

Y.I.CƏFƏROV

**ELEKTROLİT
MƏHLULLARI
NƏZƏRİYYƏLƏRİ**

*Azərbaycan Respublikası Təhsil
Nazirliyinin 862 sayılı 11.07.2007-ci il tarixli
əmri ilə dərs vəsaiti kimi tövsiyə edilmişdir*

UniPrint

BAKI-2007

UOT 541. 13(075)

Rəyçilər: k.e.d., prof. **C.İ. Mirzai**
ADNA-nın «Analitik və fiziki-kimya»
kafedrasının müdiri

k.e.n. **Y.X.Şahverdiyev**
BDU-nun «Fiziki və kolloid kimya»
kafedrasının dosenti

Elmi redaktor: k.e.d., prof. **E.İ.Əhmədov**
BDU-nun «Fiziki və kolloid kimya»
kafedrasının müdiri

K.e.n., dosent **Yasin İsa oğlu Cəfərov**(BDU)
Elektrolit məhlulları nəzəriyyələri. Magistrlər üçün dərs vəsaiti,
Bakı, 2007, 131 s.

Dərs vəsaitində elektrolit məhlullarının termodinamikası; elektrolit məhlullarında ion-dipol, ion-ion qarşılıqlı təsirləri; elektrolit məhlullarında daşınma prosesləri (miqrasiya, diffuziya, konveksiya) şərh edilmişdir.

ISBN 978-9952-440-17-1

Bakı Dövlət Universiteti
ELMİ KİTABXANA

© **Y.İ.CƏFƏROV**, 2007

Görkəmli alim, gözəl müəllim, qayğıkeş insan
ƏLİHÜSEYN AĞA ƏLİ oğlu QULİYEVİN
əziz xatirəsinə ithaf olunur

Ön söz

Oxuculara təqdim olunan bu kitab «Nəzəri elektrokimyanın əsasları» fənninin birinci hissəsi kimi nəzərdə tutulmuşdur və ali təhsilin magistr pilləsində tədris edilən «Elektrolit məhlulları nəzəriyyələri» fənninin proqramına uyğun olaraq yazılmışdır.

Kitab giriş və beş fəsildən ibarətdir. Kitab yazılarkən nəzərə alınmışdır ki, oxucu fiziki kimyanın nəzəri əsasları ilə tanışdır və ona görə də fiziki kimyanın əksər fundamental formulları çıxarılışsız verilmişdir.

Baxılan hadisələrin fiziki mahiyyətinin oxucuya daha aydın olması üçün kitabda əksər qanun və formulların riyazi çıxarılışı verilir. Riyazi əməliyyatların çətinlik dərəcəsi universitetin kimya fakültəsində tələbələrə tədris olunan ali riyaziyyat kursuna uyğundur.

Elektrolit məhlullarının termodinamikası qeyri-elektrolit məhlullarının termodinamikasından özünəməxsus xüsusiyyətlərinə görə fərqləndiyindən kitabda birinci fəsil elektrolit məhlullarının termodinamikasına həsr edilmişdir.

Turşu və əsas, bufer məhlul nəzəriyyələri analitik kimya kursunda öyrənildiyindən kitabda baxılmamışdır.

Elektrokimyəvi kinetikada köçürülmə prosesləri mühüm rol oynadığından kitabda elektrolit məhlullarında köçürülmə proseslərinə (diffuziya, miqrasiya, konveksiya, termodiffuziya) ətraflı baxılmışdır.

Kitabda İUPAC-ın tövsiyə etdiyi termin və işarələmələrdən istifadə etməyə çalışılmış, müxtəlif fiziki kəmiyyətlərin vahidləri mümkün qədər Beynəlxalq vahidlər Sistemində (BS) verilmişdir.

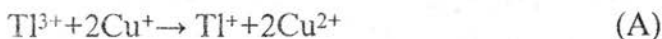
Təqdim olunan bu kitab təbii ki, qüsursuz deyildir. Ona görə də bu kitaba aid iradlarını, qeyd və təkliflərini bildirəcək şəxslərə əvvəlcədən səmimi təşəkkürümü bildirirəm.

Giriş

Elektrokimyanın predmeti və əsas anlayışları

Elektrokimya enerjinin kimyəvi və elektrik formalarının qarşılıqlı çevrilməsinin ümumi qanunauyğunluqlarını öyrənir. Predmetin bu cür müəyyənlişməsi ona əsaslanmışdır ki, kimyəvi reaksiya nəticəsində elektrik enerjisi almaq mümkündür. Digər tərəfdən xarici cərəyan mənbəyinin elektrik enerjisini sərf etməklə həmin kimyəvi reaksiyanı əks istiqamətdə aparmaq olar, yəni elektrik enerjisi kimyəvi enerjiyə çevrilir.

Elektrokimya haqqında daha aydın təsəvvür yaratmaq üçün kimyəvi və elektrokimyəvi reaksiyalar arasındakı fərqi müəyyən etmək lazımdır. Bunun üçün istənilən oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına baxaq. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına qoşulmuş oksidləşmə və reduksiya prosesləri kimi baxmaq olar. Məs.



reaksiyasında Tl^{3+} ionları reduksiya olunur, Cu^{+} ionları isə oksidləşir.

Bu reaksiyanı kimyəvi və elektrokimyəvi proses kimi aparmaq olar. Hər bir halda proseslər özünəməxsus xarakterik xüsusiyyətlərə malik olurlar. Reaksiya kimyəvi proses kimi baş verdikdə, əvvəla qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklər toqquşmalıdır.

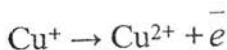
Toqquşma anında qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklər bir-birinə o qədər yaxınlaşır ki, elektronun bir hissəcikdən digərinə keçidi mümkün olur. Bu keçidin baş verməsi hissəciklərin enerji ehtiyatından və prosesin aktivləşmə enerjisindən asılıdır. Aktivləşmə enerjisi kimyəvi reaksiyanın təbiətindən asılıdır və ion reaksiyaları üçün adətən kiçik qiymətlərə malik olur. Bu zaman elektronun yolu çox qısa olur ki, bu da kimyəvi proseslərin ikinci xarakterik xüsusiyyətidir.

Toqquşma reaksiya həcmının istənilən nöqtəsində, hissəciklərin istənilən qarşılıqlı vəziyyətində baş verir. Ona görə də elektron keçidləri fəzada istənilən istiqamətdə baş verir. Qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin toqquşmalarının nizamsızlığı və elektron keçidlərinin istiqamətsizliyi kimyəvi proseslərin üçüncü xarakterik xüsusiyyətidir.

Bu xüsusiyyətlər nəticəsində kimyəvi proseslərin enerji effektləri istilik formasında ifadə olunurlar.

(A) reaksiyasını elektrokimyəvi üsulla da aparmaq olar. Bunun üçün prosesin baş vermə şəraiti dəyişilməlidir.

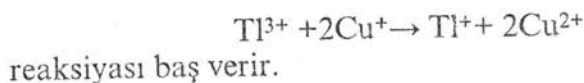
Bildiyimiz kimi, elektrik enerjisinin alınması və ya sərf olunması həmişə elektronların nizamlı hərəkətinin nəticəsi olan elektrik cərəyanının keçməsi ilə əlaqədardır. Bunun üçün kimyəvi reaksiyanın getmə şəraitini elə dəyişmək lazımdır ki, elektron keçidləri nizamsız olmayıb müəyyən bir istiqamətdə baş versin. Digər tərəfdən elektrik cərəyanının enerjisindən istifadə etmək üçün elektrokimyəvi proseslərdə elektronun reduksiyaediciyə oksidləşdiriciyə keçidi nisbətən uzun yolla baş verməlidir. Ancaq qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklər toqquşduqda elektronun keçid yolu böyük ola bilməz. Ona görə də elektrokimyəvi prosesdə oksidləşdirici və reduksiyaedici məkəncə ayrılmalıdır və elektronların reduksiyaediciyə oksidləşdiriciyə keçidi metal naqillər vasitəsilə baş verməlidir (şək.1). Cu^+ ionları olan məhlulə salınmış platin lövhə elektronları qəbul edir:

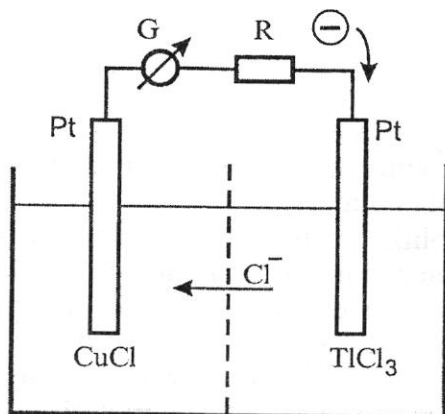


Elektronlar metal naqil vasitəsilə Tl^{3+} ionları olan məhlulə salınmış digər platin lövhəyə keçirlər. Bu lövhədə reduksiya pro-

sesi baş verir: $\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Tl}^+$.

Beləliklə, platin lövhələrdə baş verən bu iki proses nəticəsində





Şəkil 1. $Ti^{3+} + 2Cu^{+} \rightarrow Ti^{2+} + 2Cu^{2+}$ kimyəvi reaksiyası baş verən elektrokimyəvi sistemin sxemi

Elektrokimyəvi reaksiyaları və təmiz kimyəvi prosesləri müşayiyyət edən fiziki hadisələr xeyli fərqlənirlər. Elektrokimyəvi reaksiyalar üçün oksidləşdirici və reduksiyaediciyin elektrodun səthinə, reaksiya məhsullarının isə elektrodun məhlulun həcminə istiqamətlənməsi mühüm əhəmiyyətə malikdir. Bu fərqlərin nəticəsidir ki, reaksiyaları elektrokimyəvi üsulla apardıqda kimyəvi enerjinin xeyli hissəsi elektrik enerjisinə çevrilir.

Elektrokimyəvi proseslər xarakterik xüsusiyyətlərə malik olduqlarından elektrokimyaya fiziki kimyanın ayrıca bölməsi kimi baxılır. Elektrokimyaya elektrokimyəvi reaksiyaların fiziki xassələrini öyrənir. Elektrokimyayı üç hissəyə bölmək olar: 1) **Elektrolit nəzəriyyələri** birfazlı sistemlər olan elektrolitlərin tarazlıq və qeyri-tarazlıq xassələrini öyrənir; 2) **Elektrokimyəvi termodinamika** yüklü fazalar sərhəddində tarazlığın ümumi şərtlərini öyrənir; 3) **Elektrokimyəvi kinetika** yüklü hissəciklərin fazalar arası sərhədləri keçməsinin mexanizmini və kinetik qanunauyğunluqlarını öyrənir.

Enerjinin kimyəvi və elektrik formalarının qarşılıqlı çevrilməsi yalnız elektrokimyəvi sistemlərdə baş verir. Ona görə də onların öyrənilməsi elektrokimyayın predmetini təşkil edir. Ən azı bir elektrokimyəvi oksidləşmə və bir elektrokimyəvi reduksiya

reaksiyası baş verən qapalı fəza hissəsinə **elektrokimyəvi sistem** deyilir¹.

Elektrokimyəvi sistemin sxemi şəkil 1-də verilmişdir və aşağıdakı tərkib hissələrinə malikdir:

- 1) Elektrokimyəvi sistemdə ion keçiriciliyinə malik mühit elektrolit adlanır;
- 2) Elektrolitlə təmasda (kontaktda) olub oksidləşdirici və reduksiyaedici ilə elektron mübadiləsində olan, həmçinin xarici dövrəyə elektron verən və xarici dövrədən elektron alan metal lövhələrə **elektrod** deyilir;
- 3) Elektrodları birləşdirən və onlar arasında cərəyanın keçməsinə təmin edən metal naqıl **xarici dövrə** adlanır.

Elektrokimyəvi sistemdə kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə və ya tərsinə çevrilmə mümkündür. Özbaşına baş verən kimyəvi reaksiyanın enerjisini elektrik enerjisinə çevirən elektrokimyəvi sistemlərə **qalvanik element** və ya **cərəyanın kimyəvi mənbəyi** deyilir. Burada elektronları xarici dövrəyə göndərən elektrod **mənfi elektrod** və ya anod adlanır. Xarici dövrədən elektron qəbul edən elektrod **müsbət elektrod** və ya katod adlanır. □

Xarici mənbənin elektrik enerjisi hesabına kimyəvi çevrilmə baş verən elektrokimyəvi sistemlərə **elektrolizer** və ya **elektrolitik vanna** deyilir (Burada elektrik enerjisi kimyəvi enerjiyə çevrilir). Reaksiya iştirakçılarından elektronları qəbul edən elektrod **anod** və ya **müsbət elektrod**, reaksiya iştirakçılarına elektron verən elektrod **katod** və ya **mənfi elektrod** adlanır. Anod yaxınlığında olan elektrolit hissəsi **anolit**, katod yaxınlığında olan elektrolit hissəsi **katolit** adlanır.

Göründüyü kimi, qalvanik elementdə və elektrolizerdə katod və anodun yüklərinin işarələri fərqlənir. Ancaq, hər iki halda anod reaksiya iştirakçısından elektron alır, katod reaksiya iştirakçısına elektron verir. Ona görə də **səthində oksidləşmə baş verən elektrod anod**, **reduksiya baş verən elektrod katod** adlanır.

¹ Ədəbiyyatda rast gəlinən «elektrokimyəvi element», «elektrokimyəvi dövrə» terminləri elektrokimyəvi sistemə ekvivalentdir.

Fəsil1. ELEKTROLİT MƏHLULLARI TERMODİNAMİKASININ ƏSASLARI

Elektrolit məhlulları üçün termodinamik tənliklər qeyri-
elektrolit məhlulları üçün uyğun tənliklərə oxşardır. Fərq yalnız
ondan ibarətdir ki, elektrolit məhlullarında həlledici və dissosia-
siya etməmiş elektrolit molekullarından başqa həmçinin bütün
növlərə ionlara da komponent kimi baxılır. Elektrolit məhlullarında
ionların qatılıqları bir-biri ilə elektroneytrallıq şərti ilə əlaqəlidir:

$$\sum n_i z_i = 0$$

burada n_i -i ionunun mol sayı; z_i -i ionunun yüküdür.

Elektrolit məhlullarının tərkibini molyallıq m , mol hissə x ,
molyarlıqla c ifadə edirlər.

§1.1. Aktivlik və aktivlik əmsalı

Termodinamiki sistemin ideallıqdan kənara çıxması məh-
lulun komponentləri arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələri ilə şərt-
lənir. Real məhlullarda ideal məhlullardan fərqli olaraq mole-
kullar müəyyən ölçüyə və kimyəvi struktura (məs. , dipol momen-
tinə malik ola bilər) malikdirlər. Buna görə də yaxınlaşdıqda bir-
birinə təsir edirlər, adətən, cəzb olunurlar; sıx yaxınlaşdıqda
(molekulların ölçüsü ilə müqayisə olunan məsafədə) bir-birini dəf
edirlər (itələyirlər). Ona görə də real sistemlər ideal sistemlər üçün
çıxarılmış sadə qanunlara tabe olurlar. Molekulyar məhlullarda
hissəciklər arasında qarşılıqlı təsir onlar arasında məsafə artdıqca
kəskin zəifləyir. Ancaq, ionlar elektrik yükünə malik olduqların-
dan hətta kiçik qatılıqlarda elektrostatik kulon qüvvələri hesabı-
na bir-birinə təsir edirlər. Bu qüvvələr molekullararası təsir
qüvvələrindən daha böyük təsir radiusuna malik olduqlarından
elektrolit məhlullarında ideallıqdan kənara çıxma molekulyar
məhlullara nəzərən daha kiçik qatılıqda baş verir.

Real məhlulların xassələrini təsvir etmək üçün Lyuisin ak-
tivlik üsulundan istifadə etmək əlverişlidir. Bu zaman formal ola-
raq qəbul edilir ki, ideal məhlullar üçün yazılmış termodinamik

tənliklərdə qatılıq əvəzinə aktivlik yazdıqda alınmış tənliklər təcrübi nəticələrlə dəqiq uyğunlaşır. İdeal məhlulda komponentin kimyəvi potensialı

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = \mu_i^0 + RT \ln c_i \quad (1.1.1)$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Burada G - Gibbs enerjisi; μ_i^0 - i komponentinin standart kimyəvi potensialı; R - universal qaz sabitidir.

Lyuisin aktivlik üsuluna görə real məhlullarda komponentin kimyəvi potensialı aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.1.2)$$

Ümumi halda aktivlik qatılığın funksiyasıdır $a = f(c)$. Praktikada bu asılılığı

$$a = \gamma c \quad (1.1.3)$$

sadə münasibəti ilə ifadə etmək əlverişlidir. Burada γ - aktivlik əmsalıdır (şərtə görə $c \rightarrow 0$ olduqda, $\gamma \rightarrow 1$ olur).

Aydın ki, bu halda məhlulun qeyri-ideallığı ilə əlaqədar olan çətinliklər aradan qalxmır, sadəcə olaraq aktivlikdən aktivlik əmsalına keçirilir. Aktivlik əmsalı qatılıqdan asılı olur: $\gamma = \varphi(c)$. $\varphi(c)$ funksional asılılığını təcrübi və nəzəri müəyyən etmək olar.

Qeyd etmək lazımdır ki, aktivlik əmsalı adsız kəmiyyətdir və onun qiyməti qatılığın hansı şkalada verilməsindən asılıdır. Müxtəlif şkalalarda verilmiş aktivlik əmsalları arasındakı miqdarı əlaqə standart halın seçilməsi ilə müəyyənləşir: bütün şkalalarda sonsuz duru məhlullarda aktivlik əmsalı vahidə bərabərdir. Beləliklə

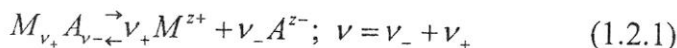
$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_{i,x}^0 + RT \ln x_i \gamma_{i,x} = \mu_{i,m}^0 + RT \ln m_i \gamma_{i,m} = \\ &= \mu_{i,c}^0 + RT \ln c_i \gamma_{i,c} \end{aligned} \quad (1.1.4)$$

Burada $\gamma_{i,x}, \gamma_{i,m}$ və $\gamma_{i,c}$ -i komponentinin rasiional, molyal və molyar aktivlik əmsallarıdır.

§1.2. Elektrolitin orta aktivliyi

Aktivlik üsulunun elektrolit məhlullarına tətbiqi özünə məxsus xüsusiyyətlərə malikdir.

Məhlulda ν_+ sayda müsbət M^{z+} ionuna və ν_- sayda mənfi A^{z-} ionuna dissosiasiya edən $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ elektrolitinə baxaq:



İonların kimyəvi potensialı

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+ \quad (1.2.2)$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- \quad (1.2.3)$$

tənlikləri ilə, bütövlükdə elektrolitin kimyəvi potensialı

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (1.2.4)$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Tam dissosiasiya etmiş elektrolit üçün

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (1.2.5)$$

Beləliklə, qüvvətli elektrolit məhlulunun xassələri elektroneytral elektrolitin və ya ionların kimyəvi potensialları ilə müəyyənləşir. Qeyri-müəyyən kəmiyyət olan ionların kimyəvi potensialı əvəzinə elektrolitin orta kimyəvi potensialı anlayışını daxil edək.

Elektrolitin orta kimyəvi potensialı verilməmiş şəraitdə, verilmiş sistemdə orta hesabla 1 mol iona (onların yükünün işarəsindən asılı olmayaraq) düşən Gibbs enerjisi ilə müəyyənləşir:

$$\mu_{\pm} = (\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) / \nu = \frac{\nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0}{\nu} + RT \ln (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (1.2.6)$$

$$(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = a_{\pm} \quad (1.2.7)$$

işarələməsi aparaq. a_{\pm} kəmiyyəti elektrolitin orta aktivliyi adlanır. Göründüyü kimi, elektrolitin orta aktivliyi kation və anionun aktivliklərinin orta həndəsi qiymətidir. (1.2.5) – (1.2.7) tənliklərindən alırıq:

$$\mu = \nu\mu_{\pm} = \mu^0 + \nu RT \ln a_{\pm} \quad (1.2.8)$$

burada

$$\mu^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0$$

(1.2.4), (1.2.8) tənliklərindən

$$a = a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \text{ alınır.}$$

Qatılığın ifadə üsulundan asılı olaraq (1.2.8) tənliyi müxtəlif formalarda yazıla bilər:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_x^0 + \nu RT \ln a_{x\pm} = \mu_m^0 + \nu RT \ln a_{m\pm} = \\ &= \mu_c^0 + \nu RT \ln a_{c\pm} \end{aligned} \quad (1.2.9)$$

x, m, c indeksləri qatılığın mol hissəsi x, molyallıq m, molyarlıqla c ifadə olunduğunu göstərir.

Elektrolitin orta aktivliyi orta qatılığın orta aktivlik əmsalına hasilinə bərabərdir:

$$a_{x\pm} = x_{\pm} \gamma_{x\pm}; \quad a_{m\pm} = m_{\pm} \gamma_{m\pm}; \quad a_{c\pm} = c_{\pm} \gamma_{c\pm}; \quad (1.2.10)$$

Orta qatılıq və orta aktivlik əmsalları orta aktivliyə oxşar olaraq ionlar üçün uyğun kəmiyyətlərin orta həndəsi qiymətinə bərabərdir. Məs:

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}; \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}; \quad (1.2.11)$$

Molyallıq və ya molyarlıq şkalalarında orta qatılığı adətən elektrolitin qatılığı ilə ifadə edirlər. Əgər məhlulun molyallığı m-dirsə, onda $m_+ = \nu_+ m$, $m_- = \nu_- m$ olduğundan (1.2.11) tənliyinə görə

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = m (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = m \nu_{\pm} \quad (1.2.12)$$

Müxtəlif qatılıq şkalalarında verilmiş standart kimyəvi potensiallar və orta aktivlik əmsalları arasında əlaqə yaratmaq üçün

$$x_{\pm} = \frac{m_{\pm}}{\nu m + 1000/M_1} = \frac{c_{\pm}}{\nu c + (1000\rho - M_2 c)/M_1} \quad (1.2.13)$$

tənliyindən istifadə edək. Burada M_1 və M_2 həlledici və elektrolitin molyar kütləsi, ρ - məhlulun sıxlığıdır.

Çox duru məhlullarda m və c çox kiçikdir və $1000/M$ ilə müqayisədə onları nəzərə almamaq olar.

$$x_{\pm}^0 = m_{\pm}^0 M_1 / 1000 = c_{\pm}^0 M_1 / 1000 \rho_0$$

burada ρ_0 - həlledicinin sıxlığıdır.

Çox duru məhlullarda $\gamma_{\pm x}, \gamma_{\pm m}, \gamma_{\pm c} \rightarrow 1$, ona görə də

$$\mu = \mu_x^0 + \nu RT \ln x_{\pm}^0 = \mu_m^0 + \nu RT \ln(1000 x_{\pm}^0 / M_1) =$$

$$= \mu_c^0 + \nu RT \ln(1000 \rho_0 x_{\pm}^0 / M_1)$$

Uyğun olaraq

$$\mu_m^0 = \mu_x^0 - \nu RT \ln(1000/M_1)$$

$$\mu_c^0 = \mu_x^0 - \nu RT \ln(1000 \rho_0 / M_1) \quad (1.2.14)$$

Bu tənlikləri (1.2.9) tənliyində nəzərə alsaq müxtəlif qatılıq şkalalarında orta aktivlik əmsalları arasında əlaqə alarıq.

$$\ln \gamma_{x_{\pm}} = \ln \gamma_{m_{\pm}} + \ln(1 + \nu m M_1 / 1000) =$$

$$= \ln \gamma_{c_{\pm}} + \ln[\rho / \rho_0 + c(\nu M_1 - M_2) / 1000 \rho_0]$$

$$\ln \gamma_{m_{\pm}} = \ln \gamma_{c_{\pm}} + \ln(\rho / \rho_0 + c M_2 / 1000 \rho_0) \quad (1.2.15)$$

(1.2.15) tənliyi bir qatılıq şkalasında verilmiş orta aktivlik əmsalından digər şkalada orta aktivlik əmsalını hesablamağa imkan verir. Molyarlıq şkalasından və ya molyarlıq şkalasına keçidlər üçün məhlulun (ρ) və (ρ_0) həlledicinin sıxlıqları məlum olmalıdır.

Elektrolitin orta aktivliyi orta qatılığın orta aktivlik əmsalına hasilinə bərabər olduğundan (1.2.9) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_m^0 + \nu RT \ln m_{\pm} + \nu RT \ln \gamma_{m\pm} = \\ &= \mu_c^0 + \nu RT \ln c_{\pm} + \nu RT \ln \gamma_{c\pm}\end{aligned}\quad (1.2.16)$$

İlk iki toplanan ideal (hipotetik) məhlulda elektrolitin kimyəvi potensialını göstərir

$$\mu_{m,id} = \mu_m^0 + \nu RT \ln m_{\pm}; \quad \mu_{c,id} = \mu_c^0 + \nu RT \ln c_{\pm};$$

Məhlulda izafi kimyəvi potensial $\mu - \mu_{id} = \nu RT \ln \gamma_{\pm}$ məhluldakı qarşılıqlı təsirlərin- ionların bir-biri və həlledici molekulları ilə, həmçinin həlledici molekullarının bir-biri ilə (ionlar olduqda bu qarşılıqlı təsir dəyişir) ölçüsüdür. Çox duru məhlullarda ionlar arasında qarşılıqlı təsir praktiki yoxdur və həlledicinin xassələri zəif dəyişir. Belə məhlullarda orta aktivlik əmsalı vahidə bərabər qəbul olunur.

Standart hal kimi məhlulun elə hipotetik halı qəbul edilir ki, bütün temperatur və təzyiqlərdə orta qatılıq və orta aktivlik vahidə bərabər olsun. Standart halda bütün temperaturlarda $\mu = \mu^0$.

$\gamma_{x\pm}, \gamma_{m\pm}, \gamma_{c\pm} = 1$ olan duru məhlullarda elektrolitin parsial molyar entalpiyası, həcmi, istilik tutumu standart hal kimi seçilmiş hipotetik məhluldakı bu kəmiyyətlərin qiymətləri ilə üst-üstə düşür.

(1.2.11) tənliyindən göründüyü kimi molekulu çoxvalentli ionlara dissosiasiya edən elektrolitlər 1-1 valentli elektrolitlərə nəzərən aktivlik əmsallarına daha güclü təsir göstərilir. Bu təsiri nəzərə almaq üçün Lyuis və Rendal adi qatılıq əvəzinə ion qüvvəsi I kəmiyyətini daxil etmişlər. İon qüvvəsi aşağıdakı kimi müəyyənləşir:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad \text{və ya} \quad I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (1.2.17)$$

Sonuncu tənliyə görə 1-1 valentli elektrolit üçün ion qüvvəsi qatılığa bərabərdir ($I = m$); 1-2 və ya 2-1 valentli elektrolit üçün $I = 3m$, z-z valentli binar elektrolit üçün $I = mz^2$.

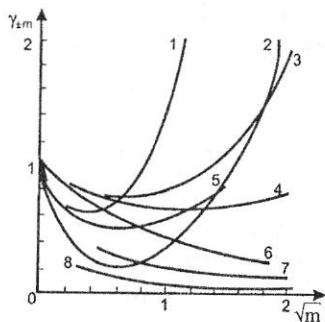
Duru elektrolitlərin orta aktivlik əmsallarını ion qüvvəsi qaydasının köməyi ilə qiymətləndirmək olar. Bu qaydaya görə

duru məhlullarda elektrolitin orta aktivlik əmsalı yalnız məhlulun ion qüvvəsindən asılı olub, məhlulda olan digər ionların təbiətindən asılı deyil. Bu qayda məhlulun qatılığı 0,01-0,02 mol/kq-dan kiçik olduqda doğrudur, ancaq bu qaydadan təqribi olaraq 0,1-0,2 mol/kq qatılıqlarına qədər istifadə etmək olar.

§ 1.3. Orta aktivlik əmsalının təcrübi qiymətləri

Orta aktivlik əmsallarının qiymətləri çoxlu sayda elektrolitlər üçün müxtəlif temperaturlarda geniş qatılıq intervalında müəyyən olunmuşdur.

Müxtəlif elektrolitlər üçün orta aktivlik əmsalının ($\gamma_{m\pm}$) \sqrt{m} -dən təcrübi asılılığı (şəkil 1.1) aşağıdakıları deməyə imkan verir. Çox duru məhlullarda \sqrt{m} artdıqca $\gamma_{m\pm}$ həmişə azalır. Xətti hissələrin bucaq əmsalı (meyl bucağının tangensi) elektrolit ionlarının yükündən asılıdır. Elektrolitin qatılığının artması əyrinin daha da əyilməsi ilə nəticələnir. Bir çox elektrolitlər üçün təcrübi əyrlər minimumdan keçirlər. Orta aktivlik əmsalı bəzən böyük qiymətlər alır. Məs., 5,5 m uranil perxlorat məhlulunda $\gamma_{m\pm} = 1460$. Bəzi elektrolitlər üçün $\gamma_{m\pm}$ qatılıq artdıqca yalnız azalır.



Şəkil 1.1. Orta aktivlik əmsalının ($\gamma_{m\pm}$) qatılıqdan (\sqrt{m}) təcrübi asılılığı.

- | | | | |
|----------------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|
| 1. $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ | 2. CaCl_2 | 3. LiBr | 4. NaCl |
| 5. LaCl_3 | 6. KNO_3 | 7. Na_2SO_4 | 8. ZnCl_2 |

Baxılan təcrübi asılılıqların xarakteri ionların təbiəti və məhluldakı qarşılıqlı təsirlərlə şərtlənir. Hidratlaşmanın təsirini çoxyüklü ionlara malik elektrolitlər üçün orta aktivlik əmsallarını müqayisə etməklə müəyyən etmək olar. Məs., LaCl_3 üçün orta aktivlik əmsalının qiyməti $K_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ üçün uyğun qiymətdən xeyli böyükdür. Bu, La^{3+} kationunun böyük ölçülü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ anionundan daha güclü hidratlaşmasının nəticəsidir.

Aydındır ki, $\gamma_{m\pm} = f(\sqrt{m})$ asılılıqlarına verilən şərhlər vəsfi xarakter daşıyır.

Qeyd etmək lazımdır ki, elektrolitik dissosiasiya dərəcə-sindən fərqli olaraq aktivlik əmsalının müxtəlif üsullarla təyin olunmuş qiymətləri üst-üstə düşür.

Yuxarıda göstərdiyimiz kimi, bəzi hallarda orta aktivlik əmsalının qiyməti vahiddən böyük olur. Bu, ionlararası qarşılıqlı təsir qüvvələri ilə şərtlənən aktivlik əmsalının fiziki mənası ilə əkslik təşkil etmir. Həqiqətən də sonsuz durulaşmada ionlar bir-birindən çox uzaqda yerləşirlər və onlar arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri yoxdur. Məhlul özünü ideal sistem kimi aparır, qatılıq aktivlikdən fərqlənmir və uyğun olaraq aktivlik əmsalı vahidə bərabər olur. Qatılıq artdıqca ionlar yaxınlaşırlar, onlar arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri- birinci növbədə qarşılıqlı cəzətmə qüvvələri yaranır və aktivlik əmsalı azalır. Qatılığın müəyyən qiymətində cəzətmə qüvvələri ilə yanaşı itələmə qüvvələri də meydana çıxır. Bu qüvvələr bir-birini tarazlaşdırdıqda (bu, ionlar arasında qarşılıqlı təsirin olmamasına ekvivalentdir) aktivlik əmsalı yenidən vahidə bərabər olur. Daha yüksək qatılıqlı məhlullarda ionlar arasında itələmə qüvvələri üstünlük təşkil edir və aktivlik əmsalı vahiddən böyük qiymətlər alır.

