyəvi davamlı liflərin (kanatların, balıq torlarının və s.), məişət əşyalarının və s. hazırlanmasında tətbiq olunur.

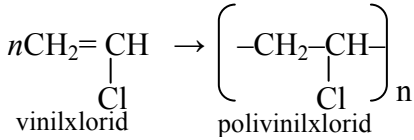
*Polistirol. S*tirolun radikal polimerləşməsindən alınır:

$$\underset{\text{stirol}}{n CH_2=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}} \rightarrow \underset{\text{polistirol}}{\left(-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\right)_n}$$

Oksidləşdiricilərin, turşuların təsirinə davamlıdır, aromatik həlledicilərdə həll olur. Üzvi şüşənin, yüksək keyfiyyətli

materialların, elektroizolyatorların, kabellərin və məftillərin örtüklərinin hazırlanmasında, cihazqayırmada, elektrotexnikada, radiotexnikada, məişət texnikasında və s. istifadə olunur.

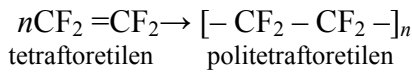
Polivinilxlorid. Vinilxloridin polimerləşməsindən alınır:



vinilxlorid polivinilxlorid

Turşuların, qələvilərin və oksidləşdiricilərin təsirinə davamlıdır. Tsikloheksanda həll olur, mexaniki davamlıdır. İzolyasiya materiallarının, süni dərinin, linoleumun və s. alınmasında istifadə olunur.

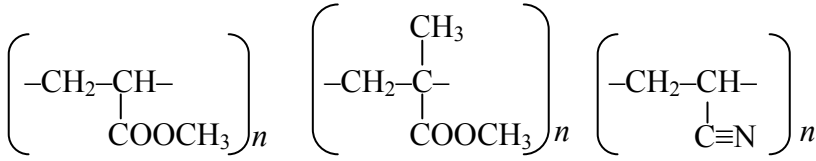
Politetraftoretilen (*ftorplast*). Tetraftoretilenin radikal polimerləşməsindən alınır:



tetraftoretilen politetraftoretilen

Turşuların, qələvilərin və oksidləşdiricilərin təsirinə çox davamlıdır. Yaxşı dielektrikdir, -270-dən $+260^0$S-yə qədər temperatur intervalında istismar oluna bilər. 400^0S-də parçalanır, su ilə islanmır. Kimyəvi maşınqayırmada və elektrotexnikada və s. tətbiq olunur.

Poliakrilatlar və poliakrilnitril. Doymamış akril CH_2=CH–COOH və metakril CH_2=C(CH_3)–COOH turşularının polimerləri, xüsusən də metil efirləri: metilakrilat və metilmetakrilat, həmçinin akril turşusunun nitrili $CH_2 = CH–C \equiv N$ böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu polimerlərdən ən mühümlərinin formulları ilə tanış olaq:



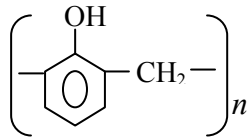
polimetilakrilat polimetilmetakrilat polimetilakrilnitril

Polimetilakrilat və polimetilmetakrilat bərk, rəngsiz qızdırılmaya və işığa davamlı, ultrabənövşəyi şüaları buraxan poli-merlərdir. Onlardan davamlı və yüngül üzvi şüşənin alınmasında istifadə olunur. Poliakrilnitrildən *nitron* (və ya *orlon*) adlanan sintetik lif alınır. Belə lifdən parçaların hazırlanmasında, trikotaj istehsalında istifadə olunur.

Poliamidlər. Bu tip polimerlər zülalların sintetik analoqlarıdır. Poliamid zəncirlərində zülallarda olduğu kimi çox dəfə təkrarlanan amid – CO – NH – qrupları vardır. Zülal zəncirində bu qruplar bir-birindən bir karbon atomu ilə ayrıldığı halda, poliamidlərdə dörd və ya çox karbon atomları ilə ayrılmış olurlar. Poliamid qətranlarından alınan sintetik liflərdən: kapron, poliheksametilenadipinamid (naylon) $[–CO–(CH_2)_2–CO–NH–(CH_2)_6–NH–]_n$, enant və s.-dən toxuculuq sənayesində parçalar və trikotaj məmulatları istehsalında tətbiq edilir. Texnikada kapron və ya naylon liflərindən kəndirlər, kanatlar, torlar, texniki parçalar və s. hazırlanır.

Poliefirlər. Poliefirlərin ümumi formulunu $HO[–R–O–]_nH$ və ya $[–OC–R–COO–R'–O–]_n$ şəklində göstərmək olar. Tsiklik oksidlərin, məsələn, etilenoksidin, laktanların (oksiturşuların mürəkkəb efirləri) polimerləşməsindən, eləcə də qlikolların, diefirlərin və digər birləşmələrin polikondensləşməsindən alırlar. Alifatik poliefirlər qələvilərin, mineral turşuların və duzların təsirinə davamlıdır. Lakların, emalların, örtüklərin, liflərin, koaqulyantların və s. istehsalında tətbiq olunur.

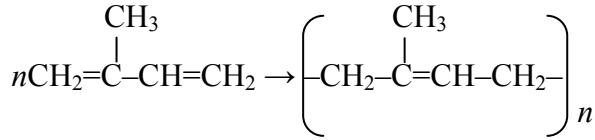
Fenol formaldehid qətranları. Bu qətranlar yüksək molekullu birləşmələr olub turşuların (HCl və s.) və ya qələvilərin (NaOH və s.) iştirakı ilə fenol C_6H_5OH ilə formaldehidin CH_2O polikondensləşməsindən alınır:



Fenolformaldehid qətranları əsasında alınan plastik kütlələr fenoplastlar adlanır. Fenoplastlarda doldurucu kimi kağız və ya kartondan, parçadan, ağacdan, kvars və silyuda unundan və s. istifadə olunur. Fenoplastlar turşuların, əsasların, üzvi həlledicilərin, atmosferin təsirinə davamlıdırlar, yaxşı dielektrikdirlər.

Sintetik kauçuklar. Elastiki materiallardır, kükürdlə vulkanlaşdırdıqda yüksək elastikliyə malik *rezinə* çevrilir.

Təbii kauçuk tərkibində çoxlu sayda ikiqat rabitələr olan yüksəkmolekullu birləşmə olub izoprenin polimeridir:



izopren poliizopren

Təbii kauçuk tropik bitkilərın, məsələn, haveya bitkisinin süd şirəsindən alınır. Lakin belə təbii ehtiyatlar məhdud olduğundan kauçuku əsasən sintetik yolla alırlar.

Əksər sintetik kauçuklar iki və ya daha çox monomerlərin soplimerləşməsindən alınır. Kauçukları umumi və xüsusi təyinatlı kauçuklara ayırırlar. Ümumi təyinatlı sintetik kauçuklara butadien $[–CH_2–CH=CH–CH_2–]$ və butadienstirol $[–CH_2–CH=CH–CH_2–]–[–CH_2–CH(C_6H_5)–]_n$ kauçukları aiddir. Bunlar əsasında alınan rezinlər kütləvi əhəmiyyət kəsb edən məmulatların (şinlərin, kabellərin və məftillərin örtüklərinin, müxtəlif sənaye mallarının, tibbi ləvazimatların, lentlərin və s.) hazırlanmasında tətbiq olunur. Xüsusi təyinatlı kauçuklar elastikliklə yanaşı müəyyən xüsusi xassələrə malik olmalıdırlar.

Məsələn, butadiennitril kauçuku:

$[–CH_2–CH=CH–CH_2–]–[–CH_2–CH(CN)–]_n$ benzinə, yağa davamlılığı, xlorpren kauçuku $[–CH_2–CCl=CH–CH_2–]_n$ benzinə, yağa, istiliyə davamlılığı ilə xarakterizə olunur.

T*əbii və kimyəvi liflər*. Toxuculuqda tətbiq olunan bütün liflər təbii və kimyəvi liflərə ayrılır.

Təbii liflərə pambıq, kətan və sellülozadan ibarət olan digər liflər, yun və ipək daxildir.

Süni yolla alınan liflər kimyəvi liflər adlanır. Kimyəvi liflər öz növbəsində təbii xammalların işlənilməsindən alınan *süni* və sintez olunmuş kimyəvi materiallardan hazırlanan *sintetik* liflərə ayrılır. Süni liflərə sellülozanın işlənilməsindən alınan viskoz, asetat və mis-ammonyak ipəyi, sintetik liflərə isə yuxarıda göstərdiklərimiz polimerləşmə (xlorin, nitron), polikondensləşmə (lavsan, kapron, naylon, enant və s.) qətranlarından alınan liflər daxildir.

On beşinci fəsil

KİMYƏVİ ANALİZİN ELEMENTLƏRİ

Ümumi anlayış. Kimyəvi analizin qarşısında duran məsələ maddələrin və eləcə də materialların (maddələr qarışıqlarının) tərkibinə daxil olan komponentlərin təbiətini və onların miqdarını müəyyən etməkdir. Bu mənada kimyəvi analiz *vəsfi (keyfiyyət)* və *miqdarı* analiz adlanan iki hissəyə təsnif olunur. Maddələrin tərkibini müəyyən etmək üçün aparılan əməliyyatlar məcmuu *kimyəvi analiz* adlanır. Kimyəvi analizdə qarşıya maddələrin element (atom) və ya molekulyar tərkibini, onların quruluşunu, tərkiblərindəki funksional qrupları təyin etmək kimi müxtəlif məsələlər qoyula bilər. Göstərilən məqsədlərə müvafiq olaraq həyata keçirilən analiz uyğun olaraq *element, molekulyar, funksional və quruluş analizi adlanır.* Praktiki məqsəd baxımından adətən materialların tam analizi deyil, onların keyfiyyətini, texnoloji xarakteristikalarını və istismar xassələrini müəyyən edən bir və ya bir neçə komponenti təyin edirlər (qismən analiz).

Qarışıqların analizində qarşıya qoyulan məqsədlə bağlı *ümumi* və ya *faza analizi* həyata keçirilir. Ümumi analizdə qarışıqda elementlərin ümumi miqdarı müəyyən edilir.

Faza (və ya maddə) analizi daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Belə ki, faza analizində materialdan götürülmüş nümunənin hansı fərdi birləşmələrdən və onların hansı miqdarlarından təşkil olduğunu müəyyən etmək lazım gəlir. Faza analizi materialın tərkibinə daxil olan ayrı-ayrı birləşmələri - fazaları kimyəvi və fiziki-kimyəvi usullardan istifadə etməklə bir-birindən ayıraraq təyin etməyə əsaslanır.

Kimyəvi analiz kimyəvi və texnoloji proseslərin gedişinə, xammalın, aralıq və hazır məhsulların keyfiyyətinə nəzarət edən əsas metoddur.

Hazırda heç bir material onun keyfiyyətini, bu və ya digər məqsədlər üçün yararlığını müəyyən edən kimyəvi analiz nətitcələri olmadan nə istehsalata daxil olur, nə də ondan kənara buraxılır. Məhz bu nəticələr əsasında istehsal prosesinin texnoloji hesabatları tərtib olunur. Odur ki, ixtiyari zavod və fabrikin mühüm tərkib sahələrindən birini - kimyəvi nəzarəti həyata keçirən mərkəzi və sex analiz laboratoriyaları təşkil edir.

Minerallarının və dağ süxurlarının, torpağın, suyun, ətraf mühitin tərkibinin öyrənilməsində, bioloji proseslərin tədqiqində, müxtəlif xəstəliklərin diaqnostikasında kimyəvi analiz xüsusi rol oynayır. Torpağın, gübrələrin və s. analizi aparılmadan kənd təsərrüfatında yüksək inkişafdan danışmaq olmaz. Torpağın tərkibinin mikroelementlərə görə analizi yüksək məhsuldarlıq əldə etmək üçün torpağa lazımi komponentlərin verilməsini proqnozlaşdırmış olur.

Hazırda müasir elmi-texniki tərəqqini, sənayenin bütün sahələrini, yarımkeçirici materiallar texnikasını, atom energetikasını, kosmik obyektlərin tədqiqini, ətraf mühitin cirklənməsinə nəzarəti və s. kimyəvi analizsiz təsəvvür etmək qeyri-mümkündür.

15.1. MADDƏLƏRİN KEYFİYYƏT ANALİZİ

Analitik siqnal. Maddəni istər vəsfi, istərsə də miqdari təyin etmək üçün tətbiq olunan ixtiyari analiz metodu təyin olunan komponentin müəyyən şəraitdə meydana çıxartdığı kimyəvi, fiziki və fiziki – kimyəvi xassələrinə istinad edir. Maddələrin təbiətinin və eləcə də miqdarının funksiyası kimi meydana çıxan belə xassələr analitik siqnallar adlanır.

Əksər analitik siqnallardan maddənin həm vəsfi, həm də miqdarı təyinində istifadə edilir. Məsələn, xarakterik xassəli

çö-küntülərin, rəngli birləşmələrin əmələ gəlməsi, müəyyən duzları alova daxil etdikdə alovun duzlara məxsus müxtəlif rənglərə boyanması vəsfi analitik siqnallardırsa, çöküntünün kütləsi, rəngin intensivliyi isə maddənin miqdarı ilə düz mütənasib olan miqdari analitik siqnallardır.

Keyfiyyət analizində maddələrin təbiəti ilə bağlı kimyəvi, fiziki-kimyəvi və fiziki analitik siqnallardan istifadə olunur.

Bu baxımdan maddələrin, qarışıqların vəsfi analizində tətbiq olunan metodları *kimyəvi, fiziki-kimyəvi və fiziki metodlara* təsnif edirlər.

Keyfiyyət analizinin kimyəvi metodları kimyəvi reaksiyalara əsaslanır. Maddələrin və ya ionların vəsfi təyini üçün istifadə olunan reaksiyalar *analitik reaksiyalar* adlanır. Analitik reaksi-yaların əsas cəhətləri onların zahiri əlamətlərlə xarakterizə olunmalarıdır. Bu əlamətlərə çöküntülərin, rəngli birləşmələrin əmələ gəlməsi, çöküntü kristallarının forması, xarakterik iyli qazın ayrılması daxildir. Məsələn, Fe^{3+}-ionlarının rodanidlərlə qırmızı rəngli $[Fe(CNS)_4]^-$ kompleksini, Ag^+-ionlarının ammonyak məhlulunda həll olan ağ rəngli $AgCl$ çöküntüsünü əmələ gətirməsi, NH_4^+-ionları olan məhlula qələvi məhlulu əlavə edib qızdırdıqda xarakterik iyli NH_3 qazının ayrılması uyğun olaraq Fe^{3+}, Ag^+ və NH_4^+-ionlarının vəsfi təyinində istifadə olunan analitik reaksiyalardır.

Keyfiyyət analizinin fiziki metodlarında maddələrin təbiətinin funksiyası kimi özünü büruzə verən fiziki xassələrindən istifadə olunur. Fiziki metodlara emissiya spektral, rentgen spektral, kütlə spektrometrik metodlarını və s. misal göstərə bilərik. Məsələn, spektral analiz maddəni alova və ya elektrik qövsünə daxil etdikdə meydana çıxan emissiya spektrinə əsaslanır. Spektrdə *analitik xətlər* adlanan xətlərin dalğa uzunluqları əsasında nümunədə

olan elementlərin təbiəti müəyyən edilir. Spektral metod çox böyük həssaslığa malik olub maddənin 10^{-6}-10^{-8} q-nı təyin etməyə imkan verir. Vəsfi analizin fiziki-kimyəvi metodlarına lyuminiset, xromotoqrafik, polyaroqrafik metodlarını misal göstərə bilərik. Lyuminesent analizdə maddənin vəsfi təyini ultra bənövşəyi və ya katod şualarının təsirindən molekulların həyəcanlaraq maddənin təbiətinin funksiyası kimi əmələ gətirdiyi xarakterik rəngli soyuq işıqlanma əmələ gətirməsinə əsaslanır. Lyuminesent analiz spektral analizdən həssas olub maddənin qaha az miqdarını təyin etməyə şərait yaradır. Bu metod mineralların, üzvi maddələrin analizində, biologiyada, təbabətdə, kənd təsərrüfatında, yeyinti məhsullarının analizində, neft yataqlarının öyrənilməsində və s. tətbiq olunur.

Xromatoqrafik analizdə tədqiq olunan nümünənin məhlulu içərisində adsorbent olan kolonkadan keçirilir. Məhlulda olan maddələrin və ionların verilmiş adsorbent tərəfindən tutulma qabiliyyəti müxtəlif olduğundan onlar ayrılaraq müxtəlif zonalarda paylanırlar. Bu zonaların rənginə görə ionların təbiəti müəyyən edilir. Əgər məhlulun təyin olunan komponentləri rəngsiz olarsa, kolonkadan bu maddələrlə rəngli birləşmələr əmələ gətirən məhlul keçirilir. Vəsfi polyaroqrafiyada analitik siqnal olaraq polyaroqrafiya dalğasının hündürlüyünün yarımdalğa potensialı adlanan $_{1/2}$-dən istifadə olunur.

Analitik reaksiyaları yerinə yetirərkən götürülən nümunənin miqdarına görə vəsfi analiz makro-, yarımmikro-, mikro- və ultramikro metodlara ayrılır.

Makroanalizdə maddənin 0,5-1,0 q-dan və 25-50 ml həcmli məhlulundan istifadə olunur. Reaksiyalar 10-20 ml həcmli adi sınaq şüşələrində, kimyəvi stəkanlarda və kolbalarda aparılır. Çöküntü məhluldan süzqəç kağızı vasitəsi ilə ayrılır.

Mikroanalizdə makroanalizdə istifadə edilən quru nümunədən 100 dəfə az miqdarda və məhlulun həcmindən 100 dəfə az olan həcmlərdə istifadə olunur. Bu metodda komponentlərin kəsirli (birbaşa) təyininə imkan verən yüksək həssaslıqlı re-aksiyalardan istifadə olunur. Reaksiyalar mikrokristalloskopik və ya damcı usulu ilə aparılır.

Yarımmikroanalizdə nümunənin miqdarı və məhlulun həcmi makroanalizdəkinin $1/20 - 1/50$ -ni təşkil edir. Yarım-mikroanaliz makroanalizdə olan sistem üzrə həyata keçirilir. Reaksiyalar sentrofuqa şüşələrində aparılır. Çöküntünün məhluldan ayrılması və yuyulması sentrofuqa adlanan cihazlarda həyata keçirilir. Sentrofuqanın sürətlə fırlanması zamanı meydana çıxan mərkəzdənqaçma qüvvəsinin təsirindən çöküntü hissəcikləri tez bir zamanda sınaq şüşəsinin dibinə çökərək məhluldan ayrılır. Bunun üçün içərisində çöküntulu məhlul olan sentrofuqa sınaq şüşəsi sentrofuqanın patonlarından birinə daxil edilir. Tarazlıq əldə etmək üçün əks tərəfdə yerləşən patrona isə təxminən içərisində həmin həcmdə su olan sınaq şüşəsi qoyulur

Reaksiyaların həssaslığı. Reaksiyanın baş verməsi üçün ən mühüm şərtlərdən biri aşkarlanan ionun lazımi qatılığa malik olmasıdır. Reallıqda isə məhlulda təyin olunan ion çox və ya olduqca az qatılıqlarda ola bilər. Odur ki, maddələrin az miqdar təyinində hər hansı analitik reaksiya və metodla maddənin verilmiş şəraitdə aşkarlana bilən qatılıq şərhəddinin müəyyən edilməsinin böyük əhəmiyyəti vardır. Bunun üçün h ə s s a s l ı q anlayışından istifadə olunur.

