Сабир Аббас

Физики вә коллоид кимја

"Азәрбајҹан Республикасы Тәһсил Назирлијинин 3.04.1992-ҹи ил тарихли 286 сајлы әмринә әсасән дәрслик кими тәсдиг едилмишдир"

Бакы-1999

24.97
А13

С.Һ.Аббасов «Физики вә коллоид кимја»

"Али мәктәбләр үчүн дәрсликләр вә дәрс вәсаитләри" серијасындан, Бакы-1999, 390 сәh. (шәкилли)

+541.1
Э13

Рә'ј верәнләр: **проф. М.Бабанлы, проф.М.Ә.Рүстәмов**

Ихтисас редактору: **проф.Ә.Б.Әлијев**

Дәрслик иншаат вә кимја технолокијасы факултәләринин физики вә коллоид кимја курсунун тәдрис програмына ујғун олараг јазылмышдыр.

Маддәнин агрегат һалларынын хүсусијјәтләри, маддәнин гурулушу, кимјәви термодинамика, термокимја, статистик термодинамика, фаза таразлығы, кимјәви таразлыг, мәһлуллар, електрокимја, кимјәви кинетика, каталитик реаксијалар вә дисперс системләрин нәзәри әсаслары, һәмчинин бу бөлмәләрә ујғун лабораторија ишләри вә мәсәләләр верилмишдир.

Дәрслик али мәктәбәлрин гејри-кимја профилли мүһәндис-техник ихтисаслары үчүн нәзәрдә тутулмушдур.

Б Д У-нун
Елми
китабханасы

240299

$\frac{1703000000 - 000}{M652 - 99}3099$

© С.Аббасов, 1999

Кириш

Физики кимја кимјәви просесләрин физики һадисәләрлә әлагәсини вә һәмин әлагәдә мөвчуд олан ганунаујғунлуглары өјрәнир. Әксәр кимјәви реаксијаларын кедишиндә истилијин вә електромагнит далғаларынын удулмасы, бурахылмасы, електрик чәрәјанынын јаранмасы вә с. бу кими физики һадисәләр мүшаһидә олунур. Гејд едәк ки, бунларын әкс һалы да мүмкүндүр, јә'ни температурун, чәрәјанын, истилијин, шүаланманын вә с. амилләрин тә'сирилә дә кимјәви реаксијалар баш верә биләр. Күлли мигдарда апарылмыш тәчрүби мә'луматлар әсасында кимјәви һадисәләрин физики һадисәләрлә вә әксинә физики һадисәләрин кимјәви һадисәләрлә әлагәдә олмасы исбат едилмишдир.

Физики кимја әсасән кимјәви реаксијаларын замана көрә нечә кетмәси вә кимјәви таразлыг ганунларынын тәдгиги илә мәшғул олур.

Бу елмин әсас вәзифәси молекулун мә'лум гурулуш вә хассәсиндән асылы олараг реаксијанын замана көрә нечә кедә биләчәјини әввәлчәдән хәбәр вермәкдән ибарәтдир.

1752–1754-чү илләрдә М.В.Ломоносов физики кимјанын илк тә'рифини вермиш, һәфтәдә 4 саат һәчминдә аспирантлара мүһазирәләр охумуш вә илк физики кимја дәрслијини тәртиб етмишдир. 1780-чы илдә франсыз алими А.Лавуазје вә инкилис алими П.Лаплас термокимјанын биринчи ганунуну, 1806-1808-чи илләрдә А.Ејнштејн вә М.Смолуховски Броун һәрәкәтинин нәзәри әсасыны, 1808-чи илдә МДУ-нун профессору Ф.Рејс коллоид системләрин електрокинетик ганунаујғунлугларыны, 1810-чу илдә мәшһур италјан алими А.Авогадро онун адыны дашыјан гануну, 1836-чы илдә инкилис алими М.Фарадеј илк електрокимјәви терминләри вә електролизин ганунларыны, 1840-чы илдә Г.И.Һесс термокимјанын әсас (икинчи) ганунуну, 1850-чи илдә Р.Клаузиус ентропија анлајышыны, 1861-чи илдә инкилис алими Т.Грем илк коллоид-кимјәви терминләри вә ганунаујғунлуглары, 1861-чи илдә А.Бутле-

ров цзви бирләшмәләрин кимјәви гурулуш нәзәријјәсини, 1867-чи илдә Исвеч алимләри К.Һулдберг вә П.Вааге күтләләрин тә'сири ганунуну, 1869-чу илдә Д.И.Менделејев елементләрин дөври системини, 1876-чы илдә Америка алими В.Киббс фазалар гајдасыны, 1884–1885-чи илләрдә Һолландија алими Ј.Вант-Һофф реаксијанын изотерм, изобар вә изохор тәнликләрини, 1887-чи илдә Исвеч алими С.Аррениус електролитләрин диссосиасија нәзәријјәсини, 1889-чу илдә температурун реаксија сүр'әтинә тә'сирини, 1895-чи илдә алман алими В.К.Рентҝен онун адыны дашыјан шүалары, 1900-чу илдә М.Планк шүаланманын квант нәзәријјәсини, 1911-чи илдә Е.Резерфорд атомун планетар моделини, 1913-чү илдә Данимарка алими Н.Бор һидроҝен атомунун квант нәзәријјәсини, 1916-чы илдә Америка алими И.Ленгмүр мономолекулјар адсорбсија нәзәријјәсини, 1924-чү илдә Австрија алими Е.Шрединҝер квант механикасынын әсас тәнлијини, 1925-чи илдә В.Паули гадаған олунма принсипини, 1934-чү илдә Рус алими Д.Иваненко нүвәнин булуд нәзәријјәсини, 1938-чи илдә БЕТ (Бранауер, Еммет вә Теллер) полимолекулјар адсорбсија нәзәријјәсини вә с. вермишләр.

Физики кимјанын инкишафында Н.Курнаков, И.Курчатов, И.Нјутон, У.Келвин, Л.Мајер, У.Томсон, Ч.Чоул, Х.Тејлор, В.Нернст, В.Һејзенберг, В.Оствалд, Ф.Раул, Б.Клапејрон, Луи-де-Бројл, Ле-Шателје, И.Вандер-Ваалс, П.Дебај, Л.Галвани, А.Волта, Е.Ферми, Н.Бекетов вә башгаларынын бөјүк хидмәтләри олмушдур.

Физики кимјанын әсас тәдгигат үсуллары квант механикасы, термодинамик вә статистик үсуллардыр.

Мүәллиф дәрслијә рә'ј вермиш проф. М.Б.Бабанлыја., проф. М.Ә.Рүстәмова, елми редактору вә тәшәббүскары проф.Ә.Б.Әлијевә, һәмчинин китабын нәшриндә хүсуси хидмәтләри олан Гачај Исмајылоглуна вә Елнарә ханым Надир гызына миннәтдарлыг етмәклә јанашы, тәклиф вә гејдләрини ҝөндәрәчәк охучулара әввәлчәдән тәшәккүрүнү билдирир.

I ҺИССӘ

ФИЗИКИ КИМЈАНЫН ӘСАСЛАРЫ

I Фәсил
МАДДӘНИН АГРЕГАТ ҺАЛЛАРЫНЫН МОЛЕКУЛЈАР-КИНЕТИК НӘЗӘРИЈЈӘЛӘРИ

Харичи шәраитдән асылы олараг маддәләр плазма, газ, маје вә бәрк агрегат фазаларында ола биләр.

Плазма һалы

Сон заманлар алимләр маддәнин дөрдүнчү һалы олан плазма һалыны әтрафлы тәдгиг етмәјә башламышлар. Чох јүксәк температурда хаотик һәрәкәтдә олан вә електрик јүкү илә јүкләнмиш һиссәчикләрдән (електронлардан, атом нүвәләриндән вә ја ионлардан) тәшкил олунмуш системә ***плазма*** дејилир. Плазма һалы, газ һалында олан маддәјә ионлашдырычы амилләрин (јүксәк температурун, електрик јүкүнүн, јүксәк енержили електромагнит шүаланмасынын вә с.) тә'сири алтында јараныр.

Плазма изотермик вә газбошалма олмагла ики јерә бөлүнүр. Изотермик плазма јүксәк температурда (милјон дәрәчәдә) јараныр (атомларын термик диссосиасијасы баш верир). Изотермик плазма давамлы олуб узун мүддәт мөвчуд ола биләр. Бу нөв плазма космик просесләрдә мүһүм рол ојнајыр. Бүтүн улдузлар демәк олар ки, бу нөв плазмадан тәшкил олунмушдур. Күрәвари шимшәк дә плазмадыр. Јерин ионосфер гатындакы плазма Күнәшин ултрабәнөвшәји шүаларынын тә'сири алтында јараныр.

Газбошалма плазмасы газ, ишыг боруларында електрик бошалмасы заманы јараныр. Она көрә дә бу нөв плазма јалныз електрик саһәсиндә давамлыдыр. Харичи

сапәнин тә'сири кәсилән кими газбошалма плазмасы јох олур (10^{-5}–10^{-4} сан. мүддәтиндә), електрон вә ионлардан нејтрал атомлар әмәлә кәлир. Плазма һалы јүксәк електрик кечиричилији илә сәчијјәләнир. Плазмадан јүз минләрлә амперә гәдәр чәрәјан бурахмаг олар.

Температурун артмасы илә плазманын електрик кечиричилији дә артыр. Плазма магнит вә електрик саһәси илә гаршылыглы тә'сирдә олур. Магнит саһәсинин тә'сириләә плазманы јарандығы габын диварындан сыхышдырыб араламаг олар. Буна көрә дә диварын истијә гаршы мөһкәмлијини артырмаг мүмкүндүр. Мүәјјән едилмишдир ки, һидрокен изотопларындан ибарәт олан плазмадан јүксәк електрик чәрәјаны бурахдыгда плазманын назик хәтт шәклиндә сыхылмасы мүшаһидә олунур. Һәмин плазма хәттиндә температур милјон дәрәчәјә, тәзјиг исә он милјард атмосферә гәдәр олур. Бу шәраит һидрокен изотопларындан һелиумун синтези үчүн әлверишли олур.

Һәмин истилик нүвә реаксијасы ашағыдакы кими баш верир:

$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H = ^{3}_{2}He + ^{1}_{0}n + 3{,}26MeB$$

$$^{3}_{1}H + ^{1}_{1}H = ^{4}_{2}He + \gamma + 18{,}78MeB$$

$$^{3}_{1}H + ^{2}_{1}H = ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + 17{,}59MeB$$

Назик плазма хәттини узун мүддәт сахламаг үсулу тапылмадығындан истилик-нүвә реаксијаларынын идарә олунмасы проблеми һәләлик һәлл олунмамышдыр.

Температуру 10 мин дәрәчәдән јүксәк олан сојуг плазманын өјрәнилмәсиндә даһа бөјүк наилијјәтләр әлдә олунмушдур. Сојуг плазманы әлдә етмәк, сахламаг вә техники мәгсәдләр үчүн истифадә етмәк даһа әлверишлидир. Ашағы температурлу газбошалма плазмасы хүсуси гурғуда – плазматронда електродлар арасында "бошалма мили" шәклиндә алыныр. Алынмыш плазма електромагнит саһәсинин тә'сири алтында плазматронун диварындан кәнара сыхышдырыла биләр.

Плазмада апарылан кимјәви чеврилмәләри плазмокимја өјрәнир. Реаксијаја дахил олан маддәнин плазмада олма мүддәти 10^{-3}-10^{-4} сан. интервалындадыр.

Һазырда һидрокен плазмасында метандан асетиленин алынмасы игтисади сәмәрәли олуб ашағыдакы кимидир:

$$2\,CH_4$$
$$\downarrow$$
$$CH_3 - CH_3 \leftarrow 2[CH_3] + H_2$$
$$\downarrow$$
$$CH_2 = CH_2 \leftarrow 2[CH_2] + H_2$$
$$\downarrow$$
$$CH \equiv CH \leftarrow 2[CH] + H_2$$

Ујғун шәраит сечмәклә просеси көстәрилән истигамәтләрдән бири үзрә апармаг олар.

Газ һалы

Маддәнин агрегат һаллары ичәрисиндә ән чох тәдгиг олунаны газ һалыдыр. Газлар идеал вә реал олмагла ики јерә бөлүнүр. Молекулларынын өлчүләри вә гаршылыглы тә'сири нәзәрә алынмајан газлара ***идеал газлар*** дејилир. Идеал газы тәчрүбәдә алмаг мүмкүн дејилдир. Лакин ифрат сејрәкләшдирлмиш һалда газлар өзләрини идеал һала охшар апарыр.

Газын һалы онун һәчми, тәзјиги вә температуру илә характеризә олунур. Бу параметрләрдән бирини сабит сахламагла дикәр икиси арасындакы асылылығы мүхтәлиф газ ганунлары өјрәнир. Инкилис алими Ф.Бојл вә франсыз алими Е.Мариотт t=const олдугда газын тәзјиги илә һәчми арасында мөвчуд олан ашағыдакы гануну кәшф етмишдир: сабит температурда верилмиш газ күтләсинин

тәзјигилә һәчми тәрс мүтәнасибдир. Ганунун ријази ифадәси ашағыдакы кимидир:

$$PV=const \qquad (1.1)$$

Франсыз физики Ж.Кеј-Луссак мүәјјән етмишдир ки, идеал газлары сабит тәзјигдә гыздырдыгда онларын һәчми кенишләнмә әмсалы сабитдир. Ганунун ријази ифадәси ашағыдакы кимидир:

$$V_t = V_0(1+\alpha_v t) = V_0\left(1+\frac{1}{273}t\right) \qquad (1.2)$$

Бурада: V_t –t температурдакы;
V_0 – 0^0С-дәки һәчмләрдир.

Франсыз алими Шарл мүәјјән етмишдир ки, идеал газлары сабит һәчмдә гыздырдыгда онларын еластиклик әмсалы бир-биринә бәрабәр олуб сабитдир.

Ганунун ријази ифадәси беләдир:

$$P_t = P_0(1+\alpha_p t) = P_0\left(1+\frac{1}{273}t\right) \qquad (1.3)$$

Бурада: P_t – t температурдакы;
P_0 – 0^0С-дәки тәзјигләрдир.

Идеал газын һалыны характеризә едән кәмијјәтләри (P, V, T) әлагәләндирән тәнлијә онун һал тәнлији дејилир. 1834-чү илдә франсыз мүһәндиси Б.Клапејрон мүәјјән етмишдир ки, мүәјјән мигдар идеал газын һәчми илә тәзјиги һасилинин мүтләг температура нисбәти сабит кәмијјәтдир:

$$\frac{PV}{T} = B \qquad (1.4)$$

1874-чү илдә Д.Менделејев (1.4) тәнлијини 1 мол газ үчүн тәтбиг етмишдир:

$$P_0V_0=RT \qquad (1.5)$$

(1.5) ифадәсинә идеал газын һал тәнлији вә ја Клапејрон-Менделејев тәнлији дејилир. Бурада R – универсал газ сабити олуб бир мол идеал газы 1^0C гыздырдыгда кенишләнәркән көрүлән иши ифадә едир. СГС ваһидләр системиндә:

$$R=\frac{P_0V_0}{T_0}=\frac{1\cdot атм22{,}4л}{273^0K}=0{,}082\frac{л\cdot атм}{мол\cdot дәр}$$

Газ сабитинин әдәди гијмәти тәзјиг вә һәчмин ифадә олундуғу өлчү ваһидләриндән асылы олараг ашағыдакы кими дәјишир:

$$R=\frac{P_0V_0}{T_0}=\frac{76см\cdot 13{,}6г/см\cdot 981см/сан^2\cdot 22400см^3}{273{,}16}=8{,}314\cdot 10^7\frac{ерг}{мол.дәр}$$

$$R=\frac{P_0V_0}{T_0}=\frac{760мм\cdot 22400мл}{273{,}16}=63360\frac{мм.мл}{мол.дәр}$$

1 кал=4,185·10^7 ерг олдуғу үчүн:

$$R=\frac{8{,}314\cdot 10^7}{4{,}185\cdot 10^7}=1{,}99кал/мол.дәр$$

Молекулларын өлчүләри вә гаршылыглы тә'сири нәзәрә алынан газлара реал газлар дејилир.

Реал газын һал тәнлијини һолландија алими И.Ван-дер-Ваалс (1837–1923) вермишдир. О, идеал газын һал тәнлијиндә газ молекулларынын мәхсуси һәчмини (b) вә молекулларарасы гаршылыглы тә'сири $\left(\frac{\alpha}{V^2}\right)$ нәзәрә ал-

магла реал газын һал тәнлијини ашағыдакы кими тәклиф етмишдир:

$$\left(P+\frac{\alpha}{V^2}\right)(V-b)=RT \qquad (1.6)$$

Бурада a вә b кәмијјәтләри И.Вандер-Ваалс дүзәлишләри адланыр. (1.6) тәнлији бир мол газа аиддир. Һәмин тәнлији ихтијари n мол газ үчүн јазаг:

$$\left(P+n^2\frac{\alpha}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \qquad (1.7)$$

јахуд (1.7)-ни m грам газ үчүн јазсаг:

$$\left[P+\left(\frac{m}{M}\right)^2\frac{\alpha}{V^2}\right]\left(V-\frac{m}{M}b\right)=\frac{m}{M}RT \qquad (1.8)$$

олар.

Бурада: m - газын күтләси;
M - исә газын молекул күтләсидир.

Инкилис алими Ч.Далтон газ гарышыглары үчүн мүәјјән етмишдир ки, верилмиш газ гарышығынын үмуми тәзјиги ону тәшкил едән ајры-ајры газларын парсиал тәзјигләринин чәминә бәрабәр олур:

$$P_{үм}=P_1+P_2+P_3+.....P_n$$

Газларын молекулјар кинетик нәзәријјәси 1738-чи илдә Петербург ЕА-нын академики Даниил Бернулли тәрәфиндән ирәли сүрүлмүш, сонралар инкилис алими Ч.Максвел (1860), Австрија алими Л.Болсман (1870) вә алман алими Р.Клаузиус (1875) тәрәфиндән инкишаф етдирилмишдир. Молекулјар кинетик нәзәријјәнин ики әсас нәтичәси ријази олараг ашағыдакы кими чыхарылыр.

Әввәлчә, молекулларын габын диварларына вурдуғу зәрбәләрин нәтичәсиндә мејдана чыхан тәзјиги һесаблајаг.

Фәрз едәк ки, тилинин узунлуғу $\Delta\ell$ олан кубшәкилли габын дахилиндә n сајда молекул низамсыз һәрәкәт едир. Молекулларын өз өлчүсү нәзәрә алынмыр. Молекулларын һәрәкәти низамсыз олдуғу үчүн, онларын диварлара вурдуғу зәрбәләрин нәтичәси елә олачагдыр ки, күја бүтүн молекулларын 1/3 һиссәси кубун өн вә арха диварлары арасында, 1/3 һиссәси јухары вә ашағы дивары арасында, 1/3 һиссәси исә сағ вә сол диварлары арасында һәрәкәт едир.

Диварлардан биринә перпендикулјар истигамәтдә һәрәкәт едән бир молекул зәрбә заманы кери сычрајар вә онун һәрәкәт мигдары

$$mv-m(-v)=2\,mv$$ гәдәр дәјишәр.

Бурада: m - молекулун күтләси;
v - исә һәрәкәт сүр'әтидир.

Һәрәкәт мигдарынын бу дәјишмәси дивар тәрәфиндән молекула әкс тә'сир едән гүввәнин импулсуна бәрабәр олур:

$$\Delta f \cdot \delta t=2mv$$

Бурада: Δf -диварын молекула көстәрдији зәрбә гүввәси;
δt - зәрбә мүддәтидир.

Ики ардычыл зәрбә арасында кечән мүддәт Δt вә һәмин мүддәтдә дивара тә'сир едән орта гүввә $\overline{\Delta f}$ оларса:

$$\overline{\Delta f}\cdot\Delta t=2mv$$

бурадан

$$\overline{\Delta f}=\frac{2mv}{\Delta t} \quad \text{олар.} \qquad (1.9)$$

Дикәр тәрәфдән ики ардычыл зәрбә арасында кечән мүддәт куба көрә белә

$$\Delta t = \frac{2\Delta\ell}{V}$$

олдуғундан јаза биләрик:

$$\bar{\Delta f} = \frac{2mv}{\Delta t} = \frac{2mv}{2\Delta\ell / v} = \frac{mv^2}{\Delta\ell}$$

Мүхтәлиф V_1, V_2, V_3.....V_n сүр'әтли молекулларын (n) өн дивара вурдуғу үмуми зәрбә гүввәси:

$$\bar{f} = \frac{mV_1^2}{\Delta\ell} + \frac{mV_2^2}{\Delta\ell} + \frac{mV_3^2}{\Delta\ell} + \ldots\ldots + \frac{mV_n^2}{\Delta\ell}$$

олар. Бурадан да n′ гәдәр молекулун өн дивара тә'сир гүввәси:

$$\bar{f} = \frac{n'm}{\Delta\ell}\left(\frac{V_1^2 + V_2^2 + V_3^2 + \ldots V_n^2}{n'}\right)$$

јахуд

$$\bar{f} = n'\frac{m \cdot \overline{V^2}}{\Delta\ell} \quad \text{олур.}$$

Бурада: $\overline{V^2}$ –орта квадратик сүр'әтидир.

Ики дивар арасында һәрәкәт едән молекуллар сајы $n' = \frac{1}{3}n$ олдуғу үчүн:

$$\bar{f} = \frac{1}{3}\frac{n}{\Delta\ell} m\overline{V^2} \quad \text{олур.}$$

Бу бәрабәрлијин сағ вә сол трәфини $\Delta\ell^2$ бөлсәк

$$\frac{\bar{f}}{\Delta\ell^2} = \frac{1}{3}\frac{n}{\Delta\ell^3}\cdot m\overline{V^2} \quad \text{олар.} \qquad (1.9\ а)$$

$\Delta\ell^2$ - кубун бир див진ынын саһәси олдуғундан $\frac{\bar{f}}{\Delta\ell^2}$ дивара көстәрилән Р тәзјиги олар. $\Delta\ell^3$ - исә кубун һәчми олдуғундан $\frac{n}{\Delta\ell^3}$ ваһид һәчмдәки молекулларын n_0 сајы олар. Беләликлә (1.9 а) бәрабәрлији ашағыдакы кими олар:

$$P = \frac{1}{3}n_0 m\overline{V^2} \qquad (1.9\ б)$$

Демәли, газын габын диварына көстәрдији Р тәзјиги ваһид һәчмдәки молекулларын сајы (n_0), молекулларын күтләси (m) вә онларын сүр'әтләри квадратынын орта гијмәтилә мүтәнасиб олур. (1.9 б)-нин сағ вә сол тәрәфини 2-јә вуруб бөләк:

$$P = \frac{2}{3}n_0\left(\frac{m\overline{V^2}}{2}\right)$$

онда $\frac{m\overline{V^2}}{2} = \bar{E}к$ - бир молекулун ирәлиләмә һәрәкәтинин орта кинетик енержиси олдуғундан

$$P = \frac{2}{3}n_0\bar{E}к \quad \text{олар.} \qquad (1.9\ в)$$

Демәли, газын тәзјиги дә онун молекулларынын ирәлиләмә һәрәкәтинин орта кинетик енержиси илә ифадә олуна биләр. (1.9 б) ифадәси јахуд онунла еквивалент

олан (1.9 в) тәнлиҹи газларын молекулјар кинетик нәзәријјәсинин биринчи нәтичәси һесаб олунур. (1.9 в) дүстурунда сағ вә сол тәрәфини газын бир молунун һәчминә (V_0) вурсаг:

$$PV_0 = \frac{2}{3} n_0 V_0 \bar{E}_К \quad \text{олар.}$$

Бурада V_0 n_0=N сајы Авагадро әдәди олдуғу үчүн

$$PV_0 = \frac{2}{3} N\bar{E}_К \quad \text{олар.}$$

Дикәр тәрәфдән билирик ки, PV_0=RT-дир.

Онда:

$$PV_0 = \frac{2}{3} N\bar{E}_К = RT \quad \text{олар.}$$

Бурадан да

$$E_К = \frac{m\overline{V^2}}{2} = \frac{3}{2}\frac{R}{N}T$$

јахуд

$$\bar{E}_К = \frac{3}{2}KT \qquad (1.10)$$

Бурада: K – Болсман сабитидир.

Демәли, молекулларын ирәлиләмә һәрәкәтинин орта кинетик енержиси јалныз температурдан асылы олур. (1.10) тәлиҹи газларын молекулјар кинетик нәзәријјәсинин икинчи әсас нәтичәсидир.

Maje halы

Маддәнин маје һалы газ һалы илә бәрк һалы арасында аралыг вәзијјәти тутур вә бир сыра кәмијјәтләрлә характеризә олунур.

Мајени сәчијјәләндирән әсас кәмијјәтләрдән бири онун сәтһи кәрилмә әмсалыдыр. Сәтһи кәрилмә әмсалынын ики физики мә'насы вардыр.

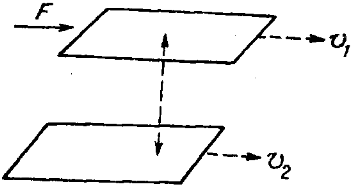
1. Сәтһи кәрилмә әмсалы маје сәтһинин ваһид узунлуғуна (l) дүшән кәрилмә гүввәсилә (f) мүтәнасибдир:

$$\sigma = \frac{f}{\ell}(\text{дн/см}) \qquad (1.11)$$

2. Сәтһи кәрилмә әмсалы ваһид маје сәтһини кәрилмиш һалда сахламаг үчүн көрүлән ишлә, јахуд ваһид маје сәтһинин сәрбәст енержиси (F) илә мүтәнасибдир:

$$\sigma = \frac{A}{S} = \frac{F}{S}(\text{ерг/см}^2) \qquad (1.12)$$

Мајеләри характеризә едән икинчи әсас кәмијјәт онун өзлүлүјүдүр. Мајенин өзлүлүјүнү изаһ етмәк үчүн назик тәбәгәләрдән тәшкил олунмуш маје сүтуну тәсәввүр едәк (шәкил 1). Дејәк ки, назик тәбәгәләрдән биринә (јухары тәбәгәјә) V_1 сүр'әти верәрәк ону сәтһә паралел истигамәтдә һәрәкәтә кәтиририк. Бу заман ашағыдакы маје тәбәгәси дә һәрәкәтә кәләчәк вә сәтһдән араландыгча сүр'әти (V_2) тәдричән азалачаг.



Шәкил 1. Мајенин ламинар ахма схеми

Үст тәбәгә алт тәбәгәнин сүр'әтини артырмаға чалышдығы һалда, алт тәбәгә үст тәбәгәнин сүр'әтини азалтмаға чалышачагдыр. Нәтичәдә мајенин һәрәкәтинә гаршы јөнәлмиш олан дахи-

ли сүртүнмә гүввәси адланан мүгавимәт јараначагдыр. Һәмин дахили сүртүнмә гүввәси Нјутон тәнлији илә ифадә олунур:

$$f = \eta \frac{\Delta V}{\Delta x} \cdot \Delta S \qquad (1.13)$$

бурадан

$$\eta = \frac{f \cdot \Delta x}{\Delta S \cdot \Delta V} \qquad (1.14)$$

Бурада: η– дахили сүртүнмә әмсалы (өзлүлүк);
f – маје тәбәгәләри арасындакы сүртүнмә гүввәси;
ΔV – маје тәбәгәлрининн бир-биринә нәзәрән һәрәкәт сүр'әти;
Δx – маје тәбәгәләри арасындакы мәсафә;
ΔS – исә сүртүнән маје тәбәгәсининн сәтһ саһәсидир.

Әкәр сферик формалы һиссәчик маје дахилиндә шагули истигамәтдә һәрәкәт едирсә, она тә'сир едән сүртүнмә гүввәси (f) Стокс гануну илә ифадә олунур:

$$f=6\pi\eta rV \qquad (1.15)$$

Бурада: η– өзлүлүк;
r – күрәнин радиусу;
V – һәрәкәт сүр'әтидир.

Маје капиллјар дахилиндә һәрәкәт едәрсә, бу заман јаранан өзлүлүк Пуазејл-Һакен гануну илә ифадә олунур (1842-чи ил).

$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho \tau}{8\ell V} \qquad (1.16)$$

Бурада: r – капиллјарын радиусу;
ρ – мајенин ахма тәзјиги;
τ – ахма мүддәти;
ℓ – капиллјарын узунлуғу;
V – исә мајенин һәчмидир.

Јуксəк температурда мајелəрин хассəлəри газларын, ашағы температурда исə бəрк маддəлəрин хассəлəринə охшар олур.

Мајелəрин молекулјар-кинетик нəзəријјəсини Ј.Френкел вермишдир. Һəмин нəзəријјəјə көрə маје молекуллары истигамəтлəнəрəк нисбəтəн низамлы вəзијјəтдə олур. Мајелəрдə белə һалын јаранмасы бəрк маддəлəрдəн фəргли олараг јалныз молекулларын јахын əһатəсиндə мөвчуд олур.

Мајелəрин хассəлəри онларын кимјəви тəбиəтиндəн асылы олур. Верилмиш мүһитдə һидрокен иону верəнə протокен (сиркə туршусу, гарышга туршусу вə с.), һидрокен иону вермəјəнə апротокен (бензол, ефирлəр вə с.) мајелəр дејилир. Бə'зи мајелəрин сəтһи кəрилмəси вə өзлүлүклəри ашағыдакы чəдвəллəрдə (чəдвəл 1 вə 2) верилмишдир.

Чəдвəл 1.

20^0С-дə бə'зи мајелəрин сəтһи кəрилмəси

Маје	σ дн/см	Маје	σ дн/см
Етил ефири	17,00	Бензол	28,88
Етил спирти	22,30	Карбон 4-сулфид	30,50
Метил спирти	22,61	Су	72,75
Асетон	23,70	Маје чивə	471,60
Сиркə туршусу	27,63		

Мухтəлиф температурларда сујун сəтһи кəрилмə əмсалы

Температур......^{0}С	0	20	40	60	80	100
σ, дн/см.........	75,64	72,75	69,69	66,18	62,75	58,75

Б Д У-нун
китаб...

Чәдвәл 2.

Бә'зи мајеләрин өзлүлүјү

Маје	Температур, ^0C	Өзлүлүк, н.сан/$м^2$ (пз)	Маје	Температур, ^0C	Өзлүлүк, н.сан/$м^2$ (пз)
Су	25	0,0089	Полад әринтиси	1600	0,05-0,07
Глисерин	25	5,0			
Кәнәкәрчәк јағы	25	6,21	Чуғун әринтиси	1425	0,015
Мис әринтиси	1189	0,0327	Домна шлакы	1500	0,2-0,5
Галај әринтиси	301	0,0168	Мартен шлакы	1600	0,3-0,5

Мүхтәлиф температурларда сујун өзлүлүјү

Температур......^0C	0	20	40	60	80	100
σ, (пз)............	0,0178	0,0100	0,0066	0,0048	0,0037	0,0029

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш №1. Мајенин өзлүлүјүнүн тә'јини

Өзлүлүк вә ја дахили сүртүнмә - мајенин (вә ја газын) өз һиссәчикләринин гаршылыглы һәрәкәтинә мүгавимәт көстәрмәк хассәсидир.

Әкәр һәр һансы бир мајенин ичәрисиндә бәрабәр S саһәләри олан вә бир-бириндән h гәдәр аралы олан ики паралел мүстәви олдуғуну фикримизә кәтирсәк, онда бу мүстәвиләрдән бирини о биринә нисбәтән V сүр'әти илә һәрәкәт етдирмәк үчүн һәр һансы бир f гүввәси лазым

олачагдыр. Бу гүввә саһә вә сүр'әтлә дүз, саһәләр арасындакы мәсафә илә тәрс мүтәнасибдир (1.13).

Өзлүлүк әмсалынын өлчү ваһидини тапмаг үчүн (1.13) формулунда ујғун өлчү ваһидләрини јеринә јазсаг (БС ваһидләр системи үчүн) аларыг:

$$\eta = \frac{f\Delta x}{\Delta S \Delta V} = \frac{н \cdot м}{м^2 м / сан} = \frac{н \cdot сан}{м^2}$$

Техники ваһидләр системиндә $\left[\frac{кг.м}{м^2.м / сан}\right]$ вә ја $\left[\frac{кг.сан}{м^2}\right]$;

СГС ваһидләр системиндә исә

$$\left[\frac{дн.см}{см^2 . \frac{см}{сан}}\right] = \left[\frac{дн.сан}{см^2}\right] = \left[\frac{\frac{г.см}{сан^2} сан}{см^2}\right] = \left[\frac{г}{см.сан}\right] = 1пуаз$$

олур.

$1\frac{дн.сан}{см^2} = 1\frac{г}{см.сан}$ кәмијјәти СГС системиндә динамик өзлүлүјүн ваһиди гәбул едилир вә пуаз адланыр. Пуазын 1 / 100 һиссәсинә сантипуаз дејилир.

Саһәләри 1 см^2 олан бир-бириндән 1 см мәсафәдә јерләшән, бири дикәринә нисбәтән 1 см/сан сүр'әтлә һәрәкәт едән ики паралел мүстәвинин гаршылыглы һәрәкәтинә бир дина гүввә илә мүгавимәт көстәрән мајенин өзлүлүјү 1 пуаз гәбул едилмишдир.

Динамик өзлүлүјүн физики вә техники өлчү системләриндәки ваһидләри арасында ашағыдакы асылылыг вардыр.

$$1пуаз = \frac{1}{98,1} кг \cdot сан / м^2;$$

$$1кг \cdot сан/м^2 = 98,1 \text{ пуаз.}$$

Динамик өзлүлүк әмсалынын хүсуси чәкијә нисбәтинә кинематик өзлүлүк υ дејилир:

$$\upsilon = \frac{\eta}{\rho} \tag{1.18}$$

Ујғун өлчү ваһидләрини (1.13) ифадәсиндә јеринә гојдугда кинематик өзлүлүјүн техники ваһидләр системиндә өлчүсүнү алмыш олуруг:

$$\left[\frac{н.сан}{м^2}\right] : \left[\frac{кг}{м^3}\right] = \left[\frac{м^3}{сан}\right]$$

Еләчә дә СГС физики системиндә:

$$\left[\frac{г}{см.сан}\right] : \left[\frac{г}{см^3}\right] = \left[\frac{см^2}{сан}\right]$$ олур.

1 $см^2$/сан кәмијјәти СГС системиндә кинематик өзлүлүјүн ваһиди гәбул едилир вә стокс (ст) адланыр. Стоксун 1/100 һиссәсинә сантистокс (с.ст) дејилир.

Кинематик өзлүлүјүн физики вә техники системләрдәки ваһидләри арасында ашағыдакы асылылыг вардыр:

$$1ст = \frac{1}{10000} м^2/сан; \qquad 1м^2/сан = 10000\ ст$$

Ишин кедиши

Пуазејл дүстуруна әсасән өзлүлүјүн мүтләг гијмәтинин тә'јини бир сыра тәчрүби чәтинликләрлә бағлыдыр. Она көрә дә әксәр һалда тәчрүби олараг мүхтәлиф мајеләрин нисби өзлүлүјү тә'јин олунур, јә'ни тәдгиг олунан мајенин өзлүлүјүнүн һәр һансы еталон маје өзлүлүјүнә нисбәти тапылыр. Еталон маје кими әксәр һалда мүхтәлиф

температурларда өзлүлүјү дәгиг мә'лум олан су көтүрүлүр. Пуазејл дүстуру беләдир:

$$\eta=\rho\tau$$

Әкәр (1.19) ифадәсиндә өзлүлүјүн бир гијмәтини тәдгиг олунан мајенин өзлүлүјү η_x кими вә икинчи бир гијмәтини сујун өзлүлүјү η_{H_2O} кими көтүрсәк, шәраитин ејни гијмәтиндә (температур t мајенин һәчми V, капиллјарын радиусу r вә узунлуғу ℓ ејни олмаг шәртилә) һәмин тәнликләрин нисбәти белә олар:

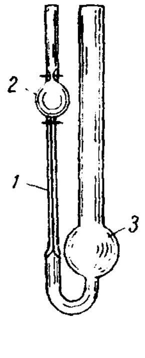
$$\frac{\eta_x}{\eta_{A_2O}} = \frac{\rho_x\tau_x}{\rho_{H_2O}\cdot\tau_{H_2O}} \qquad (1.20)$$

Бурада тәзјиги сыхлыгла әвәз етсәк:

$$\eta_x = \eta_{A_2O}\cdot\frac{d_x\cdot\tau_x}{d_{H_2O}\cdot\tau_{H_2O}} \text{ олар.} \qquad (1.21)$$

(1.21) тәнлијиндәки $\eta_{H_2O}/d_{H_2O}\cdot\tau_{H_2O}$ нисбәти верилмиш вискозиметр үчүн сабитдир. Она көрә дә әкәр вискозиметр сабити мә'лумдурса, (1.21)-ә көрә η_x-и тә'јин етмәк үчүн анчаг τ_x-и тәчрүби өлчмәк лазым кәлир.

Мајеләрин өзлүлүјүнү өлчмәк үчүн бир чох чиһазлар тәклиф едилмишдир. Бунлара мисал олараг капиллјар вискозиметрләри (Оствалд, Уббелоид, Оствалд-Пинкевич вә с.) көстәрмәк олар. Бу вискозиметрләр дирсәкләриндән бириндә капиллјар олан U - шәкилли борудан ибарәтдир (шәкил 1 а).



Шәкил 1 а. Оствалд вискозиметри

Өзлүлүјү өлчмәк үчүн вискозиметр әввәл асетонла јујулур вә ефирлә гурудулур. Сонра вискозиметрин сағ дирсәјинин кенишләнмиш һиссәсинин чох јарысы долана гәдәр дистиллә едилмиш су төкүлүр.

Мајенин сәвијјәси үстдәки нишандан 2–3 мм һүндүрдә олмаг шәртилә еталон маје резин армудвари бору васитәсилә вискозиметрин сол дирсәјинә говулур. Сонра резин бору кәнар едилир вә маје өз ағырлыг гүввәсинин тә'сири алтында капиллјардан ахыдылыр. Мајенин ики менск арасындакы ахма мүддәти санијә өлчәнлә гејд едилир. Бу әмәлијјаты үч дәфә тәкрар едиб, ахма мүддәти үчүн орта гијмәт тапылыр τ_{H_2O}.

Сонра, су вискозиметрдән бошалдылыр, тәдгиг олунан маје илә 2–3 дәфә јујулур,ораја јухарыда дејилдији кими тәдгиг олунан маје төкүлүр вә һәмин мајенин ики менск арасындакы ахма мүддәти тә'јин олунур.

Орта гијмәт τ_x тапылыр вә алынмыш τ_{H_2O}, τ_x (1.21) ифадәсиндә јеринә јазылыр вә η_x һесабланылыр.

Иш № 2. Мајенин дојмуш бухар тәзјигинин тә'јини вә хүсуси бухарланма истилијинин һесабланмасы

Верилмиш температурда маје вә бәрк маддә илә динамик таразлыгда олан бухара дојмуш бухар дејилир.

Дојмуш бухар тәзјиги маддәнин тәбиәтиндән вә температурундан асылы олур. Бу тәзјигин температурдан вә бухарланма истилијиндән асылылығы Б.Клапејрон-Клаузиус тәнлији илә ифадә олунур.

$$\frac{d \ln P_{доj}}{dT} = \frac{Q_{бух}}{RT^2} \qquad (1.22)$$

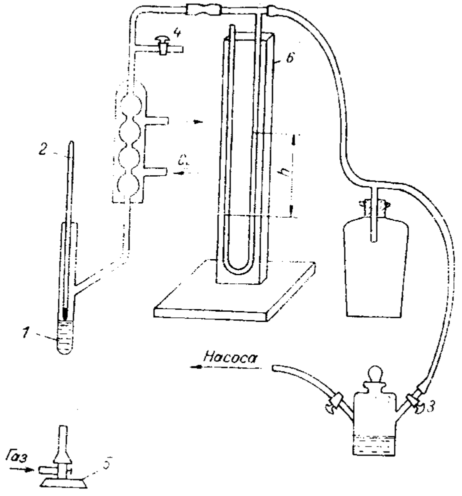
$$Q_{бух} = \frac{RT_1T_2 \cdot 2{,}3\lg P_2 / P_1}{T_2 - T_1} \quad (1.23)$$

Бурада: $P_{доj.}$ – доjмуш бухар тəзjиги;
$Q_{бух}$ – бухарланма истилиjи;
R – газ сабити;
T – исə мүтлəг температурдур.

Ишин кедиши

Тəчрүбə 2-чи шəкилдəки схем үзрə апарылыр.

25 мл бензол (тəдгиг олунан маjе) гаjнадычыjа (1) төкүлүр вə термометр (2) гаjнадычыjа елə дахил едилир ки, термометрин тəнзиф илə бағланмыш резервуары маjенин сəтһинə тохуна билсин. Кранын (4) бағлы һалында дикəр кран (3) ачылыр вə су насосу ишə салыныр. Сəвиjjəлəр фəрги 400 мм.ч.сүтуну алынана гəдəр сорулма давам етдирилир. Бундан сонра (3) краны бағланылыр. Системин һерметиклиjи (һава бурахыб бурахмамасы) jохланылыр. Белə ки, əкəр 10–15 дəгигə əрзиндə тəзjиг 1–1,5 мм чивə сүтунундан артыг олмурса чиһаз һерметик һесаб олунур вə тəчрүбəни давам етдирмəк олар. Гыздырычы (5) ишə салыныр вə ону һəрəкəт етдирмəклə гыздырма сүр'əти едə



Шəкил 2.
Доjмуш бухар тəзjигинин тə'jини үчүн гургунун схеми

идарә олунур ки, тәгрибән температур 1 дәгигәдә 5^0C артмыш олсун. Термометрдә (2) чивәнин галхмасы стабилләшдикдә онун көстәриши $0,1^0C$ дәгигликлә вә манометрин (6) сағ вә сол голундакы сәвијјәләр фәрги 1 мм дәгигликлә гејд олунур. Сонра системи атмосферлә бирләшдирән кран (4) еһтијатла ачылыр вә системә һава о замана гәдәр бурахылыр ки, голлардакы тәзјиг 8–10 мм азалмыш олсун. (4) краны бағланыр. Бу заман чивә термометрдә галхыр вә јени тәзјигә ујғун кәлән гајнама температурунда дајаныр. Бу әмәлијјат, тәзјиг системдәки тәзјигә-атмосфер тәзјигинә чатана гәдәр 4-5 дәфә тәкрар олунур.

Манометрин голларындакы фәрг систем дахилиндәки тәзјигин атмосфер тәзјигиндән нечә дәфә аз олдуғуну көстәрир. Тәчрүбәдән алынан нәтичәләр әсасында бүтүн өлчмәләр үчүн тәдгиг олунан маје үзәриндәки дојмуш бухарын тәзјиги ашағыдакы тәнликлә һесабланыр:

$$P_{доj}=B-(h_{сол}+h_{сағ})$$

Бурада: B - отаг температуруна ујғун кәлән барометрик тәзјигдир.

Нәһајәт, дојмуш бухар тәзјигинин температурундан асылылыг әјриси $P_{доj}=f(t)$ тәнлијинә әсасән гурулур. Әјри үзәриндә ихтијари ики нөгтә көтүрүб һәмин нөгтәләрдән ординат вә абсис охларына перпендикулјар чәкилир вә ујғун координатар (T_1, T_2, P_1 вә P_2) тапылыр. Бундан сонра (1.23) тәнлијинә әсасән молјар бухарланма истилији вә ашағыдакы тәнлијә әсасән хүсуси бухарланма истилији тә'јин олунур:

$$\lambda=\frac{Q_{бух}}{M} \qquad (1.24)$$

Маддәләрин бәрк һалы

Физики-кимјәви хассәләринә көрә бәрк маддәләр аморф вә кристал олмагла ики јерә бөлүнүр. Һиссәчикләри (атом, ион вә молекуллары) фәзада низамлы дүзүлән вә мүәјјән дүзкүн һәндәси фомаја – фәза гәфәсинә малик олан бәрк маддәләрә кристал бәрк маддәләр дејилир. Һиссәчикләри низамсыз дүзүлән вә мүәјјән һәндәси формасы олмајан маддәләрә аморф бәрк маддәләр дејилир.

Аморф маддәләр бүтүн истигамәтләрдә ејни хассә (изотроп) көстәрдији һалда, кристалл маддәләр мүхтәлиф истигамәтләрдә мүхтәлиф хассә (анизотроп) көстәрир. Һәмчинин аморф маддәләр мүәјјән температур интервалында әридији һалда, кристаллар бир әримә температуруна малик олур.

Кристаллар фәза гәфәсләринин гурулушуна көрә једди мүхтәлиф сингонјалара (охшарбучаглы) бөлүнүр. Бунлар кубик, ромбик, ромбедрик, тетрагонал, һексагонал, моноклин, триклин сингонјалардыр.

Фәза гәфәсләринин формалары вә нөвләри тилләринин узунлуғу вә тилләрарасы бучагларла (α, β, γ) мүәјјәнләшдирилир.

Кристалларын әсас әламәтләриндән бири онларын симметрик гурулушда олмасыдыр. Беләә бир гурулуш симметрија оху, симметрија мүстәвиси вә симметрија мәркәзи илә сәчијјәләнир.

Кристалы хәјалән бир-биринин әкси олан ики һиссәјә бөлән мүстәвијә симметрија мүстәвиси дејилир.

Кристалл сәтһләринн бирләшдирән хәтләри јарыја бөлән вә онун дахилиндә јерләшән нөгтәјә симметрија мәркәзи дејилир.

Тәчрүби һиссә

Иш № 1. Рентгенографик анализ үсулу илә атом мүстәвиләри арасындакы мәсафәнин тә'јини

Мә'лумдур ки, тәбиәтдә мөвчуд олан вә бизи әһатә едән бүтүн чисимләр һаггында илк мә'луматы биз онлардан сәпилән ишыг шүаларынын көзүмүзә тә'-сириндән алырыг. Бу јолла биз јалныз маддәләрин харичи формасы, өлчүсү, рән-ки вә нисби һәрәкәтләри һаггында мә'лумат әлдә едириксә дә онларын дахили гурулушу һаггында һеч бир мә'лумат ала билмирик. Бунун үчүн мүхтәлиф үсуллар вардыр ки, бунлардан бири дә рентген анализ үсулудур. Маддәнин кристал вә дахили гурулушуну рентген анализлә өјрәнмәк олар.

Оптик шүалар чисмин харичи сәтһиндән сәпиләрәк онун харичи формасы һаггында тәсәввүр јаратдығы һалда, рентген шүалары чисмин дахилиндән сәпиләрәк ону сәпән һиссәчикләрин гурулушу һаггында, маддәнин дахили гурулушу һаггында мә'лумат верир.

1895-чи илдә алман физики Вилһелм Конрод Рентген јени типли χ шүалары ашкар етди вә көстәрди ки, һәмин шүалар чох кичик далға узунлуглу олуб, A^0 тәртиблидир.

Һәмин шүаларын кәшфинә көрә 1901-чи илдә Рентгенә Нобел мукафаты верилмишдир.

Рентген көстәрмишдир ки, бу шүалар мүхтәлиф чисимләрдә мүхтәлиф мигдарда удулур, ади көзлә көрүнмүр, лакин онун тә'сирилә бә'зи чисимләр флүорессенсија ишығы верир.

Русијада илк рентген борусуну 1896-чы илин јанвар ајында А.С.Попов дүзәлтмишдир.

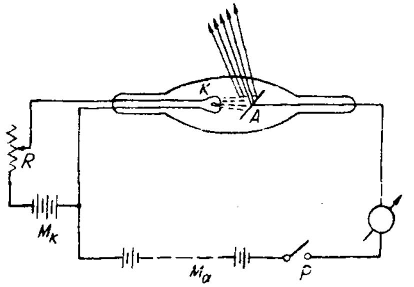
Рентген шүаларынын алынма принсипи 3-чү шәкилдә тәсвир олунмушдур.

Һавасы сејрәдилмиш шүшә боруја (1), бири К көзәрдилә билән ики електрод дахил едилир. Е мәнбәјинин көмәјилә електродлар арасында потенсиаллар фәрги U јара-

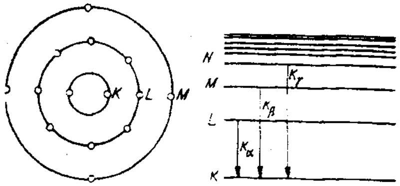
дылыр. Бу заман көзәрмиш катоддан чыхан електрон сели бөјүк сүр'әтлә анода доғру һәрәкәт едәрәк онун үзәринә дүшүр. Анода чатан електронларын максимум енержиси

$$\frac{mv^2}{2} = eU \quad \text{олур.} \qquad (1.25)$$

Бурада: е - електронун јүкү;
U - исә потенсиалллар фәргидир.



Шәкил 3.
Рентген шүасынын алынма схеми



Шәкил 4.
Характеристик рентген шүасынын алынма кечидләри

Һәмин бөјүк енержили електронлар анод үзәриндә бирдән-бирә дајандырылан заман онларын енержисинин бир һиссәси аноду гыздырыр, галан һиссәси исә шүа енержиси шәклиндә фәзаја чыхыр ки, бу да рентген шүаларыдыр. Јә'ни һәмин енержи һиссәси електронлара верилир вә она көрә дә ашағыдакы кечидләр мүшаһидә олунур.

Мә'лумдур ки, атомда һәр бир електрон өртүјү 4-чү шәкилдә көстәрилән кими мүәјјән енержи сәвијјәләрилә характеризә олунур. Һәмин енержи сәвијјәләрини K, L, M, N-лә ишарә едәк.