Elektrolitin qatılığı artdıqca həlledicinin aktivliyi həmişə azalır. Əvvəlcə bu azalma cüzi olur, onu nəzərə almamaq olar, ancaq daha qatı məhlullarda azalmanın qiyməti böyük olur.

Fəsil 2. KLASSİK ELEKTROLİTİK DİSSOSİASIYA NƏZƏRİYYƏSİ

§2.1 Elektrolit məhlullarında ionların mövcudluğunun təcrübi təsdiqi

Elektrolit məhlullarında sərbəst yüklü hissəciklərin- ionların mövcud olması elmdə birdən-birə təsdiq olunmamışdır. Elektrokimyayının inkişafının ilkin mərhələlərində ion anlayışından istifadə olunmamışdır. Elektrolitin ionlara dissosiasiyasının mümkünlüyünü ilk göstərənlərdən biri də Faradey olmuşdur (XIX əsrin 30-cu illəri). Ancaq, Faradeyə görə ionlara dissosiasiya yalnız elektrik sahəsinin təsirindən baş verir. Buradan da Faradey tərəfindən təklif olunmuş «elektrolit» termininin hərfi mənası özünü göstərir (yunanca «elektriklə parçalanma»). Sonralar müəyyən edildi ki, ionların əmələ gəlməsi haqqında Faradeyin təsəvvürləri zəif elektrolit məhlullarında elektrik sahəsinin çox böyük gərginliklərində özünü doğruldur. Məhlulda ionların mövcud olmasını Klauzius (1857-ci il) birbaşa təsdiq etmişdir. O müəyyən etmişdir ki, Om qanunu çox kiçik gərginliklərdə də ödənilir (o, polyarlaşmayan elektrodlarla sabit cərəyanda ölçmələr aparmışdır). Elektrik sahəsi olmadan məhlulda elektrolitin qismən və ya tam dissosiasiya etməsini aşağıdakı təcrübi faktlar da (dolayısı ilə) təsdiq edirlər.

1. Osmos təzyiqi. Məhlullar nəzəriyyəsindən məlum olduğu kimi, duru məhlullarda osmos təzyiqi π məhlulun molyar qatılığından c aşağıdakı kimi asılıdır:

$$\pi = cRT \quad (2.1.1)$$

Qeyri-elektrolit məhlulları üçün (2.1.1) tənliyi üzrə hesablanmış qiymətlər təcrübi nəticələrə yaxşı uyğunlaşır. Elektrolit məhlulları üçün osmos təzyiqinin təcrübi qiymətləri (2.1.1) tənliyi üzrə hesablanmış qiymətlərdən xeyli böyük olur. Bu uyğunsuzluğu formal olaraq aradan qaldırmaq üçün Vant-Hoff (2.1.1) tənliyinə empirik i əmsalını daxil etməyi təklif etmişdir. Elektrolit məhlulları üçün osmos təzyiqi aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

$$\pi = icRT \quad i > 1 \quad (2.1.2)$$

(2.1.1) və (2.1.2) tənliklərinin müqayisəsi göstərir ki, molyar qatılıqları eyni olan elektrolit məhlulunda osmos təzyiği qeyri-elektrolit məhlulundakından böyük olur. Osmos təzyiği məhlulun vahid həcmindəki həll olan maddə hissəciklərinin sayı ilə müəyyənləşdiyindən deyə bilərik ki, eyni molyar qatılıqlı elektrolit məhlulunda həllolan maddə hissəciklərinin sayı qeyri-elektrolit məhlulundakından çoxdur.

2. Məhlul üzərində doymuş buxar təzyiği. Duru məhlul üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin nisbi azalması həllolan maddənin mol hissəsinə bərabərdir:

$$\frac{p_1 - p}{p_1} = x_2 \text{ və ya } \Delta p = p_1 \cdot x_2 \quad (2.1.3)$$

Burada p_1 və p -təmiz həlledici və məhlul üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqidir; x_2 - həll olan maddənin mol hissəsidir.

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

(2.1.3) tənliyi üzrə hesablanmış təzyiğin nisbi azalması qeyri-elektrolit məhlulları üçün təcrübi nəticələrlə yaxşı uyğunlaşsa da, elektrolit məhlulları üçün alınmış təcrübi qiymətlərdən xeyli kiçik olur. Osmos təzyiqində olduğu kimi, bu halda da uyğunsuzluğu aradan qaldırmaq üçün (2.1.3) tənliyinə i ($i > 1$) vuruğunu daxil etmək lazımdır.

3. Məhlulun donma temperaturunun azalması və qaynama temperaturunun artması. Həll olan maddənin əlavə olunması həllediciyə nəzərən məhlulun donma temperaturunu azaldır (ΔT_d), qaynama temperaturunu artırır (ΔT_q).

Duru məhlullarda donma temperaturunun azalması və qaynama temperaturunun artması məhlulun molyar qatılığından aşağıdakı kimi asılıdır:

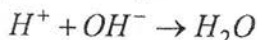
$$\Delta T_d = \frac{RT_{d,1}^2}{\Delta H_{er,1}} \cdot m \quad (2.1.4)$$

$$\Delta T_q = \frac{RT_{q,1}^2}{\Delta H_{\text{bux},1} \cdot 1000} \cdot m \quad (2.1.5)$$

burada $T_{d,1}, T_{q,1}$ - həlledicinin donma və qaynama temperaturu; $\Delta H_{\text{er},1}, \Delta H_{\text{bux},1}$ - həlledicinin xüsusi ərimə və buxarlanma istiliyidir.

Donma və qaynama temperaturlarının təcrübi təyini göstərir ki, elektrolit məhlulları üçün ΔT_d və ΔT_q qiymətləri (2.1.4), (2.1.5) tənlikləri üzrə hesablanmış qiymətlərdən və eyni qatılıqlı qeyri-elektrolit məhlulları üçün tapılmış təcrübi qiymətlərdən xeyli böyükdür. Bu halda da uyğunsuzluğu aradan qaldırmaq üçün (2.1.4) və (2.1.5) tənliklərinə i izotonik əmsalını daxil etmək lazımdır.

4. Neytrallaşma reaksiyalarının istilik effekti. Duru məhlullarda qüvvətli turşunun qüvvətli əsasla neytrallaşma reaksiyasının istilik effekti turşu və əsasın kimyəvi təbiətindən praktiki olaraq asılı olmayıb, sabit kəmiyyətdir (20°C -də $\Delta H_{\text{neyt}} \approx 57,3$ kC/mol). Bunu turşu və əsasın dissosiasiyası haqqında təsəvvürlərə görə bütün neytrallaşma reaksiyaları zamanı



prosesinin getməsi ilə izah etmək olar ki, bunun da nəticəsində istilik effekti turşu və əsasın təbiətindən asılı olmayıb, sabit qalır.

5. Turşunun elektrik keçiriciliyi və katalitik təsiri arasında paralellik. Verilmiş qatılıqda turşunun elektrik keçiriciliyi böyük olduqca həmin turşu mürəkkəb efirlərin hidrolizi prosesinə daha güclü katalitik təsir göstərir. Bu paralelliyi turşuların dissosiasiya etməsi və turşu məhlullarının elektrik keçiriciliyinin və katalitik aktivliyinin dissosiasiya zamanı əmələ gələn hidrogen ionlarının qatılığından asılı olması ilə izah etmək olar.

Yuxarıda göstərilən təcrübi faktlar elektrik sahəsi olmadıqda belə elektrolit molekullarının dissosiasiya etdiyini sübut edir. Bu faktlar S.Arreniusa 1887-ci ildə elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsini verməsi üçün əsas olmuşdur.

§2.2. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin əsas müddələri

Arrenius nəzəriyyəsinin əsas müddələri aşağıdakılardır:

1. Bəzi maddələr uyğun həlledicidə (məs. suda) həll edildikdə və ya əridildikdə əks yüklü hissəciklərə- ionlara parçalanırlar. Bu maddələrə **elektrolitlər** deyilir. İonlara parçalanma prosesi **elektrolitik dissosiasiya**, buradan da Arreniusun nəzəriyyəsi elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi adlanır.

Bir elektrolit molekulunun dissosiasiyası nəticəsində əmələ gələn ionların sayı, bu ionların yükünün işarəsi və qiyməti elektrolitin təbiətindən asılıdır. Aşağıdakı elektrolit növləri fərqləndirilir.

a) Binar elektrolitlər iki iona parçalanırlar. Məs. NaCl, CuSO₄. NaCl bir-bir yüklü, CuSO₄ iki-iki yüklü elektrolit adlanır. Bunlar uyğun olaraq 1-1 və 2-2 elektrolit də adlandırılırlar. Binar elektrolitlər simmetrik elektrolitlərdir.

b) Ternar elektrolitlər dissosiasiya nəticəsində üç ion əmələ gətirirlər. Bunlara 1-2 (məs. Na₂SO₄) və 2-1 elektrolitlər (məs. CaCl₂) aiddir.

c) Kvarternar elektrolitlər 4 iona parçalanırlar. Bunlara 1-3 (məs. K₃PO₄) və 3-1 elektrolitlər (məs. Al(NO₃)₃) aiddirlər. Ternar və kvarternar elektrolitlər qeyri-simmetrik elektrolitlərdirlər.

2. Elektrolitlər həll edildikdə ionlara qismən parçalanırlar. Tarazlıq halında ionlara parçalanmış molekulaların payına elektrolitik dissosiasiya dərəcəsi deyilir və α ilə işarə olunur:

$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{n}{n + n_a}$$

n - ionlara dissosiasiya etmiş, N -həll olmuş, n_a - dissosiasiya etməmiş molekulaların ümumi sayıdır.

Əgər məhlulda elektrolitin molyar qatılığı c , dissosiasiya dərəcəsi α olarsa, onda dissosiasiya etməmiş molekulaların payı $1 - \alpha$, onların qatılığı $(1 - \alpha)c$ olar. Əgər bir elektrolit molekulu dissosiasiya zamanı ν ion əmələ gətirirsə, məhlulda ionların

qatılığı $v\alpha c$ olar. Beləliklə, məhlulda hissəciklərin ümumi molyar qatılığı $(1 - \alpha)c + v\alpha c = c[1 + \alpha(v - 1)]$ olur.

$[1 + \alpha(v - 1)]$ ifadəsi elektrolitin dissosiasiyası nəticəsində məhlulda hissəciklərin ümumi molyar qatılığının neçə dəfə art-
dığını göstərir və fiziki mənasına görə Vant-Hoffun izotonik əm-
salına ekvivalentdir. Ona görə də Arrenius nəzəriyyəsinə görə

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad (2.2.1)$$

$\alpha > 0, v > 1$ olduğundan $i > 1$ olur və (2.2.1) tənliyi məh-
ulların kolliqativ xassələrinə aid təcrübi nəticələrə aydın izah verə
bilir.

Elektrolitik dissosiasiya prosesinin digər miqdarı xarak-
teristikası elektrolitik dissosiasiya sabitidir. Dissosiasiya sabiti K
ilə dissosiasiya dərəcəsi α arasındakı əlaqəni $MA \rightleftharpoons M^{z+} + A^{z-}$
tənliyi üzrə dissosiasiya edən MA binar elektroliti misalında
müəyyən edək.

Elektrolitin ümumi molyar qatılığı c olarsa, onda tarazlıq
halında

$$[MA] = c(1 - \alpha); [M^{z+}] = [A^{z-}] = \alpha c$$

Arrenius nəzəriyyəsinə görə MA elektrolitinin elektrolitik
dissosiasiya sabiti

$$K = \frac{[M^{z+}][A^{z-}]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V} \quad (2.2.2)$$

Bu tənlik Ostvald tərəfindən müəyyənləşdirilmişdir və
molyar qatılığa tərs kəmiyyət $V = \frac{1}{c}$ durulaşma adlandığından
sonuncu tənlik Ostvaldın durulaşma qanununu ifadə edir.

Arrenius nəzəriyyəsinə görə dissosiasiya dərəcəsiindən
fərqli olaraq dissosiasiya sabiti elektrolitin qatılığından asılı ol-
mayıb, əsasən elektrolitin təbiəti ilə müəyyənləşir. Buna görə
(2.2.2) tənliyindən dissosiasiya dərəcəsinin qatılıqdan asılılığını
müəyyən edə bilərik. $\alpha > 0$ olduğunu nəzərə alsaq, alarıq

$$\alpha = \left(\sqrt{K^2 + 4Kc} - K \right) / 2c \quad (2.2.3)$$

Bu tənliyə görə $c \rightarrow 0$ və ya $K \rightarrow \infty$ olduqda $\alpha \rightarrow 1$, yəni elektrolit tam dissosiasiya edir. Digər tərəfdən $K^2 \ll 4Kc$ şərti ödənildikdə (dissosiasiya sabiti çox kiçik olub və qatılığı çox kiçik olmadıqda)

$$\alpha \approx \sqrt{K/c} \quad (2.2.4)$$

(2.2.2)-(2.2.4) tənlikləri simmetrik elektrolitlər üçün doğrudur. Qeyri-simmetrik elektrolitlər üçün uyğun tənliklər nisbətən mürəkkəbdir.

3. İonlar arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri təsir göstərmir və elektrolit məhlulları özlərini ideal qaz sistemləri kimi aparırlar. Bu müddəə elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi müəllifləri tərəfindən birbaşa deyilməmişdir. Ancaq nəzəriyyənin bütün miqdarı münasibətlərinin əsasında durur.

Müəllimi V.Ostvald tərəfindən güclü müdafiə və inkişaf etdirilən Arreniusun nəzəriyyəsini tezliklə əksər kimyaçılar qəbul etmişlər. Nəzəriyyəni qəbul etməyən alimlərin (D.İ.Mendeleyev və b.) əsas iradı o idi ki, natrium və kalium ionları su ilə reaksiyaya girməlidirlər, ona görə də məhlulda natrium və kalium ionları mövcud ola bilməz. Arrenius isə göstərirdi ki, natrium atomu və ionu müxtəlif enerji ehtiyatlarına malik iki müxtəlif maddələrdir.

Arreniusun nəzəriyyəsi izotonik əmsalın fiziki mənasını müəyyən etməklə yanaşı elektrolit məhlullarına aid bir sıra hadisələri də izah edirdi. Məs., çox qatı olmayan iki elektrolit məhlulu qarışdırıldıqda istilik effektinin müşahidə olunmaması bu nəzəriyyə baxımından aydındır. Belə ki, hər iki məhlul ionlardan ibarətdir və onlar qarışdırıldıqda heç bir proses baş vermir. Yalnız, məhlulların qarşılıqlı durulaşması nəticəsində elektrolitlərin dissosiasiya dərəcələri dəyişdiyindən kiçik istilik effekti (dissosiasiya istiliyi) müşahidə oluna bilər.

Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi gümüş-1- nitrat məhlulunun xloru tərkibində xlor saxlayan bəzi duzlardan (məs., NaCl) çökdürdüyünü, bəzilərdən (məs., NaClO₃) çökdürmədiyini asan izah edir. Aydındır ki, birinci halda məhlulda Cl⁻ ionu mövcuddur, ikinci halda xlor atomu mürəkkəb ionun (ClO₃) tərkibindədir.

§2.3 Klassik elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin çatışmazlıqları

Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi yaradıldıqdan sonra əldə etdiyi nailiyyətlər böyük idi. Ancaq, bununla yanaşı qeyd etmək lazımdır ki, nəzəriyyəyə onun çatışmazlıqlarını təsdiq edən ciddi uğursuzluqlar da xasdır. Arrenius nəzəriyyəsinin əsasən iki çatışmazlığını göstərmək olar.

Birinci çatışmazlıq onunla əlaqədardır ki, nəzəriyyə ionlarla su və digər həlledicilərin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsiri, yəni ion-dipol qarşılıqlı təsirini nəzərə almır. Məhlulda elektrolitlərin ionlaşmasını doğuran səbəb ion-dipol qarşılıqlı təsiri olduğundan Arrenius nəzəriyyəsi elektrolit məhlullarının əmələ gəlməsini və onların davamlılığını izah edə bilmir.

Arrenius nəzəriyyəsinin ikinci çatışmazlığı məhlulda ionlar arasında qarşılıqlı təsiri- ion-ion qarşılıqlı təsirini nəzərə almaqdır. İonlara ideal qaz molekulları kimi baxıldığından onlar arasındakı qarşılıqlı təsir nəzərə alınmır ki, bu da fiziki baxımdan anlaşılmaqdır. Belə ki, əks yüklü ionlar arasında Kulon qüvvələri ilə şərtlənən cəzibmə, eyni yüklü ionlar arasında itələmə qarşılıqlı təsiri mövcud olmalıdır. İon-ion qarşılıqlı təsirinin nəzərə alınmaması Arrenius nəzəriyyəsinin miqdarı münasibətlərinin pozulmasına gətirir. Məs., ciddi tədqiqatlar göstərir ki, elektrolitik dissosiasiya sabiti K sabit qalmayıb, elektrolitin qatılığından asılı olaraq dəyişir. Bu qüvvətli elektrolit məhlullarında daha aydın görünür:

$C, \text{ mol/l}$	0,0001	0,001	0,01	0,1
$K_{KCl} \cdot 10^2, \text{ mol/l}$	1,28	4,56	15,10	53,49
$K_{NH_4OH} \cdot 10^5, \text{ mol/l}$	1,06	1,56	1,68	1,92

Elektrolitik dissosiasiya dərəcəsi fiziki mənasına görə sıfırdan kiçik və vahiddən böyük ola bilməz, həmçinin verilmiş elektrolit məhlulu üçün onun qiyməti təyin olunma üsulundan asılı olmayaraq sabit olmalıdır. Ancaq, Arrenius nəzəriyyəsi, ion-ion qarşılıqlı təsirini nəzərə almadığına görə müxtəlif üsullarla (məs. məhlulların kolliqativ xassələrinə, elektrik keçiriciliyinin, elektrik

hərəkət qüvvəsinin ölçülməsinə görə) eyni bir elektrolit məhlulu üçün müəyyən edilmiş elektrolitik dissosiasiya dərəcəsinin qiymətləri bir-birindən fərqlənir. Elektrolitin qatılığı artdıqca və elektrolitin əmələ gətirdiyi ionun yükü böyüdükcə dissosiasiya dərəcəsinin müxtəlif üsullarla müəyyən olunmuş qiymətləri arasındakı fərq də böyüyür. Xüsusən, qüvvətli elektrolit məhlulları üçün bu fərq daha böyük olur. Bəzi qüvvətli elektrolitlərin qatı məhlullarının e.h.q. üsulu ilə təyin olunmuş dissosiasiya dərəcəsinin qiyməti vahiddən böyükdür. Arrenius nəzəriyyəsi baxımından bu hal qeyri-mümkündür.

Həll olmuş maddə hissəciklərinin bir-biri və həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsirinin nəzərə alınmaması Arrenius nəzəriyyəsinin əsas tənqid yeri idi. Məs., Arrenius və Vant-Hoffdan fərqli olaraq (onlar məhlullara mexaniki qarışıq kimi baxırdılar) Mendeleyev həll olan maddə ilə həlledici arasındakı qarşılıqlı təsirə kimyəvi kimi baxırdı. İ.A.Kablukov ionların solvatlaşma anlayışını daxil edərək Arrenius nəzəriyyəsi ilə Mendeleyevin məhlulların kimyəvi nəzəriyyəsini əlaqələndirdi.

Sonralar ion-dipol və ion-ion qarşılıqlı təsirinin miqdarı nəzərə alınmasına cəhdlər müasir elektrolit məhlulları nəzəriyyəsinin formalaşmasına gətirib çıxardı.

Fəsil 3. ELEKTROLİT MƏHLULLARINDA İON-DİPOL QARŞILIQLI TƏSİRİ

§3.1. Elektrolit məhlullarının əmələ gəlmə mexanizmləri

Elektrolitlərin vərdiş etdiyimiz zəif və qüvvətli elektrolitlərə bölünməsi onların suda qismən və ya tamamilə ionlara dissosiasiya etməsi ilə əlaqədardır. Ancaq məlumdur ki, qeyri-su həlledicilərdə ionlar əmələ gəlməyə də bilər, bəzən də, əksinə zəif elektrolit ionlara tam dissosiasiya edir.

Elektrolitlərin daha ümumi təsnifatı elektrolit molekulu və ya kristalında rabitələrin təbiətinə görə verilə bilər. İon rabitəli kristallarda kristal qəfəsin düyün nöqtələrində bir və ya çoxatomlu kation və anionlar yerləşirlər. İon kristal qəfəsi əmələ gətirən elektrolitlər **həqiqi elektrolitlər və ya ionoforlar** adlanırlar. Kristalda ionların olmasını elektron sıxlığının paylanmasına görə təcrübi təyin etmək çətinliklər törədir (dalğa funksiyalarının superpozisiyası nəticəsində alınmış elektron sıxlığının kristalloqrafik paylanması atomlar və ionlar üçün çox yaxın qiymətə malik olur). Ona görə də praktikada kristalda ionların olmasının sübutu aşağıdakı xassələr hesab olunur:

- Adi şəraitdə bərk və uçucu olmayan maddələrdir;

-Bərk halda pis, əridildikdən sonra yaxşı elektrik keçiriciliyinə malikdirlər;

- Atomları nizamlı yerləşən üçölçülü qəfəsə malikdirlər. Bu qəfəsdə istənilən ionun istənilən istiqamətdə ən yaxın qonşusu əks yüklənmiş ion olur.

Digər elektrolitlər təmiz halda polyar molekulardan ibarət olurlar və uyğun həlledicidə həll edildikdə ionlar əmələ gətirirlər. Bunlara **potensial elektrolitlər** və ya **ionogenlər** deyilir. Bu maddələr bərk, maye və qaz halında ola bilirlər. Onlar adətən aşağı ərimə və qaynama temperaturuna malik olurlar.

Həqiqi və potensial elektrolitləri suda həll etdikdə ionların əmələ gəlməsi müxtəlif mexanizmlərlə baş verir. Potensial elektrolitlər suda həll edildikdə onlar hidratlaşır və su ilə protolitik qarşılıqlı təsirdə olurlar.

nitrometan, asetonitril və s.) təsiri yalnız onların molekulunda bölünməmiş elektron cütlərinin olması ilə şərtlənir. Bu həlledicilərin molekulları yaxşı solvatlaşdırır və ion məhlulları əmələ gətirir

§3.2. Kristal qəfəs enerjisi

Kristal qəfəs enerjisi qəfəsi dağıtmaq, yəni onu təşkil edən ionları vakuumda bir-birindən sonsuz uzaq məsafədə yerləşdirmək üçün lazım olan enerjidir. Kristal qəfəs enerjisi 1 mol maddəyə hesablanır və adətən E_{kr} işarə olunur.

$$E_{kr} = \Delta G = -W$$

ΔG – Gibbs enerjisinin dəyişməsi;

W – görülən işdir.

Kristal qəfəs enerjisini hesablamaq üçün M. Bornun təklif etdiyi model üsulundan istifadə edək. Qəbul edək ki, kimyəvi birləşmə kifayət qədər cod kürəciklərdən əmələ gəlmişdir və kation və anionların yükləri z_+e və z_-e -dir. Onda əksyüklü ionlar cütü arasında elektrostatik Kulon qarşılıqlı təsir enerjisi

$$\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

olur.

Burada e – elektronun yükü; ϵ_0 - elektrik sabiti ($\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$); r - nüvələrarası məsafədir. Real kristalda hər bir ion çoxlu sayda digər ionlarla qarşılıqlı təsirdə olur, ona görə də yekun kulon enerjisini hesablamaq sonsuz sıranın cəmlənməsini tələb edir. Məs., xörək duzunun kristal qəfəsində mərkəzi natrium ionu yaxınlıqda yerləşən altı xlor ionu ilə, sonra qəfəs tillərinin mərkəzində yerləşən on iki natrium ionu ilə, sonra künclərdə yerləşən səkkiz xlor ionu ilə, daha sonra qonşu elementar qəfəslərin mərkəzində yerləşən altı natrium ionu ilə və s. qarşılıqlı təsirdə olur. Ona görə də kulon qarşılıqlı təsir enerjisi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$E_{el} = \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right) \quad (3.2.1)$$

Mötərizədəki ifadə Madelunq sabiti M adlanır. Bu sabitin qiyməti kristal qəfəsin tipindən asılı olub, onu əmələ gətirən ionların növündən asılı deyil. Natrium xlorid tipli üzlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəslər üçün $M = 1,7476$.

İonlara kifayət qədər cod kürəciklər kimi baxsaq onda kulon qarşılıqlı təsirinə nüvələr arası məsafə azaldıqca kəskin artan itələmə qüvvələri də əlavə olunur (ionların elektron təbəqələri onların bir-birinə çox yaxınlaşmasına mane olur). Bu

qarşılıqlı təsirin enerjisini $\frac{B}{r^n}$ funksiyası ilə ifadə etmək olar.

Burada B və n sabitlərdir. $n = 5 \div 12$. Onda kristal qəfəs enerjisi aşağıdakı ifadə ilə müəyyənləşir

$$\Delta G_{kr} = \frac{N_A \cdot M \cdot z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n} \quad (3.2.2)$$

$$\text{Nüvələrarası tarazlıq məsafəsində } (r_0) \quad \frac{d(\Delta G_{kr})}{dr} = 0$$

olduğundan sonuncu tənliyə görə

$$\frac{d(\Delta G_{kr})}{dr} = -\frac{N_A M z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$$

$$\text{Buradan } B = \frac{N_A M z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}$$

Bu ifadəni (3.2.2.) tənliyində nəzərə alaraq, onda

$$\Delta G_{kr} = \frac{N_A M z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (3.3.3)$$

Sonuncu ifadə Born-Lande tənliyi adlanır.* Məlum sabitləri (3.3.3) tənliyində nəzərə alsaq

* Bu ifadə OK temperaturda və 1 atm təzyiqdə qəfəs enerjisini göstərir (OK temperaturda ionlar hərəkətsizdir).

$$\Delta G_{kr}(kC/mol) = 1,389 \cdot 10^5 \frac{Mz_+z_-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) pm \quad (3.3.4)$$

(3.3.4) tənliyində r_0 məsafəsinə pikometrlə ($1pm=10^{-12}m$) ifadə etsək, onda istifadə etdiyimiz ölçülərə uyğun olaraq tənliyin sağ tərəfi qəfəsin kilocoulla ifadə olunmuş molyar enerjisini verir.

r_0 kəmiyyəti rentgenstruktur analizinin köməyi ilə, n kəmiyyəti kristalın sıxılması ölçmələrindən hesablamaya yolu ilə müəyyən edilə bilər. Polinq göstərmişdir ki, təsirsiz qaz konfigurasiyalı ionlardan əmələ gələn birləşmələr üçün n -nin qiymətini uyğun ionlara aid olan empirik sabitlərin orta qiyməti kimi götürmək olar. Bu sabitlər cədvəl.3.1-də verilmişdir. Beləliklə, KF və CaF_2 birləşmələri üçün n -nin qiymətini tapmaq üçün Ne və Ar konfigurasiyaları üçün sabitlərin orta qiymətini tapmaq lazımdır. Bu halda, uyğun olaraq, 8 və 7,7 qiymətləri alınır.

Cədvəl 3.1

(3.3.3) tənliyində n -nin qiymətini hesablamaq üçün istifadə olunan sabitlər

İonun tipi	Sabit	İonun tipi	Sabit
He	5	Kr	10
Ne	7	Xe	12
Ar	9		

Qəfəs enerjisini hesablamaq üçün istifadə olunan (3.3.3) tənliyi kristal strukturun xarakteristikası olan Madelunq sabitindən asılıdır. A. F. Kapustinskiyin təklif etdiyi

$$\Delta G_{kr}(kC/mol) = 1,214 \cdot 10^5 \frac{vz_+z_-}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{34,5}{r_+ + r_-}\right) \quad (3.3.5)$$

formulu Madelunq və n sabitlərindən istifadə etmədən qəfəs enerjisini hesablamağa imkan verir. Burada r_+ və r_- kation və

anionların kristal kimyəvi radiusları (pikometrlə), ν kimyəvi birləşmənin formul vahidində olan ionların sayıdır. Gibbs-Helmholts tənliyinə görə

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

Bu tənlik göstərir ki, $T=0$ olduqda $\Delta G_0 = \Delta H_0$. Buradan görünür ki, kristal qəfəsin enerjisi $T=0$ temperaturda kristal qəfəs entalpiyasıdır. $T>0$ temperaturlarda kristal qəfəs entalpiyasını hesablamaq üçün Kirxhof tənliyindən istifadə olunmalıdır.

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT$$

ΔC_p - proses nəticəsində istilik tutumlarının molyar dəyişməsidir.

Kristal qəfəs entalpiyası üçün tənliyi aşağıdakı kimi yaza bilərik.

$$\Delta H_{T,kr} = \Delta H_{0,kr} + \int_0^T C_{p(qaz.hal.ion)} dT - \int_0^T C_{p(bərk.duz)} dT \quad (3.3.6)$$

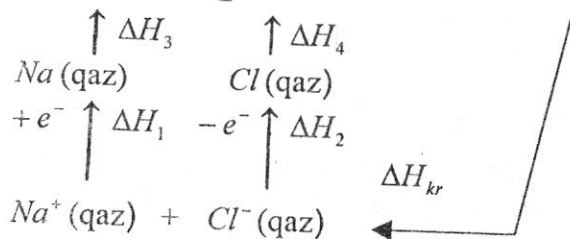
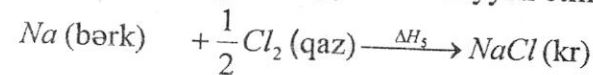
Sadə ionlardan əmələ gəlmiş (məs., qələvi metalların halogenidləri) duzlar üçün ionların istilik tutumunu bir atomlu ideal qazın istilik tutumuna $\left(C_p = \frac{5}{2} R \right)$ bərabər götürmək olar.

Onda (3.3.6) tənliyindəki ikinci hədd 298 K temperaturda $2 \cdot \frac{5}{2} R \cdot 298 = 12,1 kC$ olacaq. Bərk duzun istilik tutumunu həmişə təcrübi təyin etmək olar. Beləliklə, ΔH_{kr} kəmiyyətini istənilən temperatur üçün hesablamaq olar.

$\Delta H_{T,kr}$ kəmiyyəti təcrübi yolla alınmış termodinamik məlumatların köməyi ilə də müəyyən edilə bilər ki, bu da nəzəri hesablamaların düzgünlüyünü yoxlamağa imkan verir. Bu

üsulla $\Delta H_{T,kr}$ hesablamaqla tanış olmaq üçün hər hansı bir duzun bir molunun bəsit maddələrdən əmələ gəlməsinə baxaq. Məs: metallik natriumla xlor qazından natrium-xloridin əmələ gəlməsi.

Aşağıdakı termodinamik tsiklin köməyi ilə natrium – xlorid üçün ΔH_{kr} kəmiyyətini müəyyən etmək olar:



ΔH_1 kəmiyyəti əks işarə ilə götürülmüş natriumun ionlaşma enerjisinə bərabərdir. Entalpiya dəyişikliyi ΔH_2 xlor atomunun əks işarə ilə götürülmüş elektrona hərisliyidir. ΔH_3 kəmiyyəti qaz halında olan natriumun kondensləşməsinin istilik effekti, ΔH_4 - xlor atomlarının rekombinasiyasının istilik effektidir. ΔH_5 metallik natriumun qaz halında xlor ilə reaksiyasının istilik effektidir. Təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki, $\Delta H_1 = -496$; $\Delta H_2 = 365$; $\Delta H_3 = -109$; $\Delta H_4 = -121$; $\Delta H_5 = -411$ kC/mol. Hess qanununa görə qapalı termodinamik tsikldə $\sum \Delta H_i = 0$ olduğundan

$$\Delta H_{kr} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) = 772 \text{ kC/mol}$$

Alınmış bu qiymət (3.3.6) tənliyi üzrə hesablamadan alınan qiymətlə yaxşı uyğunlaşır. Bu, nəzəri hesablamaların düzgünlüyünü təsdiq edir.