Reaksiyaların həssaslığı miqdari olaraq bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədə olan iki parametrlə: həddqatılığı və aşkarlama minimumu ilə xarakterizə olunur.

Təiyn olunan komponentin verilmiş şəraitdə analitik reaksiya və ya metodla aşkarlana bilən ən minimum qatılığı həddqatılığı adlanır. Həddqatılığı təyin olan maddənin 1 q-na düşən həlledicinin kütləsi ilə ölçülür və $1:G$ nisbəti şəklində göstərilir. Burada G - həlledicinin kütləsini göstərir.

Analitik reaksiyanın həssaslığı təyin olunan maddənin bu reaksiya üçün müəyyən edilmiş həddqatılığında olan məhlulundan götürülmüş ən minimum həcmdə (V_{min}) aşkarlana bilən kütləsi (miqdarı) ilə ölçülür. Bunu aşkarlama və ya təyin-etmə minimumu (m_{min}) adlandırırlar.

Aşkarlama minimumunun həddqatılığından və bu qatılıqda olan məhluldan analiz üçün götürülmüş ən minimum həcmdən asılılığını aşağıdakı şəkildə göstərə bilərik:

$$m_{min} = C_{min}V_{min} \cdot 10^6 = \frac{1}{G} \cdot V_{min} \cdot 10^6 \ \ mkq$$

Reaksiyanın aşkarama minimumu nə qədər kiçik olarsa reaksiyanın həssaslığı bir o qədər yüksək olar.

Maddələrin az miqdarının vəsfi və miqdari təyinində analitik reaksiyaların və metodların həssaslığı çox mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Reaksiyaların səciyyəviliyi. Analitik reaksiyaların digər əsas xarakterizəsindən biri onların səciyyəviliyidir. *Verilmiş şəraitdə hər hansı ionu məhlulda iştirak edən digər ionların iştirakı ilə təyininə imkan verən analitik reaksiyalar səciyyəvi reaksiyalar adlanır*. Belə reaksiyalara Fe^{3+}-ün CNS^--ionları ilə qırmızı, Co^{2+}-nin CNS^--ionları ilə göy, Fe^{3+}-ün sarı qan duzu ($K_4[Fe(CN)_6]$) və Fe^{2+}-nin isə qırmızı qan duzu ($K_3[Fe(CN)_6]$) ilə göy, Ni^{2+}-nin dimetilqlioksimlə gülüqırmızı rəngli birləşmələr əmələ gətirməsini, NH_4^+ ionlarına qələvilərin təsirindən səciyyəvi iyli NH_3 qazının ayrılmasını göstərə bilərik.

Səciyyəvi reaksiyaların köməyi ilə heç bir əlavə əməliyyat aparmadan bu və digər ionun bir başa təyini analizin kəsirli metodu adlanır. Bütün ionlar üçün səciyyəvi reaksiyalar olsaydı vəsfi analizin gedişi olduqca sadələşərdi. Təəssuf ki, belə reaksiyaların sayı olduqca azdır.

Reaksiyaların seçiciliyi. Analitik reaksiyaların digər bir mühüm xassəsi xassəcə oxşar ionları birgə çökdürməsidir. Belə reaksiyalar seçici reaksiyalar adlanır. Seçici reaksiyalar zəif turş mühitdə SO_4^{2-}-ionları təsirindən Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+} Ca^{2+} -ionlarının sulfatlar, xlorid turşusu təsirindən Ag^{+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}-ionlarının xloridlər, turş mühitdə H_2S-in təsirindən Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+} -ionlarının sulfidlər şəklində çökməsini və s. misal göstərmək olar. Seçici reaksiyaların sayı səciyəvi reaksiyalarla müqayisədə olduqca çoxdur.

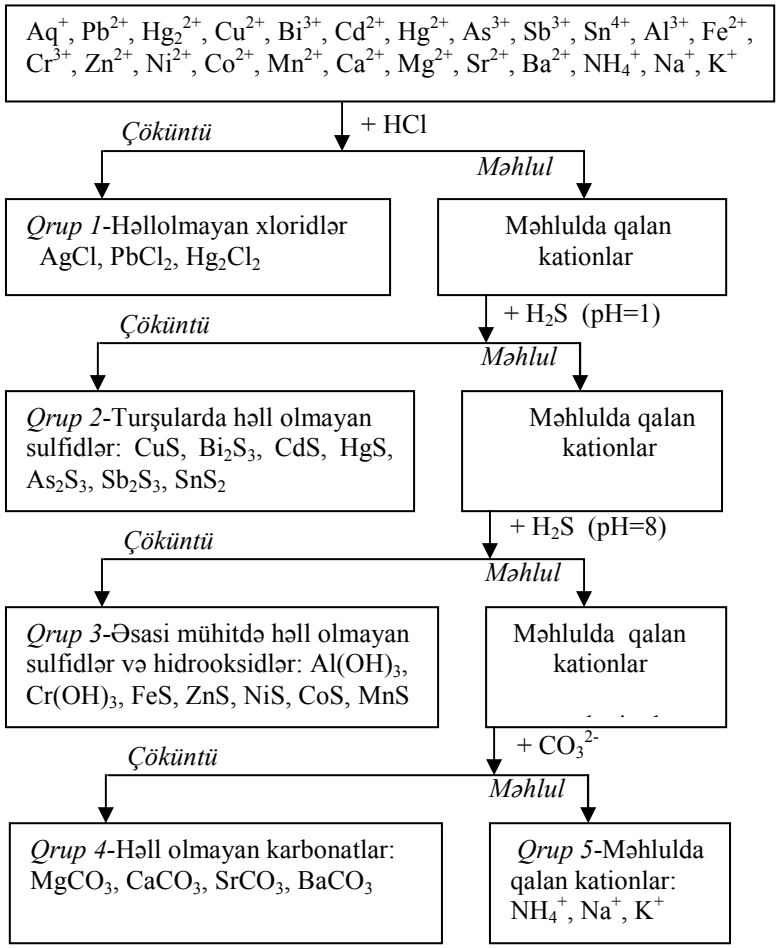
Seçici reaksiyalar vəsfi analizdə olduqca böyük rol oynayır. Belə ki, seçici reaksiyaların köməyi ilə ionların mürəkkəb qarışığını sadə tərkibli qarışıqlara ayırıb vəsfi reaksiyaların köməyi ilə müəyyən ardıcılıqla ayrı-ayrı ionları aşkarlamaq mümkündür. Göstərilən ardıcıllıqla aparılan analiz *sistematik analiz* adlanır.

15.2. ANALİZİN SİSTEMATİK GEDİŞİ

Kationların sistematik analizi. Analizin sistematik gedişində ionların mürəkkəb qarışığından kationları qruplar şəklində çökdürmək üçün istifadə olunan seçici reagentlər *qrup reagentləri* adlanır. Praktikada ən çox rast gəlinən kationlar qarışığını qrup reagentlərinin köməyi ilə *analitik qruplar* adlanan nisbətən sadə qruplara ayırırlar.

Kationların analitik qruplara təsnifatının bir neçə sxemi vardır. Bunlardan ən geniş tətbiq olunanı kationların sulfidlərinin, xloridlərinin və karbonatlarının xassələrinə əsaslanan təsnifatdir.

Ən çox rast gəlinən kationların sulu məhlulu



Cədvəl 15.1. Ənçox rast gəlinən kationları qruplara ayırmaqla keyfiyyət analizinin sxemi

Göstərilən prinsiplər əsasında kationların analitik qrupa təsnifatı cəd.15.1-də verilmişdir.

Beləliklə, qrup reagentlərinin köməyi ilə analitik qruplara və yarımqruplara ayırılmış kationlar öz

daxillərində müvafiq ardıcıl əməliyyatlar aparmaqla vəsfi analitik reaksiyaların köməyilə aşkarlanır.

Qeyd edək ki, kationlar qarışığının göstərilən sxem üzrə analizi naməlum obyektlərin analizinə aiddir ki, buna da praktikada çox az rast gəlinir. Əksər hallarda nümunədə bir və ya bir neçə komponenti təyin etmək (qismən analiz) lazım gəlir ki, bu da analizin gedişini əsaslı dərəcədə sadələşdirmiş olur. Xüsusən maddənin tərkibi və təyin olunan qarışıq məlum olduqda analiz daha da sadələşmiş olur. Belə hallarda kəsirli reaksiyalardan və eləcə də fiziki və fiziki-kimyəvi metodlardan geniş istifadə olunur.

Anionların sistematik analizi. Kationların qəbul edilmiş ümumi sistematik analizindən fərqli olaraq anionlar üçün müxtəlif sistematik analiz sxemləri təklif edilmişdir. Anionların təsnifatı əksər hallar üçün uyğun turşuların Ba^{2+} və Ag^{+} duzlarının həllolma qabiliyyətinə əsaslanır. Bu təsnifat heç də tam qəbul edilmiş təsnifat deyildir. Müxtəlif müəlliflər anionları onların digər xassələrinə istinad edərək müxtəlif sayda qruplara təsnif edirlər.

Anionların sistematik analizi tərkibi təxmini məlum olan mürəkkəb olmayan sistemlərə tətbiq edilir. Ba^{2+} və Ag^{+}-duzlarının həll olma qabiliyyətinə əsaslanan təsnifata görə anionlar üç qrupa ayrılır:

I. Ba^{2+} duzları suda həll olmayan anionlar. Bunlara SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, $B_4O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, F^{-} və s. daxildir. Bu anionların qrup reakgenti $BaCl_2$-dir.

II. Ag^{+} duzları suda həll olmayan anionlar. Buraya isə Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}, S^{2-}, CNS^{-}, CN^{-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ və s. aid edilir. Bu qrupun qrup reagenti $AgNO_3$-un 2N HNO_3-də məhlulundan ibarətdir.

III. Ba^{2+}, Ag^{+} duzları suda həll olan anionlar. Bunlara NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, ClO_3^-, MnO_4^- və s. daxildir. Bu qrupun qrup reagenti yoxdur.

Anionların analizində kəsirli metoddan geniş istifadə olunur. Məhlulda bəzi kation və anionların olması və məhlulun turşuluğu əsasında faydalı nəticələr çıxarmaq mümkündür. Məsələn, məhlulda Pb^{2+}-ionlarının varlığı müəyyən edilərsə, deməli, məhlulda bu ionlarla çöküntü əmələ gətirən S^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-} anionlar ola bilməz. Əgər məhlulda MnO_4, $Cr_2O_7^{2-}$ -kimi qüvvətli oksidləşdirici anionlar varsa sistemdə S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$-ionlarının varlığından danışmaq olmaz.

15.3. MİQDARİ ANALİZ. ANALİZİN KİMYƏVİ METODLARI

Miqdari analizin qarşısında duran məqsəd müxtəlif maddə-lərin və materialların miqdari tərkibini müəyyən et-məkdir. Bu məqsədlə tətbiq olunan miqdari analiz metodları kimyəvi və fiziki-kimyəvi (instrumental) metodlara ayrılır.

Miqdari analz nümunənin götürülməsi, onun analiz üçün ha-zırlanması, analizin aparılması, analiz nəticələrinin işlənməsi və hesablanması əməliyatlarını özündə birləşdirən ardıcıllıqla aparılır.

Analizin kimyəvi metodlarının əsasında kimyəvi reak-siyalar durur. Kimyəvi metodlara qravimetrik (çəki) və titri-metrik (həcmi) metodlar daxildir. Kimyəvi metodlar ən qədim metodlar olmasına baxmayaraq hal-hazırda geniş yayılmış və kimyəvi analiz praktikasında mühüm rol oynayır.

Qravimetrik analiz. Qravimetrik analizdə ən çox tətbiq olunan metod çökmə reaksiyalarına əsaslanan metoddur. Bu metodda təyin olunan komponent (məsələn, Ba^{2+}-

inlarını) müvafiq reagentin (məsələn, Na_2SO_4-ün) vastəsilə praktiki həll olmayan birləşmə şəklində ($BaSO_4$) çökdürülür. Çöküntünü məhluldan ayırıb, yuyub və közərtdikdən (bəzi hallarda qurutduqdan) sonra analitik tərəzidə çəkirlər. Çöküntünün çəki formasının kimyəvi formulu ($BaSO_4$) və kütləsi əsasında təyin olunan komponentin miqdarı hesablanır.

Bir çox hallarda közərtmə prosesində çöküntu (məsələn, CaC_2O_4) parçalanaraq ($CaC_2O_4=CaO+CO_2\uparrow$) tərkibini dəyişir. Belə hallarda çöküntünün çökmə və çəki formaları bir-birindən fərqlənmiş olur.

Titrimetrik analiz.*Titrimetrik analiz təyin olunan maddənin verilmiş miqdarı ilə reaksiyanın başa çatması üçün tələb olunan dəqiq qatılıqlı reagent məhlulunun həcminin ölçülməsinə əsaslanır***.**

Titrləmə. Təyin olunan maddə məhlulu üzərinə dəqiq qatılıqlı reagent məhlulunun hissə-hissə əlavə edilməsi prosesı titrləmə adlanır. Reaksiyanın sonuna yaxın titrləmə damcı-damcı aparılır. Titrləmənin sonu məhlula əlavə edilmiş indikatorun rəng dəyişməsi və ya sistemin digər xassələri əsasında müəyyən olunur.

Titrləməyə sərf olunan reagent məhlulunun həcminə (V_R), normallığına (N_R) və titrinə (T_R) əsasən təyin olunan maddənin qramlarla və ya faizlə miqdari hesablanır.

Titrimetrik analizdə tətbiq olunan dəqiq qatılıqlı məhlulları *standart, titrli, işçi məhlullar* və ya *titrant* adlandırırlar. Standart məhlulların qatılıqları normallıq və ya titrlə ifadə olunur (bax 8.1). Titrləmə sözü də titrimetrik analizdə standart məhlulların qatılığının titrlə ifadəsindən geniş istifadə olunması ilə bağlıdır.

Titrimetrik analizdə tətbiq olunan əsas sinif reaksiyalara turşu-əsas, oksidləşmə-reduksiya, kompleksəmələgəlmə və çökmə reaksiyaları daxildir. Bu

reaksiyalara müvafiq olaraq titrimetrik analiz aşağıdakı metodlara təsnif olunur.

Turşu-əsas titrləmələri. Bu metodun əsasında

$$H^+ + OH = H_2O$$

tənliyi üzrə gedən turşu-əsas qarşılıqlı təsiri durur. Standart turşu məhlulları ilə titrləməklə əsasların (alkalimetriya), standart əsas məhlullarının köməyi ilə turşuların (asidimetriya) miqdarını təyin etmək mümkündür. Turşu-əsas metodu ilə həmçinin hidroliz edən duzları, məsələn, karbonatları, hidrokarbonatları, tetraborarları və s. təyin etmək olar.

Titrləmənin ekvivalent nöqtəsi (və ya titrləmənin sonu) tur-şu-əsas indikatorları (bax 8.8. Turşu-əsas indikatorları) vasitəsilə müəyyən edilir.

Oksidləşmə-reduksiya titrləmələri. Bu metod oksidləşdirici maddələrin titirli məhlullarının vasitəsilə reduksiyaedicilərin və ya reduksiyaedicilərin titirli məhlullarının vasitəsilə oksidləşdiricilərin təyininə əsaslanır. Oksidləşdiricilərin titirli məhlulu kimi praktikada ən çox kalium permanqanat $KMnO_4$ (*permanqanatometriya*), kalium bixromatın (*bixromatometriya*), yod (I_2 -nin KI-də məhlulundan) (*yodometriya*) məhlullarından, reduksiyaedicilərin titirli məhlulları kimi isə natrium tiosulfat $Na_2S_2O_3.5H_2O$, hidrazin N_2H_4 məhlullarından istifadə olunur və s.

Permanqanatometrik titrləmə turş mühitdə (əsasən sulfat turşusu mühitində) aparıldığından bənövşəyi rəngli MnO_4^- ionları təyin olunan reduksiyaedici ilə təsirdə olaraq rəngsiz Mn^{2+} ionlarına çevrilir. Odur ki, titrləmənin sonunu bir damcı artıq düşən kaliumpermanqanat məhlulunun təsirindən məhlulun solğun gülü-qırmızı rəngə boyanması ilə müəyyən edirlər. Məsələn, nitritləri təyin etdikdə reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5KNO_3 + 3H_2O$$

Bixromatometrik titrləmədə titrləmənin sonunu indikator kimi titrlənən məhlula əlavə edilmiş difenilaminlə müəyyən etmək olar. Reaksiyanın sonunda bir damcı artıq düşən bixromat məhlulu difenilaminlə təsirdə olub məhlulu göy rəngə boyayan birləşmə əmələ gətirir ki, bu da titrləmənin qurtardığını göstərir.

İodometrik titrləmədə indikator olaraq nişasta məhlulundan istifadə edilir. Məsələn, Cu^{2+} ionlarını iodometrik təyin etmək üçün məhlula artıqlaması ilə KI əlavə edilir. Bu zaman aşağıdakı tənlik üzrə reaksiya baş verir:

$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2$$

Mis ionların ekvivalent miqdarda ayrılan iod $Na_2S_2O_3 .5H_2O$-nun titrli məhlulu ilə titrlənir.

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Titrlənmənin sonu iod-nişasta reaksiyası nəticəsində alınmış göy rəngin itməsi ilə müəyyən olunur.

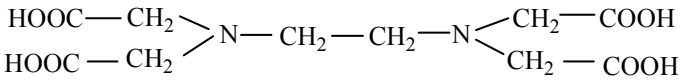
Çökmə titrləmələri. Çökmə reaksiyalarına əsaslanır. Çök-dürücü kimi tətbiq olunan standart məhlulun adı ilə bağlı olaraq çökmə metodları argentometriya, merkurometriya və s. adlanır. Göstərilən metodlarda standart məhlul kimi uyğun olaraq $AgNO_3$, $Hg_2(NO_3)_2$ məhlullarından istifadə olunur. Bu metodlar xloridlərin, bromidlərin və yodidlərun təyinində istifadə olunur.

Kompleksəmələgəlmə metodu kation və anionların davamlı komplekslər əmələgətirmə reaksiyalarına əsaslanır. Bu sahədə kompleksonların tətbiqi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

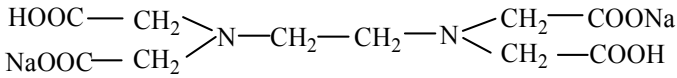
Kompleksonometrik titrləmə. Kompleksonometrik titrləmələrdə təyin olunan komponent komplekson məhlulu

ilə titrlənir. Tərkibində bir və ya bir necə aminodikarboksil qrupları olan üzvi birləşmələri kompleksonlar adlandırırlar.

Hal-hazırda olduqca böyük sayda kompleksonlar olmasına baxmayaraq kompleksonometrik titrləmələrdə ən geniş tətbiq olunanı komplekson II adlanan heksadentant etilendiamintetraasetat turşusudur (EDTA):



EDTA suda az olan ağ kristallik maddədir. Suda az həll ol-ması ilə bağlı olaraq analitik kimyada bu turşunun komplekson III və ya trilon B adlanan ikiəvəzli Na - duzundan istifadə olunur (Na_2H_2Y):



Komplekson III bir çox metal ionları ilə davamlı az dissosiasiya edən xelatlar əmələ gətirir. Müəyyən metal ionları ilə o dərəcədə davamlı komplekslər əmələ gətirir ki, onları vəsfi reaksiyalarla aşkarlamaq olmur.