4-чү шәкилдән көрүндүјү кими електронун L→K кечидиндә K_α, M→K кечидиндә K_β, N→K кечидиндә K_γ шүалары алынып вә бунларын далға узунлуғу ујғун олараг

$\lambda_{K_\alpha}, \lambda_{K_\beta}, \lambda_{K_\gamma}$ илә ишарә олунур. Бунлара характеристик рентҝен шүалары дејилир.

Алынан спектр хәтләринин интенсивликләри белә сыраланыр:

$$J_{K_\alpha} > J_{K_\beta} > J_{K_\gamma}$$

Һәмчинин елктронларын M→L кечидиндә L_α, N→L кечи-диндә L_β, Q→L кечидиндә исә L_γ хәтләри алыныр. Һәр бир атомун енержи сәвијјәләри арасындакы фәрг сабитдир вә онун рентҝен спектри мә'лумдур. Она ҝөрә дә анод һансы маддәдән дүзәлдилсә һәмин маддә атомунун характеристик рентҝен спектри дә алыначаг вә онун далға узунлуғу әввәлчәдән мә'лум олачагдыр.

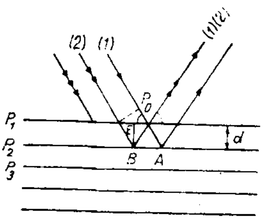
Рентҝен борулары өз катодларына ҝөрә ики јерә бөлүнүр:

1. Катоду көзәрдилмәклә електрон верән рентҝен борулары.

2. Катоду мүсбәт ионларла бомбардыман едилмәклә електрон верән рентҝен борулары.

Һәмин борулардан алынан рентҝен шүалары тәдгиг оунан маддә үзәринә верилир вә шүанын сәпилмәсиндән алынан спектр хәтләринә әсасән маддәнин гурулушу өјрәнилир.

Атом мүстәвиләри арасындакы мәсафәни (d) тә'јин етмәк үчүн Вулф-Брегг ганунундан истифадә олунур. Һәмин ганун 1913-чү илдә МДУ-нин професору Ј.В.Вулф вә бунунла бир вахтда инҝилис алими В.Брегг тәрәфиндән ашкар едилмишдир. Һәмин ганунун ријази ифадәсини ашағыдакы кими чыхармаг олар. Дејәк ки, мүәјјән далға узунлуглу монохроматик рентҝен шүасы 5-чи шәкилдә ҝөстәрилән кими арасындакы мәсафә d олан атом



Шәкил 5.
Рентҝен шүасынын атом мүстәвиләриндән сәпилмә схеми

мүстәвиләри үзәринә дүшүр.

5-чи шәкилдән көрүндүјү кими AC=d-дир. Дүшән вә гајыдан шүаларын јоллар фәрги AB+AD гәдәрдир.

Јә'ни

$$\Delta = AB + AD = 2\ AB \qquad (1.26)$$

Δ_{ABC}-дән јаза биләрик ки:

$$\frac{AB}{d} = \sin\theta; \qquad AB = d\sin\theta \qquad (1.27)$$

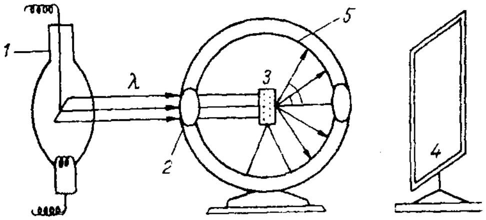
јоллар фәрги $\Delta = n\lambda$ олдугда максимумлар алыныр. Онда (1.27)-ни (1.26)-да нәзәрә алсаг:

$$n\lambda = 2\ d\ \sin\ \theta$$

вә бурадан да

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \qquad (1.28)$$

Демәли (1.28) тәнлијиндән көрүнүр ки, далға узунлуғу мә'лум олугда намә'лум d-ләри вә әксини тә'јин етмәк олар.



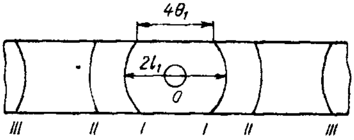
Шәкил 6.
Рентген гурулуш
анализи апарылан гургунун схеми

Поликристалл маддәнин атом мүстәвиләри арасындакы мәсафәни тә'јин етмәк үчүн бир гәдәр онун тозундан көтүрүлүр вә капилјара долдуруларaг 6-чы шәкилдән

көрүндүјү кими рентген камерасы дахилиндә дајаначаг үзәриндә јерләшдирилир. Бурада (3) тәдгиг олунан маддә илә долдурулмуш капилјардыр.

Шүаны нүмунә үзәринә фокусламаг үчүн гурғушун гатылмыш шәффаф горујучу лөвһәләрдән (4) истифадә олунур.

Әввәлчә борудан (1) чыхан рентген шүасы монохроматик һала (λ_1-ә – бир далға узунлуғуна) кәтирилир. Шүа диафрагмадан (2) кечәрәк нүмунә (3) үзәринә дүшүр. Һәмин дүшән шүа нүмунә тәрәфиндән мүхтәлиф истигамәтләрдә сәпилир. Сәпилмәдән алынан дебајграм 7-чи шәкилдә көстәрилир.



Шәкил 7.
Дебајграмын схеми

Шәкилдән көрүндүјү кими дүшән шүа илә конусун доғураны арасындакы бучаг 2θ-ја бәрабәрдир. Сәпилмә бучағы θ өлчүләрәк (1.28) тәнлијинә көрә атом мүстәвиләри арасындакы мәсафәни тә'јин етмәк олар. R - әввәлчәдән мә'лум олан камеранын радиусудур.

Ејни ики спектр арасындакы мәсафә 2ℓ оларса, белә бир тәнасүб јаза биләрик:

$$\begin{cases} 2\pi R - 360 \\ 2\ell - 4\theta \end{cases} \qquad (1.29)$$

(1.29)-у тәрәф-тәрәфә бөлсәк:

$$\frac{2\pi R}{2\ell} = \frac{360}{4\theta} \quad \text{аларыг,}$$

бурадан да $2\pi R \cdot 4\theta = 2\ell \cdot 360$ јахуд:

$$\theta = \frac{2 \cdot 360}{8\pi} \cdot \frac{\ell}{R} = 28{,}66\ell / R \quad \text{аларыг,}$$

бурадан

$$\theta = K\ell \qquad (1.30)$$

Беләликлә, θ-ны тә'јин едиб (1.28)-ә әсасән атом мүсәвиләри арасы мәсафәни һесаблаја биләрик.

Мә'лумдур ки, тикинти сәнајесинин чөрәји һесаб олунан сементин бәркимә просесиндә мүхтәлиф нөв силикатлардан ксонотлит кристалы мүһүм рол ојнајыр. Она көрә дә һәмин кристалын дахили гурулушунун өјрәнилмәси үзәриндә дүнја алимләри узун мүддәт тәдгигат ишләри апармыш вә һеч бир мүсбәт нәтичә әлдә едә билмәмишләр. Фәхрлә гејд едә биләрик ки, илк дәфә олараг мәһшур Азәрбајчан алими Худу Мәммәдов һәмин кристалын-ксонотлитин дахили гурулушуну рентгенографик анализ үсулу илә өјрәнмиш вә онун фәза гәфәсинин формасыны ачыгламышды. Көркәмли инкилис алими Чон Бернал һәмин елми иши јүксәк гијмәтләндирмиш вә ону кристаллографијада јени сәһифә адландырмышдыр.

II Фәсил

Атомун гурулушу вә кимјәви рабитәләр

Атомун маддәнин ән кичик бөлүнмәз һиссәчији олмасы фикри һәлә ерамыздан әввәл V әсрдә, гәдим јунан алимләринин әсәрләриндә ирәли сүрүлмүш, сонралар бу фикир С.Гассенди, Р.Декарт, И.Нјутон, М.Ломоносов вә башгалары тәрәфиндән даһа да инкишаф етдирилмишдир.

1860-чы илдә кимјачыларын биринчи бејнәлхалг гурултајында атом вә молекулларын бир-бириндән тамамилә

фәргли һиссәчикләр олмасы сүбут едилди. А.Авогадро ганунунун (1810) кәшф едилмәсилә атомун күтләсини тә'-јин етмәк мүмкүн олду.

Електролизин (1836), радиоактив шүаланманын (1896) вә катод шүаларынын (1897) ашкар едилмәсилә атомун бөлүнән олмасы тәчрүби олараг сүбүт едилди.

1911-чи илдә инкилис алими Резерфорд атомун гурулушунун планетар моделини верди вә көстәрди ки, о, мүсбәт јүклү нүвәдән вә онун әтрафында дөвр едән електронлардан - мәнфи јүклү һиссәчикләрдән ибарәтдир.

1913-чү илдә Данимарка алими Нилсбор бу кәшфә әсасланараг һидрокен атомунда електронун нүвә әтрафындакы һәрәкәтини чеврә бојунча һәрәкәт кими гәбул едәрәк, електронун чохсајлы фырланма орбитләриндән анчаг бир нечәсинин атомун стасионар (дајаныглы) һалына ујғун кәлдијини фәрз етмишдир. Бу орбитләрдән еләләри дајаныглыдыр ки, онларда електронун фырланма һәрәкәт мигдары моменти $h/2\pi$ нисбәтинин там сајы илә ифадә олунур:

$$mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad (2.1)$$

Бурада: m - електронун күтләси;
v - електронун сүр'әти;
r - електронун фырланма орбитинин радиусу;
n - натурал там әдәдләр;
h - Планк сабити;
π - исә Архимед әдәдидир.

Електрон һәмин стасионар орбит үзәриндә нүвәнин електростатик чәзбетмә гүввәсинин електронун мәркәздәнгачма гүввәсинә бәрабәрлији шәртинә әсасән сахланылыр:

$$\frac{\ell^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (2.2)$$

Бурада: $\frac{\ell^2}{r^2}$ -нүвәнин електрону чәзбетмә гүввәси;

$\frac{mv^2}{r}$ - исә електронун мәркәздәнгачма гүввәсидир.

(2.1) вә (2.2) тәнликләриндән дајаныглы орбитин радиусуну тә'јин едә биләрик:

$$r^2 = \frac{n^2h^2}{4\pi^2m^2v^2} \quad \text{вә} \quad r^2 = \frac{e^2r}{mv^2} \quad \text{олдуғундан}$$

$$r_n = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^4} \quad \text{олур.} \quad (2.3)$$

(2.3) ифадәсиндән нүвәјә ән јахын n=1 орбитин радиусуну һесабласаг

$r_1=0{,}529\cdot10^{-8}$ см=0,529 A^0=0,0529 нм олар.

Атомда олан икинчи, үчүнчү вә с. орбитләрин радиусларынын әдәди гијмәти исә:

$$r_2=4\cdot r_1;\ r_3=9\cdot r_1;\ r_4=16\cdot r_1;$$

$r_1:r_2:r_3:r_4=1^2:2^2:3^2:4^2$ нисбәти кими олур.

Демәли n енержи сәвијјәләринин сыра нөмрәсини көстәрир.

Нүвәдән r мәсафәдә олан електронун нүвә илә гаршылыглы потенсиал енержисини, атомун кинетик вә там енержисини һесабласаг:

$$E_n = -\frac{e^2}{r} = -\frac{4\pi^2me^4}{n^2h^2} \quad (2.4)$$

$$E_K = \frac{e^2}{2r} = \frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2} \qquad (2.5)$$

$$E_T = E_n + E_K = -\frac{4\pi^2 me^4}{n^2h^2} + \frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2} = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2} \text{ аларыг.} \qquad (2.6)$$

Атом дахилиндә електронун һәр һансы n=a орбитиндән n=b орбитинә кечиди заманы атомун там енержисинин дәјишилмәси:

$$E_b - E_a = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}\right) \text{ олур.} \qquad (2.7)$$

Шүаланманын квант нәзәријјәсинә көрә:

E_b-E_a=hυ олдуғундан

$$h\upsilon = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}\right) \qquad (2.8)$$

(2.8) тәнлијиндән електромагнит далғаларынын рәгс тезлијини тә'јин етсәк

$$\upsilon = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}\right) \text{ аларыг.} \qquad (2.9)$$

Мә'лумдур ки, електрон материјанын ән кичик һиссәчијидир вә икили тәбиәтә маликдир. О, ејни заманда һәм һиссәчик, һәмдә далға хассәлидир.

Електронун һиссәчик вә далға хассәләрини бирләшдирән ганунларын өјрәнилмәсиндә Луи-де-Бројлун бөјүк хидмәтләри олмушдур. Луи-де-Бројла көрә һәр бир елементар һиссәчијин һәрәкәти дөври олуб, јајылан далға шәклиндәдир. Һиссәчијин далға узунлуғу илә һәрәкәт сүр'әти арасындакы әлагә беләә ифадә олунур:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{2.10}$$

Бурада: λ - Луи-де-Бројл далғасынын узунлуғудур.

Далға оптикасындан мә'лумдур ки, мүстәви монохроматик ишыг далғасынын саһә интенсивлији белә ифадә олунур:

$$E = A\cos 2\pi\left(\upsilon t - \frac{x}{\lambda}\right) \tag{2.11}$$

Бурада: E - далғанын саһә интенсивлији;
A -далға амплитуду;
υ - далғанын тезлији;
t - заман;
x - исә далға јајылан истигамәтин координатыдыр.

(2.11) тәнлијиндән t-јә вә x-ә көрә икигат төрәмә алсаг:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -4\pi^2\upsilon^2 E \tag{2.12}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = -4\pi^2 \frac{1}{\lambda^2} E \tag{2.13}$$

Онда аларыг ки,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \upsilon^2\lambda^2 \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \tag{2.14}$$

λ=c/υ ифадәсини (2.14) тәнлијиндә нәзәрә алсаг, мүстәви ишыг далғасынын тәнлијини аларыг:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \tag{2.15}$$

Бурада: c - ишығын јајылма сүр'әтидир.

(2.15) тәнлијиндә Е-ни ψ (пси) функсијасы илә әвәз етсәк Де-Бројл далға тәнлијини аларыг:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = c^2\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) \qquad (2.16)$$

(2.12) тәнлијиндән истифадә едәрәк (2.16) тәнлијини ашағыдакы шәкилдә јаза биләрик:

$$\nabla^2\Psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\cdot\Psi = 0 \qquad (2.17)$$

Бурада: ψ - дөври олараг дәјишән далға функсијасы;
∇- (набла) исә Лаплас операторудур.

Елементар һиссәчик мүәјјән потенсиал саһәдә һәрәкәт едәркән, онун енержиси потенсиал вә кинетик енержиләрин чәминә бәрабәр олдуғундан јаза биләрик:

$$E=E_K+E_п \qquad (2.18)$$

Бурадан

$$m^2v^2=2m(E-E_п) \qquad (2.19)$$

(2.10) тәнлијини квадрата јүксәлдиб (2.19)-у нәзәрә алсаг:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2m(E-E_п)} \qquad (2.20)$$

(2.20)-ни (2.17) тәнлијиндә јеринә јазсаг далға тәнлији ашағыдакы кими олар:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-E_п)\Psi = 0 \qquad (2.21)$$

(2.21) ифадәси квант механикасынын әсас тәнлиҹи олуб, Е.Шрединкер тәрәфиндән верилмишир. Квант механикасына көрә, електрон нүвә әтрафында фырланаркән мүәјјән бир нөгтәдә јох, ејни заманда електрон булудунун истәнилән нөгтәсиндә - орбиталда ола биләр. Бор орбитләри исә електронун ән чох еһтималлы јерини көстәрир.

Квант нәзәријјәсинә көрә атомда електронун енержи һалы ашағыдакы дөрд квант әдәди илә характеризә олуна биләр:

Баш квант әдәди (там натурал әдәдләр) - n=1, 2, 3,..

Орбитал квант әдәди - ℓ=0, 1, 2, ..., (n-1)

Магнит квант әдәди - m=2ℓ+1

Спин квант әдәди - $m_S = \pm\frac{1}{2}$

1925-чи илдә Паули "гадаған олунма" принсипини верди вә көстәрди ки, квант әдәдләринин дөрдү дә (n, ℓ, m, m_S) ејни олан ики електрон бир енержи сәвијјәсиндә јерләшә билмәз, әкс һалда һәмин әдәдләрдән һеч олмазса бири фәргләнмәлидир.

Атомун ифрат инчә гурулушунун өјрәнилмәси нәтичәсиндә мүәјјән едилмишдир ки, атомда олан әсас енержи сәвијјәләри бир нечә јарым сәвијјәләрә бөлүнүр. Орбитал квант әдәдинин ℓ=0, 1, 2, 3, 4, ...гијмәтләринә ујғун олараг һәмин јарым-сәвијјәләр S, p, d, f, g, h кими ишарә олунур. Биринчи әсас енержи сәвијјәсиндә 1S, икинчидә 2S, 2P, үчүнчүдә 3S, 3P, 3d, дөрдүнчүдә 4S, 4P, 4d, 4f вә с. јарым сәвијјәләр вардыр.

Һәр бир енержи сәвијјәләриндә јерләшән електронларын максимум сајы 2(2ℓ+1) гәдәр олур. Мәсәлән 1S-дә ℓ=0 олдуғундан електронун максимум сајы 2, 2P-дә ℓ=1 олдуғундан електронун максимум сајы 6 олур вә с.

Нүвәнин гурулушу

1932-чи илдә рус алимләри Д.Д.Иваненко вә Е.Н.Гапон, һәмчинин алман алими Һејзенберг тәрәфиндән нүвәнин протон-нејтрон модели верилди. Һәмин моделә көрә

бүтүн атомларын нүвәси протон вә нејтронлардан ибарәтдир. Бунлара нүвә нүклонлары да дејилир. Протон мүсбәт јүклү (+1) һиссәчик олуб ^1_1P илә, нејтрон исә јүксүз һиссәчик олуб ^1_0n илә ишарә олунур. Һәр ики һиссәчик ејни спин моментинә маликдир.

Нүвәдә олан нүклонларын сајы онун күтлә әдәдинә А, протонларын сајы исә елементин сыра нөмрәсинә z бәрабәрдир. Нүвәдәки нејтронларын сајы N белә тә'јин олунур:

$$N=A-z$$

Мәсәлән, фосфор атому $^{31}_{15}P$ - 15 протон вә 16 нејтрондан ибарәтдир.

Нүвәнин протон-нејтрон нәзәријјәсинә ујғун олараг, протонларын сајы ејни, нејтронларын сајы исә мүхтәлиф олан атомлара изотоплар дејилир.

1906-чы илдә биринчи радиоактив изотоплар ($^{230}_{90}Th$ вә $^{232}_{90}Th$) ашкар едилди. 1919-чу илдә неонун дајаныглы изотопларынын ($^{20}_{10}Ne$ вә $^{22}_{10}Ne$) олмасы сүбут едилди. Һазырда 1500-ә гәдәр изотоп нөвү ашкар едилмишдир.

1940-чы илин ахырларында нүвә гурулушунун булуд нәзәријјәси ишләнди. Һәмин нәзәријјәјә көрә нүклонлар нүвә енержи сәвијјәләриндә ганунаујғун шәкилдә јерләшмиш олур.

Електрона ујғун олараг нүвә нүклонлары да дөрд квант әдәдилә (n, ℓ, j, s) характеризә олунур. Нүклонлар да Паулинин гадаған олунма принсипинә табе олур.

Електронларын јарымсәвијјәдәки максимум сајындан фәргли олараг, һәр бир нүвә јарым-сәвијјәсиндә олан нүклонларын максимум сајы белә ифадә олунур:

$$X_{нүкл.}=2\cdot 2(2\ell+1)$$

Бурадакы 2 рәгәми нүвә нүклонунун ики нөвүнү көстәрир.

Нувә енержи сәвијјәсиндә нуклонлар ашағыдакы кими пајланыр:

Орбитал моментин гијмәти ℓ....0, 1, 2, 3, 4, 5, 6
Спектрал индекс......S, P, d, f, g, h, i
Нуклонларын сајы....4, 12, 20, 28, 36, 44, 52
Протонун сајы.........2, 6, 10, 14, 18, 22, 26
Нејтронларын сајы..... 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26

Електрондан фәргли олараг нуклонун үчүнчү квант әдәди j там һәрәкәт мигдары моменти адланыр вә $j=\ell+S$ кими тә'јин олунур.

Молекулун гурулушу, кимјәви рабитәләр

Атом вә ионларын мүәјјән әлагәләр васитәсилә бирләшиб молекул әмәлә кәтирмәсиндә башлыча рол ојнајан кимјәви рабитәләрин тәбиәтинин өјрәнилмәси нәзәри кимјанын әсас мәсәләләриндән биридир.

Кимјәви рабитәнин јаранмасында әсас ролу, атомун (вә ја ионун) харичи електрон тәбәгәсиндәки валентлик електронлары ојнајыр. Атомлар бир-биринә мүәјјән гәдәр јахынлашдыгда онарын арасында електростатик гаршылыглы тә'сир јараныр. Бу заман системин потенсиал енержиси азалараг минимум гијмәтә јахынлашыр вә әмәлә кәлмиш молекул дајаныглы олур. Бу һалда молекулу әмәлә кәтирән атом нүвәләри арасындакы мәсафә рабитәнин узунлуғуна бәрабәрдир. Рабитәнин узунлуғу әдәи гијмәтчә 0,1-0,2 нм тәртибиндә олур. Бу узунлуг кичилдикдә онун енержиси артыр.

Әмәләкәлмә механизминә көрә кимјәви рабитәләр үч типә бөлүнүр: ион, ковалент вә метал рабитәси. Бундан әлавә координатив, һидрокен, датив вә с. рабитәләр дә мә'лумдур ки, бунлар ковалент рабитәнин мүхтәлиф нөвләридир. Бүтүн кимјәви рабитәләр електрон мүбадиләсилә јараныр.

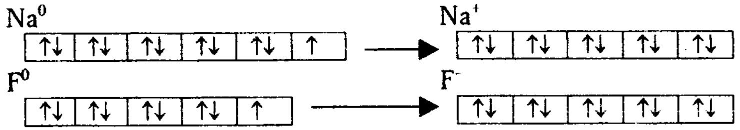
Ион работә

Молекулда ион рабитәнин јаранмасыны белә тәсәввүр етмәк олар: гаршылыглы тә'сирдә олан атомлардан бири дикәр атома бир вә ја бир нечә електрон верәрәк һәр икиси әкс јүклү иона чеврилир. Сонра һәмин ионлар електростатик гүввә илә бир-бирини чәзб едәрәк молекул әмәлә кәтирир. Демәли, ики мүхтәлиф јүклү атом вә ја атомлар групу арасында електростатик чәзбетмәнин тә'сирилә јаранан рабитәјә ион вә ја електровалент рабитә дејилир. Мәсәлән, NaCl, NaF бирләшмәләриндәки әлагә ион рабитәсидир.

$$Na^0+Cl^0= Na^++Cl^-$$

$$Na^0+F^0= Na^++F^-$$

Әмәлә кәлмиш ионларын електрон конфигурасијасы она ујғун атомун өзүндән сонра кәлән тә'сирсиз газ атомунун електрон конфигурасијасына чеврилир:



Ион рабитәсинин әмәлә кәлмәсини изаһ етмәк үчүн атомун електромәнфилијиндән дә истифадә олунур.

Атомун електромәнфилији ЕМ дедикдә, әдәди гијмәтчә ионлашма потенсиалы J илә електрона јахынлыг енержисинин Е чәбри чәми нәзәрдә тутулур:

$$EM=J+E$$

Нејтрал атомдан вә ја мүсбәт јүклү иондан електрон гопармаг үчүн сәрф олунан енержијә ионлашма потенсиалы J дејилир.

Нејтрал атома вə ја мəнфи јүклү иона електрон бирлəшдирдикə ајрылан енержијə атомун вə ја ионун електрона јахынлыг енержиси Е дејилир.

Тутаг ки, ики А вə В атомундан АВ молекулу əмəлə кəлмишдир:

$$A+B=AB$$

Əкəр $EM_A > EM_B$ шəрти өдəнəрсə, електрон В атомундан А атомуна кечəр вə A^-B^+ молекулу јаранар. Əкс һалда $EM_A < EM_B$ шəрти өдəндикдə A^+B^- молекулу əмəлə кəлəр. Ион рабитə електрмəнфиликлəринə көрə кəскин фəрглəнəн атомлар арасында јараныр.

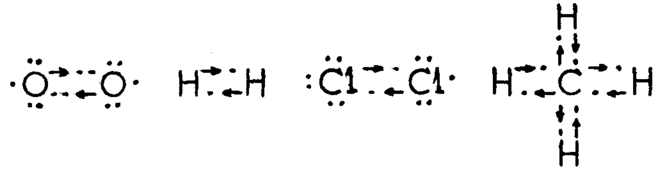
Ион рабитəнин енержиси Борн вə Һејзенберг тəнлијинə əсасəн һесабланыр:

$$U = J_1 - E_2 - \frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n} \qquad (2.22)$$

Бурада: J_1 - биринчи атомун ионлашма потенсиалы;
E_2 - икинчи атомун електрона јахынлыг енержиси;
e^2/r - ионлар арасында чазибə гүввəси;
b/r^n - Борн итəлəмə гүввəси ($n \approx 10$);
r исə нүвəлəрарасы мəсафəдир.

Ковалент рабитə

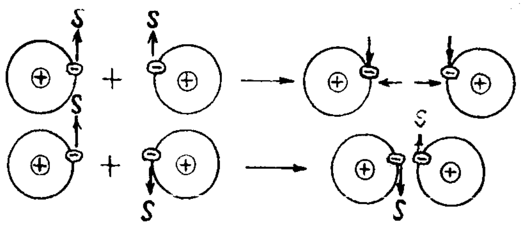
Бу рабитəнин јаранмасы ашағыдакы кими тəсəввүр олунур: гаршылыглы тə'сирдə олан атомлардан һəр бири, һəр ики атом нүвəсинə аид олан үмуми електрон чүтү јаратмаг үчүн бир-биринə јахынлашыр. Јаранмыш електрон чүтү, һəр ики атом нүвəсини əлагəлəндирдији үчүн буна ковалент рабитə дејилир. Мəсəлəн,



Ковалент рабитәнин тәбиәти ион рабитәсинә нәзәрән хејли мүрәккәб олдуғундан, о анчаг квант механикасы үсуллары әсасында изаһ олуна биләр. Бу изаһат 1927-чи илдә Һајтлер вә Лондон тәрәфиндән верилмишдир.

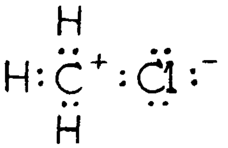
Билирик ки, електрон нүвә әтрафында фырландығы заман өз оху әтрафында да фырланыр вә муәјјән спин моментинә S малик олур.

Гаршылыглы тә'сирдә олан атомларын електронларынын спин моментләри ејни истигамәтлидирсә, електронлар бир-бирини дәф едир вә бу һалда молекул јаранмыр. Әкс һалда електронларын спин моментләри антипаралел олдугда ковалент рабитәли молекул јараныр:



Ики, јахуд үч електрон чүтү ики атом арасында јаранмышса ујғун олараг икигат вә үчгат рабитә јараныр:

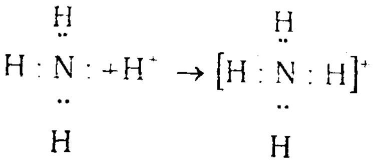
Ковалент рабитәли молекулда, атомлар арасындакы електрон чүтүнүн атомлардан биринә доғру бир гәдәр јерини дәјишмәси рабитәнин гүтбләмәсинә сәбәб олур ки, буна да ковалент-полјар рабитә дејилир. Мәсәлән, метилхлориддә електрон чүтү хлора доғру дартылмыш олур:



Координатив рабитә

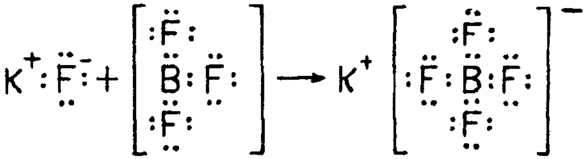
Бу рабитә ковалент рабитәнин бир нөвүдүр.

Әввәлчәдән ејни атома мәнсуб олан електрон чүтү васитәсилә јаранан рабитәјә координатив рабитә дејилир:



Електрон чүтүнү истифадәјә верән атом донор, өз бош орбиталы һесабына ондан истифадә едән атом исә акцептор адланыр. Ох ишарәси електронун донордан акцептора кечдијини көстәрир.

Гејд едәк ки, координатив дојмамыш атом һәмчинин өзүнүн електронларынын чатышмамасы һесабына да әмәлә кәлә биләр. Мәсәлән, бор атомуну буна мисал көстәрмәк олар:



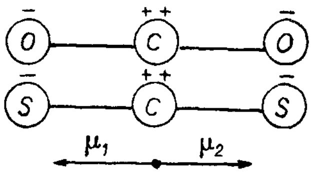
Бурада донор ролуну флүор атому ојнајыр.

Молекулда бир гат рабитәни әмәлә кәтирән електрон чүтүнә σ (сигма) електронлары дејилир. Икигат рабитәдә σ електронлары илә јанашы икинчи електрон чүтү дә вардыр ки, буна π (пи) електронлары дејилир.

π електрон булудундан кечән мүстәви σ-нын мүстәвисинә перпендикулјар олур.

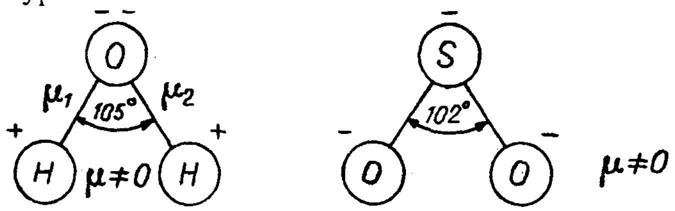
Полјар рабитә

Електрик јүкләри симметрик пајланмыш молекула гејри-полјар молекул дејилир вә бунун јекун дипол моменти сыфыра бәрабәр олур. Мәсәлән CO_2 вә CS_2 молекуллары гејри-полјардыр:



$\mu_1 \neq 0$; $\mu_2 \neq 0$; $\mu = 0$.

Електрик јүкләри гејри симметрик пајланмыш молекула полјар бу заман јаранан рабитәјә исә полјар рабитә дејилир. Мәсәлән, H_2O, SO_2 молекулларындакы рабитә полјардыр. Белә молекулларын дипол моменти сыјырдан фәргли олур:



Молекулун полјарлығы дипол моменти илә μ характеризә олунур. Дипол моменти диполун узунлуғунун ℓ електронун јүкүнә $\bar{e}$ олан һасилинә бәрабәрдир:

$$\mu = e\ell$$

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. Аддитивлик ганунуна көрә рефраксијанын һесабланмасы

Һәр һансы бир маддәни харичи електрик саһәсинә дахил етсәк онда һәмин маддәнин атомлары, молекуллары вә електронлары мүәјјән дәјишмәләрә уғрајыр. Бу дәјишмәләрә үмуми һалда полјаризасија дејилир. Бураја електронларын нүвәјә нисбәтән јердәјишмәси (буна електрон полјаризасијасы дејилир вә π_e илә ишарә олунур), молекулу тәшкил едән атомларын бир-биринә нисбәтән јер-

дәјишмәси (буна атом полјаризасијасы дејилир вә π_a илә ишарә олунур) вә полјар молекулларын саһәнин тә'сири истигамәтиндә ориентасијасы (буна ориентасија полјаризасијасы дејилир вә π_{op} илә ишарә олунур) дахилдир. Демәли молекулјар полјаризасија π_M ашағыдакы тәнликлә ифадә олунур:

$$\pi_M=\pi_e+\pi_a+\pi_{op} \qquad (2.23)$$

Көрүнән шүанын рәгс тезлији чох бөјүкдүр (10^{15} рәгс/сан). Атомлар белә бөјүк сүр'әтлә рәгс едә билмир. Одур ки, көрүнән шүанын тә'сирилә атом вә оријентасија полјаризасијасы баш вермир. Електронлар исә даһа аз күтләјә малик олдуғу үчүн көрүнән шүанын тә'сирилә полјаризасијаја уғрајыр. Одур ки, (2.23) ифадәсини ашағыдакы кими јаза биләрик:

$$\pi_M=\pi_e$$

π_e-јә молекулјар (вә ја молјар) рефраксија дејилир вә R_M илә ишарә олунур. Онда:

$$R_M=\pi_e$$

Молјар рефраксија (1 мол мадднин рефраксијасы) ашағыдакы ифадә илә тә'јин олунур:

$$R_M=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} \qquad (2.24)$$

Бурада: n - шүасындырма әмсалы;
d - мадднин сыхлығы;
M - исә мадднин молекул күтләсидир.

Молјар реафраксија илә јанашы хүсуси рефраксијадан да – бир грам мадднин рефраксијасындан истифадә олунур:

$$r = \frac{R_M}{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} \qquad (2.25)$$

Бурада n - өлчүсүз кәмиј̃јәтдир. Одур ки, (2.24) вә (2.25) ифадәләриндән алыныр ки, R_M-ин өлчүсү һәчм өлчүсүдүр вә $см^3$-лә ифадә олунур.

(2.24) вә (2.25) ифадәләриндән алыныр ки, молјар рефраксија R_M хүсуси рефраксијанын r молекул күтләсинә вурма һасилинә бәрабәрдир.

Беләликлә, молјар рефраксија ријази чәһәтчә бир мол маддә молекулларынын хүсуси һәчминә бәрабәрдир вә јалныз маддәнин полјарлығындан асылы олуб, температурдан вә маддәнин агрегат һалындан асылы дејил.

Белә ки, молекулларын електрон өртүкләри атом вә ионларын өртүкләри чәминдән ибарәтдир, буна көрә дә молјар рефраксија атом вә ионларын рефраксијалары чәминә бәрабәр олур. Рефраксијаны молекулу тәшкил едән һиссәчикләр васитәсилә һесабладыгда, атомларын валентлик һаллары да нәзәрә алынмалыдыр. Одур ки, бу заман икигат, үчгат вә с. рабитәләрин инкрементләри дә нәзәрә алыныр. Онда јаза биләрик:

$$R_M = \sum R_a + \sum R_i \qquad (2.26)$$

Бурада: R_a - атом рефраксијасы;

R_i - исә инкрементләрин рефраксијаларыдыр.

(2.26) ифадәсинә көрә молјар рефраксија аддитив хассәјә маликдир.

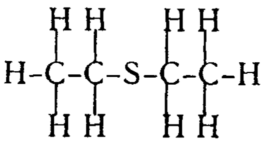
Рабитәләрә көрә молјар рефраксијанын һесабланмасы (C–H, O–H, N–H, C–O вә с.) атом рефраксијасына көрә һесабламада нисбәтән һәгигәтә даһа ујғундур. Чүнки ишығын тә'сирилә рабитәни әмәлә кәтирән валент електронлары полјарлашыр. Лакин һәр ики һалда тәхминән ејни гијмәтләр алыныр.

(2.26) ифадәсинә әсасән һесаблама апарыб, молекулун гурулушуну тә'јин етмәк олар. Бунун үчүн (2.26) ифадәсинә әсасән алынмыш гијмәти тәчрүбәдән алынмыш

гијмәтләрлә мүгајисә етмәк лазымдыр. Бу заман алынмыш гијмәтләр ујғун кәләрсә, демәли молекул верилмиш гурулуша маликдир. Алынмыш фәрг 0,2–0,4 $см^3$ оларса, бу тәчрүбәнин вә һесабланманын хәтасы ола биләр.

Инди исә ашағыдакы мисала бахаг.

Аддитивлик хассәсиндән истифадә едиб, диетил-сулфидин $(C_2H_5)_2S$ нәзәри олараг молјар рефраксијасыны һесаблајаг. Бунун үчүн онун гурулуш формулуну јазаг:



Сонра ујғун рабитәләрин рефраксијаларыны 3-чү чәдвәлдән көтүрүб $R_М$-и һесаблајырыг:

$$R_М=2R_{C\text{-}C}+10R_{C\text{-}H}+2R_{C\text{-}S}=28,7\ см^3$$

Атом рефраксијаларына көрә һесаблама исә ашағыдакы кими апарылыр:

$$R_М=4R_C+10R_H+R_S=4\cdot 2,418+10\cdot 1,160+7,69=28,36\ см^3$$

Һәмин маддә үчүн тәчрүбәдән алынан гијмәт исә 28,54 $см^3$-ә бәрабәрдир.

(2.24) вә (2.25) ифадәләринә көрә молјар рефраксијаны һесабламаг үчүн верилмиш маддәнин сыхлығыны, шүасындырма әмсалыны вә молекул күтләсини билмәк лазымдыр. Аддитивлијинә көрә һесабламада 3-чү чәдвәлдән истифадә етмәк олар.

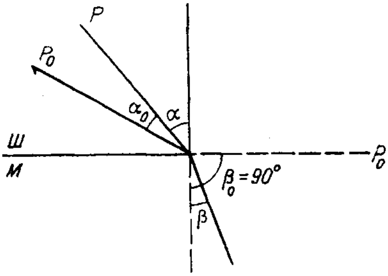
Бә'зи маддәләрин атом вә рабитә рефраксијалары

Рабитә	Атом вә рабитә рефраксијасы		Атом рефраксијасы, $см^3$
	Рабитә рефраксијасы, $см^3$	Атом	
1	2	3	4
C_1-H	1,676	Cl	2,418
C-C	1,296	H	1,100
C=C	1,733	O=C−	2,211
C_1-S	4,61	O	1,525
O=C	2,211	O-H	1,643
O-H	1,525	O	5,967
H-H	1,76		8,865
H-N	4,12	BrJ	13,900

Иш № 2. Шүасындырма әмсалынын тә'јини вә рефрексијанын һесабланмасы

Рефрексијаны һесабламаг үчүн лазым олан шүасындырма әмсалы рефрактометр адланан чиһазла тә'јн едилир. Рефрактометрләр мүхтәлиф формада олур. Мә'лумдур ки, ишығын һәр һансы бир мүһитдәки сүр'әти һәмин мүһитин сыхлығындан асылыдыр. Јә'ни мүһитин сыхлығы нә гәдәр чох оларса, ишығын һәмин мүһитдәки јајылма сүр'әти бир о гәдәр аз олар.

Тутаг ки, шүа P ики маддәнин көрүшдүјү мүһитә, мәсәлән, маје M илә шүшәнин Ш көрүшдүјү һүдуда дүшүр (шәкил 8).



Шәкил 8.
Ишығ шүасынын ики мүһит сәрһәдиндә сынма схеми

Бу заман шүшәнин сыхлығы мајенинкиндән чох олдуғундан, шүанын дүшмә вә сынма бучаглары бир-бириндән фәргләнәчәк.

$(\alpha \neq \beta)$

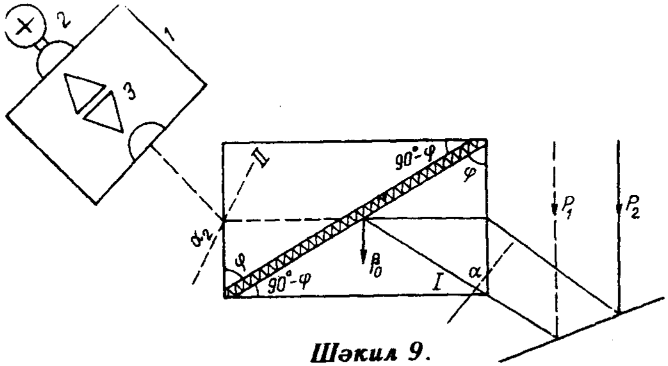
Һәмин мүһитләрдә ишығын сүр'әтләри $v_м$, $v_ш$ вә мүһитин шүасындырма әмсаллары $n_м$, $n_ш$ һава мүһитинә нәзәрән мүхтәлиф олачаг. Оптик сыхлығы бөјүк олан мүһитин шүасындырма әмсалы да бөјүк олар. Мүһитин шүасындырма ганунуна көрә (ишығын сынма ганунуна көрә):

$$n_м \sin\beta = n_ш \sin\alpha$$

$n_м > n_ш$ олдуғундан

$$\frac{\sin\beta}{\sin\alpha} = \frac{n_м}{n_ш} \text{ олар.}$$

Шүа бир мүһитдән дикәринә кечәркән елә бир ан кәләчәк ки, о һәмин мүһитләри ајыран сәрһәд үзәринә дүшәчәк. Бу заман дүшмә бучағынын мүәјјән гијмәтләриндә сынма бучағы $\beta_0=90^0$ олачаг. Бу һалда β_0 лимит бучағы адланыр. Сонрадан дүшмә бучағынын даһа да артмасы илә әлагәдар олараг шүа маје мүһитинә кечмәјиб ондан әкс олуначаг. Бу һадисәјә там дахили гајытма дејилир. Шүасындырма әмсалынын рефрактометрдә һесабланмасы β_0 лимит бучағынын өлчүлмәсинә әсасланыр. Бунун үчүн әсасән Аббе вә Пулфрих рефрактометрләриндән истифадә олунур. Аббе рефрактометринин әсасыны тәшкил едән ики дүзбучаглы призма (шәкил 9, I, II) диагонналары бојунча бир-биринин үзәриндә јерләшдирилир.



Шәкил 9.

Аббе рефрактометринин иш принсипи

I вә II - шүшә призмалар; 1- нәзарәт борусу; 2-окулјарда алынан көлкә; 3 - көлкә һүдудуну ајырд едән призмалар

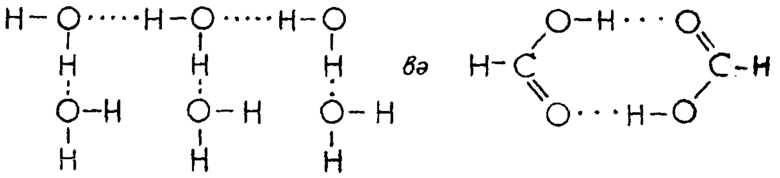
Призмалар арасына бир дамла тәдгиг олунан маје гојулур. Призматик сәтһләри бир-биринә азча сыхдыгда һәмин маје назик тәбәгә кими јајылыр. Призмалардан бири күзкү васитәсилә сәпәләнмиш ишыгла шүаландырылыр. Рефрактометрдә лимит бучағыны тә'јин етмәк үчүн бахыш борусу вардыр. Призманын бириндә тәдгиг едилән маједән кечән шүа II призмадан да кечиб мүшаһидә борусуна дүшүр. Призмалар арасындакы маје тәбәгәсинин формасы мүстәви паралел вә һәр һансы ики призма үчүн шүасындырма әмсалы ејни олдуғундан, шүанын I призмаја дүшмә бучағы II призмадан чыхма бучағына бәрәбәр олар:

$$\alpha_1=\alpha_2$$

Призмалары ишыг мәнбәјинә нәзәрән чевириб елә гојурлар ки, биринчијә дүшән шүа маје тәбәгәси һүдудунда тамамилә әкс олунмаја мә'руз галсын вә бу сәбәбдән дә о нә II призмаја, нә дә ки, нәзарәтчи боруја дүшмәсин. Шүанын бир һиссәси Р призма илә маје һүдудуна, лимит бучағынын кичик гијмәтләриндә исә мүшаһидә борусуна дүшәчәк. Бу сәбәбдән боруда көрүнән саһәнин бир һиссәси ишыглы, дикәр һиссәси гаранлыг көрүнәчәк. Мүшаһидә борусундан бахаркән призмалары о гәдәр чевирмәк лазымдыр ки, ишыглы вә гаранлыг көрүнән саһәләрин һүдудлары борунун окулјарындакы хач шәкилли чизкинин мәркәзи илә үст-үстә дүшсүн. Бу заман пизмалара бирләшдирилмиш һәрәктәсиз шкала үзәриндәки көстәричи тәдгиг едилән мајенин шүасындырма әмсалыны көстәрәчәк. Бу шкала рефрактомтерин чиһаз сабитләринә (φ бучағына вә дүшмә бучағына) әсасән тәртиб едилир. Өлчмә заманы күнәш шүасындан вә ја електрик лампасындан истифадә едилир. Бу заман шүа монохроматик олдуғундан нәзарәтчи боруда мүхтәлиф рәнкләр алыныр. Бунун гаршысыны алмаг үчүн борунун ашағы һиссәсиндә мүәјјән призмалар системи гојулур (компенсатор). Беләликлә, көстәрилән гајда үзрә шүасындырма әмсалыны рефрактометрлә тәчрүби тә'јин етдикдән сонра (2.24) тәнлијинә әсасән рефраксијаны һесабламаг олар.

Һидрокен рабитәси

Һидрокен атому өз електронуну верәрәк мүсбәт јүклү һиссәчијә чеврилир вә она көрә дә гаршылыглы тә'сирдә олдуғу атомларын електрон булуду тәрәфиндән чәзб олунараг онлар арасында әлагә јарадыр. Бунунла јанашы, әкәр верилмиш молекулда һидрокен ионунун әсас валентлији даһа јүксәк електромәнфиликли атомла әлагә јарадырса, о јенидән һәмин атома нисбәтән икинчи (аралыг) рабитә јарада биләр. Мәсәлән, H_2O вә НСООН молекулларында икинчи аралыг рабитә ашағыдакы кими јарана биләр:



Көрүндүјү кими, һидрокен рабитәнин јаранмасында Вандер-Ваалс гүввәләри мүһүм рол ојнајыр. Һидрокен рабитәсинин енержиси әдәди гијмәтчә $20 \div 40 \frac{\text{кчоул}}{\text{мол}}$ гәдәр олур.

Метал рабитәси

Металда атом нүвәсилә зәиф әлагәдә олан вә сәрбәст адланан електронлар, асанлыгла бир атомун тә'сир даирәсиндән дикәр атомун тә'сир даирәсинә кечә билир. Она көрә дә фәза гәфәсиндә мүәјјән јерләр тутмуш атомлар мүсбәт јүклү ионлара чеврилмиш олур. Һәмин сәрбәст електронлар каһ бу, каһ да башга ионлар тәрәфиндән чәзб олунуб онлар арасында әлагә јарадыр ки, буна да метал рабитә дејилир.

Метал рабитәсинин енержиси бөјүк олдуғу үчүн, металларын әримә вә гајнама температурлары да јүксәк олур.

Молекуллрарасы гаршылыглы тә'сир

Атомлар мүәјјән рабитәләрлә бирләшиб молекул әмәлә кәтирдији кими, молекуллар да өз нөвбәсиндә мүәјјән әлагәләрлә бирләшиб макромаддәләри әмәлә кәтирир. Молекулларарасы гаршылыглы тә'сирә Вандер-Ваалс гаршылыглы тә'сири дејилир. Һәмин гаршылыглы тә'сир електростатик тәбиәтли олуб әсасән үч формада мөвчуддур:

а) оријентасија;
б) индуксија;
в) дисперсија.

Ики полјар молекул арасындакы гаршылыглы тә'сир оријентасија енержиси ашағы температурда белә ифадә олунур:

$$E_{op.} = -\frac{\mu_1\mu_2}{r^3} \qquad (2.27)$$

Бурада: μ_1 вә μ_2 -молекулларын дипол моменти;
r - исә молекулларарасы мәсафәдир.

Јүксәк температурда молекулларын оријентасија имканы азалыр вә бу һалда гаршылыглы тә'сир оријентасија енержиси ашағыдакы кими ифадә олунур.

$$E_{op.} = -\frac{2(\mu_1\mu_2)^2}{3r^6RT}N \qquad (2.27\ а)$$

Молекулларда дипол моментләри ејни оларса:

$$E_{ор.} = -\frac{2\mu^4 N}{3r^6 RT} \quad олур. \tag{2.28}$$

Бурада: N - Авогадро әдәди;
R - универсал газ сабити;
T - исә мүтләг температурудур.

Молекуллар гејри-полјар олдугда оријентасија еффекти јаранмыр. Белә молекуллар полјар молекуллара јахынлашаркән онларын тә'сири алтында полјарлашыр. Бу һалда јарана гаршылыглы тә'сир енержиси температурдан асылы олмајыб белә ифадә олунур:

$$E_{инд.} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \tag{2.29}$$

Бурада: α - гејри полјар молекулун полјарлашма әмсалыдыр.

Електронун атом дахилиндәки фырланма тезлији, атомун молекул дахилиндәки рәгси һәрәкәт тезлијиндән хејли бөјүк олдуғуна көрә молекуллар дөври олараг һәјәчанланыр вә гаршылыглы тә'сирдә олур. Һәмин гаршылыглы тә'сир дисперсија еффекти адланыр вә белә ифадә олунур:

$$E_{дис.} = -\frac{3h\nu_0\alpha^2}{4r^6} \tag{2.30}$$

Бурада ν_0 - електронун рәгс тезлији;
h - Планк сабитидир.

Молекулјар спектр гурулушунун өјрәнилмәси көстәрди ки, молекулун енержиси нүвәнин, електронларын, молекулдахили рәгсетмәнин, молекулун ирәлиләмә вә фырланма һәрәкәтләринин енержиләриндән ибарәтдир:

$$E = E_{ел} + E_{нүвә} + E_{рәгс} + E_{ф} + E_{и}$$

Квант механикасынын ганунуна көрә:

$$E_ф = \frac{h^2}{8\pi^2 J} \cdot j(j+1)$$

$$E_{рәгс} = \left(V + \frac{1}{2}\right)h\omega_0 - \left(V + \frac{1}{2}\right)^2 h\omega_0 x$$

Бурада: h - Планк сабити;
J - әталәт моменти;
j - фырланма квант әдәди;
V - рәгси квант әдәди;
x - рәгсин мәхсуси тезлији;
ω_0 - исә анһармониклик сабитидир.

Садә һалда икинүвәли молекулун әталәт моменти:

$$J = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\ell^2 = \mu\ell^2$$

Бурада: ℓ - нүвәләрарасы мәсафә;
μ - исә кәтирилмиш күтләдир.