Beləliklə, kristal qəfəsin dağılması zamanı ionların əmələ gəlməsi çox böyük enerji sərfi tələb edir və bu enerji solvatlaşma

enerjisi ilə kompensə olunmasa elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi sıfıra bərabər olmalıdır.

§ 3.3 Solvatlaşma enerjisi

İonun solvatlaşma enerjisi bir mol ionu vakuumdən verilmiş həllediciyə köçürən zaman müşahidə olunan enerji uduşudur. Ona görə də solvatlaşma Gibbs enerjisi ionun məhlulda ($G_{i,m}$) və vakuumdakı ($G_{i,v}$) Gibbs enerjilərinin fərqinə bərabərdir:

$$\Delta G_{i,s} = G_{i,m} - G_{i,v} \quad (3.3.1)$$

İstənilən fazanın, o cümlədən məhlulun (həlledicinin) səthi təbəqəsində yüklü və polyar hissəciklər izafi (artıq) qatılığa malik olurlar. Ona görə də, yüklü hissəciklər olan ionlar vakuumdən həllediciyə keçdikdə vakuum- məhlul sərhədindəki potensiallar fərqini (χ) keçməli olduqlarından köçürülmə işi

$$-W_i = \Delta G_{i,s} + z_i F \chi \quad (3.3.2)$$

olur. (χ (xi)- səthi potensial adlanır).

Məhlulda 1 mol elektrolit daxil etdikdə kation və anionlar vakuum-məhlul sərhədini keçərkən görülən elektrik işləri bir-birlərini qarşılıqlı kompensə edirlər. Ona görə də elektrolitin solvatlaşma Gibbs enerjisi kation və anionların köçürülmə işlərinin və solvatlaşma Gibbs enerjilərinin cəminə bərabər olur:

$$\Delta G_s = -\sum_i W_i = \sum_i \Delta G_{i,s} \quad (3.3.3)$$

Analoji olaraq elektrolitin solvatlaşma entalpiya və entropiyası uyğun kation və anionların solvatlaşma entalpiya və entropiyalarının cəminə bərabər olur.

$$\Delta H_s = \sum_i \Delta H_{i,s} \quad (3.3.3') \quad \Delta S_s = \sum_i \Delta S_{i,s} \quad (3.3.3'')$$

Elektrolitin həll olması solvatlaşmış ionların əmələ gəlməsi ilə müşayiyyət olunur. Aydındır ki, həllolmanın Gibbs enerjisi (ΔG_h) solvatlaşmanın Gibbs enerjisi və kristal qəfəs enerjilərinin fərqinə bərabərdir:

$$\Delta G_h = \Delta G_s - \Delta G_{kr} \quad (3.3.4)$$

$\Delta G_s < \Delta G_{kr}$ olduqda elektrolit həll olur. Həllolma zamanı $\Delta G_s = \Delta G_{kr}$ bərabərliyi əldə olunduqda, həllolma dayanır və doymuş məhlul alınır.

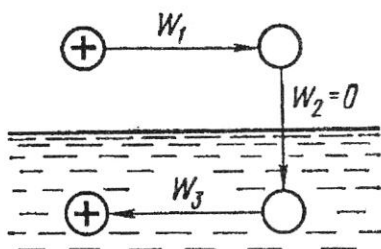
Kondensləşmiş sistemlərdə otaq temperaturunda ΔG və ΔH enerjilərinin qiymətləri arasındakı fərq kiçikdir. Ona görə də, həllolma entalpiyasını (ΔH_h) və kristal qəfəs entalpiyasını (ΔH_{kr}) bilməklə (3.3.4) tənliyindən Gibbs solvatlaşma enerjisini hesablamaq olar. Aydınır ki, daha dəqiq hesablama aparmaq üçün həllolma və kristal qəfəs entropiyalarından istifadə etmək lazımdır.

Solvatlaşma Gibbs enerjisini və entalpiyasını birbaşa təyin etmək mümkün olmadığından onda bu funksiyaların qiymətlərini elektrolitin ionları arasında şərti olaraq bölmək lazım gəlir. Ehtimal etmək olar ki, sulu məhlullarda hidratlarının radiusu eyni olan kation və anionların hidratlaşma entalpiyaları bərabərdir. Suyun dipolu 25 pm asimmetriyaya malik olduğundan hidratlaşmış anionda su molekulu aniona 25 pm yaxın, hidratlaşmış kationda kationdan 25 pm uzaqda yerləşir. Ona görə kationun effektiv radiusu onun kristalloqrafik radiusundan 25 pm böyük, anionun radiusu onun kristalloqrafik radiusundan 25 pm kiçik olur.

Bu ehtimaldan çıxış edərək, qəbul olunur ki, (Mişenko), MA elektroliti üçün $r_M + 25 = r_A - 25$ olduqda $\Delta H_{s,M} = \Delta H_{s,A}$. Bu şərtə sezium yodid $Cs J$ yaxşı cavab verir: $r_{Cs^+} = 169 pm$ və $r_{J^-} = 216 pm$. Uyğun olaraq $r_{Cs^+} + 25 = 194 pm$ və $r_{J^-} - 25 = 191 pm$. Onda, sezium yodidin hidratlaşma entalpiyasının qiymətindən ($\Delta H_s = -560,6 kc/mol$) alırıq: $\Delta H_{s,Cs^+} = \Delta H_{s,J^-} = -280,3 kC/mol$. Bu qiymətlərdən və digər elektrolitlərin hidratlaşma entalpiyalarının qiymətlərindən

istifadə etməklə digər ionların hidratlaşma entalpiyaları hesablanır.

Solvatlaşmanın termodinamik funksiyalarını nəzəri olaraq birinci yaxınlaşmada Born hesablamışdır. Born modelinə görə ionlar $z_i e$ yükünə, r_i radiusuna malik kürəciklər, həlledici ϵ dielektrik nüfuzluğuna malik, bütöv bircinsli mühitdir. İonların vakuumdən mühitə köçürülməsi prosesi üç mərhələyə bölünür: 1) ion vakuumdə yüksüzləşir; 2) yüksüz kürəcik vakuumdən həllediciyə köçürülür; 3) kürəcik həlledicidə yüklənir. (şəx 3.1).



Şəx. 3.1. Born modelinə görə ionun solvatlaşma enerjisini hesablamaq üçün sxem

Ona görə də

$$\Delta G_{i,s} = W_1 + W_2 + W_3 \quad (3.3.5)$$

Yalnız elektrik işlərinə baxıldığından, yüksüz kürəciyin vakuumdən mühitə köçürülmə işi $W_2=0$. 1 və 3 mərhələlərində görülmə işləri (W_1 və W_3) hesablamaq üçün elektrostatikanın əsas qanunlarından istifadə olunur.

W_1 1 mol ionun vakuumdə yüksüzləşmə işidir. Bir ionun yüksüzləşmə işi onun əks işarə ilə götürülmüş yüklənmə işinə bərabərdir. r_i radiuslu ion-kürəciyin yüklənmə işi

$$\int_0^{z_i e} \phi dq = \int_0^{z_i e} \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r_i} dq = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \quad (3.3.6)$$

Burada φ və q – ionun səthində elektrostatik potensial və yüküdür.

Uyğun olaraq 1 mol ion üçün

$$W_1 = -N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \quad (3.3.7)$$

(3.3.6) tənliyindən istifadə edərək dielektrik nüfuzluğu ϵ olan həlledicidə 1 mol ionun yüklənmə işini müəyyən edə bilərik:

$$W_3 = N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} \quad (3.3.8)$$

(3.3.7) və (3.3.8) tənliklərini (3.3.5) ifadəsində nəzərə alsaq Born tənliyini alarıq:

$$\Delta G_{i,s} = -N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (3.3.9)$$

Bu tənlikdən görünür ki, solvatlaşma Gibbs enerjisi həmişə mənfidir ($\Delta G_{i,s} < 0$), çünki $\frac{1}{\epsilon} < 1$. İonun radiusu kiçik, yükü böyük olduqca onun solvatlaşma Gibbs enerjisinin mütləq qiyməti daha böyük olur.

(3.3.9) tənliyini temperatura görə differensiallamaqla solvatlaşma entropiyası üçün aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$\Delta S_{i,s} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{i,s}}{\partial T} \right)_p = N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p \quad (3.3.10)$$

Gibbs- Helmholtz və (3.3.9), (3.3.10) tənliklərindən istifadə etməklə solvatlaşma entalpiyası üçün ifadə alarıq:

$$\begin{aligned} \Delta H_{i,s} &= \Delta G_{i,s} + T\Delta S_{i,s} = \\ &= -N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - T \cdot \frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p \right] \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

Sonuncu Born-Byerrum tənliyi adlanır.

Born modelinə görə hesablanmış hidratlaşma enerjiləri kifayət qədər böyük ədədi qiymətə malikdirlər və elektrolit məhlulları əmələ gələrkən kristal qəfəsin dağılmasını tamamilə təmin edə bilirlər. Bu, Born nəzəriyyəsindən alınan çox mühüm vəsfi nəticədir ki, elektrolit məhlullarının əmələ gəlməsinin və davamlılığının əsas səbəbinin ionların solvatlaşması olduğunu göstərir.

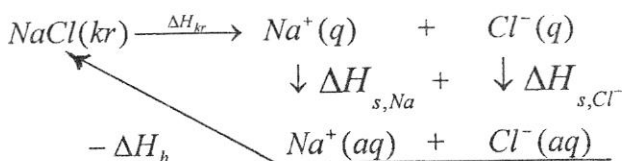
Bornun solvatlaşma nəzəriyyəsini miqdari yoxlamaq üçün elektroliti əmələ gətirən ionlar üçün hesablanmış solvatlaşma enerjilərini cəmləməklə elektrolitin solvatlaşma enerjisini tapaq.

Məs. (3.3.11) tənliyi üzrə hesablamalar göstərir ki, suda

$$\Delta H_{s,Na^+} = -735,3; \quad \Delta H_{s,Cl^-} = -385,9 \frac{kC}{mol};$$

Onda $\Delta H_{s,NaCl} = -1121,1 kC / mol$.

Solvatlaşma enerjisini aşağıdakı termodinamik tsikldən də tapmaq olar:



ΔH_h - sonsuz duru düz məhlullarına ekstrapolyasiya olunmuş həllolmanın istilik effektidir. Bu tsikldən

$$\Delta H_{kr} + \Delta H_{s,Na^+} + \Delta H_{s,Cl^-} - \Delta H_h = 0$$

və

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{s,NaCl} &= \Delta H_{s,Na^+} + \Delta H_{s,Cl^-} = \Delta H_h - \Delta H_{kr} = \\
 &= 4 - 772 = -768 kC / mol
 \end{aligned}$$

Göründüyü kimi, natrium-xloridin Born modelinə görə hesablanmış hidratlaşma enerjisi ədədi qiymətə uyğun təcrübi qiymətdən xeyli böyükdür. Bu, onu göstərir ki, Born modelinin əsaslandığı müddəalar təqribi xarakter daşıyır. Doğrudan da, (3.3.9) tənliyi bütöv bircinsli mühit (kontinium) üçün alınmışdır və burada mühitin molekulyar quruluşu nəzərə alınmır. Həqiqətdə ionlar ölçüləri onlarla eyni tərtibdə olan həlledici molekulları ilə əhatə olunmuşlar. Ona görə də həlledici molekulları arasında ionun forma və ölçüsünə dəqiq uyğun gələn boşluqlar yarana bilməz. Uyğun olaraq ionun mərkəzi ilə həlledici molekulları arasındakı həqiqi məsafə ionun kristalkimyəvi radiusundan fərqlənir. Həmçinin həlledici molekullarının dipolları ionun ətrafında istiqamətləndiklərindən bilavasitə ionun yaxınlığında mühitin dielektrik nüfuzluğu dəyişir. Buna görə də (3.3.9) yüksək dəqiqliyə malik deyil. Bundan başqa bu tənlik solvat komplekslərinin əmələ gəlməsində iştirak edən kimyəvi tipli rabitələri nəzərə almır.

Qeyd etmək lazımdır ki, ionların real və kimyəvi solvatlaşma enerjiləri fərqlənirlər. Yalnız ion və həlledici dipolları arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə alan və 1 mol iona aid edilən sərbəst enerji dəyişikliyi kimyəvi solvatlaşma enerjisi (G_s^{kim}) adlanır. 1 mol ionun vakuumdən həllediciyə köçürülməsi

zamanı enerji uduşu real solvatlaşma enerjisi (G_s^{real}) adlanır:

$$\Delta G_s^{real} = \Delta G_s^{kim} + z_i F \chi$$

$z_i F \chi$ - elektrik toplananı adlanır. Elektrolitlər üçün elektroneytrallıq şərtinə görə $\sum v_i z_i = 0$ və ya $\sum v_i z_i F \chi = 0$ olduğundan elektrolitin solvatlaşma enerjisi onu təşkil edən ionların real və ya kimyəvi solvatlaşma enerjilərinin cəminə bərabər olur.

$$\Delta G_s = \sum_i \Delta G_{i,s}^{real} = \sum_i \Delta G_{i,s}^{kim}$$

Fəsil 4. ELEKTROLİT MƏHLULLARINDA İON-İON QARŞILIQLI TƏSİRİ

İon-dipol qarşılıqlı təsiri elektrolit məhlullarının əmələ gəlməsini və davamlılığını fiziki izah edir. Ancaq, elektrolit məhlullarının xassələrini miqdarı ifadə etmək üçün ion-ion qarşılıqlı təsirini də nəzərə almaq lazımdır. Birinci fəsildən aydındır ki, aktivlik əmsalını təyin etməklə elektrolit məhlulunun xassələrini müəyyən etmək olar. Əgər, aktivlik əmsalını nəzəri hesablaşmaq mümkün olsaydı, onda elektrokimyəvi sistemlərdə tarazlığı və baş verən prosesləri uyğun tənliklərlə ifadə etmək olar.

Aktivlik əmsalının hesablanması probleminin tam həlli hələlik məlum deyil. Elektrolit məhlullarının müəyyən quruluş modellərinin yaradılması real mənzərəni sadələşdirir. Bu da həmin modelə əsasən alınan nəticələrin az və ya çox təqribi olması ilə nəticələnir. elektrolitlərin aktivlik əmsalının hesablanmasının daha sadə üsulunu 1923-cü ildə Debay və Hükkel təklif etmişlər. Onların nəzəriyyəsi əvvəlcə sulu məhlullar üçün yaradılmış, sonralar susuz məhlullara, ərintilərə və bərk elektrolitlərə tətbiq olunmuşdur.

§4.1. Elektrolit məhlullarının Arrenius, Qxoş, Debay-Hükkel modelləri

Arrenius nəzəriyyəsinin üçüncü postulatına görə ionlar arasında qarşılıqlı təsir yoxdur və elektrolit məhlulları özlərini ideal qaz sistemləri kimi aparırlar.

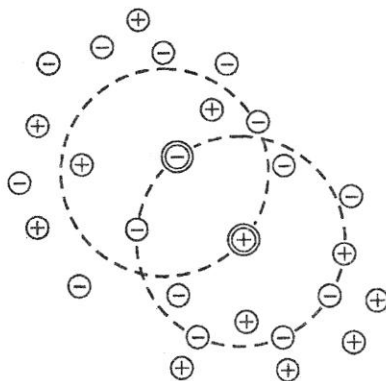
Bu postulatdan görünür ki, ionlar məhlulda xaotik yerləşirlər və onlar arasında qarşılıqlı təsir olmadığından, məhlulun qatılığından asılı olmayaraq, orta aktivlik əmsalının qiyməti vahidə bərabər olmalıdır. Ancaq bu, təcrübi faktlarla uyğun gəlmir və məhlulların Arrenius modelinin düzgün olmadığını göstərir.

Hind alimi Qxoşa görə (1918-1920) məhlulda ionlar elektrolitin bərk halda kristal qəfəsində yerləşdikləri kimi paylanırlar. Fərq onda olur ki, qonşu ionlar arasındakı məsafə kristaldakı məsafədən böyük olur. Həllolma prosesi şişmə ilə identifikasiyadır. İonlar arasındakı fəza həlledici molekulları ilə dolur. İonlar arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri elektrostatik təbiətdir və dielektrik nüfuzluğu və ionlar arası məsafə artdığından zəifləyir.

Bu və digər postulatların köməyi ilə Qxoş məhlulların sərbəst enerjisini, aktivlik əmsalını, durulaşma istiliyini və s. hesablamaq üçün tənliklər almışdır. Duru məhlullarda bu tənliklər təcrübə ilə vəsfi uyğunlaşırırlar. Ancaq Qxoşun nəzəriyyəsi məhlulların quruluşu haqqında müasir məlumatlarla uyğun gəlmir və nəzəriyyədən alınan bir çox nəticələr təcrübə faktı ilə əkslik təşkil edir. Məs., bu nəzəriyyəyə görə məhlulun potensial enerjisi yalnız məhlulun dielektrik nüfuzluğuna görə temperaturdan asılıdır. Həqiqətdə məhlulun potensial enerjisi birbaşa temperaturdan asılıdır. Qxoş nəzəriyyəsinin təcrübə nəticələri ilə uyğun gəlməməsinin əsas səbəbi nəzəriyyədə istilik hərəkətinin nəzərə alınmamasıdır. Bu, məhlullarda ionların kristal qəfəsdəki oxşar nizamlı paylanmasını pozmalıdır.

Əsas müddəaları Debay və Hükkel tərəfindən verilən elektrolit məhlullarının müasir nəzəriyyəsi Qxoş nəzəriyyəsinə təkmilləşdirməklə yaradılmışdır. Debay və Hükkel Qxoşun əsas ideyasını- məhlulda ionların paylanması kristaldakı oxşar olur və hər bir ion əsasən əks yüklü digər ionlarla əhatə olunur- qəbul etmişlər. Ancaq məhlulda kristaldan fərqli olaraq, istilik hərəkəti nəticəsində, ionlar kristal qəfəsin düyün nöqtələrində deyil, hər hansı mərkəzi ionun ətrafında sfera halında yerləşirlər. Məhlullarda irəliləmə hərəkəti üstünlük təşkil etdiyindən mərkəzi ionu əhatə edən sferaya daxil olan ionlar digər ionlarla fasiləsiz yerlərini dəyişirlər. Belə statistik sfera ion atmosferi adlanır. Məhlulda bütün ionlar eyni qiymətlidir və hər bir ion-ion atmosferi ilə əhatə

olunmuşdur. Həmçinin hər bir mərkəzi ion digər hər hansı bir ionun ion atmosferinin tərkibinə daxildir (şək. 4.1).



Şəkil 4.1. Debay və Hükkelə görə ion atmosferinin modeli

Debay və Hükkelə görə məhz ion atmosferinin olması real elektrolit məhlullarını idaeləndirir. Real məhlullarda əlavə qarşılıqlı təsir enerjisi mərkəzi ionlarla ion atmosferlərinin qarşılıqlı təsir enerjilərinin cəmini əks etdirir. Ona görə də Debay-Hükkel nəzəriyyəsində aktivlik əmsalının hesablanması bu enerji üçün məhlulun birbaşa təyin oluna bilən xassələrindən asılı olan ifadənin tapılmasına gətirilir.

§4.2. Debay və Hükkelə görə aktivlik əmsalının hesablanması

Debay və Hükkel nəzəriyyəsində verilmiş növ ionunun aktivlik əmsalının hesablanması aşağıdakı əsas müddəalara əsaslanır.

Əvvəla, qəbul olunur ki, ionlar arasında yalnız təmiz elektrostatik (Kulon) qüvvələri təsir göstərir. (Bu ehtimal duru məhlullar üçün doğrudur, çünki, Kulon qüvvələri ionlar arasında təsir

göstərən digər qarşılıqlı təsir qüvvələrindən daha çox uzağa təsir göstərdiklərindən digər qarşılıqlı təsirləri nəzərə almamaq olar).

Qəbul olunur ki, vahid həcmdə ionların sayı elektrolitin qatılığı ilə düz mütənasibdir. Yəni, elektrolit bütün qatılıqlarda tam dissosiasiya etmişdir (əgər elektrolit natamam dissosiasiya edərsə, onda hesablama formullarında yalnız parçalanmış elektrolitin qatılığı nəzərə alınır).

İonlar arasındakı qarşılıqlı təsiri hesabladığımızda Debay və Hükkel məhlulun dielektrik nüfuzluğunu həlledicinin dielektrik nüfuzluğuna bərabər götürürlər. (İonların yaxınlığında həlledici molekulları istiqamətlənmişdir və aydındır ki, belə strukturlaşmış təbəqədə həlledicinin dielektrik nüfuzluğu molekulları nizamsız yerləşmiş həlledicinin dielektrik nüfuzluğundan fərqlənəcəkdir. Ona görə də məhlulun dielektrik nüfuzluğunun həlledici ilə eyni götürülməsi, yalnız ion ətrafında strukturlaşmış təbəqənin qalınlığının ionlar arası məsafədən çox kiçik olduğu duru məhlullar üçün doğrudur).

İonların məhlulda paylanması ion atmosferi modelinə uyğundur. İon atmosferində yük sıxlığının paylanması Maksvell-Bolsman qanununa uyğundur. İon atmosferinin yükü, orta hesabla, ədədi qiymətə mərkəzi ionun yükünə bərabər olub, işarəcə əksdir. (Bu yükü ion atmosferinin bütün həcmində bərabər yaygın paylanmış kimi qəbul etmək olar, çünki, verilmiş mərkəzi ion ətrafındakı ion atmosferinin ionları yüklərinin bir hissəsi ilə verilmiş ion atmosferinin yükünü əmələ gətirirlər. Yüklərin digər hissələri digər mərkəzi ionlar ətrafında ion atmosferinin yüklərinin əmələ gəlməsinə sərf olunurlar. Doğrudan da hər bir ion çoxlu sayda digər ionların ion atmosferinə daxildir).

Debay- Hükkel nəzəriyyəsində qəbul olunur ki, ionlar arasındakı məsafə ionların radiusundan çox böyükdür, ona görə də ionların ölçüsünü nəzərə almamaq və onlara elektrik yüklü həndəsi nöqtələr kimi baxmaq olar.

İon atmosferi ilə əlaqəli olan enerji elektrik təbiətli olduğundan elektrik yüklərinin sıxlığı və ion atmosferinin yaratdığı potensialın funksiyasıdır. İon atmosferi statistik yığın olduğundan burada yükün paylanması diskretliyini nəzərə almayıb Puasson tənliyindən istifadə etmək olar. Yükün həcmi sıxlığı ρ və mərkəzi iondan r məsafədə potensial φ arasındakı əlaqə üçün Puasson tənliyi koordinatların sferik sistemində aşağıdakı kimidir:

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (4.2.1)$$

Burada ε -həlledicinin dielektrik nüfuzluğu, ε_0 - elektrik sabitidir.

Puasson tənliyinə iki naməlum kəmiyyət- ρ və φ daxildir. Onları müəyyən etmək üçün bu iki kəmiyyəti əlaqələndirən ikinci tənlik məlum olmalıdır. Debay və Hükkel ikinci tənliyi aşağıdakı kimi almışlar.

Mərkəzi iondan r məsafəsində yerləşən kiçik δV həcminə baxaq. Əgər δV həcmində i ionlarının lokal qatılığı n_i (ion/m³), işarəsini nəzərə almaqla yükü $z_i e_0$ (e_0 -elektronun yüküdür) olarsa, onda δV həcmnin yükü $(\sum n_i z_i e_0) \delta V$, bu həcmdə yükün həcmi sıxlığı

$$\rho = \sum n_i z_i e_0 \quad (4.2.2)$$

olar. Lokal (n_i) və həcmi (n_{i0}) qatılıqları Bolsman tənliyi ilə əlaqələndirilir:

$$n_i = n_{i0} e^{-\frac{W}{kT}}$$

Burada k -Bolsman sabiti, T - mütləq temperatur, W - verilmiş ionun qatılığını həcmi qatılığa nəzərən dəyişmək üçün zamana görə qərarlaşmış elektrik və digər qüvvələrə qarşı görül-

məsi lazım gələn işdir. Debay- Hükkel nəzəriyyəsində yalnız Kulon qüvvələri nəzərə alındığından $W = z_i e_0 \varphi$. Uyğun olaraq

$$n_i = n_{i0} \exp(-z_i e_0 \varphi / kT)$$

$$\rho = \sum n_{i0} z_i e_0 \exp(-z_i e_0 \varphi / kT) \quad (4.2.3)$$

Əgər (4.2.3) tənliyini (4.2.1) tənliyində yerinə qoysaq, onda alınan ifadəni inteqrallamaq mümkün deyil. Ona görə də tənliyi sadələşdirmək üçün Debay və Hükkel qəbul etmişlər ki, elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisi termiki enerjiden çox kiçikdir $z_i e_0 \varphi \ll kT$. Bu, imkan verir ki, eksponenti sıraya parçalayıb

$$e^{-\frac{z_i e_0 \varphi}{kT}} = 1 - \frac{z_i e_0}{kT} \varphi + \frac{1}{2!} \left(\frac{z_i e_0}{kT} \varphi \right)^2 + \dots$$

sıranın yalnız ilk iki üzvündən istifadə olunsun. Onda (4.2.3) tənliyindən

$$\rho = \sum n_{i0} z_i e_0 - \frac{e_0^2}{kT} \sum n_{i0} z_i^2 \varphi$$

alınır.

Bu tənliyin sağ tərəfindəki birinci hədd elektroneytrallıq şərtinə görə (bu, həcmi ionun ölçüsündən xeyli böyük olan istənilən elektrolit məhlulu üçün doğrudur) sıfıra bərabərdir.

$$\sum n_{i0} z_i e_0 = 0$$

Onda

$$\rho \approx - \left(\frac{e_0^2}{kT} \sum n_{i0} z_i^2 \right) \varphi \quad (4.2.4)$$

(4.2.4) tənliyini (4.2.1)-də nəzərə alsaq

$$\frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = \chi^2 \varphi \quad (4.2.5)$$

Burada

$$\chi = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \sum n_{i0} z_i^2} \quad (4.2.6)$$

(4.2.5) tənliyinə yeni $y = \varphi r$ dəyişəni daxil etsək tənlik standart hala düşür:

$$\frac{d^2 y}{dr^2} = \chi^2 y$$

və

$$y = A_1 e^{-\chi r} + A_2 e^{\chi r}$$

və ya

$$\varphi = \frac{A_1}{r} e^{-\chi r} + \frac{A_2}{r} e^{\chi r} \quad (4.2.7)$$

həllərinə malik olur.

Bu tənliklərdə A_1 və A_2 inteqrallama sabitləridir. A_1 və A_2 sabitlərini $r \rightarrow \infty$ və $r \rightarrow 0$ sərhəd şərtlərindən tapırıq. Aydındır ki, mərkəzi iondan sonsuz uzaqlıqda ($r \rightarrow \infty$) mərkəzi ionunun yükünün yaratdığı potensial sıfıra bərabərdir. Eyni zamanda sonsuz uzaqlıqda ion atmosferi mövcud olmadığından ion atmosferinin yaratdığı potensial da sıfıra bərabərdir. Yəni, $\varphi \rightarrow 0$. (4.2.7) tənliyində $r \rightarrow \infty$ olduqda birinci hədd həqiqətən sıfıra bərabər olur. Bu halda ikinci hədd sıfıra çevrilmir, çünki, r artdıqca $\frac{1}{r}$ kəmiyyətinin azalmasına nəzərən $e^{+\chi r}$ funksiyası daha sürətli artır. Deməli, $\varphi \rightarrow 0$ şərtinin ödənilməsi üçün $A_2 = 0$ qəbul etmək lazımdır.

A_1 sabitini tapmaq üçün $r \rightarrow 0$ şərtindən istifadə olunur. Əgər məhlul kifayət qədər durudursa, onda mərkəzi ion yaxınlığında ($r \rightarrow 0$) potensial ancaq mərkəzi ionun yükü $z_i e_0$ ilə

müəyyən olunacaqdır. Çünki, $r \rightarrow 0$ şərtində ion atmosferinin ionlarına qədər olan məsafə r -dən çox böyük olacaqdır.

r məsafəsində potensial

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (4.2.8)$$

tənliyi ilə müəyyənləşir.

Digər tərəfdən $r \rightarrow 0$ şərtində (4.2.7) tənliyindən

$$\begin{aligned} \varphi_{r \rightarrow 0} &= \left[\frac{A_1}{r} e^{-\chi r} \right]_{r \rightarrow 0} = \\ &= \frac{A_1}{r} \left(1 - \chi r + \frac{1}{2!} (\chi r)^2 + \dots \right)_{r \rightarrow 0} \approx \frac{A_1}{r} \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

(4.2.8) və (4.2.9) tənliklərinin müqayisəsindən alırıq

$$A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0}$$

Bu ifadəni (4.2.7) tənliyində nəzərə alsaq

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\chi r} \quad (4.2.10)$$

İon-ion qarşılıqlı təsirini hesablamaq üçün ümumi potensial φ deyil, onun bir hissəsi olan və ion atmosferi tərəfindən mərkəzi ionun yerləşdiyi yerdə yaradılan potensial φ_a əhəmiyyətə malikdir. φ_a ion atmosferinin potensialı adlanır. Bu potensialı hesablamaq üçün elektrik sahələrinin superpozisiyası prinsipindən istifadə olunur. Bu prinsipə görə nöqtəvi yüklər üçün

$$\varphi_a = [\varphi - \varphi_i]_{r \rightarrow 0} \quad (4.2.11)$$

Burada φ_i mərkəzi ionun yaratdığı potensialdır

$$\varphi_i = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (4.2.12)$$

(4.2.10) və (4.2.12) tənliklərini (4.2.11) formulunda yazsaq alarıq

$$\varphi_a = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{e^{-\chi r} - 1}{r} \right]_{r \rightarrow 0} \quad (4.1.13)$$

Limitin qiymətini tapmaq üçün Lopital qaydasından istifadə etmək və ya eksponenti sıraya ayırmaq olar (Lopital qaydasını tətbiq etdikdə $r = 0$ qiymətində $e^{-\chi r} = 1$ olduğunu nəzərə almaq lazımdır). Bu halda

$$\left[\frac{e^{-\chi r} - 1}{r} \right]_{r \rightarrow 0} = -\chi$$

və

$$\varphi_a = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \chi \quad (4.2.14)$$

alınır. (4.2.12) və (4.2.14) tənliklərinin müqayisəsi göstərir ki, ion atmosferi mərkəzi iona yükü $-z_i e_0$ olub və nöqtəvi mərkəzi iondan $\frac{1}{\chi}$ məsafəsində yerləşən nazik sferik təbəqənin göstərdiyi təsiri göstərir. Buna görə də $\frac{1}{\chi}$ kəmiyyəti ion atmosferinin radiusu adlanır.

Bu radiusu həndəsi başa düşmək lazım deyil. İon atmosferinin radiusu fiziki kəmiyyət kimi ciddi deyildikdə, qeyri-məhduddur. Ancaq mərkəzi iondan uzaqlaşdıqca mərkəzi ionun yaratdığı sahənin potensialı azalır və müəyyən məsafədə bu potensialın təsirini nəzərə almamaq olar. $\frac{1}{\chi}$ kimi müəyyən olunan ion atmosferinin radiusu ancaq onu göstərir ki, mərkəzi ionun yerləşdiyi nöqtədə ion atmosferi elə potensial yaradır ki, həmin

potensialı yükü ion atmosferinin yükünə bərabər , radiusu $\frac{1}{\chi}$ olan nazik sferik təbəqə yaradır.

Bu kəmiyyət elektrostatik nəzəriyyədə, xüsusən də ionun potensial enerjisinin hesablanmasında böyük əhəmiyyətə malikdir.