Komplekson III bir çox metallarla, hətta çox zəif kompleksəmələgətirmə xassəsinə malik olan kationlar Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} ionları ilə belə bir mərhələdə gedən dəqiq stexiometrik tərkibə (1:1) malik davamlı xelat komplekslər əmələ gətirir.

Kompleksonometrik titrləmələrdə titrləmənin ekvivalent nöqtəsini müəyyən etmək üçün əsasən turşu-əsas və metal (xromogen) indikatorlardan istifadə olunur.

15..4. ANALİZİN FİZİKİ-KİMYƏVİ (İNSTRUMENTAL) METODLARI

Analizin sürətlə başa çatması, yüksək həssaslıq, eyni zaman-da bir neçə komponentin təyin olunması, avtomatlaşdırılma və analiz nəticələrinin işlənilməsində kompüterlərdən istifadə olunması baxımından kimyəvi metodlarla müqayisdə analizin fiziki-kimyəvi metodları bir çox üstünlüklərə malikdir.

Analizin elektrokimyəvi metodları. Kimyəvi və elektrokimyəvi proseslər zamanı meydana çıxan elektrik cərəyanının və ya elektrod potensialının ölçülməsinə əsaslanır. Elektrokimyəvi metodlara potensiometrik, polyaroqrafik, kulonometrik metodları misal göstərə bilərik.

Potensiometrik analiz təyin olunacaq maddə məhluluna salınmış potensialı sabit olan müqaisə elektroduna nəzərən təyin olunan maddənin (ionun) qatılığından (daha düzgünü aktivliyindən) asılı olan indikator elektrodunun potensialının ölçülməsinə əsaslanır. Buna misal olaraq indikator elektrodu kimi məhlula salınmış şüşə elektrodun kəsb etdiyi potensial əsasında məhlulda H_3O^+-ionlarının aktivliyinin müəyyən edilməsini (pH-metriya) göstərmək olar.

Xüsusi ionseçici elektrodların köməyi ilə digər ionların: xlorid, bromid, yodid, sianid, nitrat, sulfat, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+} və s. ionların miqdarını təyin etmək mümkündür.

Potensiometriyanın digər tətbiq sahəsi p o t e n s i o m e t r i k t i t r l ə m ə d i r. Bu metod təyin olunan ionun qatılığı ilə indikator elektrodunun potensialı (E_{ind}) arasındakı asılılığa əsasən qurulmuş titrləmə əyrisinə görə titrləmənin ek-vivalent nöqtəsinin təyininə əsaslanır ki, bu da bulanıq və rəngli məhlulların da titrlənməsinə imkan yaradır.

Polyaroqrafik metodda təyin olunan maddə məhluluna salınmış iki elektrod arasında gərginliyi tədrici artırmaqla cərəyanın şiddətini ölçürlər. Potensialın müəyyən qiymətində təyin olunan ion reduksiya olunmağa başladıqda cərəyan kəskin artmağa başlayır və bununla bağlı cərəyanın gücünün gərginlikdən *polyaroqramma* adlanan asılılıq əyrisində *polyaroqrafiya "dalğa"* əmələ gəlir. Bu dalğanın hündürlüyü təyin olunan ionun qatılığı ilə düz mütənasibdir. Polyaroqrafik dalğanın yarımdalğa potensialı isə təyin olunan ionun təbiətini müəyyən edir. Odur ki, polyaroqrafiya həm vəsfi, həm də miqdari analizdə tətbiq edilir. Polyaroqrafiya maddələrin az miqdarda təyinində geniş tətbiq edilir, sonralar isə ondan orta miqdarın təyinində istifadə olunmağa başlanmışdır.

Kulonometriya məhlulda təyin olunan ionun məruz qaldığı elektrokimyəvi prosesə sərf olunan cərəyanın miqdarının ölçülməsinə istinad edir. Cərəyanın miqdarı isə təyin olunan maddənin miqdari ilə düz mütənasibdir. Metodun əsasında Faradey qa-nunları durur.

Kulonometrik analiz sabit potensialda (dəyişən cərəyanın gücü olur) və ya sabit cərəyanda (dəyişən potensial olur) aparılır. Bununla əlaqədar kulonometriya sabit potensialda və sabit cərəyanda kulonometriyaya ayrılır. Sabit potensialda kulonometriya maddələri 0,001% nisbi səhvlə təyin etməyə imkan yaradır. Yüksək dəqiqliklə əlaqədar olaraq kulonometrik metod yüksək təmizliyə malik maddələrdə əsas komponentlərin təyinində, yarımkeçirici materiallarda tərkibin stexiometriyadan kənaraçıxma dərəcəsinin qiymətləndirilməsində istifadə olunur.

Sabit cərəyanda kulonometriya isə maddələrin az miqdarının təyinində tətbiq edilir.

Konduktometriya tərkibində təyin olunan komponent olan məhlulun elektrik keçiriciliyinin ölçülməsinə istinad

edir. Müəyyən şəraitdə məhlulun elektrik keçiriciliyi təyin olunan komponentin qatılığından asılıdır.

Konduktometriyanın üstün cəhətlərindən biri bulanıq sist-emlərin, emulsiya və suspenziyaların bu metodla analizinin mümkünlüyüdür. Qravimetrik və elektrokimyəvi metodların arasındakı sərhəddə dayanan elektroqravimetrik metodlar məhlulu elektroliz etməklə təyin olunan komponenti elektrod üzərində çökdürdükdən sonra elektrodla birlikdə çəkilməsinə əsaslanır. Elektrodun çəkisini çıxmaqla təyin olunan maddənin kütləsını tapırlar. Bu metod əsasən metalların təyinində istifadə olunur.

Analizin optiki metodları. Analızin optiki metodlarına fotometriya, nefelometriya, turbidimetriya, refraktometriya, lyuminesent analiz, polyarimetriya, spektral analiz və s. daxildir. *Fotometrik* metodların əsasında məhlulun işıq udmasının onun qatılığından düz mütənasib asılılığı durur. İşıqudmanın xarakteri maddənin təbiəti ilə bağlı olduğu halda, işıqudmanın qiyməti təyin olunan maddənin miqdarı ilə mütənasibdir. Fotometrik metodlar digər fiziki-kimyəvi metodlar arasında ən geniş yayılmış metodlardır. Praktiki olaraq bütün elementlər üçün foto-metrik metodlar işlənib hazırlanmışdır.

Fotometrik analizdə demək olar ki, bütün hallarda təyin olunan komponenti güclü işıqudma qabiliyyəti ilə fərqlənən yeni kimyəvi birləşməyə çevirirlər. Bu birləşmələr rəngli və ya ultrabənövşəyi, infraqırmızı oblastlarda işıq udan birləşmələrdən ibarət ola bilər. Bunlar içərsində ən geniş tətbiq olunanı üzvi reagentlərin vasitəsilə təyin olunan komponenti rəngli birləşmələrə çevirməkdir.

Lyuminesent analiz bu və ya digər yolla həyəcanlanmış molekul və ya atomların həyəcanlanma enerjisini və ya onun bir hissəsini işıq şəklində buraxmasına əsaslanır. Lyuminesensiya adlanan bu hadisə işıq kvantlarının,

məsələn, ultrabənövşəyi şüaların təsirindən meydana çıxırsa belə lyuminesensiya f o t o l y u m i n e s e n s i y a və ya f l y u o r e s e n s i y a adlanır. Lyuminesensiya kimyəvi reaksiyalarda, rentgen şüalarının, temperaturun təsirindən də meydana çıxa bilir. Belə lyuminesensiyalar uyğun olaraq x e m i l y u m i n e s e n s i y a , r e n t g e n o l y u m i n e s e n s i y a , k a n d o l y u m i n e s e n s i y a adlanır.

Lyuminesent analiz maddələrin cüzi miqdarlarının təyinində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Lyuminesensiya zamanı xarakterik rəngli işıq meydana çıxdığından bu hadisədən maddələrin vəsfi təyinində istifadə edilir.

Nefelometriya və turbidimetriya kobud dispers sistemlər-dən işığın dispers hissəciklərin qatılığına mütənasib səpələnmə-sinə əsaslanır. Səpələnən işığın ölçülməsinə əsaslanan metod nefelometriya, keçən ışığın ölçülməsinə əsaslanan metod isə turbidimetriya adlanır.

Spektroskopik metodlar. Spektroskopik metodlardan ən geniş yayılmışı e m i s s i y a s p e k t r a l analizidir. Qövs və qığılcım boşalması ilə həyəcanlandırılmış atom və ya ionlar özlərindən işıq enerjisi şüalandırır. Hər bir element isə özünə məxsus spektr xətləri məcmuuna malikdir. Şüalanmanın intensivliyi isə elementin nümunədə miqdarını müəyyən edir. Beləliklə, spektral analiz aparmaqla elementləri vəsfi və miqdari təyin edirlər.

Günəşin və digər göy cisimələrinin tərkibi haqqında ilk mə-lumatlar məhz spektral analiz vasitəsilə əldə edilmişdir.

Rentgen spektral analizdə maddə elektron seli ilə şüalandırılır və bu zaman meydana çıxan rentgen şüası xüsusi cihazlarla ölçülür. Şüanın dalğa uzunluğu elementin təbiəti, intensivliyi isə onun miqdarını müəyyən

edir. Odur ki, rentgen spektral analiz vəsfi və miqdari rengentspektral analizə ayrılır.

Bu metod böyük üstünlüklərə malikdir. Belə ki, çox qısa müddətdə 80-dən çox elementi 1%-ə qədər nisbi səhvlə təyin etmək mümkündür.

On altıncı fəsil

KİMYA VƏ EKOLOGİYA

16.1 EKOLOJİ PROBLEMLƏR

Ətraf mühitin çirklənməsi. Elmi-texniki tərəqqi bir tərəfdən insan həyatını durmadan yaxşılaşdırdığı halda, digər tərəfdən müxtəlif, o cümlədən ekoloji problemlər yaradır. İnsan fəaliyyətinin nəticəsi olaraq ətraf mühitə çoxlu sayda və böyük miqdarda zərərli maddələr daxil olur. Ən çox zəhərli elementlərə dövri sistemin II, V və VII qruplarının ağır metalları və qeyri-metalları daxildir (cəd. 16.1). Zəhərli metallara həmçinin vanadium, litium və bütün radioaktiv metallar aid edilir. Bunlar içərisində *berillium, civə, qurğuşun, kadmium, arsen, stibium, tellur və radioaktiv metallar ən zəhərli maddələr hesab olunur.* Zəhərli elementlər təbii dövranda (şək. 16.1) iştirak edərək öz dövranını heyvan və insan orqanizmlərində başa çatdırırlar və orqanizmdə toplanmaq qabiliyyətinə malik olurlar. Təhlükəli elementlər sırasına həmçinin adi şəraitdə qaz halında olan ftor və xlor da aid edilir. Digər tərəfdən xlor bir çox maddələr ilə reaksiyaya girərək olduqca güclü zəhərlər, məsələn, dioksin (bax 13.3) əmələ gətirmə xassələrinə malikdir.

İnsan fəaliyyətinin nəticəsi olaraq ətraf mühitə çoxlu sayda qeyri-üzvi və üzvi zəhərli maddələr daxil olur. Bunlara polixlorfenilləri, politsiklik aromatik karbohidrogenləri (13.3) və s.misal göstərə bilərik. Bunlardan bəziləri insanların kütləvi zəhərlənməsinə səbəb olur. Məsələn, Bxopalda (Hindistan) zəhərli metilizosianat yarımməhsulunu istehsal edən zavodda baş verən qəza 2500 insanın məhvi ilə nəticələnmişdir. Digər zəhərli maddələr uzun müddətli təsirə malik olurlar. Bunlara zəhərli pestisidlər daxildir.

Qeyd etmək lazımdır ki, müəyyən zəhərli maddələr təbiətdə parçalanmaya məruz qalaraq az zərərli maddələrə çevrilir və ya

tamamilə zərərsizləşirlər. Bununla yanaşı göstərilən xarakterli proseslərin əksinə olan proseslər də özünü büruzə verir.

Cədvəl 16.1 Zəhərli elementlərin dövri sistemdə yerləşməsi

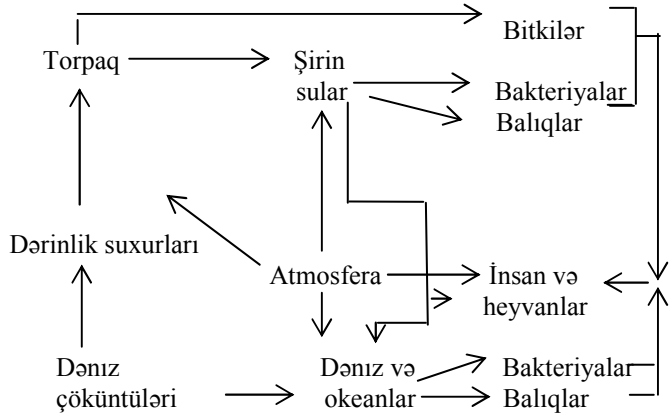
Dövr-lər	Elementlərin qrupları												
	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	II B	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
2	-	-	-	-	-	-	-	*Be*	-	-	-	-	F_2
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	P		Cl_2
4	Cr	Mn	-	Co	Ni	Cu	-	-	Ga	-	*As*	Se	Br_2
5	-	-	-	Rh	Pd	Aq	*Cd*	-	İn	-	*Sb*	*Te*	-
6	-	-	Os	-	Pt	Au	*Hg*	-	Tl	*Pb*	Bi	-	-

Cədvəldə ən çox zəhərli elementlər yağlı şriftlə (kursivlə) göstərilmişdir

Civə bəzi bakteriyaların təsirindən çox güclu zəhərli təsirə malik üzvi birləşmələr əmələ gətirir. Belə birləşmələr hüceyrənin membranından keçərək orqanizmə uzun müddətli zərərli təsir göstərir. Bu tip birləşmələrə misal olaraq civə dimetili $Hg(CH_3)_2$ göstərmək olar. Eləcə də bəzi dəniz bitkiləri aromatik karbohidrogenlərdən kanserogen birləşmələr, məsələn, benzapiren sintez edir. Hazırda insan öz həyat fəaliyyəti ilə litosferə, atmosferə və hidrosferə vurduğu ziyanlar nəticəsində meydana çıxan ekoloji problemlər məhəlli xarakterdən çıxaraq planetar xarakter daşıyır.

Elektrostansiyalar, nəqliyyat və müəssisələr tərəfindən atmosferə külli miqdarda zəhərli maddələr daxil olur və bu birləş-

mələrin miqdarı daim artır. Atmosferə daxil olan maddələr ətraf mühitlə təsirdə olaraq olduqca müxtəlif zərərli maddələrə çevrilir. Bu maddələr qaz, maye damcıları və bərk hissəciklər şəklində hava cərəyanları ilə böyük məsafələrə paylanmış olur. Son illər yer kürəsinin bir çox ərazilərində pH-ı 7-dən kiçik olan "turşu yağışları" baş verir. Atmosferə daxil olan antropogen tullantılar, "istixana effekti" daxil olmaqla qlobal miqyasda ekoloji çətinliklər yaradır. Atom energetikasının inkişafı ilə bağlı böyük miqyasda ərazilərin radioaktiv çirklənməyə məruz qala bilməsi təhlükəsi insanların daim narahatlığına səbəb olur. Buna əyani misal olaraq Çernobıl qəzasını göstərə bilərik.



Şəkil 16.1. Zəhərli elementlərin təbii dövranı

Çoxlu miqdarda zərərli komponentlər su hövzələrinə daxil olur. Hidrosferin çirklənməsinin başlıca səbəbi təmizlənməmiş və ya lazımi səviyyədə təmizlənməmiş sənaye, məişət və kənd təsərrüfatı müəssisələrinin çirkab sularının su hövzələrinə axıdılması ilə bağlıdır. Nəticədə çaylar və dənizlər zəhərli metallarla, səthi aktiv maddələrlə, neft məhsulları ilə və s. çirklənmiş olur. Yer kürəsində sərf olnunan təmiz su çay sularının 40 %-ni təşkil edir. Əgər su hövzələrinin çirklənməsi hazırkı templə

davam edərsə, şirin su ehtiyatlarının tükənməsi təhlükəsi çox da uzaqda deyildir. Ətraf mühitə vurulan zərərin olduqca geniş miqyas daşıması ekoloji problemlərin bəşəriyyətin diqqət mərkəzində olmasına gətirib çıxartmışdır.

Ekoloji problemlərin həllində kimyanın rolu. Kimyəvi proseslər ekoloji problemlərin meydana çıxmasında böyük rol oynayır. Elektrostansiyaların, nəqliyyatın, sənaye və kənd təsərrüfatı müəssisələrinin zərərli tullantılarının çox hissəsi müxtəlif kimyəvi reaksiyaların oksidləşmə (yanma), reduksiya və.s məhsullarından ibarətdir. Bu proseslərin mahiyyətinin mütəxəssislər tərəfindən dərindən mənimsənilməsi meydana çıxaçaq mənfi nəticələrin təsirini azaltmağa və aradan qaldırmağa imkan yaradır.

Təbiətə zərərli təsir göstərən mənbələrdən biri də kimya sənayesi müəssisələridir. Hal-hazıra kimi ətraf mühitə təbiətin alışmadığı 3 milyondan çox yeni kimyəvi maddələr daxil olduğu müəyyən edilmişdir. Digər tərəfdən kimyanın nailiyyətlərindən istifadə edilməsi ekoloji problemlərin həll edilməsində mühüm şərtdir. Kimya sənayesinin istehsal etdiyi bir çox reagentlər, adsorbentlər, iondəyişdirici qətranlar və digər sənaye məhsulları çirkab suların və digər tullantıların təmizlənməsində əvəzsiz pol oynayır.

Kimya sənayesinin qarşısında duran ən mühüm məsələlərdən biri ilkin xammaldan kompleks istifadənin səviyyəsini artırmaqdır. Ekoloji problemlərin aradan qaldırılmasının ən əsas yollarından biri xammalın işlənməsinin ziyansız və tullantısız texnologiyalarının işlənib hazırlanmasıdır.

Beləliklə, insanların litosferə, hidrosferə, atmaosferə təsiri planetar xarakter daşıdığından bəşəriyyəti gələcək fəlakətlərdən qorumaq üçün adekvat tədbirlərin görülməsi olduqca mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

16.2 HAVA HÖVZƏSİNİN QORUNMASI.

Atmosferə daxil olan zərərli tullantılar. Atmosferə daxil olan əsas antropogen tullantılara elektrosatansiyalarda, qazanxanalarda, sənaye sobalarında və daxiliyanma mühərriklərində üzvi yanacağın yanmasından əmələ gələn maddələrlə yanaşı, filizlərin işlənməsindən və müxtəlif kimyəvi məhsulların alınması ilə bağlı atmosferə daxil olan tullantılar daxildir.