Иш № 3. Парахорун һесабланмасы

Үзви бирләшмәләрдә молекулларын гурулушуну, хассәләрини вә молекуллрарасы гаршылыглы тә'сири тә'јин етмәк үчүн парахор адланан кәмијјәтдән истифадә олунур.

Мә'лумдур ки, мајенин сәтһи кәрилмә әмсалы, сыхлығы вә дојмуш бухарынын сыхлығы арасында ашағыдакы әлагә мөвчуддур:

$$\sigma = K(d_м - d_б)^4 \qquad (2.31)$$

Бурада: σ - мајенин сәтһи кәрилмә әмсалы (СГС-дә дн/см вә ја БС-дә н/м);
K- температурдан асылы олмајан вә маје молекулларынын гурулушундан вә тәркибиндән асылы олан мүтәнасиблик әмсалы;
$d_м$, $d_б$- исә ујғун олараг мајенин вә бухарын сыхлығыдыр (СГС-дә г/см^3 вә ја БС-дә кг/см^3).

(2.31) ифадәсини ашағыдакы кими јаза биләрик:

$$K^{1/4} = \frac{\sigma^{1/4}}{d_м - d_б} \qquad (2.32)$$

(2.32) ифадәсинин сағ вә сол тәрәфини маддәнин молекул күтләсинә М вурсаг аларыг:

$$MK^{1/4} = \frac{M\sigma^{1/4}}{d_м - d_б} \qquad (2.33)$$

Бурадакы $MK^{1/4}$ кәмијјәти парахор адланыр вә Р илә ишарә олунур. Јә'ни:

$$P = \frac{M\sigma^{1/4}}{d_м - d_б} \qquad (2.34)$$

Критик температурдан узаг температурларда дојмуш бухарын сыхлығы мајенин сыхлығындан чох-чох кичик олдуғу үчүн ону нәзәрә алмамаг олар, онда (2.34)-ү белә јаза биләрик:

$$P = \frac{M\sigma^{1/4}}{d_м} \qquad (2.35)$$

(2.35) ифадәсиндән көрүнүр ки, $\sigma=1$ олдугда

$$P = \frac{M}{d_м} = V_M$$

јә'ни, парахор молекулјар һәчмә бәрабәр олур. Парахор аддитивлик хассәсинә малик олур, јә'ни маддәнинпарахору онун атомларынын парахорлары чәми илә молекулларын ајры-ајры гурулуш елементләринин чәминә бәрабәрдир.

$$P = \sum_{n-1}^{n\ h} nP_a + \sum_{i=0}^{i-i} iP_i \qquad (2.36)$$

Истәнилән маддәнин парахоруну һесабламаг үчүн 4-чү чәдвәлдән истифадә етмәк лазымдыр.

Чәдвәл 4.

Бә'зи атомларын вә инкрементләрин парахорлары

Атомлар	P	Инкрементләр	P
C	4,8	Үчгат рабитә	46,6
H	17,1	Икигат рабитә	23,2
N	12,5	Үч үзвлү һәлгә	16.7
O	20,0	Дөрд үзвлү һәлгә	8,5
S	48,2	Беш үзвлү һәлгә	8,5
Cl	54,3	Алты үзвлү һәлгә	6.1

Молекулу әмәлә кәтирән атомларын вә рабитәләрин парахорлары әсасында истәнилән мајенин парахоруну һесабламаг олар. Мәсәлән, бензолун парахоруну белә һесабламаг олар:

$$P=6P_c+6P_н+3P_= +P_{\bigcirc}=6\cdot4{,}8+6\cdot17{,}1+3\cdot23{,}2+6{,}1=207{,}1$$

Тәчрүбәдә исә бензолун парахору 206,2 гәдәр алыныр. (2.35) тәнлијиндән көрүнүр ки, парахору тәчрүби тә'јин тмәк үчүн мајенин сәтһи кәрилмә әмсалы σ вә сыхлығы d мә'лум олмалыдыр.

Мәсәлә:

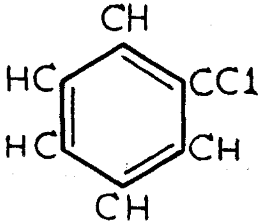
T=293,2⁰C-дә сәтһи кәрилмә әмсалы $\sigma=27{,}28\cdot10^{-3}$ н/м вә сыхлығы $d=1{,}1062\cdot10^{3}$ кг/$м^3$ олан хлорбензол (C_6H_5Cl) молекулунун гурулушуну вә һәчмини тә'јин етмәли.

Һәлли:

Мә'лумдур ки,

$$P = \frac{M\sigma^{1/4}}{d} = \frac{112{,}563\left(27{,}28\cdot 10^{3}\right)^{1/4}}{1{,}1062\cdot 10^{3}} = 413\cdot 10^{-4}\text{ч}^{1/4}\cdot \text{М}^{2,5}$$

Бурада М - хлорбензолун молекулјар күтләсидир. Хлорбензолун гурулуш формулу беләдир:



Аддитивлијә көрә бунун парахоруну һесаблајаг:

$$P=6P_{C}+5P_{H}+P_{Cl}+3P_{=}+P_{\bigcirc}=433{,}3\cdot 10^{-4}\text{ч}^{1/4}\cdot\text{м}^{2,5}$$

Көрүндүјү кими хлорбензол молекулунун парахорунун һесабланмыш вә аддитивлијинә көрә тапылмыш гијмәтләри бир-биринә јахындыр.

III ФӘСИЛ
КИМЈӘВИ ТЕРМОДИНАМИКА.
ТЕРМОДИНАМИКАНЫН 1-ЧИ ГАНУНУ

Үмумијјәтлә, термодинамикада физики вә кимјәви просесләр заманы мүхтәлиф нөв енержинин иш вә истилик шәклиндә еквивалент олараг гаршылыглы чеврилмә ганунаујғунлуглары өјрәнилир.

Термодинамика - физики, техники вә кимјәви олмагла үч јерә бөлүнүр.

Физики тремодинамикада физики просеслəр заманы енержинин гаршылыглы чеврилмə, техники термодинамикада иш вə истилијин гаршылыглы чеврилмə, нəһајəт кимјəви термодинамикада кимјəви реаксијалар заманы енержи мүбадилəсинин ганунаујғунлуглары өјрəнилир.

Термодинамиканын əсасыны үч гануну тəшкил едир. Һəмин ганунлар тəчрүбəдəн алынан күлли мигдарда мə'луматын үмумиллəшдирилмəси нəтичəсиндə ашкар едилмишдир. Биринчи гануну изаһ етмəздəн əввəл бə'зи анлајышларла таныш олаг.

Харичи мүһитдəн тəчрид олунмуш (харичи мүһитлə енержи вə күтлə мүбадилəсиндə олмајан) чисмə вə ја чисимлəр јығынына термодинамик систем дејилир. Термодинамик системлəр һомокен вə һетерокен олмагла ики јерə бөлүнүр.

Систем бир фазадан ибарəтдирсə һомокен, ики вə даһа чох фазадан тəшкил олунмушса һетерокен адланыр.

Ејни тəркибə вə ејни физики-кимјəви хассəјə малик олан, системин башга һиссəлəриндəн мүəјјəн сəтһ тəбəгəси илə ајрыла билəн бирчинсли һиссəлəр јығымынын əмəлə кəтирдији системə фаза дејилир.

Термодинамик системин һалыны характеризə едəн бүтүн физики-кимјəви параметрлəрə термодинамик параметрлəр (P, V, T, C, m_1, m_2, m_3) дејилир.

Термодинамик параметрлəрин дəјишмəси илə баш верəн просеслəрə термодинамик просеслəр (изобарик, изохорик, изотермик, изостерик, адиабатик) дејилир.

Просесин кечид јолундан асылы олмајан, лакин просесдə иштирак едəн маддəлəрин илкин вə сон һалларындан асылы олан параметрлəрə системин һал функсијалары дејилир.

Бир нечə кечид һалларындан сонра, термодинамик системин илкин һала гајытмасы илə нəтичəлəнəн просеслəрə даирəви просеслəр, јахуд тсикл дејилир.

Мə'лумдур ки, һəрəкəтсиз материја мөвчуд олмадығы кими енержисиз дə һəрəкəт мөвчуд дејилдир. Башга сөзлə, материјанын һəр бир һəрəкəт формасына (физики, кимјəви, биоложи вə с.) бир енержи нөвү ујғун кəлир. Һəмин

һәрәкәт формаларындан бири дикәринә кечдикдә, јох олан һәрәкәтин енержиси еквивалент олараг јени јаранан һәрәкәтин енержисинә чеврилир.

Беләликлә, бу кими тәчрүби фактларын үмумиләшдирилмәси нәтичәсиндә енержинин итмәмәси вә сахланмасы гануну ашкар едилмишдир. Тәчрид олунмуш системдә бүтүн енержи нөвләринин чәбри чәми сабитдир, јә'ни:

$$\Sigma E = const \quad (3.1)$$

Кимјәви термодинамикада дахили енержи анлајышы мүһүм мә'на кәсб едир.

Системин дахили енержиси дедикдә системин тәркибиндә олан бүтүн һиссәчикләрин кинетик вә потенсиал енержиләринин чәми нәзәрдә тутулур. Елә буна көрә дә дахили енержинин мүтләг гијмәтини тә'јин етмәк гејри-мүмкүндүр. Лакин буна бахмајараг дахили енержинин дәјишилмәсини калориметрик үсулларла тә'јин етмәк мүмкүн олдуғундан кимјәви термодинамика ганунларыны кимјәви реаксијалара тәтбиг етмәк олур.

Дахили енержи бир чисимдән дикәринә ики формада өтүрүлә биләр:

1. Истилик формасында;
2. Иш формасында.

Һиссәчикләрин тохунмасы илә енержинин өтүрүлмә формасы истилик, гүввә тә'сири алтында күтләнин јердәјишмәси илә енержинин өтүрүлмә формасы ишдир.

Системин дахили енержиси просесин кечид јолундан асылы олмајыб, системин илкин вә сон һалларындан асылы олдуғу үчүн һал функсијасыдыр.

Системин илк һалынын дахили енержисини U_1 илә, сон һалынын дахили енержисини исә U_2-лә ишарә етсәк просес заманы дахили енержиин дәјишмәси (ΔU) белә ифадә олунар:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (3.2)$$

(3.2) бәрабәрлији термодинамиканын биринчи ганунун биринчи ријази ифадәсидир.

Тәҹрид олунмуш систем үчүн U=const вә $\Delta U=0$ олур. Системин дахили енержиси һәҹм илә температурун функсијасы олуб там дифференсиалдыр. Јә'ни U=f(V,T) олур.

Термодинамиканын биринчи гануну енержинин итмәмәси в сахланмасы ганунунун бир хүсуси һалы олуб, белә ифадә олунур: систем тәрәфиндән удулан истилик системин дахили енержисинин дәјишилмәси илә систем тәрәфиндән харичи гүввәләрә гаршы көрүлән ишин ҹәминә бәрабәр олур:

$$Q=\Delta U+A \tag{3.3}$$

Бурада: Q - систем тәрәфиндән удулан истилик мигдары;
A - систем тәрәфиндән көрүлән ишдир.

(3.3) тәнлији термодинамиканын биринчи ганунунун икинчи вә әсас ријази ифадәсидир.

Термодинамикада, систем тәрәфиндән удулан истилик мүсбәт, итирилән истилик мәнфи, һәмчинин системин харичи гүввәләрә гаршы көрдүјү иш мүсбәт, харичи гүввәләрин систем үзәриндә көрдүјү иш исә мәнфи гәбул олунур.

Кәмијјәтләрин чох кичик дәјишмәсиндә (3.3) тәнлијини белә јаза биләрик:

$$\delta Q=dU+\delta A \tag{3.4}$$

(3.4) тәнлијиндә δQ вә δA просесин кечид јолундан асылы олдуглары үчүн там дифференсиала малик дејил. Лакин һәмин кәмијјәтләр чох кичик олдугларындан садәлик хатиринә там дифференсиал шәкилдә јазыла биләр:

$$dQ=dU+dA \tag{3.5}$$

(3.3) тәнлиіини бир сыра хүсуси һаллар үчүн араш-дыраг.

Фәрз едәк ки, просес заманы систем тәрәфиндән һеч бир иш көрүлмүр ($A=0$). Онда (3.3) тәнлиіинә әсасән іаза биләрик:

$$Q=\Delta U \quad \text{јахуд} \quad -Q=-\Delta U$$

Бурадан алыныр ки, систем тәрәфиндән удулан истилик анчаг системин дахили енержисинин артымына, іахуд аірылан истилик дахили енержинин азалмасына бәрабәр олмалыдыр.

Просес заманы истилик удулмурса вә итмирсә (3.3) тәнлиіини ашағыдакы кими іаза биләрик:

$$A=-\Delta U \quad \text{вә јахуд} \quad -A=\Delta U$$

Бурадан алыныр ки, систем тәрәфиндән көрүлән иш дахили енержинин азалмасына вә іахуд үзәриндә көрүлән иш дахили енержинин артмасына бәрабәрдир.

Систем тәчрид олунмушса $\Delta U=0$ олур вә (3.3) тәнлиіинә әсасән іаза биләрик:

$$Q=A \quad \text{вә јахуд} \quad -Q=-A$$

Демәли, бу һалда удулан истилик систем тәрәфиндән көрүлән ишә вә іахуд систем үзәриндә көрүлән иш итирилән истилиіә бәрабәр олур.

Мүхтәлиф термодинамик просесләр заманы систем тәрәфиндән көрүлән ишин ифадәсини мүәііән едәк. Фәрз едәк ки, систем газ һалындадыр. Системин һәчминин дәіишмәси dv оларса көрүлән иш ашағыдакы кими ифадә олунар:

$$dA=Pdv \tag{3.6}$$

Бурада P - газын тәзіигидир.

Изобарик просесдә (P=const) көрүлән иши belә һесаблаја биләрик:

$$A=\int_{V_1}^{V_2} p\cdot dv = P(V_2 - V_1) = p\Delta V \qquad (3.7)$$

јахуд

$$A=R(T_2-T_1) \qquad (3.7а)$$

Изотермик шәраитдә T=const олдуғундан системин һәчми вә тәзјиги дәјишә биләр. Бу һалда көрүлән ишин ифадәсини тапмаг үчүн идеал газын һал тәнлијиндән тәзјигин $p=\frac{RT}{V}$ гијмәтини (3.6) тәнлијиндә нәзәрә алараг интегралламаг лазымдыр:

$$dA = RT\frac{dV}{V} = RTd\ln V$$

јахуд

$$A=\int_{V_1}^{V_2} RTd\ln V = RT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (3.8)$$

Бојл-Мариот ганунудан истифадә едәрәк (3.8) тәнлијиндә $\frac{V_2}{V_1}$ нисбәтини P_1/P_2 нисбәти илә әвәз етсәк изотермик шәраитдә баш верән просес заманы көрүлән иш белә ифадә олунур:

$$A=RT\ln P_1/P_2 \qquad (3.9)$$

Термодинамикада дахили енержи илә јанашы системин һалыны характеризә етмәк үчүн истифадә олунан термодинамик функсијалардан бири дә енталпијадыр. Енталпија H белә ифадә олунур:

$$H=U+pV \qquad (3.10)$$

Енталпија да системин дахили енержиси кими просесин кечид јолундан асылы олмајыб, просесдә иштирак едән маддәләрин илкин вә сон һалларындан асылы олдуғу үчүн системин һал функсијасыдыр. Изохорик просесдә системин һалыны характеризә етмәк үчүн дахили енержидән, изобарик просесдә - енталпијадан истифадә олунур.

Енталпија һал функсијасы тәзјиг вә температурун функсијасы олуб там диференсиалдыр, јә'ни $H=f(P_1T)$.

Мәсәлә.

Бир киломол N_2 вә үч киломол H_2-дән ибарәт азот-һидрокен гарышығыны $T_1=298^0C$-дән, $T_2=500^0C$-јә гәдәр гыздырдыгда енталпија вә дахили енержи дәјишмәсини тә'јин етмәли.

Һәлли.

$$C_p^{H_2} = 29{,}16 \cdot 10^3 - 0{,}8380T + 2{,}0131 \cdot 10^{-3}T^2$$

$$C_p^{N_2} = 27{,}3159 \cdot 10^3 - 5{,}2337T - 0{,}004187 \cdot 10^{-3}T^2$$

Мә'лумдур ки,

$$\Delta H = \Delta H_{N_2} + \Delta H_{H_2} = \int_{298}^{500} Cp^{N_2}dT + 3\int_{298}^{500} Cp^{H_2}dT =$$

$$= \int_{298}^{500}\left(C_p^{N_2} + 3C_p^{H_2}\right)dT = \int_{298}^{500}\left[3\left(29{,}176 \cdot 10^3 - 0{,}8380T + 2{,}0131 \cdot 10^{-3}T^2\right) +\right.$$

$$\left. + \left(27{,}3159 \cdot 10^3 - 5{,}2337T - 0{,}004187 \cdot 10^{-3}T^2\right)dT\right] = 23852{,}88 \cdot 10^3 Ч$$

$$\Delta U=U_2-U_1; \quad U_1=H_1-P_1V_1; \quad U_2=H_2-P_2V_2$$

$$\Delta U=\Delta H-P_2V_2+P_1V_1=\Delta H-4RT_2+4RT_1=23852,88\cdot 10^3-$$

$$-4,8315\cdot 10^3(500-298)=17134,36\cdot 10^3 Ч$$

Истилик тутумлары

Системә dQ гәдәр истилик вердикдә температуру dT гәдәр артыр. Системә верилән һәмин истиликлә онун температурунун дәјишмәси арасындакы әлагә ашағыдкы мүнасибәтлә мүәјјән едилир:

$$dQ=CdT \quad \text{вә јахуд} \quad C=\frac{dQ}{dT} \qquad (3.11)$$

Бурада C - мүтәнасиблик әмсалы олуб, истилик тутуму адланыр.

Системин температуруну бир дәрәчә артырмаг үчүн сәрф олунан истилик мигдарына һәмин системин истилик тутуму дејилир.

Системи гыздырдыгда онун ја һәчми, ја да тәзјиги сабит оларса, уjғун олараг сабит һәчмдәки (C_v) вә сабит тәзјигдәки (C_p) истилик тутумлары адланыр.

Термодинамиканын биринчи ганунундан билирик ки,

$$dQ=dU+PdV \qquad (3.12)$$

Сабит һәчмдә dV=0 олур вә (3.12)-ә әсасән јаза биләрик:

$$dQ=dU$$

Буну (3.11) тәнлијиндә нәәрә алсаг, изохорик шәраитдәки истилик тутуму

$$C_V=\frac{dU}{dT}; \quad dU=C_V dT \quad \text{олар.} \qquad (3.13)$$

Дикәр тәрәфдән мә'лумдур ки, дахили енержи һәчм вә температурун функцијасы олуб, там дифференсиалдыр.

$$U=f(V,T)$$

Бундан там дифференсиал алсаг:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V dT \quad \text{олар.}$$

Онда сабит һәчмдә

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad (3.14)$$

(3.13) вә (3.14) тәнликләринин мүгајисәсиндән алыныр ки,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (3.15)$$

Аналожи олараг изобарик шәраитдәки истилик тутуму үчүн ашағыдакы ифадәни јаза биләрик:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad (3.16)$$

C_p илә C_V арасындакы әлагәни тапаг.

Билирик ки,

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad \text{вә} \quad H=U+PV$$

Онда

$$C_p = \frac{d(U + pv)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(pv)}{dT}$$

бурадан

$$C_p = C_v + \frac{d(pv)}{dT} \quad \text{олар.}$$

PV=RT олдуғундан

$$C_p = C_v + \frac{d(RT)}{dT}; \quad C_p = C_v + R \qquad (3.17)$$

(3.17) ифадәсинә Мајер тәнлији дејилир.

Газларын молекулјар-кинетик нәзәријјәсиндән мәлумдур ки,газын дахили енержиси:

$$U = q\frac{RT}{2} \qquad (3.18)$$

Бурада q - молекулун ирәлиләмә, фырланма вә рәгси һәрәкәтләри үчүн сәрбәстлик дәрәчәсинин сајыны көстәрир.

(3.18) тәнлијинә әсасән изохорик шәраитдәки истилик тутумуну тапсаг:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{qR}{2} \qquad (3.19)$$

Биратомлу газлар үчүн q - нүн әдәди гијмәти үчә бәрәбәр олур. (3.19) тәнлијиндән көрүнүр ки, истилик тутуму температурдан асылы дејилдир. Биратомлу газлар үчүн бу факт тәчрүбәдә тәсдиг олунур. Лакин ики вә даһа чох атомлу газлар үчүн температурун артмасы илә истилик тутуму да артыр. Мәсәлән, 1000^0С-дә бүтүн икиатомлу газларын истилик тутуму 7 кал/мол.дәр олдуғу һалда, отаг температурунда һәмин гијмәт 5 кал/мол.дәр-јә дүшүр.

Дeмәли, истилик тутумунун классик нәзәријјәсинә көрә газларын истилик тутуму сәрбәстлик дәрәчәсиндән асылы олуб, температурундан асылы олмамалыдыр. Тәчрүбәдә исә алыныр ки, истилик тутуму температурундан асылыдыр. Бу кими зиддијәтләри нәзәри чәһәтдән дүзкүн изаһ етмәк үчүн, истилик тутумунун јени нәзәријјәси - квант нәзәријјәси верилмишдир.

1900-чу илдә алман физики Мако Макс шүаланманын квант нәзәријјәсини верди вә көстәрди ки, енержи мүәјјән пајларла (порсијаларла) верилир. Бир енержи пајы, јахуд бир енержи кванты $E=h\upsilon$ гәдәрдир. Бурада h - Планк сабити олуб, $6{,}54\cdot10^{27}$ ерг.сан. бәрабәрдир.

Квант нәзәријјәсинә көрә бир сәрбәстлик дәрәчәсинә дүшән енержи пајы тезлик вә температурдан асылы олуб, ашағыдакы кими ифадә олунур:

$$E_1 = \frac{1}{2}\cdot\frac{h\upsilon}{e^{KT/h\upsilon}-1} \qquad (3.20)$$

Бурада: υ - шүаланма тезлији;
K - Болсман сабити;
T - исә мүтләг температурдур.

υ кичик вә T бөјүк олдугда (3.20) тәнлији ашағыдакы шәклә дүшүр:

$$E = \frac{1}{2}KT \qquad (3.21)$$

Бу исә классик нәзәријјәнин вердији нәтичәдир.

Ејнштејн квант нәзәријјәсинә әсасән һесабламышдыр ки,

$$C_V = 3R\frac{\left(\frac{h\upsilon}{RT}\right)\cdot e^{h\upsilon/KT}}{e^{h\upsilon/KT}-1} \qquad (3.22)$$

(3.22) тәнлијиндән алыныр ки, $T \to 0$ оланда $C_V \to 0$ олур. Бу исә Нернстин истилик теореминин нәтичәсинә ујғун кәлир, јә'ни мүтләг сыфыр вә она јахын температурларда маддәләрин истилик тутумлары сыфра јахынлашыр.

Термокимја, Һесс гануну

Термокимја, термодинамиканын бир бөлмәси олуб, мүхтәлиф физики-кимјәви просесләрин (кимјәви реаксијаларын, фәза кечидләринин, кристаллашма вә һәллолма просесләринин, мәһлулларын әмәләкәлмә вә дурулашма просесләринин вә с.) истилик еффектини өјрәнир.

Сабит температурда физики-кимјәви просес заманы систем тәрәфиндән удулан вә ја ајрылан истилијә һәмин просесин истилик еффекти дејилир. Мәсәлән, кимјәви реаксијаларын истилик еффекти дедикдә екзотермик реаксијада ајрылан вә ендотермик реаксијада удулан истилик нәзәрдә тутулур.

Термодинамикадан фәргли олараг термокимјада реаксијаларда ајрылан истилик мүсбәт вә удулан истилик мәнфи гәбул олунараг Q илә көстәрилир. Онда һәр ики һал арасында әлагәни белә ифадә едә биләрик:

$$Q = -\bar{Q} \quad \text{(удулан)}$$

$$-Q = \bar{Q} \quad \text{(ајрылан)}$$

Термодинамиканын биринчи ганунуну хүсуси һалда ики просесә (изохорик вә изобарик) тәтбиг едәк.

Термодинамиканын биринчи ганунун аналитик ифадәси

$$\delta Q = dU + PdV \qquad (3.23)$$

Изохорик просесдә $V = const$ олдуғундан $dV = 0$ олур, вә (3.23) тәнлијинин интегралламасындан алыныр ки:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \qquad (3.24)$$

Демəли, изохорик просесин истилији системин дахили енержисинин дəјишмəсинə бəрабəрдир.

Изобарик просесдə P=const олур вə (3.23) тəнлијинин интегралланмасы ашағыдакы ифадəни верир:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad (3.25)$$

Јə'ни изобарик просесин истилији системин енталпијасынын дəјишмəсинə бəрабəр олур.

(3.24), (3.25) тəнликлəриндəн алыныр ки, изохорик вə изобарик просесин истилији просесин кечид јолундан асылы олмајыб системин илк вə сон һалларындан асылыдыр. Һəмин асылылыг тəчрүби олараг илк дəфə 1840-чы илдə Һесс тəрəфиндəн ашкар едилмиш вə онун шəрəфинə Һесс гануну адландырылмышдыр. Демəли, Һесс гануну термодинамиканын биринчи ганунун ријази нəтичəсидир.

Һесс гануну термокимјанын əсас гануну олуб белə ифадə олунур: мəлум илкин маддəлəрдəн мүхтəлиф јолларла сон мəһсуллары алмаг мүмкүндүрсə, просесин һəр һансы јолдакы јекун истилији дикəр јолдакы јекун истилијинə бəрабəр олуб, кечид јолундан асылы дејилдир.

(3.24) вə (3.25) тəнликлəринə уғун олараг кимјəви реаксијаларын истилик еффекти сабит һəчмдə дахили енержинин дəјишмəсинə, сабит тəзјигдə исə енталпијанын дəјишмəсинə бəрабəрдир:

$$\bar{Q}_V = -\Delta U; \quad Q_P = -\Delta H \qquad (3.26)$$

Гəбул олунмуш үмуми гајдаја əсасəн ендотермик реаксијаларын истилик еффекти мүсбəт, екзотермик реаксијаларын истилик еффекти исə мəнфидир.

P=const да баш верəн просес үчүн енталпијанын дəјишмəсини ашағыдакы кими јаза билəрик:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \qquad (3.27)$$

Клапеjрон-Менделеjев тәнлиjинә көрә $P\Delta V=\Delta nRT$ олдуғундан:

$$\Delta H=\Delta U+\Delta nRT$$

jахуд

$$-Q_p = -Q_V + \Delta nRT \qquad (3.28)$$

Бурада Δn - газ фазада реаксиjа кедәркән грамолларын саjынын дәjишмәсидир. Әкәр реаксиjа конденсләшмиш системдә (реакентләр маjе вә бәрк фазада олдугда) кедәрсә

$$Q_p = Q_V \text{ олар.}$$

Реаксиjа газ фазада кедәрсә, онда Q_p вә Q_V бирибириндән фәргли ола биләр.

Термокимjәви реаксиjаларын тәнлиjи jазыларкән һәмин тәнликдә реакентләрин агрегатив фаза һаллары вә реаксиjанын истилик еффекти дә көстәрилир.

Мәсәлән:

$$PCl_5(\text{б})+H_2O(\text{г})\rightarrow POCl_3(\text{м})+2HCl(\text{г})+111{,}4 \text{ кЧ}$$

$$\Delta H=-111{,}4 \text{ кЧ}$$

Бу jазылыш көстәрир ки, сабит тәзjигдә һәмин реаксиjанын истилик еффекти 111,4 к.чоулдур.

Дәмирин оксидләшмәси мисалларында Һесс ганунуна әсасән реаксиjанын истилик еффектинин нечә һесабланмасыны изаһ едәк.

Дәмир 3-оксид бәрк фазада олан Fe вә газ фазада олан оксикендән ашағыдакы ики jолла алына биләр.

Биринчи јол:

$$2\ Fe(\delta)+15\ O_2(г)\rightarrow 2\ Fe_2O_3\ (\delta) \qquad \Delta H_1=-821\ кЧ.$$

Икинчи јол ики мәрһәләли олуб ашағыдакы кимидир:

$$2\ Fe(\delta)+O_2(г)\rightarrow 2\ FeO(\delta) \qquad \Delta H_2=-527\ кЧ.$$

$$2\ Fe(\delta)+0{,}5O_2(г)\rightarrow 2\ Fe_2O_3(\delta) \qquad \Delta H_1=-294\ кЧ.$$

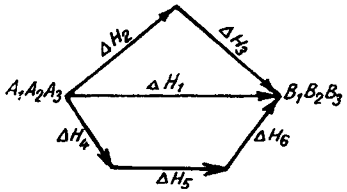
Һесс ганунуна әсасән реаксијанын биринчи јолдакы истилик еффекти икинчи истилик еффектинә бәрабәр олдуғундан јаза биләрик:

$$\Delta H_1=\Delta H_2+\Delta H_3$$

јахуд

$$821=-527+(-294)$$

Үмуми һалда верилмиш илкин A_1, A_2, A_3 маддәләриндән мүхтәлиф аралыг реаксијаларла сон B_1, B_2, B_3 мәһсуллары алмаг мүмкүндүрсә белә мүрәккәб реаксијанын истилик ефекти ајры-ајры аралыг реаксијаларын истилик еффектләринин чәминә бәрабәр олур (шәкил 10).



Шәкил 10.
Һесс ганунунун график изаһы

Јә'ни

$$\Delta H_1=\Delta H_2+\Delta H_3=\Delta H_4+\Delta H_5+\Delta H_6$$

јахуд

$$\overline{Q_1} = \overline{Q_2} + \overline{Q_3} = \overline{Q_4} + \overline{Q_5} + \overline{Q_6} \qquad (3.29)$$

Кимјәви реаксијаларын истилик еффектләрини һесабламаг үчүн реаксијаја кирән вә реаксијадан алынан маддәләрин әмәләкәлмә вә јанма истиликләриндән дә истифадә олунур.

Верилмиш бәсит маддәләрдән бир г-мол мүрәккәб маддәнин әмәлә кәлмәси реаксијасында ајрылан вә ја удулан истилијә маддәнин әмәләкәлмә истилији дејилир.

Шәрти олараг 1 атм.тәзјиг вә 25^{0}С-дә һесабланан әмәләкәлмә истилијинә маддәләрин стандарт әмәләкәлмә истилији дејилир.

Маддәләрин әмәләкәлмә истилијинә көрә кимјәви реаксијаларын истилик еффекти ашағыдакы кими һесабланыр:

$$Q = \sum n_{сон} \overline{Q}^{ә.к}_{сон} - \sum n_{илк} \overline{Q}^{ә.к}_{илк} \qquad (3.30)$$

(3.30) тәнлијиндән алыныр ки, реаксијанын истилик еффекти реаксијада алынан маддәләрин әмәләкәлмә истиликләринин чәми илә реаксијаја кирән маддәләрин әмәләкәлмә истиликләринин чәми фәргинә бәрабәрдир.

Верилмиш 1 граммол үзви маддәнин ән јүксәк валентли оксидләринә гәдәр јанмасы (оксидләшмәси) реаксијаларында алынан истилијә маддәнин јанма истилији дејилир.

Маддәләрин јанма истилијинә көрә реаксијаларын истилик еффекти белә һесабланылыр:

$$Q = \sum n_{илк} \overline{Q}^{јан}_{илк} - \sum n_{сон} \overline{Q}^{јан}_{сон} \qquad (3.31)$$

(3.31) тәнлијиндән алыныр ки, реаксијанын истилик еффекти реаксијаја кирән маддәләрин јанма истиликләринин чәми илә реаксијада алынан маддәләрин јанма истиликләринин чәминин фәргинә бәрабәрдир.

Мәсәлән, маје анилинин јанма истилији ашағыдакы реаксијанын истилик еффектинә бәрабәр олур:

$$C_6H_5NH_2(м) + 7\frac{3}{4}O_2(г) = 6CO_2(г)3\frac{1}{2}H_2O(м) + \frac{1}{2}N_2(г)$$

$$\Delta H_{јан} = -3396кЧ$$

Реаксијанын истилик еффектинин температурдан асылылығы. Г.Кирхоф гануну

Истилик еффектинин температурдан асылығыны мүәјјән етмәк үчүн $\Delta U = U_2 - U_1$ бәрабәрлијини сабит һәчмдә температура көрә диференсиаллајаг:

$$\left[\frac{d(\Delta U)}{dT}\right]_V = \left(\frac{dU_2}{dT}\right)_V - \left(\frac{dU_1}{dT}\right)_V \qquad (3.32)$$

(3.13) ифадәсинә әсасән (3.32) тәнлијини ашағыдакы кими јаза биләрик:

$$\left[\frac{d(\Delta U)}{dT}\right]_V = C_V^{сон} - C_V^{илк} = \Delta C_V \qquad (3.33)$$

Бурада $C_V^{илк}$ вә $C_V^{сон}$ реаксијаја кирән илкин маддәләрлә реаксија мәһсулларынын истилик тутумларыдыр.

$\Delta U = Q_V$ олдуғуну (3.33) тәнлијиндә нәзәрә алсаг:

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_V; \qquad \frac{dQ_V}{dT} = \Delta C_V$$

вә ја

$$\frac{d\overline{Q_V}}{dT} = -\Delta C_V \qquad (3.33\ а)$$

Аналожи олараг, сабит тәзјигдә истилик еффектинин температура көрә дәјишмәсини белә јаза биләрик:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p; \qquad \frac{dQ_p}{dT} = \Delta C_p;$$

вә ја

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = -\Delta C_p \qquad (3.34)$$

(3.33 а) вә (3.34) тәнликләрини 1858-чи илдә Кирхһоф вердијиндән онун шәрәфинә Кирхһоф тәнликләри адланыр.

(3.33 а) вә (3.34) тәнликләриндән алыныр ки, реаксијанын истилик еффектинин температур әмсалы реаксијада иштирак едән илк вә сон маддәләрин истилик тутумларынын дәјишмәсинә бәрабәрдир.

Кирхһоф ганунундан ашағыдакы нәтичәләр алыныр:

1) Реаксијаја кирән маддәләрин истилик тутуму, реаксијадан алынан маддәләрин истилик тутумундан бөјүкдүрсә ($C_{илк}>C_{сон}$) $\Delta C<0$ вә $\frac{d\bar{Q}}{dT}>0$ олур. Јә'ни бу һалда температурун артмасы илә реаксијанын истилик еффекти артыр, азалмасы илә азалыр.

2) Реаксијаја кирән маддәләрин истилик тутуму мәһсулларын истилик тутумундан кичикдирсә ($C_{илк}<C_{сон}$) $\Delta C>0$ вә $\frac{d\bar{Q}}{dT}<0$ олур. Јә'ни бу һалда температурун артмасы илә реаксијанын истилик еффекти азалыр, азалмасы илә артыр.

3) Реаксијаја кирән маддәләрин истилик тутуму, мәһсулларын истилик тутумуна бәрабәрдирсә ($C_{илк}=C_{сон}$) $\Delta C=0$ вә $\frac{d\bar{Q}}{dT}=0$ олур. Јә'ни бу һалда истилик еффекти температурдан асылы олмајыб сабит галыр.

T_1 температурунда реаксијанын истилик еффекти ΔU_1 мә'лумдурса ихтијари T_2 температурунда (V=const)

просесин истилик еффекти ΔU_2-ни һесабламаг үчүн (3.33 а) тәнлијини интегралламаг лазымдыр.

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT \qquad (3.35)$$

ΔC_V=const гәбул етсәк:

$$\Delta U_{T_2} - \Delta U_{T_1} + \Delta C_V (T_2 - T_1) \text{ олар.} \qquad (3.36)$$

Аналожи олараг реаксијанын сабит тәзјигдәки истилик еффекти үчүн ашағыдакы ифадәни јаза биләрик:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1) \qquad (3.37)$$

Бурада: ΔH_{T_2} - T_2-дәки реаксијанын P=const-да истилик еффектидир.

Мәсәлә.

T=500^{0}C температурда газ һалында асетонун метан вә карбон газындан әмәлә кәлмә реаксијанын истилик еффектини тә'јин етмәли вә һәмин реаксија

$$2CH_4(г)+CO_2(г)=CH_3COCH_3(г)+H_2O(г)+\Delta H$$

үчүн истилик еффектинин температурдан асылылыг тәнлијини тәртиб етмәли. Лазым олан әдәдләрин гијмәтләрини ујғун чәдвәлләрдән көтүрмәли.

Мә'лумдур ки, истилик еффектинин температурдан асылылығы Кирхһоф тәнлији илә ифадә олунур:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} - \frac{\Delta c'}{T}$$

Δa, Δb, Δc вә $\Delta c'$-и тә'јин етмәк үчүн истилик тутумунун температурдан асылылығыны

$$C_p = a + bT + CT^2$$

јахуд

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}$$

билмәк лазымдыр.

ΔH_0-ы тә'јин етмәк үчүн әввәлчә ΔH_{298}-ы билмәк лазымдыр, ΔH_{298} исә өз нөвбәсиндә илкин вә сон маддәләрин стандарт әмәлә кәлмә истиликләринә әсасән белә бир гајда үзрә һесабланыр:

$$\Delta H_{298} = \sum \left(n_{сон} \Delta H^{ә.к}_{298}\right)_{мәhс.} - \sum \left(n_{илк} \Delta H^{ә.к}_{298}\right)_{илк}$$

Мәсәләни һәлл етмәк үчүн лазыми кәмијјәтләрин әдәди гијмәтләрини 5-чи чәдвәлдән көтүрмәли.

Чәдвәл 5.

Бә'зи маддәләрин термодинамик гијмәтләри

Маддә	$\Delta H_{298} \cdot 10^{-6}$ Ч/кмол	$a \cdot 10^{-3}$	b	$c \cdot 10^{-8}$	$c \cdot 10^{3}$	Температур интервалы
		Чоул/кмол.дәр.				
H_2O (г)	-242,000	30,146	11,305	-	-	273-2000
CH_3COCH_3 (г)	-216,796	22,489	201,926	-	-63,576	298-1500
CO_2 (г)	-393,796	44,173	9,044	-8,541	-	298-1500
CH_4 (г)	-74,901	17,484	60,502	-	1,118	240-1500

Һәмин гијмәтләри тәнликдә јеринә јазсаг:

$$\Delta H_{298} = \left(\Delta H^{H_2O}_{298} + \Delta H^{CH_3COCH_3}_{298}\right) - \left(\Delta H^{CO_2}_{298} + 2\Delta H^{CH_4}_{298}\right) =$$

$$= \left[(-242{,}00 - 216{,}796) - (-393{,}796 - 2 \cdot 74{,}901)\right] \cdot 10^6 =$$

$$= 84{,}752 \cdot 10^6 \text{ Ч/кмол}$$

Кирхһоф тәнлијинә әсасән билирик ки:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}\left(T^2 - 298^2\right) -$$

$$-\frac{\Delta c}{3}\left(T^2 - 298^3\right) - \Delta c'\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

T=0 гəбул етсəк аларыг:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298} - \Delta a 298 - \frac{\Delta b}{2} 298^2 - \frac{\Delta c}{3} 298^3 + \frac{\Delta c'}{298}$$

бурадан көрүнүр ки, ΔH_0-ы һесабламаг үчүн Δa, Δb, Δc вə $\Delta c'$-и билмəк лазымдыр:

$$\Delta a = \sum a_{\text{мəһс}} - \sum a_{\text{илк}} = [(30{,}146 + 22{,}489) -$$

$$-(44{,}173 + 2 \cdot 17{,}487)] \cdot 10^3 = 26{,}512 \cdot 10^3;$$

$$\frac{\Delta b}{2} = \frac{1}{2}\left(\sum b_{\text{мəһ}} - \sum b_{\text{илк}}\right) = \frac{1}{2}[(11{,}305 + 201{,}926) -$$

$$-(9{,}044 + 2 \cdot 60{,}502)] = 41591;$$

$$\frac{\Delta c}{3} = \frac{1}{3}\left(\sum c_{\text{мəһ.}} - \sum c_{\text{илк}}\right) = \frac{1}{3}\left(\sum c_{\text{мəһ}} - \sum c_{\text{илк}}\right) =$$

$$= \frac{1}{3}(-63{,}567 - 2 \cdot 1{,}118) \cdot 10^{-3} = -21{,}934 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = -(-8{,}541) \cdot 10^8 = 8{,}541 \cdot 10^8;$$

$$\Delta H_0 = 84752 \cdot 10^3 + 26{,}512 \cdot 10^3 \cdot 298 - 41{,}591 \cdot 298^2 +$$

$$+ 21{,}934 \cdot 10^{-3} \cdot 298^3 + \frac{8{,}541 \cdot 10^8}{298} = 97486{,}4 \cdot 10^3 \text{ Ч / кмол};$$

$$\Delta H_{T=500} = 97486{,}4 \cdot 10^3 - 26{,}512 \cdot 10^3 \cdot 500 + 41{,}591 \cdot 500^2 -$$

$$- 21{,}934 \cdot 10^3 \cdot 500^3 - \frac{8{,}541 \cdot 10^8}{500} = 92179{,}4 \cdot 10^3 Ч / кмол.$$

Термодинамиканын 2-чи гануну

Термодинамиканын биринчи гануну мүхтәлиф физики-кимјәви просесләр заманы енержи мүбадиләсинин ганунаујғунлугларыны өјрәнмәјә имкан верирсә дә, бир сыра мәсәләләри (просесин һансы истигамәтдә кетмәсини, гатылыгларын һансы нисбәтдә дәјишмәсини, реаксијанын таразлыг һалынын јаранмасыны, температур вә тәзјигин һәмин таразлыға нечә тә'сир көстәрмәсини вә с.) изаһ едә билмир. Һәмин мәсәләләрин арашдырылмасы илә термодинамиканын икинчи гануну мәшғул олур. Башга сөзлә, термодинамиканын икинчи гануну просесин истигамәтини, сәрһәдини, таразлыг һалыны вә башвермә имканыны өјрәнир.

Термодинамиканын икинчи ганунуну арашдырмаздан әввәл бә'зи анлајышларла таныш олаг.

Баш вермәси үчүн кәнардан мүәјјән харичи иш көрүлмәсини тәләб едән просесләрә гејри-тәбии вә ја мәнфи просесләр дејилир. Мәсәлән, мүәјјән күтләли чисмин һүндүрлүјә галдырылмасы, бир нөгтәдән дикәр нөгтәјә көчүрүлмәси, чәрәјанын тә'сирлә аккумулјаторун долдурулмасы, соручу насосларын көмәјилә ваакумун әлдә олунмасы вә с. мәнфи просеслərдир. Һәмин просесләрин баш вермәси үчүн мүтләг харичдән мүәјјән иш көрмәк лазымдыр.

Кәнардан һеч бир харичи иш көрүлмәдән өз-өзүнә баш верә билән просесләрә исә тәбии вә ја мүсбәт просесләр дејилир. Мәсәлән, истилијин јүксәк температурлу чисимдән ашағы температурлу чисимә кечмәси, мадДәнин чох гатылыглы һиссәдән аз гатылыглы һиссәјә диффузија-

сы, металларын коррозијасы, адсорбсија вә с. тәбии просесләрдир.

Бүтүн мүсбәт вә мәнфи просесләр өз нөвбәсиндә дөнәр вә дөнмәјән просесләрә ајрылыр.

Просес баш вердикдән сонра системи вә ону әһатә едән мүһити илкин һала гајтармаг мүмкүн дејилдирсә белә просесә дөнмәјән просес дејилир. Мәсәлән, истилијин гајнар чисимдән сојуг чисимә кечмәси дөнмәјән просесдир.

Просес баш вердикдән сонра системи вә ону әһатә едән мүһити тәмамилә илкин һала гајтармаг мүмкүндүрсә белә просесә дөнәр просес дејилир. Дөнәр просес заманы систем таразлыг һалында олур. Просесин дөнәр вә дөнмәјән олмасы просесин апарылма шәраитиндән асылы олур.

Бүтүн дөнмәјән просесләрдә термодинамик параметрләр бәрабәрләшмә истигамәтиндә дәјишир.

Просесләр таразлыг вә гејри-таразлыг олмагла да ики јерә ајрылыр. Просес заманы системин мүхтәлиф һиссәләриндә термодинамик параметрләр (температур, тәзјиг вә с.) мүхтәлиф оларса белә просесә гејри-таразлыг просеси вә ја таразлыгда олмајан просес дејилир. Гејри-таразлыг просесинин баш вермәси нәтичәсиндә систем таразлыг һалы аламаға чалышыр.

Просес заманы системин бүтүн һиссәләриндә термодинамик параметрләр ејни оларса, белә һал таразлыг просеси адланыр. Таразлыг просеси заманы систем таразлыг һалында олур.

Таразлыг вә дөнәр просесләри төрәтмәк практик мүмкүн дејилдир.

Биринчи ганунда олдуғу кими термодинамиканын икинчи гануну да тәчрүби мә'луматларын үмумиләшдирилмәси нәтичәсиндә бир нечә постулат шәклиндә сөјләнмишдир.

Клаузиус постулаты. Истилик исти чисимдән сојуг чисимә өз-өзүнә кечә билдији һалда, сојуг чисимдән исти чисимә өз-өзүнә кечә билмәз.

Томсон постулаты. Елә просесләр мүмкүн дејилдир ки, онун нәтичәсиндә верилән истилијин һамысы тәмамилә ишә чеврилә билсин.

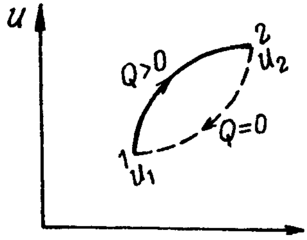
Оствалд постулаты. Икинчи нөв даими мүһәррик дүзәлтмәк мүмкүн дејилдир.

Икинчи нөв даими мүһәррик дедикдә елә машын нәзәрдә тутулур ки, о анчаг әтраф мүһитдән удулан истилик һесабына иш көрә билсин.

Карно постулаты. Истилик мүһәррикләринин фајдалы иш әмсалы ишчи чисмин тәбиәтиндән асылы олмајыб, гыздырычынын вә сојудучунун температурларындан асылы олур.

Көстәрилән постулатларла ифадә олунан икинчи ганунy Каратеодори принсипинә әсасән садә вә ајдын шәкилдә әсасландырмаг олар. Һәмин принсипин маһијјәтини арашдыраг.

Фәрз едәк ки, систем истилик удмагла биринчи јолла 1 һалындан 2 һалына кечир (шәкил 11) вә јенидән адиабатик просеслә (истилик мүбадиләси олмадан) икинчи бир јолла 2 һалындан илкин һалына гајыдыр.



Шәкил 11. Каратеодори принсипинин чыхарышына аид график

Просесин дүзүнә вә әксинә јоллары үчүн термодинамиканын биринчи ганунуну ашағыдакы кими јаза биләрик:

$$Q=\Delta U+A_1; \quad Q=-\Delta U+A_2$$

Просес даирәви олдуғундан аларыг ки:

$$Q=(A_1+A_2) \qquad (3.38)$$

Бурадан алыныр ки, даирәви просес нәтичәсиндә систем илкин 1 һалына гајытмалы вә систем тәрәфиндән

удулан истилијин һамысы ишә сәрф олунмалыдыр, бу исә икинчи ганунун Томсон постулатына әсасән гејри-мүмкүндүр.

Һәмин гејри-мүмкүнлүк Каратеодори принсипинин әсасыны тәшкил едир вә белә ифадә олунур: термодинамик системин ихтијари һалынын билаваситә јахынлығында елә һаллар вардыр ки, һәмин һаллары истилик мүбадиләси олмадан адиабатик јолла әлдә етмәк мүмкүн дејилдир.

Каратеодори принсипиндән ајдын олур ки, јени бир һал функсијасы мөвчуддур вә о просесин истилији илә бағлыдыр. Белә ки, истилик һал функсијасы олмаса да онун системә верилмәси системин һал функсијасыны дәјишдирир. Һәмин һал функсијасына ентропија дејилир вә S илә ишарә олунур. Јә'ни:

$$\Delta S=f(Q) \tag{3.39}$$

Дөнәр просесләр үчүн термодинамиканын 2-чи гануну

Дөнәр просесләр үчүн ентропија һал функсијасынын истиликдән асылығыны тапсаг, онда параметрләрин сонсуз кичик дәјишмәсилә баш верән просес үчүн термодинамиканын биринчи ганунуну ашағыдакы кими јаза биләрик:

$$\delta Q=dU+\delta A \tag{3.40}$$

просес дөнәрдирсә вә харичи тәзјиг гүввәләринә гаршы анчаг механики иш көрүлүрсә, онда

$$\delta A_g=pdV \tag{3.41}$$

(3.41) ифадәсини вә $dU=nc_VdT$ олдуғуну (2.40) тәнлијиндә нәзәрә алсаг

$$\delta Q_g = nc_V dT + pdV \tag{3.42}$$

Бурада: n -газын граммоларынын сајыны көстәрир.

Идеал газ үчүн

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} \tag{3.43}$$

Онда (3.42) тәнлијинин бир мол газ үчүн ашағыдакы кими јазмаг олар:

$$\delta Q = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \tag{3.44}$$

(3.44) тәнлијини һәр тәрәфини Т-ә бөлүб мүәјјән чевирмә апарсаг:

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V d\ln T + R d\ln V \tag{3.45}$$

Бурада: $\frac{\delta Q}{T}$ - нисбәти елементар чеврилмиш истилији адланыр.