(4.2.6) tənliyində $\frac{ion}{m^3}$ qatılığından $\frac{kmol}{m^3}$ qatılığına keçək:

$c_i = n_i/1000N_A$. Onda

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2e_0^2 N_A \cdot \frac{1}{2} \sum N_A c_i z_i^2 \cdot 10^3} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2e_0^2 N_A \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.2.15)$$

Tənlikdən göründüyü kimi, $\frac{1}{\chi}$ kəmiyyəti ionların qatılığından və yükündən, temperaturdan, həlledicinin təbiətindən (ε vasitəsilə) asılıdır.

Cədvəl 4.1-də sulu məhlullar üçün ($\varepsilon = 78,3$) 298 K temperaturda hesablanmış ion atmosferi radiuslarının qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 4.1.

İon atmosferi radiusunun hesablanmış qiymətləri

$(1/\chi) \cdot 10^{10} (m)$

Elektrolitin valentlik tipi	qatılıq (kmol/m ³)				
	1,0	0,1	0,01	0,001	0,0001
1-1	3,0	9,6	30,5	96,4	304

1-2; 2-1	1,8	5,6	19,3	55,8	176
2-2	1,5	4,8	15,3	48,2	152
1-3; 3-1	1,2	3,9	13,6	39,4	124

Cədvəldən görünür ki, əvvəla ionun valentliyi artdıqca atmosferinin radiusu kiçilir. İkinci, $0,001 \text{ kmol/m}^3$ qatılıqlı məhlulda ion atmosferinin radiusu ionun radiusundan bir tərtib və daha çox böyükdürsə, $0,1 \text{ kmol/m}^3$ və yüksək qatılıqlarda ionun radiusu ölçüsündə və ondan hətta kiçik olur ki, bu da fiziki qeyri-mümkündür. Yüksək valentlikli ionlara malik elektrolitlər üçün bu qatılıq həddi daha kiçikdir.

İonlar arası qarşılıqlı təsirin hesablanmasına baxaq. Qeyd etdiyimiz kimi, Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin birinci yaxınlaşmasında ionlar arasındakı qarşılıqlı təsirin elektrostatik təbiətli olduğu nəzərdə tutulur. Buna görə də ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi ion atmosferinin yaratdığı elektrik sahəsində mərkəzi ionun yüklənmə enerjisi kimi təyin edilə bilər.

Məlumdur ki, φ potensialı sahədə hissəciyin sıfırdan q yükünə yüklənmə enerjisi

$$\int_0^q \varphi dq = \frac{1}{c} \int_0^q q dq = \frac{1}{2} \frac{q^2}{c} = \frac{1}{2} q \varphi \quad (4.2.16)$$

Belə ki, $q = c \varphi$; c - tutumdur.

Mərkəzi ionun yükünü və (4.2.14) tənliyindən ion atmosferinin potensialını (4.2.16) ifadəsində nəzərə alsaq

$$\Delta U = - \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \chi \quad (4.2.17)$$

alırıq.

İonun ion atmosferinin elektrik sahəsində yüklənmə elektrik işinin qiymətinə əsaslanaraq verilmiş növ ionların aktivlik əmsalı üçün ifadə almaq olar.

Bildiyimiz kimi, qatılıq mol hissə ilə ifadə olunduqda i ionunun kimyəvi potensialı

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (4.2.18)$$

Tənliyin sağ tərəfindəki ilk iki hədd ideal məhlulda i ionunun kimyəvi potensialını müəyyən edir. Ona görə də

$$\mu_{i,real} - \mu_{i,ideal} = RT \ln \gamma_i$$

Debay- Hükkel nəzəriyyəsində nəzərdə tutulur ki, real məhlulların ideal məhlullardan kənara çıxması ionlar və ion atmosferləri arasındakı qarşılıqlı təsir ilə şərtlənir. Buradan

$$RT \ln \gamma_i = N_A \cdot \Delta U = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \chi \quad (4.2.19)$$

(4.2.6) tənliyini və $k = \frac{R}{N_A}$ münasibətini nəzərə alsaq,

(4.2.19) formulundan verilmiş ionunun aktivlik əmsalı üçün Debay- Hükkel nəzəriyyəsinin birinci yaxınlaşmada əsas tənliyini alırıq.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= - \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^2} \sqrt{\sum n_{i0} z_i^2} = \\ &= - \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^2} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A I} \end{aligned} \quad (4.2.20)$$

(Məhlulun qatılığının vahid həcmdəki ionların sayı ilə $\left(\frac{\text{ion}}{m^3}\right)$ ifadə olunmasından molyar qatılığa $\left(\frac{\text{mol}}{l}\right)$ keçmək üçün n_i kəmiyyətini $1000 c_i N_A$ ilə əvəz etmək lazımdır).

Burada $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ məhlulun ion qüvvəsidir.

Sabitlərin qiymətini nəzərə alıb, onluq loqarifmə keçsək (4.2.20) tənliyini daha yığcam şəkildə yazarıq:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 h \sqrt{I} \quad (4.2.21)$$

burada
$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{\frac{3}{2}}} \left[\frac{l^{\frac{1}{2}} \cdot K^{\frac{3}{2}}}{mol^{\frac{1}{2}}} \right]$$

(4.2.21) tənliyi ayrılıqda götürülmüş ionun aktivlik əmsalını müəyyən edir ki, onun qiymətini təcrübi ölçmək mümkün deyil. Əksər hallarda elektrolitin orta aktivliyini bilmək tələb olunur. Orta aktivlik əmsalı üçün ifadəni tapmaq üçün (1.2.11) tənliyini loqarifmləyib, alınan formulda (4.2.21) ifadəsini nəzərə alaraq:

$$\lg \gamma_{\pm} = -h \sqrt{I} \frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ + v_-} \quad (4.2.22)$$

Elektroneytrallıq şərtinə görə $v_+ z_+ = -v_- z_-$. Onda

$$\lg \gamma_{\pm} = -h \sqrt{I} \frac{-v_- z_- z_+ - v_+ z_+ z_-}{v_+ + v_-} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I} \quad (4.2.23)$$

Sulu məhlullarda standart 298 K temperaturda $\varepsilon = 78,3$.

Onda

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(78,3 \cdot 298)^{\frac{3}{2}}} = 0,51 \left(\frac{mol}{l} \right)^{\frac{1}{2}}$$

olduğundan Debay-Hükkel nəzəriyyəsinin birinci yaxınlaşmasında sulu məhlullar üçün

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (4.2.24)$$

alırıq.

(4.2.23) tənliyini təcrübi nəticələrlə müqayisə etmək olar. Bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, Debay-Hükkel nəzəriyyəsi

orta rasiional aktivlik əmsalını hesablamaya imkan verir, elektrolit məhlulları üçün təcrübi nəticələr adətən molyallıq və molyarlıq şkalalarında verilir. Ona görə də (1.2.15) tənliyi üzrə əlavə hesablamalar aparmaq lazımdır. (1.2.15) tənliyinə görə duru məhlullarda ($m \leq 0,01$) $\gamma_{x_{\pm}} = \gamma_{m_{\pm}} = \gamma_{c_{\pm}}$ olduğundan əlavə hesablamalara ehtiyac yoxdur.

(4.2.23) tənliyinin üstün cəhəti odur ki, onda empirik sabitlər yoxdur. Bu tənliyin köməyi ilə empirik müəyyənlanmış Lyuis-Rendal qaydasını əsaslandırmaq olar. Bu qaydaya görə:

Elektrolitlərin bütün çox durulaşmış məhlullarında ion qüvvələri bərabər olduqda eyni tip valentlikli elektrolitlərin orta aktivlik əmsalları ədədi qiymətcə bərabər olur.

(4.2.23) tənliyinə görə $I = const, z_+z_- = const$ olduqda $\lg \gamma_{\pm} = const$ olur, çünki, bu tənliyə daxil olan digər kəmiyyətlər universal sabitlərdir.

Debay-Hükkel nəzəriyyəsi duru məhlullarda aktivlik əmsalının elektrolitin valent tipindən və temperaturdan asılılığını doğru verir. Aktivlik əmsalı üçün ifadədən istifadə etməklə qatılığın kiçik qiymətlərində, məhlulun bütün parsial molyal termodinamiki xassələrini (molyal entropiya, molyal həcm, istilik tutumu, sıxılma və termiki genişlənmə və s.) hesablamaya olar. Nəzəriyyə elektrolit məhlulları durulaşdıqca istiliyin ayrılması effektini durulaşma zamanı ionlar arasındakı qarşılıqlı təsirin azalması ilə izah edir. Nəzəriyyəyə görə duru məhlullarda durulaşma istiliyi \sqrt{c} ilə mütənasibdir ki, bu da təcrübədə təsdiq olunur.

§4.3 Debay və Hükkel nəzəriyyəsinin inkişaf etdirilməsi

Debay və Hükkel nəzəriyyəsi elektrolit məhlullarının çox kiçik qatılıqlarında təcrübi nəticələrlə yaxşı uyğunlaşır. Qatılıq artdıqca nəzəriyyə ilə təcrübə arasındakı fərq də artır. Ona görə də nəzəriyyəni təkmilləşdirmək zərurəti yaranır. İlk təkmilləşməni nəzəriyyə müəllifləri özləri etmişlər.

Debay və Hükkel birinci yaxınlaşmada ionların radiuslarını nəzərə almamış, ionlar arasında yalnız Kulon qarşılıqlı təsirinin mövcud olduğunu qəbul etmişlər. İkinci yaxınlaşmada Debay və Hükkel ionların ölçülərini nəzərə almışlar. Bununla onlar ionlar arasında qeyri-kulon qarşılıqlı təsirlərin mövcud olduğunu nəzərə almışlar. Belə ki, əks yüklü ionlar bir-birinə yaxınlaşdıqda elektrolitin təbiətindən asılı olan müəyyən qiymətdən kiçik məsafələrdə ionlar arasında onların bir-birinə yaxınlaşmasına mane olan qüvvələr meydana çıxır.

Debay və Hükkel nəzəriyyəsinin ikinci yaxınlaşmasında ionlara mərkəzində ionun yükünə bərabər yük yerləşən a diametrlı kürə kimi baxılır. Fiziki baxımdan bu, solvatlaşmış iona uyğun gəlir və solvat təbəqəsinin dielektrik nüfuzluğu həlledicinin bütün kütləsindəki kimidir.

İonun diametri a hər bir növ ion üçün individual kəmiyyətdir və onun qiymətini hesablamaq və ya asılı olmayan təcrübi yolla təyin etmək mümkün deyil. Faktiki olaraq bu seçilmiş elə bir sabit kəmiyyətdir ki, onun qiymətini formulda yerinə qoyduqda aktivlik əmsalı üçün hesablanan qiymət təcrübəyə uyğun gəlir. Bundan başqa, solvatlaşmış ionlara baxıldığından ionun diametri anlayışı tam ciddi deyildir. Digər tərəfdən verilmiş elektrolit (və ya qarışığı) məhlulunda bütün növ ionlar üçün a kəmiyyəti eyni qiymətə malikdir. Beləliklə, a faktiki olaraq müəyyən orta kəmiyyətdir. Buna görə də fiziki

mənasına görə α kəmiyyətinə ionların elektrik mərkəzlərinin bir-birinə maksimal yaxınlaşdığı məsafə kimi baxılır.

Aktivlik əmsalı üçün tənliyin çıxarılışı birinci yaxınlaşmaya analogidir. A_1 sabitinin və ion atmosferinin potensialının müəyyənəlməsi fərqlənir. Belə ki, ikinci yaxınlaşmada $r \rightarrow 0$ sərhəd şərtindən istifadə etmək olmaz. Bu halda

$$A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^{\chi a}}{1 + \chi a} \quad (4.3.1)$$

olur. İon atmosferinin potensialı $[\varphi - \varphi_i]_{r \rightarrow a}$ şərtində müəyyənəlməlidir. Orta aktivlik əmsalı üçün alınan yekun tənlik aşağıdakı kimi olur:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + \chi a} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \quad (4.3.2)$$

burada

$$B = \frac{e_0 (2N_A \cdot 10^3)^{\frac{1}{2}}}{(\epsilon\epsilon_0 kT)^{\frac{1}{2}}} = \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\epsilon T}} m^{-1} \cdot \left(\frac{l}{mol}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot K^{\frac{1}{2}}$$

Göründüyü kimi, B sabiti temperaturdan və həlledicinin təbiətindən (dielektrik nüfuzluğundan) asılıdır. 25°C-də suda

$$B = 0,328 \cdot 10^{10} m^{-1} \cdot \left(\frac{l}{mol}\right)^{\frac{1}{2}}$$

a parametrisinin qiymətini aktivlik əmsalının qatılıqdan təcrübi asılılığına əsasən hesablamaq olar. (4.3.2) tənliyini aşağıdakı kimi yazı bilərik:

$$\lg \gamma_{\pm} / \sqrt{I} = -h |z_+ z_-| - aB \lg \gamma_{\pm}$$

Bu tənliyə görə $\lg \gamma_{\pm} / \sqrt{I}$ kəmiyyəti $\lg \gamma_{\pm}$ -dən xətti asılıdır. Bu xəttin meyli bucağından a kəmiyyətini hesablamaq

olar. Məs., $m=0,1$ qatılığında kiçik qatılıqlarda 25°C -də natrium-xloridin sulu məhlulları üçün 1-2% dəqiqliklə $a=0,48\text{nm}$.

Qeyd etmək lazımdır ki, aB hasili ədədi qiymətcə vahid tərtibindədir. Ona görə də dəqiqlik tələb etməyən hesablamalarda (4.3.2) tənliyini aşağıdakı şəkildə də tətbiq etmək olar:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (4.3.3)$$

Bu tənlik $I=0,1$ qiymətində əksər elektrolitlərin xassələrini yaxşı ifadə edir.

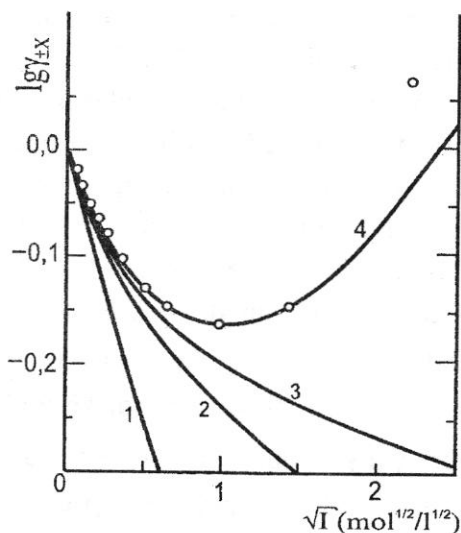
Debay-Hückel nəzəriyyəsinin ikinci yaxınlaşması nəzəriyyənin tətbiq olunduğu qatılıq diapazonunu genişləndirsə də aktivlik əmsalının qatılıqdan asılılığını tam təsvir edə bilmir. Məs., (4.3.2) tənliyinə görə ion qüvvəsinin böyük qiymətlərində $\lg \gamma_{\pm}$ kəmiyyəti $-|z_+z_-|h/ab$ həddinə yaxınlaşır. Təcrübələr isə göstərir ki, elektrolitin böyük qatılıqlarında ion qüvvəsi artdıqca $\lg \gamma_{\pm}$ kəmiyyəti də artır (şəkil 4.2). Məs. HClO_4 -ün sulu məhlulunda $m=16$ olduqda $\gamma_{\pm}=500$.

Qeyd etdiyimiz kimi (§1.3) aktivlik əmsalının vahiddən kiçik olması hissəciklər arasında cəzətmə, aktivlik əmsalının vahiddən böyük olması hissəciklər arasında itələmə qarşılıqlı təsirinə böyük olduğunu göstərir. İonların ölçülərinin nəzərə alınması itələmə qüvvələrinin nəzərə alınmasıdır ki, ionlar a kəmiyyətindən kiçik məsafəyə yaxınlaşa bilməzlər. Ona görə də nəzəriyyənin ikinci yaxınlaşmasında (şəkil 4.2) aktivlik əmsalının azalma sürəti az olur və təcrübə nəticələri daha böyük qatılıq intervalında təsvir etməyə imkan verir. Ancaq qatı məhlullarda su molekullarının əksəriyyəti ionlarla əlaqədədir, ona görə də elektrolitin yeni miqdarının məhlula əlavə olunması solvat təbəqələrinin dağılması ilə (ion-dipol qarşılıqlı təsir qüvvələrinin dəf olunması ilə) müşayiət olunurlar. Bu, ionlar arasında

cəzətməyə nəzərən itələmə qarşılıqlı təsirlərinin böyük olduğunu göstərir və $\gamma_{\pm} > 1$ olur. Beləliklə, qatı məhlullarda aktivlik əmsalı kəskin artır. Məhlulların böyük qatılıqlarında aktivlik əmsalının artdığını göstərmək üçün (4.3.2) tənliyinə formal olaraq CI empirik toplananı əlavə olunur:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} + CI \quad (4.3.4)$$

burada C - sabitdir və fiziki mənası yoxdur. (4.3.4) tənliyi Debay-Hückel nəzəriyyəsinin üçüncü yaxınlaşmasıdır. a və C sabitlərini empirik seçməklə $m=1 \div 2$ qatılıqlarına qədər aktivlik əmsallarını hesablamaq olar (şək.4.2).



Şəkil 4.2. 20°C- temperaturda natrium-xlorid üçün orta aktivlik əmsalının ($\lg \gamma_{\pm}$) ion qüvvəsindən asılılığı.

Dairələr təcrübi nəticələndir. 1,2,3,4 ayrıları uyğun olaraq (4.2.23), (4.3.3), (4.3.2), (4.3.4) tənlikləri üzrə hesablanmışdır. $a=0,4$ nm; $C=0,055$.

İkinci yaxınlaşmada aktivlik əmsalının müəyyən edilməsində Debay və Hükkelin bütün hesablamaları solvatlaşmış ionlara aiddir. Ancaq aktivlik əmsalını təcrübi nəticələrdən hesabladığıda qatılığı solvatlaşmamış elektrolitin miqdarı ilə ifadə edirlər və bütün həllediciyə «sərbəst» kimi baxılır. Uyğun olaraq bu halda formal olaraq solvatlaşmamış ionlar (baxmayaraq ki, məhlulda yoxdurlar) üçün aktivlik əmsalı hesablanır. Beləliklə, aktivlik əmsalının nəzəri ifadələrini təcrübi qiymətlərlə müqayisə etmək üçün solvatlaşmış ionlar üçün alınmış qiymətlər solvatlaşmamış hissəciklər üçün hesablanmalıdır. Bu yenidən hesablama birinci növbədə yüksək qatılıqlar üçün vacibdir, çünki bu qatılıqlarda solvatlaşma nəticəsində «sərbəst» həlledicinin miqdarının azalması özünü daha çox göstərir.

Solvatlaşmış və solvatlaşmamış ionların aktivlik əmsalları arasındakı əlaqəni müəyyən edən ifadəni Robinson və Stoks (1948) vermişlər. Onlar qəbul etmişlər ki, bir mol həll olan tam dissosiasiya etmiş elektrolitlə l mol həlledici əlaqədərdir. Məhlulda bir mol həll olan maddəyə s mol həlledici düşür. Onda $(s-l)$ mol həlledici solvatlaşmada iştirak etmir, «sərbəstdir». Əgər bir mol elektrolit ν_+ mol kationa və ν_- mol aniona dissosiasiya edirsə ($\nu_+ + \nu_- = \nu$) və bir mol kationla l_+ , anionla l_- mol həlledici birləşmişsə, onda $l = \nu_+ l_+ + \nu_- l_-$ olur.

Robinson və Stoks qəbul etmişlər ki, solvatlaşma həlledicinin kimyəvi potensialına təsir etmir və solvatlaşma dərəcəsi l qatılıqdan asılı deyil. Onların aldığı yekun tənlik belədir:

$$\lg \gamma_{\pm(solv)} = \lg \gamma_{\pm} + \frac{l}{\nu} \lg a_o + \lg \left(\frac{s + \nu - l}{s + \nu} \right)$$

burada a_o - həlledicinin aktivliyidir.

(4.3.2) tənliyindən $\lg \gamma_{\pm(solv)}$ kəmiyyətini nəzərə alsaq

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} - \frac{l}{v} \lg a_o - \lg \left(\frac{s + v - l}{s + v} \right) \quad (4.3.5)$$

(4.3.5) və (4.3.2) tənliklərindən görünür ki, Robinson və Stoks tənliyi üzrə hesablanmış aktivlik əmsallarının qiymətləri Debay-Hückel aktivlik əmsallarının qiymətlərindən böyük olur.

Çünki, $a_o < 1$ və $\frac{s + v - l}{s + v} < 1$. Elektrolitin qatılığı artdıqca bu

fərq daha böyük olur.

Robinson və Stoks tənliyinə həlledicinin aktivliyi (asılı olmayan üsullarla təyin edilir) və l parametri (təcrübi nəticələrə uyğun olaraq seçilir) daxildir. Beləliklə, Robinson və Stoks formulu Debay-Hückel nəzəriyyəsinin üçüncü yaxınlaşma tənliyi kimi təcrübədən müəyyənləşən sabitlərə malikdir.

Hesablamalar aparmaq üçün adətən (4.3.5) tənliyinin forması bir qədər dəyişdirilir. $s = \frac{1000}{M_o m}$ (M_o - həlledicinin

molyar kütləsi, m - məhlulun molyallığıdır) olduğunu nəzərə alsaq

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} - \frac{l}{v} \lg a_o - \lg [1 + 0,001(v - l) M_o m] \quad (4.3.6)$$

Fiziki mənasına görə l parametri solvatlaşma ədədi, a parametri ionların daha çox yaxınlaşdığı məsafədir. Aşağıda müxtəlif elektrolitlər üçün Robinson və Stoksa görə su məhlullarında hesablanmış və aktivlik əmsalının nəzəri və təcrübi qiymətləri arasında daha yaxşı uyğunluğu təmin edən a və l parametrlərinin qiymətləri verilmişdir:

	l	a, nm		l	a, nm
HCl	8,0	0,45	KCl	1,9	0,36
HBr	8,6	0,52	KBr	2,1	0,38
HJ	10,6	0,57	KJ	2,5	0,42
LiCl	7,1	0,43	RbCl	1,2	0,35
LiBr	7,6	0,46	RbBr	0,9	0,35
LiJ	9,0	0,56	RbJ	0,6	0,36
NaCl	3,5	0,40			
NaBr	4,2	0,43			
NaJ	5,5	0,45			

Burada a parametri üçün alınmış qiymətlər Debay və Hükkelin ikinci yaxınlaşmasındakı qiymətlərlə kifayət qədər uyğunlaşır. Göründüyü kimi, l və a parametrlərinin qiymətləri eyni bir anionda $H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$ sırasında azalır. Anionlar üçün a və l parametrləri arasında uyğunluq gözlənilmir. Bu ehtimal etməyə imkan verir ki, anionlar kationların solvat təbəqələrinə nüfuz edə bilirlər. Verilmiş qiymətlərdən həmçinin görünür ki, l solvatlaşma ədədi ionlara görə additiv deyildir: $l(NaCl) - l(KCl) = 1,6$; $l(NaBr) - l(KBr) = 2,1$; $l(NaJ) - l(KJ) = 3,0$. Bu Robinson-Stoks nəzəriyyəsinin çatışmazlığıdır.

Robinson və Stoks tənliyi 1-1 valentli elektrolitlərin aktivlik əmsalını $4 mol/l$ qatılığa qədər 1% dəqiqliklə hesablamağa imkan verir.

§ 4.4. Aktivlik əmsallarının hesablanması empirik üsulları

Çoxlu sayda elektrolitlər üçün aktivlik əmsallarının təcrübi qiymətləri yüksək qatılıqlara qədər məlumdur və onları uyğun məlumat kitablarından tapmaq olar. Əgər təcrübi nəticələrdən istifadə etmədən elektrolit üçün aktivlik əmsalını hesablamaq gərəkdirsə, duru məhlullar üçün onun qiymətini Debay və Hükkelin birinci və ikinci yaxınlaşmalarından istifadə etməklə hesablamaq olar.

Debay və Hükkelin nəzəri tənlikləri əsasında bir neçə yarıempirik tənliklər təklif olunmuşdur ki, onlardan aktivlik əmsalını hesablamaq üçün istifadə etmək olar. Onlardan biri aktivlik əmsalı ilə qatılıq arasındakı əlaqəni kifayət qədər yaxşı müəyyənləşdirir:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,1 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (4.4.1)$$

Nisbətən qatı məhlullarda aktivlik əmsalını qiymətləndirmək üçün Devis tənliyindən istifadə olunur:

$$\lg \gamma_{\pm} = -h |z_+ z_-| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + B \sqrt{I} \right) \quad (4.4.2)$$

Bu tənlik ion qüvvəsi 0,5-ə qədər olan məhlullarda aktivlik əmsalını $\pm 10\%$ dəqiqliklə hesablamağa imkan verir. B əmsalını seçməklə bir çox hallarda yüksək qatılıqlarda da aktivlik əmsalının hesablanmış və cədvəl qiymətləri arasında yaxşı uyğunluq əldə etmək mümkündür. Ümumiyyətlə, təcrübi nəticələrdən istifadə etmədikdə qatı məhlullarda aktivlik əmsalının hesablanmasında böyük səhvlərə yol verilə bilər. Buna görə də duru məhlullar üçün təcrübi məlumatlar varsa, onda onlardan istifadə etməklə

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + aI + bI^2 + cI^3 \quad (4.4.3)$$

tipli tənliklərdə empirik əmsalları müəyyən etmək olar. Bu empirik əmsalların sabit qaldığını qəbul etməklə nisbətən daha yüksək qatılıqlarda aktivlik əmsalını qiymətləndirmək olar.

Əgər tərkibində müxtəlif duzlar olan iki məhlul üçün qatılığın orta qiymətlərində aktivlik əmsallarının qiymətləri yaxın olarsa, onda belə analogiya yüksək qatılıqlar üçün də saxlanılır (həqiqətdə həmişə belə olmur). Ona görə də bəzən aktivlik əmsalının belə qiymətləndirilməsi kiçik qədər qənaətbəxş olur.

Bir çox hallarda elektrolitin qatılığı dəyişdikdə aktivlik əmsalının dəyişməsi problemini həll etmək üçün artıqlaması ilə indifferent və ya fon elektroliti əlavə etməklə ion qüvvəsinin sabit saxlanması üsulundan istifadə edirlər. Bu halda qəbul etmək olar ki, hər bir ionun ion atmosferi əsasən fon elektroliti ionlarından təşkil olunmuşdur. Əsas elektrolitin aşağı qatılıqlarında məhlulun ion qüvvəsi və ionların aktivlik əmsalı fon elektrolitin qatılığı ilə müəyyənləşir, əsas elektrolitin aktivliyi isə onun qatılığına mütənəsib olur. Fon elektrolitləri kimi məhlulun digər komponentləri ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirə girməyən (komplekslər əmələ gətirməyən) elektrolitlər tətbiq olunur. Məs, HClO_4 , NaNO_3 , NaClO_4 elektrolitləri 3-5 m qatılığına kimi tətbiq olunurlar. Bu elektrolitlər üçün orta aktivlik əmsallarının qiymətləri məlumat kitablarında verilmişdir.

Fəsil 5. ELEKTROLİT MƏHLULLARINDA KÖÇÜRÜLMƏ PROSESLƏRİ

Elektrokimyəvi reaksiyalarda elektronlar, ionlar, bəzən də neytral hissəciklər iştirak edirlər. Bir çox hallarda elektrokimyəvi prosesin sürəti reaksiya iştirakçılarının elektrod səthinə, reaksiya məhsullarının elektrod səthindən daşınma sürəti ilə müəyyənləşir. Buna görə də elektrolit məhlullarında hissəciklərin daşınma (köçürülmə) qanunauyğunluqlarını bilmək vacibdir.

Elektrolit məhlullarında maddə axını (J) dörd üsulla baş verə bilər:

diffuziya – sistemin daxilində və ya sistemlə ətraf mühit arasında kimyəvi potensiallar fərqi olması nəticəsində maddə daşınması;

miqrasiya – elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində elektrik yüklü hissəciklərin daşınması;

konveksiya – xarici mexaniki qüvvələrin təsiri nəticəsində (məs., qarışdırma) maddə daşınması;

istilik mübadiləsi – sistemin hissələri və ya sistemlə ətraf mühit arasında temperatur fərqi nəticəsində maddə daşınması.

$$\text{Beləliklə } J = J_{dif} + J_{miqr} + J_{konv} + J_{term}$$

Bir çox hallarda ümumi axın tənliyi sadələşir. İzotermik şəraitdə $J_{term} = 0$. Bərk elektrolitlərdə $J_{konv} = 0$. Yüksüz hissəciklər üçün $J_{miqr} = 0$. Aşağıda hər bir axına ayrılıqda baxılacaqdır.

§ 5.1 Elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi

§ 5.1.1 Naqillərin təsnifatı

Faradeyin verdiyi təsnifata görə elektrik naqillərinin iki əsas tipi fərqləndirilir: birinci və ikinci növ naqillər. Müasir təsəvvürlərə görə birinci növ naqillərdə elektrik keçiriciliyini elektronlar, ikinci növ naqillərdə ionlar təmin edirlər.

Elektron naqillərinin xassələrini bərk cisimlərin zonalar nəzəriyyəsi müəyyən edir. İzolə olunmuş atomun energetik səviyyələri diskret qiymətlərə malikdir və bu səviyyələrə elektronlar kvant mexanikasının qanunlarına uyğun olaraq dolurlar. Ancaq atomların bir-birinə yaxınlaşması elektronlar arasında qarşılıqlı təsire səbəb olur və ayrılıqda götürülmüş elektron səviyyələrinin vəziyyəti dəyişir. Nəhayət kristal qəfəsi əmələ gəldikdə ilkin atomların elektron səviyyələri qovuşaraq energetik zonalar əmələ gətirirlər.

Əgər verilmiş temperaturda kristalın bütün energetik zonaları tamamilə dolmuşdursa və bir-biri ilə örtülmürsə, onda maddə izolyator olur. Belə kristalda yükün yerdəyişməsi üçün elektron bir zonadan digərinə keçməlidir ki, bunun üçün çoxlu enerji sərf etmək lazımdır. Adətən izolyatorların xüsusi elektrik müqaviməti $10^8 \text{ Om} \cdot \text{sm}$ -dən böyük olur.

Metallar əks xassələrə malikdirlər, onlarda energetik səviyyələr natamam dolmuşdur. Metallar elektronların valent zonasından keçiricilik zonasına kiçik enerji keçidi ilə xarakterizə olunurlar. Ona görə də hətta çox aşağı temperaturlarda belə metalların keçiricilik zonalarında kifayət qədər çoxlu elektronlar olur ki, bu da metallar üçün xarakterik olan yüksək elektrik keçiriciliyini yaradır. Zəif birləşmiş bu elektronlar elektron qazı əmələ gətirir-

lər və xarici elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində onların ilkin xao-
tik hərəkəti sahə istiqamətində istiqamətlənir.

Metalların elektrik keçiriciliyi temperatur artdıqca azalır.
Bunun səbəbi odur ki, temperatur artdıqca elektronların istiq-
mətlənmiş hərəkətinə müqavimət göstərən kristal qəfəs ionlarının
rəqsi enerji effekti keçiricilik zonasında yükdaşıyıcıların sayının
artması effektinə nəzərən üstünlük təşkil edir. Metallarda xüsusi
müqavimət $10^{-6} \div 10^{-3} \text{ Om} \cdot \text{sm}$ təşkil edir.

Elektron naqillərin xüsusi qrupunu yarımkəçiricilər təşkil
edirlər. Bu maddələrdə valent elektronları kimyəvi rabitədədirlər
(valent zonasını əmələ gətirirlər), ancaq xaricdən enerji verdikdə
(məs. işıq təsirindən) onlar daha yüksək energetik səviyyə olan
keçiricilik zonasına keçə bilirlər. Valent elektronları zonası ilə ke-
çiricilik zonasının arasında qadağan olunmuş zona yerləşir. Bu zo-
nanın eni E_g keçiricilik zonasındakı ən aşağı elektron səviyyəsi-
nin enerjisi ilə valent elektronları zonasının ən yüksək səviyyəsi-
nin enerji fərqi bərabərdir.