1990-ci illərdə planet üzrə atmosferə daxil olan antropogen tullantılar ayrı-ayrı maddələr üzrə *ton/il* hesabı ilə aşağıdakı kimi olmuşdur:

Toz və qurum – $(8\text{-}10).10^8$; dəm qazı – $(2\text{-}3).10^8$

Kükürd oksidləri –$(8\text{-}15).10^7$; azot oksidləri–$(4\text{-}8{,}5).10^7$

Bununla yanaşı atmosferə karbohidrogenlər, qurğuşun, civə, arsen, uçucu kimyəvi maddələr və məhsullar, radioaktiv izotoplar da daxil olur. Xüsusən böyük şəhərlərin atmosferi daha çox çirklənməyə məruz qalır. Onların atmosferində CO, NO_x, SO_x, bərk hissəciklər üstünlük təşkil edir. Tullantıların əsas hissəsini istilik elektrostansiyalar, metallurgiya müəssisələri, neft çıxartma və neft ayırma müəssisələri və avtonəqliyyat tərəfindən atmosferə daxil olur. Zərərli atmosfer tullantılarının içərisində yanacağın yanma məhsulları əsaslı yer tutur.

Yanacaqların yanma məhsulları onların tərkibindən və yanma şəraitindən asılıdır. Sənaye sobalarında, elektrostansiyalarda, daxiliyanma mühərriklərində və digər qurğularda yanacaq yandıqda həmişə H_2O, CO_2 və CO əmələ gəlir. Yanma məhsullarının tərkibində CO_2 və CO-nun nisbəti bir çox amillərdən və ilkin növbədə yanacaqla havanın nisbətindən asılıdır. Yanacağın yanma prosesində hava kifayət qədər iştirak etməzsə yanma məhsullarında CO-nun və qurumun payı artır və bununla əlaqədar yanacağın faydalı iş əmsalı aşağı düşür. Digər tərəfdən havanın artıq olması da müəyyən çətinliklər yaradır. Belə ki,

havanın qızmasına sərf olan yanacağın miqdarı artmış olur. Yanacaq-hava qarışığının temperaturu müəyyən sahələrdə yanacağın yanma temperaturundan aşağı düşə bilər ki, bu da yanacağın müəyyən hissəsinin yanmaya imkan tapmamasına səbəb olur. Odur ki, yanacaqla hava arasında optimal nisbəti gözləmək tələb olunur. Adətən bunu yanma məhsullarının tərkibində CO_2 və CO nisbətinə nəzarət etməklə tənzim edirlər. Bununla yanaşı yanacağın yanma məhsullarının tərkibinə kükürd və azot oksidləri, azot, həmçinin reaksiyaya daxil olmayan oksigen və digər maddələr daxil olmuş olur. Kükürd oksidləri kükürdün və kükürdlü birləşmələrin oksidləşməsindən əmələ gəlir:

$$S + O_2 = SO_2; \qquad 2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Azot oksidlərinin əsas hissəsi atmosferə, avtonəqliyyatlardan və elektrik stansiyalarından daxil olur. Azot oksidləri həm hava azotunun, həm də yanacaq azotunun oksidləşməsindən meydana çıxır. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə zəncirvari mexanizmlə baş verir:

$$O_2 + N_2 \rightarrow NO_2 + N^*$$

$$N^* + O_2 \rightarrow NO + O^*$$

$$N^* + O^* \rightarrow NO^*$$

Atomlar və molikulyar oksigen zəhərli qaz olan ozonu əmələ gətirir.

Oksidləşmə prosesində yanacağın oksidləşməsi və ya parçalanması zamanı əmələ gələn radikallar, məsələn, CH: əmələ gəlir:

$$CH^* + N_2 \rightarrow HCN + N^*$$
$$OH^* + N^* \rightarrow NO + H^*$$

Göstərilən proseslər günəş şüaları təsiri nəticəsində sürətlənir.

Yanma məhsullarının tərkibinə həmçinin kanserogen xassəli maddələr, məsələn, benzapiren daxildir. Bərk yanacağın yanma məhsullarında xeyli miqdar bərk maddələr: kül, qurum və s. olur.

Yanma məhsullarının miqdarı və tərkibi ilkin yanacağın tərkibindən və yanma şəraitindən asılıdır (cəd.16.2).

Cədvəl 16. 2. Gücü 1000 MV olan istilik elektrostansiyasının illik qaz tullantıları (min t on).

Tullantı	Yanacağın növü		
	Qaz	Mazut	Kömür
SO_2	0,01	52,66	139,00
N_x	12,08	21,70	20,88
SO	Cüzi miqdarda	0,08	0,21
Bərk hissəciklər	0,46	0,73	4,49

Cəd.16.2-dən görünür ki, mazutun və kömürün yanmasından əmələ gələn əsas zərərli maddələr kükürd və azotun oksid-lərindən, qazın yanmasından əmələ gələn zərərli maddələr isə azot oksidlərindən ibarətdir. Bundan əlavə, kömürlə işləyən elektrostansiyaların tərkibində civə, berillium, qurğuşun, kalium, xrom, sürmə (stibium), vanadium, manqan və digər ekoloji təhlükəli elementlər ola bilər.

Azot və kükürd oksidlərindən ibarət ümumi tullantıların uyğun olaraq 70%-dən və 40%-dən çoxu energetika sənayesinin payına düşür.

Atmosferin çirklənməsinə nəqliyyat da əsaslı təsir göstərir. Orta hesabla bir avtomobil nəqliyyatı hesabına atmosferə ildə 135 kq CO, 25 kq NO_x, 20 kq karbohidrogen, 4 kq SO_x, 1,2 kq bərk hissəciklər daxil olur.

Hal-hazırda dünyada təxminən bir milyarddan çox avtomobil olduğunu və bu sayın daima artdığını qəbul etsək atmosferə

daxil olan zərərli tullantıların nə dərəcədə böyük miqyasa malik olmasını təsəvvür etmək çətin deyildir.

Son illər avtomobillərin və uyğun olaraq tullantıların kütləsi şəhərlərdə xeyli artmışdır. Böyük şəhərlərdə smoq adlanan xüsusi hadisənin yaranmasına, yəni zəif cərəyan edən havada nəqliyyatın, müəssisələrin, yanğın və fotokimyəvi təsir məhsullarından ibarət zərərli tullantıların toplanmasına səbəb olur.

Hazırda atmosferə daxil olan antropogen tullantılar nəinki, ətraf mühitə, kontinentlərə və hətta yerin iqlim şəraitinə təsir göstərir. Belə qlobal təsirlər sırasına "istixana effekti", turşu yağışları və ozon təbəqəsinin dağılması mümkünlüyü daxildir.

Turşu yağışları. Kükürd oksidlərinin və NO_2-nin su ilə qarşılıqlı təsirindən atmosferdə H_2SO_3, H_2SO_4 və HNO_3 əmələ gəlir:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

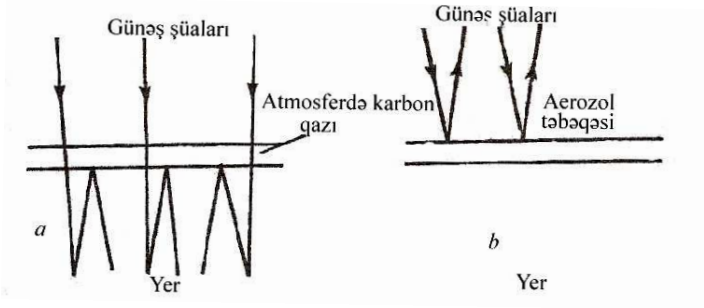
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

Əmələ gələn bu turşular kiçik damcılar (0,1-1,0 mkm) şəklində böyük və hətta yüz kilometrlərlə məsafələrə paylanaraq turşu yağışları şəklində torpağa daxil olur. Bu yağışların pH-ı 5,6 bəzən isə 4-ə bərabər olur. Torpağa daxil olan yağış suyu ion mübadiləsi hesabına neytrallaşır. Aşağı pH-a malik olan yağışlar torpağın mübadilə tutumu kifayət dərəcədə olmadıqda zəhərli ağır metalları həll etməklə torpağı turşulaşdırır, məhsuldarlığı aşağı salır və meşələrə ziyan vurur.

Eləcə də göllərin və gölməçələrin turşulaşması onların nəticə etibari ilə ölü vəziyyətinə düşməsinə səbəb olur. Turşu yağışları həmçinin metalların korroziyaya uğramasına, mərmər və əhəng daşı konstruksiyalarının, incəsənət əsərlərinin dağılmasına səbəb olur.

“İstixana effekti”. Karbon 4-oksid günəş şüasını atmosferə buraxdığı halda, Yerin infraqırmızı şüalanmasını atmosferə buraxmır, yəni özünü istixanalarda istifadə olunan polietilen örtüyü kimi aparır (şək.16.2 *a*).



Şəkil 16.2. CO_2 (a) və aerozolların (b) günəş və infraqırmızı şüaların keçməsinə və əks olunmasına təsiri

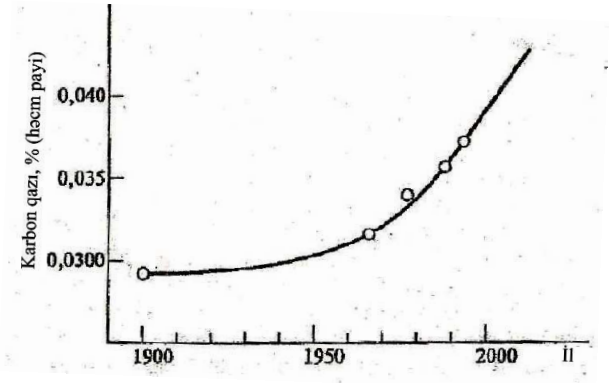
İstifadə olunan yanacağın miqdarı artdıqca atmosferə daxil olan karbon qazının miqdarı da çoxalır (şək. 16.3). 2050-ci ildə atmosferdə karbon qazının miqdarının 1978-cı ilə nisbətən iki dəfə arması nəticəsində Yerdə tempertaturun orta hesabla 2,5-3,5K yüksəlməsi deməkdir. Bu isə buzlaqların əriməsi və Dunya okeanının səviyyəsinin qalxmasına gətirib çıxarar.

Müəyyən mütəxəssislərin hesablamalarına görə 2050-ci ildə Okeanın səviyyəsinin 4-5m qalxması olduqca böyük ərazilərin su altında qalması ilə nəticələnə bilər.

Karbon qazına oxşar olaraq neft və qazın çıxarılmasından, emalından, buzlaqlar əridikdə qaz kriohidratlardan (klatratlardan) atmosferə daxil olan metan və digər karbohidrogenlər də “istixana effektinə” malikdirlər.

Təbii proseslər və insanların həyat fəaliyyəti nəticəsində atmosferə daxil olan tullantıların əmələ gətirdikləri bərk və maye aerozollar müəyyən dərəcədə istixana effektini kompensasiya etmiş olur, yəni belə aerozollar atmosferin günəş şüalarını

buraxmaq qabiliyyətini azaldır ki, bu da yer səthinin orta temperaturunun aşağı düşməsinə səbəb olur (şək.16.2*b*). Buna baxmayaraq atmosferə daxil olan karbon qazının miqdarını azaltmaq tələb olunur. Hələlik bu problemin həllinə nail olmağa imkan verən əlverişli iqtisadi yol müəyyən deyildir.



Şəkil 16.3. CO_2-nin atmosferdə artması

Havanın çirklənmədən qorunması. Havanın çirklənmədən qorunması bəşəriyyət qarşısında duran ən mühüm və mürəkkəb məsələlərdən biridir. Bu problemin həlli aşağıdakı üç istiqamətdə aparılır:

1.Tullantıların zərərsizləşdirilməsi; 2.Yanacağın tərkibinin dəyişdirilməsi; 3.Enerjinin çevrilməsinin yeni metodları və texnologiyalarının işlənilməsi.

İlkin mərhələ olaraq birinci yoldan istifadə olunur. Tullantıları atmosferin yuxarı təbəqələrinə səpələmək üçün elekti\rik stansiyalar da hündür bacalardan istifadə olunur. Elektrik stansiyalarında və metallurji zavodlarda yanacağın yanmasından alınan külü yanma məhsullarından ayırmaq üçün kül tutucularından, bəzi qazları və bərk hissəcikləri tutmaq üçün süzgəclərdən, adsorberlərdən istifadə edilir.Turşu xarakterli azot və kükürd oksidlərini tutmaq üşün isə əsasi xassəli maddələrdən istifadə edilir.

Kükürd oksidlərini neytrallaşdırmaq üçün əhəngdən, əhəng daşından, maqnezium oksiddən və digər maddələrdən istifadə olunur:

$$SO_2 + CaCO_3 + 1/2H_2O = CaSO_3.1/2\ H_2O + CO_2$$
$$SO_2 + Ca(OH)_2 = CaSO_3.1/2\ H_2O + 1/2\ H_2O$$
$$SO_2 + MqO + 6H_2O = MqSO_3.6H_2O$$
$$SO_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O = 2NH_4HSO_3$$

Azot oksidlərini neytrallaşdırmaq üçün isə əhəngdən, codadan, ammonyak və digər maddələrdən istifadə olunur:

$$2NO_2 + Na_2CO_3 = NaNO_3 + NaNO_2 + CO_2$$
$$4NO_2 + 2NH_4OH = NH_4NO_3 + NH_4NO_2 + H_2O$$
$$4NO_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + Ca(NO_2)_2 + 2H_2O$$

Azot oksidlərini katalitik reduksiya etməklə də zərərsizləşdirirlər:

$$4NO + CH_4 = 2N_2 + CO_2 + 2H_2O$$
$$2NO_2 + CH_4 = N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

Kükürdün oksidlərini və dəm qazını kotalitik oksidləşdirmək olar:

$$SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$$
$$SO_3 + H_2O = H_3SO_4$$
$$CO + 1/2H_2O = CO_2$$

Yanma məhsullarının və metallurji zavodların tullantılrının zərərsizləşdirilməsı baha başa gələn proseslərdir va hava hövzəsinin qorunması üçün yeni metodların işlənilməsi gündəlikdə duran ən mühüm məsələlərdən biridir.

Hazirda alimlər yanacağın istifadəsinin enerjikimyəvi metodlarının işlənməsi üzərində tədqiqat işləri aparırlar. Bu metodların əsasında yanacağın əvvəlcədən kimyəvi işlənməsi,

tərkibindəki kükürddən təmizlənməsi və fraksiyalara ayrılması durur. Bu fraksiyaların bəziləri kimya sənayesində qiymətli xammal kimi, digərləri isə elektrik stansiyalarında yanacaq kimi istifadə oluna bilər. Təmizlənmiş yanacaq aydındır ki, daha az zərərli tullantılar əmələ gətirəcəkdir.

Hava hövzəsini əsaslı şəkildə qorumaq üçün elektrik enerjisinin alınmasının daha effektiv üsullarından istifadə, ziyansız tulantılara malik olacaq enerjinin çevrilməsinin yeni metodlarının və qurğularının işlənilməsi, az ziyanlı maddələrin tətbıqi tələb olunur. Əgər yanacaq kimi hidrogendən istifadə geniş miqyasda tətbiq edilərsə hava hövzəsinin çirklənməsinin qarşısı kifayət qədər alınmış olar.

Hidrogen energetikası. Enerjinin kimyəvi formada (qaz şəkilində) ötürülməsi elektrik enerjisinin ötürülməsindən kifayət qədər ucuz başa gəlir. Hazırda gələcəkdə enerjinin ötürülməsi və paylanmasında hidrogendən istifadə etmək üçün geniş tədqiqat işləri aparılır. Hidrogenin yanma məhsulu su olduğundan hidrogendən yanacaq kimi istifadə edilməsi atmosferin çirklənmə dərəcəsini kifayət qədər azaltmış olar.

Təbiətdə hidrogen birləşmələrinin zəngin yataqları vardır. Hidrogen oksigendə yandıqda çoxlu miqdarda istilik ayrılır. Odur ki, hidrogen sənayedə və məişətdə, müxtəlif birləşmələrin sintezində və elektrokimyəvi generatorların köməyi ilə elektrik enerjisinin alınmasında geniş istifadə oluna bilər.

Hidrogen energetik sistemi hidrogenin alınması qurğusundan, onun ötürülməsini, paylanmasını və istifadəsini təmin edən yarım sistemlərdən və qurğulardan ibarət olmalıdır.

Hidrogenin alınmasının çoxlu üsulları vardır. Bunlardan ən geniş tətbiq olunan üsullara su-buxar konversiyası və elektroliz üsulları daxildir. Son illər hidrogenin fotokimyəvi üsulla alınmasına böyük diqqət yetirilir. Termonüvə reaktorlarının işlənməsi perspektivində hidrogenin suyun termiki parçalanmasından alınması iqtisadi cəhətdən daha əlverişli ola bilər.

Hidrogeni metanın və kömürün su buxarı ilə konversiyasından aşağıdakı tənliklər üzrə almaq olar:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

$$C + H_2O = CO + H_2$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Bu zaman əmələ gələn karbon qazını və digər konversiya məhsullarını hidrogendən ayırmaq lazım gəlir. Bu problem hələlik tam həll edilməmişdir. Hidrogenin gələcəkdə alınmasının nəzərdə tutulan üsullarından biri də atom elektrik stansiyalarında suyun elektrolizindən alınması üsuludur. Bu zaman hidrogenlə yanaşı alınan oksigen sənayedə və məişətdə tətbiq oluna bilər. Eyni zamanda hidrogenin fotokimyəvi üsulla alınması üzərində də işlər aparılır. Termonüvə energetikasının işlənməsində hidrogenin termokimyəvi üsulla alınması daha əlverişli hesab edilir. Bu metodun tətbiq edilməsi üçün hidrogenlə oksigenin bir-birindən ayırmaq problemini həll etmək lazım gəlir. Bioloji katalizatorların iştirakı ilə hidrogenin fotokimyəvi üsulla alınması da böyük maraq kəsb edir.

Elektrokimyəvi energetika. Energetika sistemində yeni istiqamət kimi elektrokimyəvi energetika enerjinin alınması və toplanması mərhələlərini özündə cəmləşdirir. Elektrik enerjisinin alınması yanacaq elementlərində həyata keçirilir. Bu elementlərin işləmə prinsipi §9.7-də verilmişdir. Əksər yanacaq elementlərində cərəyan əmələgətirici reaksiya hidrogenin oksidləşmə reaksiyasından ibarətdir:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Hidrogeni isə metanın və ya kömürün su buxarı ilə konversiyasından alırlar.

Qələvi elektrolitli yanacaq elementlərində yalnız təmiz hidrogen və oksigendən istifadə etmək olar. Odur ki, belə elementlər ancaq kosmosda tətbiq sahəsinə malikdirlər. Qalan yanacaq elementlərində həm təmiz, həm də texniki hidrogendən və habelə H_2, CO_2 və H_2O qarışığından istifadə olunur. Bütün yanacaq elementlərində katalizatorları zəhərləyən zərərli qarışıqlar kükürd birləşmələrindən, aşağı və orta temperaturlu yanacaq elementlərində isə CO-dan ibarətdir. Son illər metanolun oksidləşməsi əsasında işləyən yanacaq elementlərinin işlənib hazırlanması sahəsində də tədqiqatlar aparılır.

Yanacaq elementində oksidləşdirici və yanacaq fəza cəhətdən bir-birindən ayrı olduqlarından, hətta yüksək temperaturda belə istilik maşınlarına nisbətən kifyət qədər az CO və azot oksidləri əmələ gəlir.

Elektrokimyəvi enerji qurğularının zərərli tullantiları istilik maşınları ilə müqayisədə 1,5-2 tərtib az olur. Digər tərəfdən elektrokimyəvi enerji qurğularının faydalı iş əmsalları da istilik maşınları ilə müqayisədə 1,5-2 dəfə çoxdur.