Идеал газын истилик тутуму һәчмдән асылы олмадығы үчүн (3.45) тәнлијиндән көрүнүр ки:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial \ln V}\right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial \ln T}\right)_T = 0 \tag{3.46}$$

демәли, $\frac{\delta Q}{T}$ чеврилмиш истилији идеал газ үчүн ентропија һал функсијасыны там диференсиалыны ифадә едир, јә'ни:

$$dS = \frac{\delta Q_g}{T} \tag{3.47}$$

Ентропија системдә олан маддә мигдарындан асылы олуб аддитивлик ганунуна табедир. Јә'ни таразлыгда олан системин ентропијасы онун ајры-ајры һисәләринин ентропијалары чәминә бәрабәрдир.

Идеал газ үчүн чыхарылмыш (3.47) тәнлији ихтијари маддәдән тәшкил олунмуш систем үчүн дә өдәнилир. (3.47) тәнлији дөнәр просесләр үчүн термодинамиканын икинчи ганунунун ријази ифадәсидир.

$$TdS=\delta Q_g \quad (3.47\ a)$$

Адиабатик дөнәр просес үчүн:

$$\delta Q_g=0 \quad \text{вә} \quad dS=0 \quad (3.48)$$

Дөнәр просес сонлу дәјишмә илә баш верәрсә:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (3.49)$$

Ихтијари даирәви просес үчүн ентропијанын дәјишмәси сыфра бәрабәрдир:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q_g}{T} = 0 \quad (3.50)$$

Мәсәлә.

Температуру $T_{Ar}=293^0C$, тәзјиги $P^0_{Ar}=1,0133\text{-}10^5$ н/м^2 олан бир киломол аргонун температуру $T_{N_2}=323^0C$ вә тәзјиги $P^0_{N_2}=1,0133\text{-}10^5$ н/м^2 олан ики киломол азотла гарышмасы заманы ентропија дәјишмәсини тә'јин етмәли. Гарышығын тәзјиги $P_г=1,0133\text{-}10^5$ н/м^2-дыр. Верилмиш температур интервалында һәмин газларын истиик тутумлары сабит олуб $C_V^{N_2}=20,935\cdot10^3$ Ч/кмол.дәр, $C_V^{Ar}=12,561\cdot$

$\cdot 10^{3}$ Ч/кмол.дәр-дир. Компонентләри идеал газ кими гәбул етмәли.

Мә'лумдур ки, $\Delta S = \Delta S_{Ar} + \Delta S_{N_2}$.

Гарышдырдыгдан сонра газларын парсиал тәзјигини P_{Ar} вә P_{N_2}-лә ишарә едәк. Гарышығын температуруну тә'јин етмәк үчүн белә бир тәнликдән истифадә етмәк лазымдыр:

$$C_V^{Ar} n_{Ar}\left(T_г - T_{Ar}\right) = C_V^{Ar} n_{N_2}\left(T_{N_2} - T_г\right) = 12{,}561 \cdot$$

$$\cdot 10^3\left(T_г - 293\right) = 20{,}935 \cdot 10^3 \cdot 2\left(323 - T_г\right)$$

бурадан $T_г$=316,07

$$\Delta S_{Ar} = C_p^{Ar} \ln \frac{T_г}{T_{Ar}} + R \ln \frac{P_{Ar}^0}{P_{Ar}}$$

$$\Delta S_{N_2} = 2\left(C_p^{N_2} \ln \frac{T_г}{T_{N_2}} + R \ln \frac{P_{N_2}^0}{P_{N_2}}\right)$$

Далтон ганунуна көрә һәр бир газын парсиал тәзјиги белә олар:

$$P_{Ar} = P_г \cdot N_{Ar} = 1{,}0133 \cdot 10^5 \cdot 0{,}333 = 0{,}3374 \cdot 10^5 H/м^2$$

$$P_{N_2} = P \cdot N_{Ar} = \left(1{,}0133 - 0{,}3374\right) \cdot 10^5 = 0{,}6579 \cdot 10^5 H/м^2$$

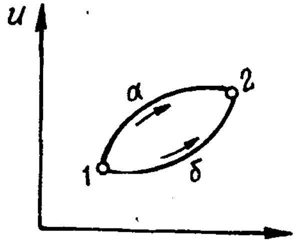
$$\Delta S_{Ar} = 20{,}876 \cdot 10^3 \cdot 2{,}3 \lg \frac{316{,}07}{293} + 8{,}315 \cdot 10^3 \cdot 2{,}3 \lg 3 = 10{,}761 \cdot 10^3 Ч/дәр$$

$$\Delta S_{N_2} = \left(29{,}250 \cdot 10^3 \cdot 2{,}3 \lg \frac{316{,}07}{323} + 8{,}315 \cdot 10^3 \cdot 2{,}3 \lg \frac{3}{2}\right) \cdot 2 = 5{,}598 \cdot 10^3 Ч/дәр$$

$$\Delta S = \left(10{,}761 + 5{,}598\right) \cdot 10^3 = 16{,}359 \cdot 10^3 Ч/дәр$$

Дөнмәјән просесләр үчүн термодинамиканын 2-чи гануну

Фәрз едәк ки, систем 1 һалындан 2 һалына һәм дөнмәјән просесин α јолу илә, һәм дә дөнәр просесин δ јолу илә кечә биләр (шәкил 12).



просесин јолу

***Шәкил 12.* Дөнмәјән вә дөнәр просесин кечид јолларынын графики**

Дөнмәјән просес үчүн термодинамиканын биринчи ганунуну belә јаза биләрик:

$$\delta Q_{g\text{-}м}=dU+\delta A_{g\text{-}м} \qquad (3.51)$$

Дөнәр просес үчүн һәмин ифадә

$$\delta Q_{g}=dU+\delta A_{g} \qquad (3.52)$$

(3.51)-дән (3.52)-ни чыхсаг даирәви просес үчүн аларыг:

$$\delta Q_{g\text{-}м}-\delta Q_{g}=\delta A_{g\text{-}м}-\delta A_{g} \qquad (3.53)$$

Һәр ики просес (дүзүнә вә әксинә) дөнәрдирсә (3.53) тәнлији сыфра бәрабәрдир, чүнки һәр ики истигамәтдә дөнәр просес апарылдығындан сонра нә системдә, нә дә ону әһатә едән мүһитдә һеч бир дәјишиклик баш вермир.

(3.53) бәрабәрлијинин һәр ики тәрәфи сыфырдан бөјүкдүрсә, бу о демәкдир ки, систем тәрәфиндән удулан истилијин һамысы тәмамилә ишә чеврилмишдир, бу һал исә Томсон постулатына зиддир.

(3.53) бәрабәрлијинин һәр ики тәрәфи сыфырдан кичикдирсә, демәли көрүлән иш тәмамилә истилијә чеврилмишдир. Бу һал термодинамиканын икинчи ганунуна зидд дејилдир.

Демәли, дөнмәјән просесләри ашағыдакы ики бәрабәрсизликлә характеризә етмәк олар:

$$\delta Q_{g\text{-м}}<\delta Q_g \quad \text{вә ја} \quad \delta Q_{g\text{-м}}<Q_g \qquad (3.54)$$

$$\delta A_{g\text{-м}}<\delta A_g \quad \text{вә ја} \quad \delta A_{g\text{-м}}<A_g \qquad (3.55)$$

(3.55)-дән алыныр ки, ихтијари дөнмәјән просесин иши дөнәр просесин ишиндән кичик олур. Она көрә дә дөнәр просеслэрдәки иш максимум иш адланыр:

$$\delta A_g=\delta A_{max} \quad \text{вә ја} \quad A_g=A_{max} \qquad (3.56)$$

Иш көрүнмәдән баш верән просесә там дөнмәјән просес дејилир.

(3.54) тәнлијиндән көрүнүр ки, дөнмәјән просесин истилији дөнәр просесин истилијиндән кичикдир. Она көрә дә (3.47) тәнлијинә әсасән јаза биләрик:

$$dS > \frac{\delta Q_{g-м}}{T} \qquad (3.57)$$

јахуд

$$TdS > \delta Q_{g-м}$$

вә ја

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{g-м}}{T} \qquad (3.58)$$

Дөнмәјән просесләрдән ибарәт олан тсикл үчүн (3.50)-ә әсасән јаза биләрик:

$$\oint \frac{\delta Q_{g-м}}{T} < 0 \qquad (3.59)$$

(3.57) вә (3.59) тәнликләри дөнмәјән просесләр үчүн термодинамиканын икинчи ганунунун ријази ифадәсидир:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \tag{3.60}$$

јахуд

$$TdS \geq \delta Q \tag{3.60 a}$$

Термодинамиканын биринчи ганунуна әсасән δQ-нүн ифадәсини (3.60 а)-да нәзәрә алсаг

$$TdS \geq dU + \delta A \quad \text{олар.} \tag{3.61}$$

Дөнмәјән просесләр үчүн термодинамиканын икинчи гануну ентропијанын варлығы вә артмасы ганунудур. Белә ки, тәчрид олунмуш системдә дөнмәјән просес баш вердикдә системин ентропијасы артыр:

$$dS>0 \quad \text{вә} \quad \Delta S>0 \tag{3.62}$$

Характеристик функсијалар

Характеристик функсијалар дедикдә, елә термодинамик функсијалар нәзәрдә тутулур ки, онларын васитәсилә системин термодинамик хассәләрини ашкар шәкилдә ифадә етмәк мүмкүн олсун.

Кимјәви термодинамикада әсас е'тибарилә беш характеристик функсијадан (дахили енержи, енталпија, ентропија, изохор-изотермик потенсиал вә изобар-изотермик потенсиал) истифадә олунур.

Ентропијадан башга галан дөрдү термодинамик потенсиаллар да адланыр.

Дахили енержи

Дөнәр просесләр үчүн термодинамиканын биринчи вә икинчи ганунларынын бирләшмиш аналитик ифадәси беләдир:

$$TdS=dU+PdV \qquad (3.63)$$

Бурадан

$$dU=TdS-PdV \qquad (3.64)$$

(3.64) тәнлијиндән көрүнүр ки, дахили енержи ентропија илә һәчмин функсијасыдыр, јә'ни $U=f(S,V)$-дир.

Бурадан дахили енержинин там диференсиалыны алсаг:

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \qquad (3.65)$$

(3.64) вә (3.65) тәнликләринә әсасән јаза биләрик:

$$TdS-PdV=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \qquad (3.66)$$

(3.66) тәнлијинин сағ вә сол тәрәфләринин мүгајисәсиндән алыныр ки:

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{вә} \quad P=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \qquad (3.67)$$

(3.67) тәнлијиндән алыныр ки, мүтләг температур сабит һәчмдә ентропијанын дәјишмәсилә дахили енержинин дәјишмәсинин өлчүсү, һәмчинин тәзјиг сабит ентропијалы системләрдә һәчмин артмасы илә дахили енержинин азалмасынын өлчүсүдүр.

Демәли, дахили енержи ентропија илә һәчмин функсијасыдыр. Она көрә дә сабит һәчмли вә сабит ентропијалы системләрдә просесин истигамәтини тә'јин етмәк үчүн дахили енержи һал функсијасындан истифадә олунур. Белә ки, сабит ентропијалы вә сабит һәчмли системләрдә елә просесләр тәбии олараг өз-өзүнә баш верә биләр ки, системин дахили енержиси азалма истига-

мәтиндә дәјишилсин. Системин таразлыг һалында дахили енержи минимум гијмәт алыр.

Енталпија

Енталпијанын H=U+PV ифадәсини дифференсиаллаcаг:

$$dH=dU+PdV+VdP \qquad (3.68)$$

алыныр.

Термодинамиканын биринчи вә икинчи ганунларынын бирләшмиш аналитик ифадәсини (3.68) тәнлијиндә нәзәрә алсаг:

$$dH=TdS+VdP \qquad (3.69)$$

бурадан алыныр ки, енталпија ентропија илә тәзјигин функсијасыдыр, јә'ни

$$H=f(S,P)$$

Онда енталпијанын там дифференсиалыны јазсаг:

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \qquad (3.70)$$

(3.69) вә (3.70) тәнликләринә әсасән јаза биләрик:

$$TdS-VdP=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \qquad (3.71)$$

(3.71) тәнлијинин сағ вә сол тәрәфләринин мүгајисәсиндән алыныр:

$$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad \text{вə} \quad V=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \qquad (3.72)$$

(3.72) ифадәләриндән көрүнүр ки, мүтләг температур сабит тәзјигдә ентропијанын дәјишмәсилә енталпијанын дәјишмәсинин өлчүсү, һәмчинин һәчм, сабит ентропијалы сисетмләрдә тәзјигин дәјишмәсилә енталпијанын дәјишмәсинин өлчүсүдүр.

Она көрә дә сабит ентропијалы вә сабит тәзјигли системләрдә баш верән просесин истгамәтини тә'јин етмәк үчүн енталпија һал функсијасындан истифадә олунур. Белә системләрдә елә просесләр өз-өзүнә баш верә биләр ки, системин енталпијасы азалма исигамәтиндә дәјишсин. Системин таразлыг һалында енталпија минимум гијмәт алыр.

Изохор-изотермик потенсиал

Мә'лумдур ки, тәчрид едилмиш системләрдә просесин истигамәтини тә'јин етмәк үчүн ентропија һал функсијасындан истифадә олунур.

Дөнәр просесләр үчүн термодинамиканын биринчи вә икинчи ганунларынын бирләшмиш аналитик ифадәси

$$TdS=dU+dA \qquad (3.73)$$

бурадан

$$dA=TdS-dU \qquad (3.73\ a)$$

Сабит температурда (3.73 а)-ны интеграллајаг:

$$A_{max}=(U_1-TS_1)-(U_2-TS_2) \qquad (3.74)$$

(3.74) тәнлијиндән көрүнүр ки, изотермик шәраитдә баш верән просесин максимал иши (U-TS) функсијасынын илк вә сон һаллардакы фәргинә бәрабәрдир. Һәмин

функсиjа изохор-изотермик, jа сабит һәчмдәки сәрбәст енержи, jа да Һелмһолс енержиси адланыр вә F-лә ишарә олунур, jә'ни:

$$F=U-TS \quad (3.75)$$

Бундан истифадә едәрәк (3.74) тәнлиjини belә jаза биләрик:

$$A_{max}=F_1-F_2=-\Delta F \quad (3.76)$$

(3.76) тәнлиjиндән алыныр ки, просесин максимал иши изохор потенсиалын азалмасы һесабына көрүлүр.

(3.75) ифадәсиндән дахили енержини тапсаг:

$$U=F+TS \quad (3.77)$$

Демәли системин дахили енержиси ики енержинин чәминә бәрабәрдир F илә TS. Дахили енержинин ишә чеврилән һиссәсинә сәрбәст енержи F вә ишә чеврилмәjән һиссәсинә бағлы енержи TS деjилир.

(3.75) тәнлиjни диференсиалласаг:

$$dF=-TdS+dU-SdT$$

бурадан

$$dF=-dA-SdT$$

jахуд

$$dF=-PdV-SdT \quad (3.78)$$

(3.78) тәлиjиндән көрүнүр ки, изохор потенсиал, һәчм илә температурун функсиjасыдыр, jә'ни $F=f(V,T)$

Бурадан изохор потенсиалын там диференсиалыны алсаг:

$$dF=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV+\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \text{ олар.} \quad (3.79)$$

(3.78) вә (3.79) тәнликләринин мүгајисәсиндән

$$-PdV - SdT = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \qquad (3.80)$$

Бурадан

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T; \qquad S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad (3.81)$$

Она көрә дә сабит һәчмли вә сабит температурлу системләрдә баш верән просесин истигамәтини вә таразлыг һалыны тә'јин етмәк үчүн изохор потенсиалдан истифадә олунур.

(3.81)-и (3.75) тәнлијиндә нәзәрә алсаг:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad (3.82)$$

Бу тәнлији сабит температурда системин ики һалы үчүн јазаг:

$$F_1 = U_1 + T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V$$

$$F_2 = U_2 + T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V$$

Бунлары тәрәф-тәрәфә чыхсаг:

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T\left[\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T}\right]_V \qquad (3.83)$$

јахуд

$$-\Delta F = -\Delta U - T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \qquad (3.83\text{ a})$$

(3.83 а)-нын һәр тәрәфини мәнфи ваһидә вурсаг:

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \qquad (3.83\ б)$$

(3.76)-ны вә $\Delta U=-Q_V$ олдуғуну (3.83 а)-да нәзәрә алсаг:

$$A_{max} = -Q_V + T\left(\frac{\partial A_{max}}{\partial T}\right)_V \text{ олар.} \qquad (3.84)$$

(3.83), (3.83 б) вә (3.84) тәнликләринә сабит һәчмдә Киббс-Һелмһолс тәнликләри дејилир.

Изобар-изотермик потенсиал

Әввәлдә көстәрдик ки, изохор потенсиалдан V,T=const-лы системләрдә просесин истигамәтини вә таразлыг һалыны тә'јин етмәк үчүн истифадә олунур. Лакин сәнаје вә техникада әксәр просесләр P,T=const шәраитиндә апарылыр. Она көрә дә белә системләрдә баш верән просесин истигамәтини тә'јин етмәк үчүн максимал фајдалы ишлә ($A'max$) әлагәдар олан һал функсијасындан, изобар-изотермик потенсиалдан G истифадә олунур.

Мә'лумдур ки, техникада һәчмин дәјишмәсилә көрүлән ишдән әлавә һәчм дәјишилмәдән көрүлән иш дә вардыр. Һәмин ишә максимал фајдалы иш дејилир. Онда

$$dA = dA'_{max} + PdV \qquad (3.85)$$

(3.85) ифадәсини нәзәрә алмагла термодинамиканын биринчи ганунуну белә јаза биләрик:

$$dQ = dU + dA'_{max} + PdV \qquad (3.86)$$

Термодинамиканын икинчи ганунуна көрә dQ=Tds олдуғундан:

$$Tds = dU + dA'_{max} + PdV$$

Бурадан

$$dA'_{max} = Tds - dU - PdV \qquad (3.87)$$

P,T=const шәраитиндә (3.87)-ни интегралладыб мүәјјән груплашдырма апарсаг, аларыг:

$$A'_{max} = (U_1 + PV_1 - TS_1) - (U_2 + PV_2 - TS_2)$$

H=U+PV олдуғундан

$$A'_{max} = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2) \qquad (3.88)$$

(3.88) тәнлијиндән көрүнүр ки, P,T=const шәраитиндә баш верән просесин максимал фајдалы иши H-TS функсијасынын илк вә сон һаллардакы фәргинә бәрабәр олур. Һәмин функсија сабит тәзјигдәки сәрбәст енержи вә јахуд изобар-изотермик потенсиал адланыр, јә'ни:

$$G=H-TS \qquad (3.89)$$

Буну (3.88) тәнлијиндә нәзәрә алсаг:

$$A'_{max} = G_1 - G_2 = -\Delta G \qquad (3.90)$$

(3.75)-и (3.89)-да нәзәрә алсаг:

$$G=H-TS=U-TS+PV=F+PV \qquad (3.91)$$

(3.91) тәнлијини дифференсиаллајаг:

$$dG=dF+PdV+VdP \qquad (3.92)$$

(3.78)-и (3.92)-дә јеринә јазсаг:

$$dG=-SdT+VdP \tag{3.93}$$

Бурадан алыныр ки, изобар потенсиал тәзјиглә температурун функсијаыдыр. Јә'ни

$$G=f(P,T)$$

Бурадан G-нин там диференсиалыны алсаг:

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP+\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \tag{3.94}$$

(3.93)-лә (3.94)-үн мүгајисәсиндән

$$V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T; \qquad S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{3.95}$$

Демәли изобар потенсиал P,T=const олан системләрдә баш верән просесин истигамәтини вә таразлыг һалыны тә'јин етмәк үчүн истифадә олунур. (3.95)-и (3.89)-да нәзәрә алсаг:

$$G=H+T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{3.96}$$

Бу тәнлији сабит температур үчүн системин ики һалына ујғун шәкилдә јазсаг:

$$G_1=H_1+T\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P$$

$$G_2=H_2+T\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P$$

Бу ифадәләри тәрәф-тәрәфә чыхсаг:

$$G_1 - G_2 = H_1 - H_2 + T\left[\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial T}\right]_P \qquad (3.97)$$

Јахуд

$$-\Delta G = -\Delta H - T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \text{ алырыг.} \qquad (3.98)$$

Бунун һәр тәрәфини мәнфи ваһидә вурсаг:

$$\Delta G = -\Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad (3.99)$$

(3.90)-ы вә $\Delta H = -\bar{Q}_P$ олдуғуну (3.98)-дә нәзәрә алсаг:

$$A'_{max} = -\bar{Q}_P + T\left(\frac{\partial A'_{max}}{\partial T}\right)_P \qquad (3.100)$$

(3.97) вә (3.100) тәнликләринә сабит тәзјигдә Киббс-Һелмһолс тәнликләри дејилир.

Мәсәлә.

Стандарт шәраитдә (P=1 атм, t=25^{0}C)

C_2H_2+2H_2O=CH_3COOH(м)+H_2 реаксијасы үчүн характеристик функсијаларын дәјишмәсини ΔU, ΔH, ΔF, ΔG, ΔS тә'јин етмәли. Лазыми гијмәтләри термодинамик гијмәтләр чәдвәлиндән (чәдвәл 6) көтүрмәли.

Һəлли.

$$\Delta H_{298} = \sum\left(\Delta H_{298}^{ə.к}\right)_{маһс} - \sum\left(\Delta H_{298}^{ə.к}\right)_{илк} = [(-487{,}367) -$$

$$-(-2.286{,}043 + 226{,}910)]\cdot 10^6 = 142{,}191\cdot 10^6\cdot 10^6 Ч/мол$$

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298} - P\Delta V = \Delta H_{298} - \Delta nRT$$

Һесабатда Δn анчаг газ маддəлəр үчүн нəзəрə алыныр, онда:

$$\Delta n = n_{H_2} - n_{C_2H_2} = 1 - 1 = 0$$

Ујғун олараг $\Delta U_{298}=\Delta H_{298}$.

Һесс ганунуна көрə:

$$\Delta G = \sum\left(\Delta G_{298}^{ə.к}\right)_{маһс} - \sum\left(\Delta G_{298}^{ə.к}\right)_{илк} = [(-392{,}741) -$$

$$-(-2.237{,}361 + 209{,}350)]\cdot 10^6 = -127{,}369\cdot 10^6 Ч/мол$$

$$\Delta F_{298}=\Delta G_{298}-P\Delta V$$

Һəмин реаксија үчүн $P\Delta V=0$ олдуғу үчүн

$$\Delta F_{298}=\Delta G_{298}$$

Нəһајəт:

$$\Delta S_{298} = \sum\left(S_{298}\right)_{маһс} - \sum\left(S_{298}\right)_{илк} = [(130{,}680 + 159{,}943) -$$

$$-(200{,}963 + 2\cdot 69{,}990)]\cdot 10^3 = -50{,}023\cdot 10^3 Ч/к.мол.дəр.$$

Чәдвәл 6.

Бәсит маддәләр вә бирләшмәләр үчүн термодинамик гиjмәтләр

Маддә	$\Delta H_{298}\cdot 10^{-6}$ Ч/кмол	$\Delta G_{298}\cdot 10^{-6}$ Ч/кмол	$S_{298}\cdot 10^{-3}$ Ч/кмол. дәр	$a\cdot 10^{3}$ Ч/кмол. дәр	b Ч/кмол. дәр	$c^{1}\cdot 10^{8}$ Ч/кмол. дәр	$c\cdot 10^{2}$ Ч/кмол. дәр	Темпера-тур интервалы ^0C	$Cp\cdot 10^{-3}$ Ч/кмол. дәр $T=298^0$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C (графит)	0	0	5,698	17,167	4,271	-8,794	-	298-2300	8,667
CaO (кр)	-636,005	-604,603	39,776	48,862	4,522	-6,532	-	298-1800	42,863
$CaCO_3$	-1207,740	-1129,569	92,951	104,591	21,940	-25,549	-	298-1200	81,940
$Ca(OH)_2$	-987,295	-897,400	76,203	84,577	-	-	-	276-373	84,577
Cl_2(г)	0	0	223,108	36,720	1,047	-2,525	-	273-1500	33,956
CO(г)	-110,604	-137,367	198,049	27,634	5,024	-	-	790-2500	29,162
CO_2(г)	-393,795	-394,667	213,788	44,173	9,044	-8,541	-	298-2500	37,155
$COCl_2$(г)	-223,167	-210,648	289,447	67,205	12,117	-9,040	-	258-1000	70,753
COS(г)	-137,337	-169,364	231,708	48,150	8,458	-8,206	-	298-1800	41,535
Cu (г)	0	0	33,328	24,578	4,187	-1,202	-	273-1357	24,494
CuCl(г)	-134,821	-118,911	91,695	43,693	40,614	-	-	273-695	56,106
H_2(г)	0	0	30,680	29,100	-0,837	-	2,097	300-1500	28,848
HCl (г)	-92,378	-95,334	186,811	26,545	4,606	1,089	-	248-2000	29,141
HF(г)	-268,805	-270,899	173,635	27,718	2,931	-	-	273-2000	29,141
HJ(г)	-25,959	1,298	206,461	26,336	5,945	0,921	-	298-1000	29,141
H_2O(г)	-242,000	-228,758	188,859	30,146	11,305	-	-	273-2000	33,592
H_2O(м)	-286,043	-237,861	69,990	75,349	-	-	-	298	75,349
H_2S(г)	-20,160	-33,044	205,791	20,309	15,701	-	-	273-1300	33,998

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MgO(кр)	-602,253	-569,976	26,797	42,624	7,285	-6,197	-	273-2073	37,432
$Mg(OH)_2$(кр)	-925,327	-834,343	63,182	43,545	11,305	-	-	292-323	77,083
N_2(г)	0	0	191,626	27,885	4,271	-	-	273-2500	29,141
NH_3(г)	-46,224	-16,647	192,644	29,811	25,499	-1,666	-	273-1400	35,673
NH_4Cl(г)	-313,816	-213,746	133,147	41,033	154,081	-	-	273-4576	87,090
NO(г)	89,924	90,439	210,350	29,602	3,852	-0,586	-	273-1500	29,883
NO_2(г)	33,873	51,877	240,627	42,958	8,541	-6,741	-	298-2000	37,934
N_2O_4(г)	9,678	98,353	30,452	83,949	39,776	-14,906	-	298-1000	79,134
O_2(г)	0	0	205,175	31,486	3,391	-3,768	-	272-2000	29,393
Pb(кр)	0	0	64,940	23,950	8,709	-	-	273-6005	26,838
PbO(кр)	-218,017	-188,624	69,504	44,382	16,748	-	-	273-544	48,589
$PbCl_2$(кр)	-359,454	-314,192	136,496	66,483	34,961	-	-	272-771	77,041
$PbSO_4$(кр)	-916,953	-811,817	147,382	45,889	129,797	16,790	-	293-372	104,256
PbS(кр)	-94,375	-92,742	91,277	44,508	16,790	-	-	273-873	49,932
PCl_3(г)	-306,572	-286,474	311,890	84,025	1,210	-11,330	-	298-1000	71,179
	-399,230	-324,869	352,964	19,842	449,391	-	-	298-450	109,699
S_2(г)	129,881	81,018	282,204	35,757	1,172	-3,308	499,090	298-2000	36,301
S(ромб)	0	0	31,905	14,989	26,127	-	-	273-3686	22,610
SO_2(г)	-297,109	-300,585	248,708	47,732	7,176	-8,541	-	298-1800	39,838
SO_3(г)	-395,461	-370,633	256,416	57,362	26,880	-13,063	-	273-900	50,663
SO_2Cl_2(г)	-343,501	-310,089	312,350	53,761	79,553	-	-	298-500	77,501
SiO_2(кварс)	-860,009	-805,579	41,870	45,513	36,469	10,049	-	273-848	44,466
SiF_4(г)	-1507,320	-1469,637	284,716	95,045	9,583	-43,796	-	273-1600	48,988
Sn(аг)	0	0	51,500	21,144	20,098	-4,299	-	273-5049	26,378
SnO_2(кр)	-581,156	520,025	52,337	73,942	10,049	-21,605	-	273-1373	52,630
SnS(кр)	-77,878	-82,484	98,813	50,663	6,909	-	-	273-1153	50,663

Чәдвәл 6-нын дәвамы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Үзвц бирләшмәләр									
CH_4(г)	-77,901	-50,830	186,321	17,464	60,502	-	1,118	298-1500	35,740
CH_2Cl_2(г)	-87,927	-58,618	270,815	33,496	65,317	-	-	273-1000	51,416
HCOOH(г)	-362,887	-335,965	251,220	30,691	89,267	-	-34,564	300-700	54,431
CHOH(г)	-115,980	-110,118	220,236	18,833	58,421	-	-15,617	291-1500	35,380
CH_3OH(г)	-295,477	-168,736	282,224	20,432	103,754	-	-24,657	300-700	45,220
CH_3OH(м)	-238,793	-166,349	126,866	81,646	-	-	-	298	81,646
CH_3COOH(г)	-166,475	-133,816	265,874	31,076	121,544	-	-36,603	298-1500	62,805
CCl_4(г)	-106,768	-64,061	309,629	97,724	9,636	-15,073	-	298-1000	83,572
C_2H_2(г)	226,910	209,350	200,963	23,476	85,820	-	-58,333	298-1500	43,959
C_2H_4(г)	52,321	68,173	219,608	4,199	154,701	-	-81,148	298-1500	43,587
CH_3COOH(м)	-487,367	-392,741	159,943	54,860	-	-	-	247-353	129,516
CH_3COOH(г)	-436,704	-381,854	293,509	21,272	193,272	-	-76,831	300-700	84,075
C_2H_5OH(м)	-235,477	-168,736	282,204	20,809	205,527	-	-99,881	300-1500	71,179
C_2H_5OH(г)	-277,832	-174,891	160,781	106,601	-165,805	-	575,712	283-348	111,542
C_2H_6(г)	-84,728	-32,910	229,657	4,497	-182,390	-	-74,910	298-1500	52,693
C_3H_6(г)	20,428	62,763	267,131	3,308	256,029	-	-117,684	298-1500	63,935
C_3H_8(г)	-103,921	-23,506	270,103	-4,802	307,531	-	-160,274	298-1500	73,565
C_6H_6(г)	82,986	129,751	269,391	-33,923	472,210	-	-298,577	298-1500	81,730
C_6H_{12}(г)	-123,223	31,779	298,449	-67,712	679,939	-	-381,034	298-1500	106,350
CH_3COCH_3	-216,796	-152,409	296,105	22,489	201,926	-	-63,567	298-1500	745,366

IV ФƏСИЛ
СТАТИСТИК ТЕРМОДИНАМИКА

Үмуми анлајыш

Статистик термодинамика күлли мигдарда зәррәчикләрдән, атом вә молекуллардан тәшкил олунмуш макроскопик системин һалыны өјрәнир вә еһтимал нәзәријјәсинә әсасланыр. Мүәјјән газ күтләсинин термодинамик параметрләри (P, V, T) статистик механика ганунлары әсасында өјрәниләркән, газын үмуми термодинамик параметрләри (P_Y, V_Y, T_Y) нәзәрдә тутулур. Бу бахымдан температур, тәзјиг вә һәчм статистик тәбиәтлидир. Мәсәлән, молекулларын сүр'әти мүхтәлиф олан газын температуру, ону тәшкил едән чохсајлы молекуллар јығынынын орта кинетик енержисилә тә'јин олунур.

Ентропија, изохор вә изобар потенсиаллар да температур, тәзјиг вә һәчмдән асылы олуб орта статистик гијмәтләр алыр.

Тәҹрид олунмуш бир молекулун (вә ја бир атомун) һалыны классик механика ганунлары әсасында там тәсвир етмәк мүмкүн олдуғу һалда, ики вә даһа чох молекуллардан тәшкил олунмуш системин һалыны тәсвир етмәк мүмкүн дејилдир. Белә ки, системдә һиссәчикләрин сајы артдыгҹа онун һәрәкәтинин кејфијјәти дә дәјишир вә ајры-ајры һиссәчикләрин табе олдуғу ганунлардан тәмамилә фәргли олан јери ганунлара - статистика ганунларына табе олур.

Ихтијари термодинамик системин һалыны ики јолла: ја макрохассәләринә (P, V, T) көрә, јахуд да микрохассәләринә (һиссәчикләрин сүр'әти, күтләси, һәрәкәт истигамәти, фәзада вәзијјәти вә с.) көрә тәсвир етмәк олар. Фәрз едәк ки, макроһалынын параметрләри (P, V, T) олан мүәјјән газ күтләси верилмишдир. Харичи шәраитин сабит гијмәтиндә системин макроһалы дәјишмир, P, V вә T-нин гијмәти сабит галыр. Лакин молекуллар хаотик истилик

һәрәкәтиндә олдугларындан онларын фәзадакы вәзијјәти вә сүр'әти фасиләсиз олараг дәјишир. Она көрә дә бахылан макроһала бир нечә микроһаллар ујғун кәләчәкдир. Системин алдығы һәмин микроһалларын сајына термодинамик еһтимал W дејилир. Ријази еһтималдан фәргли олараг, термодинамик еһтимал ваһиддән бөјүк гијмәтләр алыр вә мүсбәт әдәдләрлә ифадә олунур. Термодинамик еһтималын гијмәти нә гәдәр бөјүк оларса, системин бахылан һалы алмасы да о гәдәр чох еһтималлы олар.

Системин верилмиш макроһалына ујғун кәлән микроһалларынын сајыны тә'јин етмәк үчүн статистик термодинамикада фаза фәзасы анлајышындан истифадә олунур.

Һәр бир нөгтәсинин вәзијјәти $q(x, y, z)$ вә $p(p_x, p_y, p_z)$ илә тә'јин олунан фәзаја фаза фәзасы дејилир. Мәсәлән, сәрбәстлик дәрәчәси 3 олан бир атомлу молекулун фаза фәзасындакы вәзијјәти алты координатла: үч фәза координаты x, y, z-лә вә 3 импулс компонентләри p_x, p_y, p_z-лә тә'јин олунур. Јә'ни, молекулун бу ани һалы алтыөлчүлү фаза фәзасынын бир нөгтәсинә ујғун кәлир. n сәрбәстлик дәрәчәсинә малик олан системә исә $2n$ өлчүлү фаза фәзасы ујғундур.

Гејд едәк ки, бизим јашадығымыз вә һисс етдијимиз фәза анчаг үч өлчүлүдүр. Дөрд вә јухары өлчүлү фәзалар исә бир реаллыг кими бизә мә'лум дејилдир. Бәс нә үчүн биз онлары өјрәнир вә ондан истифадә едирик? Она көрә ки, белә чох өлчүлү фәзалардан истифадә едилмәси статистиканын әксәр мәсәләләринин һәллинә имкан верир вә бу јолла алынан нәзәри нәтичәләр тәчрүбә тәрәфиндән тәсдиг олунур. Бир сөзлә, тәбиәтдә мөвчуд олмајыб, инсан шүурунун мәһсулу олан бу кими анлајышлардан истифадә етмәк реал һадисәләрин изаһына имкан верир.

Әкәр N_i молекуллар групунун кординатлары x-лә $x+dx$, y-лә $y+dy$, z-лә $z+dz$ интервалында вә импулслары p_x-лә p_x+dp_x, p_y-лә p_y+dp_y, p_z-лә p_z+dp_z интервалында дәјиширсә, һәмин газ молекуллары dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z һәчмли фәза гәфәсини тутмуш олур.

Фаза фәзасы бир нечә гәфәсләрә бөлүнүр вә һәр бир гәфәсдәки молекуллар сајы һесабланыр. Гәфәсләрдәки N_i,

$N_2, \ldots N_K$ молекуллар сајы верилмиш системин макроһалына ујғун ҝәлир.

Термодинамик еһтималын тапылмасы

Идеал газын һалы Болсман статистикасына әсасән изаһ олунур. Болсман статистикасына ҝөрә:

1) фаза фәзасында молекулларын бүтүн јердәјишмәләри ејни еһтималлыдыр;

2) молекулларын фаза гәфәсләринә ҝөрә верилмиш пајланмасы бахылан макроһалы әмәлә ҝәтирир;

3) бир гәфәс дахилиндә молекулларын јердәјишмәси јени микроһал јаратмыр;

4) ики молекулун ики гәфәсләрә ҝөрә јердәјишмәләри јени микроһала ујғун ҝәлир.

Фәрз едәк ки, үч a, b, c молекуллары јерләшән габ бәрабәр һәчмли үч фәза гәфәсинә бөлүнмүшдүр. Молекулларын һәрәкәти хаотик олдуғундан вә бүтүн јердәјишмәләр ејни еһтималлы олдуғундан, үч молекулдан һәр бири ихтијари анда, ихтијари гәфәсдә ола биләр.

Молекулларын гәфәсләрә ҝөрә мүхтәлиф пајланмаларынын термодинамик еһтималыны тә'јин едәк. Бүтүн молекуллар бир гәфәсдә јерләшмирләрсә, термодинамик еһтиал ваһидә бәрабәр олур W=1. Белә микроһал үч ола биләр, јә'ни молекулларын үчү дә 1-чи гәфәсдә јерләшдији кими, үчү дә 2-чи вә 3-чү гәфәсләрдә јерләшә биләр.

Гәфәсин нөмрәси	1	2	3
Верилмиш макроһала ујғун ҝәлән бир микроһал	abc	–	–

1-чи гәфәсдә ики, 2-чидә бир молекул јерләшәрсә вә 3-чүдә молекул олмазса, W=3 олар.

Гәфәсләрин нөмрәси	1	2	3
Верилмиш макроһала ујғун кәлән үч микроһал	ab	c	–
	ac	b	–
	bc	a	–

Молекулларын гәфәсләрә көрә бәрабәр пајланмасында (һәр гәфәсдә молекул јерләшдикдә) W=6 олур.

Демәли, термодинамик еһтималы тә'јин етмәк үчүн бүтүн јерләшмәләр сајыны (1.2.3=3!) һәр бир гәфәсдәки јерләшмәләр сајына бөлмәк лазымдыр:

$$W_1 = \frac{3!}{3!\cdot 0!\cdot 0!} = 1; \quad W_2 = \frac{3!}{2!\cdot 1!\cdot 0!} = 3;$$

$$W_3 = \frac{3!}{1!\cdot 1!\cdot 1!} = 6;$$

Сыфырын факториалы ваһидә бәрабәр олдуғундан онда үмуми һалда термодинамик еһтимал ашағыдакы кими ифадә олунур:

$$W = \frac{N!}{N_1!\cdot N_2!\cdots N_K!} \qquad (4.1.)$$

Бурада: N - молекулларын үмуми сајы;

N_1, N_2,...N_K - исә ујғун гәфәсләрдәки молекулларын сајыдыр.

N молекулларын g гәфәсләринә көрә бәрабәр пајланмасында ән еһтималлы термодинамик еһтимал белә һесабланыр:

$$W_{\substack{m \\ \downarrow \\ n}} = \frac{N!}{\left[\left(\frac{W}{g}\right)!\right]^{n}} \qquad (4.2.)$$

Хүсуси һалда $N=15$ вә $n=3$ олдугда $W_{т \to п}=7{,}5 \cdot 10^5$ олур.

Молекуллар сајынын артмасы илә, онларын бәрабәр пајланма еһтималы да артыр, она көрә дә бир г.-молунда $6{,}022 \cdot 10^{23}$-ә гәдәр һиссәчик олан ади газ верилмиш һәчмдә бәрабәр пајланмыш олур.

Статистик термодинамиканын әсас постулатларындан бири будур ки, һәр бир тәчрид олунмуш систем ән еһтималлы һал алмаға чалышыр, башга сөзлә тәчрид олунмуш системин термодинамик еһтималы максимум гијмәтә јахынлашыр. Беләликлә, термодинамик еһтималын максимуму системин таразлыг һалына ујғун кәлир.

Ентропијанын термодинамик еһтималла әлагәси. Болсман тәнлији

Тәчрид олунмуш системләрдә, дөнмәјән просесләр заманы системин ентропијасы вә термодинамик еһтималы артма истигамәтиндә дәјишир вә термодинамик таразлыг һалында максимум гијмәтә чатыр. Термодинамик еһтималла ентропија арасындакы әлагә үмуми һалда Болсман тәнлијилә верилир:

$$S=f(W) \qquad (4.3.)$$

Фәрз едәк ки, ентропијалары S_1 вә S_2, еһтималлары исә W_1 вә W_2 олан ики термодинамик систем верилмишдир. Һәмин ики системдән бир үмуми систем дүзәлдәк вә ентропијасына S, еһтималына W дејәк.

Үмуми системин ентропијасы, ону әмәлә кәтирән ајры-ајры һиссәләрин ентропијаларынын чәминә бәрабәр олдуғундан:

$$S=S_1+S_2 \qquad (4.4)$$

Дикәр тәрәфдән, мүрәккәб һиссәләр топлусунун еһтималы, ајры-ајры һиссәләрин еһтималлары һасилинә бәрабәр олдуғундан:

$$W=W_1 \cdot W_2 \tag{4.5}$$

(4.5)-и (4.3) вә (4.4) тәнликләриндә нәзәрә алсаг:

$$S=f(W_1W_2); \quad S_1=f(W_1); \quad S_2=f(W_2) \tag{4.6}$$

(4.6)-ны (4.4)-дә јеринә јазсаг:

$$f(W_1 \cdot W_2)=f(W_1) \cdot f(W_2) \tag{4.7}$$

(4.7) тәнлијини W_1-ә көрә диференсиаллајаг:

$$W_2 f'(W_1 \cdot W_2)=f'(W_1) \tag{4.8}$$

Һәмчинин (4.8)-и W_2-јә көрә диференсиалласаг алрыг ки:

$$f'(W_1 \cdot W_2)+f\ W_1 \cdot W_2\ f''(W_1 \cdot W_2)=0 \tag{4.9}$$

(4.5)-и (4.9) тәнлијиндә нәзәрә алсаг:

$$f'(W)+Wf''(W)=0 \tag{4.10}$$

(4.10)-нун һәр тәрәфини $f'(W)$-ә бөлсәк:

$$1+W\frac{f''(W)}{f'(W)}=0$$

Бурадан да

$$\frac{f''(W)}{f'(W)}=-\frac{1}{W} \tag{4.11}$$

(4.11)-ин һәр тәрәфини dW-ә вуруб интегралласаг:

$$\int \frac{f''(W)}{f'(W)} dW = \int - \frac{dW}{W} \quad \text{олар.}$$

Бурадан да

$$\ln f'(W) = -\ln W + \ln K \quad \text{алынар.} \qquad (4.12)$$

Бурада K - интеграл сабитидир.

(4.12) тәнлијини логарифмадан азад едиб, dW-ә вурмагла интегралласаг:

$$\int f'(W) dW = K \int \frac{dW}{W} \quad \text{олар.}$$

Бурадан да

$$f(W) = K\ln W + const$$

(4.7)-ә әсасән const=0 олур.

Онда

$$f(W) = K\ln W \qquad (4.13)$$

(4.3)-ү (4.13) тәнлијиндә нәзәрә алсаг:

$$S = K\ln W \qquad (4.14)$$

Болсман тәрәфиндән алынмыш (4.14) ифадәси статистик термодинамиканын әсас тәнлијидир. Бурада K - Болсман сабити адланыр вә $K = \frac{R}{N}$ нисбәтилә тә'јин олунур. Һәмин тәнлик, кимјәви термодинамиканын икинчи ганунунун әсас функсијасы олан ентропијаны S, статистик

термодинамиканын әсас функсијасы олан термодинамик еһтималла W әлагәләндирир.

Максвелл-Болсман пајланмасы. Һал чәми

Идеал газ молекулларынын фаза фәзасында, пајланмасында N_i молекулларын фаза фәзасынын i-чи саһәсинин g гәфәсләринә көрә пајланма еһтималы W_i кими бахылыр. Онда, бүтүн молекулларын фаза фәзасында пајланма еһтималы ајры-ајры саһәләрдәки пајланма еһтималларынын чәбри чәминә бәрабәр олар:

$$W=\Sigma W_i \tag{4.15}$$

W_i-ни тә'јин емәк үчүн N_i молекуллары саһәнин g гәфәсләринә көрә ардычыл олараг јерләшдирмәк лазымдыр. Онда бир молекулун јерләшдирмәләр сајы $N_i!$ вә N_i моле-кулун јерләшдирмәләр сајы g^{N_i} олар. Беләликлә, W_i үчүн аларыг ки:

$$W_i = \frac{g^{N_i}}{N_i!} \tag{4.16}$$

(4.16)-ны (4.15)-дә нәзәрә алсаг:

$$W = \frac{g^N}{\sum N_i} \tag{4.17}$$

Бурада $N=\Sigma N_i$ - молекулларын үмуми сајыдыр.

Молекулларын термодинамик таразлыг һалындакы пајланмасыны – ән еһтималлы пајланмасыны тә'јин етмәк үчүн N=const; $U=\Sigma N_i\varepsilon_i$=const шәртләриндә W_{max}–у тапмаг лазымдыр.

(4.14) тәнлијиндән көрүнүр ки, термодинамик еһтималын артмасы илә ентропија да монотон артыр. Она көрә дә таразлыг һалында W_{max} әвәзинә S_{max}–у тапмаг даһа әлверишли олар. Мүәјјән едилмишдир ки, ε_i енержисинә малик олан вә фаза фәзасынын і-чи саһәсиндә пајланан молекуллар сајы температурдан асылы олуб, ашағыдакы тәнликлә ифадә олунур:

$$N_i = \frac{N}{Q} \cdot e^{-\varepsilon_i / KT} \qquad (4.18)$$

Бурада Q - һаллара көрә чәмләнмә (һал чәми вә ја статистик чәм) олуб ашағыдакы кими тә'јин олунур:

$$Q = \sum e^{-\varepsilon_i / KT} \qquad (4.19)$$

Дахили енержи үчүн белә мүтәнасиблик алыныр:

$$U = \frac{N}{Q} \sum \varepsilon_i \cdot e^{-\varepsilon_i / KT} \qquad (4.20)$$

(4.18) тәнлији Максвелл-Болсман пајланмасынын ријази ифадәсидир.

Максвелл-Болсман пајланма ганунун хүсуси һала тәтбиг едәк.

Фәрз едәк ки, фаза фәзасында U(x, y, z) потенсиал саһәси тә'сир көстәрир. Бу һалда (4.18)-ә әсасән јаза биләрик:

$$N(x, y, z) = N \cdot \frac{e^{-U(x,y,z)/KT} \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z}{\iiint e^{-U(x,y,z)} dx \cdot dy \cdot dz} \qquad (4.21)$$

Бурадан фаза фәзасынын $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ һәчминә дүшән молекулларын консентрасијасыны тә'јин етсәк

$$c = N \cdot \frac{e^{-U(x,y,z)/KT}}{\iiint e^{-U(x,y,z)} dx \cdot dy \cdot dz} \qquad (4.22)$$

алынар.

Хүсуси һалда, јерин чазибә саһәсиндә молекулларын һүндүрлүјә көрә пајланмасы:

$$C(h) = c(h_0) e^{-mgh/KT} \qquad (4.23)$$

Бурада: - $c(h_0)$ - јер сәтһиндә пајланан молекулларын мигдары;
$C(h)$ исә h һүндүрлүјүндә пајланмадыр.

ε_i енержили һалын еһтималыны (статистик чәкини γ_i) (4.19)-да нәзәрә алсаг:

$$Q = \sum \gamma_i e^{-\varepsilon_i/KT} \text{ олар.} \qquad (4.24)$$

Һаллара көрә чәмләнмәни ифадә едән Q өлчүсүз кәмијјәтдир. Q-нүн гијмәти маддәнин молекул күтләсиндән, һәчминдән, температурундан вә молекулун һәрәкәт нөвүндән асылы олур. Һал чәми Q молекулларын микрохассәләрини макрохассәләрлә әлагәләндирир.

Молекулун там енержиси ε_i онун ирәлиләмә, фырланма, рәгси вә електрон һәрәкәтли енержиләринин чәминә бәрабәрдир:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_и + \varepsilon_ф + \varepsilon_р + \varepsilon_е \qquad (4.25)$$

Молекулун үмуми статистик чәкиси исә ујғун олараг белә ифадә олунар:

$$\gamma_i = \gamma_и + \gamma_ф + \gamma_р + \gamma_е \qquad (4.26)$$

Һәр бир һалын еһтималы ајры-ајры һалларын еһтималлары һасилинә бәрабәр олдуғундан (4.24) вә (4.26)-ја әсасән јаза биләрик:

$$\gamma_i e^{-\varepsilon_i/кт} = \gamma_и e^{-\varepsilon_и/кт} \cdot \gamma_ф e^{-\varepsilon_ф/кт} \cdot \gamma_р e^{-\varepsilon_р/кт} \cdot$$

$$\cdot \gamma_е e^{-\varepsilon_е/кт} \qquad (4.27)$$

Һал cәмини алмаг үчүн (4.27) тәнлијинин бүтүн үзвләрини $\varepsilon_и$, $\varepsilon_ф$, $\varepsilon_р$, $\varepsilon_е$-нун бүтүн гијмәтләринә көрә cәмләмәк лазымдыр:

$$Q = \sum_и \sum_ф \sum_р \sum_е \gamma_и e^{-\varepsilon_и/кт} \cdot \gamma_ф e^{-\varepsilon_ф/кт} \cdot \gamma_р e^{-\varepsilon_р/кт} \cdot$$

$$\cdot \gamma_е e^{-\varepsilon_е/кт} \qquad (4.28)$$

(4.28)-и ашағыдакы кими дә јаза биләрик:

$$Q = Q_и \cdot Q_ф \cdot Q_р \cdot Q_е \qquad (4.25)$$

Бурада: $Q_и$, $Q_ф$, $Q_р$, $Q_е$ - ујғун олараг молекулун ирәлиләмә, фырланма, рәгси вә електрон һәрәкәтләрилә бағлы олан һал cәмләридир.