Təmiz yarımkəçirici materiallar (məs., germanium, silisi-
um) məxsusi keçiriciliyə malikdirlər. Məxsusi keçiricilik onunla
şərtlənir ki, istiliyin və ya işığın təsirindən elektronlar həyəcan-
landıqda valent zonasından keçiricilik zonasına keçirlər. Bu elek-
tronlar elektrik sahəsi təsirindən hərəkət edərək yarımkəçiricinin
elektron keçiriciliyini təmin edirlər. Elektron keçiricilik zonasına
keçdikdə valent zonasında boş yer- «deşik» qalır. Deşik vahid
müsbət yükə ekvivalent olur və elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində
hərəkət edərək (onun yerinə valent zonasından elektronların
keçməsi nəticəsində deşik keçiricilik zonası elektronlarının əksinə
hərəkət edir) deşik keçiriciliyini təmin edir.

Beləliklə, məxsusi keçiricilikli yarımkəçiricidə iki tip
yükdaşıyıcılar (elektronlar və deşiklər) olur və bu yarımkəçirici-

lərdə keçiricilik zonasındaki elektronların sayı valent zonasındaki dəşiklərin sayına bərabər olur.

Yarımkəçiricilər aşqar keçiriciliyinə də malik olur. Aşqar keçiriciliyini başlıca olaraq qatışıqlar müəyyən edirlər. Əgər qatışıq elektron donorudursa (germanium və silisium üçün bunlar beşinci qrup elementləridir, məs., arsen, stibium) onda keçiricilik zonasının aşağısında yeni elektron səviyyəsi yaranır. Keçiricilik zonasının ən aşağı səviyyəsi ilə bu yeni səviyyə arasındakı enerji fərqini E_d ilə işarə edək. Bu kəmiyyət qadağan olunmuş zolağın enindən xeyli kiçikdir. Buna görə də elektronlar bu zonadan keçiricilik zonasına asan keçirlər və yarımkəçiricinin elektrik keçiriciliyinin əsasını təşkil edirlər. Cərəyan daşıyıcıları elektronlar, yəni mənfi yüklü (« neqativ»)-hissəciklər olduğundan belə yarımkəçiricilər n- tip adlanırlar.

Əgər qatışıq elektron akseptorudursa (germanium və silisium üçün üçüncü qrup elementləri), onda yeni energetik zona bilavasitə valent zonasının üstündə yaranır. Valent zonasından elektronlar yeni zonaya asanlıqla keçirlər və bunun nəticəsində valent zonasında dəşiklər yaranır. Bu müsbət yüklü dəşiklər («pozitiv») yarımkəçiricinin əsas yükdaşıyıcıları olurlar və belə yarımkəçiricilər p-tip yarımkəçirici adlanırlar.

Metallarla müqayisədə yarımkəçiricilərin müqaviməti böyükdür, çünki onlarda cərəyanın axması aktivləşmə enerjisi tələb edir. Yarımkəçiricilərin elektrik keçiriciliyi temperatur artdıqca artır.

İon keçiriciliyinə elektrolit məhlulları və ərintiləri, bərk elektrolitlər, kolloid sistemlər və ionlaşmış qazlar malikdirlər. İkinci növ naqillərdə elektrik yükünə malik bütün növ hissəciklər yük daşıyıcısı ola bilərlər. Əgər həm kation, həm də anionlar yük daşıyırsa, onda elektrolit bipolyar keçiriciliyə malikdir. Əgər yük daşıyıcısı hər hansı növ ion – kation və aniondursa, onda elektrolit unipolyar kation və ya anion keçiriciliyinə malikdir.

İkinci növ naqillərin elektrik keçiriciliyi geniş həddə dəyişir. Ancaq, onların elektrik keçiriciliyi metallardan bir neçə tərtib aşağı olur. Bu naqillərin elektrik keçiriciliyi temperatur artıqca artır, çünki qızdırıldıqda ionların özlü mühitdə hərəkəti asanlaşır. İon keçiricilikli naqillərdə yük daşınması maddə daşınması ilə şərtləndiyindən, bu naqillərdə elektrik cərəyanının axması tərkibin dəyişməsinə səbəb olur.

§ 5.1.2. Xüsusi və molyar elektrik keçiriciliyi

Qəbul edək ki, J_{dif} , J_{konv} və J_{term} kəmiyyətləri sıfıra bərabərdir. Onda $J = J_{miqr}$.

Elektrolit məhlullarında elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində ionların daşınması elektrik cərəyanını doğurur.

Elektrolit məhlullarının elektrik cərəyanını keçirmə qabiliyyəti, yəni elektrik keçiriciliyi elektrolit və həlledicinin təbiətindən, qatılıqdan, temperaturdan və digər faktorlardan asılıdır. Xüsusi və molyar elektrik keçiricilikləri fərqləndirilir.

Elektrolit məhlulunun xüsusi elektrik keçiriciliyi α sahələri bir kvadrat metr olub və bir-birindən bir metr məsafədə paralel yerləşən iki elektrod arasındakı məhlulun elektrik keçiriciliyinə deyilir.

Xüsusi elektrik keçiriciliyi xüsusi müqavimətin tərsi olan kəmiyyətdir:

$$\alpha = \frac{1}{\rho}$$

Xüsusi müqavimət aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

burada R - naqilin ümumi müqaviməti, Om ; l - naqilin uzunluğu, m ; S - naqilin en kəsiyinin sahəsidir, m^2 .

$$\text{Aydındır ki, } \rho = \frac{RS}{l}; \quad \alpha = \frac{l}{RS} .$$

Alınan tənliklər göstərir ki, xüsusi müqavimət və xüsusi elektrik keçiriciliyinin vahidi aşağıdakı kimidir:

$$[\rho] = \text{Om} \cdot m; \quad [\alpha] = \text{Om}^{-1} \cdot m^{-1} = \text{Sm} \cdot m^{-1}$$

Temperaturun 1K artması xüsusi elektrik keçiriciliyini $2-2,5\%$ artırır. Bu, məhlulun özlülüyünün azalması və ionların hidartlaşma dərəcəsinin kiçilməsi, həmçinin zəif elektrolitlər üçün onların dissosiasiya dərəcəsinin artması ilə izah olunur (temperatur artdıqda həlledicinin dielektrik nüfuzluğunun azalması hesabına dissosiasiya dərəcəsinin azalması kiçik olur). \square

Duru məhlullarda xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı

$$\alpha_T = \alpha_{298} \left[1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2 \right]$$

$$\beta = 0,0163(\alpha - 0,0174)$$

empirik tənliyi ilə müəyyənləşir. Burada α və β elektrolitin təbiətindən asılı olan əmsallardır. Qüvvətli turşular üçün $\alpha = 0,0164$, qüvvətli əsaslar üçün $\alpha = 0,0190$, duzlar üçün $\alpha = 0,0220$.

Zəif elektrolit məhlullarında elektrolit molekullarının ionlara parçalanması məhlulun həcmi artırır. Ona görə də tarazlığın yerdəyişməsinin Le-Şatlye-Braun prinsipinə görə təzyiğin artması elektrolitin dissosiasiya dərəcəsinə və buna görə də elektrik keçiriciliyini azaldır. Aydındır ki, kondensləşmiş sistemlərdə təzyiqtə təsirdən həcm dəyişməsi çox kiçik olduğundan zəif elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyinə təzyiğin hiss olunacaq təsiri yüksək təzyiqlərdə baş verir. Məs., təzyiğin 2000 atm artması sirkə turşusunun xüsusi elektrik keçiriciliyini 40% azaldır.

Məhlulların elektrik keçiriciliyini öyrəndikdə molyar elektrik keçiriciliyindən istifadə etmək əlverişlidir. Molyar elektrik keçiriciliyi Λ bir-birindən bir metr məsafədə paralel yerləşən iki elektrod arasında olan və tərkibində bir mol elektrolit saxlayan məhlulun elektrik keçiriciliyinə deyilir.

Xüsusi və molyar elektrik keçiricilikləri arasındakı əlaqə

$$\Lambda = \kappa V_m = \frac{\kappa}{c_m} \quad (5.1.1)$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Burada V_m -tərkibində 1 mol elektrolit olan məhlulun m^3 -lə həcmi; $c_m - \frac{mol}{m^3}$ -lə ifadə olunan qatılıqdır. Praktikada BS vahidlərdən törəmə vahidlərdən istifadə etmək olar.

Məs., $[\kappa] = Sm \cdot sm^{-1}$; $[\Lambda] = Sm \cdot sm^2 \cdot mol^{-1}$; $[c] = mol/l$.

Onda (5.1.1) tənliyi aşağıdakı formaya düşür: $\Lambda = \frac{1000\kappa}{c}$

Molyar elektrik keçiriciliyi məhlulun qatılığı azaldıqca artır və $c \rightarrow 0$ olduqda müəyyən həddə maksimal qiymətinə Λ^∞ (və ya Λ^0) yaxınlaşır. Λ^∞ (Λ^0)- sonsuz durulaşmada molyar elektrik keçiriciliyi adlanır.

Molyar elektrik keçiriciliyinin yazılışı aşağıdakı kimi tövsiyyə olunur: $\Lambda(\infty MgCl_2, H_2O, 298K) = 258 Sm \cdot sm^2 mol^{-1}$

$\Lambda(0,1 AgNO_3, H_2O, 298K) = 109,1 Sm \cdot sm^2 mol^{-1}$. Mötərizədə elektrolitin molyar qatılığı (∞ işarəsi sonsuz durulaşmanı göstərir), elektrolitin formul vahidi, həlledici və temperatur göstərilir.

Molyar elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı

$$\Lambda_T = \Lambda_{298} [1 + \alpha(T - 298)]$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Bu tənlik kiçik temperatur intervalı üçün doğrudur və burada α - elektrik keçiriciliyinin temperatur əmsəlidir.

Məhlulların molyar elektrik keçiriciliyinin ionların hərəkət sürətindən asılılığına baxaq. Qəbul edək ki, elektrolit məhlulu en kəsiyinin sahəsi s m^2 olan şüşə boruya doldurulmuşdur, elektrodlar arasında məsafə l m , onlar arasında potensiallar fərqi E V -dur. Elektrolit məhlulda $M_{v_+} A_{v_-} \rightarrow v_+ M^{z_+} + v_- M^{z_-}$ tənliyi üzrə dissosiasiya edir. Elektrolitin qatılığı c_m mol/m^3 , dissosiasiya dərəcəsi α , kation və anionların hərəkət sürəti u'_+ və u'_- m/san -dir. Borunun en kəsiyindən 1 saniyədə keçən yükün miqdarını hesablayaq. Kation və anionların məhlulda qatılığı $\alpha v_+ c_m$ və $\alpha v_- c_m$ $\frac{mol}{m^3}$ olacaq. Bir saniyədə borunun en kəsiyindən $\alpha v_+ c_m s u'_+$ mol kation keçəcək və onlar $\alpha v_+ c_m s u'_+ z_+ F$ Kl elektrik yükü daşıyacaqlar, çünki, 1 mol kation $z_+ F$ Kl yük daşıyır. Əks istiqamətdə anionlar $\alpha F v_- |z_-| u'_- s c_m$ Kl yük daşıyacaqlar. Cərəyan şiddəti I məhlulun en kəsiyindən 1 saniyədə keçən ümumi yükün miqdarı olduğundan kation və anionların 1 saniyədə daşdıqları yüklərin cəminə bərabərdir:

$$I = \alpha F (v_+ z_+ u'_+ + v_- |z_-| u'_-) s c_m$$

İonların hərəkət sürəti u'_+ və u'_- sahənin gərginliyi E/l ilə düz mütənasibidir:

$$u'_+ = u_+ \frac{E}{l} \quad \text{və} \quad u'_- = u_- \frac{E}{l}$$

u_+ və u_- ionların elektrik hərəkiliyi (mütəhərrikliyi) adlanır. Bunlara çox vaxt sadəcə ionların hərəkiliyi də deyilir.

Bildiyimiz kimi, elektrolit məhlulunda ionlar onları əhatə edən hissəciklər tərəfindən müxtəlif təsirlərə məruz qaldıqlarından daim yerdəyişmə edirlər. Xarici elektrik sahəsi olmadıqda bu yerdəyişmələr xaotik xarakter daşıyır. Elektrik sahəsi olduqda

ionların xaotik hərəkəti əsasən saxlansa da bir istiqamət üstünlük təşkil edir. Müsbət ionlar mənfi elektroda, mənfi ionlar müsbət elektroda doğru yerdəyişmə (miqrasiya) edirlər. Bu da elektrik yüklərinin daşınmasını təmin edir. Verilmiş növ ionun nizamlı hərəkətinin orta sürətinin elektrik sahəsi gərginliyinə olan nisbətində həmin ionun hərəkiliyi (əvvəllər mütləq sürəti) deyilir. Sahənin gərginliyi vahidə bərabər olduqda ionun sürəti və hərəkiliyi ədədi qiymətcə bərabər olur.

Sonuncu tənliklərdən alırıq:

$$I = \alpha F (v_+ z_+ u_+ + v_- |z_-| u_-) \frac{Esc_m}{l} \quad (5.1.2)$$

Digər tərəfdən R müqavimətini molyar elektrik keçiriciliyi Λ ilə ifadə etmək olar. $\rho = \frac{1}{\alpha}$ və $\alpha = \Lambda c_m$ olduğundan

$$R = \rho \frac{l}{s} = \frac{l}{s \Lambda c_m}$$

Om qanununa görə

$$I = \frac{E}{R} = \frac{Esc_m}{l} \Lambda \quad (5.1.3)$$

(5.1.2) və (5.1.3) tənliklərinin sağ tərəflərinin bərabərliyindən alırıq:

$$\Lambda = \alpha F (v_+ z_+ u_+ + v_- |z_-| u_-) \quad (5.1.4)$$

$\Lambda_i = F |z_i| u_i$ (5.1.5) hasilinə ionun elektrik keçiriciliyi deyilir.

($\Lambda_i^* = F u_i$ ionun ekvivalent elektrik keçiriciliyidir).

Onda $\Lambda = \alpha (v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-)$

Qüvvətli elektrolitlər üçün

$$\Lambda = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-$$

Sonsuz durulaşmış məhlullar üçün $\alpha = 1$ olduğundan

$$\Lambda^\infty = \nu_+ \lambda_+^\infty + \nu_- \lambda_-^\infty \quad (5.1.6)$$

burada λ_+^∞ və λ_-^∞ sonsuz duruləşmada ionların elektrik keçiriciliyidir.

(5.1.6) tənliyi həm qüvvətli, həm də zəif elektrolit məhlulları üçün doğru olub, Kolrauşun ionların hərəkətinin bir-brindən asılı olmaması qanununu ifadə edir. Bu qanuna görə sonsuz duruləşmada ionlar bir-birindən asılı olmayaraq hərəkət edirlər və məhlulun molyar elektrik keçiriciliyi ionların elektrik keçiriciliklərinin cəminə bərabərdir.

Bəzi hallarda ekvivalent elektrik keçiriciliyi Λ^* anlayışından istifadə olunur.

$$\Lambda^* = \frac{\Lambda}{z_+ \nu_+} = \frac{\Lambda}{|z_-| \nu_-}$$

(Elektroneytrallıq şərtinə görə $z_+ \nu_+ = |z_-| \nu_-$)

Onda (5.1.4) tənliyindən alırıq:

$$\Lambda^* = \alpha F(u_+ + u_-) = \alpha (\lambda_+^* + \lambda_-^*)$$

Sonsuz duruləşmada

$$\Lambda^{*\infty} = \lambda_+^{*\infty} + \lambda_-^{*\infty}$$

ifadəsini alırıq.

§ 5.1.3. Məhlulların elektrik keçiriciliyinin elektrolitin və həlledicinin təbiətindən asılılığı

Elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi birinci növbədə elektrolitin və həlledicinin təbiətindən asılıdır. Əgər sonsuz durulaşdırılmış sulu məhlullarda ekvivalent elektrik keçiriciliyinin qiymətlərini müqayisə etsək

$\Lambda^*(\text{turşu}) > \Lambda^*(\text{əsas}) > \Lambda^*(\text{duz})$ müşahidə edərik. Elektrik keçiriciliyinə elektrolitin təbiətinin, daha dəqiq desək, onu əmələ gətirən ionların təbiətinin təsirini müəyyən etmək üçün sonsuz durulaşmada ionların elektrik keçiriciliklərinə baxaq (cədvəl 5.1).

İonların molyar elektrik keçiriciliyi onların yükündən asılıdır. Müxtəlif ionları müqayisə edərkən bu faktoru aradan qaldırmaq üçün molyar elektrik keçiriciliyini ionun yükünə bölürlər.

Məs. $\Lambda^\infty(\text{SO}_4^{2-}) = 160,04$, $\Lambda^\infty\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) = 80,02$. Beləliklə, ionun

elektrik keçiriciliyinin yalnız ionun hərəkiliyindən asılılığı nəzərə alınır.

Cədvəldən görünür ki, H^+ və OH^- ionlarının elektrik keçiriciliyi digər ionlardan xeyli yüksəkdir. Eyni zamanda bu ionların rekombinasiyası həlledicinin (suyun) molekulu verir.

Sonsuz durulaşmış sulu məhlullarda 298 K-də ionların molyar elektrik keçiriciliyi

İon	$\Lambda^\infty, \text{Om}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^2$	$r_{kris}^0, \text{Å}$	$r_{stoks}^0, \text{Å}$
H^+	349,8	–	–
Li^+	38,7	0,68	2,37
Na^+	50,1	0,98	1,83
K^+	73,5	1,33	1,25
Cs^+	77,2	1,65	1,19
NH_4^+	73,5	–	1,25
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59,2	1,04	3,09
$\frac{1}{2}Zn^{2+}$	52,8	0,83	3,46
OH^-	198,3	–	–
F^-	55,4	1,23	1,66
Cl^-	76,4	1,81	1,20
J^-	76,8	2,20	1,19
NO_3^-	71,5	–	1,28
ClO_4^-	67,4	–	1,36
$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	80,0	–	2,30
$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$	69,3	–	2,65

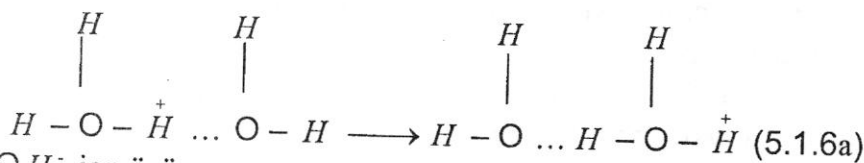
* Cədvəldə həmçinin ionların kristalloqrafik və «Stoks» radiusları da verilmişdir.

Buna analogi olaraq sulfat turşusunun həlledici olduğu məhlullarda HSO_4^- ionlarının elektrik keçiriciliyi digər ionların elektrik keçiriciliyinə nisbətən 50 və 100 dəfə böyük olur. Bu cür münasibətlər Ca^{2+} ionu əmələ gətirən digər həlledicilər

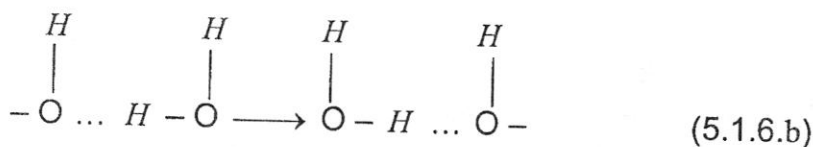
üçün də xarakterikdir. Buradan görünür ki, həlledicinin öz-özünə ionlaşma məhsulu olan ionlar üçün hərəkət mexanizmi digər ionlardan mahiyyətə fərqlənir. Bu mexanizmin ideyası Qrotqus tərəfindən 1809-cu ildə verilmişdir və sonradan inkişaf etdirilmişdir (Qrotqusun elektrolitik parçalanma nəzəriyyəsinə görə məhlulda suyun elektrolizi zamanı hidrogen və oksigenin daşınması su molekullarının parçalanması aktlarının bir-birini əvəzləməsi yolu ilə baş verir).

Həlledici ionunun hərəkət mexanizmi iki yolla baş verir. Birinci halda, bütün ionlarda olduğu kimi, ion elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində həlledici kütləsinə nəzərən yerini dəyişir (elektromiqrasiya baş verir). Bu yolla elektrik keçiriciliyi cüzdür. İkinci halda qonşu həlledici molekuluna protonun daşınması istiqamətlənmiş kimyəvi reaksiya ilə baş verir:

H^+ ion üçün



OH^- ion üçün



Belə mərhələlər nəticəsində hissəcik fəzada yerini kifayət qədər dəyişmir, ancaq yük uzaq məsafəyə ötürülür (estafet mexanizmi).

Protonun su molekulunda OH^- qalığından qopma enerjisi hidroksonium ionunda su molekulundan qopma enerjisindən böyükdür. Ona görə də (5.1.6a) aktlarının ehtimalı (5.1.6b) aktla-

rından böyükdür və nəticədə H^+ ionlarının elektrik keçiriciliyi OH^- ionlarından böyük olur.

İonların hərəkət sürəti sahənin gərginliyi və mühitin müqaviməti ilə şərtlənir. Mühitin müqaviməti onun özlülüyü və hərəkət edən ionun ölçüsündən asılıdır. Sferik simmetrik ionlar üçün Stoks qanununa görə

$$u = \frac{f}{6\pi r \eta} \quad (5.1.7)$$

yazmaq olar. Burada u, r, f ionun sürəti, radiusu və ona təsir edən qüvvədir; η - mühitin özlülüğüdür.

Bu formul mühitin molekulyar quruluşunu nəzərə almadan kürəciyin fasiləsiz mühitdə hərəkəti üçün çıxarıldığı üçün bu formulu ionların hərəkətinə tətbiq etmək tam ciddi deyil. Yəni Stoks formulu radiusu həlledici molekullarının radiusundan böyük kürəciklər üçün doğrudur. Ancaq yenə də iddia etmək olar ki, ölçüsü həlledici molekullarının ölçüsü ilə eyni tərtibdə olan ionların sürəti f artdıqca artacaq, radius artdıqca azalacaq (5.1.7) tənliyi təcrübi nəticələrlə yaxşı uyğunlaşır. Görünür nəzərə alınmayan müxtəlif faktorlar bir-birini kompensə edir).

İonların elektrik hərəkiliyi haqqında məlumatlar göstərir ki, (cədvəl 5.1.), ionların kristal qəfəsdəki radiusları məhlullarda saxlanılmır. Məs., kristal qəfəsdə qələvi metal ionlarının radiusu Li^+, Na^+, K^+, Cs^+ sırasında qanunauyğun artır.

Əgər sulu məhlullarda ionların ölçülərinin dəyişməsi bu cür olsaydı, onda litium ionlarının sürəti ən böyük, sezium ionlarınınkı ən kiçik olardı. Həqiqətdə isə əksinədir. Li^+ ionundan Cs^+ ionuna keçdikdə molyar elektrik keçiriciliyi artır, yəni bu istiqamətdə ionların hərəkiliyi (sürəti) artır (İonlar üçün molyar elektrik keçiriciliyi $\lambda_i = F|z_i|u_i$). Bu onu göstərir ki, sulu məhlullarda Cs^+ ionundan Li^+ ionuna doğru ion radiusu böyüyür. Aydınır ki, bu böyümə hidratlaşmanın nəticəsidir. Hidratlaşmış Li^+ ionlarının ra-

diusu hidratlaşmış Cs^+ ionlarının radiusundan (r_{stoks}) böyük olur. (cədvəl 5.1)

(5.1.7) tənliyindən

$$\Lambda^0 \eta^0 = const = \frac{F|e|}{6\pi} \left(\frac{z_+}{r_+} + \frac{z_-}{r_-} \right) \quad (5.1.8)$$

alınır. Λ^0 sonsuz durulaşmada (sıfır qatılıqda) molyar elektrik keçiriciliyi; η^0 - təmiz həlledicinin özlülüyüdür. (5.1.8) tənliyinin sağ tərəfindəki kəmiyyətlər temperatur və həlledicinin təbiətindən asılı deyil. Əksər elektrolitlər üçün $\Lambda^0 \eta^0$ hasilinin temperaturdan asılılığı Λ^0 və η^0 -in temperatur asılılığından çox zəifdir. (Özlülüyn η dəyişməsi məhlulun temperaturunun dəyişməsi hesabına baş verir. Temperatur dəyişdikdə Λ^0 və η^0 kəskin dəyişirlər. Lakin onların hasilinin dəyişməsi zəif olur). Kristal qəfəsdə radiusu böyük olan, yeni pis solvatlaşan ionlar saxlayan elektrolitlər üçün $\Lambda^0 \eta^0 = const$ qaydası daha yaxşı ödənilir. Analoji ifadəni ion elektrik keçiriciliyi üçün də yazmaq olar:

$$\lambda_i^0 \eta^0 = const$$

Bu qayda Li^+ ionuna tətbiq olunmur (radiusu kiçikdir, yaxşı solvatlaşır).

Qeyd edək ki, müxtəlif həlledicilər üçün $\Lambda^0 \eta^0 = const$ qaydası praktiki olaraq ödənilmir.

§ 5.1.4. Məhlulların elektrik keçiriciliyinin elektrolitin qatılığından asılılığı

Verilmiş elektrolit məhlulu üçün elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı iki faktorla əlaqədardır: 1) elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi; 2) ionlar arasında elektrik qarşılıqlı təsiri.

Məhlulda elektrolitin qatılığı artdıqca dissosiasiya dərəcəsi azalır və ionlar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsir güclənir. Nəticədə molyar elektrik keçiriciliyi azalır.

Molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığını ifadə edən ümumi tənliyi müəyyən edək. Bunun üçün (5.1.4) ifadəsini

$$\Lambda^\infty = F(v_+ z_+ u_+^\infty + v_- |z_-| u_-^\infty)$$

ifadəsinə bölək. Onda alırıq (elektroneytrallıq şərtinə görə $v_+ z_+ = v_- |z_-|$)

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}$$

və ya

$$\Lambda = \alpha f_\Lambda \Lambda^\infty \quad (5.1.9)$$

Burada $f_\Lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}$ ifadəsi elektrik keçiriciliyi əmsalı

adlanır.

Zəif elektrolitlərin duru məhlullarında ionlar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsir zəifdir. Ona görə də

$$u_+ + u_- \approx u_+^\infty + u_-^\infty$$

Uyğun olaraq $f_\Lambda = 1$. Onda (5.1.9) tənliyindən $\Lambda = \alpha \Lambda^\infty$ və ya

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} \quad (5.1.10)$$

Beləliklə, zəif elektrolitlərin duru məhlullarında molyar elektrik keçiriciliyi qatılıqdan asılı olaraq ona görə dəyişir ki, dissosiasiya dərəcəsi α qatılıqdan asılı olaraq dəyişir. Buna görə də zəif elektrolitlərin dissosiasiya dərəcəsinə onların məhlullarının elektrik keçiriciliyinə görə təyin etmək olar. Zəif elektrolitin molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığını ifadə edək. Bunun üçün kütlələrin təsir qanununa görə qatılıqla dissosiasiya dərəcəsi arasında asılılığı müəyyən edək. Bir-bir valentli zəif elektrolitlərin dissosiasiyası üçün tarazlıq sabiti

$$K = \frac{a_+ a_-}{a}$$

Burada $a_+ = a_- = c\alpha\gamma_{\pm}$; a -dissosiasiya etməmiş molekulların aktivliyidir. $a = c(1-\alpha)\gamma$. $\gamma = 1$ qəbul etsək

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}\gamma_{\pm}^2 \text{ alarıq.}$$

Zəif elektrolitlərin duru məhlulları üçün $\gamma_{\pm} \approx 1$. Onda

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}c \quad (5.1.11)$$

olur. Buradan

$$\alpha = \frac{K}{2c} \left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K}} - 1 \right)$$

α -nın kiçik qiymətlərində $1-\alpha \approx 1$ olduğundan

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

(5.1.10) tənliyində sonuncu tənlikləri nəzərə alsaq

$$\Lambda = \frac{K}{2c} \left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K}} - 1 \right) \Lambda^{\infty}$$

$$\Lambda = \sqrt{\frac{K}{c}} \cdot \Lambda^\infty \quad (1 - \alpha \approx 1 \text{ olduqda})$$

alırıq. Sonuncu ifadələrdən görünür ki, qatılıq artdıqca zəif elektrolitin molyar elektrik keçiriciliyi kəskin azalır.

(5.1.11) tənliyində (5.1.10) ifadəsini nəzərə alsaq

$$K = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^\infty (\Lambda^\infty - \Lambda)} \text{ alarıq.}$$

Tənlikdə müxtəlif çevrilmələr aparsaq

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\infty} + \frac{1}{\Lambda^{\infty 2} K} \Lambda c$$

ifadəsini alarıq. Göründüyü kimi, $\frac{1}{\Lambda} = f(\Lambda c)$ asılılığı

xəttidir. Xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça $\frac{1}{\Lambda^\infty}$ -dir. Xəttin

meyl bucağının tangensi $tg \alpha = \frac{1}{(\Lambda^\infty)^2 K}$. Onların qiymətlərini

bilərək Λ^∞ və K -nın qiymətlərini hesablamaq olar. Ancaq nəzərə almaq lazımdır ki, bu cür tapılmış dissosiasiya sabiti termodinamiki deyil. Sonuncunu elektrik keçiriciliyinə aid məlumatlardan daha mürəkkəb üsulla hesablamaq olur.

Zəif elektrolitlərin qatı məhlullarında elektrik keçiriciliyi əmsalını və elektrolit ionlarının aktivlik əmsalını nəzərə almaq lazımdır.

Qüvvətli elektrolitlər üçün $\alpha \approx 1$ olduğundan (5.1.9) tənliyindən

$$\Lambda = f_\Lambda \Lambda^\infty \quad (5.1.12)$$

Beləliklə, qüvvətli elektrolit məhlullarında molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılı olaraq dəyişməsi elektrik keçiriciliyi

əmsalı ilə, yəni elektrostatik qarşılıqlı təsirlərinin onların hərəkət sürətinə təsiri ilə şərtlənir.

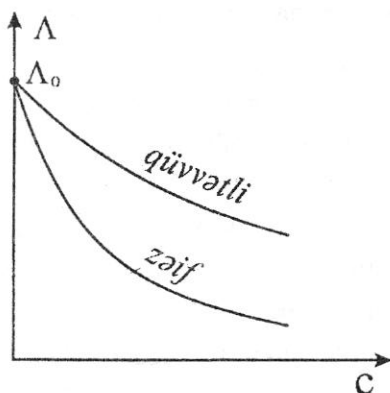
Qüvvətli elektrolitlərin molyar elektrik keçiriciliyi zəif elektrolitlərə nəzərən qatılıqdan daha az asılıdır (şəkil 5.1). Bu onunla izah olunur ki, qüvvətli elektrolit məhlulunda elektrik keçiriciliyi əmsalı zəif elektrolit məhlulunda dissosiasiya dərəcəsinə nəzərən qatılıqdan daha zəif asılıdır.

0,01 mol/l qatılıqlardan aşağı qatılıqlarda molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı Kolrauşun empirik kvadrat kök qanunu ilə müəyyənləşir:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - A\sqrt{c} \quad (5.1.13)$$

Burada A həlledicinin təbiətindən və temperaturdan asılı olan əmsaldır.

$\Lambda - \sqrt{c}$ koordinatlarında bu tənliyə düz xətt uyğun gəlir. Müxtəlif qatılıqlarda təcrübi təyin olunmuş Λ -nın qiymətlərinə əsasən qurulmuş $\Lambda = f(\sqrt{c})$ asılılığını $c = 0$ qatılığına ekstrapolyasiya etməklə Λ^∞ -un qiymətini tapmaq olar.