Hal-hazırda gücü 10 kBt-dan 11kVt-a ədər olan elektrokimyəvi enerji qurğuları işlənib hazırlanmışdır. Bunlardan bəziləri artiq bu və ya digər sahələrdə müvəffəqiyyətlə istifadə olunur. İlkin mərhələdə belə qurğular uzaq rayonların, qəsəbələrin, ayrı-ayrı yaşayış və sənaye binalarının, ticarət və idman mərkəzlərinin və s. avtonom enerji təchizatında tətbiq ediləcəkdir. Daha sonra isə belə qurğuların ucuz başa gəlməsini və xidmət müddətlərinin artırılmasını təmin etdikcə onlar elektrik enerjisinin mərkəzləşmiş generasiyasında istifadə olunacaqdır.

Elektromobil problemi. Nəqliyyat qurğularının zərərli tullantılarının azaldilması probleminin həll edilməsinin ən əsaslı yollarından biri daxiliyanma mühərriklərinin ekoloji təmiz qurğularla və ilk növbədə akkumlyator batareyaları və ya elektrokimyəvi enerji qurğuları ilə əvəz edilməsidir. Belə akkumlyatorlar yüksək xüsusi enerji və vahid kütləyə düşən güclə,

ekoloji təmizliklə, xidmət sadəliyi və ucuz başa gəlməsi ilə xarakterizə olunmalıdır. Ənənəvi akkumlyatorlar göstərilən tələbatların heç də hamısına cavab vermir. Belə ki, qurğuşun akkumlyatorlar həddən artıq ağır olur və birdəfəlik yüklənmədə elektromobilin 60 km/saat sürətlə 70-90 km məsafəni qət etməyə imkan verir. Odur ki, belə elektromobillər şəhər daxili sənaye yüklərinin, məhsulların və s. daşınmasında istifadə oluna bilər.

Nikel-kadmium akkumlyatorları baha başa gəlir və zəhərli kadmiuma malikdir. Kadmiumu intermetalloidlə əvəz etməklə nikel-metalhidrid (Ni-MH) akkumlyatoru əldə edirlər. Belə akkumlyator birdəfəlik yüklənmədə elektromobilin 120-140 km məsafəni qət etməyə imkan verir.

Yeni akkumlyatorlar – qələvi elektrolitli hava-sink və qeyri-su elektrolitli litium akkumlyatorları elektromobilin 150-300km məsafə qət etməsini təmin edir.

Hazırlanan elektromobillərin digər istiqaməti hidrogen və metanolla işləyən yanacaq elementləri əsasında elektrokimyəvi enerji qurğularından istifadə etməkdir. Hazırda bərk polimer elektrolitli yanacaq elementləri əsasında hazırlanmış bir heçə elektrobus və elektromobil sınaqdan keçirilir.

Beləliklə, istilik elektrostansiyaları, daxiliyanma mühərrikləri, metallurji və digər zavodlar tərəfindən atmosferə küllü miqdarda zərərli qazlar, ilk növbədə azot və kükürd oksidləri və dəm qazı daxil olur. Bu tullantıların azaldılması və onların neytrallaşdırılması üçün müxtəlif tədbirlər həyata keçirilir. Lakin bu tədbirlər kifayət qədər effektli deyildir. Yeni daha səmərəli texnologiyaların və qurğuların yaradılmsı, hidrogen və elektrokimyəvi energetikanın inkişafı və elektromobillərin yaradılması olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edir.

16.3.SU HÖVZƏSİNİN QORUNMASI

Çirkab sularının xarakteristikası. İstehsalat və məişətdə istifadə olunmuş və bununla əlaqədar müxtəlif çirklənmələrə məruz qalan sular çirkab sular adlanır. İstehsalatın növündən asılı olaraq çirkab suların tərkibi olduqca müxtəlif olur. Çirkab sularının tərkibində sianidlər, arsen birləşmələri, selen, civə, qurğuşun və s. kimi müxtəlif zəhərli maddələr ola bilər.

Ən çox qarışıqlar kimya, dağ-mədən, sellüloza-kağız , neft sənayesində və kömürün işlənilmə sahələrində tətbiq olunmuş suların tərkibində olur. Belə suların tərkibində turşular və ya qələvilər, duzlar, neftin və kömürün işlənmə məhsulları və s. vardır.

1 kVt saat elektrik enerjisi hasil etmək üçün 200-400 l su tələb olunur. 1000 MVt gücünə malik istilik elektrik stansiyasının ildə 1,2-1,6 m^3 su, həmin gücdə atom elektrik stansiyasının işləməsində isə ildə 3 m^3 sudan istifadə olunur. Böyük gücə malik stansiyalarda sutka ərzində 1000 ton və daha çox çirklənmiş su kənara buraxılır.

İlkin suyun tətbiq edildiyi sahələrdən asılı olaraq çirkab sular bir neçə növə ayrılır:

1. Reaksiya nəticəsində alınan sular (*reaksiya suları*).
2. Xammalın (məsələn, kömürün) tərkibinə daxil olan sular (*ilkin sular*)
3. Sulu mühitlərdə gedən reaksiyalar nəticəsində alınan sular (*ana məhlullar*).
4. Cihazların və məhsulların soyudulmasında istifadə olunmuş sular (*soyuducu sular*).

Göstərilən növ sular çirklənmə dərəcəsinə görə bir-birindən əsaslı fərqlənir. Məsələn, coyuducu sular ən az çirklənmə dərəcəsinə malik olurlar. Odur ki, hər növ suyun özünəməxsus təmizlənmə metodu vardır.

Cirkab suların tərkibcə bir-birindən əsaslı fərqlənməsinə baxmayaraq onlardakı qarışıqları qruplara ayırmaq olar. Qarışıq hissəciklərin ölçüsünə görə çirkab suları dispersli, kolloid və

həqiqi sistemlərə təsnif etmək olar. Sonuncunu isə ion və molekulyar tərkibli həqiqi məhlullara ayırırlar.

Mühitin pH-dan asılı olaraq çirkab sular qələvili, turş və neytral sulara təsnif olunur.

Çirkab sular bir sıra texniki göstəricilərlə xarakterizə olunurlar. Bunlara codluq, pH, oksidləmə qabiliyyəti, oksigenə biokimyəvi tələbat (bax 12.3), həll olmayan qarışıqların miqdarı, duzların ümumi miqdarı və s. daxildir.

Çirkab suların təmizlənmə üsulları. Çirkab sular müxtəlif olduqlarından onların təmizlənmə metodları da müxtəlifdir.

Qarışıqlara təsiri baximdan bütün metodlar iki qrupa ayrılır:

1. *Destruktiv metodlar*. Bu metodlarda qarışıqları parçalayaraq qaz şəklində ayırırlar və ya onları ziyansız hala salırlar.

2. *Regenerativ metodlar*. Bu üsullarla qarşıqları ayiraraq istifadəyə verirlər. Bu və ya digər metodun seçilməsi iqtisadi əlverişlilik baxımından həyata keçirilir.

Texnoloji əlamətlərinə görə çirkab sularun zərərsizləşdirilməsi metodlarını üç qrupa ayırırlar: suspenziyalaşmış və emulqalanmış qarışıqlardan təmizlənmə, həll olmuş qarışıqlardan təmizlənmə, çirkab suların aradan çıxarılması və məhv edilməsi.

Çirkab suların suspenziyalaşmış və emulqalanmış qarışıqlardan təmizlənməsi. Çirkab suların kobud dispersli qarşıqlardan təmizlənməsi suyun saxlanılması, süzmə və flotasiya yoli ilə həyata keçirilir. Çirkab suyun saxlanılması dövri və fasiləsiz təsirdə olan iri həcmli sistemlərdə həyata keçirilir. Qarışıqlardan təmizlənmə suyu asılqan çöküntü təbəqəsindən keçirməklə sürətləndirilir. Flotasiya yolu ilə qarışıqlardan təmizlənmənin əsasında asılqan hissəciklərin qaz qabarcıqları ilə əmələ gətirdikləri hissəciklər qruplaşmasının suyun səthinə qalxmasından sonra ayırmaq prosesləri durur. Süzmə adətən digər təmızlənmə üsullarını həyata keçirdikdən sonra yekun mərhələ kimi tətbiq olunur.

Təmizlənən çirkab suyun tərkibindən və turşuluğundan asılı olaraq süzülən materiallar qum, kvars, dolomit, mərmər, maqne-

zit, polimerlər və s. ola bilər. Kolloid hissəciklərdən təmizlənmə koaqulyasiya metodu (bax 8.10) ilə yerinə yetirilir.

Çirkab suların qeyri-üzvi qarışıqlardan təmizlənməsi. Qarışığın növündən və qatılığından asılı olaraq reagent, ionmübadilə, elektrokimyəvi və digər təmizləmə metodlarından istifadə olunur.

Reagent metodlarına suyun neytrallaşdırılması, çökdürmə, oksidləşdirmə və reduksiyaetmə daxildir. Əgər çirkab su turşu xarakterli olarsa onu əsasi reagentlərlə: $Ca(OH)_2$, NaOH, $CaCO_3$, Na_2CO_3, MqO və ya $MqCO_3$, NH_3-lə və s. neytrallaşdırırlar.

Sənayedə turş və əsasi çirkab suların qarşılıqlı neytrallaşmasından da istifadə olunur.

Bəzi ionları (Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+} və s.) çətin həll olan duzlar şəklində çökdürüb ayırmaq mümkündür. Məsələn, qurğuşunu $PbSO_4$ şəklində çökdürməklə ayırmaq olar.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının köməyi ilə zərərli qarışıqları zərərsiz və ya məhluldan asan ayrila bilən birləşmələrə çevirmək olar. Məsələn, sianidionlarını hipoxloridlə oksidləşdirməklə onun zəhərli təsirini aradan qaldırırlar:

$$2CN^- + 5OCl^- + 2H^+ = 2CO_2 + N_2 + 5Cl^- + H_2O$$

Hidrazini hava oksigeni ilə azota qədər oksidləşdirmək olar:

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$$

Çirkab suların qarışıqlardan təmizlənməsində iondəyişmə metodundan geniş istifadə olunur (bax 8.9). Bunun üçün həm kationlaşdırma, həm də anionlaşdırmadan istifadə olunur. Kationlaşdırma zamanı çirkab suyun kationları kationitin zərərsiz kationları ilə mübadilə olunur. Məsələn, şirkab sudan Cd^{2+}-ionlarını ayırmaq üçün Na-kationlaşdırmadan istifadə edilir:

$$2RNa^{+}(\text{kationit}) + Cd^{2+}(\text{məh.}) = R_2Cd^{2+}(\text{kationit}) + 2Na^{+}\ (\text{məh.})$$

İondəyişmə qətranlarının köməyi ilə çirkab suları radioaktiv kationlardan, məsələn, Sr^{2+}-dan təmizləmək mümkündür:

$$2RH^{+}(\text{kationit}) + Sr^{2+}(\text{məh.}) = R_2Sr^{2+}(\text{kationit}) + 2H^{+}(\text{məh.})$$

Anionlaşdırma zamanı çirkab suların zərərli anionları anionitin zərərsiz anionları ilə mübadilə olunur. Məsələn, anionlaşdirma yolu ilə çirkab sulardan sianid-ionlarını ayırmaq olar:

$$CN^{-}(\text{məh.}) + ROH^{-}(\text{anionit}) = RCN^{-}(\text{anionit}) + OH^{-}(\text{məh.})$$

Çirkab suların təmizlənməsində həmçinin elektrokimyəvi: elektrodializ, elektrooksidləşmə və elektroreduksiya metodlarından da istifadə olunur. Məsələn, xrom, qurğuşun, mis, arsen, civə və kadmiumu katodda reduksiya etməklə ayırmaq mümkündür.

Çirkab suların həll olmuş üzvi maddələrdən təmizlənməsi. Tərkibində üzvi birləşmələr olan çirkab suların zərərsizləşdirilməsində destruktiv və regenerativ üsullardan istifadə olunur. Destruktiv metodlara elektrooksidləşmə və termooksidləşmə daxildir. Elektrooksidləşmədə çirkab su elektoliz qurğusundan keçirilir. Bu zaman üzvi qarışıqların həll olmayan anodda oksidləşməsi baş verir. Məsələn, fenol anodda karbon qazına və malein turşusuna qədər oksidləşir:

$$C_6H_5OH + 7H_2O - 16e = 2CO_2 + (CHCOOH)_2 + 16H^{+}$$

Termooksidləşmə çirkab suyun yanacaqla birgə yandırılmasına və ya üzvi qarışıqların hava oksigeni, ozon, xlor və s. oksidləşdiricilərlə oksidləşdirilməsinə əsaslanır.

Regeneqrativ təmizləmədə həm çirkab suları zərərsizləşdirmək, həm də qiymətli qarışıqları ayırmaq mümkündür. Bu məq-

sədlə ekstraksiya, distillə, adsorbsiya, iondəyişmə, çökdürmə və s. üsullardan istifadə olunur.

16.4. BƏRK TULLANTILAR. TULLANTISIZ İSTEHSALAT

İnsan fəaliyyətinin nəticəsi olaraq əmələ gələn tullantıları istehsalat və məişət tullantılarına təsnif edirlər.

İstehsalat tullantıları və onların işlənməsi. Bir adamın tələbatını ödəmək üçün hər il Yerdən 1-3%-dən artıq olmayaraq son məhsula keçən 20-30 ton mineral xammal çıxarılır. Bununla əlaqədar bütövlükdə planetdə ildə 100 milyard tondan çox istehsalat tullantıları meydana çıxır. Buraya dağ süxurları, qara və əlvan metalların istehsal tullantıları, domna, istilik stansiyaları və digər sobalarda əmələ gələn şlaklar və yanma məhsulları, kimya sənayesinin və digər sənaye sahələrinin tullantıları daxildir. Yer kürəsində əhalinin tələbatı ildən ilə artdığı halda, faydalı mineral və filiz ehtiyatları durmadan azalır. Bununla əlaqədar faydalı komponentlərə görə kasıb filiz yataqlarından istifadə tələbatı da getdikcə artır. Bu da tullantı kimi meydana çıxan boş süxur kütləsinin daha da çoxalmasına səbəb olur. Beləliklə də, istehsalat tullantılarının həcmi durmadan artır. Küllü miqdarda əmələ gələn bu tullantılar xeyli yararlı torpaq sahəsini tutur, toz şəklində atmosferə və həll olaraq hidrosferaya daxil olur. Bərk tullantıların tərkibində çoxlu miqdarda zərərlı maddələr olduğundan onlar ekoloji təhlükəli tullantılardır. Odur ki, istehsalat tullantılarının işlənməsi tələbatı mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Bir çox istehsalat tullantıları qiymətli komponentlərə malikdir. Belə tullantılar yeni istehsal sahələri üçün xammal hesab edilir. Məsələn, qara metallurgiya sahələrinin istehsal tullantılarının tərkibində Ti, Ni, Cu, Au, Pt və digər metallar vardır. Kömürlərin və yanan slansların külündə Ge, Mo, V, Re, Ag, Au və digər elemenlər olur. Odur ki, belə tullantıların işlənilməsindən böyük miqdarda qiymətli maddələr almaq mümkündür.

Bir çox digər istehsalat sahələrinin tullantılarından tikinti materialları alınmasında istifadə etmək mümkündür. Belə istehsalat sahələrinə metallurgiya (şlaklar), istilik energetikası (külşlak tullantıları), kimyəvi və s. sahələri misal göstərmək olar.

Məişət tullantıları və onların işlənməsi. İnkişaf etmış ölkələr ildə 13 milyard tondan çox məişət tillantıları hasil edir. Belə ölkələrdə adam başına 200-500 kq/il məişət tullantıları düşür. Məişət tullantılarının tərkibində çox müxtəlif komponentlər olur. Bunlardan çoxluq təşkil edənlərə kağız (30-40%), qida tullantıları (30%), metallar (4-9%) və polimerlər (2-3%) aiddir. Hazırda məişət tullantılarının işlənməsinin bir neçə texnologiyaları işlənib hazırlanmışdır. Belə mütərəqqi texnologiyalardan biri xüsusi mexanizmlərin vasitəsilə tullantıdan metalların, polimerlərin, şüşənin, maklaturanın, yeyinti tullantılarının və yanan komponentlərin ayrılmasına imkan verən texnologiyadır. Bu da özlüyündə qiymətli metalların, polimer örtüklərin, mal-qara üçün yemin, zibilin yandırılmasından istiliyin alınmasına imkan yaradır.

Tullantısız texnoloqiya və istehsalat. Tullantısız texnologiya dedikdə xammal-istehsal-işlətmə tsikli üzrə ekoloji tarazlığı pozmadan xammalın bütün komponentlərinin, enerji növlərinin səmərəli istifadəsi sistemi başa düşülür. Tullantısız texnologiya sex, zavod, birliklər, sahələr və region daxilində həyata keçirilə bilər. Tam mənada tullantısız texnologiya yaratmaq praktiki baxımdan qeyri-mümkündür. Reallıqda az tullantılı texnolgiyaların yaradılması həyəta keçirilə bilər. Tullantısız texnologiyanın əsas prinsiplərinə xammalın kompleks işlənməsi, enerji mənbələrindən, qapalı su və qaz dövriyyəsindən, yeni yüksək məhsuldarlığa malik, ekoloji təmiz və az tullantılı proseslərdən istifadə, tullantıların işlənməsi və s. daxildir.

On yeddinci fəsil

NÜVƏ KİMYASI. RADİOKİMYA

Nüvə kimyası maddələrin fiziki, kimyəvi xassələri ilə onların nüvə xassələri arasındakı qarşılıqlı əlaqəni, radiokimya isə nüvə çevrilmələri kimyasını və bununla əlaqədar meydana çıxan fiziki, kimyəvi prosesləri, həmçinin radioaktiv maddələrin kimyasını öyrənir.

17.1 ATOM NÜVƏSİ. RADİOAKTİVLİK

Atom nüvəsinin quruluşu. D.İ. İvanenko və E.N. Qapon (Rusiya), V. Heyzenberq (Almaniya) 1932-ci ildə atom nüvəsi quruluşunun proton-neytron nəzəriyyəsini irəli sürmüşlər. Bu nəzəriyyəyə görə nüvə proton və neytronlardan təşkildir. Bu hissəciklərin əsas xarakteristikaları cəd.17.1-də verilmişdir:

Cədvəl 17.1. Proton və neytronun əsas xarakteristikaları

Hissəcik	Simvol	Sükunət kütləsi		Yükü	
		kq	a.k.v.	Kl.	SGSE
Proton	*P*	$1{,}672.10^{-27}$	1,007276	$1{,}602.10^{-19}$	$4{,}803.10^{-10}$
Neytron	*n*	$1{,}674.10^{-27}$	1,008665	0	0

Proton və neytron hazırda qəbul edilmiş nəzəriyyəyə görə vahid nüvə hissəciyinin – *nüklonun* keyfiyyət şəkildəyişmələri və ya kvant hallarıdır.