Термодинамик функсијаларын һал cәмилә әлагәси

Мә'лумдур ки, ентропија илә һал cәми арасынакы әлагә ашағыдакы тәнликләрлә ифадә олунур:

$$S = KN \ln Q + \frac{U}{T} \qquad (4.30)$$

(4.30)-у изохор потенсиалын ифадәсиндә нәзәрә алсаг:

$$F=U-TS=-RT\ln Q \qquad (4.31)$$

Ентропиіанын $S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ ифадәсиндә (3.31)-и нәзәрә алсаг:

$$S = R\ln Q + RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \qquad (4.32)$$

(4.31) вә (4.32)-ни дахили енержинин ифадәсиндә іеринә іазсаг:

$$U = F + TS = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \qquad (4.33)$$

(4.33) тәнлиіини сабит һәчмдә температура көрә диференсиалласаг моліар истилик тутумунун ифадәсини аларыг:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right) \qquad (4.34)$$

Сабит температурда изохор потенсиалын һәчмә көрә дәіишмәси тәзіиги вердиіиндән, (4.31) тәнлиіинә әсасән іаза биләрик:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \qquad (4.35)$$

(4.33) вә (4.35) тәнликләрини енталпиіанын ифадәсиндә нәзәрә алсаг:

$$H = U + PV = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T \qquad (4.36)$$

Сабит тəзјигдəки молјар истилик тутумуну (4.36)-ја əсасəн белə јаза билəрик:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (4.37)$$

Нəhajəт (4.31) вə (4.35)-и изобар потенсиалын ифадəсиндə јеринə јазсаг:

$$G = F + PV = -RT\ln Q + RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \qquad (4.38)$$

Көрүндүјү кими (4.31), (4.32), (4.33), (4.36) вə (4.38) тəнликлəри термодинамик функсијалары hал чəмилə əлагəлəндирир.

V ФƏСИЛ

ФАЗА ТАРАЗЛЫҒЫ

Һетерокен системлəрдə компонентлəрин бир-бирилə кимјəви гаршылыглы тə'сирдə олмадан бир фазадан дикəринə кечмəсинə фаза таразлығы дејилир.

Кимјəви тəркибчə бирчинсли олан, системдəн ајрыла билəн вə ајрылыгда узун мүддəт тəчрид едилмиш hалда гала билəн маддəлəрə системин тəркиб hиссəлəри, јахуд компонент дејилир. Мəсəлəн, hидрокен-хлоридин суда мəhлулуну тəшкил едəн компонентлəр HCl вə H_2O-дур, чүнки H^+ вə Cl^- ионлары ајрылыгда сəрбəст hалда гала билмəдиклəриндəн икиси бир компонент əмəлə кəтирир.

Компонентлəрин бир-бирилə фаза таразлығында олмасынын əсас шəрти маhијјəтчə садə олуб, ашағыдакы кимидир. Фəрз едəк ки, таразлыг тəмиз маје илə онун бухары арасында јараныр. Бу hалда таразлыг шəрти ондан ибарəтдир ки, верилмиш температурда бухарын тəзјиги

дојмуш бухар тәзјигилә бәрабәрләшмиш олур, башга сөзлә фаза таразлығы һалында бухарланма илә конденсләшмә сүр'әти ејни олур.

Систем һәлледичи илә һәллолан маддәләрдән тәшкил олунмушса (мәһлулдурса) таразлыг һалында компонентләрин дојмуш бухарларынын парсиал тәзјигләри бир-биринә бәрабәр олур. Бу һалда дојмуш бухарын парсиал тәзјиги мәһлулун тәркибиндән дә (компонентләрин нөвүндән вә гатылығындан) асылы олур. Белә ки, таразлыг һалында доүмуш бухарын парсиал тәзјиги елә бир гатылыға ујғун кәлир ки, һәмин гатылыгда верилмиш компонентин бухарланма вә конденсләшмә сүр'әти ејни олур.

Таразлыг ики маје арасында јаранырса, фаза таразлығы заманы верилмиш температурда һәмин мајеләр үзәриндәки дојмуш бухар тәзјигләри бәрабәрләшмиш олур.

Таразлыг ики конденсләшмиш фазалар арасында јаранырса, таразлыг һалында јенә дә һәмин шәрт өдәнилир.

Демәли, бир нечә компонентдән вә конденсләшмиш фазалардан тәшкил олунмуш системдә фаза таразлығы шәрти, верилмиш сабит температурда компонентләрин дојмуш бухар тәзјигләринин бир-бирилә бәрабәрләшмәсиндән ибарәт олур.

Системин бүтүн фазаларыны әмәлә кәтирмәк үчүн лазым олан компонентләрин минимум сајына асылы олмајан компонентләр сајы дејилир вә K_a илә ишарә олунур.

Системдә олан компонентләрин үмуми сајына исә үмуми компонентләр сајы дејилир вә K_Y илә ишарә олунур.

Системин тәркиб һиссәләри арасында кимјәви гаршылыглы тә'сир баш вермирсә $K_a=K_Y$ олур.

Системдә кимјәви реаксија баш вермәсилә таразлыг јаранырса $K_a=K_Y-1$ олур. Мәсәлән, $H_2+J_2=2HJ$ реаксијасы кедән системдә $K_Y=3$ вә $K_a=2$ (H_2 вә J_2) олур.

Үмуми һалда $K_a=K_Y-n$ олур. n - бүтүн кимјәви гаршылыглы тә'сири характеризә едән реаксијаларын минимум сајыдыр.

Киббсин фазалар гајдасы

Фазалар таразлығы гануну физики кимјанын ән үмуми ганунларындан бири олуб, фазалар гајдасы адланыр. Һәмин ганун таразлыгда олан системләрә аид олуб, термодинамиканын икинчи ганунуна әсасланыр.

Фазалар гајдасынын ријази ифадәсини чыхараг.

Фәрз едәк ки, К гәдәр компонентдән вә Ф гәдәр фазадан ибарәт олан систем таразлыгдадыр. Таразлыгда олан белә бир һетерокен системин бүтүн фазаларында температур вә тәзјиг сабит олуб, һәр ики компонентин кимјәви потенсиалы бир-биринә бәрабәр олур, јә'ни:

$$T'=T''=T'''=.....T^{\Phi}$$

$$P'=P''=P'''=.....P^{\Phi} \qquad (5.1)$$

вә

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = ...\mu_1^{\Phi}$$

$$\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = ...\mu_2^{\Phi}$$

$$\mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = ...\mu_k^{\Phi} \qquad (5.2)$$

(5.2) бәрабәрликләр системинин һәр бир сәтри Ф–1 сајда асылы олмајан тәнлик јазмаға имкан верир. Сәтирләрин үмуми сајы К гәдәр олдуғундан, асылы олмајан тәнликләрин сајы К(Ф–1) гәдәр олар.

Һәр бир фазадакы асылы олмајан гатылыглар сајы К–1 гәдәр олдуғундан Ф гәдәр фазадан ибарәт системдә бир-бириндән асылы олмајан гатылыглар сајы Ф(К–1) гәдәр олар.

Температур вә тәзјиг дәјишмәси дә нәзәрә алынарса, онда бүтүн дәјишәнләр сајы Ф(К–1)+2 олар.

Һәмин үмуми дәјишәнләр сајы илә асылы олмајан тәнликләр сајынын фәрги термодинамик сәрбәстлик дәрәчәси адланыр вә С илә ишарә олунур, јә'ни:

$$C=[Ф(K-1)+2]-K(Ф-1) \qquad (5.3)$$

Бурадан

$$C=K-Ф+2 \qquad (5.4)$$

Бурада: C - системин термодинамик сәрбәстлик дәрәчәсинин сајы;
K - системин асылы олмајан компонентләринин сајы;
Ф - системин фазаларынын сајыдыр.

(5.4) тәнлији фазалар гајдасынын ријази ифадәси олуб, 1876-чы илдә Киббс тәрәфиндән чыхарылмыш вә онун шәрәфинә Киббсин фазалар гајдасы адланыр.

Таразлыгда олан системин һалыны мүәјјән етмәјә имкан верән мүстәгил дәјишән параметрләрә һәмин системин термодинамик сәрбәстлик дәрәчәси дејилир.

Сәрбәстлик дәрәчәсинин сајына көрә системләр нонвариант (C=0), моновариант (C=1), бивариант (C=2) вә с. олур.

Кимјәви потенсиал да үмуми дәјишиләнләрә дахил оларса (5.4) тәнлији ашағыдакы шәклә дүшәр:

$$C=K-Ф+3 \qquad (5.5)$$

Сабит температур вә тәзјиг үчүн (5.4) тәнлијини белә јаза биләрик:

$$C+Ф=K \qquad (5.6)$$

(5.4) тәнлијини хөрәк дузунун суда мәһлулундан ибарәт системин таразлыг һалына тәтбиг едәк. Таразлыг һалында һәмин системдә ики компонент H_2O вә NaCl мөвчуд олур. Онда (5.4) тәнлијинә әсасән јаза биләрик:

$$C=2-Ф+2=4-Ф$$

Таразлыг заманы фазаларын максимум сајы сәрбәстлик дәрәчәсинин минимум сајына С=0 ујғун кәлдијиндән 0=4-Ф вә ја Ф=4 олар.

Доғрудан да, белә бир системин таразлыг һалында маје, буз, кристаллик дуз вә бухар олмагла дөрд фаза мөвчуддур.

Үмуми һалда (5.4) тәнлијилә ифадә олунан Киббсин фазалар гајдасыны сөзлә белә ифадә етмәк олар: һетерокен таразлыгда олан системин сәрбәстлик дәрәчәси бәрабәрдир: мүстәгил компонентләрин сајы чыхылсын фазалар сајы, үстәкәл системин һалына тә'сир едән харичи амилләрин сајы.

Көрүндүјү кими Киббсин фазалар гајдасы фаза таразлығынын әсас ганунудур.

Фаза кечидләриндә таразлыг мүнасибәтләри. Клапејрон-Клаузиус тәнлији

Мә'лумдур ки, кимјәви чеврилмә илә баш верән фаза таразлығы илә јанашы тәмиз маддәләрин бир агрегат һалындан дикәринә кечирилмәсилә јаранан физики фаза таразлығынын өјрәнилмәси дә бөјүк әһәмијјәт кәсб едир.

Әримә, гајнама, бухарланма, сублимасија вә полимоф чеврилмә агрегатив фаза кечидләринә мисал ола биләр.

1834-чү илдә Клапејрон вә 1850-чи илдә Клаузиус мүәјјән етмишләр ки, фаза кечидинин температуру таразлыг фазаларынын сајындан асылы дејилдир.

Һәмин асылылығын ријази ифадәсини чыхараг. Фәрз едәк ки, фаза кечиди P,T=const шәраитиндә баш верир. Ајдындыр ки, бу шәраитдә маддәнин бир агрегат һалындан дикәринә чеврилмәси мүәјјән иш көрүлмәси илә олачагдыр:

$$A=P\Delta V=P(V_2-V_1) \quad (5.7)$$

Температурун башга бир гиjмəтиндə һəмин просес тəзjигин вə ишин башга гиjмəтəлəрилə характеризə олуначагдыр.

Температурун фаза кечидинə тə'сирини мүəjjəн етмəк үчүн (5.7) тəнлиjини Т-ə көрə диференсиаллаjаг:

$$\frac{dA}{dT} = \Delta V \frac{dP}{dT} \tag{5.8}$$

(5.8) тəнлиjинин һəр тəрəфини Т-ə вураг:

$$T\frac{dA}{dT} = T\frac{dP}{dT}\Delta V \tag{5.9}$$

Дикəр тəрəфдəн, гаjнама һалында фаза кечиди дөнəр просес олдуғундан термодинамиканын икинчи ганунуна əсасəн

$$T\frac{dA}{dT} = Q_ф \tag{5.10}$$

Бу ифадəни (5.9) тəнлиjиндə нəзəрə алсаг:

$$Q_ф = T\frac{dP}{dT}\Delta V \quad \text{олар.} \tag{5.11}$$

Бурада: $Q_ф$ - агрегатив чеврилмə истилиjи;

Т - фаза кечидинин мүтлəг температуру;

ΔV - системин һəчминин дəjишмəси;

$\frac{dP}{dT}$ - исə тəзjиглə температур арасындакы асылылыглардыр.

(5.11) тəнлиjи Клапеjрон-Клаузиус тəнлиjидир. Бухарланма вə сублимасиjа просеслəри үчүн һəмин тəнлик доjмуш бухар тəзjигинин температурдан асылылығы, про-

сесин истилик еффекти вə һəчмин дəјишмəсини əлагəлəндирир.

Əримə вə полиморф чеврилмə просеслəри үчүн һəмин (5.11) тəнлији кечид температурун тəзјигдəн асылы олараг дəјишмəсини вə һəчмлə истилик еффектинин дəјишмəсини əлагəлəндирир.

Клапејрон-Клаузиус тəнлијини хүсуси һалда бухарланма просеси үчүн јазсаг:

$$Q_{ф}^{бух.} = T\frac{dP}{dT}\left(V_{бух.} - V_{м}\right) \text{ олар.} \tag{5.12}$$

Бурада: $V_{бух.}$- бухарын молјар һəчми;
$V_{м}$- мајенин молјар һəчмидир.

Тəзјигин кичик гијмəтлəриндə $V_{бух.} >> V_{м}$ олдуғу үчүн (5.12) тəнлијини белə јаза билəрик:

$$Q_{ф}^{бух.} = T\frac{dP}{dT}V_{бух.} \tag{5.13}$$

Бухара идеал газ ганунуну тəтбиг етсəк вə $V_{бух.} = \frac{RT}{P}$ олдуғуну (4.13)-дə нəзəрə алсаг:

$$Q_{ф}^{бух.} = \frac{RT^2}{P}\frac{dP}{dT}$$

јахуд

$$Q_{ф}^{бух.} = RT^2\frac{d\ln P}{dT} \tag{5.14}$$

бурадан

$$d\ln P = \frac{Q_{ф}^{бух.}}{RT^2}dT \tag{5.15}$$

алынар.

(5.15) тәнлијини T_1-дән T_2-ә вә P_1-дән P_2-ә интегралласаг:

$$\ln\frac{P_2}{P_1}=\frac{Q_{ф}^{бух.}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \text{олар.} \qquad (5.16)$$

(5.16) тәнлији дојмуш бухар тәзјигини тә'јин етмәк үчүн практикада кениш тәтбиг олунур.

(5.11) тәнлијини аналожи олараг сублимасија просеси үчүн тәтбиг етмәк олар:

$$Q_{ф}^{суб}=T\left(V_{бух.}-V_{бәрк.}\right)\frac{dP}{dT} \qquad (5.17)$$

Клапејрон-Клаузиус тәнлијини бәрк-маје системинин тәразлығына, башга сөзлә әримә просесинә дә тәтбиг етмәк олар. Бунун үчүн (5.11) тәнлијини ашағыдакы шәкилдә јаза биләрик:

$$\frac{dT}{dP}=\frac{T\left(V_{м.}-V_{бәрк.}\right)}{Q_{ф}^{әр}} \qquad (5.18)$$

Бурада: $V_{м}$ - мајенин молјар һәчми;
$V_{бәрк}$- кристалын молјар һәчмидир.

Әксәр маддәнин әримә просесиндә һәчми артыр $V_б>V_м$ олур. Тәнлијин сағ тәрәфиндә галан кәмијјәтләр да мүсбәт олдуғундан $\frac{dT}{dP}>0$ олар. Јә'ни, бу һалда тәзјигин артмасы илә әримә температуру да артыр.

Хүсуси һалда бир сыра маддәләрин (бузун, бисмут, галлиум, керманиум, чугунун бә'зи нөвләри вә с.) әримә просесиндә һәчми кичилир, јә'ни $(V_м>V_{бәрк})<0$ олур ки, бу һалда тәзјигин артмасы илә әримә температуру азалыр.

(5.11) тәнлијини полиморф чеврилмә просеси үчүн тәтбиг етсәк:

$$Q_{\phi}^{\alpha\to\beta} = T(V_{\beta} - V_{\alpha})\frac{dP}{dT} \text{ олур.} \qquad (5.19)$$

Бурада: V_{β} - маддәнин β фазасынын һәчми;
V_{α} - маддәнин α фазасынын һәчмидир.

Физики-кимјәви анализ үсуллары

Фазалар гајдасынын ашкар едилмәсилә чох компонентли системләрин тәдгиг олунмасынын нәзәри әсасы гојулмуш олду.

Мүрәккәб системләрин физики хассәләринин тәркибиндән асылылығыны өјрәнмәјә имкан верән үсуллара физики-кимјәви анализ үсуллары дејилир.

Физики-кимјәви анализин маһијјәти үмуми һалда ашағыдакы кимидир.

Әввәлчә мүәјјән тәркибли системин (мәһлул вә ја әринтинин) 40-дан чох физики кәмијјәтләри (әримә, бухарланма вә кристаллашма температуру, дојмуш бухар тәзјиги, шүасындырма әмсалы, електрик, магнит вә оптики кәмијјәтләри вә с.) өлчүлүр. Бундан сонра системин тәркиби дәјишиләрәк јенә дә һәмин кәмијјәтләр өлчүлүр. Бу әмәлијјат системин бир нечә сонракы тәркибләри үчүн давам етдирилир. Нәһајәт тәчрүбәдән алынмыш һәмин рәгәмләр әсасында тәдгиг олунан системин һал диаграмы (тәркиб-хассә диаграмы) гурулур. Нәтичәдә гурулмуш һәмин диаграмын һәндәси хүсусијјәтилә системин тәбиәти арасында нә кими асылылыг олмасы ашкар едилир. Јә'ни, системи тәшкил едән компонентләр арасында баш верән һәр һансы бир физики-кимјәви гаршылыглы тә'сир диаграмда өз әксини көстәрир.

Мүасир физики-кимјәви анализин әсасыны ики принсип: арасыкәсилмәзлик принсипи вә ујғунлуг принсипи тәшкил едир.

Биринчи принсипин маһијјәти беләдир: системин һалыны тә'јин едән параметрләрин арасыкәсилмәдән дәјиш-

мәси заманы онун ајры-ајры фазаларынын физики-кимјәви хассәләри дә арасыкәсилмәдән фасиләсиз дәјишир. Бу заман јени фаза јаранмырса вә мөвчуд олан фазалар итмирсә, системин физики хассәләри дә арасыкәсилмәдән дәјишир. Әкс һалда, јени фазалар јаранырса вә мөвчуд фазалар јох олурса, диаграмдакы әјри үзәриндә мүәјјән сынмалар вә ја дурғунлуг јараныр. Һәмин нөгтәләр сингулјар нөгтәләр адланыр.

Ујғунлуг принсипинин маһијјәти исә беләдир: системин таразлыгда олан һәр бир фазалар комплексинә диаграмда мүәјјән бир һәндәси форма ујғун кәлир.

Физики-кимјәви анализин ән чох јајылмыш нөвү термики анализ үсулудур.

Термики анализ системин гыздырылмасы вә сојудулмасы заманы температурун замана көрә дәјишмәсинин өјрәнилмәсинә әсасланыр.

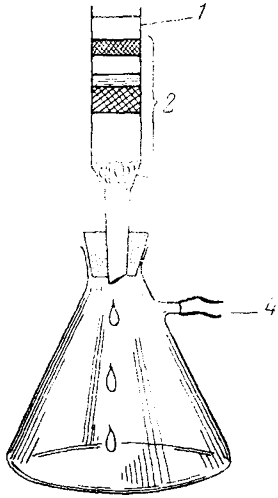
Белә ки, бу үсулда да әримә (вә ја кристаллашма) температуру илә тәркиб арасындакы асылылыг диаграмы гурулур вә диаграмын һәндәси хүсусијјәтилә системин тәбиәти арасындакы әлагә арашдырылыр.

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. Хроматографик анализ

Һәмин үсулу 1903-чү илдә рус алими Тсвет тәклиф етмиш вә онун маһијјәти ашағыдакы кимидир. Әввәлчә мүәјјән дисперсликли вә механики мөһкәмлијә малик олан бәрк адсорбент (мәсәлән, јүксәк мәсамәли сликакел, фәаллашмыш көмүр, кил, Al_2O_3 вә с.) нарын әзилмиш һалда 13-чү шәкилдә тәсвир олунан адсорбсија колонкасына долдурулур. Сонра бир нечә компонентин гарышығындан ибарәт олан тәдгиг едиләчәк маје вә ја газ гарышығы һәмин колонкаја верилир. Бу заман гарышығын компонентләри, мүхтәлиф удулма габилијјәтинә малик олдуғундан

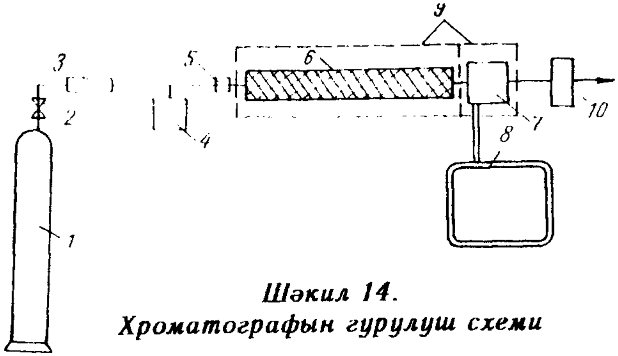
колонка бојунча да мүхтәлиф сүр'әтлә һәрәкәт едирләр. Зәиф адсорбсија габилијјәтли компонент даһа бөјүк сүр'әтлә, јүксәк адсорбсија габилијјәтли компонент исә кичик сүр'әтлә һәрәкәт едир. Беләликлә һәмин просес нәтичәсиндә гарышығын ајры-ајры компонентләрин колонка бојунча мүәјјән сәрһәдлә һүдудланмыш мүхтәлиф зоналарда, һәр зонада бир компонент олмаг шәртилә пајланмыш олур. Гүввәтли адсорбсија олунанлар илк зоналарда, зәиф адсорбсија олунанлар сонунчу зоналарда пајланыр. Ајырд едиләчәк гарышыг рәнкли компонентләрдән ибарәт оларса колонка бојунча да рәнкли золаглар алынар. Гарышыг рәнксиз оларса она мүәјјән индикатор әлавә олунур вә беләликлә дә ујғун компонентләр ајырд едилир. Демәли, хромотографик ајырдетмә үсулу гарышығы тәшкил едән компонентләрин адсорбсија габилијјәтилә бағлыдыр.



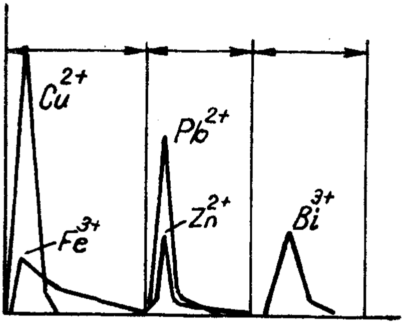
Шәкил 13.
Адсорбсија колонкасынын схеми

Һазырда гарышыглары ајырд етмәк үчүн мүасир газ хроматографларындан истифадә олунур.

Хроматографын гурулуш схеми 14-чү шәкилдә көстәрилмишдир.



Шәкил 14.
Хроматографын гурулуш схеми



Шәкил 15. Хроматограм

Әввәлчә дашыјычы газ (мәсәлән H вә ја He) балондан (1) чыхараг редуктордан (2) кечиб сүзкәчдә (3) тәмизләнир. Сонра тәдгиг олунан нүмунәнин системә өтүрүлмәси үчүн о дүзәлдилмиш хүсуси һиссәдән дозатордан (5) кечәрәк адсорбент долдурулмуш адсорбсија колонкасына (6) дахил олур. Дозатор електрик гыздырычысы илә гыздырылыр. Системә верилән газын тәзјиги манометрлә (4) өлчүлүр. Газ адсорбсија колонкасындан чыхдыгдан сонра детектора (7) дахил олур. Детектор гыздырылмаг үчүн телләри олан ики камерадан - катарометрдән ибарәтдир. Камеранын телләри гыздырылыр вә бунлардан бириндән јалныз тәмиз дашыјычы газ, дикәриндән исә ајры-ајры компонентләрлә бирликдә дашыјычы газ кечир. Она көрә дә һәр ики камеранын гыздырылмыш телләри арасында потенсиаллар фәрги (термоелектрик һәрәкәт гүввәси) јараныр. Јаранмыш термочәрәјаны өлчмәк үчүн һәмин телләр Уитсон көрпүсүнә бирләшдирилир. Бу заман һәр бир компонентә ујғун олараг јаранан термочәрәјан өзүјазан потенсиометр (8) үзәриндә мүхтәлиф сигналлар шәклиндә автоматик гејд олунур. Һәмин сигналларын вердији әјријә хроматограм дејилир. Хроматограм 15-чи шәкилдә көстәрилән кими бир нечә зирвәли әјриләрдән ибарәтдир.

Мүәјјән едилмишдир ки, зирвәләрин сајы компонентләр сајына, һүндүрлүјү вә саһәси исә онларын мигдарына ујғун кәлир. Зирвәјә ујғун саһә үчбучағын саһәси кими һесабланыр:

$$S = h \cdot a \cdot k \cdot \gamma$$

Бурада: h - зирвәнин һүндүрлүјү;
a - ени;
к - дүзәлиш әмсалы;
γ - гејдедичинин һәссаслығыдыр.

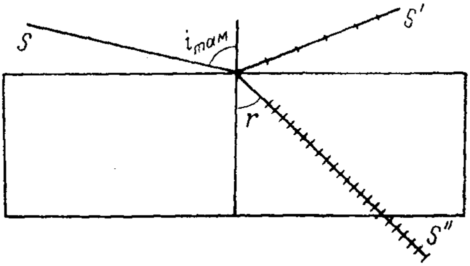
Бүтүн зирвәләрин саһәси 100 % гәбул олунур вә һәр һансы бир компонентин мигдары беләһесабланыр:

$$X = \frac{Si}{\sum Si} \cdot 100$$

Бурада: Si - i-чи компонентин;
ΣSi исә бүтүн зирвәләрин саһәсидир.

Иш № 2. Полјариметрик анализ үсулу

Ишығын интерференсијасы вә дифаксијасы онун далға тәбиәтинә малик олдуғуну исбат едән һадисәләрдир. Ишыг далғаларынын енинә далға олмасыны исә онун полјаризасијасы сүбутдур.



Шәкил 16.
Полјаризасија олунмуш шүанын алынма схеми

Тәбии шүада рәгсин истигамәти илә шүа истигамәтиндән кечән мүстәвијә рәгс мүстәвиси дејилир. Тәбии шүаларын рәгсләри мүхтәлиф рәгс мүстәвиләри үзәриндә бүтүн истигамәтләрдә олур. Бүтүн рәгсләри ејни бир мүстәви үзәриндә олан шүалар исә полјаризасија олунмуш шүалар адланыр.

Шүадакы бүтүн рәгсләрин бир мүстәви үзәринә кәтирилмәсинә шүанын полјаризасијасы дејилир, полјарлашмыш шүанын јерләшдији мүстәвијә полјаризасија мүстәвиси дејилир. Тәчрүбәләр көстәрир ки, тәбии шүаја аид олан әсас ганунлар полјаризасија олунмуш шүалара да аиддир, анчаг бурада ишығын интенсивлији бир гәдәр зәиф олур.

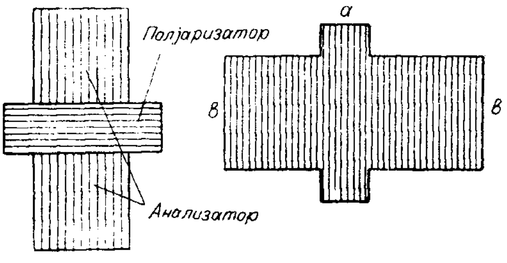
Мүәјјән едилмишдир ки, сынан вә гајыдан шүаларын нә гәдәр полјаризасија олмасы, тәбии шүанын сәтһә дүшмә бучағындан асылы олур (шәкил 16).

Тәбии шүа сәтһә мүәјјән $i_{там}$ бучағы алтында дүшәркән ондан гајыдан шүа максимум дәрәчәдә полјаризасија олунарса һәмин i бучағы там полјаризасија бучағы адланыр. Демәли, шәффаф сәтһләрә тәбии шүалар там полјаризасија бучағы алтында дүшдүјү заман һәм гајыдан шүалар вә һәм дә сынан шүалар максимум дәрәчәдә полјаризасија олур вә бу һалда гајыдан вә сынан шүаларын полјаризасија мүстәвиләри бир-биринә перпендикулјар олур.

Прустер исбат етмишдир ки, там полјаризасија бучағынын танкенси шүаны гајтаран мүһитин шүа сындырма әмсалына бәрабәрдир, јә'ни

$$tg i_{там}=n \tag{5.20}$$

Тәбии ишыг шүаларынын полјаризасија олунмасыны тәчрүбәдә мүшаһидә етмәк үчүн турмалин кристалындан истифадә олунур. Бу мәгсәдлә ики турмалин кристал лөвһәси көтүрүлүр, онларын оптик охуна паралел хәтләр чәкилир вә ондан тәбии шүа дәстәси бурахараг, полјаризасија һадисәси мүшаһидә едилир. Мүәјјән едилмишдир ки, турмалин кристалы оптик охуна паралел олан шүалары бурахмаг, перпендикулјар оланлары исә удмаг хассәсинә маликдир. Јә'ни, шүа кристалын оптик охуна паралел дүшдүкдә ондан кечә билир, перпендикулјар дүшдүкдә удулур.



Шәкил 17.
Полјаризасија олунмуш шүанын алынма схеми

Тәчрүбә заманы лөвһәләрдән бири дикәринин үзәринә гојулур (шәкил 17). Лөвһәләрин һәр икисинин оптик охлары бир-биринә паралел олдугда ишыгланма, гаршылыглы перпендикулјар олдугда исә гаранлыглашма алыныр. Һәмин ики лөвһәдән 1-чи тәбии ишығы полјаризасија едир. 2-чи лөвһә исә полјаризасија

олунмуш шүаны мүәјјән едир. Биринчи лөвһәјә полјаризатор, икинчисинә исә анализатор дејилир.

Охлары паралел олан һалда анализатору а вәзијјәтиндән b вәзијјәтинә чевирдикдә, ишыгланманын тәдричән зәифләдији мүшаһидә олунур, b вәзијјәтиндә исә тәмамилә гаранлыглашма алыныр. Ишығын интенсивлијинин белә зәифләмәси, анализаторла полјаризаторун полјаризасија мүстәвиләри арасында әмәлә кәлән бучагдан асылы олараг дәјишир. Бу асылылыг Малјус гануну илә изаһ олунур:

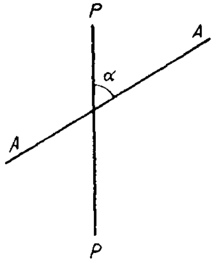
$$J=J_0\cos^2\alpha \tag{5.21}$$

Бурада α - анализаторла полјаризатор арасындакы бучагдыр. Демәли, анализатордан кечән шүанын интенсивлији, анализатор илә појаризаторун охлары арасындакы бучағын косинусунун квадраты илә мүтәнасибдир (шәкил 18).

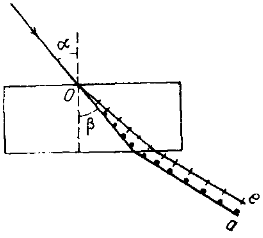
Шүанын полјаризасија олдуғуну билмәк вә полјаризасија мүстәвисини тә'јин етмәк үчүн анализатор адланан чиһаздан истифадә олунур.

Апарылан тәдгигатлар көстәрмишдир ки, бә'зи кристаллар ишығы икигат сындырмаг хассәсинә маликдир. Мәсәлән, исландија шпаты ($CaCO_3$), кварс вә с.

Тәбии шүа белә кристаллардан һазырланмыш мүстәви паралел лөвһәјә α бучағы алтында дүшәрәк, ондан кечдикдә икигат сыныр вә ики полјаризасија олунмуш шүаја ајрылыр (шәкил 19).



Шәкил 18. Малјус ганунунун изаһы



Шәкил 19. Икигат сынманын алынма схеми

Бу шүалардан чох сынанына ади a, аз сынанына исә гејри-ади e шүа дејилир. Ади шүалар тәбии шүаларын сынма вә гајытма ганунларына табедир.

Гејри-ади шүалар үчүн $\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$ нисбәти сабит дејилдир, чүнки бу шүанын кристалын дахилиндә мүхтәлиф истигамәтләрдә јајылма сүр'әти мүхтәлифдир. Мүәјјән едилмишдир ки, ади вә гејри-ади полјаризасија олунмуш шүалар кристалдан чыхаркән бир-биринә паралел олур. Турмалин лөвһәси илә исбат етмәк олар ки, бу шүалар, рәгс мүстәвиләри бир-биринә гаршылыглы перпендикулјар олан мүстәви полјаризасија олунмуш шүалардыр.

$$J=J_a+J_e \qquad (5.22)$$

Бә'зи кристаллар ади вә гејри-ади шүалары ејни мигдарда удмур. Кристалларын бу хассәси дихроизм адланыр.

Мәсәлән, турмалин ади шүалары чох удмаг, гејри-ади шүалары исә аз удмаг (јахшы бурахмаг) хассәсинә маликдир. Галынлығы 1 см олан турмалин лөвһәси, практик олараг, ади шүалары тәмамилә удур. Белә кристаллардан појароидләр һазырланыр. Полјаризасија олунмуш шүалар алмаг үчүн истифадә олунан кристаллара (турмалин, кварс) полјаризатор дејилир. Дихроизм хассәсинә малик олан кристаллар тәбии полјаризатор адланыр.

Практикада анализатор олараг, Никол призмасындан кениш мигјасда истифадә олунур. Исландија шпатындан ($CaCO_3$) һазырланан бу призма, анчаг гејри-ади шүалары кечирир, ади шүалары исә тәмамилә удур.

Тәчрүбәләр көстәрмишдир ки, икигат сынма нәтичәсиндә тәбии шүалардан алынан ади вә гејри-ади шүалар интерференсија олунмур, чүнки гејри-коһерентдир.

Полјаризасија олунмуш шүалардан алынан ади вә гејри-ади шүалар коһерент шүалар олдуғундан интерференсија олунур.

Кристал маддәләрдә елә бир истигамәт вардыр ки, тәбии шүалар һәмин истигамәтдә кечдикдә икигат сынма һадисәси әмәлә кәлмир. Бу истигамәтә кристалын баш оптик оху дејилир. Белә истигамәт бир оларса кристал бирохлу, ики олдугда исә икиохлу адланыр.

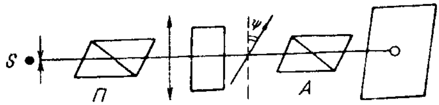
Полјаризасија мүстәвисинин фырланмасы 1811-чи илдә кварс (SiO_2) кристалындан шүанын икигат сынма һадисәси өјрәнилән заман мүшаһидә едилмишдир. Тәчрүбәләр көстәрмишдир ки, бә'зи маддәләрдән мүстәви полјаризасија олунмуш шүа кечдикдә, шүанын полјаризасија мүстәвиси мүәјјән гәдәр дөнүр. Шүанын полјаризасија мүстәвисини фырладан чисимләрә оптик актив маддәләр дејилир. Мәсәлән; кварс, шәкәр мәһлулу, чахыр, алма туршулары вә с.

Бирохлу кристалларын әксәријјәти икигат сындырмада шүаны интенсивлији бәрабәр олан ики һиссәјә ајырыр. Демәли, кристал үзәринә дүшән шүанын интенсивлији ади вә гејри-ади шүаларын интенсивликләринин чәминә бәрабәр олур, јә'ни

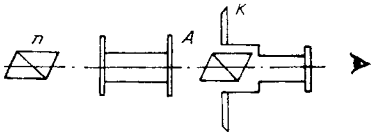
$$J_a = J_{r/a}$$

Полјаризасија мүстәвисинин фырланмасы оптик фәал маддәнин нөвүндән, шүанын оптик фәал маддәдәки јолунун узунлуғундан вә ишыг далғасынын узунлуғундан асылыдыр.

Кварс лөвһәсинин полјаризасија мүстәвисини нечә фырлатмасы 20 вә 21-чи шәкилләрдә изаһ едилир. Дејәк ки, полјаризатор П илә анализаторун А оптик охлары бир-биринә перпендикулјардыр. Буна көрә дә S мәнбәјиндән кәлән тәбии шүалар П полјаризаторундан кечдикдә там полјаризасија олундуғундан анализатордан кечмәз вә (1) екранында көрүш саһәси гаранлыг олар. К кварс лөвһәси појаризатор илә анализаторун арасына гојулдугда Е екраны мүәјјән гәдәр ишыгланыр (шәкил 21).



Шәкил 20.
Полјаризасија мүстәвисинин дөнмәсинин изаһы



Шәкил 21.
Кварс лөвһәсинин тә'сири илә екранын ишыгланмасы

Анализатору мүәјјән α бучағы гәдәр саға вә ја сола дөндәрсәк, о заман екранда көрүш саһәси јенидән гаранлыглашачагдыр. Беләликлә, кварс лөвһәсинин полјаризатор илә анализаторун арасындакы фәзаја дахил едилмәси илә көрүш саһәсинин ишыгланмасы, кварсын полјаризасија мүстәвисини мүәјјән бучаг гәдәр фырлатмасы илә изаһ олунур. Үмумијјәтлә, бәрк чисимләрин полјаризасија мүстәвисини фырлатма габилијјәти, хүсуси фырлатма бучағы адланан α_0 илә характеризә олунур. Галынлығы ℓ, сыхлығы исә d олан лөвһәнин полјаризасија мүстәвисинин фырлатма бучағы белә ифадә олунур.

$$\alpha=[\alpha_0]\cdot\ell\cdot d \qquad (5.23)$$

$\ell=1$, $d=1$ олдугда $[\alpha_0]=\alpha$ олур. $|\alpha_0|$ хүсуси фырлатма бучағыдыр.

Хүсуси фырлатма бучағы α_0 верилмиш маддәнин тәбитәиндән, далға узунлуғундан вә температурдан асылыдыр.

Мәһлулун хүсуси фырлатма α_0 бучағы мәһлулун гатылығындан с вә галынлығындан ℓ асылы олур:

$$[\alpha_0]=\frac{\alpha}{\ell\cdot c}\cdot 100$$

ℓ мә'лум оларса полјариметр васитәсилә α-ны тәчрүбәдә өлчүб мәһлулун гатылығыны тә'јин етмәк олар:

$$c = \frac{\alpha \cdot 100}{\ell[\alpha_0]} \qquad (5.24)$$

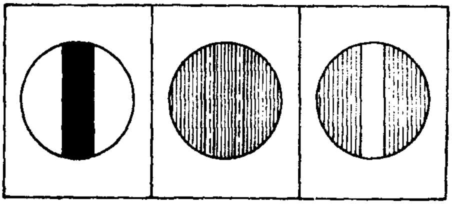
Полјариметрик анализ үсулу дәрманларын тәркибиндә олан маддәләрин мигдарыны тә'јин етмәк үчүн дә кениш истифадә олунур.

Мәһлул төкүлән борунун узунлуғу 0,9504 дм олдугда шәкәр мәһлулу үчүн хүсуси фырланма бучағыны, јә'ни α_0-ы $52{,}6^0$ көтүрмәк олар.

Изаһ олунан полјариметр олмадыгда, гурулуш принсипи ејни олан, үмуми һалда шәкилдә тәсвир олунан полјариметрдән истифадә олунур.

Ишин кедиши

1. Чиһазы дүзәлтмәли, јә'ни кварс лөвһәнин һәр ики һиссәсинин ејни рәнкә бојанмасы әлдә едилмәли.



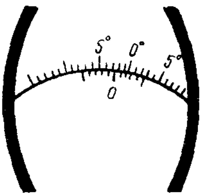
Шәкил 22.
Үчгат көрүш саһәсиндә гаранлыглашманын алынмасы

2. Окулјары һәрәкәт етдирмәклә, үчгат көрүш саһәсини ајыран хәтләрин ајдын көрүнмәси әлдә едилдикдән сонра анализатору тәдричән дөндәрмәклә, үчгат көрүш саһәсинин ејни дәрәчәдә гаранлыглашмасы алынмалы (шәкил 22).

3. Үчгат көрүш саһәсинин ејни дәрәчәдә гаранлыглашма һалы 5 дәфә тәкрар едилир. Һәр дәфә лупадан бахмагла, нониус илә һесаблама апарылыр. Бу өлчүләрин

орта гијмәти тапылыр вә чиһазын сыфыр вәзијјәти тә'јин едилир.

4. Әкәр үчгат көрүш саһәсинин ејни дәрәчәдә гаранлыглашмасы алынаркән, нониусун сыфыр бөлкүсү лимбанын сыфыр бөлкүсүнә нәзәрән сағда оларса сыфыр вәзијјәти мүсбәт, солунда оларса мәнфи көтүрүлүр (шәкил 23).



Шәкил 23.
Нониусун схеми

5. Тәдгиг олунан оптик фәал мәһлул, һава габарчыглары галмамаг шәртилә боруја төкүлүр. Борунун ағзы бағланыр вә кәнары тәмиз силиндикдән сонра полјариметрин новуна јерләшдирилир.

6. Окулјар көрүш саһәсини ајыран хәтләрин ајдын көрүнмәсинә гәдәр һәрәкәт етдирилир. Анализатор тәдричән дөндәриләрәк, үчгат көрүш саһәсинин гаранлыглашмасы алыныр вә фырланма бучағы һесабланыр.

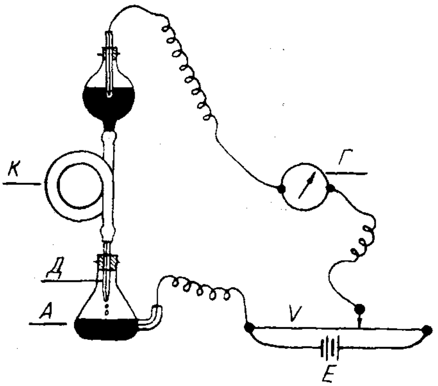
7. Лупадан бахмагла, әввәлчә лимба үзәриндән там дәрәчәләр, сонра нониус үзәриндән 0,1 дәрәчәләр гејд едилир. Алынан нәтичәләр чәмләнир, там фырланма бучағынын гијмәти тапылыр.

8. Көстәрилән гајда 5 дәфә тәкрар олунараг, там фырланма бучағынын орта гијмәти һесабланыр. Борунун узунлуғу (мәһлулун галынлығы) штанкенпәркарла дәгиг өлчүлүр.

9. Тәчрүбәдән алынан нәтичәләр ашағыдакы чәдвәлдә гејд едилир вә (5.24) дүстурундан мәһлулун гатылығы һесабланыр.

10. Тәчрүбәдән сонра полјариметр јумшаг парча илә тәмиз силинир, борудан мәһлул бошалдылыр. Дистиллә едилмиш су илә јујулуб гурудулдугдан сонра лаборанта тәһвил верилир.

Иш № 3. Полјарографик анализ үсулу



Шәкил 24. Полјарографын схеми

Полјарографик анализ үсулу илк дәфә 1922-чи илдә Чехословакија алими Гејровски тәрәфиндән тәклиф олунмушдур. Һәмин үсул тәдгиг олунан мәһлулун електролизер дахилиндә електролизинә әсасланыр вә електродлардан бири чивә дамласындан ибарәтдир. Һәмин чивә дамласы електроду һәм анод (електрооксидләшмәдә) вә һәм дә катод (електроредуксијада) ролуну ојнаја билир.

Полјарографик анализ апарылан бу чиһаз полјарограф адланыр вә онун принсипиал ишләмә схеми 24-чү шәкилдәки кимидир. Шәкилдән көрүндүјү кими полјарографын әсас һиссәси олан дамла формалы чивә електроду, чивә сүтунунун К тәзјиги алтында учундан тәдричән чивә дамлалары төкүлән шүшә капиллјардан D ибарәтдир. Belә ки, капиллјарын учунда јаранан чивә дамласы бәрабәр заман фасиләләриндә (0,2–6 сан.) капиллјардан D гопур вә габын А дибинә дүшүр.

Һәр бир чивә дамласы капиллјардан гопанадәк електрод ролуну ојнајыр.

Е аккуммулјаторундан потенсиометрин V көмәјилә електродлара А вә С мүәјјән гәдәр кәркинлик верилир.

Бу заман мәһлулдан кечән диффузија чәрәјан шиддәти һәссас галванометр Г васитәсилә өлчүлүр. Полјарографик габдан чәрәјан кечәркән һәр ики електродун потенсиалы дәјишир, бундан әлавә аккумулјатордан верилән кәркинлијин бир һиссәси мәһлулда итир. Онда харичи потенсиаллар фәрги белә олар:

$$E=\varphi_A-\varphi_K+JR \quad (5.25)$$

Бурада: JR - мәһлулда итән кәркинлик;
E - харичи потенсиаллар фәрги;
φ_A, φ_K - анодун вә катодун потенсиаллары;
J -чәрәјан шиддәти;
R - мәһлулун омик мүгавимәтидир.

Полјарографик өлчмәләр заманы бә'зән көмәкчи електрод кими D_E бөјүк хүсуси сәтһә малик чивә електродундан истифадә олунур. Белә електроддан чәрәјан кечәркән онун потенсиалы практик олараг дәјишмәз галыр. Мәһлулун електрик кечиричилијини јахшылашдырмаг үчүн габа төкүлмүш тәдгиг олунан мәһлула мүәјјән гәдәр индиферент електролит әлавә олунур.

Беләликлә харичи потенсиаллар фәрги

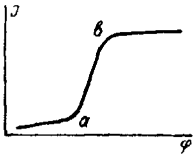
$$E=-\varphi_K+const \text{ олур.} \quad (5.26)$$

Јә'ни харичдән верилән потенсиаллар фәргинин дәјишмәси E өлчмә заманы дамчы електродунун потенсиалынын дәјишмәсинә φ_K сәрф олур.

Аккумулјатордан електродлара верилән харичи потенсиаллар фәргинин тәдричән артмасы заманы әввәлчә бүтүн чәрәјан електродун полјарлашмасына (икигатлы електрик тәбәгәсинин јаранмасына) сәрф олунур, она көрә дә тәдгиг олунан мәһлулдан кечән чәрәјан шиддәти нәзәрә алынмаз дәрәчәдә кичик олур (шәкил 25). Бу исә електрокимјәви просесин һәләлик башланмадығыны көстәрир. Харичи кәркинлијин мүәјјән гијмәтиндә (а нөгтәсиндә) полјаризасија чәрәјан шиддәти кәскин шәкилдә артмаға башлајыр.

Бу електрокимјәви просесин башландығыны көстәрир. Електродун потенсиалы вә диффузија чәрәјан шиддәти артдыгча електрокимјәви просесә уғрајан һиссәчикләрин сајы азалыр вә b нөгтәсиндә сыфра јахынлашыр. Диффузија чәрәјан шиддәти исә J_b лимит гијмәтини алыр. Бу електрокимјәви просесин баша чатдығыны көстәрир.

Беләликлә, диффузија чәрәјан шиддәтинин електрод потенсиалындан асылылығы мүәјјән далғавари әјри верир (шәкил 25).



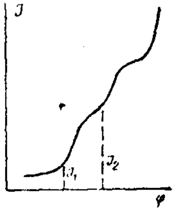
Шәкил 25. Полјарограм

Һәмин әјри полјарографик әјри, јахуд полјарограм адланыр. Мүәјјән едилмишдир ки, һәр бир далға бир ион нөвүнә ујғун кәлир.

Далғанын башланғычы оксидләшмә вә ја редуксија реаксијасынын башланғычына ујғун кәлир. Лимит чәрәјанына ујғун кәлән далға һүндүрлүјү исә електрода диффузија олунан иону характеризә едир. Диффузија сүр'әти гатылыгла мүтәнасиб олдуғундан далғанын һүндүрлүјү електрокимјәви реаксијаја кирән маддәнин гатылығы илә әлагәдар олур.

Лимит диффузија чәрәјанынын јарысына ујғун кәлән потенсиала јарым-далға потенсиалы дејилир (φ_1, φ_2, φ_3 вә с.)

Мүәјјән едилмишдир ки, јарымдалға потенсиалынын гијмәти анчаг електрокимјәви реаксијаја кирән маддәләрин тәбиәтиндән асылы олур, она көрә дә һәмин потенсиалын тәчрүби тә'јини анализ олунан маддәнин тәркибини арашдырмаға (һансы ионлардан тәшкил олундуғуну) имкан верир. Әкәр мәһлулда редуксија олуна биләчәк бир нечә ион нөвү вардырса полјаризасија әјриси 26-чы шәкилдәки кими олур. Јә'ни ион нөвүнүн сајы гәдәр далға алыныр.



Шәкил 26. Полјарограм

Шәкилдән көрүндүјү кими һәр бир катион нөвүнүн електроредуксијасы мүәјјән далға васитәсилә өз әксини тапыр, һәмчинин мәһлулда үч нөв катион олдуғу ајдын олур. Катионун нөвү јарымдалға потенсиалына көрә, онун гатылығы исә ујғун далғанын һүндүрлүјүнә көрә мүәјјән олунур. Јә'ни

$$Me^{+n} \rightarrow \varphi_1$$

$$C_{Me}^{+n} \rightarrow h \rightarrow J_n \text{ олур.}$$

Хүсуси һалда кадмиум Cd^{+2} катиону ионунун чивә електроду (катод) үзәриндә бошалмасы заманы гатылыг полјарлашмасы һадисәсини нәзәрдән кечирәк.