Şəkil 5.1. Zəif və qüvvətli elektrolitlərin molyar elektrik keçiriciliyinin elektrolitin qatılığından asılılığı.

Zəif elektrolit məhlullarında Λ və \sqrt{c} arasında xətti asılılıq müşahidə olunmur. Təcrübə göstərir ki, qatılıq azaldıqca Λ çox zəif artır, yalnız çox kiçik qatılıqlarda artım sürətli olur. Bu özünəməxsusluğa görə zəif elektrolitlər üçün Λ^∞ -un qiyməti (5.1.6) tənliyinə görə tapılır. İonlar üçün uyğun qiymətlər məlumat kitabından götürülür. Λ^∞ -un qiymətini kombine üsulu ilə də tapmaq olar. Məs., sirkə turşusu üçün

$$\Lambda_{CH_3COOH}^\infty = \Lambda_{CH_3COONa}^\infty + \Lambda_{HCl}^\infty - \Lambda_{NaCl}^\infty$$

Bu üsulu qüvvətli elektrolitlərə də tətbiq etmək olar.

Qüvvətli elektrolit məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığına baxaq. (5.1.1) və (5.1.12) tənliklərindən alırıq:

$$\kappa = c_m f_\Lambda \Lambda^\infty$$

Bu tənlik mürəkkəb xarakter daşıyır. Duru məhlullarda $f_\Lambda \approx 1$ və xüsusi elektrik keçiriciliyi qatılıqla düz mütənasib olaraq artır. Qatılıq artdıqca f_Λ azalır və düz mütənasiblik pozulur. Böyük qatılıqlarda f_Λ -nın azalması qatılığın artmasından daha sürətli baş verərsə, onda $\kappa = f(c_m)$ asılılıqlarında maksimum müşahidə olunur (şəkil 5.2).

Qüvvətli elektrolitlərin elektrostatik nəzəriyyəsi əsasında Debay, Hükkel və Onzager qüvvətli elektrolitlərin çox duru məhlullarının molyar elektrik keçiriciliyi üçün ifadə almışlar. Elektrolitin qatılığı dəyişdikcə qüvvətli elektrolit məhlullarının molyar elektrik keçiriciliyinin dəyişməsi ionlar arası elektrostatik qarşılıqlı təsirin ionların hərəkətini ləngitməsi ilə izah olunur. Məhlulun qatılığı artdıqca ionlar bir-birinə yaxınlaşırlar və onlar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsir güclənir. Bu zaman ionların elektrostatik qarşılıqlı ləngiməsini doğuran iki effekt nəzərə alınır: elektroforetik (kataforetik) və relaksasiya.

Elektroforetik effekti başa düşmək üçün nəzərə alaq ki, elektrolit məhlulunda hər bir ion ion atmosferi ilə əhatə olunmuşdur. İon və ion atmosferinin yükləri ədədi qiymətcə bərabər və işarəcə əksdir. Xarici elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində mərkəzi ion və ion atmosferi əks istiqamətlərdə hərəkət edirlər. Məhlulda bütün ionlar hidratlaşdıqlarından mərkəzi ionun v_i sürəti ilə hərəkəti tərpənməz mühitdə deyil, v_{ia} (ion atmosferinin hərəkət sürəti) sürəti ilə hərəkət edən mühitdə baş verir. Sürtünmə qüvvəsi hissəciyin hərəkət sürətinə mütənasib olduğundan real məhlullarda

$$y_{real} = k_s(v_i + v_{ia})$$

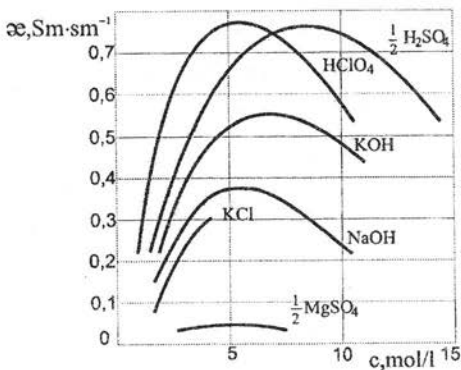
İdeal məhlulda sürtünmə qüvvəsi

$$y_{ideal} = k_s v_i$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Burada k_s daxili sürtünmə əmsalıdır. Elektrik keçiriciliyinin azalması sürtünmə qüvvəsinin artması ilə mütənasibdir. Əgər bu effekt nəticəsində molyar elektrik keçiriciliyinin azalmasını $\Delta\Lambda_1$ işarə etsək, onda

$$\Delta\Lambda_1 = f(y_{real} - y_{ideal})$$

İon atmosferinin mərkəzi iona əks istiqamətdə hərəkət etməsi nəticəsində yaranan əlavə sürtünmə qüvvəsi elektroforetik sürtünmə qüvvəsi, bu qüvvənin təsiri nəticəsində ləngitmə effekti elektroforetik effekt adlanır.



Şəkil 5.2. Qüvvətli elektrolitlərin xüsusi elektrik keçiriciliyinin elektrolitin qatılığından asılılığı

Relaksasiya ləngitmə effekti də ion atmosferinin ionun hərəkətinə təsiri ilə əlaqədardır. Xarici elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində mərkəzi ion ion atmosferinin mərkəzindən kənara çıxır. İonun yeni yerində onun ətrafında yeni ion atmosferi yaranır. Əvvəlki ion atmosferi dağılır. İon atmosferinin əmələ gəlməsi və dağılması çox böyük, lakin sonlu sürətlə baş verir. Bu sürət relaksasiya müddəti ilə xarakterizə olunur. Relaksasiya müddətinə ion atmosferinin əmələ gəlməsi və ya dağılmasının sürət sabitinin tərsi olan kəmiyyət kimi baxmaq olar. Relaksasiya müddəti məhlulun ion qüvvəsindən, özlülüyündən və dielektrik nüfuzluğundan asılıdır və aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

$$\tau = \frac{k_s}{kT\chi^2}$$

Burada k_s - məhlulun daxili sürtünmə əmsalı; k - Bolsman sabiti; T - mütləq temperatur; $\frac{1}{\chi}$ - Debay-Hükkel nəzəriyyəsinə görə

ion atmosferinin xarakteristik radiusudur. Bir-bir valentli elektrolitlərin sulu məhlulları üçün tənlik aşağıdakı şəkə düşür:

$$\tau = \frac{1}{c} 10^{-10} [\text{san}]$$

burada c - elektrolitin mol/l ilə ifadə olunmuş qatılığıdır. 0,1 M NaCl məhlulu üçün $\tau = 10^{-9}$ san, 0,001 M NaCl məhlulu üçün $\tau = 10^{-7}$ san. Bu göstərir ki, ion atmosferi ani yaranmır. Elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində mərkəzi ion hərəkət etdikdə müəyyən bir müddət keçir ki, bu müddətdə köhnə ion atmosferi dağılır, yeni ion atmosferi yaranmır. Buna görə də ionun arxasında həmişə əks işarəli yüklərin artıqlığı olur və bu halda yaranan cəzətmə elektrik qüvvələri ionun hərəkətini ləngidir. Bu, relaksasiya ləngitmə effekti adlanır. Bu effekt nəticəsində molyar elektrik keçiriciliyinin dəyişməsini $\Delta\Lambda_2$ ilə işarə etsək, onda verilmiş qatılıqda elektrik keçiriciliyi

$$\Lambda = \Lambda^0 - (\Delta\Lambda_1 + \Delta\Lambda_2) \quad (5.1.14)$$

Debay və Hükkel $\Delta\Lambda_1$ və $\Delta\Lambda_2$ üçün ifadələr almışlar.

Onların hesablamaları Onzager tərəfindən təkmilləşdirilmişdir. Onzager nəzərə almışdır ki, ionların hərəkəti düz xətt üzrə baş vermir və ion atmosferi statistik qurumdur. İonların ölçüsünü nəzərə almadıqda ekvivalent elektrik keçiriciliyi üçün Onzager tənliyi aşağıdakı kimidir:

$$\Lambda^* = \Lambda^{*0} - \left[\frac{|z_+ z_-| \cdot F^2}{12\pi N_A \epsilon RT} \cdot \frac{\Lambda^{*0} q}{1 + \sqrt{q}} + \frac{(z_+ + |z_-|) \cdot F^2}{6\pi N_A \eta} \right] \chi \quad (5.1.15)$$

İonların ölçüsünü nəzərə aldıqda bu tənlikdə χ əvəzinə

$\frac{\chi}{1 + \chi a}$ ifadəsi götürülür. Burada ϵ - həlledicinin dielektrik nüfuzluğu; η - həlledicinin özlülüyüdür (puaz);

$$q = \frac{|z_+ z_-|}{z_+ + |z_-|} \cdot \frac{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}{|z_-| \lambda_+^0 + z_+ \lambda_-^0}$$

Simmetrik elektrolitlər üçün $q = 0,5$.

Bir-bir valentli qüvvətli elektrolitlər üçün

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{c} \quad (5.1.16)$$

B_1 və B_2 həlledicinin təbiətindən və temperaturdan asılı əmsallardır. Sulu məhlullar üçün 298K temperaturda $B_1 = 0,23$; $B_2 = 60,65$. Bu halda nəzərə alınır ki, molyar elektrik keçiriciliyi və qatılıq $[\Lambda] = Sm \cdot sm^2 \cdot mol^{-1}$; $[c] = mol/l$ vahidləri ilə verilmişdir.

(5.1.15), (5.1.16) tənlikləri duru məhlullar üçün Kolrauşun kvadrat kök qanununu (5.1.13 tənliyi) nəzəri əsaslandırır. Göründüyü kimi, Onzager tənliyindən verilmiş elektrolit üçün Kolrauş tənliyindəki A sabitini hesablamaq olar.

Onzager tənliyi Kolrauşun kvadrat kök qanununun tətbiq olunduğu qatılıqlarda təcrübi nəticələrlə yaxşı uyğunlaşır. Qatılıq artdıqda təcrübi nəticələrlə uyğunlaşma pisləşir. Empirik sabit olan ionların orta diametrini və özlülüyün təcrübi qiymətlərinin nəzərə alınması Onzager tənliyinin nisbətən daha yüksək qatılıqlı məhlullara tətbiqinə imkan verir. Ancaq bu halda alınan tənliklər mürəkkəb olduqlarından onların praktiki əhəmiyyəti az olur. Məs. Onzager-Fuoss tənliyində

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{c} + Ec \lg c + Ic \quad (5.1.17)$$

yeni hədlər əlavə olunur. Burada E və I sabitlərdir.

Qatı məhlullar üçün empirik formullardan istifadə edilir. Təcrübi nəticələrlə yaxşı uyğunlaşan formullardan biri də Şidlovski tənliyidir:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{c} + \varepsilon c + B \varepsilon c^{\frac{3}{2}} \quad (5.1.18)$$

Burada B- empirik sabitdir. B_1 , B_2 , c , ε kəmiyyətləri (5.1.15)- (5.1.16) tənliklərindəki kimidir.

Elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi nəzəriyyəsində istənilən tip elektrolit üçün Λ -nin qatılıqdan asılılığı qanunauyğunluqlarını eyni yanaşmadan təsvir etməyə çalışırlar. Onzager və Fuossa görə

$$\Lambda = \alpha \left[\Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{c\alpha} + \varphi(c\alpha) \right] \quad (5.1.19)$$

tənliyi həm zəif, həm də qüvvətli elektrolitlərə tətbiq oluna bilər. α kiçik olduqda tənlikdə ikinci və üçüncü hədləri nəzərə almamaq olar. Bu halda zəif elektrolitlər üçün xarakter olan (5.1.10) tənliyi alınır. $\alpha \rightarrow 1$ olduqda (5.1.19) tənliyi qüvvətli elektrolitlərin xassələrini təsvir edən Onzager-Fuoss tənliyinə çevrilir.

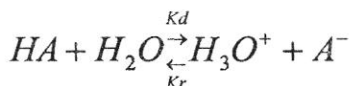
§5.1.5 Vin və Debay -Falkenhagen effektləri

Qüvvətli elektrolitlərin elektrik keçiriciliyi zəif elektrik sahələrində (10^4V/m) sahənin gərginliyindən asılı deyil. Elektrik sahəsinin yüksək gərginliklərində (10^7V/m) Vin elektrik keçiriciliyin artmasını müşahidə etmişdir. O, müəyyən etmişdir ki, elektrik sahəsinin gərginliyi artdıqca elektrik keçiriciliyi artır və gərginliyin böyük qiymətlərində Λ^0 -a yaxınlaşır. Bu, Vinin birinci effekti adlanır.

Debay-Hükkel-Onzager nəzəriyyəsi bu effekti aşağıdakı kimi izah edir. Elektrik sahəsinin yüksək gərginliklərində ionlar çox yüksək hərəkət sürətinə malik olurlar və ionun ətrafında ion atmosferi əmələ gələ bilmir (ionun yeni yerində onun ətrafında ion atmosferi yaranana qədər ion ion atmosferindən kənara çıxır). Ion atmosferi yarana bilmədiyindən onunla əlaqədar olan elektro-

foretik və relaksasiya ləngitmə effektləri itəcəkdir. ($\Delta\Lambda_1 = 0; \Delta\Lambda_2 = 0$). Onda (5.1.14) tənliyindən $\Lambda = \Lambda^0$ alınır.

Zəif elektrolitlərin məhlullarında da elektrik keçiriciliyi elektrik sahəsinin gərginliyi artdıqca artır. Vinin ikinci effekti adlanan bu hadisə elektrik sahəsinin zəif elektrolitlərin dissosiasiyasına təsirini əks etdirir. Məs., zəif HA turşusunun sulu məhlulunda dinamik



tarazlığı mövcuddur. Burada k_d və k_r – turşunun dissosiasiyasının və ionların rekombinasiyasının sürət sabitləridir. Onların nisbəti turşunun dissosiasiya sabitini verir:

$$K_A = k_d/k_r$$

Onzager göstərmişdir ki, dissosiasiya sürəti xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə artır, rekombinasiya sürətinə isə elektrik sahəsi təsir göstərmir. Ona görə də sahənin gərginliyi artdıqca k_d , həmçinin K_A artır. Nəticədə zəif elektrolitin dissosiasiyası güclənir və onun elektrik keçiriciliyi artır. Onzager tərəfindən hesablanmış dissosiasiya sabitlərinin nisbi artımı Vinin təcrübi müşahidələri ilə yaxşı uyğunlaşır.

Debay və Falkenhagen göstərmişlər ki, dəyişən elektrik sahəsinin rəqs periodu ion atmosferinin relaksasiya müddəti ilə eyni tərtibdə olduqda elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi artmalıdır. Sonradan bu, təcrübədə müşahidə olunub və Debay-Falkenhagen effekti adlanır. Həqiqətən də elektrik sahəsinin tezliyi 1MHs və daha böyük olduqda molyar elektrik keçiriciliyi artır və Λ^0 -dan bir qədər kiçik qiymətə malik olur. Bu effekt də ion atmosferinin mövcudluğu ilə şərtlənir. Belə ki, elektrik sahəsinin yüksək tezliklərində ionlar məhlulda irəliləmə hərəkəti deyil, sahə istiqamətinə paralel istiqamətdə rəqsi hərəkət edirlər. Bu halda mərkəzi ion ion atmosferindən kənara çıxıb bilmir. Nəticədə ion

atmosferi dağılmır və praktiki olaraq simmetrikliyini saxlayır. Buna görə də ion atmosferinin asimmetrikliyi ilə şərtlənən (ion atmosferinin yaranması və dağılması ilə şərtlənən) relaksasiya ləngidici effekti itir. $\Delta\Lambda_2 = 0$. Onda (5.1.14) tənliyindən

$$\Lambda = \Lambda^0 - \Delta\Lambda_1$$

alınır.

§5.1.6 İonların köçürülmə ədədi və onların təyin üsulları

Elektrolit məhlullarında yük daşıyıcıları ionlardır. Verilmiş elektrolit məhlulunda kation və anionların hərəkilikləri (mütləq sürətləri) müxtəlif olduğundan, onların daşdıqları elektrik yükünün miqdarı müxtəlif olacaq.

Hərəkilikləri böyük olan ionlar yükün daha çox hissəsini daşıyacaqlar. Verilmiş növ ionun daşdığı yükün hissəsinə həmin ionun köçürülmə ədədi deyilir. Yəni, verilmiş növ ionun daşdığı yükün miqdarının ümumi daşınan yükün miqdarına olan nisbətinə həmin ionun **köçürülmə ədədi** deyilir. Kation və anionlar üçün köçürülmə ədədi uyğun olaraq t_+ və t_- ilə işarə olunur.

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}; t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} \quad (5.1.20)$$

burada Q_+ və Q_- kation və anionların daşdığı yükün miq-darıdır.

Bu tənlikdən $t_+ + t_- = 1$ alınır. Ümumiyyətlə, yükdaşıyıcılarının sayından asılı olmayaraq

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}; \quad \sum t_i = 1 \quad (5.1.21)$$

(5.1. 2) tənliyində $Q = I\tau$ (τ -zamandır) olduğunu nəzərə alsaq, onda

$$Q_+ = \alpha F v_+ z_+ u_+ \frac{Esc_m}{l} \tau$$

$$Q_- = \alpha F v_- |z_-| u_- \frac{Esc_m}{l} \tau$$

Axıncı ifadələri (5.1.20) tənliyində yerinə qoyub, elektroneytrallıq şərtinə görə $v_+ z_+ = v_- |z_-|$ olduğunu nəzərə alsaq aşağıdakı ifadələri alarıq:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (5.1.22)$$

Bu tənliklərdən görüldüyü kimi, hərəkilikləri böyük olan ionlar yükün daha çox hissəsini daşıyırlar.

Ancaq, bu məhlulun elektroneytrallığının pozulmasına deyil, katod və anod ətrafında elektrolitin qatılığının müxtəlif cür dəyişməsinə səbəb olur.

İonların köçürülmə ədədi ilə ionların elektrik keçiriciliyi ($\lambda_i = F|z_i|u_i$) arasında əlaqə belədir:

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{Fz_+u_+}{F|z_-|u_-} = \frac{z_+u_+}{|z_-|u_-} = \frac{z_+t_+}{|z_-|t_-} \quad (5.1.23)$$

İonun ekvivalent elektrik keçiriciliyi ($\lambda_i^* = Fu_i$) üçün

$$\frac{\lambda_+^*}{\lambda_-^*} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{t_+}{t_-}$$

Qüvvətli elektrolitlər üçün $\Lambda = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_-$ olduğundan

$$\nu_+\lambda_+ = t_+\Lambda \quad \text{və} \quad \nu_-\lambda_- = t_-\Lambda \quad (5.1.24)$$

Ekvivalent elektrik keçiriciləri üçün

$$\lambda_+^* = t_+\Lambda^* \quad \text{və} \quad \lambda_-^* = t_-\Lambda^*$$

Zəif elektrolitlər üçün bu ifadələr aşağıdakı şəkllə düşür:

$$\alpha\nu_+\lambda_+ = t_+\Lambda \quad \text{və} \quad \alpha\lambda_-^* = t_-\Lambda$$

İonların köçürülmə ədədi izolə olunmuş ionu deyil, verilmiş elektrolitdə olan ionu xarakterizə edir. Ona görə də eyni bir ionun müxtəlif elektrolitlərdə köçürülmə ədədləri müxtəlif olacaqdır. İonların köçürülmə ədədi elektrolitin növündən başqa, həmçinin elektrolitin qatılığından da asılıdır. Təcrübə nəticələrinə əsasən aşağıdakı qaydaları müəyyən etmək olar: 1) əgər köçürülmə ədədi $t_i \approx 0,5$ olarsa, onda qatılıqdan çox zəif asılıdır; 2) əgər köçürülmə ədədi $t_i < 0,5$, onda qatılıq artdıqca köçürülmə ədədi

kiçilir; 3) əgər $t_i > 0,5$, onda qatılıq artdıqca köçürülmə ədədi artır.

Qeyd edək ki, köçürülmə ədədinin qatılıqdan asılı olaraq dəyişməsi elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılı olaraq dəyişməsindən zəif olur. 0,2 mol/l qatılıqlardan aşağıda köçürülmə ədədinin qatılıqdan asılılığı çox zəif olur. Qatı məhlulda ionun köçürülmə ədədi mənfi kəmiyyət və ya vahiddən böyük ola bilər. Bu, adətən ionun mürəkkəb komplekslər əmələ gətirməsi ilə izah olunur. Məs, kalium-sianid artıqlığında götürülmüş gümüş-sianid məhlulunda gümüşün köçürülmə ədədi mənfidir. Bu məhlulda gümüş kompleks anionun tərkibinə daxildir və elektrik sahəsi təsirindən anoda doğru hərəkət edir.

Köçürülmə ədədinə qatılığa nəzərən temperatur daha güclü təsir göstərir. Temperatur artdıqca ionların hərəkilikləri də artır, ancaq bu artım müxtəlif ionlar üçün müxtəlif olur. Ona görə də köçürülmə ədədi temperaturdan asılı olur. Təcrübi məlumatlara əsasən aşağıdakı nəticələrə gəlmək olar: temperatur artdıqca ionların köçürülmə ədədləri bərabərləşirlər. Yəni, $t_i > 0,5$ olarsa, temperatur artdıqca azalır; $t_i < 0,5$ olarsa, temperatur artdıqca artır; $t_i \approx 0,5$ olarsa, temperaturdan çox zəif asılıdır. Ancaq, nəzərə almaq lazımdır ki, bu nəticələr ümumi xarakter daşıyır və onlardan kənar çıxımlar mümkündür.

Köçürülmə ədədini müxtəlif üsullarla təyin edirlər: Hittorf üsulu ilə, hərəkət edən sərhəd üsulu ilə və köçürülmə olan qatılıq dövrlərinin köməyi ilə (II hissədə baxılacaq).

Hittorf üsulunda elektroliz zamanı katod və anod ətrafında elektrolitin qatılığının dəyişməsinə görə ionların köçürülmə ədədini təyin edirlər. Bildiyimiz kimi, elektrik sahəsində kation və anionların hərəkət sürətinin müxtəlif olması onların müxtəlif miqdarda elektrik yükü keçirməsinə səbəb olur. Bu, məhlulun elektroneytrallığının pozulması ilə deyil, katod və anod ətrafında elektrolitin qatılığının müxtəlif cür dəyişməsi ilə nəticələnir. İonların köçürülmə ədədi ilə katod və anod ətrafında elektrolitin qatılığının dəyişməsi arasında əlaqəni müəyyən etmək üçün elektroliz prosesinin material balansını tərtib etmək lazımdır. Şəkil 5.3-

də xlorid turşusu məhlulunun elektroliz sxemi verilmişdir. Elektrodlar inert metaldan (Pt) hazırlanmışdır. Elektrodlar arası fəza iki məsələli diafraqma vasitəsilə üç hissəyə bölünmüşdür: katod, orta və anod bölmələri. Əgər məhluldan 1 faradey yük keçərsə, onda Faradey qanununa görə elektrodlarda 1 mol H^+ və 1 mol Cl^- ionları yüksüzləşəcəkdir:



Bu zaman məhlulda t_+ mol H^+ kationu anod bölməsindən katod bölməsinə və t_- mol Cl^- anionu katod bölməsindən anod bölməsinə keçir. Kationlar məhlulun verilmiş en kəsiyindən anoddan katoda doğru t_+F yükü, anionlar isə əks istiqamətdə t_-F yükü keçirirlər. Kation və anionlar birlikdə elektrolit məhlulunun en kəsiyindən $t_+F + t_-F = 1F$ kulon elektrik yükü keçirirlər.

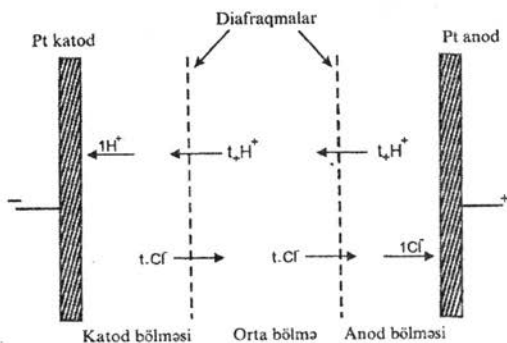
H^+ və Cl^- ionlarının material balansını tərtib edək. Məhluldan $1F$ yük keçdikdə katod bölməsində elektroliz nəticəsində H^+ ionlarının miqdarı 1 mol azalır. Orta bölmədən katod bölməsinə t_+ mol H^+ ionu daxil olur, katod bölməsindən orta bölməyə t_- mol Cl^- ionu keçir. Beləliklə, katod bölməsində H^+ və Cl^- ionlarının material balansını alırıq:

$$-1H^+ + t_+H^+ - t_-Cl^- = -(1-t_+)H^+ - t_-Cl^-$$

(5.1.21) ifadəsini nəzərə alsaq, alırıq

$$-t_-H^+ - t_-Cl^- = -t_-HCl$$

Beləliklə, elektrolizərdən $1F$ elektrik yükü keçdikdə katod bölməsində HCl -un miqdarı t_- mol azalır.



Şəkil 5.3 H^+ və Cl^- ionlarının köçürülmə ədədini təyin etmək üçün HCl məhlulunun elektroliz sxemi

Elektrolizərdən 1F yük keçdikdə anod bölməsində Cl^- ionlarının miqdarı elektroliz nəticəsində 1 mol azalır. Orta bölmədən anod bölməsinə t_- mol Cl^- ionu daxil olur. Anod bölməsindən orta bölməyə t_+ mol H^+ ionu keçir. Nəticədə anod bölməsində H^+ və Cl^- ionlarının material balansını alırıq:

$$\begin{aligned} -t_+H^+ - 1Cl^- + t_-Cl^- &= -t_+H^+ - (1-t_-)Cl^- = \\ &= -t_+H^+ - t_+Cl^- = -t_+HCl \end{aligned}$$

Material balansından görüldüyü kimi, elektrolizərdən 1F elektrik yükü keçdikdə anod bölməsində HCl -un miqdarı t_+ mol azalır.

Orta bölmədə HCl -un miqdarı dəyişmir. Çünki, orta bölməyə daxil olan və orta bölmədən çıxan H^+ və Cl^- ionlarının miqdarları bərabərdir:

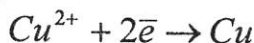
$$-t_+H^+ + t_+H^+ + t_-Cl^- - t_-Cl^- = 0$$

Əgər elektrolizərdən Q kulon elektrik yükü keçdikdə katod bölməsində HCl -un miqdarı Δn_k mol, anod bölməsində Δn_a mol azalarsa, onda aşağıdakı münasibətlər doğru olar:

$$t_- = \frac{F\Delta n_k}{Q}; t_+ = \frac{F\Delta n_a}{Q}; \frac{t_-}{t_+} = \frac{\Delta n_k}{\Delta n_a}; \quad (5.1.25)$$

(5.1.25) tənliyi elektrodlar inert material olduqda (həll olmayan olduqda) doğrudur.

Elektrodlar inert material olmadıqda bəzən yalnız bir ionun köçürülmə ədədini bu üsulla təyin etmək olur. Məs., elektrodlar mis olduqda CuSO_4 məhlulunun elektrolizi zamanı katódda Cu^{2+} ionu yüksüzləşir:



Anodda misin həll olması baş verir:



Bu elektrolitdən $1F$ elektrik yükü keçdikdə anoddan anod bölməsinə $\frac{1}{2}$ mol Cu^{2+} ionu keçir. Katod bölməsində $\frac{1}{2}$ mol Cu^{2+} ionu yüksüzləşir, yəni Cu^{2+} ionlarının miqdarı elektroliz nəticəsində $\frac{1}{2}$ mol azalır. Cu^{2+} və SO_4^{2-} ionlarının köçürülməsini nəzərə alsaq, katod və anod bölmələrində Cu^{2+} və SO_4^{2-} ionlarının material balansı aşağıdakı kimi olar:

katod bölməsində

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + t_+ \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} - t_- \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} = \\ = -t_- \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} - t_- \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} = -t_- \frac{1}{2}\text{CuSO}_4 \end{aligned}$$

anod bölməsində

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} - t_+ \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + t_- \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} = \\ = t_- \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + t_- \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} = t_- \frac{1}{2}\text{CuSO}_4 \end{aligned}$$

Beləliklə, $CuSO_4$ -un miqdarı katod bölməsində $\frac{1}{2}t_-$

mol (1ekv) azalır, anod bölməsində $\frac{1}{2}t_-$ mol (1ekv) artır.

Bu halda (5.1.25) tənliyi əvəzinə aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$t_- = \frac{F\Delta n_k}{2Q} = \frac{F\Delta n_a}{2Q} \quad (5.1.26)$$

burada $\Delta n_k = \Delta n_a$; Δn_k - katod bölməsində elektrolit miqdarının azalması (mol); Δn_a - anod bölməsində elektrolitin miqdarının (mol) artmasıdır.

Hittorf üsulunu uğurla tətbiq etmək üçün elə etmək lazımdır ki, elektrolizərdən elektrik cərəyanı keçdikdə elektrod-məhlul sərhədində əlavə proseslər (məs., həlledici molekulunun elektrolizə uğraması) baş verməsin. Bundan başqa elektrik cərəyanının elektrolizərdən keçmə müddəti çox uzun olmamalıdır. Əks halda məsələli diafraqmadan diffuziya nəticəsində elektrolit qatılığının bərabərləşməsi baş verir.

Hittorf üsulu ilə təyin olunan köçürülmə ədədləri həqiqi deyil, çünki bu üsul ionların solvatlaşmasını nəzərə almır. Ona görə də Hittorf üsulu ilə təyin olunan köçürülmə ədədləri **zahiri köçürülmə ədədləri** adlanırlar.

Aydındır ki, Hittorf üsulunda elektrolit miqdarının dəyişməsi (Δn) təcrübə aparıldıqda qatılığın dəyişməsinə görə tapılır. Qatılığın dəyişməsi isə daşınan kation və anionların miqdarından başqa, həmçinin bu ion tərəfindən solvat təbəqəsi şəklində daşınan həlledici molekulalarının miqdarından asılıdır.

Müxtəlif növ ionların solvat təbəqələrində olan həlledici molekulalarının sayı müxtəlifdir və elektrodda ion yüksəzləşdikdə solvat təbəqəsi sərbəstləşir. Buna həlledici molekulalarının elektrodla doğru daşınması kimi də baxmaq olar və bu da qatılığın dəyişməsinə təsir göstərir. Həlledici molekulalarının daşınmasını elektrolit məhluluna ionlara dissosiasiya etməyən maddə (məs. saxaroza) əlavə etməklə sübut etmək olar. Əgər elektroliz nəticəsində həlledici molekulalarının daşınması baş verməsəydi, onda

katod və anod bölmələrində əlavə olunan qeyri- elektrolitin qatılığı dəyişməməlidir. Ancaq, təcrübə göstərir ki, katod və anod bölmələrində qeyri-elektrolitin qatılığı dəyişir. Bu, həlledicinin daşınmasını göstərir.

Əgər kation və anionun solvat təbəqəsindəki su molekullarının sayı n_+ və n_- olarsa, onda elektrolizərdən 1 faradey elektrik yükü keçdikdə katod bölməsində suyun mol sayı

$$y = \tau_+ n_+ - \tau_- n_-$$

qədər dəyişir. Burada τ_+ və τ_- həqiqi köçürülmə ədədləridir. Anod bölməsində suyun mol sayının dəyişməsi $\tau_- n_- - \tau_+ n_+ = -y$ olur.

Yəni, katod bölməsində suyun mol sayı nə qədər artırsa, anod bölməsində o qədər azalır və əksinə. Əgər kationlar güclü hidratlaşsın, onda $y > 0$ və katod bölməsində suyun mol sayı artır. Əgər anionlar güclü hidratlaşsın, onda $y < 0$ və anod bölməsində suyun mol sayı artır.