Nüvələrin sıxlığının təxminən 10^{14}q/sm^3 tərtibində olması nüklonları birləşdirən qüvvələrin olduqca böyük qiymətə malik olduğunu göstərir. Nüvə qüvvələri adlanan bu qüvvələr 10^{-13} sm tərtibli kiçik məsafələrdə təsir göstərir. Atomun nüvəsində daim nüklonların arasında π - mezonların mübadiləsi hesabına $p \rightleftarrows n$ qarşılıqlı çevrilməsi baş verir. π-mezonun sükunət kütləsi elektronun kütləsinin 1/270 bərabər olub müsbət (π^+) mənfi yüklü (π^-) və neytral (π^0) olurlar:

$$n + p \leftrightarrow p + \pi^- + p \leftrightarrow p + n$$

$$p + n \leftrightarrow n + \pi^+ + n \leftrightarrow n + p$$

Bu çevrilmələrə əsasən güman edilir ki, nüvə qüvvələrinin kvant sahəsi π - mazonlardan təşkil olunmuşdur.

Proton və neytronun kütləsi elektronun kütləsindən uyğun olaraq 1836,12 və 1836,65 dəfə böyükdür. Odur ki, atomun demək olar ki, bütün kütləsi onun nüvəsində cəmlənmişdir. Nüvənin yükü onu təşkil edən protonların sayına (Z) bərabərdir. Protonların və neytronların cəmi (Z + N) nüvənin kütlə ədədi (A) adlanır:

$$A = Z + N \qquad 17.1$$

Nüvəsinin yükü eyni olan atomlar məcmuu kimyəvi element adlanır. Kimyəvi elementin kütlə ədədi ilə fərqlənən ayrı-ayrı şəkildəyişmələrinə *izotop*, kütlə ədədləri (A) eyni, nüvələrinin yükü müxtəlif olan atomlara *isobar,* nüvələrində eyni sayda neytronlar olan atomlara isə *izotonlar* deyilir (cəd.17.2).

Cədvəl 17.2. İzotop, izobar və izotonlara aid misallar

İztoplar	İzobarlar	İzotonlar
$_{20}Ca^{40}$ (20p+20n)	$_{18}Ar^{40}$ (18 *p* + 22 *n*)	$_{54}Xe^{136}$ (54 *p* + 82
$_{20}Ca^{42}$ (20 *p* +22p)	$_{19}K^{40}$ (19 *p* + 21 *n*)	$_{56}Ba^{138}$ (56 *p* + 82 *n*)
$_{20}Ca^{43}$ (20*p* +23 *n*)	$_{20}Ca^{40}$ (20 *p* + 20 *n*)	$_{57}La^{139}$ (57 *p* + 82 *n*)

Hesablamalar göstərir ki, atomların kütlələri, həmişə onları təşkil edən proton və neytronların kütlələri cəmindən kiçikdir. Bu kəmiyyətlər arasındakı fərq k ü t l ə d e f e k t i (Δm) adlanır. Məsələn, $_2Ne^4$ izotopunun kütləsi 4,001506 a.k.v. olduğu halda onun nüvəsini təşkil edən *2p* və *2n*-nun kütlələri cəmi isə 2.1,007276 + 2.1,008665 = 4,031882 a.k.v.-nə bərabərdir. Onda kütlə defekti:

4,031882 – 4,001506 = 0,030376 a.k.v. olacaqdır.

Kütlə deffekti (Δm) nüvənin davamlılıq xarakteristikası olub, nüvənin r a b i t ə e n e r j i s i n i hesablamağa imkan verir:

$$E = \Delta m c^2$$

Burada E – enerji, c– isə vakumda işığın sürətidir. Eynşteynin göstərilən asılılıq tənliyində E nüvənin rabitə enerjisini ifadə edir. Rabitə enerjisi MeV–meqaelektronvollarla ölçülür. (1MeV = 10^6 eV– elektronvolt).

Müasir təsəvvürlərə görə elektronların elektron təbəqələrində və yarımtəbəqələrdə paylanmasına uyğun olaraq nüvə də təbəqəli quruluşa malikdir, yəni atomlarda olduğu kimi nüvələrdə də nuklonlar (proton və neytronlar) enerji səviyyə və yarımsəviyyələrində paylanır. Nüvələrin yarımsəviyyə və səviyyələri nüklonlarla tamamlandıqda yüksək davamlılığa malik nüvələr

meydana çıxır. Belə nüvələr «sehirli ədədlər» saylı proton və neytronlu nüvələr adlanır. Məsələn:

$$^{4}_{2}He\,(2p+2n);\ ^{16}_{8}O\,(8p+8n);\quad ^{40}_{20}Ca\,(20p+20n)$$

proton və neytronların sayına görə ikiqat «sehirli» nüvəli elementlərdir.

Proton və neytronların sayı 2, 8, 20, 50, 82 olan nüvələr səviyyə və yarımsəviyyələri tamamlanmış nüvələr hesab edilir. Nəzəri hesablamalar göstərir ki, 114, 126, 184-cü elementlər də davamlı nüvələrlə xarakterizə olunmalıdır. Odur ki, yeni elementlərin sintezi üzrə tədqiqatlar hazırda da davam etdirilir. Nüvələrin çevrilmə qanunauyğunluqlarını öyrənən elm sahəsi n ü v ə k i m y a s ı adlanır.

Təbii radioaktivlik. Dövri sistemdə Bi-dan (Z=83) sonra yerləşən bütün elementlər radioaktivdir. Təbii elementlərin nüvələrinin öz-özünə parçalanma hadisəsi təbii radioaktivlik adlanır. Təbii radioaktivlik fransız fizikləri A.Bekkerel (1896), M.Küri və Pyer Küri (1898) tərəfindən kəşf edilmişdir. Öz-özünə radioaktiv parçalanmalar içərisində ən geniş yayılanı α-, β^{-}-, β^{+}- parçalanma və γ-şüalanmadır.

$\alpha\,(He^{4}_{2})$-parçalanma. Bu parçalanma zamanı nüvənin yükü 2, atomun kütləsi isə 4 vahid azalır. Bu zaman element dövri sistemdə özündən iki xanə solda yerləşən elementə çevrilir. Məsələn:

$$^{226}_{88}Ra = {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

β^{-}, β^{+}- parçalanma. Nüvədə uyğun olaraq neytronun protona və protonun neytrona çevrilməsi hesabına baş verir.

İmpuls momentinin saxlanması üçün uyğun olaraq elektron (e^{-}) və pozitronla (e^{+}) yanaşı neytrino (ν) və antineytrino ($\bar{\nu}$) da

ayrılır. Neytrino və antineytrinonun sükunət kütlələri sıfır olub, bir-birndən ancaq spinə görə fərqlənir:

β^--parçalanma

$$n \rightarrow p + e^- + \nu^-$$

β^+ (pozitron)- parçalanma isə

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu$$

sxemi üzrə gedir.

β^--parçalanmada element dövri sistemdə özündən bir xanə sağda, β^+- parçalanmada isə bir xanə solda yerləşən elementə çevrilir. Məsələn:

$$^{24}_{11}Na = ^{24}_{12}Mg + e^- + \nu^-$$

$$^{18}_{9}F = ^{18}_{8}O + e^+ + \nu$$

γ-*şüalanma.* Bu hadisənin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, nüvəyə yaxın elektron təbəqələrinin birindən (məs., K-təbəqəsindən) elektron nüvə tərəfindən tutularaq protonun neytrona çevrilməsinə səbəb olur və element özündən bir xanə solda yerləşən elementə çevrilir:

$$p + e^- \rightarrow n$$

Məsələn:

$$^{40}_{19}K + e^- = ^{40}_{18}Ar + \gamma$$

Ağır radioaktiv element nüvələrinin öz-özünə iki element (nadir hallarda üç, dörd) nüvələrinə bölünməsi s p o n t a n b ö l ü n m ə adlanır. Spontan bölünmə neytronların ayrılması ilə baş verir. $_{92}U^{232}$, $_{92}U^{235}$, $_{92}U^{238}$, $_{90}Th^{230}$, $_{90}Th^{232}$ və s. spontan bölünmə xassəsinə malikdirlər. Məsələn:

$$_{92}U^{232} \rightarrow {}_{56}Ba^{138} + {}_{36}Kr^{86} + 8n$$

Spontan bölünmə saniyənin hissələrindən tutmuş milyard və daha çox illəri əhatə edən geniş zaman müddətlərində davam edə bilər.

Radioaktiv parçalanma reaksiyası birinci tərtib reaksiyaların kinetik tənliyinə tabedir:

$$N_\tau = N_0 e^{-\lambda\tau} \qquad 17.1$$

Burada N_τ - τ zaman anına kimi parçalanmamış nüvələrin sayı, N_0- nüvələrin ilkin sayı, λ - isə radioaktivlik sabitidir.

Cədvəl 17.3. Bəzi radioaktiv izotopların parçalanma tipləri və yarımparçalanma dövrləri

Təbii radio-izotoplar	Parçalan-manın tipi	τ ½, illərlə	Süni radio-izotoplar	Parçalan-manın tipi	τ ½, illərlə
$^{232}_{90}Th$	α	$1{,}39\cdot10^{10}$	$^{137}_{55}Cs$	β	30
$^{238}_{92}U$	α	$4{,}5\cdot10^{9}$	$^{90}_{38}Sr$	β	28,8
$^{235}_{92}U$	α	$7\cdot10^{8}$	$^{3}_{1}H_2$	β	12,2
$^{14}_{6}C$	β	5700	$^{132}_{53}I$	β	0,022 (8 sutka)
$^{226}_{88}Ra$	α	1617	$^{5}_{3}Li$	α	10^{-21} san

Radıoaktiv maddələrin parçalanma sürətini xarakterizə etmək üçün yarımparçalanma dövründən istifadə olunur.

Yarımparçalanma dövrü ($\tau_{1/2}$) radioaktiv maddə atomlarının ilkin sayının 2 dəfə azalmasına sərf olunan zamanı ifadə edir. $\tau_{1/2}$-nun qiymətini (17.1) tənliyi əsasında asanlıqla hesablamaq olar. $\tau=\tau_{1/2}$ - də $N\tau = N_0/2$ olduğundan

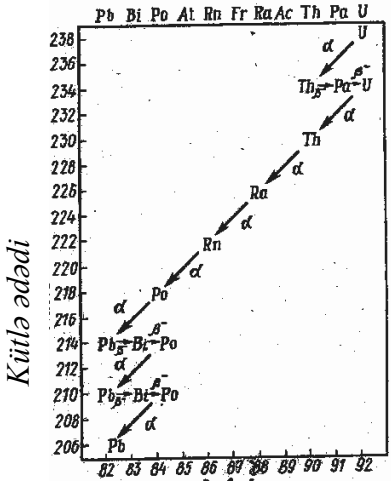
$$\tau_{1/2} = \lambda^{-1}\ln 2 = 0{,}693\,\lambda^{-1} \qquad 17.2$$

alınar. (17.1) və (17.2) tənlikləri əsasında yaza bilərik:

$$\tau = 1/2\ \tau/0{,}693 \ln N_0/N\tau \qquad 17.3$$

(17.1-17.3) tənliklərinə görə parçalanmadan sonra keçən vaxtı τ, nüvələrin ilkin sayını N_0 və yarımparçalanma dövrünü $\tau_{1/2}$ təyin etmək olar.

Radioaktiv izotopların parçalanma dövrü çox böyük intervallarda yerləşir (cəd.17.3).



Şəkil 17.1 Uranın radioaktiv sırası

Radioaktiv sıralar. Bismutdan sonra gələn bütün elementlər radioaktivdirlər. Bu elementlərdən üçünün: Th-232($\tau_{1/2}$ = $1{,}39\cdot10^{10}$ il), U-235 ($\tau_{1/2=}=7\cdot10^{8}$ il), U-238 ($\tau_{1/2}=4{,}5\cdot10^{9}$ il) yaşama müddəti o dərəcədə böyükdür ki, yerin əmələ gəlməsindən keçən 4,5-5 mlrd. il müddətində öz varlıqlarını saxlaya bilmişdir. Odur ki, bu elementlər torium, uran və aktinouran adlanan ağır radioaktiv elementlərin təbii sıralarının əmələgətiriciləri (əcdadları) adlanır.

α-, β- parçalanmalar bu sıraların qurğuşunun 3 davamlı izotopu: $_{82}Pb^{208}$, $_{82}Pb^{207}$ və $_{82}Pb^{206}$ ilə qurtarmasına səbəb olur. Şək.17.1-də uranın radioaktiv sırası verilmişdir.

Beləliklə, nüvə mürəkkəb quruluşa malik olub nüklonlardan təşkildir. Kimyəvi elementlərin əksəriyyəti izotoplar qarışığından ibarətdir. Bir çox element atomlarının nüvələri özözünə parçalanaraq digər elementlərə çevrilməyə meyl göstərirlər.

17.2. NÜVƏ REAKSİYALARI

Yeni nüvələrin alınması. Süni radioaktivlik. Neytron, proton, deytron, α-hissəciklərin nüvələrlə və nüvələrin bir-birilə qarşılıqlı təsirindən baş verən reaksiyalar n ü v ə r e a k s i y a l a r ı adlanır. İlk nüvə reaksiyası E.Rezerford tətəfindən həyata keçiri-lmişdir (1919):

$$^{14}_{7}N+^{4}_{2}He\rightarrow ^{17}_{8}O+p$$

Nüvə reaksiyalarına bir neçə misal göstərək:

1. $^{9}_{4}Be+^{1}_{1}H(p)=^{9}_{5}B+^{1}_{0}n$; $^{14}_{7}N+^{1}_{1}H(p)=^{11}_{6}C+^{4}_{2}He(\alpha)$

2. $^{14}_{7}N+n^{1}_{0}=^{14}_{6}C+^{1}_{1}H(p)$; $^{59}_{27}Co+^{1}_{0}n=\ ^{56}_{25}Mn+^{4}_{2}\ He(\alpha)$

3. $^{27}_{13}Al+^{4}_{2}He(\alpha)=^{30}_{14}Si+^{1}_{1}H(p)$; $^{9}_{4}Be+^{4}_{2}He(\alpha)=^{12}_{6}C+^{1}_{0}n$

Nüvə reaksiyasını sadə şəkildə də yazırlar. Bunun üçün mötərizə içərisində əvvəlcə bombardmançı, sonra isə alınan hissəcik, mötərizənin solunda və sağında isə uyğun olaraq götürülən və alınan element yazılır. Məsələn, göstərilən nüvə reaksiyalarını qısa şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

1. $^{9}_{4}Be(p,n)^{9}_{5}B$; $^{14}_{7}N(p,\alpha)^{11}_{6}C$
2. $^{14}_{7}N(n,p)^{14}_{6}C$; $^{59}_{27}Co(n,\alpha)^{56}_{25}Mn$
3. $^{27}_{13}Al(\alpha,p)^{30}_{14}Si$; $^{9}_{4}Be(\alpha,n)^{12}_{6}C$

Elementlərin süni sintezi. Nüvə reaksiyalarının kəşfi elm və texnika üçün böyük əhəmiyyət kəsb etməklə yanaşı yeni elementlərin sintezinin mümkünlüyü imkanını meydana

çıxartmışdır. İlk dəfə olaraq 1937-ci ildə əvvəllər məlum olmayan texnesium elementi sintez olunmuşdur:

$$_{42}\overset{98}{\text{Mo}} + {}_{1}\overset{2}{\text{H}} \rightarrow {}_{43}\overset{99}{\text{Tc}} + n$$

Sonralar sıra nömrələri 93-114 olan transuran elementləri sintez olunmuşdur.

Nüvə reaksiyaları zamanı öz-özünə parçalanma qabiliyyətinə malik nüvələr alınır. Süni radioaktiv nüvələrin öz-özünə parçalanma reaksiyaları *süni radioaktivlik* adlanır.

Radioaktiv izotopların tətbiqi. Radioaktiv izotoplar elm və texnikanın müxtəlif sahələrində geniş tətbiq edilir. Radioaktiv izotoplar metallarda və ərintilərdə defektlərin (qüsurların) aşkarlanmasında, qapalı sistemlərdə mayelərin səviyyəsinin müəyyən edilməsində, mühərriklərin yeyilməyə qarşı davamlılığının təyinində tətbiq olunan cihazlarda istifadə edilir.

İzotoplar nişanlanmış atomlar kimi elmi-tədqiqad işlərində, xəstəliklərin diaqnostikası və müalicəsində, tərkibinə karbon daxil olan materialların, dağ süxurlarının və kosmik cismlərin yaşının müəyyən edilməsində tətbiq edilir.

Məsələn, tərkibinə karbon daxil olan materialların yaşı atmosferin yuxarı təbəqələrində əmələ gələn karbon-14 radioizotopuna görə təyin edilir:

$$_{7}N^{14} + n \rightarrow {}_{6}C^{14} + {}_{1}H^{1}$$

Radioaktiv karbon bitkilər və sonra heyvanlar tərəfindən mənimsənilir. Karbon-14 izotopu β - parçalanmaya məruz qalır:

$$_{6}C^{14} \rightarrow {}_{7}N^{14} + e$$

Məhv olmuş orqanizmlərin və ya bitkilərin tərkibindəki radioaktiv karbonun miqdarına görə onların yaşını müəyyən edirlər.

Mineralların yaşını uran -238 (bax şəkil.17.3) izotopunun radioaktiv parçalanmasından əmələ gələn qurğuşun - 206-nın uran-2-238 izotopuna olan nisbəti ilə müəyyən etmək olar.

Radioaktiv izotoplardan həmçinin analitik kimyada müəyyən maddələrin təyin olunmasında istifadə olunur.

17.3. RADİOAKTİV ŞÜALANMANIN NƏTİCƏLƏRİ

Radioaktiv şüalanmanın müəyyən edilməsi. Radioaktivliyin müəyyən edilməsində ən çox Heyger və sintillasiya sayğaclarından istifadə olunur. Heyger sayğacının təsiri əsasında bu və ya digər şüalanmanın maddəni ionlaşdırmasına əsaslanır. Heyger sayğacı mərkəzi naqil vasitəsilə xarici cərəyan mənbəyinin anodu ilə birləşdirilmiş borudan ibarətdir. Dövrənin katodu rolunu borunun silindiri daşıyır. Sayğacın borusuna keçən radioaktiv şüalanmanın (α, β və ya γ-şüaların) təsirindən molekulların ionlaşması baş verir. Bunun nəticəsi olaraq gücləndirilərək xüsusi qurğularda qeydə alınan cərəyan meydana çıxır.

Sintillasiya sayqacının təsir prinsipi isə radioaktiv şüalanmanın sink sulfidə təsirindən meydana çıxan flyoresensiyanin qeydə alınmasına əsaslanır.

Radioaktiv şüalanmanın təsiri. Radioaktiv şüalanmanın təsirindən kimyəvi rabitələrin qırılması və molekulların parçalanması baş verir. Bu zaman əmələ gələn radikallar müxtəlif kimyəvi reaksiylara daxil olaraq hüceyrələrin normal funksiyalarını pozmuş olur. Radioaktiv şüalanmanın orqanizmə daxil olma dərəcəsi onun tipindən asılıdır. Belə ki, α-şüalar dəridən praktiki olaraq keçmir. β-şüalar 10-20 mm dərinlikdə toxumaya daxil olur. γ və rentgen şüaları isə orqanizmdən praktiki maneəsiz keçirlər. Radioaktiv maddələrin təsiri onların təbiətindən asılıdır. Məsələn, sümüklərdə kalsiumu əvəz etmək qabiliyyətinə malık Sr-90 xərçəng xəstəliyi əmələ gətirir. Kr-80 dəriyə və ağ ciyərlərə təsir göstərir.

Radioaktiv şüalanma orqanizmin bütün həyatı boyu özünü büruzə verən somatik effektlərin yaranmasına, o cümlədən leykositlərin sayının azalmasına, limfatik vəzlərin xəstəliklərinə, qan xərçənginə (leykomiya) səbəb olur.