Ајдындыр ки, бу һалда бошалма заманы кадмиумун чивә илә амалгамасы әмәлә кәлир. Амалгама електродун потенсиалы

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C^{(s)}_{мәh.}}{C^{(s)}_{ме.}} \qquad (5.27)$$

Бурада: $C^{(S)}$ - кадмиум ионунун мәһлулда електрод әтрафындакы гатылығы;

$C^{(s)}_{ме.}$ - кадмиум амалгамасынын електродун сәтһи јахынлығындакы гәтылығыдыр.

Гејд едәк ки, чивә дамласы јаранан андан гопана гәдәр кечән заман әрзиндә сәтһини фасиләсиз олараг дәјишир вә ондан кечән диффузија чәрәјан шиддәти дә артыр. Она көрә дә диффузија чәрәјанынын орта гијмәтиндән истифадә олунур:

$$\overline{J_g} = K\left(C^0 - C^{(S)}\right) \qquad (5.28)$$

Бурада: C^0 - кадмиум ионунун мәһлулун һәчминдәки гатылығы;
$C^{(S)}$- исә електродун сәтһинә јахын һиссәдәки гатылығы;
K - верилмиш шәраитдәки електродун сабитидир.

Лимит диффузија чәрәјанынын орта гијмәти исә белә ифадә олунур:

$$\overline{J_g} = KC^0 \qquad (5.29)$$

(5.28) вә (5.29) тәнликләринә Илкович тәнлији дејилир вә мигдари полјарографик анализдә истифадә олунур.

Һал диаграмлары. Биркомпонентли системләр

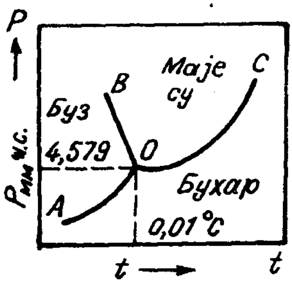
Системин хассәләрилә тәркиби арасындакы асылылығы ифадә едән әјриләрдән ибарәт һәндәси гурмалара һал диаграмлары дејилир. Системин там һал диаграмыны гурмаг үчүн һал тәнлијинә дахил олан бүтүн параметрләр (P, V, T, C) асылылыг әјриләриндә иштирак етмәлидир, бу исә мүрәккәб характер дашыјыр. Она көрә дә адәтән үч өлчмәдән ибарәт диаграм гурулур.

Компонентләр сајыны вә гурулмуш диаграм әсасында мә'лум олан фазалар сајыны биләрәк, Һиббсин фазалар гајдасына әсасән системин сәрбәстлик дәрәчәсини һесабламаг олар. Мәсәлән, биркомпонентли системләрин таразлы һалы үчүн фазалар гајдасы белә олур:

$$C=3-\Phi \qquad (5.30)$$

(5.30) ифадәсиндән көрүнүр ки, биркомпонентли системин таразлыг һалында үчдән артыг фаза мөвчуд ола билмәз. Бир фазалы систем үчүн C=2, икифазалы үчүн C=1 вә үчфазалы систем үчүн C=0 олур.

Биркомпонентли систем кими сујун һал диаграмыны (27-чи шәкил) арашдыраг.



Шәкил 27. Кичик тәзигләрдә сујун һал диаграмы

Тәзјигин кичик гијмәтләриндә сујун һал диаграмынын схематик формасы 27-чи шәкилдә көстәрилмишдир.

Бурада ики дәјишән параметр кими тәзјиглә температур көтүрүлүр. Шәкилдә көстәрилән OA әјриси дојмуш

бухар тәзјигинин температурундан асылылығыны көстәрир вә ики фаза (бәрк вә газ) сәрһәдиндә јерләшир. ОВ - сујун донма температурунун харичи тәзјигдән асылылығыны вә ОС - маје сујун дојмуш бухар тәзјигинин температурдан асылылығыны ифадә едир. Һәмин үч әјри диаграм саһәсини үч јерә бөлүр вә һәр бир саһә сујун бир агрегат һалына ујғун кәлир. Әјриләрдән һәр бири ики фазанын таразлыг һалына ујғундур.

ОА - сублимасија әјриси, ОВ - әримә әјриси вә ОС - гајнама әјриси адланыр. О нөгтәси үчлү нөгтә адланыр. Бу нөгтәдә систем бир-бирилә таразлыгда олан үч фазадан ибарәт олур.

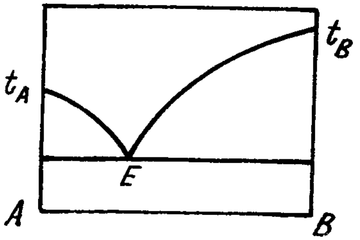
Икикомпонентли системин һал диаграмлары

Биркомпонентли системләрдән фәргли олараг икикомпонентли системләр үчүн фазалар гајдасыны белә јаза биләрик:

$$C=K-\Phi+1 \qquad (5.31)$$

Тәнлијә дахил олан 1 рәгәми температуру көстәрир. Диаграмда тәзјиг иштирак етмир.

Фәрз едәк ки, системи әмәлә кәтирән ики А вә В компонентләри маје һалда бир-бириндә истәнилән нисбәтдә һәлл олур, бәрк һалда исә һәлл олмур. Тәмиз А компонентинин әримә температуру t_A, В-нин әримә температуру t_B-дир. Белә бир системин кристаллашма температурунун (сојудулма заманы) тәркибдән асылылг диаграмы 28-чи шәкилдә көстәрилән кимидир.



Шәкил 28. Икикомпонентли системин һал диаграмы

Көрүндүјү кими B компонентинин A-дакы дурулашмыш мəһлулунун башланғыч кристаллашма темпратуру t_A-дан ашағыдыр. Сојума заманы A компонентинин кристаллашма температурунун тəркибдəн асылылығы t_AE əјрисилə, B компонентинин башланғыч крситаллашма температурунун тəркибдəн асылылығы исə t_BE əјрисилə ифадə олунур. Башланғыч кристаллашма температурунун тəркибдəн асылылығына ујғун кəлəн һəмин t_AE вə t_BE əјрилəринə ликвидус хəтлəри дејилир. Көрүндүјү кими белə бир системин тəркиб-хассə диаграмы (сојудулма-тəркиб диаграмлары) һəр һансы E нөгтəсиндə кəсишəн ики ликвидус əјрилəриндəн ибарəтдир.

Ликвидус əјрилəринин кəсишмə нөгтəси олан E-јə евтектик нөгтə дејилир. Евтектик нөгтəјə ујғун кəлəн температура евтектик температур вə тəркибə исə евтектик тəркиб дејилир. Евтектик тəркиб характеринə көрə бирчинсли олмајыб һəр ики компонентин хырда кристалларындан вə маје əринтидəн ибарəтдир.

Мүхтəлиф тəркибли һəмин мəһлулун сон кристаллашма температуруна ујғун кəлəн cEd изотерм хəттинə солидус хəтти дејилир. cEd хəттиндəн ашағыда галан бүтүн саһəдə бəрк фаза мөвчуддур. Бурада һəр ики компонентин кристаллары вардыр. Диаграмда t_AEt_B хəттиндəн јухарыда галан саһə бирфазалы маје системдəн (əринтидəн) ибарəтдир. t_AE əјриси үзəриндə көтүрүлмүш һəр бир нөгтəдə A компонентинин кристаллары илə мүхтəлиф тəркибли маје мəһлул таразлыгдадыр. t_BE əјриси үзəриндə көтүрүлмүш һəр бир нөгтəдə исə B-нин кристаллары маје мəһлулла таразлыгдадыр. E евтектик нөгтəси маје мəһлул (əринти) илə ики кристаллик фазаларын таразлығына ујғун кəлир. Буна евтектик таразлыг дејилир. Һəмин ики кристаллик фазаја (A вə B-јə) ујғун кəлəн маје мəһлул (əринти) евтектика адланыр.

Диаграмда II саһə A компонентинин кристаллары илə маје фазадан, III саһə B-нин кристаллары илə маје фазадан ибарəтдир. IV саһəни исə јалныз бəрк фаза тəшкил едир.

Фазалар гајдасыны ујғун олараг α, β, γ нөгтәләринә тәтбиг етсәк:

$$C_{\alpha}=2-1+1=2$$

$$C_{\beta}=2-2+1=1$$

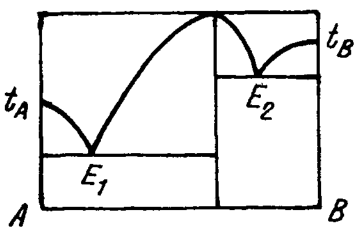
$$C_{\gamma}=2-1+1=2$$

$$C_{E}=2-3+1=0$$

Икикомпонентли системин һал диаграмыны гурмаг үчүн һәм һәр ики компонентин вә һәм дә һәмин компонентләрдән һазырланмыш мүхтәлиф гарышыгларын сојума әјриләри гурулур.

Кимјәви бирләшмә әмәлә кәтирән икикомпонентли ситемләрин һал диаграмы

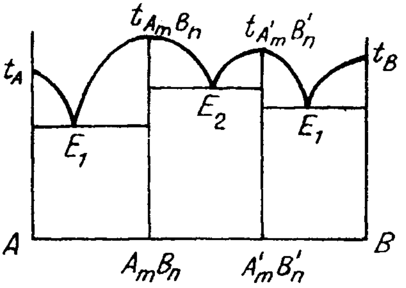
Фәрз едәк ки А вә В компонентләриндән тәшкил олунмуш системдә бир кимјәви бирләшмә әмәлә кәлир, компонентләр маје һалда бир-бириндә истәнилән нисбәтдә һәлл олур, бәрк һалда исә һәлл олмур. Белә бир системин (әринтидән ибарәт маје мәһлулун) кристаллашма температурунун тәркибдән асылылыг диаграмы 29-чу шәкилдәки кимидир.



Шәкил 29.
Бир кимјәви бирләшмә әмәлә кәтирән икикомпонентли системин һал диаграмы

Шәкилдән көрүндүјү кими һал диаграмы санки ики евтектикалы диаграмын бирләшмәсиндән ибарәтдир. Чүнки диаграмда ики E_1 вә E_2 евтектикалары мөвчуддур. Диаграмдакы $t_AE_1t_{mn}E_2t_B$ әјриси ликвидус хәтти, cd вә pq хәтләри исә солидус хәттидири. t_A - А компонентинин әримә

температуру, t_{mn}-әмәлә кәлмиш кимјәви бирләшмәнин әримә температуру, t_B - исә B компонентинин әримә температуру, $t_A E_1$ әјриси A компонентинин, $E_1 t_{mn} E_2$ әјриси A_B B_n-нин $t_B E_2$ исә B компонентинин кристаллашма температурунун тәркибдән асылылығыны ифадә едир. I саһә маје һалда олан әринтидән, II саһә A-нын кристаллары илә I мајесиндән, III саһә $A_m B_n$ кимјәви бирләшмәнин кристаллары илә маје әринтидән, IV саһә B-нин кристаллары илә маје әринтидән, V саһә A-нын кристаллары илә $A_m B_n$-нин кристалларындан, VI саһә B-нин кристаллары илә $A_m B_n$-нин кристалларындан ибарәтдир.



Шәкил 30. Ики кимјәви бирләшмә әмәлә кәтирән икикомпонентли системин һал диаграмы

Диаграмдакы максимумлар сајы әмәлә кәлән кимјәви бирләшмәнин сајыны көстәрир. Мәсәлән, компонентләр арасында ики кимјәви бирләшмә әмәлә кәлирсә 30-чу шәкилдә көстәрилдији кими диаграмда ики максимум алыныр (t_{AB} вә $t_{A_m B_n}$). $t_A t_{AB}$ $t_{A_m B_n} t_B$ хәтләринә ликвидус, cd, pq вә kf хәтләринә исә солидус хәтләри дејилир. Һәмин диаграмда үч јердә E_1, E_2 вә E_3 үчгат нөгтәләр вардыр.

$$C_{E_1} = 2 - 3 + 1 = 0$$

Мәһлуллар

Һәр һансы бир маддәнин башга маддә вә ја маддәләр мүһитиндә бәрабәр пајланмасындан алынан системә мәһлул дејилир. Мәһлуллар бәрк, маје вә газ агрегат һалларында олур. Мәһлулларын хассәси онун тәркибиндән асылы олур. Она көрә дә мәһлулларын башлыча хүсу-

сиј̌јәти онун тәркибинин (гатылыг) нечә ифадә олунмасы илә бағлыдыр. Мәһлулларын тәркиби адәтән чәки пајы (чәки фаизи), мол пајы (мол фаизи), һәчм пајы, нормаллыг, мол̌јарлыг вә титрлә ифадә олунур.

1 литр мәһлулда һәлл олан маддәнин грам-еквивалентләринин мигдарына онун нормаллығы, грам-молларынын мигдарына онун мол̌јарлығы, 1000 мл һәлледичидә һәлл олунан маддәнин грам-молларынын мигдарына онун мол̌јарллығы вә 1 мл мәһлулда һәлл олан маддәнин грамларынын мигдарына онун титри дејилир.

Мәһлулун титри белә ифадә олунур:

$$T = \frac{H \cdot E}{1000}$$

Бурада: Т - мәһлулун титри;
Н - мәһлулун нормаллығы;
Е - исә һәлл олан маддәнин еквивалентидир.

Менделејев мәһлулларын һидрат нәзәријјәсини вермиш вә көстәрмишдир ки, мәһлуллар садәчә олараг гарышыг олмајыб, ону тәшкил едән молекуллар бир-бирилә физики-кимјәви гаршылыглы тә'сирдә олур. Сонралар Менделејевин бу фикри спектрал анализин көмәјилә тәчрүби тәсдиг олунду.

Газларда олдуғу кими мәһлуллар да идеал вә реал олмагла ики јерә бөлүнүр.

Идеал мәһлуллар

Молекулларын өлчүсү вә онларын арасындакы гаршылыглы тә'сир нәзәрә алынмајан мәһлуллара идеал мәһлуллар дејилир.

Идеал мәһлулларын әсас ганунаујғунлуглары 1887-чи илдә Франсыз алими Раул вә 1884-чү илдә Һолландија алими Вант-Һофф тәрәфиндән ашкар едилмишдир.

Раул ганунунда дејилир ки, һәлледичинин мәһлул үзәриндәки дојмуш бухар тәзјиги P_A тәмиз һәлледичинин дојмуш бухар тәзјиги илә P_A^0 һәлледичинин молјар һиссәсинин N_A һасилинә бәрабәрдир. Јә'ни

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A \qquad (5.32)$$

(5.32) тәнлијинин һәр тәрәфини P_A^0-а бөлүб, һәлл олан мадденин молјар һиссәсини $N_B=1-N_A$ дахил етсәк:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B \qquad (5.33)$$

аларыг.

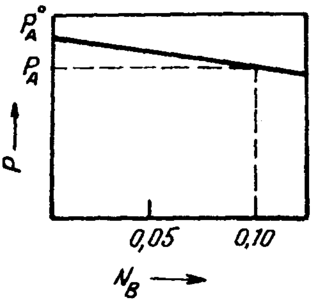
(5.33) тәнлији Раул ганунунун әсас ријази ифадәсидир. Һәмин тәнликдән көрүнүр ки, дурулашмыш мәһлулларда һәлледичинин мәһлул үзәриндә дојмуш бухар тәзјигинин нисби азалмасы һәлл олмуш мадденин молјар һиссәси илә N_B дүз мүтәнасиб олуб һәлл олан мадденин тәбиәтиндән вә температурундан асылы дејилдир. Раул гануну анчаг ифрат дурулашмыш гејри-електролитләр үчүн өдәнилир.

Мәһлулун гатылығы артдыгча Раул ганунундан кәнара чыхмалар мүшаһидә олунур.

(5.33) тәнлијинин график асылылығы 31-чи шәкилдә көстәрилмишдир.

Шәкилдән көрүндүјү кими һәлл олан мадденин гатылығынын артмасы илә һәлледичинин мәһлул үзәриндәки дојмуш бухар тәзјиги P_A азалыр.

Вант-Һорф ганунунун ријази ифадәси ашағыдакы кимидир:



Шәкил 31. Дојмуш бухар тәзјигинин гатылыгдан асылылыгы

$$P_{осм} = \frac{m}{MV} \cdot RT = CRT \qquad (5.34)$$

Бурада: $P_{осм}$ -мәһлулун осмос тәзјиги;
m - мәһлулда һәлл олмуш маддә мигдары;
M - һәлл олан маддәнин молекул чәкиси;
V - мәһлулун һәчми;
C - мәһлулун гатылығы;
R - универсал газ сабити;
T - исә мүтләг температурдур.

Мүәјјән едилмишдир ки, тәмиз мајеләр мүәјјән сабит бир температурда кристаллашдығы һалда, мәһлуллар мүәјјән температур интервалында кристаллашыр. Башга сөзлә, температурун азалмасы илә јаранан кристалларын мигдары артыр. Нәтичәдә, температурун һәр һансы сон бир гијмәтиндә мәһлул тәмамилә бәркимиш олур.

Илкин кристалларын јарандығы температура мәһлулун кристаллашма вә ја донма температуру дејилир. Мәһлулларын донма температуру адәтән отаг температурундан ашағы олур.

Тәмиз һәллединчинин донма температуруну T_g^0 илә вә мәһлулун донма температуруну T_g илә ишарә етсәк, ифрат дурулашмыш мәһлулун донма температурунун ашағы дүшмәси ΔT_g белә ифадә олунар:

$$\Delta T_g = T_g^0 - T_g \qquad (5.35)$$

Илк дәфә 1748-чи илдә М.В.Ломоносов ашкар етмишдир ки, донма температурунун ашағы дүшмәси гатылыг илә дүз мүтәнасибдир:

$$\Delta T_g = KC \quad \text{јахуд} \quad \Delta T_g = K\frac{m \cdot 1000}{m_1 M}$$

Бурада: C - мәһлулун молјар гатылығы;
m - һәллолан маддәнин;
m_1 - һәллединчинин мигдары;
M - мол күтләси;
K - исә криоскопик сабитдир.

Криоскопик сабит (вә ја донма температурунун молјар дүшмәси) ваһид молјарлыглы мәһлулун донма температуруна бәрабәрдир.

Мәһлулун гајнама температурунун артымы исә ашағыдакы тәнликлә ифадә олунур:

$$\Delta T_г = T_г - T_г^0 \qquad (5.36)$$

Бурада: $T_г$ - мәһлулун гајнама темепратуру;
$T_г^0$ - тәмиз һәлледичинин гајнама температурудур.

Мәһлулун гајнама температурунун артымы да гатылыгла дүз мүтәнасиб олур:

$$\Delta T_г = Ec \qquad (5.37)$$

Бурада: E - ебулиоскопик сабит;
c - исә мәһлулун гатылығыдыр.

Реал мәһлуллар

Молекулларын өлчүсү вә онларын арасындакы гаршылыглы тә'сир нәзәрә алынан мәһлуллара реал мәһлуллар дејилир.

Тәчрүби олараг мүәјјән едилмишдир ки, идеал мәһлулларын ганунлары (Ф.Раул вә J.Вант-Һофф ганунлары) реал мәһлуллар үчүн өдәнилмир. Башга сөзлә, Раул ганунуну реал мәһлуллара тәтбиг етдикдә мүәјјән кәнарачыхмалар мүшаһидә олунур. Һәмин кәнарачыхмалар мүсбәт вә мәнфи кәнарачыхмалар адланыр.

Реал мәһлулун үмуми бухар тәзјиги онун компонентләринин парсиал тәзјигләринин аддитив чәминдән бөјүкдүрсә, буна Раул ганунундан мүсбәт кәнарачыхма дејилир. Мүсбәт мејлетмә верән мәһлуллара: азот-окси-

кен, асетон-бензол, асетон-етил спирти, су-метил спирти вə с. системлəри мисал көстəрмəк олар.

Реал мəһлулун јекун бухар тəзјиги онун компонентлринин парсиал тəзјиглəринин аддитив чəминдəн кичикдирсə, буна Раул ганунундан мəнфи кəнарачыхма (мəнфи мејлетмə) дејилир. Мəнфи кəнарачыхма верəн мəһлуллара: су-нитрат туршусу, су-һидрокен-хлорид, хлороформ-асетон, хлороформ-бензол вə с. системлəри мисал көстəрмəк олар.

Гејд едəк ки, реал мəһлулларда Ф.Раул ганунундан кəнарачыхмалар дојмуш бухар тəзјигинин нисби дүшмəсиндə, донма температурунун ашағы дүшмəсиндə вə гајнама температурунун артмасында да мүшһидə олунур.

Көстəрилəн һəмин фактлары үмумиллəшдирəрəк Вант-Һофф белə нəтичəјə кəлмишдир ки, реал мəһлулларда һиссəчиклəр сајы идеал һалдакы һиссəчиклəр сајындан чох олур. Она көрə дə J.Вант-Һофф реал мəһлулларын осмос тəзјигинин ифадəсинə мүəјјəн бир i вурғу əлавə етмишдир:

$$P_{осм} = i\frac{m}{MV}RT = iCRT \qquad (5.38)$$

Бурада i-изотоник əмсал адланыр вə реал мəһлулларда осмос тəзјигинин идеал мəһлулларын осмос тəзјигинə нисбəтəн нечə дəфə чох олмасыны көстəрир.

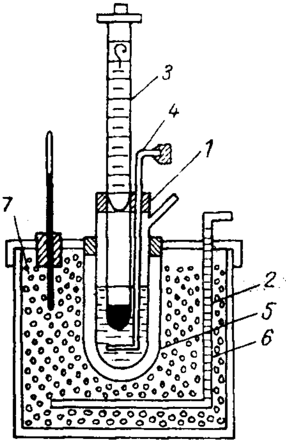
Електролитлəр үчүн $i \geq 1$ вə гејри-елетролитлəр үчүн $i=1$ олур.

Реал мəһлулларда Раул вə Вант-Һофф ганунларындан мејлетмəлəрин сəбəби Аррениусун диссосиасија нəзəријјəсинə көрə изаһ олунур.

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. Молекул күтләсинин криоскопија үсулу илә тә'јини

Мә'лумдур ки, 1000 г һәлледичидә бир мол маддә һәлл олундугда мәһлулун донма температуру, һәлл олан маддәнин тәркибиндән асылы олмајараг мүәјјән сабит кәмијјәт гәдәр ашағы дүшүр. Һәмин кәмијјәтә һәллединичинин донма температурунун молјар азалмасы, јахуд криоскопија сабити дејилир вә K илә ишарә олунур.



Шәкил 32.
Криоскопија үсулу илә молекул күтләсинин тә'јини үчүн чиһазын схеми
1 - јан борулу сынаг шүшәси; 2, 4 - гарышдырычылар; 3-Бекман термометри; 5 - сынаг шүшәси; 6 - сојудучу стәкан; 7 - гапаг.

Донма температурунун ашағы дүшмәси 32-чи шәкилдә верилмиш Бекман чиһазында тә'јин олунур. Чиһаз галындиварлы стәкандан (6), стәканын металлик гапағындан (7), гапағын ортасында олан дешикдә бир-биринин ичәрисиндә консентрик јерләшмиш ики сынаг шүшәсиндән (1 вә 5) ибарәтдир. Чиһаза ики гарышдырычы (2 вә 4) дахил едилмишдир. Дахили сынаг шүшәсинә Бекман термометри (3) вә гарышдырычы (2) дахил едилмишдир. Донма температурунун дүшмәси бөлкүләри 0,01-ә гәдәр олан Бекман термометри илә өлчүлүр. Термометрин үмуми шкаласы 0^0С-дән 5-6^0С-дәк бөлүнүр. Сојудучу галын диварлы стәканда һазырланыр. Сојудучунун температуру һәллединичинин донма температурундан 3–4^0С ашағы олмалыдыр.

Бензолун донма температуру 6^0C олдуғу үчүн сојудучу су илә нарын әзилмиш буздан ибарәт олмалыдыр. Әввәлчә тәмиз һәллედичинин, сонра исә мәһлулун донма температуру тә'јин едилир.

Дахили сынаг шүшәсини гурудуб термометрин чивә күрәси сәвијјәсиндән 0,5 см јухары олана гәдәр һәлледичи төкүлүр. Сонра о, стәканын гапағынын дешијиндән сојудучуја дахил едилир вә фасиләсиз гарышдырылыр.

Әввәлчә һәлледичинин сојумасы нәтичәсиндә чивә сүтуну ашағы дүшүр вә илк кристалл әмәлә кәлән кими сычрајышла галхмаға башлајыр (кристаллашма истилији нәтичәсиндә).

Бу заман сынаг шүшәсини һава ваннасына көчүрмәк лазымдыр. Муәјјән мүддәт сабит галан температур һәлледичинин донма температуру олур. Сонра дахили сынаг шүшәсини әл илә исидиб кристаллар әридилир вә јенидән донма температуру тә'јин едилир. Ејни гајда илә мәһлулун да донма температуру тә'јин едилир. Мәһлулу һазырламаг үчүн 250 мл бензол көтүрүлүр вә аналитик тәрәзидә 25 г. нафталин чәкиләрәк бензолда һәлл едилир. Алынмыш гијмәтләрә әсасән ашағыдакы тәнлијә көрә нафталинин молекул күтләси һесабланыр:

$$M = K\frac{m \cdot 1000}{m_1 \Delta T} \quad (5.39)$$

Бурада: M - тәдгиг олунан маддәнин молекул күтләси;
m - һәлл олунан маддәнин грамларла мигдары;
m_1 һәлледичинин грамла мигдары;
K - исә криоскопија сабитидир.

Бә'зи һәлледичиләрин криоскопија сабити 7-чи чәдвәлдә верилмишдир.

Чәдвәл 7.

Бә'зи һәлледичиләрин криоскопија сабити

Һәлледичиләр		Криоскопија сабити К, ^0C
Ады	Формулу	
Су	H_2O	1,86
Бензол	C_6H_6	5,12
Нафталин	$C_{10}H_8$	6,90
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	6,90
Сиркә туршусу	CH_3COOH	3,90
Анилин	$C_6H_5NH_2$	5,87
Фенол	C_6H_5OH	7,27

Иш № 2. Сиркә туршусунун су вә бензол лајы арасында пајланма әмсалынын тә'јини

Практик олараг бир-бириндә һәлл олмајан ики маједә башга бир маддәнин һәлл олмасы заманы мүшаһидә олунан әсас ганунлардан бири дә пајланма ганунудур. Мәсәлән, су вә CCl_4 практик олараг бир-бирилә гарышмыр. Белә бир системә мүәјјән мигдар J_2 әлавә едиб јахшы гарышдырсаг, онда J_2 һәм су, һәм дә дөрдхлорлу карбонда һәлл олачагдыр. Лакин J_2-ун дөрдхлорлу карбондакы гатылығы тәхминән судакы гатылығындан 600 дәфә чох олур. Бу мајеләрә мүхтәлиф мигдарда J_2 әлавә етсәк, онда онун бир маједәки гатылығынын дикәр маједәки гатылығына нисбәти сабит галачагдыр. Мәсәлән, J_2-ун дөрдхлорлу карбондакы ардычыл гатылығыны Ca_1, Ca_2, Ca_3 вә су лајындакы ардычыл гатылыглары Cb_1, Cb_2, Cb_3-лә ишарә етсәк, онда јаза биләрик:

$$\frac{Ca_1}{Cb_1} = \frac{Ca_2}{Cb_2} = \frac{Ca_3}{Cb_3} = .. = K \qquad (5.40)$$

(5.40) тәнлијиндә көстәрилән K сабитинә пајланма әмсалы дејилир. Һәмин тәнлик пајланма ганунунун ријази ифадәсидир. Пајланма гануну Нернст, Јакобин вә Шилов тәрәфиндән ашкар едилмишдир. Ганунун маһијјәти беләдир: бир-бириндә һәлл олмајан ики мајејә үчүнчү компонент әлавә олундугда онун һәр ики маједәки һәлл олунма гатылыгларынын нисбәти сабит температурда сабит кәмијјәтдир.

Пајланма әмсалы температурун функсијасыдыр вә һәлледичи илә һәлл олан маддәнин тәбиәтиндән асылыдыр.

(5.40) ифадәси дурулашдырылмыш мәһлуллар үчүн доғрудур. Бу заман һәлл олан маддә молекул күтләсини дәјишмәмәлидир, јә'ни ассосиасијаја вә диссосиасијаја уғрамамалыдыр.

Һәлл олан маддәнин CCl_4 лајындакы гатылығы, судакы гатылығындан ики дәфә аздырса, онда ашағыдакы ифадәдән истифадә олунур:

$$\frac{Ca^2}{Cb} = K \qquad (5.41)$$

Н.А.Шилов вә Л.К.Лепин апардыглары тәчрүбәләр әсасында мүәјјән етмишләр ки, (5.40) вә (5.41) ифадәләри јалныз хүсуси һаллар үчүн доғрудур. Үмуми һалда илә ашағыдакы ифадә өдәнилир:

$$\frac{Ca^m}{Cb} = K \qquad (5.42)$$

Бурада: m - верилмиш систем үчүн сабит температурда сабитдир.

Бир-бирилә тохунан, лакин гарышмајан ики маје арасында һәлл олан маддәнин гатылығы ашағыдакы кими ифадә олунур:

$$\frac{C_1}{C_2^n} = K; \quad n = \frac{M_1}{M_2} \qquad (5.43)$$

Бурада: C_1 - һәлл олан мадданин 1-чи һәлледичидәки гатылығы;
C_2 - онун 2-чи һәлледичидәки гатылығы;
K - пајланма әмсалы;
n - һәлл олан мадданин (һәлледичинин тбиәтиндән асылы олараг) молекул күтләсинин дәјишмәси);
M_1-һәлл олан мадданин икинчи һәлледичидәки молекул күтләсидир.

Фәрз едәк ки, CH_3COOH су вә диетил ефири арасында пајланмышдыр. Тутаг ки, суда сиркә туршусунун гатылығы C_1-дир. Бу һалда CH_3COOH-ын молекул күтләси M_1=60 олар, јә'ни CH_3COOH суда молекул һалында олур (CH_3COOH суда CH_3COO^- вә H^+ ионларына парчаныр, лакин онун диссосиасија дәрәчәси чох аз олдуғу үчүн, ону нәзәрә алмамаг олар).

CH_3COOH-ин ефирдәки гатылығыны C_2 гәбул едәк. CH_3COOH-ин молекул күтләси M_2=60, јәни CH_3COOH-ын ефирдә молекул күтләси дәјишмир. Одур ки, јаза биләрик:

$$n = \frac{60}{60} = 1 \quad \text{вә} \quad \frac{C_1}{C_2} = K$$

Лакин бә'зи һәлледичиләр вардыр ки, орада CH_3COOH молекулу ассосиасијаја уғрајыр, јә'ни $(CH_3COOH)_2$ вә $(CH_3COOH)_3$ әмәлә кәтирир. Белә һәлледичијә мисал олараг бензолу көстәрмәк олар.

Бензолда CH_3COOH молекул $(CH_3COOH)_2$ һалында олур. Демәли онун бензолда молекул күтләси 120-јә бәрабәрдир. Онда бензол-су-сиркә туршусу системи үчүн n гијмәти ашағыдакы кими олур:

$$n = \frac{M_1}{M_2} = \frac{60}{120} = \frac{1}{2}$$

Гејд: Гаты CH_3COOH туршусундан 40%, 50%, 60%-ли мәһлуллар һазырламаг үчүн CH_3COOH туршусундан 40 г, 50 г, 60 г, 100 мл өлчүлү колбаја төкүб чизкијә гәдәр дистилә сују әлавә олунур.

Гаты CH_3COOH туршусунун грамларла чәкисини мл-ә чевирмәк үчүн ашағыдакы ифадәдән истифадә етмәк олар:

$$d = \frac{m}{V}; \qquad V_{CH_3COOH} = \frac{m_{CH_3COOH}}{d_{CH_3COOH}}$$

Һәр ики лајдан көтүрүлмүш нүмунәни гәләви илә титрләмәк үчүн белә бир мүнасибәтдән истифадә етмәк лазымдыр:

$$V_{CH_3COOH} \cdot N_{CH_3COOH} = V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}$$

Ишин кедиши

Бу ишдә сиркә туршусунун су вә бензолда пајланма әмсалы тә'јин олунур. Мә'лумдур ки, бензолда сиркә туршусу һидрокен рабитәләри һесабына димерләшир.

Суда исә сиркә туршусу димерләшмир. Сиркә туршусунун су вә бензол лајында пајланма әмсалы (5.34) ифадәси илә тә'јин олунур:

$$K = \frac{C_1}{C_2} \qquad (5.44)$$

Бурада: C_1 вә C_2 - сиркә туршусунун ујғун олараг су вә бензол лајындакы гатылығыдыр.

$$\frac{C_1}{C_2^n} = K; \quad n = \frac{M_1}{M_2} \qquad (5.43)$$

Бурада: C_1 - һәлл олан маддәнин 1-чи һәлледичидәки гатылығы;
C_2 - онун 2-чи һәлледичидәки гатылығы;
К - пајланма әмсалы;
n - һәлл олан маддәнин (һәлледичинин тбиәтиндән асылы олараг) молекул күтләсинин дәјишмәси);
M_1-һәлл олан маддәнин икинчи һәлледичидәки молекул күтләсидир.

Фәрз едәк ки, CH_3COOH су вә диетил ефири арасында пајланмышдыр. Тутаг ки, суда сиркә туршусунун гатылығы C_1-дир. Бу һалда CH_3COOH-ын молекул күтләси M_1=60 олар, јә'ни CH_3COOH суда молекул һалында олур (CH_3COOH суда CH_3COO^- вә H^+ ионларына парчаныр, лакин онун диссосиасија дәрәчәси чох аз олдуғу үчүн, ону нәзәрә алмамаг олар).

CH_3COOH-ин ефирдәки гатылығыны C_2 гәбул едәк. CH_3COOH-ин молекул күтләси M_2=60, јәни CH_3COOH-ын ефирдә молекул күтләси дәјишмир. Одур ки, јаза биләрик:

$$n = \frac{60}{60} = 1 \quad \text{вә} \quad \frac{C_1}{C_2} = K$$

Лакин бә'зи һәлледичиләр вардыр ки, орада CH_3COOH молекулу ассосиасијаја уғрајыр, јә'ни $(CH_3COOH)_2$ вә $(CH_3COOH)_3$ әмәлә кәтирир. Белә һәлледичијә мисал олараг бензолу көстәрмәк олар.

Бензолда CH_3COOH молекул $(CH_3COOH)_2$ һалында олур. Демәли онун бензолда молекул күтләси 120-јә бәрабәрдир. Онда бензол-су-сиркә туршусу системи үчүн n гијмәти ашағыдакы кими олур:

$$n = \frac{M_1}{M_2} = \frac{60}{120} = \frac{1}{2}$$

Гејд: Гаты CH_3COOH туршусундан 40%, 50%, 60%-ли мәһлуллар һазырламаг үчүн CH_3COOH туршусундан 40 г, 50 г, 60 г, 100 мл өлчүлү колбаја төкүб чизкијә гәдәр дистилә сују әлавә олунур.

Гаты CH_3COOH туршусунун грамларла чәкисини мл-ә чевирмәк үчүн ашағыдакы ифадәдән истифадә етмәк олар:

$$d = \frac{m}{V}; \qquad V_{CH_3COOH} = \frac{m_{CH_3COOH}}{d_{CH_3COOH}}$$

Һәр ики лајдан көтүрүлмүш нүмунәни гәләви илә титрләмәк үчүн белә бир мүнасибәтдән истифадә етмәк лазымдыр:

$$V_{CH_3COOH} \cdot N_{CH_3COOH} = V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}$$

Ишин кедиши

Бу ишдә сиркә туршусунун су вә бензолда пајланма әмсалы тә'јин олунур. Мә'лумдур ки, бензолда сиркә туршусу һидрокен рабитәләри һесабына димерләшир.

Суда исә сиркә туршусу димерләшмир. Сиркә туршусунун су вә бензол лајында пајланма әмсалы (5.34) ифадәси илә тә'јин олунур:

$$K = \frac{C_1}{C_2} \qquad (5.44)$$

Бурада: C_1 вә C_2 - сиркә туршусунун ујғун олараг су вә бензол лајындакы гатылығыдыр.

Тәчрүбә ашағыдакы кими апарылыр: ағзы кип бағланмыш сынаг шүшәсинә сиркә туршусунун мүхтәлиф гатылыглы (40%, 50% вә 60%) суда мәһлулундан 10 мл төкүлүр. Сонра һәр бир сынаг шүшәсинә 10 мл бензол әлавә едилир. Сынаг шүшәләри 30 дәг јахшы гарышдырылыр, сонра исә су лајы илә бензол лајыны бир-бириндән ајырмаг үчүн ајырычы гыфа төкүлүр. Һәр ики лај шәффафлашдыгдан сонра су лајыны башга сынаг шүшәсинә төкмәклә ону бензол лајындан ајырырлар.

Су лајыны титрләмәк үчүн 1 н NaOH мәһлулундан истифадә олунур. Бензол лајыны исә титрләмәк үчүн мә'лум титрли NaOH-ын спиртдә мәһлулундан истифадә олунур (бензол лајынын NaOH-ын суда мәһлулу илә титрләнә билмәмәсинә сәбәб бензолун суда јенидән һәлл олмасыдыр). Титрләмәк үчүн һәр ики лајдан 2 мл. көтүрүлүр. Титрләмә, индикатор олараг фенолфталеинин иштиракы илә бәнөвшәји рәнк алынана кими давам етдирилир. Бу заман рәнк 5 дәг. мүддәтинә кими итмәмәлидир.

Титрләмә гуртардыгдан сонра сиркә туршусунун һәр ики лајындакы (су вә бензол) титри тә'јин олунур, сонра исә бүтүн 3 сынаг шүшәләриндәки һәр ики лајдакы сиркә туршусунун гатылығы һесабланыр вә (5.44) ифадәсиндән истифадә едиб K -нын сабитлији јохланылыр.

VI ФӘСИЛ

КИМЈӘВИ ТАРАЗЛЫГ, КҮТЛӘЛӘРИН ТӘ'СИРИ ГАНУНУ

XIX әсрин орталарында мүәјјән едилмишдир ки, кимјәви реаксијаларын әксәријјәти дөнәрдир. Һәмин реаксијаларын сүр'әти вә истигамәти реаксијада иштирак едән маддәләрин гатылығындан вә харичи шәраитиндән асылы олур. Мәсәлән, ашағыдакы реаксијалар дөнәр олуб, сүр'әтләри көтүрүлән маддәләрин гатылығындан асылы олур:

$$CO_2+H_2 \xrightleftharpoons{1200^\circ} CO+H_2O$$

$$C_2H_5OH+CH_3COOH \xrightleftharpoons{HCl} CH_3COOC_2H_5+H_2O$$

Реаксијаја кирән маддәләрин мигдары чох оларса реаксија солдан саға, реаксијада алынан маддәләрин мигдары чох оларса сағдан сола кедир.

Реаксија сүр'әтинин гатылыгдан асылылығы күтләләрин тә'сири гануну ады илә мә'лумдур. Һәмин гануну 1867-чи илдә Исвеч алимләри Гулдберг вә Вааге ашкар етмиш вә көстәрмишләр ки, кимјәви реаксијаларын сүр'әти реаксијаја кирән (тә'сир көстәрән) маддәләрин актив күтләсилә мүтәнасиб олур.

Маддәнин актив күтләси дедикдә исә реаксијада иштирак едән маддәләрин молјар гатылығы нәзәрдә тутулур.

Ихтијари дөнәр кимјәви реаксијаны үмуми һалда беләјаза биләрик:

$$aA+bB \rightleftharpoons dD+rR \qquad (6.1)$$

Бурада: a, b, d, r - стехиометрик әмсаллар олуб, ујғун маддәләрин молларынын мигдарыдыр.

Күтләләрин тә'сири ганунуна көрә, дүзүнә реаксијанын сүр'әти A вә B маддәләринин гатылығы илә мүтәнасиб олдуғундан

$$V_1 = K_1 C_A^a \cdot C_B^b \qquad (6.2)$$

Бурада: K_1 - дүзүнә реаксијанын сүр'әт сабити;
C_A, C_B исә A, B маддәләринин гатылығыдыр.

Һәмчинин әксинә кедән реаксијанын сүр'әти D вә R маддәләринин гатылығы илә мүтәнасиб олдуғундан

Тәчрүбә ашағыдакы кими апарылыр: ағзы кип бағланмыш сынаг шүшәсинә сиркә туршусунун мүхтәлиф гатылыглы (40%, 50% вә 60%) суда мәһлулундан 10 мл төкүлүр. Сонра һәр бир сынаг шүшәсинә 10 мл бензол әлавә едилир. Сынаг шүшәләри 30 дәг јахшы гарышдырылыр, сонра исә су лајы илә бензол лајыны бир-бириндән ајырмаг үчүн ајырычы гыфа төкүлүр. Һәр ики лај шәффафлашдыгдан сонра су лајыны башга сынаг шүшәсинә төкмәклә ону бензол лајындан ајырырлар.

Су лајыны титрләмәк үчүн 1 н NaOH мәһлулундан истифадә олунур. Бензол лајыны исә титрләмәк үчүн мә'лум титрли NaOH-ын спиртдә мәһлулундан истифадә олунур (бензол лајынын NaOH-ын суда мәһлулу илә титрләнә билмәмәсинә сәбәб бензолун суда јенидән һәлл олмасыдыр). Титрләмәк үчүн һәр ики лајдан 2 мл. көтүрүлүр. Титрләмә, индикатор олараг фенолфталеинин иштиракы илә бәнөвшәји рәнк алынана кими давам етдирилир. Бу заман рәнк 5 дәг. мүддәтинә кими итмәмәлидир.

Титрләмә гуртардыгдан сонра сиркә туршусунун һәр ики лајындакы (су вә бензол) титри тә'јин олунур, сонра исә бүтүн 3 сынаг шүшәләриндәки һәр ики лајдакы сиркә туршусунун гатылығы һесабланыр вә (5.44) ифадәсиндән истифадә едиб K -нын сабитлији јохланылыр.

VI ФӘСИЛ
КИМЈӘВИ ТАРАЗЛЫГ, КҮТЛӘЛӘРИН ТӘ'СИРИ ГАНУНУ

XIX әсрин орталарында мүәјјән едилмишдир ки, кимјәви реаксијаларын әксәријјәти дөнәрдир. Һәмин реаксијаларын сүр'әти вә истигамәти реаксијада иштирак едән маддәләрин гатылығындан вә харичи шәраитиндән асылы олур. Мәсәлән, ашағыдакы реаксијалар дөнәр олуб, сүр'әтләри көтүрүлән маддәләрин гатылығындан асылы олур:

$$CO_2+H_2 \xrightleftharpoons{1200^\circ} CO+H_2O$$

$$C_2H_5OH+CH_3COOH \xrightleftharpoons{HCl} CH_3COOC_2H_5+H_2O$$

Реаксијаја кирән маддәләрин мигдары чох оларса реаксија солдан сағa, реаксијада алынан маддәләрин мигдары чох оларса сағдан сола кедир.

Реаксија сүр'әтинин гатылыгдан асылылығы күтләләрин тә'сири гануну ады илә мә'лумдур. Һәмин гануну 1867-чи илдә Исвеч алимләри Гулдберг вә Вааге ашкар етмиш вә көстәрмишләр ки, кимјәви реаксијаларын сүр'әти реаксијаја кирән (тә'сир көстәрән) маддәләрин актив күтләсилә мүтәнасиб олур.

Маддәнин актив күтләси дедикдә исә реаксијада иштирак едән маддәләрин молјар гатылығы нәзәрдә тутулур.

Ихтијари дөнәр кимјәви реаксијаны үмуми һалда беләјаза биләрик:

$$aA+bB \rightleftarrows dD+rR \qquad (6.1)$$

Бурада: a, b, d, r - стехиометрик әмсаллар олуб, ујғун маддәләрин молларынын мигдарыдыр.

Күтләләрин тә'сири ганунуна көрә, дүзүнә реаксијанын сүр'әти A вә B маддәләринин гатылығы илә мүтәнасиб олдуғундан

$$V_1 = K_1 C_A^a \cdot C_B^b \qquad (6.2)$$

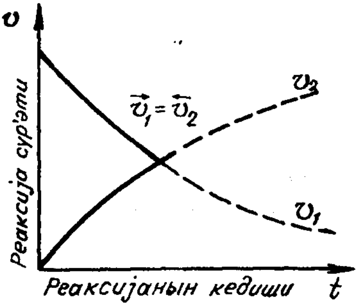
Бурада: K_1 - дүзүнә реаксијанын сүр'әт сабити; C_A, C_B исә A, B маддәләринин гатылығыдыр.

Һәмчинин әксинә кедән реаксијанын сүр'әти D вә R маддәләринин гатылығы илә мүтәнасиб олдуғундан

$$V_2 = K_2 C_D^d \cdot C_R^r \qquad (6.3)$$

Бурада: K_2- әксинә реаксијанын сүр'әт сабити олуб, ваһид гатылыға ујғун кәлән реаксија сүр'әтини көстәрир.

Реаксијанын кедишиндә илкин маддәләрин гатылығы азалыр вә она көрә дүзүнә реаксијаныны сүр'әти дә азалыр. Ејни заманда реаксија мәһсулларынын гатылығы артыр вә әксинә реаксијанын сүр'әти артыр. Һәмин просес давам едәркән заманын мүәјјән анында елә бир һал јараныр ки, дүзүнә вә әксинә реаксијаларын сүр'әтләри бәрабәрләшир.



Шәкил 33. Реаксија сүр'әтинин замандан асылылығы

График олараг һәмин асылылыг 33-чү шәкилдә көстәрилмишдир.

Бу әјриләрин кәсишдији нөгтә таразлыг һалыны характеризә едир. Һәмин нөгтәдә сүр'әтләр бәрабәрләшир.

$$V_1 = V_2 \qquad (6.4)$$

Системин белә һалына кимјәви таразлыг вә (6.4) шәртинә исә таразлыг шәрти дејилир.

(6.2) вә (6.3) ифадәләрини (6.4) шәртиндә нәзәрә алсаг:

$$K_1 C_A^a C_B^b = K_2 C_D^d C_R^r$$

јахуд

$$K_C = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_D^d \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Бурада: K_C - маје фазада кедән реаксијанын таразлыг сабитидир.

Әкәр реаксија газ фазада кедәрсә:

$$K_P = \frac{P_D^d \cdot P_R^r}{P_A^a \cdot P_B^b} \qquad (6.6)$$

Бурада: K_p - газ фазадакы таразлыг сабитидир.

(6.5) вә (6.6) тәнликләринә күтләләрин тә'сири ганунунун аналитик ифадәси дејилир. Һәмин тәнликләрдән көрүнүр ки, таразлыг сабитләри K_C вә K_P реаксијаја кирән маддәләрлә реаксијада алынан мәһсулларын таразлыг гатылыгларынын вә ја таразлыг тәзјигләринин нисбәтинә бәрабәрдир.

Таразлыг сабитләри гатылыг вә ја тәзјигдән асылы олмајыб, анчаг температурдан асылы олур.

K_C вә K_P арасындакы әлагәни чыхараг. Клапејрон-Менделејев тәнлијиндән:

$$P = \frac{m}{MV} RT = CRT \qquad (6.7)$$

Бу ифадәни (6.6) тәнлијиндә нәзәрә алсаг:

$$K_P = \frac{C_D^d \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot \frac{(RT)^{d+r}}{(RT)^{a+b}} = K_C \cdot RT^{(d+r-a-b)}$$

Бурадан

$$K_C = K_P (RT)^{-(d+r-a-b)} \qquad (6.8)$$

(6.8) тәнлији о заман өдәнилир ки, d+r=a+b олсун.

(6.5) вә (6.6) тәнликләри һомокен системләрин таразлыг сабитләринин ифадәсидир.

Ики вә даһа чох фазанын иштиракы илә баш верән реаксија заманы јаранан таразлыға һетерокен кимјәви таразлыг дејилир.

Һомокен системләрин таразлыг сабити (6.6) тәнлији-лә һесабланыр.

Һетерокен системләрдә исә компонентләрин бә'зиләри маје вә ја бәрк һалда олур. Мәсәлән дејәк ки, һетерокен системдә һәр һансы А компоненти бәрк һалдадыр.

Онда

$$P_A = P_A^0$$

P_A^0 - А компонентинин газ фазадакы дојмуш бухар тәзјигидир. Буну (6.6) тәнлијиндә јеринә јазсаг:

$$K_P = \frac{P_D^d \cdot P_R^r}{P_A^0 \cdot P_B^b} \qquad (6.9)$$

T=const шәраитиндә $P_A^0 = const$ олдуғундан ону сол тәрәфә кечирә билирик:

$$K_p \cdot P_A^0 = K_p^1 = \frac{P_D^d P_R^Z}{P_B^b} \qquad (6.10)$$

Бурада: K_p^1 - һетерокен системин таразлыг сабитидир.

Һетерокен системләрин таразлыг сабитини һесабладыгда анчаг газ һалында олан компонентләрин тәзјиги нәзәрә алыныр. Мәсәлән:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$$K_p^1 = P_{CO_2}$$

Кимјәви реаксијанын изотерм тәнлији

Системин изобар потенсиалы ону тәшкил едән ајры-ајры компонентләрин изобар потенсиалларынын чәбри чәминә бәрабәр олдуғундан јаза биләрик:

$$G = \sum n_i \cdot \bar{G}_i \qquad (6.11)$$

Бурада: $\bar{G}_i$ - i-чи компонентин бир грам молунун изобар потенсиалы;
n - исә i-чи компонентин грам молларынын мигдарыдыр.

Дикәр тәрәфдән сабит T вә P шәраитиндә

$$\bar{G}_i = G_i^0 + RT\ln P_i \qquad (6.12)$$

Бурада: G_i^0 - стандарт изобар потенсиалы;
P_i - компонентләрин таразлыг тәзјигидир.