Həqiqi (τ) və zahiri (t) köçürülmə ədədləri arasında əlaqə belədir:

$$\tau_+ = t_+ + \frac{x_2}{x_1} y; \quad \tau_- = t_- - \frac{x_2}{x_1} y; \quad (5.1.27)$$

Burada x_2 və x_1 ilkin məhlulda elektrolitin və suyun mol sayıdır.

Əgər su anodda toplanırsa, onda $y < 0$; $\tau_+ < t_+$ və $\tau_- > t_-$.

Əgər su katodda toplanırsa, onda

$$y > 0; \tau_+ > t_+ \text{ və } \tau_- < t_-$$

$\frac{x_2}{x_1}$ kiçik olduğundan duru məhlullarda τ və t arasındakı

fərq qatı məhlullara nəzərən daha az olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, y kəmiyyətinin qiymətini müəyyən etmək çox çətindir. Ona görə də praktikada Hittorf

üsulu ilə tapılmış köçürülmə ədədlərinin qiymətlərinə düzəlişlər etmirlər. Xüsusən də nəzərə almaq lazımdır ki, əksər elektrokimyəvi proseslərin getmə şəraitini müəyyən etmək üçün məhz həqiqi deyil, zahiri köçürülmə ədədlərinin qiymətlərini bilmək vacibdir.

Hərəkət edən sərhəd üsulu ilə köçürülmə ədədini təyin etmək üçün tədqiq olunan və köməkçi (indikator) məhlullar arasındakı ayrılma sərhədinin sabit elektrik cərəyanı təsirindən yerdəyişməsi müşahidə olunur. Bu üsulda dəqiq nəticələr almaq üçün ayrılma sərhədi aydın olmalıdır. Bunun üçün aşağıdakı şərtlərə əməl olunmalıdır: a) Əgər kationun köçürülmə ədədi öyrənilərsə, onda hər iki elektrolitin anionu eyni olmalıdır və əksinə; b) köməkçi məhlulun elektrik keçiriciliyi tədqiq olunan məhlulun elektrik keçiriciliyindən az olmalıdır; c) sıxlığı az olan məhlul yuxarıda yerləşdirilməlidir; d) hər iki məhlulun qatılığı müəyyən nisbətə olmalıdır.

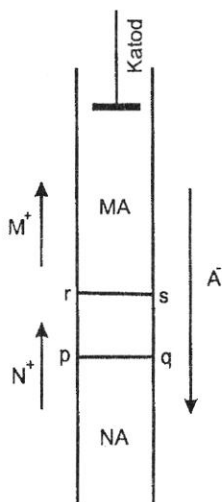
Məhlullardan biri rəngli olduqda iki məhlul arasındakı sərhəd daha aydın müəyyənləşir. Hər iki məhlul rəngsiz olub, sıxlıqlarına görə fərqləndikdə onlar arasındakı sərhəd şüasındırma əmsallarının fərqliliyinə görə müəyyənləşir.

Məhlulların qatılıqları nisbətini müəyyən etmək üçün şəkil 5.4-ə baxaq. Əvvəlcə tədqiq olunan elektrolit MA köməkçi NA elektrolitindən pq xəttində aydın sərhədlə ayrılır. Məhluldan x faradey elektrik yükü keçdikdə ayrılma sərhədi rs xəttinə yerini dəyişir. Bu zaman ayrılma sərhədi tam aydın olmalıdır. Uyğun olaraq pq və rs xətləri arasında qalan V həcmində MA elektroliti NA elektroliti ilə əvəz olunur. rs müstəvisindən daşınan M^+ ionlarının miqdarı $t_{M^+}x$ mol olur. M^+ ionlarının bu miqdarı əvvəlcə V həcmi tutduğundan $t_{M^+}x = c_1V$ olur (c_1 – MA elektrolitinin qatılığıdır). Analoji olaraq pq müstəvisindən daşınan N^+ ionlarının miqdarı $t_{N^+}x$ mol və $t_{N^+}x = c_2V$ olur (c_2 – NA elektrolitinin qatılığıdır). Bu tənlikləri bir-birinə bölsək, alarıq

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{t_{N^+}}{t_{M^+}} \quad (5.1.28)$$

Bu tənlikdən görüldüyü kimi, elektrik keçiriciliyi və köçürülmə ədədi kiçik olan köməkçi ion daha az qatılıqda götürülməlidir.

(5.1.28) şərtini ödəmək üçün aydındır ki, tədqiq olunan ionun köçürülmə ədədinin təqribi qiyməti əvvəlcədən məlum olmalıdır. Müəyyən edilmişdir ki, (5.1.28) şərti 10% dəqiqliklə ödəndikdə ayrılma sərhəddi aydın olur. Bunun səbəbi odur ki, köməkçi elektrodun elektrik keçiriciliyi kiçik olduğundan ayrılma sərhəddindən aşağıda (köməkçi məhlulda) potensial qradienti ayrılma sərhəddindən yuxarıdakı (tədqiq olunan məhluldakı) potensial qradientindən böyük olur. Buna görə də ayrılma sərhəddindən aşağıda olan istənilən M^+ ionu sürətlənəcək, ayrılma sərhəddindən yuxarıda olan istənilən N^+ ionu yavaşlayacaqdır.



Şəkil 5.4. Köçürülmə ədədinin hərəkət edən sərhəd üsülü ilə təyini.

Hərəkət edən sərhəd üsulunda M^+ ionunun köçürülmə ədədi $t_{M^+} x = c_1 V$ tənliyindən tapılır. τ saniyə ərzində dövrdən I

amper sabit cərəyan keçərsə, dövrdən keçən yükün miqdarı $x = I\tau/F$ faradey olduğundan

$$t_+ = \frac{c_1VF}{I\tau} \quad (5.1.29)$$

olur. Qeyd edək ki, bu üsulda tədqiq olunan və köməkçi məhlul anlayışları nisbidir. (5.1.29) tənliyində N^+ ionlarının qatılığını yazmaqla bu ionun köçürülmə ədədini hesablamaq olar.

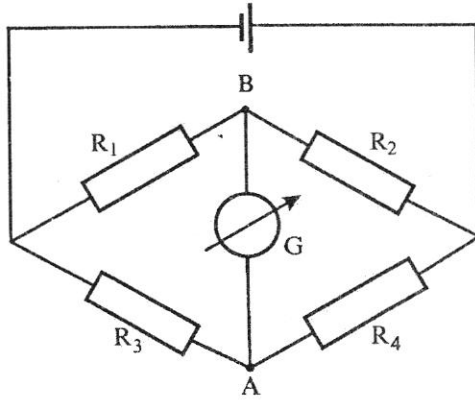
Hərəkət edən sərhəd və Hittorf üsulu ilə müəyyən edilən köçürülmə ədədləri bir-biri ilə yaxşı uyğunlaşırlar.

§ 5.1.7 Konduktometriya

Elektrik keçiriliciyini ölçmə üsulu, başqa sözlə konduktometriya, elektrolit məhlullarının xassələrini öyrənməyin geniş yayılmış üsullarından biridir. Konduktometriya elektrolit məhlullarının xassələrini istənilən həlledicidə, geniş temperatur, təzyiq və qatılıq intervalında öyrənməyə imkan verir. Aşağıdakı tələblərə əməl etdikdə məhlulların müqavimətini 0,01% dəqiqliklə ölçmək mümkündür: a) temperaturu dəqiq tənzimləmək; b) elektrodların polyarlaşmasını aradan qaldırmaq; c) dəqiq ölçmə cihazlarından istifadə etmək.

Birinci növ naqillərdə olduğu kimi məhlulların müqavimətini körpü üsulu ilə ölçürlər. Ölçməni həm sabit, həm də dəyişən cərəyan vasitəsilə aparmaq olar. Sabit cərəyanda ölçmə metodikası nisbətən sadədir, yalnız o sistemlərdə tətbiq etmək olur ki, həmin sistem üçün uyğun polyarlaşmayan elektrodlar seçmək mümkün olsun. Bu, elektrodların hər ikisi məhluldakı ionların birinə görə döner olduqda mümkündür. Çox az miqdarda məhlullar üçün yalnız bir iona görə döner elektrodlar seçmək mümkündür. Bu səbəbdən praktikada dəyişən cərəyanda ölçmə metodikası geniş istifadə olunur. Bu halda tutum və induksiya effektlərini kompensasiya etmək və ya nəzərə almaq kimi çətinliklər ortaya çıxır.

Məhlulların müqavimətini ölçmək üçün körpülər. Ölçmələr üçün adətən Uitston körpüsündən istifadə edirlər. Şəkil 5.5-də sabit cərəyanda işləyən Uitston körpüsünün sxemi verilmişdir. Burada R_1 naməlum müqavimətdir. R_2 müqavimətini dəyişməklə elə müqavimət seçilir ki, G qalvanometrindən cərəyan axmasın. Bu, A və B nöqtələrinin potensialları bir-birinə bərabər olduqda mümkündür və bu halda $R_1 / R_2 = R_3 / R_4$ bərabərliyi ödənilir.



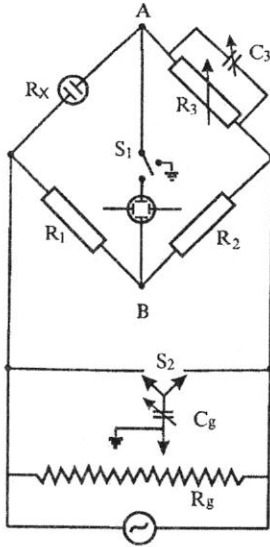
Şəkil 5.5. Sabit cərəyanda elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün körpünün sxemi

Bu bərabərlikdən R_1 müqavimətini təyin etmək olar. Əgər $R_3 = R_4$ olarsa, onda $R_1 = R_2$ olur.

Dəyişən cərəyan körpüsü (şəkil 5.6) dəyişən sinusoidal gərginlik generatoru və elektron sıfır-indikatoru (osilloqraf) ilə təchiz olunmuşdur. Dəyişən cərəyan dövrlərində ölçmələrin müəkkəbliyi onunla əlaqədardır ki, bu dövrlərdə aktiv (omik) müqavimətdən başqa həmişə reaktiv (tutum və induktiv*) müqavimətləri mövcuddur. Buna görə də körpünü tam balanslaşdırmaq üçün yalnız aktiv müqaviməti deyil, həmçinin reaktiv müqaviməti də kompensasiya etmək lazımdır. İnduktiv müqaviməti minimuma endirmək üçün konduktometrik ölçmələrdə xüsusi induktivsiz mağazalardan istifadə etmək, birləşdirici naqilləri mümkün qədər qısa götürmək lazımdır. Elektrokimyəvi qab həmişə aşağıdakı üç toplanandan ibarət tutuma malikdir: a) elektrodların səthindəki

* İkinci növ naqillər üçün induktiv müqavimət xarakter deyildir.

ikiqat elektrik təbəqələrinin tutumu ; b) elektrokimyəvi qab və onu əhatə edən termostat arasında tutum ; termostatda su əvəzinə yüngül yağ götürməklə bu tutumu azaltmaq olar ; c) qabdakı məhlul ilə elektrodlara gələn naqillər arasında tutum ; bu tutumu azaltmaq üçün naqillər arasındakı məsafəni artırmaq lazımdır.



Şəkil 5.6. Elektrik keçiriciliyini dəqiq ölçmək üçün körpü. R_1, R_2 ($1k\Omega$) və R_3 minimal tutuma malik müqavimətlərdir; C_3 dəyişən hava kondensatoru; S_1 və S_2 elektrik açarlarıdır; dəyişən R_g müqaviməti və C_g kondensatoruna malik yerlə birləşdirmə sistemi mənbənin tezlik xətlərini və indikatorun küyünü aradan qaldırmaq üçündür.

Dəyişən cərəyan körpüsündə sıfır-indikator kimi şüa borulu cihazların tətbiqi elektrokimyəvi qabın tam müqavimətinin-impedansının həm aktiv, həm də reaktiv təşkil edicisini təyin etməyə imkan verir. (İmpedans elektrik dövrəsinin və ya elektrokimyəvi dövrənin dəyişən cərəyan müqavimətidir. İmpedans yalnız aktiv müqavimət üçün həqiqi kəmiyyətdir: $Z = R \cdot C$ tutumuna

malik kondensatorun impedansı $Z = 1/i\omega C$, burada ω - dəyişən cərəyanın bucaq tezliyi, $i = \sqrt{-1}$; bu, cərəyanla gərginlik arasında 90° faza sürüşməsinə gətirir. L təmiz induktivliyi $Z = i\omega L$ impedansına malikdir. Göründüyü kimi, ümumi halda impedans kompleks kəmiyyətdir və iki impedansın bərabərliyi həm onların həqiqi, həm də xəyali hissələrinin bərabərliyini tələb edir.)

R_3 və C_3 (şəkil 5.6) dəyişdirilməklə körpü balanslaşdırılır. Bu şərtə indikatorla siqnalın olmaması cavab verir. Bu halda A və B nöqtələrində potensiallar amplituda görə bərabər olub, fazaya görə üst-üstə düşürlər və $Z_x/Z_3 = Z_1/Z_2$ münasibəti ödənilir.

Adətən parazit əlaqələri (cərəyanları) aradan qaldırmaq üçün ölçmə qurğusunun elementlərini mümkün qədər simmetrik yerləşdirirlər. Məs: körpünün qollarının R_1 və R_2 müqavimətləri eyni götürülür. Ona görə də körpünün müqaviməti və tutumu balanslaşdırıldıqda elektrokimyəvi qabın müqaviməti ədədi qiymətçə R_3 müqavimətinə bərabər olur. Körpüdə köməkçi budaqlanmalar ölçmələrin dəqiqliyini artırmağa xidmət edir. Onlar haqqında məlumatları uyğun ədəbiyyatlarda tapmaq olar.

Praktikada bəzi hallarda məhlulların elektrik keçiriciliyini ölçərkən ikiqat elektrik təbəqəsinin aktiv və tutum müqavimətlərini nəzərə alırlar. Bu, aşağıdakı hallarda mümkündür. Bildiyimiz kimi, kondensatorun tutum müqaviməti dəyişən cərəyanın tezliyi və kondensatorun tutumu hasili ilə tərs mütənasibdir. Həmçinin, kondensatorun tutumu onun səthinin sahəsi ilə düz mütənasibdir. Digər tərəfdən omik müqavimət səthin sahəsi ilə tərs mütənasibdir. Buradan görünür ki, ikiqat elektrik təbəqəsinin müqavimətini praktiki olaraq sıfıra endirmək üçün dəyişən cərəyan yüksək tezliyə, elektrodlar böyük səthə malik olmalıdırlar. Bunun üçün, adətən, ölçmələri 1000-2500 Hs tezliklərində aparırlar,

elektrodların səthini platin qarası ilə örtməklə onların səthlərinin sahələrini böyüdürlər.

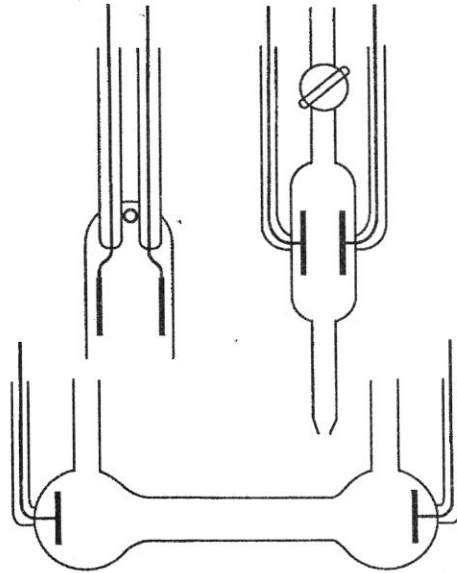
Öyrənilən məhlulların müqaviməti 50-100 Om olan konduktometrik qabların tətbiqi yaxşı nəticələr verir. Elektrodların səthini yaxşı platinləşdirdikdə elektrodların sahəsi

$\frac{50}{R} - \frac{100}{R} (sm^2)$ intervalında olduqda daha yaxşı nəticələr alınır.

(R - məhlulun müqavimətidir, Om).

Elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün istifadə olunan konduktometrik qablar ölçmənin məqsədindən asılı olaraq müxtəlif formaya malik olurlar (şəkil 5.7.) Elektrodların polyarizasiyasını aradan qaldırmaq və onların tutumunun impedansa təsirini azaltmaq üçün elektrodlar platin qarası ilə örtülür. Elektrik keçiriciliyi az olan məhlullarda elektrodlar bir-birinə yaxın, elektrik keçiriciliyi yüksək olan məhlullarda elektrodlar bir-birindən uzaq məsafədə yerləşdirilir¹.

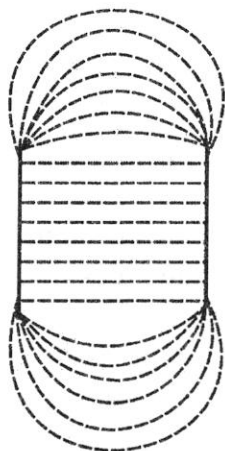
¹ Elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün qablar kimyəvi davamlı şüşələrdən, daha dəqiq ölçmələr üçün kvarsdan hazırlanır.



Şəkil 5.7. Konduktometrik qabların bəzi konstruksiyaları

Elektrolit məhlulunun müqaviməti R metal naqillərdə olduğu kimi $R = \frac{l}{\kappa s}$ tənliyi ilə müəyyənləşir.

Burada κ -məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi; l - elektrodlar arası məsafə; s - elektrodun sahəsidir. Elektrolit məhlullarının müqaviməti həmçinin elektrodların formasından və qarşılıqlı yerləşməsindən, qabda məhlulun həcmindən asılıdır. Bu, elektrik sahəsində qüvvə xətlərinin paylanması ilə (şəkil 5.8) şərtlənir ki, nəticədə elektrik cərəyanı nəinki elektrodların bir-birinə yönəlmiş səthlərindən, həmçinin onların arxa tərəflərinin müəyyən hissəsindən də keçir.



Şəkil 5.8. Elektrodlar arasında elektrik sahəsində qüvvə xətlərinin paylanması

Ona görə də elektrolit məhlulları üçün

$$R = \beta \frac{l}{\kappa s}$$

olur. β - qabın quruluşundan asılı olan əmsaldır.

Əgər ölçmə müddətində β, l və s sabit qalarsa, onda

$$\kappa = \frac{K}{R} \text{ olur.}$$

K - qabın sabiti adlanır.

K kəmiyyətini xüsusi elektrik keçiriciliyi məlum olan elektrolit məhlulu ilə doldurulmuş qabın müqavimətini ölçməklə təyin edirlər. Bu məqsəd üçün adətən kalium-xlorid məhlullarından istifadə edirlər (cədvəl 5.2). Bu məhlullar yüksək təmizliyə malik kalium-xloriddən və yaxşı təmizlənmiş sudan yüksək dəqiqliklə hazırlanır. Konduktometrik suyun xüsusi elektrik keçiriciliyi $10^{-4} \text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ yaxınlığında olmalıdır (Belə təmizlik dərəcəsini əldə etmək çox çətinidir).

Cədvəl 5.2.

Standartkalium-xlorid məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyi

C, mol/l (18°C)	$\kappa, \text{Om}^{-1}\cdot\text{sm}^{-1}$		
	0°C	18°C	25°C
1	0,06520	0,09788	0,11139
0,1	0,007141	0,011172	0,012862
0,01	0,0007740	0,0012211	0,0014094

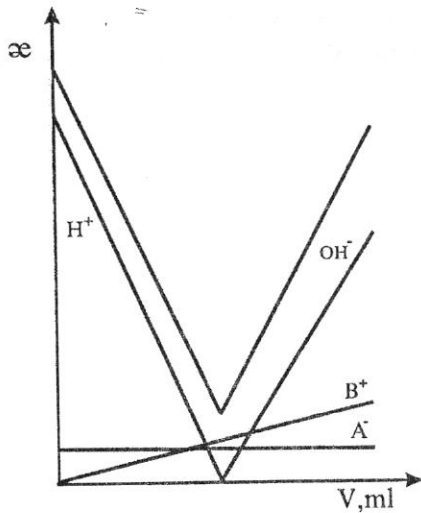
Duru məhlullarda elektrolitin özünün elektrik keçiriciliyini müəyyən etmək üçün məhlulun elektrik keçiriciliyindən suyun elektrik keçiriciliyini çıxmaq lazımdır. Ancaq bu zaman hər iki elektrik keçiriciliyinin additivliyini qəbul etmək ionların hidratlaşması səbəbindən çox da dəqiq deyildir. Beləliklə, elektrolitin elektrik keçiriciliyi müəyyən xəttə malik olur ki, bu xəttin qiyməti elektrolitin qatılığından asılı olur. Konduktometrik qabın sabitinin standart məhlulun qatılığından (zəif də olsa) asılılığı bu xəttə ilə şərtlənir. Bu xəttəni mümkün qədər aradan qaldırmaq üçün konduktometrik qabın sabitini tapmaq üçün istifadə olunan standart məhlulun qatılığı elektrik keçiriciliyi öyrənilən məhlulun qatılığına yaxın olmalıdır.

Konduktometrik titrləmə. Bir çox hallarda məhlulların elektrik keçiriciliyi miqdarı analizdə indikator rolunu oynayır. Məs., məhlulda verilmiş ionların miqdarını bu məhlula uyğun titrant əlavə etdikdə elektrik keçiriciliyinin dəyişməsinə əsasən müəyyən etmək olar. Çünki, məhlulun elektrik keçiriciliyi qatılıqla mütənəsidir və titrant əlavə etdikdə xətti dəyişir. Ekvivalent nöqtəsində elektrik keçiriciliyini təmin edən ionların təbiəti, bəzən də onların miqdarı kəskin dəyişdiyindən bu nöqtədə qırılma müşahidə olunur. Belə analiz üsulu konduktometrik titrləmə adlanır.

Konduktometrik titrləmə adi titrləmə üsulları ilə müqayisədə müəyyən üstünlüklərə malikdir. Bu üstünlüklər aşağıdakılardır: bulantılı və rəngli məhlullarla işləmək olur; adətən yüksək dəqiqliyə malik olur; ehtiva reaksiyalardan istifadə etmək mümkündür ki, onlar üçün rəngli indikatorlar mövcud deyil və s.

Konduktometrik titrləmədən yalnız sırf analitik məqsədlər üçün deyil, həmçinin müxtəlif fiziki-kimyəvi parametrləri tədqiq etmək üçün də istifadə oluna bilər.

Konduktometrik titrləməyə aid bir neçə nümunəyə baxaq. Sadə nümunə kimi, qüvvətli turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsini göstərmək olar. Bu zaman çox hərəkətli hidrogen ionları titrantın daha az hərəkətli olan kationları ilə əvəz olunur. Nəticədə ekvivalent nöqtəsinə yaxınlaşdıqca məhlulun elektrik keçiriciliyi azalır. Ekvivalent nöqtəsindən sonra elektrik keçiriciliyi artır, çünki, titrant kationlarından başqa məhlulda hidrosid anionlarının da miqdarı artır. Titrləmə zamanı məhlulun elektrik keçiriciliyinin dəyişməsi sxematik olaraq şəkl. 5.9-da verilmişdir. Bu və ya sonrakı şəkillərdə qrafiklər qurularkən ionların elektrik keçiriciliyinə additiv kəmiyyət kimi baxılmış və suyun dissosiasiyası nəticəsində hidrogen və hidrosil ionlarının əmələ gəlməsi nəzərə alınmamışdır. Həqiqətdə əyridə ekvivalent nöqtəsi yaxınlığında keçid səlis olur. Ekvivalent nöqtəsinin yerini konduktometrik əyrinin hər iki düz xətti hissələrini kəsişənə qədər ekstrapolyasiya etməklə tapırlar. Konduktometrik titrləmədə yalnız ekvivalent nöqtəsini tapmaq tələb olduğundan konduktometrik qabı dərəcələməyə ehtiyac yoxdur və ordinat oxunda elektrik keçiriciliyinin ölçülən qiymətini yazmaq olar. Titrləmə zamanı məhlulun həcmi çox geniş dəyişməməlidir, ona görə də titrantın qatılığı mümkün qədər böyük olmalıdır.



Şəkil 5.9. HA turşusunun BOH əsası ilə konduktometrik titləmə əyrisinin sxematik təsviri. Qırıq xətlər ionların elektrik keçiriciliyinə verdiyi payı; bütöv xətt məhlulun ümumi elektrik keçiriciliyini (bu payların cəmidir) göstərir.

Zəif turşunu (məs. sirkə) qüvvətli əsasla titlədikdə hidrogen ionlarının azalması nəticəsində əvvəlcə elektrik keçiriciliyi azalır. Sonra əmələ gələn duzun (onun qatılığı titləmə nəticəsində artır) elektrik keçiriciliyi öz təsirini göstərir və artma müşahidə olunur. Ekvivalent nöqtəsindən sonra qələvi artıq qaldığından elektrik keçiriciliyinin artımı daha sürətli olur (şəkil 5.10-da 2 və 4 kəsiklərindən ibarət əyri). 3 və 4 kəsiklərinin kombinasiyası çox zəif turşunun (məs. borat, fenol) qüvvətli əsasla titləmə əyrisini göstərir. Bu halda ilk andan elektrik keçiriciliyi praktiki olaraq alınan duzun elektrik keçiriciliyi ilə müəyyənləşir. Duzun elektrik keçiriciliyi turşu anionu və titrant kationunun elektrik keçiricilikləri cəminə bərabərdir. İki dissosiasiya sabiti bir-birindən xeyli fərqlənən ikiəsaslı turşunu titlədikdə titləmə əyrisində iki qırılma müşahidə olunur ki, onlar neytrallaşmanın iki mərhələsinə uyğun gəlirlər. Asidometrik titləmə əyriləri analogi formaya malik olur-

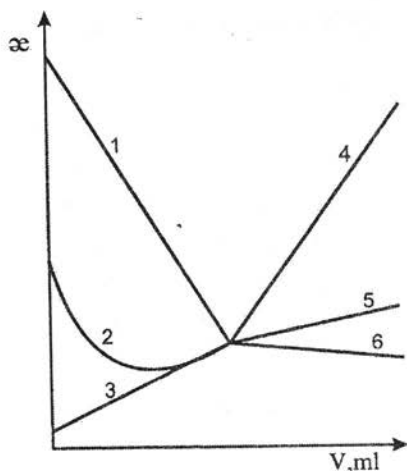
lar, ancaq onların meyilliyi ekvivalent nöqtəsinə qədər kiçik, sonra böyük olur ($\lambda_{H^+}^0 > \lambda_{OH^-}^0$).

Zəif turşuları titrlədikdə elektrik keçiriciliyinin dəyişməsi alınan duzun hidrolizi nəticəsində mürəkkəbləşir. Bunun nəticəsində OH^- ionları artıq ekvivalent nöqtəsinə qədər öz təsirlərini göstərirlər və ekvivalent nöqtəsi ətrafında xətt ilik pozulur. Bu halda da ekvivalent nöqtəsi ekstrapolyasiya ilə tapılır. Bu halda dəqiqliyin əvvəlki haldakı kimi olması üçün xətti hissədə nöqtələrin sayı xeyli çox olmalıdır.

Titrləmə əyriələrində xətlərin meyilliklərinin qiyməti və işarəsi titrlənəcək maddənin, titrantın və titrləmə məhsullarının elektrik keçiriciliyindən asılıdır. Məs. 1 və 4 xətlərindən ibarət titrləmə əyrisi (şəkil 5.10) titrlənəcək maddə və titrant yüksək elektrik keçiriciliyinə, titrləmə məhsulu az elektrik keçiriciliyinə malik olan hala uyğundur.

Elektrik keçiriciliyi yüksək olan maddəni titrlədikdə titrant və məhsulun elektrik keçiriciliyi az olduqda 1 və 5 xətlərindən ibarət əyrini alırıq. Əgər titrant və məhsulun elektrik keçiriciliyi çox azdırsa, onda ekvivalent nöqtəsindən sonra ümumi elektrik keçiriciliyinin azalması müşahidə oluna bilər (1 və 6 xətlərinin kombinasiyası).

Müxtəlif mübadilə reaksiyalarına-çöküntü və ya cərəyanı pis keçirən kompleks ion əmələ gələn reaksiyalara əsaslanan titrləmə zamanı yuxarıdakılara analogi əyriələr alınır. Ancaq bu halda meylik az olur və ekvivalent nöqtəsinin təyin etmək çətinləşir.



Şəkil 5.10. Konduktometrik titrləmə əyrilərinin sxematik təsviri (mətnə bax).

Yüksək tezlikli konduktometriya. Konduktometrik titrləmədə elektrodlar analiz olunacaq məhlulda yerləşdirilir. Bu zaman titrləmə zamanı əmələ gələn çöküntülər, məhlulda olan səthi aktiv maddələr elektrodun səthini tutaraq analizdə səhvə səbəb ola bilərlər. Bundan başqa elektrod materialı reaksiyaya katalitik təsir göstərə bilər, aqressiv mühitlərdə ölçmələrdə elektrod mühitə davamlı materiallardan hazırlanmalıdır.

Yüksək tezlikli ($\sim 10^6$ Hz) titrləmə bu çatışmazlıqlardan xalidir. Bu titrləmədə içərisində tədqiq olunacaq məhlul olan qab (şüşə və ya plastmasdan hazırlanır) qabın divarlarına sıx söykənən iki metallik lövhə arasında (kondensator tipli) və ya induksiya markarası daxilində yerləşdirilir. Konduktometrik titrləmədə cərəyan şiddətinin dəyişməsi yalnız məhlulun elektrik keçiriciliyinin dəyişməsi ilə əlaqədardır. Yüksək tezlikli titrləmədə cərəyan şiddətinin dəyişməsi həmçinin məhlulun digər fiziki xassələrindən (məs., dielektrik nüfuzluğundan) asılı olur. Ona görə də yüksək-

tezlikli konduktometriyadan elektrik keçiriciliyinin təyininə istifadə olunmur. Ancaq yüksək tezlikli titrləmə nəticələrini qrafik ifadə etsək, adi konduktometrik titrləmə əyrilərinə analoji əyrilərləri ki, bu əyrilər uyğun ekvivalent nöqtələrində maksimum və ya minimumlara malik olurlar. Bir çox hallarda yüksək tezlikli konduktometriya digər üsullardan daha yüksək həssaslığa malik olur.

§5.2. Elektrolit məhlullarında diffuziya

§5.2.1 Molekulyar diffuziyanın əsas qanunları

Qeyd etdiyimiz kimi, diffuziyanın hərəkətverici qüvvəsi kimyəvi potensial qradientidir (əgər kimyəvi potensial yalnız x istiqamətində dəyişərsə, onda $\frac{d\mu}{dx}$). Ancaq diffuziya tənliklərində

qatılıq qradienti $\left(\frac{dc}{dx}\right)$ iştirak edir (verilmiş istiqamətdə diffuziya edən maddənin qatılıq qradientinin sıfırdan fərqli olması onun kimyəvi potensialı qradientinin sıfırdan fərqli olduğunu əks etdirir).

Əvvəlcə qeyri-elektrolitlərin diffuziyasına baxaq. Sonra göstərəcəyimiz kimi, (§5.2.2), elektrolitlərin diffuziyası daha mürəkkəb proses olub, adi diffuziya və miqrasiya proseslərinin nəticəsidir.

Diffuziya sistemin tərkibinin eyni olmaması nəticəsində baş verir və miqdarı olaraq Fik qanunları ilə ifadə olunur. Fikin birinci qanununa görə, diffuziya istiqamətinə perpendikulyar müstəvidən maddə axını qatılıq qradienti $\frac{dc}{dx}$ ilə düz mütənasibdir:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Burada D - diffuziya əmsalıdır. Bu formulda mənfi işarəsi onu göstərir ki, diffuziya prosesi qatılığın azalması tərəfə istiqamətlənmişdir. J - vahid zamanda, vahid sahədən diffuziya edən maddə miqdarıdır. Ona görə də yuxarıdakı tənliyi aşağıdakı kimi də yazmaq olar:

$$dn = -DS \frac{dc}{dx} dt \quad (5.2.1)$$

Burada dn - müəyyən x oxu istiqamətində diffuziya edən maddənin miqdarı; dt - diffuziya müddəti; S - x oxuna perpendikulyar olub diffuziya baş verən müstəvinin sahəsidir.