17.4. RADİOAKTİV ELEMENTLƏRİN XASSƏLƏRİ

Dövri sistemdə bismutdan sonra gələn bütün elementlər radioaktiv elementlərə daxildir. Ancaq bunlar içərisində ən çox əhəmiyyət kəsb edən nüvə reaktorlarında tətbiq olunan aktinoidlər də daxil olmaqla uran, torium və plutoniumdur.

Torium. Bu elementin sıra nömrəsi 90, atom kütləsi isə 232,038-dir. Yer qabığında kütlə payı ilə miqdarı $8\cdot10^{-4}$ %-dir. Əsasən Th^{232} ($\tau_{1/2} = 1{,}39\cdot10^{10}$ il) izotopu şəklində olur. $\ldots 6d^2 7s^2$ elektron quruluşuna malik olub +2, +3, +4 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. +4 oksidləşmə dərəcəsi daha xarakterikdir. Standart elektrod potensialının -1,90V olmasına baxmayaraq səthi passiv örtüklə təcrid olunduğundan havanın təsirinə qarşı davamlıdır. Torium oksidləşdiricilərin, məsələn, qatı HNO_3 turşusunun təsirindən passivləşir. Duru HF, HNO_3, H_2SO_4 və qatı HCl, H_3PO_4 məhlullarında tədricən həll olur. Qızdırıldıqda H_2, Cl_2, S, P, N_2, H_2S-lə təsirdə olur. Torium torium filizinin işlənməsindən alınan ThO_2-in kalsiumla reduksiyasından və ya ThF_4-ün və $ThCl_4$-ün ərimiş məhlulunun elektrolizindən alınır.

Torium U-233 nüvə yanacağının alınmasında ən qiymətli material hesab olunur.

$$^{232}_{90}Th + n + \gamma \rightarrow {}^{233}_{90}Th \xrightarrow{-\beta} {}^{233}_{91}Pa \xrightarrow{-\beta} {}^{233}_{92}U$$

Uran. Sıra nömrəsi 92, atom kütləsi 238,029-dur. Yer qabığında kütlə payı ilə miqdarı $2{,}5\cdot10^{-4}$ %-dir. U^{238} (99,8%), U^{235} (0,7%) və U^{234} (0,005%) izotoplarından ibatərdir. Elektron quruluşu $\ldots 5f^3 6d^1 7s^2$ kimidir. Bu quruluşa uyğun olaraq +2-dən

+6-ya qədər dəyişən oksidləşmə dərəcəsi göstərir. +4 oksidləşmə dərəcəsi daha xarakterikdir. Havada səthi nazik pərdə ilə örtülür ki, bu da onu sonrakı korroziyadan qoruyur. Xlorid və nitrat turşularında aktiv, ftorid və sulfat turşularında isə zəif həll olur, qələvilərlə təsirdə olmur. Havada qaldıqda oksidləşir. Oksidləşmə zamanı UO, UO_2, U_4O_9, U_3O_7, U_3O_8, UO_3 tərkibli oksidlər əmələ gətirir. Bu oksidlərdən ən davamlıları UO_2 və UO_3-dür. UO_2 əsasi, UO_3 isə amfoter xassəli oksiddir. Uran filizlərini işləməklə uranın UF_4 və UF_6 tərkibli birləşmələrini alırlar. UF_6-nı isə UO_2 və ya UF_4-ə çevirirlər.

$$UF_6 + 3H_2 + O_2 = UO_2 + 6HF$$
$$UF_6 + H_2 = UF_4 + 2HF$$

Yüksək təmizlikli UO_2 atom reaktorlarında istifadə olunur. UF_4-dən isə kalsium və ya maqneziumla reduksiya etməklə uran alırlar.

Pulutonium. Süni radioaktiv elementdir. ^{232}Pu-dən ^{246}Pu-yə dədər 15 izotopdan ibarətdir. Bunlardan ən çox praktiki əhəmiyyət kəsb edəni ^{239}Pu- dur ($\tau_{1/2} = 10^{2,4}$ 10^4). Elektron quruluşu $\ldots 5f^6\ 6d^0\ 7s^2$ kimidir. Elektron quruluşuna uyğun olaraq +2-dən +8-ə kimi müxtəlif oksidləşmə dərəcələri göstərir. +8 oksidləşmə dərəcəsi daha xarakterikdir. Havada tədricən oksidləşir, su ilə zəif təsirdə olur, HCl, $HClO_4$ və H_3PO_4 turşularında həll olur. Qızdırdıqda halogenlərlə, hidrogenlə, azotla və kükürdlə təsirdə olur.

Pulutonium nüvə reaktorlarında alınır. Onu PuF_4 və $PuCl_4$ şəklində ayırıb kalsiumla reduksiya etməklə alırlar. Pu-239-dan nüvə reaktorlarında yanacaq kimi və həmçinin atom silahının hazırlanmasında istifadə olunur. Pu-238 elektrik cərəyanının atom nüvə mənbələrində tətbiq edilir.

17.5. NÜVƏ ENERGETİKASI

Nüvənin bölünməsi. 30-cu illərin sonunda İtaliya alimi E.Fermi və alman alimi O.Qan neytronlarla şüalandırdıqda uran nüvəsinin parçalanmasını, rus alimləri Petrjak və Q.Flerov isə uran nüvəsinin öz-özünə bölünməsini kəşf etmişlər. Uran nüvəsinin öz-özünə bölünməsi külli miqdarda enerjinin ayrılmasıyla baş verir. Məsələn, 1 kq uranın aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə bölünməsi zamanı ayrılan enerji 2 mln kq kömürün yanması zamanı ayrılan enerjiyə ekvivalentdir:

$$_{92}U + n \rightarrow {}_{36}Kr + {}_{56}Ba + 3n$$

Tənlikdən görünür ki, uranın bölünməsi prosesində neytronların sayı artır, bu da nüvələrin yeni bölünmələrini meydana çıxararaq zəncirvari reaksiyanın (nüvə partlayışı) əmələ gəlməsinə səbəb ola bilər. Şaxələnmiş zəncirvari nüvə reaksiyası atom bombasında həyata keçirilir.

Atom reaktorları. Nüvə reaksiyasını davam etdirmə qabiliyyətinə malik neytronların sayını reaksiya mühitinə neytronları ləngidən və udan materiallar daxil etməklə nizamlamaq olar. Bu zaman nüvə reaksiyası idarə olunan hala keçir. Bu halda ondan atom elektrik stansiyalarında (AES) elektrik enerjisinin və nəqliyyat obyektlərində (məsələn, atom buzqıran gəmiləri) isə istilik enerjisinin alınmasında istifadə olunur.

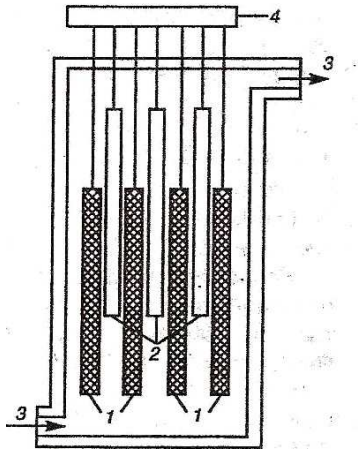
Nizamlanan nüvə reaksiyalarının həyata keçirilməsi üçün tətbiq olunan qurğular atom reaktorları adlanır. Atom reaktorlarında əsas yanacaq kimi müəyyən sürətə malik neytronlarla şüalandırdıqda nüvə bölünməsinə məruz qalan uran-235 izotopundan istifadə olunur. Adətən atom reaktorlarında uran UO_2 şəklində istifadə edilir. Bundan əlavə nüvə yanacağı kimi Pu-239 və U-233 izotoplarından da istifadə etmək olar. Nüvə yanacağı istilik ayırıcı elementlərdə (İAE), yəni sirkoniumdan, paslanmayan poladdan və digər ərintilərdən hazırlanmış borularda yerləşdirilir (şək.17.2). Neytronların nüvə

yanacağı tərəfindən tutulmasını təmin etmək üçün aktiv zona neytronları ləngidən materialla təmin edilir.

İstiliyin ayrılma sürətinə nəzarət tərkibində neytronları udan maddələr (bor, kadmium) olan çubuqlarla həyata keçirilir. İstilik ayırıcı elementlərdən istilik istilik daşıyıcılar vasitəsilə ötürülür.

Nüvə yanacağının bölünmə məhsulları artdıqca reaktorunda işi pisləşir. Odur ki, dövri olaraq istilik ayırıcı elementləri dəyişirlər. İşlənilmiş İAE-lərin radioaktivini azaltmaq üçün onlar reaktorun yanında uzun müddətə hesablanmış hövzədə saxlanılır. Bundan sonra parçalanma məhsulları uran və pulutoniumu ayırdıqdan sonra xüsusi ayrılmış yerdə basdırırlar.

Hal-hazırada iki tip atom reaktorlarından istifadə edilir. Birinci tip reaktorlarda neytronların ləngidicisi kimı qaz və ya su ilə soyudulan qrafitdən, habelə ağır sudan, ikinci tip reaktorlarda isə su ilə soyudulan qrafitdən və ya adi sudan istifadə edilir.



Şəkil17.2. Atom reaktorunun aktiv zonasının sxemi
1-İAE-lər; 2-tənzimləyici çubuqlar; 3 - istilik daşıyıcılar; 4-öturücü çuburlar

Atom energetikasının ən ciddi problemlərindən biri uran filizlərinin saflaşdırılması, uran oksidlərinin və ftoridlərinin istehsalı, atom elektrik stansiyalarının (AES) işləməsi zamanı və s. əmələ gələn radioaktiv tullantıların basdırılaraq zərərsizləşdirilməsidir. Atom elektrik stansiyalarının radioaktv tullantılarını torpaqda basdırmaqla zərərsizləşdirmək olar. Lakin uzun müddət torpaq altında qalan radioaktiv tullantıların yeraltı sulara daxil olmasına tam zəmanət vermək olmaz.

Çernobıl AES-in dördüncü blokunda baş verən qəzanın ağır nəticələri atom reaktoplarının etibarlılığı məsələsini ön plana çəkməyin zəruriliyini irəli sürmüşdür. Qeyd etmək lazımdır ki, hazırda Fransa, Yaponiya və bir sıra digər ölkələr ətraf mühitin təmizliyini təmin edən kifayət qədər etibarlılığa malik atom reaktorlarına malikdir.

Termonüvə sintezi. Enerjini nəinki ağır nüvələrin bölünməsi hesabına, həmçinin yüngül nüvələrin birləşməsi yolu ilə əldə etmək olar. Yüngül nüvələrin birləşmə reaksiyaları *nüvə sintezi* adlanır. Aşağıda bir neçə nüvə sintezi reaksiyalarının tənlikləri verilmişdir:

$$ {}_1H^3 + {}_1H^2 = {}_2He^4 + n \qquad \Delta H = -1{,}6.10^{12}\ \text{kC/mol} \qquad (1) $$

$$ {}_1H^2 + {}_1H^2 = {}_2He^4 \qquad \Delta H = -3{,}1.10^{11}\ \text{kC/mol} \qquad (2) $$

$$ {}_1H^2 + {}_2Li^6 = {}_3Li^7 + {}_1H^1 \qquad \Delta H = -4{,}8.10^{11}\ \text{kC/mol} \qquad (3) $$

$$ {}_1H^2 + {}_3Li^6 = 2\,{}_2He^4 \qquad \Delta H = -10{,}3.10^{12}\ \text{kC/mol} \qquad (4) $$

Göründüyü kimi, nüvə sintezi zamanı küllü miqdarda enerji ayrılır ki, bu da üzvi yanacağın yanmasından ayrılan enerjidən milyardlarla dəfə çoxdur. Qeyd etmək lazımdır ki, bu reaksiyaları həyata keçirmək üçün milyonlarla ölçülən dərəcədə olduqca çox yüksək temperatur tələb olunur. Odur ki, bu reaksiyaları *termonüvə reaksiyaları* adlandırırlar. Məsələn, (4) reaksiyasını həyata keçirmək üçün 40 milyon dərəcə temperatur tələb olunur. Belə yüksək temperaturları əldə etmək üçün xüsusi enerji qurğularının (güclü lazerlərin) yaradılması və meydana çıxan termonüvə reaksiyasının fəzada məhdudlaşdırılması kimi olduqca çətin məsələlərin həll olunması lazım gəlir. Bu çətinlikləri aradan qaldırmaq mümkün olarsa, gələcəkdə bəşəriyyət praktiki tükənməyən enerji mənbəyi ilə təmin olunmuş olar.

ƏDƏBİYYAT

Ə. B. Ə l i y e v, Y. H. H ə s ə n o v, S. İ. S a d ı q z a d ə. Ümumi və qeyri-üzvi kimya. B., 1987.

Ş. Ə. M u s a y e v, S. İ. S a d ı q z a d ə, S. Ə. N o v r u z o v. Ümumi kimya. B., 1989. I, II hissə.

Ə. A. Əl b ə n d o v. Atomun quruluşu və kimyəvi rabitə. K., 1987.

Ə. A. Əl b ə n d o v. Kimyəvi termodinamikanın və kinetikanın əsasları. K., 1988.

Ə. A. Ə l b ə n d o v və başq. Ümumi və qeyri-üzvi kimya praktikumu. K., 2006.

Ə. A. Ə l b ə n d o v. Analitik kimya. B., 2007.

Н. Л. Г л и н k а. Общая химия. М.,1984.

Н. С. А х м е т о в.Общая и неорганическая химия. М., 2002.

Я. А. У г а й. Общая химия. М., 1984.

Я. А. У г а й. Общая и неорганическая химия. М., 2002.

Н. В. К о р о в и н, Г. Н. М а с л е н н и к о в а, Э.И. М и н г у л и н а**.** Курс общей химии. М., 1990.

О. С. З а й ц е в. Общая химия. М., 1990.

Н. Т. Б р а у н, Г. Ю. Л е м а й. Химия в центре наук. М., 1993, т. I, II.

А. В. С у в о р о в, А. Б. Н и к о л ъ с к и й. Общая химия. М., 1995.

Общая химия (под ред. Е. М. С о к о л о в о й). М., 1995.

А. П о л и н г, П. П о л и н г. Общая химия. М., 1978, т. I, II.

У. С л е й б о, Т. П е р с о н с. Общая химия. М., 1979.

Д ж. К е м п е л. Современная общая химия. М., 1975 т.

Б. В. Н е к р а с о в. Основы общей химии. М., 1973, т. I, II.

Mündəricat

Giris..……..5
1. Kimyanın predmeti…….....5
Materiya və onun hərəkəti (5), Kimyanın predmeti (6), Maddə miqdari (7)
2. Kimyanın əhəmiyyəti…….…….. 8
3. Kimyanın əsas mıqdari (stexiometrik) qanunları…..……..……. 10
Tərkibin sabitlik qanunu (10), Ekvivalent. Ekvivalentlər qanunu (10), Həndəsi nisbətlər qanunu (12)

BÖLMƏ 1. **MADDƏ QURULUŞU**

Birinci fəsil.
Atomun quruluşu və elementlərin dövrı sistemi……. 13
1.1. Atom qruluşunun ilk modelləri……...……13
Atomun mürəkkəbliyi (13), Atom quruluşunun planetar (nüvə) modeli (14), Atom spektrləri (15), Hidrogen atomunun Bor modeli (17)
1.2. Kvant (dalğa) mexanikası. Şredingerin dalğa tənliyi ..……...…21
“Hissəcik-dalğa” dualizmi.Elektronun dalğa xassəsi (21), Qeyri-muəyyənlik prinsipi (22), Şredinger dalğa tənliyi (23), Orbital (24)
1.3. Kvant ədədləri. Atom orbitalları…….....25
Baş kvant ədədi (25), Orbital kvant ədədi (26), Maqnit kvant ədədi (27), Spin kvant ədədi (29)
1.4. Çoxelektronlu atomların quruluşu…….……..30
Minimum enerji prinsipi (32), Pauli prinsipi (32), Hund qaydası (33), Atomların elektron quruluşu (35)
1.5. Dövri qanun və elementlərin dövri sistemi…….…..…...35
Dövri qanun (35), Dövri sistem və atomların elektron quruluşu (36), Dövri sistemin quruluşu (39)
1.6. Elementin xassələrinin dövriliyi…….....41
İonlaşma enerjisi (41), Elektrona qohumluq (43), Elektromənfilik (44), Atom və ion radiusları (45)

İkinci fəsil. **Kimyəvi rabitə**……..……48
2.1. Kimyəvi rabitənin xarakterizəsi……...48
Rabitənin əsas növləri və parametrləri.(49), Oktet qaydası (53)

2.2. Kovalent rabitə. Valent rabitələr metodu (VRM)……...54
Kovalent rabitənin donor-akseptor mexanizmi (59), VR metoduna görə valentlik (60)
2.3. Kovolent rabitənin istiqamətliliyi və doymuşluğu……..64
σ, π, δ – rabitə (65), Hibridləşmə (68), Molekulların və komplekslərin fəza quruluşu (70), Sərbəst elektron cütlərinin molekulların (komplekslərin) quruluşuna təsiri (72), Çoxqat rabitələr (75),Rezonans quruluş. Delokallaşmış π–abitə (76), Üçmərkəzli ikielektronlu rabitə (80), Rabitənin polyarlığı və polyarlaşma qabiliyyəti (82). Polyar və qeyri-polyar molekullar (83)
2.4. Molekulyar orbitallar metodu (MOM)……85
Molekulyar orbitalların enerji diaqramları (92), 1-ci dövr elementlərin ikiatomlu homonüvəli molekulları (92), 2-ci dövr elementlərinin ikiatomlu homonüvəli molekulları (94), İkiatomlu heteronüvəli molekullar (99)
2.5. Kovalent radiuslar……. 101
2.6. Valent rabitələr metodu ilə molekulyar orbitallar metodunun müqayisəsi ..…….103
2.7. İon rabitəsi……..... 104
İon rabitəsinin istiqamətsizliyi və doymamışlığı (104),
İon birləşmələrin quruluşu (105), İon radiusları (107)
2.8. Metal rabitəsi……..……...109

Üçüncü fəsil. **Molekulların qarşılıqlı təsir növləri. Kompleks birləşmələr** ……..... 111
3.1. Vandervaals qüvvələri…….. 111
Orientasiya (və ya dipol-dipol təsir) qüvvələri (112), İnduksiya qüvvəsi (112), Dispersiya (London) qüvvəsi (113),Vandervaals təsir enerjisi (114),Vandervaals radiusları (115)
3.2. Hidrogen rabitəsi……..…..115
Molekullararası hidrogen rabitəsi (117), Molekuldaxili hidrogen rabitəsi (117), Hidrogen rabitəsi enerjisi (118), Hidrogen rabitəsinin maddələrin xasələrinə təsiri (119), Hidrogen rabitəsnin əhəmiyyəti (120)
3.3. Kompleks birləşmələr…….…..... 121
Kompleks birləşmələr (121), Kompleks birləşmlərdə izomerlik (124), Kompleks birləşmələrin nomenklaturası (125), Kompleks birləşmələrdə kimyəvi rabitənin təbiəti (126)