(6.12) ифадәсини (6.11) тәнлијиндә јеринә јазсаг:

$$G = \sum n_i G_i^0 + RT\sum n_i \ln P_i \qquad (6.13)$$

Изобар потенсиалын дәјишмәси илкин вә сон һалларын фәргинә бәрабәр олдуғундан (6.13)-ү беләјаза биләрик:

$$\Delta G = \left(\sum n_i G_i^0\right)_{сон} - \left(\sum n_i G_i^0\right)_{илк} + \left(RT\sum n_i \ln P_i\right)_{сон} - \left(RT\sum n_i \ln P_i\right)_{илк}$$

бурадан

$$\Delta G = \Delta G_i^0 + \left(RT\sum n_i \ln P_i\right)_{сон} - \left(RT\sum n_i \ln P_i\right)_{илк} \qquad (6.14)$$

Таразлыг һалында $\Delta G = 0$ олдуғундан (6.14) тәнлијинә әсасән

$$\Delta G_i^0 = -RT\left[\left(\sum n_i \ln P_i\right)_{сон} - \left(\sum n_i \ln P_i\right)_{илк}\right]$$

јахуд

$$\Delta G_i^0 = -RT\ln K_p \qquad (6.15)$$

Бурада: K_p- таразлыг сабитидир.

Гејри-таразлыг һалындакы парсиал тәзјигә P_i^1 дејәк вә (6.15)-и (6.14) тәнлијиндә нәзәрә алаг:

$$\Delta G = RT[(\Sigma n_i \cdot \ln P_i^1)_{сон} - (\Sigma n_i \cdot \ln P_i^1)_{илк}] \quad (6.16)$$

$$aA + bB \rightleftarrows dD + rR$$

реаксијасы үчүн (6.16) тәнлијини ашағыдакы кими јаза биләрик:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_D^d \cdot P_R^r}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (6.17)$$

бурадан активлијә кечсәк:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_D^d \cdot a_R^r}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Аналожи олараг изохор потенсиалын дәјишмәси үчүн јаза биләрик:

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{C_D^d \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (6.19)$$

(6.18) вә (6.19) тәнликләринә реаксијанын изотерм вә ја Вант-Һофф тәнликләри дејилир.

Әкәр ΔF вә ја ΔG мәнфи оларса реаксија солдан сағa, мүсбәт оларса сағдан сола кедәр.

Реаксијанын изохор вә изобар тәнликләри

Кимјәви јахынлыг гануну беләдир:

$$\Delta F=-RT\ln K_v \qquad (6.20)$$

Киббс-Һелмһолс тәнлији исә беләдир:

$$\Delta F = \Delta U + T\left[\frac{d(\Delta F)}{dT}\right]_V \qquad (6.21)$$

(6.20) тәнлијини Т-ә көрә диференсиалласаг:

$$\frac{d\Delta F}{dT} = -R\ln K_V - RT\frac{d\ln K_V}{dT} \qquad (6.22)$$

(6.22) вә (6.20) тәнликләрини (6.21)-дә нәзәрә алсаг:

$$-RT\ln K_V = \Delta U - RT\ln K_V - RT^2\frac{d\ln K_V}{dT}$$

Бурадан да

$$\frac{d\ln K_V}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = -\frac{Q_V}{RT^2} \qquad (6.23)$$

(6.23) тәнлијинә реаксијанын изохор тәнлији дејилир.

Сабит тәзјигдә (6.23) тәнлијини беләјаза биләрик:

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = -\frac{Q_P}{RT^2} \qquad (6.24)$$

(6.23) вә (6.24) тәнликләриндән көрүнүр ки, ендотермик реаксијалар үчүн $Q_V<0$ вә $Q_p<0$ олур. Она көрә дә $\frac{d\ln K_V}{dT}>0$ вә $\frac{d\ln K_p}{dT}>0$ алыныр. Ендотермик реаксијалар заманы температур артдыгда K_V вә K_P дә артыр.

Екзотермик реаксијалар үчүн $Q_V>0$ вә $Q_P>0$ олур. Онда $\frac{d\ln K_V}{dT}<0$ вә $\frac{d\ln K_P}{dT}<0$ алыныр.

Јә'ни екзотермик реаксијалар үчүн температурун артмасы илә K_V вә K_P азалыр.

(6.23) вә (6.24) тәнликләри 1885-чи илдә Һолландија алими Вант-Һофф тәрәфиндән верилмиш вә таразлыг сабитләринин температурундан асылылығыны ифадә едир.

Мәсәлә.

$T=350^0C$-дә $PbSO_4=PbO+SO_3$ реаксијасы үчүн таразлыг сабитини тә'јин етмәли. Ујғун рәгәмләри 5-чи чәдвәлдән көтүрмәли.

Һәлли.

Тјомкин-Швартсман тәнлијинә көрә:

$$\Delta G^0=-RT\ln K_P=\Delta H_{298}-T\cdot\Delta S_{298}-T(M_0\cdot\Delta a+M_1\cdot\Delta b+M_2\cdot\Delta c+M\cdot\Delta c')$$

$$M_0=\lg\frac{T}{298{,}2}-1+\frac{298{,}2}{T}$$

вә

$$M_n=\frac{T^n}{n(n+1)}+\frac{(298{,}2)^n}{(n+1)T}-\frac{(298{,}2)^n}{n};\qquad n\neq 0$$

Һесс ганунуна көрә:

$$\Delta H_{298}=(\Delta H_{298})_{SO_3}+(\Delta H_{298})_{pbo}-(\Delta H_{298})_{pbso_4}=$$

$$=304{,}236\cdot10^6\,Ч/к.мол$$

$$\Delta S_{298}=(S_{298})_{SO_3}+(S_{298})_{pbO}-(S_{298})_{pbso_4}=178{,}538\cdot10^3$$

$$\Delta a = a_{so_3} + a_{pb0} - a_{pbso_4} = 49{,}365 \cdot 10^3$$

$$\Delta b = b_{SO_3} + b_{pb0} - b_{pbso_4} = 76{,}169$$

$$\Delta c^1 = c^1_{so_3} + c^1_{pbo} - c^1_{pbso_4} = -29{,}852 \cdot 10^8$$

$$\Delta G = 241{,}561 \cdot 10^6 \text{Ч} / \text{к.мол}$$

$$\Delta G^0 = -2{,}303 RT lq K_P$$

$$lq K_P = \frac{241{,}561 \cdot 10^6}{2{,}303 \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 350} = -36{,}041$$

$$K_P = P_{SO_3} = 1{,}099 \cdot 10^{-3} \text{н} / \text{м}^2$$

VII ФӘСИЛ
ЕЛЕКТРОЛИТ МӘҺЛУЛЛАРЫ, УМУМИ АНЛАЈЫШ

Електрик чәрәјаныны кечирән маддәләр (нагилләр) үмуми һалда үч јерә бөлүнүр:

1) биринчи нөв нагилләр (сәрбәст електронлар васитәсилә електрики кечирән маддәләр);

2) икинчи нөв нагилләр - електролитләр;

3) јарымкечиричиләр.

Бәрк вә әримиш һалда бүтүн металлар биринчи нөв нагилләрдир. Бунларда чәрәјанын јүк дашыјычылары сәрбәст електронлардыр. Биринчи нөв нагилләрдән чәрәјан кечәркән һеч бир кимјәви дәјишиклик баш вермир вә нагилин күтләси сабит галыр.

Дуз, туршу вә әсасларын мәһлуллары, һәмчинин дузлар әримиш һалда икинчи нөв нагилләрдир. Бунларда чәрәјанын јүк дашыјычылары мүсбәт вә мәнфи јүклү ионлардыр.

Икинчи нөв нагилләрә, јә'ни һәлл олмуш вә ја әримиш һалда електрик чәрәјаныны кечирән маддәләрә електролитләр, електролитләрин ионлара парчаланмасына исә електролитик диссосиасија дејилир.

Електролитләр бинар, тернар вә квартернар олмагла бир нечә јерә бөлүнүр.

Диссосиасија заманы ики иона парчаланан електролитә бинар електролит дејилир.

$$NaCl \rightleftarrows Na^{+} + Cl^{-}$$

$$ZnSO_4 \rightleftarrows Zn^{+2} + SO_4^{-2}$$

Тернар електролитләр диссосиасија заманы үч иона парчаланыр:

$$K_2SO_4 \rightleftarrows 2K^{+1} + SO_4^{-2}$$

$$Na_2SO_4 \rightleftarrows 2Na^{+1} + SO_4^{-2}$$

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca^{+2} + 2OH^{-1}$$

$$ZnCl_2 \rightleftarrows Zn^{+2} + 2Cl^{-1}$$

Квартернар електролитләрин диссосиасијасы заманы һәр бир молекул дөрд иона парчаланыр:

$$K_3PO_4 \rightleftarrows 3K^{+1} + PO_4^{-3}$$

$$Al(NO_3)_3 \rightleftarrows Al^{+3} + 3NO_3^{-1}$$

Електролитик диссосиасија нәзәријјәси. Зәиф електролитләр

Електролитләрин електролитик диссосиасија нәзәријјәси 1883-1887-чи илләрдә Исвеч алими Аррениус тәрәфиндән верилмишдир. Һәмин нәзәријјә ашағыдакы постулатлар әсасында ишләнмишдир:

1) електролит маддәләри ујғун һәллэдичиләрә дахил единәркән, һәллолма просесиндә мүхтәлиф јүклү һиссәчикләрә-ионлара парчаланыр;

2) һәллолма заманы, електролитин анчаг мүәјјән гисми ионлара парчаланыр;

3) ионлар арасында һеч бир гаршылыглы тә'сир јохдур вә һиссәчикләр низамсыз истилик һәрәкәтиндә олур.

Икинчи постулата ујғун олараг, електролитин ионлара парчаланма габилијјәтини характеризә етмәк үчүн диссосиасија дәрәчәсиндән истифадә олунур. Мәһлулда һәлл олмуш молекулларын үмуми сајыны n_o илә вә ионлара парчаланмыш молекулларын сајыны n илә ишарә етсәк, електролитин диссосиасија дәрәчәси (α) үчүн ашағыдакы мүнасибәти јаза биләрик:

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \qquad (7.1)$$

α-нын гијмәти сыфырла ваһид арасында дәјишир.

α<2% олан електролитләрә зәиф, α>30% електролитләрә исә гүввәтли електролитләр дејилир.

Зәиф електролитләри характеризә етмәк үчүн диссосиасија сабитиндән дә $K_Д$ истифадә олунур. Диссосиасија сабити исә беләифадә олунур:

$$K_Д \frac{n}{n_0 - n} \qquad (7.2)$$

Зәиф електролитләрдә диссосиасија сабитилә диссосиасија дәрәчәси арасындакы әлагәни чыхараг. Фәрз едәк ки, мәһлулун үмуми гатылығы C вә буна үјғун олараг диссосиасија дәрәчәси α_c, катионларын гатылығы C_+, анионларын гатылығы C_-, ионлашмамыш молекулларын гатылығы исә C_α-дыр.

Диссосиасија дөнәр олдуғу үчүн систем таразлыгда олур вә бу һалда күтләләрин тә'сири ганунуна әсасән јаза биләрик:

$$K_Д = \frac{C_+ \cdot C_-}{C_\alpha} \qquad (7.3)$$

Бинар електролитләр үчүн

$$C_+ = C_- = \alpha_C \cdot C$$
$$C_\alpha = (1 - \alpha_C)C \qquad (7.4)$$

(7.4)-ү (7.3)-дә јеринә јазсаг:

$$K_Д = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \qquad (7.5)$$

(7.5) тәнлији диссосиасија сабитилә диссосиасија дәрәчәси арасындакы әлагәни ифадә едир.

Идеал мәһлулларын ганунларыны електролит мәһлулларына тәтбиг етдикдә уйғун тәнликләрә мүәјјән бир i вуруғу әлавә олунур:

$$P_{осм}=iCRT; \qquad \Delta T_Д=iKC$$

$$\Delta P=iP_oN; \qquad \Delta T_г=iEC$$

Бурада i Вант-Һофф вуруғу вә ја изотоник әмсал адланыр. Изотоник әмсал уйғун кәмијјәтләрин гејри-електролитләрә нисбәтән електролитләрдә нечә дәфә артдығыны көстәрир.

Зәиф електролитләр үчүн изотоник әмсал ашағыдакы кими һесабланыр:

$$i=1+(\nu-1)\,\alpha \qquad (7.6)$$

Бурада ν молекулун парчаландығы ионларын сајыны көстәрир. (Мәсәлән: $\nu_{NH_4OH}=2$).

Аррениусун вердији диссосиасија нәзәријјәсинин бир сыра чатышмајан чәһәтләри вардыр.

1) Аррениус фәрз етмишдир ки, електролит мәһлулларында һиссәчикләр низамсыз пајланмышлар. Лакин тәдгигат нәтичәсиндә мүәјјән едилмишдир ки, ионлар арасында мүәјјән електростатик гаршылыглы тә'сир мөвчуддур вә буна көрә дә ионлар мүәјјән гәдәр низамлы пајланмыш олур. Һәр бир ионун әтрафында ион атмосфери јараныр.

2) Гүввәтли електролитләр үчүн α вә $K_д$ кәмијјәтләри өз мәнасыны итирир.

Аррениус нәзәријјәсинин көстәрилән чатышмајан чәһәтләрини дүзкүн әсасландырмаг үчүн електролитләрин јени нәзәријјәси-статистик нәзәријјәси верилмишдир.

Дејиләнләрдән белә нәтичәјә кәлмәк олар ки, Аррениусун електролитик диссосиасија нәзәријјәси јалныз ифрат дурулашдырылмыш зәиф електролитләр үчүн өдәнилир.

Електролит мәһлулларынын електрик кечиричилији

Електролитләрдә чәрәјанын јүк дашыјычылары мүсбәт вә мәнфи јүклү ионлардыр, башга сөзлә електролит мәһлуллары ионлар васитәсилә електрики кечирир.

Харичи електрик саһәси олмадыгда, електролити тәшкил едән ионлар низамсыз истилик һәрәкәтиндә олур вә чәрәјан јаранмыр. Харичи електрик саһәси тә'сир етдикдә исә катионлар саһә истигамәтиндә, анионлар саһә-

нин əкс истигамəтиндə мүəјјəн сүр'əт алараг низамлы һəрəкəт едирлəр ки, бунунла да мəһлулда чəрəјан јаранмыш олур. Електролит мəһлулунда ионларын низамлы һəрəкəтинə чəрəјан дејилир.

Мəһлулларын електрик кечиричилији ашағыдакы ики нөв кечиричиликлə характеризə олунур:

1) мəһлулун хүсуси електрик кечиричилији;

2) мəһлулун еквивалент електрик кечиричилији.

Узунлуғу 1 см, ен кəсији 1 см^2 олан маддə сүтунунун мүгавимəтинə хүсуси мүгавимəт, бунун тəрс гијмəтилə өлчүлəн кəмијјəтə исə хүсуси електрик кечиричилији (χ) дејилир:

$$\chi = \frac{1}{\rho}; \quad \rho = R\frac{S}{\ell} \tag{7.7}$$

Бурада: ρ - хүсуси мүгавимəт;
R - үмуми мүгавимəт;
ℓ - нагилин узунлуғу;
S - исə нагилин ен кəсик саһəсидир.

Хүсуси мүгавимəтин өлчү ваһиди (ом·см) олдуғундан, хүсуси кечиричилик (ом$^{-1}$·см$^{-1}$)-лə өлчүлүр.

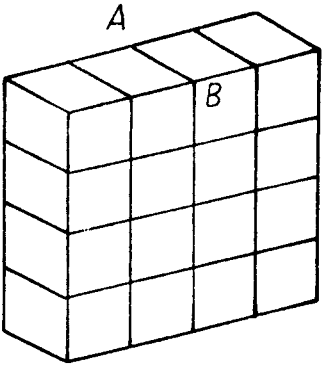
Хүсуси електрик кечиричилији мəһлулун гатылығындан асылы олур. Белə ки, ифрат дуру мəһлуллар үчүн $\alpha=1$ олур. Она көрə дə бу һалда гатылығын артмасы илə хүсуси електрик кечиричилији артыр. Гатылығын орта гијмəтлəриндə C-нин артмасы илə χ азалмаға башлајыр вə гатылығын нисбəтəн бөјүк гијмəтлəриндə C-нин артмасы илə χ-нын гијмəти сыфра јахынлашыр.

Мəһлулун хүсуси електрик кечиричилији ионларын сүр'əтиндəн вə температурундан да асылы олур. Температурун 1^{0}C артмасы илə хүсуси електрик кечиричилијинин гијмəти 2-3% артыр.

Араларындакы мəсафə 1 м олан ики паралел мүстəви електрод арасында јерлəшмиш вə дахилиндə 1 кг-екв һəлл олмуш маддə олан мəһлулун кечиричилијинə еквивалент

(λ) електрик кечиричилији дејилир. λ-нын өлчү ваһиди ($ом^{-1}\cdot м^{-1}\cdot кг\text{-}екв^{-1}$)-дир.

Фәрз едәк ки, тәркибиндә 1 кг-екв һәлл олмуш електролит олан мәһлул, ени 1 м олан, паралел мүстәви үзлү габа јерләшдирилмишдир. Мәһлулун һәчми 1 $см^3$ олардыса, онун кечиричилији хүсуси електрик кечиричилији оларды. Бурада исә һәчм бөјүкдүр (1 $м^3$-дир).



Шәкил 34. Еквивалент електрик кечиричилијинин изаһы

Фәрз едәк ки, һәмин һәчм (шәкил 34) n сајда кублара ајрылмыш вә һәр бир кубда олан мәһлулун кечиричилији χ-дыр. Еквивалент електрик кечиричилији ајры-ајры χ-нын чәминә бәрабәр олдуғундан јаза биләрик:

$$\lambda = n\chi \tag{7.8}$$

Һәр бир кубда олан мәһлулун гатылығы $C^1 = \frac{1}{n}$ вә бурадан $n = \frac{1}{C^1}$ олдуғуну (7.8)-дә нәзәрә алсаг:

$$\lambda = \frac{\chi}{C^1} \quad \text{олар.} \tag{7.9}$$

Дикәр тәрәфдән $C^1 = \frac{C}{1000}$ ифадәсини (7.9) тәнлијиндә јеринә јазсаг, еквивалент електрик кечиричилији үчүн ашағыдакы мүнасибәти јаза биләрик:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C} \tag{7.10}$$

Бурада: C - мәһлулун гатылығыдыр.

Еквивалент електрик кечиричилиҹи дә мәһлулун гатылығындан вә температурундан асылы олур. Ифрат дурулашмыш мәһлулларда гатылығын артмасы илә еквивалент кечиричилиҹин гијмәти дә артыр вә мүәјјән лимит гијмәтинә јахынлашыр. Ифрат дурулашма һалында λ-нын алдығы һәмин лимит гијмәтинә сонсуз дурулашма һалынын електрик кечиричилиҹи дејилир вә λ_0 илә ишарә олунур.

Зәиф електролитләр үчүн еквивалент електрик кечиричилиҹи, дурулашма һалында јалныз диссосиасија дәрәҹәсиндән (ионларын мигдарындан) асылы олдуғу үчүн ашағыдакы мүнасибәти јаза биләрик:

$$\frac{\lambda_V}{\lambda_0} = \frac{\alpha_V}{\alpha_0} \qquad (7.11)$$

Ифрат дурулашма һалында $\alpha_0=1$ олдуғу үчүн:

$$\lambda_V = \lambda_0 \cdot \alpha_v \qquad (7.12)$$

Гүввәтли електролитләр там диссосиасија етдијиндән, ионларарасы електростатик тә'сир јараныр. Бу гаршылыглы тә'сир ионларын һәрәкәтини чәтинләшдирир. Она көрә дә гүввәтли електролитләрдә гатылығын артмасы илә еквивалент електрик кечиричилиҹинин гијмәти азалыр.

Алман алими Колрауш мүәјјән етмишдир ки, сонсуз дурулашма һалында мәһлулун електрик кечиричилиҹи аддитивлик хассәсинә малик олур, јә'ни електролитин үмуми кечиричилиҹи анионларын вә катионларын кечиричиликләри ҹәминә бәрабәр олур:

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \qquad (7.13)$$

(7.13)-үн ифадә етдији Колрауш ганунуна ион һәрәкәтинин асылы олмамасы гануну да дејилир.

Оствалдын дурулашма гануну

Һәмин ганун зәиф електролитләрдә еквивалент електрик кечиричилијинин диссосиасија сабитилә әлагәсини мүәјјән едир.

Һәр һансы зәиф електролитин (мәс. NH_4OH) диссосиасија сабитини (7.5)-ә әсасән белә јаза биләрик:

$$K_Д = \frac{\alpha_V^2 C}{1 - \alpha_V} \qquad (7.14)$$

Дикәр тәрәфдән (2.12)-дән јаза биләрик:

$$\alpha_V = \frac{\lambda_V}{\lambda_0} \qquad (7.15)$$

α_V-нин бу ифадәсини (7.14)-дә јеринә јазсаг:

$$K_Д = \frac{\lambda_V^2 C}{\lambda_0^2 (1 - \frac{\lambda_V}{\lambda_0})} = \frac{\lambda_V^2 C}{\lambda_0 (\lambda_0 - \lambda_V)} \qquad (7.16)$$

Бу тәнлик Оствалдын дурулашма ганунуну ифадә едир. Һәмин ганун бир-бирвалентли зәиф електролитләр үчүн (мәсәлән, CH_3COOH, NH_4OH) өдәнилир.

Мәсәлә 1.

$CuSO_4$-үн суда мәһлулундан 3 саат мүддәтиндә J=3а шиддәтиндә чәрәјан бурахылмышдыр. Һәмин мүддәт әрзиндә катод үзәриндә m=9,162 г мис ајрылмышса метал мисин чәрәјана көрә чыхымыны тә'јин етмәли.

Һәлли.

Чәрәјана көрә чыхыма η десәк:

$$\eta = \frac{m_{aj}}{m_{нәз}} \cdot 100 \text{ олар.}$$

Електролиз заманы катод үзәриндә ајрылан маддә мигдары Фарадеј ганунуна көрә белә тәнликлә ифадә олунур:

$$m_{нәз} = \frac{(A/n) \cdot J \cdot \tau}{F} = \frac{31{,}77 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3600}{96500} = 10667$$

Бурада: $m_{нәз}$ - нәзәри ајрылы биләчәк маддә мигдары; m_{aj} исә фактики ајрылан маддә мигдарыдыр.

Онда чәрәјана көрә чыхым белә олар:

$$\eta = \frac{m_{aj}}{m_{нәз}} \cdot 100 = \frac{9{,}162}{10{,}667} \cdot 100 = 85{,}89\%$$

Мәсәлә 2.

Електрик кечиричилијини тә'јин етмәк үчүн $\frac{1}{32}$н CH_3COOH мәһлулу илә долдурулмуш габа, саһәси $S = 3 \cdot 10^{-4} м^2$ вә бир-бириндән $\ell = 2 \cdot 10^{-2} м$ мәсафәдә олан паралел електродлар јерләшдирилмишдир. $T=298^0C$-дә мәһлулдан кәркинлији 10 в вә шиддәти $J=4{,}3058 \cdot 10^{-3}$ А олан чәрәјан кечир. Һәмин температурда H^+ вә CH_3COO^- ионларынын мүтәһәррикликләри ујғун олараг

$$\lambda_{H^+} = 34{,}982 ом^{-1}м^2/кг-екв \quad \text{вә}$$

$$\lambda_{CH_3COO^-} = 4{,}090 ом^{-1}м^2/кг-екв \cdot$$

Һәлли.

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_0}; \quad \lambda_v = \frac{\chi}{C};$$

$$\lambda_0 = \lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-}; \quad \chi = \frac{J \cdot \ell}{V \cdot S}$$

$$\alpha = \frac{\chi}{C(\lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-})} = \frac{4{,}3058 \cdot 10^{-3} 2 \cdot 10^{-2} \cdot 32}{10 \cdot 3 \cdot 10^{-4}(34{,}982 + 4{,}09)} = 0{,}02351$$

Сујун диссосиасијасы. Һидрокен көстәричиси pH

Су белә диссосиасија едир: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

Күтләләрин тә'сири ганунуна әсасән һәмин реаксијанын диссосиасија сабитини белә јаза биләрик:

$$K_Д \rightleftarrows \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

25^0С-дә сујун диссосиасија сабити әдәди гијмәтчә $1{,}8{:}10^{-16}$ бәрабәр олур.

Диссосиасија етмәмиш су молекуларынын гатылығыны 1 литрдә олан молларла ифадә едиб, сабит гәбул етсәк:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55{,}56$$

Буну диссосиасија сабитинин ифадәсиндә нәзәрә алсаг: $K_Д = \dfrac{[H^+] \cdot [OH^-]}{55{,}56}$ јахуд $K_Д \cdot 55{,}56 = [H^+] \cdot [OH^-]$ олар.

$К_Д$-нин әдәди гијмәтини јеринә јазсаг:

$$1{,}8\cdot10^{-16}\cdot55{,}56=[H^+]\cdot[OH^-]$$

бурадан

$$[H^+]\cdot[OH^-]=1\cdot10^{-14} \text{ олар.}$$

Көрүндүјү кими суда олан сәрбәст $[H^+]$ вә $[OH^-]$ ионларынын гатылығы сабит температурда сабитдир. Һәмин гијмәт $(1\cdot10^{-14})$ сујун ион һасили адланыр вә $К_и$ илә ишарә олунур. Демәли, сујун ион һасили $К_и$ диссосиасија сабитиндән $К_Д$ 55,56 дәфә бөјүкдүр.

Тәмиз суда вә нејтрал мәһлулларда:

$$[H^+]=[OH^-]=\sqrt{К_и}=\sqrt{10^{-14}}=10^{-7} \text{г.ион/л}$$

Турш мүһитдә:

$$[H^+]>[OH^-]>10^{-7}$$

Гәләви мүһитдә:

$$[H^+]<[OH^-]<10^{-7}$$

Гејд едәк ки, тәчрүби өлчмәләрдә әксәрән гатылыг әвәзинә 1979-чу илдә Зоренсен тәрәфиндән гәбул олунмуш һидрокен көстәричисиндән pH истифадә олунур. Һәмин шәрти кәмијјәт pH мүһитдә олан $[H^+]$ ионларынын гатылығынын мәнфи ишарә илә көтүрүлмүш онлуг логарифминә бәрабәрдир:

$$-\lg[H^+]=pH$$

Мәсәлән, $[H^+]=10^{-4}$

$$pH=-\lg[H^+]=-\lg[10^{-4}]=4 \text{ олур.}$$

Һазырда, ихтијари мүһитдә олан һидрокен ионларынын гатылығыны тә'јин етмәк үчүн електрометрик вә калориметрик үсуллардан кениш истифадә олунур.

Електролитләрин статистик нәзәријјәси. Гүввәтли елетролитләр

Гүввәтли електролитләрин статистик нәзәријјәсини 1923-чү илдә П.Дебај вә Е.Һүјүккел вермишләр. Һәмин нәзәријјәнин әсас постулаты беләдир: елетролити тәшкил едән ионлар мәһлулун дахилиндә низамсыз пајланмајыб, Кулон гаршылыглы тә'сир ганунуна ујғун шәкилдә пајланмышдыр.

Гүввәтли елетролитләр нәзәријјәсинә көрә, електролитин бүтүн молекуллары нәинки дурулашмыш һалда, һәтта гатылығын јүксәк гијмәтләриндә белә ионлашмыш олур. Она көрә дә ионлар арасында мүәјјән елетростатик гаршылыглы тә'сир јараныр вә һәр бир ион, ион атмосфери илә әһатә олунур.

Һәр һансы ион әтрафындакы електрик саһәсинин үмуми потенсиалы $\psi_у$, мәркәзи ионун потенсиалы $\psi_п$ илә ион атмосферинин потенсиалы $\psi_а$ чәминә бәрабәр олдуғундан:

$$\psi_у=\psi_п+\psi_а \qquad (7.17)$$

Статистик ганунлар әсасында һәмин кәмијјәтләрин ифадәси ашағыдакы кими тапылмышдыр:

$$\psi_п = \frac{ez}{\varepsilon r}$$

$$\psi_а = -\frac{ez}{\varepsilon}\left(\frac{1-e^{-\chi r}}{r}\right)$$

$$\psi_y = \frac{ez}{\varepsilon} \cdot \frac{e^{-K^2}}{r} \qquad (7.18)$$

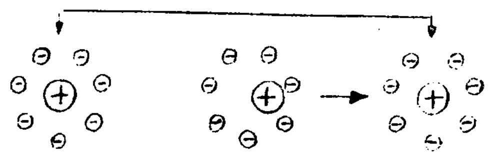
Бурада: е - елементар елетрик јүкү;
Z - ионун јүкүнүн сајы;
ε - мүһитин диелектрик нүфузлулуғу;
r - мәркәзи иоуну тә'сир радиусу;
χ - исә ион атмосферинин радиусудур.

Ион атмосферинин радиусу беләә бир мүнасибәтилә ифадә олунур:

$$\chi = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\varepsilon KT} \cdot \sqrt{\sum \bar{n}_i z_i^2}} \qquad (7.19)$$

Бурада: К - Болсман сабити;
$\bar{n}_i$ - исә верилмиш ион нөвүнүн мәһлулдакы орта гатылығыдыр.

Харичи електрик саһәси тә'сир етдикдә ион, ион атмосфериндән бир гәдәр кәнара чыхыр вә дикәр бир нөгтәдә јенидән бәрпа олунур (шәкил 35).



Шәкил 35.
Релаксасија заманы

Ион атмосферинин јенидән бәрпа олунмасы вахтына релаксасија мүддәти дејилир. Бир - бир валентли бинар електролитләр үчүн релаксасија заманы $0{,}6 \cdot 10^{-7}$–$0{,}6 \cdot 10^{-9}$ сан. олур.

Гүввәтли електролитләрин електрик кечиричилији

Гүввәтли електролитләрин еквивалент електрик кечиричилији јалныз ионларын јердәјишмә сүр'әтиндән асылы олур. Ионларын сүр'әти исә онлары дајандырмаға чалышан мүгавимәт гүввәләриндән асылыдыр. Һәмин гүввәләр әсасән асимметрија еффекти, сүртүнмә гүввәси вә електрофоретик еффекти шәклиндә мејдана кәлир.

Харичи саһәнин тә'сирилә ионун һәрәкәти заманы онун архасынча һәрәкәт едән әксјүклү ионларын мигдары әввәлиндә һәрәкәт едән ионларын мигдарындан хејли чох олур. Ион атмосферинин бу шәкилдә асимметрик пајланмасы мәркәзи ионун һәрәкәтини дајандырмаға чалышыр. Һәмин еффектә релаксасија вә ја асимметрија еффекти дејилир.

Дикәр тәрәфдән һәрәкәтдә олан мәркәзи ион өзүндән әввәлки ион атмосфери тәрәфиндән дә дајандырылыр. Һәмин еффектә исә електрофоретик вә јахуд катофоретик еффект дејилир.

Бир груп мәркәзи ионун һәрәкәт сүр'әтини v_r илә вә ион атмосферинин һәрәкәт сүр'әтини v_a илә ишарә етсәк, јүкләрин һәгиги һәрәкәт сүр'әтини v_h ашағыдакы кими јаза биләрик:

$$v_h = v_r - v_a \tag{7.20}$$

Стокс ганунуна әсасән:

$$v_r = \frac{f_c}{6\pi\eta r}; \quad v_a = \frac{f_c \cdot \chi}{6\pi\eta} \tag{7.21}$$

Бурада: f_c –мүһитин иона көстәрдији сүртүнмә гүввәси; η– мүһитин өзлүлүјүдүр.

(7.21)-и (7.20)-дә нәзәрә алсаг:

$$v_h = \frac{fc}{6\pi\eta}\left(\frac{1}{r} - \chi\right) \qquad (7.22)$$

Гәрарлашмыш һәрәкәт һалында сүртүнмә гүввәси харичи саһәнин иона көстәрдиjи тә'сир гүввәсинә бәрабәр олур:

$$fc = fe = U \cdot e \qquad (7.23)$$

$U = 1\frac{в}{см}$ көтүрүб (7.23)-ү (7.22)-дә нәзәрә алсаг:

$$v_h = \frac{e}{6\pi\eta}\left(\frac{1}{r} - \chi\right) \qquad (7.24)$$

Гүввәтли електролитләрин еквивалент електрик кечиричилиjи анионларын вә катионларын кечиричиликләри чәминә бәрабәр олдуғундан:

$$\lambda = v_+ n_+ e_+ + v_- n_- e_- = \sum v_h \cdot n \cdot e \qquad (7.25)$$

(7.19) илә (7.24)-ү (7.25)-дә нәзәрә алсаг:

$$\lambda = \sum \frac{n \cdot e^2}{6\pi\eta}\left(\frac{1}{r} - \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\varepsilon KT}} - \sqrt{\sum \bar{n}_i z_i^2}\right) \qquad (7.26)$$

Бурада: e - ионун jүкү;
n - исә ионларын саjыдыр.

Мәсәлә 1.

70%-ли H_2SO_4 мәһлулунун 291^0C-дә сыхлығы $d=1{,}6146 \cdot 10^3$ кг/$м^3$ вә хүсуси електрик кечиричилиjи

χ=0,2157·10^2 ом$^{-1}$см$^{-1}$-дир. Мəһлулун еквивалент вə молјар електрик кечиричилијини тə'јин етмəли.

Һəлли.

$$\lambda = \frac{\chi}{c}; \quad c = \frac{\text{кг} - \text{екв}}{\text{м}^3}$$

$$c = \frac{d \cdot 0{,}7 \cdot 2}{M_{H_2SO_4}} = \frac{1{,}6146 \cdot 10^3 \cdot 0{,}7 \cdot 2}{98{,}08} = 23{,}046 \text{кг} - \text{екв} / \text{м}^3$$

Онда

$$\lambda = \frac{\chi}{c} = \frac{0{,}2157 \cdot 10^2}{23{,}046} = 0{,}936 \text{ом}^{-1}\text{м}^2 / \text{кг} - \text{екв}$$

Нəһајəт $\mu=2\lambda=1{,}872 \cdot$ом$^{-1}$м^2/кг-екв.

Мəсəлə 2.

T=298^{0}C-дə NaCl, HCl вə CH_3COONa мəһлулларынын сонсуз дурулашма һалындакы еквивалент електрик кечиричиликлəри ујғун олараг $\lambda_0^{Na} = 12{,}645$ ом$^{-1}$·м^2/кг-екв, $\lambda_0^{HCl} = 42{,}616$ом$^{-1}$·м^2/кг-екв вə $\lambda_0^{CH_3COONa} = 9{,}101$ом$^{-1}$· ·м^2/кг-екв-дирсə һəмин температурда сонсуз дурулашма һалында сиркə туршусунун еквивалент електрик кечиричилијини тə'јин етмəли.

Һəлли.

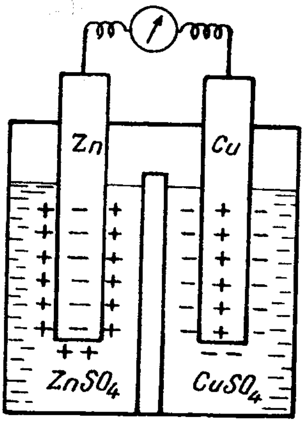
$$\lambda_0^{CH_3COOH} = \lambda_0^{CH_3COOHNa} + \lambda_0^{Cl} - \lambda_0^{NaCl} = 9{,}10 + 42{,}616 -$$

$$-126{,}45 = 38{,}072 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-екв}$$

VIII ФӘСИЛ
ЕЛЕКТРОД ПРОСЕСЛӘРИ ВӘ ЕЛЕКТРИК ҺӘРӘКӘТ ГҮВВӘСИ

Галваник елементин електрик һәрәкәт гүввәси

Биринчи вә икинчи нөв нагилләрин бирләшмәсиндән алынан, кимјәви енержини електрик енержисинә чевирә билән електрокимјәви системә галваник елемент дејилир.



Шәкил 36. Даниел-Јакоби галваник елементи

Галваник елемент, адәтән електролит мәһлулуна салынмыш ики мүхтәлиф метал електродлардан ибарәт олур. Мәсәлән, Даниел-Јакоби галваник елементинин схеми 36-чы шәкилдә көстәрилмишдир.

Галваник елементдә електрик һәрәкәт гүввәсинин (Е.Һ.Г.) јаранмасы електродларла мәһлулун көрүшмә сәрһәдиндә баш верән електрокимјәви просесләрлә изаһ олунур. Она көрә дә һәмин електрокимјәви просесләри даһа әтрафлы нәзәрдән кечирәк.

Фәрз едәк ки, һәр һансы метал лөвһә полјар һәллелдичијә (суја) салынмышдыр. Һәллледичини тәшкил едән полјар молекулларын металын сәтһилә гаршылыглы тә'сирдә олмасы нәтичәсиндә метал катионлары лөвһәдән суја кечир. Она көрә дә металын сәтһи мәнфи јүклә, мәһлулун металла көрүшмә сәтһи исә мүсбәт јүклә јүкләнәрәк икиси бирликдә икигатлы електрик лајыны әмәлә кәтирир.

Һəмин икигатлы електрик лајынын тутуму С мүстəви конденсаторда олдуғу кими һесабланыр:

$$\gamma = \alpha \frac{1}{z^6} \qquad (8.1)$$

Бурада: δ - икигатлы електрик лајынын галынлығы;

ε - мүһитин диелектрик нүфузлулуғудур.

Икигатлы лајдакы јүклəрин сыхлығы ашағыдакы мүнасибəтлə тə'јин олунур:

$$\delta = n \cdot e \cdot z \qquad (8.2)$$

Бурада: n - јүклəрин сајы;

е - ионун јүкү;

z - исə катионун валентлијидир.

(8.1) вə (8.2)-јə əсасəн икигатлы електрик лајынын потенсиал сычрајышыны һесабламаг олар:

$$\varphi = \frac{\delta}{c} = \frac{4\pi\delta n \cdot ez}{\varepsilon} \qquad (8.3)$$

Галваник елементин електрик һəрəкəт гүввəси дə һəмин потенсиал сычрајышларына көрə тə'јин олунур. Јə'ни галваник елементдə ајры-ајры елетродларын мəһлулла көрүшмə сəтһиндə јаранан икигатлы електрик лајынын потенсиал сычрајышларынын чəбри чəминə, јахуд електродлар арасындакы потенсиаллар фəргинə онун е.һ.г. дејилир вə Е илə ишарə олунур.

Електродларла мəһлулун көрүшмə сəрһəдиндə термодинамик дөнəр просес кедəрсə, белə електрокимјəви системə дөнəр галваник елемент дејилир. Р вə T=const шəраитиндə дөнəр галваник елементдə көрүлəн максимал фајдалы иш $A'_м$ елементинин е.һ.г. илə мүтəнасиб олур:

$$A'_м = -\Delta G = eFE \qquad (8.4)$$

Бурада: ΔG - изобар потенсиалын дəјишмəси;

е - ионун јүкү;

F - Фарадеј əдəди;

Е - исə елементин е.һ.г.-дир.

Елементин e.h.г.-ни тапмаг үчүн реаксијанын изотерм тәнлијиндән истифадә олунур:

$$A'_{M} = -\Delta G = RT\left(\ln K_a - \ln\frac{a_D^d \cdot a_R^r}{a_A^a \cdot a_B^b}\right) \qquad (8.5)$$

Бурада: K_a - таразлыг сабити;
a - реаксијада иштирак едән маддәләрин активлијидир.

(8.4) вә (8.5) тәнликләриндән e.h.г.-ни тапсаг:

$$E = \frac{A'_{M}}{eF} = \frac{RT}{eF}\left(\ln K_a - \ln\frac{a_D^d \cdot a_R^r}{a_A^a \cdot a_B^b}\right) \qquad (8.6)$$

Стандарт шәраитдә активликләр бир-биринә бәрабәр олуб, ваhид олдугда:

$$E = E_0 - \frac{RT}{eF}\ln K_a \qquad (8.7)$$

Бурада: E_0-елементин стандарт e.h.г.-си адланыр.

(8.7) ифадәсини (8.6)-да нәзәрә алсаг:

$$E = E_0 - \frac{RT}{eF}\ln\frac{a_D^d \cdot a_R^r}{a_A^a \cdot a_B^b} \qquad (8.8)$$

олар.

Јакоби-Данијел елементиндә кедән реаксија заманы синк вә мисин активлији сабит олдуғу үчүн (8.8) тәнлијини белә јаза биләрик:

$$E = E_0 - \frac{RT}{eF}\ln\frac{a_{Zn^{+2}}}{a_{Cu^{+2}}} \qquad (8.9)$$

Електрод потенсиалы

Електродла мәһлулун тохунма сәрһәдиндә јаранан икигатлы електрик лајынын потенсиал сычрајышына електрод потенсиалы дејилир.

Металдан мәһлула нә гәдәр чох катион кечәрсә, електрод потенсиалы да бир о гәдәр бөјүк олар.

Гејд едәк ки, ајрылыгда көтүрүлмүш бир електродун потенсиалыны тәчрүби тә'јин етмәк мүмкүн дејилдир. Бунун үчүн еталон гәбул олунмуш мүгајисә електродларындан (стандарт електроддан) истифадә олунур.

Һазырда мүгајисә үчүн истифадә олунан стандарт електродлардан бири потенсиалы сыфыр гәбул олунмуш һидрокен електродудур.

Фәрз едәк ки, електрокимјәви дөврә синк електроду илә һидрокен електродундан дүзәлдилмишдир.

$$Zn/Zn^{+2}//H^{+}/H_2 \qquad (8.10)$$

Белә бир дөврәнин е.һ.г.-си синк илә һидрокен електродларынын потенсиал сычрајышларынын фәргинә бәрабәр олур:

$$E = E^{0}_{H_2} - E_{Zn} \qquad (8.11)$$

(8.8) тәнлијинә әсасән (8.10) дөврәси үчүн ашағыдакы тәнлији јаза биләрик:

$$E = E_0 - \frac{RT}{eF}\ln\frac{a_{Zn^{+2}} \cdot a_{H_2}}{a_{Zn} \cdot a_{H^{+}}} \qquad (8.12)$$

Ујғун активликләрин бир-биринә бәрабәрлији шәртиндә

$$E = E_0 - \frac{RT}{eF}\ln a_{Zn^{+2}} \qquad (8.13)$$

(8.13) тәнлији синк електродунун електрод потенсиалынын синк ионларынын активлијиндән асылылығыны ифадә едир. (8.13) тәнлијини башга металлара да тәтбиг етмәк олар.

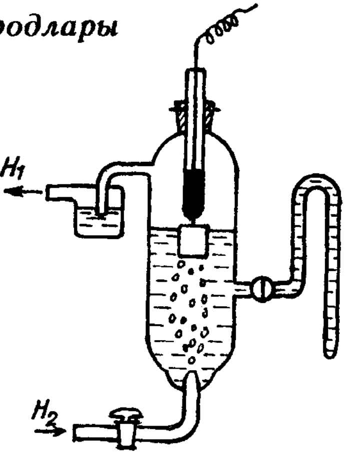
Сонсуз дурулашмыш мәһлуллар үчүн (8.13)-ү ашағыдакы кими јаза биләрик:

$$E = E_0 + \frac{RT}{eF} \ln c \qquad (8.14)$$

(8.14) тәнлији 1888-чи илдә алман алими Нернст тәрәфиндән верилмиш вә Нернст тәнлији адланыр.

Мүгајисә електродлары

Әввәлдә көстәрдик ки, ајрылыгда көтүрүлмүш һәр һансы бир електродун потенсиалыны тәчрүби тә'јин етмәк үчүн еталон гәбул олунмуш вә потенсиалы мә'лум олан мүгајисә елетродларындан истифадә едилир. Белә електродлара һидрокен, каломел, хинһидрон вә с. електродлары мисал көстәрмәк олар.



Шәкил 37. Һидрокен електроду

Һидрокен електроду, тәркибиндә һидрокен ионлары олан мәһлула салынмыш сәтһи газ һалында һидрокенлә фасиләсиз контактда олан вә үзәри јүксәк дисперсликли платинлә өртүлмүш платин електродундан ибарәтдир (шәкил 37).

Һидрокен електродунда ашағыдакы реаксија кедир:

$$\frac{1}{2} H_2 \Leftrightarrow H^+ + \bar{e}$$

Бурада платин тә'сирсиз кечиричи ролуну ојнајыр вә палладиум, иридиум, гызыл вә башга металларла әвәз олуна биләр. Белә бир електродун потенсиалы мәһлулда олан һидрокен ионларынын гатылығындан, һидрокен газынын тәзјигиндән вә температурдан асылы олур.

$P_{H_2} = 1 атм = const$ -да һидрокен електродунун потенсиалы белә ифадә олунур:

$$E_{H^+} = E^0_{H^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (8.15)$$

Ихтијари P_{H_2} тәзјиги үчүн јаза биләрик:

$$E_{H^+} = E^0_{H^+} + \frac{RT}{F}\left(\ln a_{H^+} - \frac{1}{2}\ln P_{H_2}\right) \quad (8.16)$$

Нормал һидрокен електроду $a_{H^+} = 1$ вә $P_{H_2} = 1$ атм шәраитиндә ишләндијиндән вә $E^0_{H^+} = 0$ гәбул олундуғундан (8.16) тәнлијинә әсасән јаза биләрик:

$$E_{H^+} = \frac{RT}{F}\left(\ln a_{H^+} - \frac{1}{2}\ln P_{H_2}\right) \quad (8.17)$$

Ади иш шәраитиндә $P_{H_2} = 1$ атм олдуғу үчүн:

$$E_{H^+} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (8.18)$$

(8.17) тәнлијиндә R вә F-ин әдәди гијмәтини јазыб, онлуг логарифмә кечсәк:

$$E_{H^+} = 1{,}984 \cdot 10^{-4} T\left(\ln a_{H^+} - \frac{1}{2}\ln P_{H_2}\right) \quad (8.19)$$

олар.

$P_{H_2} = 1$ атм олдугда:

$$E_{H^+} = 1{,}984 \cdot 10^{-4} T \ln a_{H^+}$$

јахуд

$$E_{H^+} = 1{,}984 \cdot 10^{-4} T \cdot (pH) \qquad (8.20)$$

Хүсуси һалда 25^0С-дә вә $P_{H_2} = 1$ атм-дә

$$E_{H^+} = 5{,}915 \cdot 10^{-2} \ln a_{H^+}$$

јахуд

$$E_{H^+} = -5{,}915 \cdot 10^{-2} pH \qquad (8.21)$$

Ифрат дурулашмыш мәһлуллар үчүн

$$E_{H^+} = 5{,}915 \cdot 10^{-2} \ln c_{H^+} \qquad (8.22)$$

Һидрокен електроду иш шәраитинә гаршы олдугча һәссас олдуғуна көрә ондан истифадә етмәк мүәјјән чәтинлик төрәдир. Она көрә дә, әксәр һалларда каломел електродундан истифадә едилир.

Каломел електроду

Бүтүн нөв каломел елетродлары үчүн електрод потенсиалынын анионларын активлијиндән асылылығы үмуми һалда ашағыдакы тәнликлә ифадә олунур:

$$E = E_0 - \frac{RT}{eF} \ln a \qquad (8.23)$$

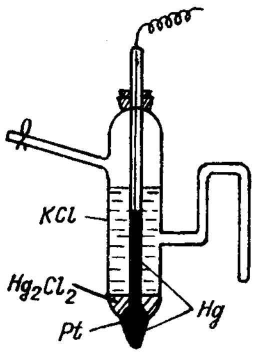
Каломел елетродунун гурулушу 38-чи шәкилдә верилмишдир. Шәкилдән көрүндүјү кими каломел електроду паста (чивә вә каломел дузу) вә дојмуш H_2SO_4 мәһлулун-

да јерләшдирилмиш вә шүшә боруја бәркидилмиш платин мәфтилдән ибарәтдир. Електродда ашағыдакы реаксија баш верир:

$$2Hg + 2Cl = Hg_2Cl_2 + 2\bar{e}$$

Каломел електродунун потенсиалы ашағыдакы мүнасибәтлә тә'јин олунур:

$$E = E^0_{кол} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (8.24)$$



Шәкил 38. Каломел електроду

Хүсуси һалда 25^0С-дә дојмуш KCl мәһлулунда каломел електродунун стандарт потенсиалы 0,2458 в олур.

Електролиз просеси вә онун тәҹрүби тәтбиги

Електрик ҹәрәјанын тә'сирилә кимјәви реаксијанын баш вермәсинә електролиз просеси дејилир. Һәмин просесдә електрик енержиси кимјәви енержијә чеврилир.

Електролиз заманы катионлар катод үзәринә вә анионлар анод үзәринә топланараг онларла (електродларла) електрокимјәви тә'сирдә олур. Һәмин гаршылыглы тә'сир заманы ионлар нејтрал атомлара чевриләрәк ја електрод үзәринә топланыр, јахуд да електродларла јенидән икинчи дәфә реаксијаја кирир.