(5.2.1) tənliyindən diffuziya sürətini müəyyən etmək olar.

$$v_d = \frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx} \quad (5.2.2)$$

Diffuziyaya aid əksər təcrübələrin analizi Fikin ikinci qanununa əsaslanır. Fikin ikinci qanunu birinci qanundan alınır və diffuziya istiqamətinə perpendikulyar müstəvidə qatılığın zamandan asılılığını müəyyən edir:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (5.2.3)$$

Diffuziya stasionar xarakter aldıqda, yeni qatılıq yalnız məsafədən asılı olaraq dəyişib, zamandan asılı olmadıqda

$$\frac{dc}{dt} = 0 \quad \text{olduğundan,} \quad \text{sonuncu} \quad \text{tənliyə} \quad \text{görə}$$

$$\frac{dc}{dx} = a = \text{const} \text{ olur.}$$

Sonuncu ifadəni inteqrallasaq $c = c_0 + ax$ alarıq. Burada c_0 $x = 0$ koordinatına uyğun qatılıqdır.

Buradan görünür ki, stasionar diffuziya zamanı diffuziya istiqamətində qatılığın dəyişməsi xətti olur və qatılıq gradientini aşağıdakı kimi hesablamaq olar:

$$a = \frac{dc}{dx} = \frac{c - c_0}{\delta}$$

Burada δ - x -in son qiymətidir. Bu ifadəni (5.2.2) tənliyində nəzərə alsaq alarıq:

$$v_d = DS \frac{c_0 - c}{\delta} \quad (5.2.4)$$

Diffuziyanın hərəkətverici qüvvəsi kimyəvi potensial qradienti, diffuziyanı saxlayan sürtünmə qüvvəsi olduğundan diffuziya əmsalı ilə sürtünmə əmsalı k_s arasında müəyyən əlaqə vardır. Bu əlaqə Eynşteynin tənliyi ilə müəyyənləşir:

$$D = \frac{RT}{k_s N_A} \quad (5.2.5)$$

§5.2.2. Elektrolit məhlullarında diffuziya əmsalı

Aşağıda göstərəcəyimiz kimi, elektrolit məhlullarında elektrik potensialı qradienti yaranması üçün bircə diffuziyanın olması kifayətdir. Qəbul edək ki, məhluldan elektrik cərəyanı axmır və konveksiya yoxdur. Elektrolit məhlulunda ion sürtünmə əmsalının (k_s) ionun sürətinə (v) hasilinin ionun yükünə elektrik sahəsinin göstərdiyi qüvvəyə bərabər olana qədər sürətlənir. Bu halda

$$k_s v = |z| e E'$$

Burada E' elektrik sahəsinin gərginliyi, z -ionun yüküdür. İonun elektrik hərəkiliyi $u = v / E'$ olduğundan ionun sürtünmə əmsalı

$$k_s = \frac{|z| e}{u} \quad (5.2.6)$$

Bu tənliyi (5.2.5) ifadəsində nəzərə alsaq i ionunun elektrik hərəkiliyi və diffuziya əmsalı arasında əlaqə alarıq:

$$u_i = |z_i| \frac{F D_i}{RT} \quad (5.2.7)$$

Sonuncu ifadə Nernst-Eynşteyn tənliyi adlanır və duru məhlullar üçün doğrudur ($F = e N_A$).

(5.1.5) tənliyini sonuncu ifadədə nəzərə alsaq i ionunun diffuziya əmsalını ionun elektrik keçiriciliyi ilə ifadə edirik:

$$D_i = \frac{RT}{z_i^2 F^2} \lambda_i \quad (5.2.8)$$

Ümumi halda kation və anionların hərəkilikləri eyni deyil, ona görə də $\lambda_+ \neq \lambda_-$. Uyğun olaraq onların diffuziya əmsalları fərqli olur $D_+ \neq D_-$. Buna görə də qatılığın eyni bir qradientində müsbət və mənfi ionların diffuziya sürətləri müxtəlif olur.

Fərz edək ki, xlorid turşusunun qatılıqları c və c-dc olan iki məhlulun sərhdədi yaradılmışdır. Onda müəyyən müddət ərzində duru məhlula doğru diffuziya edən hidrogen ionlarının sayı xlor ionlarının sayından çox olacaqdır, çünki, $\lambda_{H^+} > \lambda_{Cl^-}$. Bunun nəticəsində duru məhlul müsbət, qatı məhlul mənfi yüklənəcəkdir (bütün hallarda duru məhlul daha hərəkətli ionun yükünə malik olur) və onlar arasında potensial fərqi yaranacaqdır. Yaranan potensial fərqi sürətli hidrogen ionlarının hərəkətini ləngidəcək, yavaş xlor ionlarının hərəkətini sürətləndirəcəkdir. Potensial fərqi müəyyən qiymətində əks yüklü ionların hərəkət sürətləri bərabər olacaq və elektrolitin diffuziyası dissosiasiya etməmiş molekulların diffuziyası kimi olacaqdır. İonların hərəkəliyinin müxtəlifliyi nəticəsində məhlul daxilində yaranmış stasionar potensial fərqi diffuziya potensialı (φ_d) adlanır.

Stasionar diffuziya prosesində kation və anionların sürətləri bərabər olur. Onda binar elektrolitlər üçün diffuziya əmsalı

$$D = \frac{2u_+u_-}{zF(u_+ + u_-)} RT \quad (5.2.9)$$

İstənilən tip elektrolitin diffuziya əmsalı ilə onu təşkil edən ionların diffuziya əmsalları arasında əlaqə belədir:

$$D = \frac{(z_+ + |z_-|)D_+D_-}{z_+D_+ + |z_-|D_-} \quad (5.2.10)$$

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, diffuziya əmsalları üçün aldığımız ifadələr duru məhlullar üçün doğrudur. Ayrılıqda götürülmüş ionun çox duru məhlullarda diffuziya əmsalını hesablamaq üçün (5.2.8) tənliyindən istifadə etmək olar. Çox duru

məhlullarda elektrolitin diffuziya əmsalını hesablamaq üçün Nernst tənliyindən istifadə olunur:

$$D = 2,66 \cdot 10^{-7} \frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \left[\frac{sm^2}{san} \right]$$

Burada λ_+^0 və λ_-^0 - sonsuz durulaşmada kation və anionun ekvivalent elektrik keçiriciliyidir ($Sm \cdot sm^2/ekv$).

Bu tənliyi sonlu qatılıqlı məhlullara tətbiq etmək üçün iki düzəlişi mütləq nəzərə almaq lazımdır. Əvvəla, diffuziya kimyəvi potensial gradienti ilə müəyyən edildiyindən elektrolitin orta aktivlik əmsalını nəzərə almaq lazımdır. İkincisi, ion atmosferinin təsiri nəzərə alınmalıdır. Elektrik keçirmə hadisəsindən fərqli olaraq diffuziya zamanı kation və anionlar eyni istiqamətdə hərəkət etdiklərindən ion atmosferinin simmetriyası pozulmur. Bu halda relaksasiya effekti aradan qalxır, elektroforetik effekt azacıq da olsa qalır ki, onun qiyməti duru məhlullar üçün Onzager tənliyi ilə hesablanır. Dəqiq təcrübələr göstərilən düzəlişləri nəzərə aldıqda Nernst tənliyinin düzgünlüyünü təsdiq edir.

Qeyd edək ki, elektrokimyəvi sistemlərdə maddə daşınmasını öyrənərkən və bir çox sənaye elektrolizerlərində fon elektroliti tətbiq olunur. Fon elektroliti indifferent olub elektrokimyəvi prosesdə iştirak etmir, yalnız məhlulun elektrik keçiriciliyini artırır. Fon elektrolitin böyük qatılığında kiçik qatılıqlı elektrolitin ionlarının diffuziyası nəticəsində yaranan diffuziya potensialı gradienti kifayət qədər kiçilir və onu nəzərə almamaq olar. Bu halda kiçik qatılıqlı elektrolit ionlarının daşınması əsasən diffuziya və konveksiya nəticəsində baş verir, miqrasiyanın təsirini nəzərə almamaq olar. Bu şəraitdə baxılan ionların diffuziyası Fik qanunlarına tabe olur və onların diffuziya əmsalları fon elektrolitin qatılığından asılı olur.

İonların diffuziya əmsalinin temperatur asılılığı aşağıdakı tənlik ilə müəyyənləşir:

$$\frac{D_i \eta}{T} = \text{const}$$

burada η - məhlulun özlülüydür. Bu tənlik göstərir ki, temperatur bir dərəcə Selsi artdıqda ion diffuziya əmsalı 2-3% artır.

Cədvəl 5.3.

25°C-də sonsuz duru sulu məhlullarda bəzi ionların diffuziya əmsalları

İon	z_i	$D_i \cdot 10^5$ sm^2/san	İon	z_i	$D_i \cdot 10^5$ sm^2/san
H ⁺	1	9,312	OH ⁻	1	5,260
Li ⁺	1	1,030	Cl ⁻	1	2,032
Na ⁺	1	1,334	Br ⁻	1	2,084
K ⁺	1	1,957	J ⁻	1	2,044
NH ₄ ⁺	1	1,954	NO ₃ ⁻	1	1,902
Ag ⁺	1	1,648	HCOO ⁻	1	1,454
Tl ⁺	1	1,989	CH ₃ COO ⁻	1	1,089
Mg ⁺	2	0,706	SO ₄ ²⁻	2	1,065
Ca ⁺	2	0,792	Fe(CN) ₆ ³⁻	3	0,896
Sr ²⁺	2	0,791	Fe(CN) ₆ ²⁻	2	0,739
Ba ⁺	2	0,847	JO ₄ ⁻	1	1,448
Z _n ²⁺	2	0,71	ClO ₄ ⁻	1	1,792
La ³⁺	3	0,617	BrO ₃ ⁻	1	1,485
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	3	0,908	HSO ₄ ⁻	1	1,330

Cədvəl 5.3-də müxtəlif ionların sonsuz duru sulu məhlullarda diffuziya əmsallarının qiymətləri verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, əksər ionların diffuziya əmsallarının qiymətləri $\sim 1 \div 2 \cdot 10^{-5} \text{ sm}^2/\text{san}$ arasında yerləşir. Hidrogen və hidroksil ionları istisna təşkil edirlər.

§5.3. Konvektiv diffuziya

Axar elektrolitlərdə maddənin və yükün daşınması ilə baş verən elektrokimyəvi proseslər elektrokimyəvi kinetikada və texnologiyada mühüm rol oynayır. Əgər qatılıq düşgüsü yoxdursa, onda konveksiyanın təsiri cüzdür və maddə daşınması yalnız miqrasiya ilə müəyyənləşir. Əgər maddə daşınması qatılıq qradientinin yaranmasını doğurursa və miqrasiyanın təsiri çox kiçikdirsə (məs., indifferent elektrolitin böyük qatılığında), onda maddə daşınması axar mayədə diffuziya ilə, başqa sözlə, konvektiv diffuziya ilə müəyyənləşir.

Hərəkətsiz məhluldan maddənin onun sərf olunduğu elektrodun səthinə daşınması prosesi maddənin qatılığının dəyişdiyi diffuziya təbəqəsinin qalınlığının fasiləsiz dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Real şəraitdə maye elektrolit heç vaxt tərpənməz qalmır, həmişə qarışdırılır. Qarışdırılma xarici təsirdən (məs., qarışdırıcı ilə, elektroda elektrolit məhlulu axını verməklə, elektrodun hərəkət etməsi ilə, elektrolizərdən qaz axını buraxmaqla), məhlulun qatılığının həcmdə və elektrod səthində fərqli olmasından və ya elektrod səthində qaz ayrılması nəticəsində baş verə bilər.

Elektrolitin qarışdırılması ona gətirir ki, elektrolit həcmində maddənin qatılığı eyni olur, yalnız bilavasitə elektrod səthinə toxunan nazik elektrolit təbəqəsində qatılıq qradienti olur. Qarışdırma intensiv olduqca, bu təbəqənin qalınlığı kiçik olur. Beləliklə, real şəraitdə elektrod səthinə maddə daşınması zamanı konveksiya həmişə diffuziya ilə və əksinə müşayiət olunur.

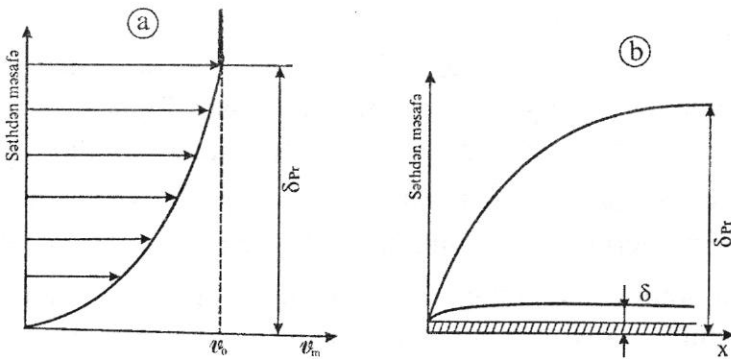
Biz yalnız stasionar halda baş verən, yəni $\partial c_i / \partial t = 0$ olan konvektiv diffuziya proseslərinə baxacağıq. Bundan əlavə qəbul edək ki, maye ümumilikdə sükunətdədir və ya bərabər sürətli hərəkətdədir və maye sıxılmazdır.

Konveksiya ilə şərtlənən maddə axını mayenin hərəkət sürətinin (v_m) qatılığı (c) hasilinə bərabərdir və digər axınlar kimi vahid zamanda sahəsi vahid olan səthdən keçən maddə miqdarını müəyyən edir:

$$J_{konv} = v_m c$$

Aydınır ki, konvektiv axını müəyyən etmək üçün bərk maddə (elektrod) səthinə yaxınlaşdıqca mayenin hərəkət sürətinin dəyişmə qanunlarını bilmək lazımdır.

Maye-bərk cisim sərhəddində çox nazik hərəkətsiz maye təbəqəsi mövcud olur. Elektrod səthindən uzaqlaşdıqca mayenin hərəkət sürəti artır və nisbətən böyük məsafədə mayenin həcmdəki sürətinə bərabər olur. Elektrod səthindən uzaqlaşdıqca mayenin hərəkət sürətinin dəyişməsi şəkil 5.11-də verilmişdir.



Şəkil 5.11. Bərk cisim yaxınlığında
a) mayenin hərəkət sürətinin

b) Prandtl və diffuz təbəqələrinin qalıqlığının dəyişmə sxemləri

Bərk cisim səthi yaxınlığındakı dəyişən hərəkət sürətli maye təbəqəsi Prandtl təbəqəsi və ya hidrodinamik təbəqə adlanır. Bu təbəqənin qalınlığı şəkil 5.11-də δ_{Pr} ilə işarə olunmuşdur. Maye müəyyən özlüliyə malik olduğundan Prandtl təbəqəsinin qalınlığı hər yerdə eyni olmur. Məs, maye bərk lövhəyə paralel və horizontal axırsa (lövhə mayenin içərisindədir), onda mayenin lövhəyə çatdığı nöqtədə Prandtl təbəqəsinin qalınlığı sıfırdır, çünki, sürtünmə qüvvələri maye təbəqəsini bu nöqtədən başlayaraq ləngidirlər. Lövhə boyunca (x koordinatı) Prandtl təbəqəsinin qalınlığı

$$\delta_{Pr} \approx \left(\frac{xV}{\nu_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.3.1)$$

ifadəsinə uyğun olaraq artır. Burada ν -kinematik özlülük; ν_0 Prandtl təbəqəsinin hüdudlarından kənarında mayenin hərəkət sürətidir.

Prandtl təbəqəsini bərk cisim səthinə maddə daşınmasının molekulyar diffuziya ilə baş verdiyi təbəqə ilə (diffuz təbəqəsi) qarışdırmaq olmaz.

Əgər lövhə səthinə diffuziya baş verirsə, onda mayenin hidrodinamik təbəqədə hərəkəti nəticəsində Prandtl təbəqəsinin lövhəyə çox yaxın olmayan hissələrində qatılıq mayenin həcmindəki qatılığa c^0 bərabər olur. Yalnız Prandtl təbəqəsinin içərisində yerləşən δ qalınlıqlı nazik təbəqədə qatılıq bilavasitə fazalar sərhəddi yaxınlığındakı məhlulun qatılığı c^* -a azalır. c^* qatılığının qiyməti sərhəddin xassələrindən (məs. potensialından) asılı olur. δ kəmiyyəti diffuz təbəqəsinin və ya Nernst təbəqəsinin qalınlığı adlanır. Stasionar halda fazaların

ayrılma sərhəddi yaxınlığında qatılıq gradienti (sərhədə perpendikulyar istiqamətdə) aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{c_0 - c^*}{\delta}$$

Həqiqətdə hidrodinamik təbəqədə sürətlərin paylanması elədir ki, hər yerdə maddə daşınması prosesi konvektiv diffuziya xarakteri daşıyır.

Prandtl təbəqəsinin xarici hissəsində mayenin hərəkət sürəti böyük olur və konvektiv daşınma diffuziya daşınmasından böyük olur. Bərk cisim səthinə yaxın maye təbəqəsində mayenin hərəkət sürəti kiçik olduğundan maddənin diffuziya daşınması üstünlük təşkil edir.

Bərk cismin səthi yaxınlığında mayenin hərəkəti məhlulun özlürlüyündən, elektrodun yerləşməsindən və s. asılı olan diffuz təbəqənin qalınlığına təsir edəcəkdir.

Bərk lövhəyə paralel istiqamətdə laminar horizontal axında diffuz təbəqənin qalınlığının lövhə boyunca dəyişməsi şəkil 5.11 b-də göstərilmişdir. Mayenin lövhəyə çatdığı nöqtədə $\delta = 0$, sonra bərk səth boyunca diffuz təbəqənin qalınlığı əvvəl sürətli, sonra yavaş artır, nəhayət praktiki sabit qalır (Prandtl təbəqəsinin qalınlığı kimi).

Levis göstərmişdir ki,

$$\frac{\delta}{\delta_{Pr}} \approx \left(\frac{D}{\nu}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.3.2)$$

Buradan (5.3.1) tənliyinə görə

$$\delta = k \cdot x^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{1}{3}} \nu_0^{-\frac{1}{2}} \quad (5.3.3)$$

Burada k- mütənasiblik əmsalı olub, 3-ə bərabərdir.

Sulu məhlullar üçün diffuziya əmsalı $D \approx 10^{-9} m^2 / san$, kinematik özlülük $\nu = 10^{-6} m^2 / san$ olduğundan (5.3.2) tənliyinə görə $\frac{\delta}{\delta_{Pr}} \approx 0,1$ olur.

Laminar axında Prandtl təbəqəsinin qalınlığı

$$\delta_{Pr} = \sqrt{\frac{\nu l}{v_0}}$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Burada l müstəvi lövhənin uzunluğudur.

Məlum olduğu kimi, laminar axında maye təbəqələri bir-birinə qarışmadan müxtəlif sürətlə hərəkət edirlər. Bu hal yalnız çox kiçik axın sürətlərində mümkündür. Böyük sürətlərdə axının laminar xarakteri pozulur və turbulent xarakter alır. Turbulent axında hərəkət edən mayədə burulğanlar əmələ gəlir.

Reynolds 1883-cü ildə göstərmişdir ki, hamar divarlı boruda maye axınının laminar xarakteri Reynolds ədədi Re müəyyən qiymətdən böyük olduqda turbulent xarakterli olur. Reynolds ədədi və ya kriteriyası ölçüsüz parametrlər olub, aşağıdakı kimi müəyyənləşir

$$Re = \frac{v_0 r \rho}{\eta} = \frac{v_0 r}{\nu} \quad (5.3.4)$$

burada r -borunun radiusu, ρ -mayenin sıxlığı, η -özlülükdür (bəzən dinamik özlülük adlandırılır və kinematik özlülüklə belə əlaqələndirilir: $\nu = \frac{\eta}{\rho}$).

(5.3.4) tənliyindən görünür ki, borunun radiusu və mayenin sıxlığı böyük olub, mayenin özlülüyi kiçik olduqca daha kiçik sürətlərdə laminar axın turbulentə keçir.

Maye axınında l uzunluqlu müstəvi lövhə olduqda Reynolds ədədi

$$Re = \frac{l v_0}{\nu} \quad \text{olur.}$$

Reynolds ədədinin kritik qiyməti sistemin formasından çox asılıdır. Məs., hamar müsiəvi lövhə boyunca axın üçün onun kritik qiyməti təqribən 1500-dür. Ancaq maye – bərk sərhədində maneələr olduqda, məs., səth hamar olmadıqda onun qiyməti xeyli azalır.

Turbulent axında diffuziya təbəqəsinin qalınlığı

$$\delta \approx x^{0,1} \nu^{1/30} D^{1/3} v_0^{-0,9} \quad (5.3.5)$$

(5.3.3) və (5.3.5) tənliklərinin müqayisəsi göstərir ki, diffuziya təbəqəsinin qalınlığı turbulent axında laminar axına nəzərən x koordinatından daha az, v_0 -dan daha çox asılı olur.

Qarışdırmanın intensivliyindən asılı olaraq diffuziya təbəqəsinin qalınlığını təqribi hesablamaq üçün empirik $\delta = k \nu_{qar}^{-\beta}$ ifadəsindən istifadə etmək olar. Burada k – təcrübədən müəyyən edilən mütənasıblıq əmsalı; ν_{qar} - qarışma sürətidir

(qarışdırıcının fırlanma sürəti və ya məhluldan buraxılan qazın miqdarı ilə düz mütənasıbdır); β - sabit olub laminar axın üçün 0,5, turbulent axın üçün təqribən 0,9-dur.

Diffuziya təbəqəsinin qalınlığının mayenin axın sürətindən asılılığını bilmək elektrod səthinə maddə daşınmasını müəyyən etməyə imkan verir.

Müxtəlif elektrokimyəvi işlərdə fırlanan diskdən istifadə etmək sərfəlidir. Fırlanan diskdə Prandtl təbəqəsinin qalınlığı diskin mərkəzinə kimi məsafədən asılı olmayıb aşağıdakı kimi müəyyənləşir:

$$\delta_{\rho_r} = 3,6(v/\omega)^{\frac{1}{2}}$$

Burada kinematik özlülüyün vahidi sm^2/san ; ω - fırlanma sürətinin vahidi rad/san - dir.

Disk səthinə perpendikulyar istiqamətdə qatılıq qradienti

$$\left(\frac{dc}{dy}\right)_{y=0} = 0,62D^{-\frac{1}{3}}v^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}(c^0 - c^*)$$

— burada c^* - disk səthindəki qatılıq ($y=0$); c^0 - həcmi qatılıqdır.

Fırlanan diskdə diffuziya təbəqəsinin qalınlığı aşağıdakı düsturla müəyyənləşir:

$$\delta = 1,61D^{\frac{1}{3}}v^{\frac{1}{6}}\omega^{-\frac{1}{2}}$$

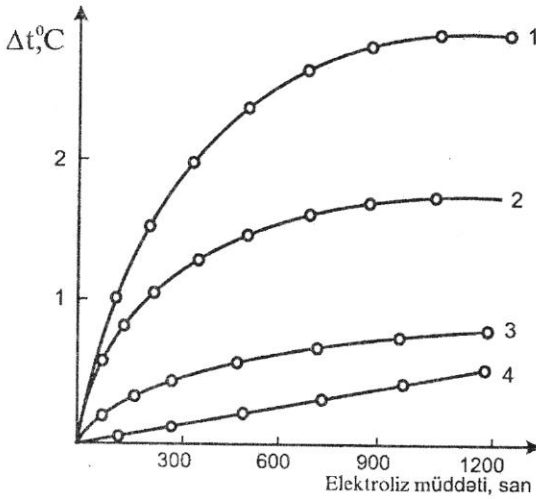
§5.4 Termodiffuziya

Əgər məhlulun həcmində temperatur qradienti yarasaydı, onda həll olan maddənin həcmdə bərabər paylanması pozulur. Bu hadisə termiki diffuziya adlanır. Temperatur stasionar paylandıqda qatılığın da stasionar paylanması qərarlaşır. Ancaq bu halda termiki diffuziya mövcuddur. İş burasındadır ki, qatılıq qradientinin olması molekulların (ionların) adi diffuziyasını doğurur. Buna uyğun olaraq qatılığın stasionar paylanması əks istiqamətdə baş verən və temperatur qradienti ilə şərtlənən diffuziya ilə təmin olunur ki, bu da termiki diffuziya (termodiffuziya) adlanır.

Elektrolitdən elektrik cərəyanı keçdikdə istilik ayrılır. Coul qanununa görə ayrılan istiliyin miqdarı cərəyan şiddəti I , elektrolitin müqaviməti R və cərəyanın keçmə müddətindən τ asılıdır:

$$Q = I^2 R \tau$$

Əgər elektrolitdə qatılıq qradienti yoxdursa, daha dəqiq desək, elektrolitin bütün nöqtələrində xüsusi müqavimət eynidirsə, onda həcmnin bütün nöqtələrində qızma eyni olur və nəticədə temperatur qradienti yaranmır.



Şəkil. 5.12. Elektroliz zamanı qurğuşun(1), mis (2), platin(3) elektrolarlarda və məhlulun həcmində (4) temperatur dəyişmələri

Ancaq, elektrokimyəvi reaksiya zonasında- birinci və ikinci növ naqillərin ayrılma sarhəddində vəziyyət başqa cürdür. Elektrokimyəvi reaksiyanın baş verməsi az və ya çox miqdarda istiliyin ayrılması ilə müşayiət olduğundan reaksiya zonasında temperatur bir tərəfdən ayrılan istiliyin miqdarı ilə, digər tərəfdən bu istiliyin elektrolitdə və elektrodda yayılması ilə müəyyənləşir. Həssas termometr və ya termoelementlər vasitəsilə reaksiya zonasında temperaturun birbaşa ölçülməsi göstərir ki, qızma həqiqətən də baş verir, ancaq qərarlaşan temperatur fərqi böyük deyildir. Məs, sulfat turşusunun suda məhlulundan sabit cərəyan keçirsək

və elektrolitdə və katodda temperaturu ölçsək,şəkil 5.12-də göstərilən asılılığı alarıq. Katodların temperaturu belə dəyişir: əvvəlcə katodun qızması elektrolitə nəzərən intensiv olur, sonra katod və elektrolit arasında praktiki olaraq sabit temperatur fərqi qərarlaşır. Hidrogen ionlarının reduksiyası reaksiyasının istilik effekti böyük olduqca temperatur fərqi də böyük olur. Alınmış nəticələr massiv elektrodun temperaturunu xarakterizə edir və bilavasitə reaksiya zonasında temperaturu göstərmir.

Hal-hazırda reaksiya zonasına maddənin ümumi daşınmasına termodiffuziyanın verdiyi miqdarı pay haqda məlumatlar yoxdur. Hesab edilir ki, bu pay çox kiçikdir və cərəyan sıxlığından asılı olmayaraq elektrokimyəvi sistemdə baş verən proseslərə izotemik proseslər kimi baxılır. Buna uyğun olaraq termodiffuziya axını $J_{\text{term}}=0$.

ӘДӘБИҮҮАТ

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. 3-е изд. М.: Высшая школа, 1975, 568с.
2. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. 4-е изд. Л.; Химия, 1974, 568с.
3. Корыга И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия М.: Мир, 1977, 472с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Циплина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, Колос С. 2006, 403с.
5. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство/ Под ред. Б.П.Никольского.Л.: Химия, 1987, 880с.
6. Курс физической химии./ Под ред. Я.И.Герасимова т.2. М.: химия, 1973,623с.
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1988, 496с.
8. Практикум по электрохимии/ Под ред. Б.Б.Дамаскина. М.: Высшая школа, 1991, 288с.
9. Степин Б.Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии. М.: Высшая школа, 1990, 96с.
10. Ньюмен Дж. Электрохимические системы М.: Мир, 1977, 463с.
11. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир, 1985, 326с.
12. Крестова А.Г., Новоселов Н.П. Перелыгин И.С. и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987, 320с.
13. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 2005, 336с.
14. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2005. 319с.
15. Шершавина А.А. Физическая и коллоидная химия. Методы физико-химического анализа. М.: Новое знание, 2005, 800с.

16. Белик В.В., Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия. М.: Академия, 2005, 288с.
17. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика. М.: Физматлит, 2004, 352с.
18. Семиохин И.А. Физическая химия. М.: Изд-во МГУ, 2001, 272с.

MÜNDƏRİCAT

ÖN SÖZ	3
GİRİŞ	
Elektrokimyanın predmeti və əsas anlayışları	5
FƏSİL 1. ELEKTROLİT MƏHLULLARI TERMODİNAMIKASININ ƏSASLARI	
§1.1. Aktivlik və aktivlik əmsalı.....	9
§1.2. Elektrolitin orta aktivliyi	11
§1.3. Orta aktivlik əmsalının təcrübi qiymətləri	15
FƏSİL 2. KLASSİK ELEKTROLİTİK DISSOSİASIYA NƏZƏRİYYƏSİ	
§2.1. Elektrolit məhlullarında ionların mövcudluğunun təcrübi təsdiqi.....	17
§2.2. Elektrolitik dissosasiya nəzəriyyəsinin əsas müddəaları	20
§2.3. Klassik elektrolitik dissosasiya nəzəriyyəsinin çatışmazlıqları	23
FƏSİL 3. ELEKTROLİT MƏHLULLARINDA İON-DİPOL QARŞILIQLI TƏSİRİ	
§3.1. Elektrolit məhlullarının əmələ gəlmə mexanizmləri	25

§3.2.	Kristal qəfəs enerjisi	27
§3.3	Solvatlaşma enerjisi.....	32

FƏSİL 4. ELEKTROLİT MƏHLULLARINDA İON-İON QARŞILIQLI TƏSİRİ

§4.1	Elektrolit məhlullarının Arrenius, Oxoş, Debay-Hükkel modelləri.....	38
§4.2	Debay və Hükkelə görə aktivlik əmsalının hesablanması.....	40
§4.3	Debay və Hükkel nəzəriyyəsinin inkişaf etdirilməsi.....	52
§4.4	Aktivlik əmsallarının hesablanmasının empirik üsulları.....	59

FƏSİL 5. ELEKTROLİT MƏHLULLARINDA KÖÇÜRÜLMƏ PROSESLƏRİ

§5.1	Elektrolit məhlullarının elektrik keçiriciliyi.....	62
§5.1.1	Naqillərin təsnifatı.....	62
§5.1.2	Xüsusi və molyar elektrik keçiriciliyi.....	65
§5.1.3	Məhlulların elektrik keçiriciliyinin elektrolitin və həlledicinin təbiətindən asılılığı.....	71
§5.1.4	Məhlulların elektrik keçiriciliyinin elektrolitin qatılığından asılılığı.....	76

§5.1.5	Vin və Debay-Falkenhagen effektləri.....	85
§5.1.6	İonların köçürülmə ədədi və onların təyin üsulları.....	88
§5.1.7	Konduktometriya.....	99
§5.2	Elektrolit məhlullarında diffuziya.....	112
§5.2.1	Molekulyar diffuziyanın əsas qanunları.....	112
§5.2.2	Elektrolit məhlullarında diffuziya əmsalı...	114
§5.3	Konvektiv diffuziya.....	118
§5.4	Termodiffuziya.....	124
	ƏDƏBİYYAT.....	127

Yığılmağa verilmişdir: 15.09.2007.
Çapa imzalanmışdır: 19.10.2007. Kağız formatı 60/84.
Çap vərəqi 8,25. Çapı ofset üsulu ilə.
Sifariş 19. Tiraj 500.
Qiyməti müqavilə ilə.