Dördüncü fəsil. **Müxtəlif aqreqat hallarında maddə hissəcikləri arasında qarşılıqlı təsir və maddələrin xassələri**
4.1. Maddənin aqreqat halı……..… 136
Aqreqat hallarının xarakterik xüsusiyyəti(136)
4.2. Maddənin qaz halı……...……. 137
İdeal qaz qanunları (138), Qazların molekulyar kinetik nəzəriy yəsi(140)
4.3. Maddənin maye halı……..……..……..... 142
Maye kristallar (143)
4.4. Maddənin bərk halı……..……. 144
Maddənin amorf halı (144), Maddənin kristal halı (145), Kristal quruluşlar (146), Molekulyar qəfəs (148), Atom-kovalent qəfəs (150), Metal qəfəs (150), Müxtəlif rabitəli kristallar (151)
4.5. Kristalların zona nəzəriyyəsi……..... 152
Metallar(155), Dielektriklər (156)

BÖLMƏ 2. **KİMYƏVİ PROSESLƏRİN ÜMUMİ QANUNAUYĞUNLUQLARI**

Beşinci fəsil.
Kimyəvi proseslərin energetikası. Kimyəvi tarazlıq ……..... 159
5.1.Kimyəvi termodinamikanın elementləri……..….. 159
Temodinamik sistem və xarici mühit (159), Hal parametrləri (160), Tarazlıq halı (161), Hal funksiyaları (161). Dönən və dönməyən proseslər (161), Daxili enerji (163), Enerji ilə mübadilə formaları (164)
5.2.Termodinamikanın birinci qanunu.Reaksiyaların istilik effekti …163
Termodinamikanın birinci qanunu (165). Reaksiyanın istilik effekti (167),Termokimyəvi tənliklər (169)
5.3.Termokimyəvi hesablamalar……..…170
Hess qanunu (170), Standart əmələgəlmə entalpiyası (172), Rabitə enerjisi (175), Kristal qəfəs enerjisi (176)
5.4.Termodinamikanın ikinci qanunu. Entropiya 177
Öz-özünə gedən proseslər (177), Termodinamikanın ikinci qanunu (178), Entropiya (178), Entropiyanın temperaturdan və maddənin təbiətindən asılılığı (181), Entropiya izoləedilmiş proseslərin istiqamət meyarı kimi (182)
5.5. Kimyəvi proseslərin istiqamətlilyi. Hibbs və Helmholts enerjisi ……. 183

Reaksiyanın entalpiya və entropiya amili (183), Hibbs enerjisi və onun dəyişməsi (184). Reaksiyanın istiqamətinə entalpiya və entropiya amillərinin təsiri (186), Temperaturun prosesin istiqamıtinə təsiri (187), Helmholts enerjisi və onun dəyiş-, məsi(188), Maddənin əmələgəlməsinin standart Hibbs enerjisi (188), Reaksiyanın Hibbs enerjisi dəyişməsi (188)
5.6. Kimyəvi tarazlıq…….. 191
Kimyəvi tarazlıq şərti (190), Temperaturun tarazlıq sabitinə təsiri (193). Tarazlığın yerdəyişməsi.Le Şatalye prinsipi (193)

Altıncı fəsil. **Heterogen sistemdə tarazlıq**……..…....197
6.1. Heterogen sistemdə kimyəvi tarazlıq……..…197
Heterogen reaksiyaların tarazlıq sabiti (197)
6.2. Faza tarazlığı……...197
Faza tarazlığı şərti (197), Fazalar qaydası (198), Bir komponentli sistemin faza diaqramları (199)
6.3. Adsorbsiya tarazlığı…….. 203
Səth enerjisi (201), Adsorbsiya (202), Adsobsiyanın termodinamıkası (203), Adsorbsiya izotermi (204), Səthi-aktiv maddələr (205), Bərk maddə-qaz sərhəddində adsorbsiya (207), Bərk maddə-maye sərhəddində adsorbsiya (208), Xromatoqrafiya(209), Adsorbsiyanın tətbiqi (209)

Yeddinci fəsil. **Kimyəvi kinetika**…….. 213
7.1. Kimyəvi reaksiyanın sürəti……... 214
Reaksiya sürətinə qatılığın təsiri (213).Kimyəvi reaksiyanin tərtibi (214), Dönən reaksiyaların kinetikası. Kimyəyi və tarazlığın kinetik şərhi (220). Heterogen reaksiyaların kinetik xüsusiyyətləri (222)
7.2. Reaksiyanın sürətinə temperaturun təsiri…… 225
Vant-Hoff qaydası (223), Arrenius tənliyi (223), Aktivləşmə enerjisi (224)
7.3. Sadə və mürəkkəb reaksiyalar …… 229
Sadə reaksiyalar.Reaksiyanın molekulyarlığı (227), Mürəkkəb reaksiyalar (228)
7.4. Reaksiyaların mexanizmi…….……..233
Sadə mexanizmli reaksiyalar (231), İon reaksiyaları (232), Zəncirvari reaksiyalar (232), Şaxələnmiş zəncirvari reaksiya lar (235), Zəncirvari reaksiyalar təbiətdə və texnikada (235)
7.5. Fotokimyəvi proseslər……...238
Ümumi anlayış (236), Fotokimyəvi reaksiyaların texnikada tətbiqi (237)

7.6. Kataliz…….. 239
Ümumi anlayış (237), Homogen kataliz (240), Heterogen kataliz (242),Katalizatorun seçiciliyi (243), Fermentativ kataliz (244)

BÖLMƏ 3. MƏHLULLAR. OKSİDLƏŞMƏ-REDUKSİYA PROSESLƏRİ

Səkizinci fəsil. **Məhlullar. Dispers sistemlər**……..……. …… 248
8.1. Məhlulların xarakterizəsi…….. 248
Məhlulların qatılığı və onun ifadə üsulları (247), Məhlulların əməlgəlməsi (249), Həllolma qabiliyyəti (251), Həllolma qabliyyətinin maddənin təbiətindən asılılığı (252)
8.2. Xarici şəraitin həll olmaya təsiri…….. 255
Qazların mayelərdə həll olması (253), Mayelərin mayelərdə həllolması (254), Bərk maddələrin mayelərdə həllolması (254)
8.3. Maddənin bir-birində qarışmayan iki maye arasında paylanması ……..…….258
Paylanma qanunu (255), Ekstraksiya (256)
8.4. Məhlulların ümumi xassələri…… 259
İdeal məhlullar (256), Məhlul üzərində buxar təzyiqi (257), Məhlulların qaynaması və donması (258), Osmos təzyiqi (260)
8.5. Elektrolit məhlulları…….. 264
Elektrolitik dissosiasiya (262), Dissosiasiya prosesi (263), Dissosiasiya dərəcəsi (265),Turşu və əsas nəzəriyyələri (267)
8.6. Elektrolitlərin sulu məhlulları…….273
Zəif eletrolitlər. Dissosiasiya sabiti (273), Qüvvətli elektrolitlər (276), Aktivlik (277)
8.7. Real məhlullarda kimyəvi tarazlıq.Həqiqi (termodinamik) və real tarazlıq sabiti……..……..…282
8.8. Suyun elektrolitik dissosiasiyasi. Hidrogen göstəricisi…… 284
Suyun ion hasili (284), Hidrogen göstəricisi. pH (285), Zəif və qüvvətli turşu və əsas məhlullarının pH-ı (287),Turşu-əsas indikatorları (289), Bufer məhlullar (293), Bufer məhlulların pH-ı(295), Bufer tutumu (296)
8.9. Elektrolit məhlullarında tarazlıq…….. 298
Həllolma hasili (298), Duzların hidrolizi (302), Kompleks ionların dissosiasiya tarazlığı (309), İon-mübadilə tarazlığı (312)
8.10. Dispers sistemlər…….. 313
Dispers sistemlər (314), Kolloid məhlullar (315), Kolloid məhlulların alınması (318), Kolloid məhlulların optiki xassələri

(319), Kolloid məhlulları kinetik xassələri (319), kolloid məhlulların elektrik xassələri (320), Hellər və bərk kolloidlər (321), Kolloid məhlullar təbiətdə və texnikada (322)

Doqquzuncu fəsil. **Oksidləşmə-reduksiya və elektrokimyəvi proseslər** ……..……323
9.1. Oksidləşmə-reduksiya prosesləri …… …….. 323
Oksidləşmə dərəcəsi (323), Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları (325), Oksidləşdiricilər və reduksiyaedicilər (326), Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tərtib edilməsi (328), Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tipləri (332), Oksidləşmə-reduksiy reaksiyalarının istiqaməti (333), Mühitin təsiri (334)
9.2. Elektrokimyəvi proseslər…….…… 336
Faradey qanunları (336), Elektrod potensialı (337), Daniel-Yakobi qalvanik elementi (338), Qalvanik elementin elektirik hərəkət qüvvəsi (340)
9.3. Elektrod potensialları ……...… 343
Metal elektrodlar (343), Redoksi-elektrodlar (344), Standart hidrogen elektrodu (345), Standart elektrod potensialı (346), Metalların gərginlik sırası (349)
9.4. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tarazlıq sabiti ...……... 352
9.5..Elektrod proseslərinin kinetikası ……...…….. 354
Polyarlaşma. İfrat gərginlik (354), Elektrokimyəvi polyarlaşma(355), Qatılıq polyarlaşması (356)
9.6. Elektroliz ……...……357
Elektrod proseslərinin ardıcıllığı (360)
9.7. Elektrokimyəvi proseslərin tətbiqi …..……. 364
Yanacaq elementləri. Elektrokimyəvi enerji qurğuları (366) Akkumliyatorlar (367)

Onuncu fəsil. **Korroziya və metalların müdafiəsi** …… 370
10.1. Kimyəvi korroziya……. 370
Kimyəvi korroziyanın termodinamikası (371), Kimyəvi korroziyanın kinetikası (372)
10.2. Elektrokimyəvi korroziya …….……..375
Elektrokimyəvi korroziyanın termodinamikası (381), Elektroimyəvi korroziyanın sürəti (382)
10.3. Metalların korroziyadan qorunması ……... 387
Metalların lehirlənməsi (387), Müdafiə örtükləri (388), Qeyri-metal örtüklər (390), Elektrokimyəvi müdafiə (391), Korroziya mühitinin xassələrinin dəyişməsi (392), Azan cərəyandan qorunma (393)

BÖLMƏ 4. **KİMYANİN SEÇİLMİŞ MƏSƏLƏLƏRİ**

Onbirinci fəsil. **Metalların kimyası**……..... 394
11.1. Bəsit maddələr və birləşmələr ……..... 395
Bəsit maddələrin allotropiyası (395), Metallar və qeyri –metal lar (397), Kimyəvi birləşmələr (397)
11.2 Metalları fiziki və kimyəvi xassələri ……..... 398
Metalların fiziki xassələri (398), Metalların fiziki-kimyəvi xassələri(400), Metalların kimyəvi xassələri (400)
11.3.Metalların alınması…….. 402
Metalların təbiətdə yayılması(402), Metalların istehsalı və təbii ehtiyatları (403), Metalların alınmasının əsas üsulları (404), Təmiz metalların alınması (406)
11.4.Metal ərintilər və kompozitlər……. 408
Fiziki-kimyəvi analiz (408), Metal ərintilər (409), Kompozisiya materialları. Kermetlər (412)
11.5. S-metallarının kimyası……..... 413
Qələvi metallar (414), Berillium və maqnezium (417), Kalsium (420)
11.6. Bəzi p-metallarının kimyası ……... 421
Alüminium (421), Qalay və qurğuşun (424)
11.7. d-elementləri kimyasının əsas qanunauyğunluqları …….. 427
Elektron quruluşları (427), Fiziki xassələri (428), Kimyəvi xassələri (429)
11.8.Dövri sistemin IV-VIII qruplarının d-elementlərinin kimyası ... 431
IV-VII qrupların keçid metalları (431), VIII qrupun keçid metalları (435)
11.9.Dövri sistemin I və II qrupunun d-metallarının kimyası …… 439
IIB qrup metalları (439), IIB qrup metalları (441)

*Onikinci fəsil***. Qeyri-metalların kimyası** …….. 445
12.1.Qeyri-metalların təbiətdə yayılması və xassələri…… 445
Qeyri metalların fiziki xassələri (445), Qeyri-metalların kimyəvi xassələri (446), Qeyri-metalların yayılması və istifadəsi (447)
12.2.Hidrogen…….. 448
Təbiətdə hidrogen (448), İzotopları (449), Fiziki xassələri (449), Kimyəvi xassələri (449), Birləşmələri (450), Alınması və tətbiqi (451)
12.3.Suyun kimyası……. 451
Fiziki xassələri (452), Suyun quruluşu (453), Suyun kimyəvi

xassələri (453), Təbii suların tərkibi (455), Suyun istifadəsi (458), Codluğun aradan qaldırılması (459), Suyun zərərsizləşdirilməsi (461)
12.4. Dövri sistemin IVA qrup elementləri…….…….. 462
Ümumi xassələri (462), Karbon (463), Allotropik şəkildəyişmələri(463), Kimyəvi xassələri (465), Silisium (467), Silikatlar (470), Şüşə (471), Keramika (471), Sement (472), Germanium (473)
12.5. Dövri sistemin V A qrup elementləri ……..… 473
Qrupun ümumi xarakterizəsi (473), Azot (474), Hidrogenli birləşmələri (476), Oksidləri (477), Nitrat turşusu (479), Fosfor (481), Fosfat turşusu (483)
12.6. VIA qrup elementləri (xalkogenlər)…….. 484
Xalkogenlərin ümumi xassələri (484), Oksigen və onun birləşmələri (484), Kükürd, selen, tellur və onların birləşmələri (488), Sulfat turşusu (490)
12.7.VIIA qrup elementləri……. 492
Halogenlərin xassələri (492), Birləşmələri (494)

Onüçüncü fəsil. **Üzvi kimyanın elementləri** ……..... 496
13.1.Üzvi birləşmələrin xüsusiyyətləri, kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi və təsnifatı……..... 496
Üzvi birləşmələrin xüsusiyyətləri (496), Üzvi birləşmələrin kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi (497), İzomerlik (499),Üzvi birləşmələrin təsnifatı (501), Üzvi birləşmələrin rabitənin parçalanmasına görə təsnifatı (502)
13.2. Karbohidrogenlər…… 504
Karbohidrogenlərdə kimyəvi rabitələrin təbiəti (504), Alkanlar (506), Alkenlər (506), Dienlər (507), Alkinlər (508), Aromatik karbohidrogenlər (508), Alitsiklik karbohidrogenlər (510)
13.3. Karbohidrogenlərn törəmələri …….. 511
Karbohidrogenlərin halogenli törəmələri (511), Spirtlər, fenollar və sadə efirlər (513), Aldehidlər və ketonlar (516), Karbon turşuları (518), Aminlər (520)
13.4. Üzvi yanacaqlar və onların işlənilməsi …….. 521
Yanacağın təsnifatı (521), Yanacağın yanma istiliyi (521), Bərk yanacaq və onun işlənmə məhsulları (521), Maye yanacaq (524), Yanacağın tətbiqi (525)
13.5. Sürtkü materiallarının və hidravlik mayelərin kimyası …… 527
Sürtkü materialları (527), Mühərrik yağları (527), Soyuducu mayelər (528), Hidavlik mayelər (529)

Ondördüncü fəsil. **Üzvi polimer materiallar**……..…530
14.1. Polimerlərin alınma üsulları ……...…... 530
Polimerləşmə (530), Polikondensləşmə (534)
14.2. Polimelərin quruluşu …….. 536
Polimer makromolekullarının forma və quruluşu (536), Polimerlərin kristal halı (537)
14.3. Polimerlərin xassələri…… 537
Polimerlərin kimyəvi xassələri (537), Polimerlərin mexaniki xassələri (539), Polimerlərin elektrik xassələri (539), Üzvi yarımkeçiricilər (540)
14.4. Polimer materiallar və onların tətbiqi……..…540
Polimerlər əsasında alınan materiallar (540), Plastik kütlələr (541), Polimerlərin tətbiqi (542)

Onbeşinci fəsil. **Kimyəvi analizin elementləri**……..…….…... 548
15.1. Maddənin keyfiyyət analizi…… 549
Analitik siqnal (549), Reaksiyaların həssaslığı (552), Reaksiyanın səciyyəviliyi (553),
15.2. Analizin sistematik gedişi …….. 553
Kationların sistematik analizi (553), Anionların sistematik analizi (555)
15.3. Miqdari analiz.Analizin kimyəvi metodları……... 556
Qravimetrikanaliz (557),Titrimetrik analiz (557), Kompleksonometyrik titrləmə (559),
15.4 Fiziki-kimyəvi (instrumental) metodlar ……. 560
Analizin elektrokimyəvi metodları (561), Analizin optiki metodları (562)
Onaltıncı fəsil. **Kimya və ekologiya**…….…….. 565
16.1 Ekoloji problemlər…….…….. 565
Ətraf mühitin çirklənməsi (565), Ekoloji problemlərin həllində kimyanın rolu (568)
16.2 Hava hövzəsinin qorunması……...…….. 569
Atmosferə daxil olan zərərli tullantılar (569), Turşu yağışları (572), İstixana effekti (573), Havanın çirklənmədən qorunması (574), Hidrogen energetikası (576), Elektrokimyəvi energetika (577), Elektromobil problemi (578)
16.3 Su hövzəsinin qorunması……..……... 580
Çirkab suların xarakteristikası (580), Çirkab suların suspensiyalaşmış və emulqalanmış qarışıqlardan təmizlənməsi (581), Çirkab suların qeyri-üzvi maddələrdən təmizlənməsi (582), Çirkab suların həll olmuş üzvi maddələrdən təmizlənməsi (583)

16.4 Bərk tullantılar. Tullantısız istehsalat……..…..... 584
İstehsalat tullantıları və onların işlənməsi (584), Məişət tullantıları
və onların işlənməsi (585), Tullantısız texnoloqiya və istehsalat (585)

Onyeddinci fəsil. **Nüvə kimyası. Radiokimya**……... 586
17.1 Atom nüvəsi. Radioaktivlik…….…… 586
Atom nüvəsinin quruluşu (586), Təbii radioaktivlik (589)
Radioaktiv sıralar (592)
17.2 Nüvə reaksiyaları…….…… 593
Yeni nüvələrin alınması. Süni radioaktivlik (593),
Elementlərin süni sintezi (593), Radioaktiv izotopların tətbiqi (594)
17.3 Radioaktiv şüalanmanın nəticələri…….…….. 595
Radioaktiv şüalanmanın müəyyən edilməsi (595), Radioaktiv
şüalanmanın təsiri (595)
17.4 Radioaktiv elementlərin xassələri……..... 596
Torium (596), Uran (596), Plutonium (597)
17.5 Nüvə energetikası……..... 598
Nüvənin bölünməsi (598), Atom reaktorları (598), Nüvə sintez (600)

Direktor: *Ş.Alışanlı*
Mətbəənin müdiri: *Ə.Məmmədov*
Texniki redaktor: *T.Ağayev*
Kompyuter tərtibatı: *A.Qabilqızı, R.İlmanqızı*

Yığılmağa verilmişdir: 05.05.2011
Çapa imzalanmışdır: 18.08.2011
Formatı: 60x84 1/16. Həcmi: 38,5 ç.v.
Tirajı: 500. Sifariş №84
Qiyməti müqavilə əsasında

“Elm” RNPM-nin mətbəəsində çap olunmuşdur
(İstiqlaliyyət, 8)

ƏLƏMDAR ASLAN OĞLU
ƏLBƏNDOV

ÜMUMİ KİMYA
(DƏRSLİK)

Bakı - 2011