Мүәјјән едилмишдир ки, електролиз заманы оксидләшмә-редуксија реаксијасы баш верир. Беләки, анод мүсбәт јүклә јүкләндијиндән нејтрал һалдакына нисбәтән даһа аз електрона малик олур. Она көрә дә просес заманы о, електрон гәбул едәрәк оксидләшдиричи олур. Катод исә әксинә мәнфи јүклә јүкләндијиндән електролиз заманы електрон верәрәк редуксијаедичи олур. Һәр ики просес

електролизин әсасыны тәшкил едир. Мәсәлән, дејәк ки, електролиз HCl мәһлулунда апарылыр. Бу һалда Cl^- ионлары анода доғру вә H^+ ионлары катода доғру һәрәкәт едәрәк ашағыдакы реаксијалара уғрајыр:

$$Cl^- - \bar{e} \rightarrow Cl \quad \text{анод үзәриндә}$$

$$H^+ + \bar{e} \rightarrow H \quad \text{катод үзәриндә.}$$

Бунунла електролизин биринчи мәрһәләси баша чатмыш олур. Сонра әмәлә кәлмиш нејтрал H вә Cl атомлары сәрбәст һалда дајаныгсыз олдугларындан $Cl+Cl=Cl_2$ вә $H+H=H_2$ шәклиндә бирләшиб, икиатомлу молекуллара чеврилир. Нәтичәдә анод үзәриндә хлор газы вә катод үзәриндә һидрокен газы ајрылыр. Бунунла електролизин икинчи мәрһәләси дә баша чатмыш олур.

$CuCl_2$ суда мәһлулунун електролизиндә анод үзәриндә хлор ајрылыр вә катод үзәриндә мис топланыр.

Електролиз заманы ајрылан маддә мигдары илә електролитдән кечән електрик јүкүнүн мигдары арасында мүәјјән асылылыг вардыр. Һәмин асылылығы илк дәфә 1836-чы илдә инкилис алими Фарадеј ашкар етмишдир.

Фарадејин биринчи ганунуна көрә електролиз заманы ајрылан маддә мигдары m електролитдән кечән електрик јүкүнүн мигдары q илә дүз мүтәнасиб олур:

$$m=Kq \qquad (8.25)$$

Бурада: K - мүтәнасиблик әмсалыдыр.

(8.25) тәнлијиндә q=1 гәбул етсәк:

$$m=K \qquad (8.26)$$

(8.26) ифадәсиндән алыныр ки, електролитдән ваһид мигдарда јүк кечдикдә ајрылан маддәнин күтләси K-ја бәрабәрдир.

Һәмин кәмијјәтә К електрокимјәви еквивалент дејилир.

Фарадејин икинчи ганунуна көрә, мүхтәлиф електролит мәһлулларындан ејни мигдарда електрик јүкү кечдикдә ајрылан маддә мигдары онларын кимјәви еквиваленти $\frac{A}{n}$ илә мүтәнасиб олур:

$$K = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} \qquad (8.27)$$

Бурада: А - атом чәкиси;
n - валентлик;
F - исә Фарадеј әдәди олуб, истәнилән маддәнин бир г - еквивалентини ајырмаг үчүн лазым олан електрик јүкүнүн мигдарыны ифадә едир вә әдәди гијмәтчә 96500 Кулона бәрабәрдир.

Електролиздән аккумулјаторларын долдурулмасында, галванопластикада (мүхтәлиф формалы әшјаларын әлдә олунмасында), електрониккелләмәдә (изоләедичи назик тәбәгәләрин алынмасында), електрометаллуркијада (металларын гарышыгдан ајрылмасында) вә с. саһәләрдә кениш истифадә олунур.

Ики ејни биринчи нөв вә икинчи нөв нагилләрин бирләшмәсиндән алынан вә долдурмадан сонра чәрәјан верә билән електрокимјәви системә аккумулјатор дејилир. Аккумулјаторун фајдалы иш әмсалы белә ифадә олунур:

$$\eta_{AK} = \frac{E_б}{E_Д} \qquad (8.28)$$

Бурада: η_{AK} - аккумулјаторун фајдалы иш әмсалы;
$E_б$ - аккумулјаторун бошалмасында вердији енержи;
$E_Д$ - исә аккумулјаторун долдурулмасында она верилән енержидир.

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. Диссосиасија дәрәчәсинин криоскопија үсулу илә тә'јини

Тәчрүбә Бекман чиһазында 32-чи шәкилдә верилмиш гурғуда апарылыр. Һәлледичи олараг су көтүрүлүр. Тәдгиг олунан дуз мәһлулунун тә'јин олунмуш гатылығы C_1 мүәллим тәрәфиндән верилир.

Дурулашдырма јолу илә һәмин мәһлулдан даһа ики мәһлул һазырланыр.

1 мәһлул верилмиш мәһлулу 2 дәфә дурулашдырмагла алыныр.

$$C_2 = \frac{C_1}{2}$$

2-чи мәһлул 4 дәфә дурулашдырмагла алыныр:

$$C_3 = \frac{C_1}{4}$$

Әввәлчә сујун (тәмиз һәлледичинин) донма температуру тә'јин олунур $T_Д^0$, сонра һазырланмыш C_1, C_2 вә C_3 гатылыглы мәһлулларын илкин кристаллашма температуру тә'јин олунур. Һәр тәчрүбәдән әввәл сынаг шүшәси вә термометр тәмиз јујулуб гурудулур. Температур дүшмәси һәр мәһлулда үч өлчмәнин орта гијмәти илә мүәјјән олунур:

$$\Delta T_Д = T_Д^0 - \bar{T}_Д$$

Һесаблама ашағыдакы формулла апарылыр:

$$\alpha = \frac{M_{фор} - M_{тәч}}{M_{тәч}(n-1)}$$

Бурада: $M_{фор}$ - кимјәви формул әсасында һесабланмыш молекул күтләси;

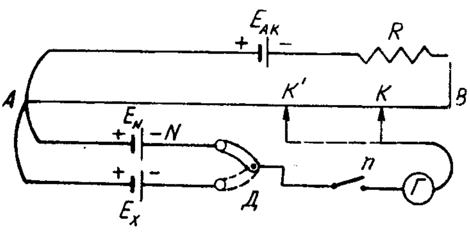
$M_{тәч}$ - тәчрүбәдән алынмыш гијмәтләр әсасында һесабланмыш молекул күтләси.

$M_{тәч}$ - ашағыдакы дүстурла һесабланыр:

$$M_{тәч} = K\frac{p1000}{q\Delta T_{д}}$$

Бурада: α - електролитик диссосиасија дәрәчәси;
n - електролит молекулундакы ионларын сајы;
p - һәллолан маддәнин мигдары (грамларла);
q - исә һәллединчинин грамларла мигдарыдыр.

Иш № 2. Компенсасија үсулу илә галваник елементләрин е.һ.г.-нин тә'јини



Шәкил 39.
Електрик һәрәкәт гүввәсини өлчмәк үчүн гургунун схеми

Тәчрүбәдә кениш тәтбиг олунан вә дәгиг нәтичә верән компенсасија үсулунун схеми 39-чу шәкилдә верилмишдир. Бу үсулун маһијјәти тә'јин едиләчәк електрик һәрәкәт гүввәсини, она әкс истигамәтдә верилән, аккумулјаторун електрик һәрәкәт гүввәсинин бир һиссәси илә компенсасија етдирмәкдән (таразлышдырмагдан) ибарәтдир.

Схемдә AB - реохорд (һәр 1 см-нин мүгавимәти г олан, бүтүн узунлуғу боју ен кәсији дәјишмәјән ејничинсли нагил), $E_{АК}$ - узун мүддәт әрзиндә кәркинлији сабит гијмәтдә (1,8–2,2 волт) галан аккумулјатор, E_N - нормал елемент, E_X - тәдгиг олунан галваник елемент, D - нормал елементин вә тәдгиг едиләчәк елементин дәјишдиричиси, Г - галванометр вә K - сүрүшән сүркү, n исә кичик дөврәни бирләшдириб ачмаг үчүн ачардыр.

Ом ганунуна көрә:

$$J = \frac{E}{R}$$

бурадан

$$E=JR$$

Әввәлчә икили ачары (D-ни) чевириб елә вәзијјәтдә гојурлар ки, кичик дөврәјә тәдгиг олуначаг елемент јох, нормал елемент бирләшсин.

Сонрадан, реохорд үзәриндәки контакты сүрүшдүрмәклә, нормал елемент үчүн компенсасија нөгтәсини К тапырлар. Компенсасијанын алындығыны галванометрин әгрәбинин көстәриши илә билмәк олур, нормал елементин електрик һәрәкәт гүввәсилә аккумулјаторун електрик һәрәкәт гүввәсинин мүвафиг һиссәси таразлашдығы үчүн, галванометрдә әгрәб сыфыр вәзијјәтиндә олачаг. Сүркүнү К нөгтәсиндән саға вә ја сола сүрүшдүрдүкдә, галванометрин әгрәби һәрәкәт етмәјә башлајачагдыр. Реохордун һәр бир см узунлуғу r мүгавимәтиндә олдуғундан, нормал елементин компенсасијасындан, реохордун АК һиссәсинин мүгавимәти r·АК олмалыдыр. Бу заман, јухарыдакы дүстура әсасән, нормал елементин е.һ.г.

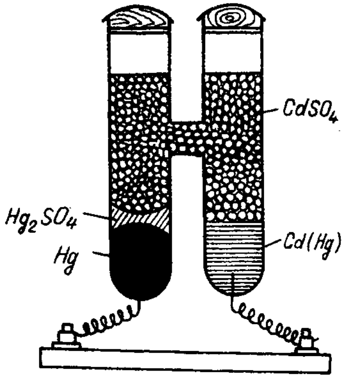
$$E_N=J \cdot rAK$$

Сонрадан кичик дөврәјә дәјишдиричи D васитәсилә нормал елемент әвәзинә, тәдгиг едиләчәк елементи E_X бирләшдириб дөврәдә әввәлки гајдада компенсасија нөгтәсини тапырлар. Тәдгиг едилән елементин е.һ.г.-си нормал елементин е.һ.г.-дән фәргләнмирсә, бу заман онун да компенсасија нөгтәси контактын реохорд үзәриндәки К вәзијјәтиндә алынмалыдыр. Тәдгиг олунан елементин е.һ.г-си нормал елементинкиндән фәрглидирсә, онда компенсасија нөгтәси реохорд үзәриндә башга һиссәдә (мәсәлән, К′ нөгтәсиндә) алыначагдыр. Бу заман тәдгиг едилән елементин е.һ.г.-си $E_X=J \cdot r \cdot AK'$ олмалыдыр.

Ики өлчмә нәтичәсиндә алынан тәнликләрин нисбәтиндән тәдгиг олунан елементин е.һ.г.-ни һесабламаг олар:

$$E_X = E_N \cdot \frac{AK'}{AK} \qquad (8.29)$$

АК вә АК'-ин узунлуғу реохордун шкаласында көстәрилир. Компенсасија үсулу илә бир елементин е.һ.г.-ни тә'јин етмәк үчүн дикәр көмәкчи елементдән истифадә етмәк лазым кәлир.



Шәкил 40.
Вестон елементи

Шүбһәсиз, һәмин көмәкчи елементин е.һ.г.-си дәгиг дәрәчәдә мә'лум сабит гијмәтдә олмалыдыр. Һәмин мәгсәдлә нормал елемент адланан Вестон елементи тәтбиг едилир. Бу елемент чивә-кадмиум електродларындан ибарәтдир. Онун мүсбәт електродуну Hg, мәнфи електродуну исә Cd амалгамасы тәшкил едир.

Беләликлә нормал елементин схеми беләдир:

$$+Hg|HgSO_4||CdSO_4\ 8/3\ H_2O|Cd(Hg)^-$$

Вестон елементинин гурулушу 40-чы шәкилдә көстәрилән кимидир.

20^0C температурда көстәрилән нормал елементин е.һ.г.-си E_N=1018,3 мв олуб, онун гијмәти температурдан асылы дејилдир.

Иш № 3. Мисин електрокимјəви еквивалентинин тə'јини вə Фарадеј əдəдинин һесабланмасы

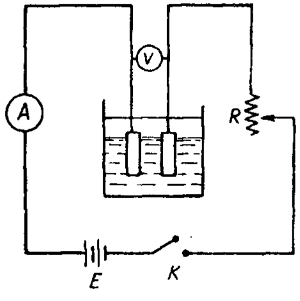
Фарадејин биринчи ганунуна көрə електролиз заманы електродларда ајрылан маддəнин күтлəси:

$$\Delta m = KJ\tau \qquad (8.30)$$

Бурада: J -чəрəјан шиддəти;
τ - чəрəјанын кечмə мүддəти;
K - исə маддəнин електрокимјəви еквивалентидир.

Електролиз заманы бир Кулон јүкүн електрод үзəриндə ајырдығы маддə мигдарына онун електрокимјəви еквиваленти дејилир.

Мисин електрокимјəви еквивалентини тə'јин етмəк үчүн лөвһəлəри мисдəн олан волтаметрдəн истифадə едилир. Волтаметр, ичəрисиндə көј даш $CuSO_4$ дузунун суда мəһлулу олан шүшə габдыр. Һəмин габдакы мəһлула ики мис лөвһə дахил едилмишдир. Лөвһəлəрдəн (електродлардан) мəнбəјин мəнфи гүтбү илə бирлəшəни катод, мүсбəт гүтбү илə бирлəшəни исə анод адланыр. Мис ионлары мүсбəт јүк дашыдығындан електролиз заманы катод үзəринə јығылыр. Електролиз заманы ајрылан Cu-ин мигдарыны тə'јин етмəк үчүн катод лөвһəси күтлəсинин тəчрүбəнин сонунда нə гəдəр артдығыны мүəјјəн етмəк лазымдыр.



Шəкил 41. Елеткрокимјəви еквивалентин тə'јини үчүн чиһазын схеми
V - волтаметр; ℓ- волтаметр; A - амперметр; K - ачар; E - аккумулјатор батарејасы; R - исə реостатдыр

Ајрылан мисин мигдарыны, чәрәјан шиддәтини вә чәрәјанын кечмә мүддәтини биләрәк (8.30) дүстуруна әсасән мисин електрокимјәви еквивалентини һесабламаг олар.

Мисин електрокимјәви еквивалентини, атом күтләсини вә валентлијини биләрәк, Фарадеј әдәдини тапмаг олар.

Фарадејин икинчи ганунуна көрә:

$$F = \frac{1}{K} \cdot \frac{A}{n} \qquad (8.31)$$

Бурада: A - мисин атом күтләси;
n - исә онун валентлијидир (мис үчүн A=63,57, n=2).

Тәчрүбә 41-чи шәкилдәки схем үзрә апарылыр. Тәчрүбәнин хәтасы (8.32) дүстуруна әсасән һесабланыр.

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta i}{i} + \frac{\Delta \tau}{\tau} \qquad (8.32)$$

Ишин кедиши

1. Дөврәни 27-чи шәкилдә көстәрилдији кими гурмалы. Чәрәјаны низама саландан сонра (чәрәјаны 0,4-0,5 ампер көтүрмәк олар) ачары ачмалы.

2. Мәнбәјин мәнфи гүтбү илә бирләшдирилмиш мис лөвһәни ачмалы, гурудуб аналитик тәрәзидә күтләсини дәгиг олараг тә'јин етмәли (m_1).

3. Лөвһәни әввәлки јеринә гојараг ачары бағламагла бәрабәр санијәөлчәни ишә салмалы, 20-25 дәгигә кечәндән сонра ачары ачмалы.

4. Һәмин лөвһәни мәһлулдан чыхарараг үзәрини ахар су алтында јумалы. Сүзкәч кағызы вә ја исти һава илә лөвһәни гурутдугдан сонра аналитик тәрәзидә күтләсини тапмалы (m_2).

5. Тәчрүбәни 3 дәфә тәкрар етмәли (8.30) дүстуруна әсасән електрокимјәви еквиваленти, (8.32)-јә әсасән исә хәтаны һесабламалы.

6. (8.31) дүстуруна әсасән Фарадеј әдәдини һесабламалы (К-ны г/к-ла ифадә етмәли).

Коррозија вә ондан мүдафиә үсуллары

Харичи мүһитин (һаванын, мүхтәлиф газларын, сујун, електролит мәһлулунун вә с.) тә'сирилә металларын өз-өзүнә корланмасына вә дағылмасына коррозија дејилир.

Коррозија зәрәрли бир просес һесаб олунур. Јалныз ону гејд етмәк кифајәтдир ки, һәр ил әридилән, истеһсал олунан металын орта һесабла 20%-и коррозија нәтичәсиндә сырадан чыхыр. Бу исә халг тәсәррүфатына бөјүк зәрәр демәкдир. Коррозија просеси кәнардан һеч бир иш көрүлмәдән өз-өзүнә баш верән вә дөнмәјән просесдир. Термодинамиканын икинчи ганунуна әсасән һәмин просес сәрбәст енержинин F вә G азалмасы илә нәтичәләнир. Там коррозија һалында сәрбәст енержи минимум, ентропија исә макисмум олур. Јә'ни:

$$G \to G_{min}$$
$$F \to F_{min}$$
$$S \to S_{max}$$

Коррозија нәтичәсиндә систем ән аз еһтималлы һалдан ән чох еһтималлы һала кечир, системин низамсызлыг дәрәчәси артыр вә беләликлә систем дајаныглы һал алмыш олур.

Коррозија просеси өз тәбиәтинә көрә: а) кимјәви, б) биокимјәви вә в) електрокимјәви олмагла үч јерә бөлүнүр.

Кимјәви коррозија дедикдә металын ади һетерокен кимјәви реаксијасы нәтичәсиндә парчаланмасы нәзәрдә тутулур.

Металлар бир-бирилә електрики кечирән мүһитлә (мәсәлән, су, електролит) тохунмурса бу һалда баш верән коррозија кимјәви коррозија олур. Мәсәлән:

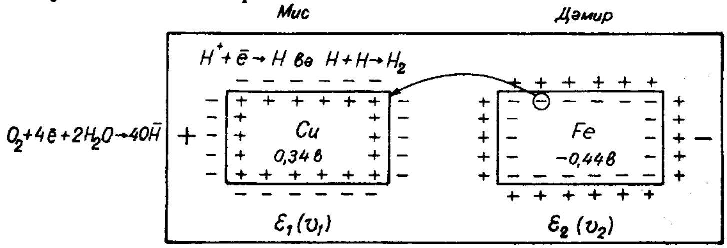
$$3Fe+2O_2=Fe_2O_3+FeO+266 \text{ ккал}$$

$$2Al+2{,}5O_2=Al_2O_3+380 \text{ ккал}$$

Көрүндүјү кими илкин маддәнин сәрбәст енержиси истилик вермә јолу илә азалыр. Кимјәви коррозија нәтичәсиндә чәрәјан јаранмыр. Демәли, кимјәви коррозија газларын, електрик кечирмәјән мајеләрин тә'сирилә јараныр.

Биокимјәви корррозија - металы гида маддәси кими гәбул едән чанлы микроорганизмләр тәрәфиндән төрәдилир. Бу просес һәмчинин микроорганизмин ајырдығы маддәнин метала тә'сири нәтичәсиндә јараныр.

Коррозија нөвләриндән ән чох тәсадүф олунаны вә ән тәһлүкәлиси електрокимјәви коррозијадыр. Електрокимјәви коррозија металын елеткрик кечиричи мүһитлә (һава рүтубәти, торпаг рүтубәти, маје мүһитлә) гаршылыглы тә'сириндә јараныр. Бу бахымдан електрокимјәви коррозија өзү үч нөвә: а) атмосфер коррозијасы, б) торпаг коррозијасы вә в) маје коррозијасына ајрылыр. Електрокимјәви коррозијанын сүр'әтини V_K Фарадеј ганунуна әсасән тә'јин етмәк олар.



Шәкил 42.
Електрокимјәви коррозијанын изаһы

Коррозија сүр'әти, адәтән чәки ваһидилә вә ја чәрәјан көстәричиси илә өлчүлүр. Биринчи г/сан·см^2; кг/саат ·м^2 илә өлчүлүр.

Електрокимјәви коррозијанын тәбиәтини даһа әтрафлы изаһ едәк.

Мә'лумдур ки, електрик чәрәјаны кечирә билән мүһитә (II нөв нагилә) ики мүхтәлиф чинсли метал електродлар дахил едәрәк дөврә гапанарса өзүндән чәрәјан верә билән електрокимјәви систем - сүн'и галваник елемент алынмыш олар. Демәли бунун кими дә истәнилән ики мүхтәлифчинсли метал парчасы кечиричи мүһитә дахил олараг һәмин мүһитлә гаршылыглы тә'сирдә оларса вә тәбии олараг өз-өзүнә галваник чүт әмәлә кәтирәр. Башга сөзлә електрокимјәви коррозија нәтичәсиндә електрик чәрәјаны јараныр вә електрокимјәви реаксијанын енержиси електрик енержисинә чеврилмиш олур:

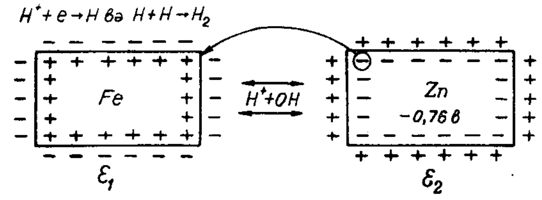
$$E_p \rightarrow E_e$$

Мәсәлән, дәмирин су васитәсилә мисә тохунмасында галваник чүт јараныр (шәкил 42), јә'ни бу заман шәкилдә көстәрилән кими дәмир суда һәлл олараг өз Fe^{+2} ионларыны суја верәрәк мәнфи гүтб әмәлә кәтирир, нәтичәдә дәмирин сәтһиндә икигат електрик лајы јараныр, мисин үзәриндә исә онун әтрафында олан һидрокен ионларынын редуксијасы (деполјарлашмасы) баш верир. Беләликлә, металлар үзәриндә мүәјјән потенсиал сычрајышы јараныр ки, һәмин потенсиаллар фәргинә тәбии јаранмыш дөврәнин електрик һәрәкәт гүввәси дејилир E:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

Демәли, тәбии галваник елементин јаранмасы заманы металлардан бири - јүксәк потенсиаллы һәлл олараг мәнфи гүтб әмәлә кәтирмәклә сырадан чыхыр. Дәмир өзүндән даһа актив металла тохунарса, бу һалда һәмин актив метал (мәсәлән Zn) сырадан чыхыр.

Фәрз едәк ки, дәмир ондан даһа актив олан синклә (су васитәсилә) 43-чү шәкилдә көстәрилдији кими тохунур.



Шәкил 43.
Контакт коррозија

Бу һалда синк һәлл олараг өз мүсбәт јүклү ионларыны суја верир, өзү мәнфи јүкләнир вә бунунла да мәнфи гүтб ролуну ојнајыр. Дәмир исә һәлл олмајыб јаранмыш галваник елементин мүсбәт гүтбүнү әмәлә кәтирир, електрон синкдән дәмирә кечир. Дејиләнләрдән беле нәтичәјә кәлмәк олар ки, мухтәлиф потенсиаллы металларын кечиричи муһит васитәсилә тохунмасында даһа актив олан метал һәлл олараг мәнфи гутб әмәлә кәтирир вә нәтичәдә һәмин метал дағылмыш олур. Аз фәал олан метал исә һәлл олмур вә онун әтрафында һидрокен вә оксикен ионларынын редуксијасы баш верир. Бу һадисәјә металларын контакт коррозијасы дејилир. Бу һалда да $E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ олур. Демәли, коррозија заманы јаранан тәбии галваник елементин е.һ.г.-си Е ајры-ајры електрод потенсиалларынын ε_1 вә ε_2 фәргинә бәрабәр олур.

Металлары коррозијадан горумаг үчүн, биринчи нөвбәдә онлары пассивләшдирмәк лазымдыр. Металын пассивләшдирилмәси онун коррозијаја уғрама габилијјәтинин зәифләдилмәси демәкдир. Бә'зи металлар оксидләшдиричи мүһитдә пассивләшир. Мәсәлән, гаты нитрат вә сул-фат туршуларында дәмир коррозијаја уғрамыр.

Металлар һәмчинин гәләви мәһлулларда да гејрифәал һала кечир. Коррозијанын гаршысыны алмаг үчүн үмуми һалда ашағыдакы үсуллар мөвчуддур.

1. Метала Cr, Mn, Ni, Ti кими әлавәләр гатылыр ки, бу онун коррозијаја давамлылығыны артырыр.

2. Метал сәтһинә мүхтәлиф горујучу өртүкләр (бојаглар, гәтранлар, хромлама, никелләмә) чәкилир.

3. Инкибиторлар тәтбиг едилир, мәсәлән, Na_2CrO_4. Һәмин маддә метала адсорбсија олунараг онун һәлл олунуб мәһлула кечмәсинә мане олур.

4. Катод мүдафиәси тәтбиг етмәклә мәсәлән, дәмири синклә биркә көтүрмәклә. Бу заман әсасән Zn һәлл олур, дәмир исә һәлл олмур.

5. Металы јүксәк температурда е'мал етмәклә (50–60^{0}С-дә гыздырмагла) онун үзәриндә горујучу оксид тәбәгәси вә ја фосфат тәбәгәси јарадылыр.

6. Полад мә'мулатлары коррозијадан горумаг үчүн онларын үзәрини синк вә галајла өртурләр. Бу заман галваник чүт јараныр вә синклә галај һәлл олуб сырадан чыхыр, әсас полад исә галыр.

IX ФӘСИЛ
КИМЈӘВИ КИНЕТИКА

Кимјәви реаксијанын кинетикасы дедикдә реаксија сүр'әтинин өјрәнилмәси, реаксија сүр'әтинин мүхтәлиф амилләрдән (температур, тәзјиг, катализатор, гатылыг вә с.) асылы олараг нечә дәјишмәсинин өјрәнилмәси вә нәһајәт реаксија механизминин өјрәнилмәси нәзәрдә тутулур.

Елә буна көрә дә кимјәви кинетикада мүһүм мәсәләләрдән бири, реаксијанын кетмә шәраитинин дәјишдирилмәсилә реаксија сүр'әтинин мәгсәдәујғун истигамәтә јөнәлдилмәсинин әлдә олунмасыдыр.

Гејд едәк ки, реаксија сүр'әтинин гатылыгдан асылылығы кәтләләрин тә'сири гануну илә вә һабелә катализатор иштиракындан асылылығы исә һомокен вә һетерокен катализин ганунлары илә ифадә олунур.

Реаксиjаjа кирән маддәләрин гатылығынын с ваһид заманда дәjишмәсинә реаксиjанын сүр'әти дejилир. Ади һалда, реаксиjанын сүр'әти харичи шәраитин сабит гиjмәтиндә сабит галмаjыб, заман кечидикчә азалыр. Белә ки, реаксиjа заманы көтүрүлән илкин маддәләрин гатылыглары азалыр вә реаксиjа мәһсулларынын гатылыглары исә артыр.

t_2-t_1 заманы интервалында гатылығын дәjишмәси c_2-c_1 оларса, реаксиjанын орта сүр'әти v ашағыдакы тәнликлә ифадә олунар:

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \qquad (9.1)$$

Заман интервалынын дәjишмәси Δt чох кичик оларса, (9.1)-ә әсасән реаксиjанын һәгиги сүр'әтини белә jаза биләрик:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \qquad (9.2)$$

(9.2) тәнлиjинә дахил олан с илкин маддәләрдән биринин гатылығыны ифадә едәрсә, реаксиjанын кедишиндә $c_2<c_1$ олар вә она көрә дә $\frac{dc}{dt}<0$ олар. Бу һалда реаксиjа сүр'әтинин мүсбәт олмасы үчүн (9.2) тәнлиjи мәнфи ишарә илә көтүрүлүр.

Реаксиjанын сүр'әти реаксиjа мәһсулларынын гатылыгларына көрә тә'jин едилдикдә исә (9.2) тәнлиjи мүсбәт ишарә илә көтүрүлүр.

Фәрз едәк ки, белә бир дөнәр реаксиjа баш верир:

$$aA+bB \Leftrightarrow dD+rR$$

Күтләләрин тә'сири ганунуна әсасән дүзүнә вә әксинә кедән реаксиjаларын сүр'әтләри үчүн jаза биләрик:

$$v_1 = -\frac{dc}{dt} = K_1 c_A^a c_B^b \qquad (9.3)$$

$$v_2 = -\frac{dc}{dt} = K_2 c_D^d c_R^r \qquad (9.4)$$

Бурадакы мүтәнасиблик әмсалы K_1 вә K_2 һәр бир реаксија үчүн сабит температурда сабит гијмәтә малик олур вә реаксијанын сүр'әт сабити адланыр. Ваһид гатылыға ујғун кәлән реаксија сүр'әтинә сүр'әт сабити, јахуд реаксијанын хүсуси сүр'әти дејилир.

Реаксијада иштирак едән маддәләрин гатылыгларыны реаксијанын сүр'әтилә әлагәләндирән (9.3) вә (9.4) тәнликләринә реаксијанын кинетик тәнликләри дејилир.

Кинетик тәнликдәки гатылыгларын үстләринин чәминә реаксијанын тәртиби дејилир. Мәсәлән, көстәрилән тәнликләрдә дүзүнә реаксијанын үмуми тәртиби a+b чәминә, әксинә реаксијанын үмуми тәртиби исә d+r чәминә бәрабәрдир. Әксәр реаксијаларын тәртиби ја бир јахуд да ики олур.

Кимјәви кинетикада реаксијаларын тәртиби илә јанашы молекулјарлыг анлајышындан да истифадә олунур.

Реаксијанын молекулјарлығы дедикдә ејни вахтда кимјәви дәјишиклијә уғрајан молекулларын сајы нәзәрдә тутулур. Бу бахымдан реаксијалар үмуми һалда бир молекулјар (мономолекулјар), икимолекулјар (бимолекулјар) вә үч молекулјар олур.

Бир молекулун парчаланмасы, изомерләшмә вә с. мономолекулјар реаксијалара аиддир. Мәсәлән:

$$CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$$

$$J_2 \rightarrow 2J$$

Мономолекулјар реаксијаларын кинетик тәнлији үмуми һалда белә јазылыр:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} = Kc \qquad (9.5)$$

Бурада: c - көтүрүлән маддәнин гатылығыдыр.

Ики ејни вә ја мүхтәлиф молекулларын гаршылыглы тә'сирилә јаранан реаксијалар бимолекулјардыр. Мәсәлән,

$$H_2+J_2 \Leftrightarrow 2HJ$$

$$CO+Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

Бимолекулјар реаксијанын кинетик тәнлијини белә јаза биләрик:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} = Kc_1c_2 \qquad (9.6)$$

Бурада: c_1 вә c_2 - илкин маддәләрин гатылыгларыдыр.

Хүсуси һалда $c_1=c_2$ олдугда (9.6) тәнлијини ашағыдакы кими јаза биләрик:

$$v = -\frac{dc}{dt} = Kc_1^2 \qquad (9.7)$$

Үч ејни вә ја мүхтәлиф молекулларын гаршылыглы тә'сирилә јаранан реаксијалар үч молекулјардыр. Мәсәлән:

$$2NO+H_2 \rightarrow N_2O+H_2O$$

Үчмолекулјар реаксијаларын кинетик тәнлијини үмуми һалда белә јаза биләрик:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} = Kc_1c_2c_3 \qquad (9.8)$$

Хүсуси һалда $c_1=c_2=c_3$ олдугда:

$$v = -\frac{dc}{dt} = -Kc_1^3 \qquad (9.9)$$

(9.5), (9.7) вә (9.9) тәнликләринин мүгајисәсиндән белә нәтичәјә кәлмәк олар ки, мономолекулјар реаксијалар биртәртибли, бимолекулјар икитәртибли вә үч молекулјар үчтәртибли олур. Лакин тәчрүбәдә мүәјјән едилмишдир ки, реаксијаларын молекулјарлығы һеч дә һәмишә онун тәртиби илә ејни олмур. Мәсәлән, ашағыдакы реаксија икимолекулјар олуб биртәртиблидир:

$$CH_3COOC_2H_5+H_2O \Leftrightarrow CH_3COOH+C_2H_5OH$$

Она көрә ки, $v = -\frac{dc}{dt} = Kc_{CH_3COOC_2H_5}$ олур.

Јалныз стехиометрик тәнлијә тәмамилә ујғун олараг баш верән бирмәрһәләли реаксијаларын молекулјарлығы илә тәртиби ејни олур.

Биртәртибли реаксијалар

Биртәртибли реаксијаларын кинетик тәнлији (9.5)-ә әсасән белә јазылыр:

$$v = -\frac{dc}{dt} = Kc \quad \text{вә ја} \quad -\frac{dc}{c} = k \cdot dt \qquad (9.10)$$

(9.10) тәнлијини интегралласаг:

$$\ln c=-kt+B \qquad (9.11)$$

$t=0$ олдугда $c=c_0$ вә интеграл сабити $B=\ln c_0$ олур.

B-нин бу гијмәтини (9.11) тәнлијиндә јеринә јазсаг вә груплашма апарсаг:

$$\ln c - \ln c_0 = -kt \quad \text{вə ја} \quad c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \tag{9.12}$$

(9.12) тәнлијиндән К-ны тә'јин етсәк:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \tag{9.13}$$

(9.13) ифадәси биртәртибли реаксијаларын кинетик тәнлијидир. Бурада c_0-көтүрүлән маддәнин илкин гатылығыдыр. t замандан сонракы гатылығы с илә ишарә етсәк, онда t мүддәтиндә реаксијаја кирән маддәнин гатылығы $x = c_0 - c$ вә ја $c = c_0 - x$ олар. Буну (9.13) тәнлијиндә јеринә јазсаг:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}$$

вә ја

$$K = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{c_0}{c_0 - x} \tag{9.14}$$

(9.13) вә (9.14) тәнликләриндән алыныр ки, биртәртибли реаксијаларын сүр'әт сабитинин өлчүсү t^{-1}-дир.

Биртәртибли реаксијаларын сүр'әтини характеризә етмәк үчүн јарымпарчаланма дөврүндән дә τ истифадә олунур. Көтүрүлмүш илкин маддәнин јарысынын реаксијаја кирмә мүддәтинә јарымпарчаланма дөврү дејилир.

$c = \frac{c_0}{2}$ нисбәтини (9.14)-дә нәзәрә алсаг:

$$K = \frac{\ln 2}{\tau} \quad \text{вә ја} \quad \tau = \frac{1}{K} \ln 2 \tag{9.15}$$

Бурада: τ - јарымпарчаланма дөврүдүр.

ln2=0,6932 олдуғуну (9.15) тәнлијиндә јеринә јазсаг:

$$\tau = \frac{0,6932}{K} \tag{9.16}$$

Икитәртибли реаксијалар

Икитәртибли реаксијаларын кинетик тәнлији (9.6) ифадәсинә әсасән белә јазылыр:

$$v = -\frac{dc}{dt} = Kc_1c_2 \quad \text{вә ја} \quad -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2 \tag{9.17}$$

(9.17) тәнлијиндә груплашма апарыб интегралласаг:

$$\frac{1}{c} = Kt + B \tag{9.18}$$

t=0 гијмәтиндә интеграл сабити $B = \frac{1}{c_0}$ олур.

Онда

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = Kt \quad \text{вә ја} \quad K = \frac{1}{t}\frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c} \tag{9.19}$$

Бурада гатылығын азалмасыны нәзәрә алсаг:

$$K = \frac{1}{t}\frac{x}{c_0(c_0 - x)} \tag{9.20}$$

(9.20) ифадәси икитәртибли реаксијаларын кинетик тәнлијидир. Бурадан алыныр ки, икитәртибли реаксијаларын сүр'әт сабитинин өлчүсү [л/мол·саат]-дыр.

Икитәртибли реаксијаларын јарымпарчаланма дөврү реаксијада иштирак едән маддәләрин илкин гатылығындан асылы олуб, белә ифадә олунур:

$$\tau = \frac{1}{k \cdot c_0} \qquad (9.21)$$

Бурада: τ - икитәртибли реаксијаларын јарымпарчаланма дөврүдүр.

Реаксија тәртибинин тә'јин үсуллары

Реаксијаларын тәртиби хүсуси вә үмуми олмагла ики јерә бөлүнүр. Реаксијада иштирак едән маддәләрин һәр биринин гатылығынын дәјишмәсинә көрә тә'јин едилән тәртибә хүсуси, бунларын чәминә исә реаксијаларын үмуми тәртиби дејилир.

Реаксијаларын хүсуси тәртибини ашағыдакы үсулларла тә'јин етмәк олар:

1. График үсул. Бу үсулла тәртиби тә'јин етмәк үчүн гатылыг илә заман арасындакы асылылыг графикләри гурулур. Бунлардан һансынын дүз хәтт вердији мүәјјәнләшдирилир. Биртәртибли реаксијаларда һәмин асылылыг $\lg c = f(t)$, икитәртибли реаксијаларда $\frac{1}{c} = f(t)$ вә үч тәртибли реаксијаларда $\frac{1}{c^2} = f(t)$ асылылыглары дүз хәтләр вермәлидир.

2. Јеринә јазмаг үсулу. Реаксија мәһсулларындан биринин гатылығы мүхтәлиф вахтларда тә'јин едилир вә алынан нәтичәләр сыфыр, бир, ики вә с. тәртибли реаксијаларын кинетик тәнликләриндә јазылараг реаксијанын сүр'әт сабити тапылыр. Реаксијанын сүр'әт сабитинин дәјишмәз гијмәт алдығы тәнлијә әсасән реаксијанын тәртиби мүәјјән едилир.

3. Јарымпарчаланма дөврүнә әсасланан үсул. Бу үсулла реаксијанын тәртибини тә'јин етмәк үчүн реаксијада иштирак едән маддәләрдән биринин илкин гатылығы-

нын ики мүхтәлиф гиjмәтләриндә c_{01} вә c_{02} jарымпарчаланма дөврәләри τ_1 вә τ_2 тапылыр:

$$\tau_1 = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k \cdot c_{01}^{n-1}}$$

вә

$$\tau_2 = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k \cdot c_{02}^{n-1}}$$

Һәмин тәнликләрин нисбәти:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{c_{01}}{c_{02}}\right)^{n-1}$$

Бурадан реаксиjанын тәртибини тапсаг:

$$n = \frac{\lg \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\lg \frac{c_{02}}{c_{01}}} + 1$$

олар.

4. Изолəетмә үсулу. Бу үсулла реаксиjа тәртибини тә'jин етмәк үчүн, реаксиjада иштирак едән маддәләрин аjрылыгда һәр биринин реаксиjа сүр'әтинә тә'сири өjрәнилир. Бунун үчүн тәдгиг олунан jалныз бир маддәдән башга галан бүтүн маддәләрин гатылыглары хеjли мигдарда көтүрүлүр вә реаксиjанын кедишиндә онларын гатылығынын дәjишмәси кичик олдуғундан нәзәрә алынмыр. Сонра реаксиjада иштирак едән дикәр маддәләр үчүн дә бу әмәлиjjат апарылыр вә jухарыда көстәрилән үсуллардан һәр һансы биринин васитәсилә реаксиjанын хүсуси тәртиби тә'jин олунур. Хүсуси тәртибләрин чәми реаксиjанын үмуми тәртибини верир.

Реаксиіаларын сүр'әт сабитинин тә'јини

Реаксиіаларын сүр’әт сабитини тә’јин етмәк үчүн чох вахт график үсулдан истифадә олунур. Белә ки, биртәртибли реаксиіанын сүр’әт сабитини тә’јин етмәк үчүн абсис охунда заман t вә ординат охунда гатылығын логарифмасы lnc көтүрүләрәк t≈lnc асылылығы гурулур (шәкил 44). Һәмин асылылыг (9.11) тәнлијинә әсасән дүз хәтт верир. Дүз хәттин ординат охундан ајырдығы парча интеграл сабитинә вә дүз хәттин бучаг әмсалы tgα реаксиіанын сүр’әт сабитинә K бәрабәр олур, јә’ни $B = \ln c_0$ вә $tg\alpha = K$.

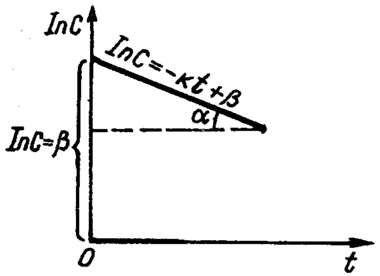
Икитәртибли реаксиіаларын сүр’әт сабитини тә’јин етмәк үчүн $\frac{1}{c} \approx t$ асылылығы гурулур (шәкил 45). Бу һалда (9.18) тәнлијинә ујғун олараг дүз хәтт алыныр:

$$B = \frac{1}{c_0}$$

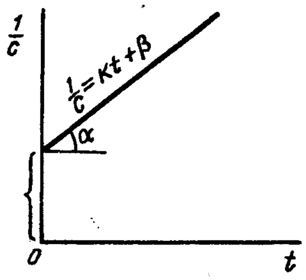
вә

$$K = tg\,\alpha \quad \text{олур.}$$

Бурада: tg α - дүз хәттин бучаг әмсалыдыр.



Шәкил 44.
Гатылығын логарифмасы илә заман арасындакы асылылыг.

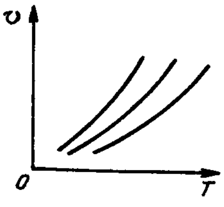


Шәкил 45.
Гатылығын тәрс гијмәти илә заман арасындакы асылылыг.

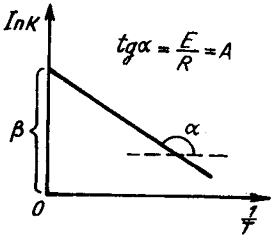
Кимјәви реаксијаларын сүр'әтинә температурун тә'сири. Фәаллашма енержиси

Тәчрүбәдә мүәјјән едилмишдир ки, температур артдыгда кимјәви реаксијанын сүр'әти дә артыр. Вант-Һофф гајдасына көрә температурун 10^0C артмасы илә һомокен реаксијаларын сүр'әти 2–4 дәфә артыр. Бә'зи реаксијаларын сүр'әти температурдан даһа кәскин асылы олур. Мәсәлән, 300^0C-дә $2H_2+O_2=2H_2O$ реаксијасынын сүр'әти өлчүлмәз дәрәчәдә кичик олдуғу һалда 700^0C-дә һәмин реаксија чох бөјүк сүр'әтлә, партлајыш шәклиндә баш верир.

Реаксија сүр'әтинин температурдан асылылығы үмуми һалда 46-чы шәкилдә көстәрилән әјриләрлә ифадә олунур.



Шәкил 46. Реаксија сүр'әтинин температурдан асылылығы.



Шәкил 47. Реаксија сүр'әт сабитинин логарифмасынын мүтләг температурун тәрс гијмәтиндән асылылығы

Аррениус 1889-чу илдә тәчрүби олараг мүәјјән етмишдир ки, реаксија сүр'әт сабитинин логарифмасынын температурун тәрс гијмәтиндән асылылығы хәтти олуб (шәкил 47) ашағыдакы тәнликлә ифадә олунур:

$$\ln K = \frac{A}{T} + B \qquad (9.22)$$

Бурада: A вә B - верилән реаксијаны характеризә едән хүсуси сабит кәмијјәтләридир.

(9.22) ифадәсини кимјәви реаксијаларын изохор тәнлијиндән дә чыхармаг олар:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = -\frac{\bar{Q}}{RT^2} \qquad (9.23)$$

Бурада таразлыг сабити K әвәзинә дүзүнә вә әксинә кедән реаксијаларын сүр'әт сабитләринин нисбәтини $K = \frac{K_1}{K_2}$ јазсаг:

$$\frac{d\ln K_1}{dT} - \frac{d\ln K_2}{dT} = -\frac{\bar{Q}}{RT^2} \qquad (9.24)$$

Реаксијанын истилик еффекти $\bar{Q}$ ики енержи һалынын фәргинә $\bar{Q} = E_2 - E_1$ бәрабәр олдуғундан (9.24) тәнлијини белә јаза биләрик:

$$\frac{d\ln K_1}{dT} - \frac{d\ln K_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \qquad (9.25)$$

(9.25)-и дүзүнә вә әксинә кедән реаксијалара ујғун оларaг ики тәнлик шәклиндә јазмаг олар:

$$\frac{d\ln K_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + c \quad \text{вә} \quad \frac{d\ln K_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + c \qquad (9.26)$$

(9.26) тәнликләрини үмуми һалда ашағыдакы кими јаза биләрик:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} + c \qquad (9.27)$$

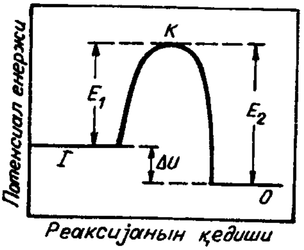
c=0 гәбул едәрәк (9.27)-ни интегралласаг:

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + B \qquad (9.28)$$

(9.22) вә (9.28) тәнликләринин мүгајисәсиндән алыныр ки:

$$A = -\frac{E}{R} \qquad (9.29)$$

Е - кәмијјәти активләшмә енержиси адланыр. (9.27) вә (9.28) тәнликләриндән көрүнүр ки, фәаллашма енержиси бөјүк олан реаксијаларда сүр'әт сабити вә реаксија сүр'әти температурдан даһа кәскин асылы олур. Фәаллашма енержиси аз олан реаксијаларда исә реаксијанын сүр'әти температурдан аз асылы олур.



Шәкил 48.
Реаксијанын кедиши

Актив тоггушмалар нәзәријјәсиндән мә'лумдур ки, сонлу сүр'әтлә баш верән реаксијаларда молекулларын аз һиссәси еффектив тоггушмада олур. Еффектив тоггушмалар исә елә молекуллар арасында олур ки, онларын дахили енержи еһтијаты системдәки бүтүн молекулларын енержи еһтијатындан хејли бөјүк олур. Енержинин һәмин артыг һиссәсинә фәаллашма енержиси дејилир. 48-чи шәкилдә системин енержисинин екзотермик реаксијада нечә дәјишилдији көстәрилмишдир.

Реаксија екзотермик олдуғундан систем I енержи сәвијјәсиндән II ашағы сәвијјәсинә кечир.

I вә II сәвијјәләр системин илк вә сон һалларынын енержисинә U_1 вә U_2 ујғундур. Сәвијјәләрин фәрги исә реаксијанын истилик еффектинә бәрабәрдир. К сәвијјәси еффектив тоггушмада олан молекулларын енержи еһтијатына ујғундур. К илә I сәвијјәнин фәрги дүзүнә, К илә II сәвијјәнин фәрги әксинә кедән реаксијаларын фәаллашма енержисинә мүвафигдир.

Шәкилдән көрүндүјү кими, систем башланғыч һалдан сон һала кечәрәк мүәјјән енеркетик манеәни ашмалыдыр.

Актив тоггушмалар нәзәријјәсинә көрә системдә иштирак едән молекуллардан чох аз һиссәси һәмин манеәни аша билир. Енеркетик манеәни аша билән молекуллара фәал молекуллар дејилир.

Актив тоггушмалар нәзәријјәсинә әсасән реаксијанын сүр'әтини һесабламаг үчүн (9.28) тәнлијиндән истифадә олунур. (9.28) тәнлијини логарифмадан азад етсәк:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{олур.} \qquad (9.30)$$

Бурада: K_0=const - експоненсиал вуруғ;

$e^{-\frac{E}{RT}}$ - исә активләшмә амилидир.

Каталитик реаксијалар

Катализатор тә'сирилә сүр'әтини вә истигамәтини дәјишән реаксијалара каталитик реаксијалар дејилир.

Реаксијада иштирак едән, реаксијанын сүр'әтини вә истигамәтини дәјишдирә билән вә реаксијадан сонра өзү кимјәви тәркибчә дәјишмәз галан маддәләрә катализатор дејилир. Мүәјјән маддәләрин тә'сирилә реаксија сүр'әтинин дәјишмәсинә катализ дејилир.

Реаксијанын сүр'әтини артыран маддәләрә мүсбәт, азалдан мадәләрә исә мәнфи катализатор јахуд инкибитор дејилир.

Мүәјјән едилмишдир ки, катализатор реаксијанын һәм сүр'әтини вә һәм дә истигамәтини кәскин шәкилдә дәјишдирә биләр. Мәсәлән, диетил ефиринин пиролизи заманы реаксијада катализатор иштирак етмирсә метан, етилен, дәм газы алыныр вә реаксија кичик сүр'әтлә кедир:

$$C_2H_5OC_2H_5 \rightarrow 2CH_4 + \frac{1}{2}C_2H_4 + CO$$

Һәмин реаксијада јодун катализатор кими иштирак етмәсилә реаксијанын һәм сүр'әти хејли артыр вә һәм дә истигамәти (механизми) дәјишир. Реаксија ашағыдакы ики мәрһәләдә кедир:

$$I.\ C_2H_5OC_2H_5 + J_2 \rightarrow CH_3CH_2J + HJ + CH_3CHO$$

$$II.\ CH_3CH_2J + HJ \rightarrow C_2H_6 + J_2$$

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

Реаксијанын кедишиндә алынан маддәләрин тә'сирилә реаксија сүр'әтинин артмасына автокатализ дејилир.

Каталитик реаксијалар һомокен вә һетерокен олмагла ики синфә бөлүнүр. Реаксијаја кирән маддәләр катализаторла ејни фазада оларса һомокен, мүхтәлиф фазада оларса һетерокен каталитик реаксијалар адланыр. Башга сөзлә һомокен катализдән фәргли олараг һетерокен катализдә катализатор ајрыча сәрбәст фаза тәшкил едир.

Һомокен каталитик реаксијалар

Һомокен катализдә катализаторун тә'сир механизмини изаһ етмәк үчүн бир сыра физики-кимјәви нәзәријјәләр верилмишдир. Һәмин нәзәријјәләрдән бири дә аралыг мәһсул нәзәријјәсидир.

Аралыг мәһсул нәзәријјәсинә көрә реаксијаја кирән маддәләрдән бири катализаторла аралыг фәал комплекс әмәлә кәтирәрәк реаксијанын фәаллашма енержисини азалдыр вә нәтичәдә реаксијанын сүр'әти артмыш олур.

Просесдә катализатор иштирак етмәдикдә реаксија ашағыдакы схем үзрә кедир:

$$A+B \rightarrow AB^* \rightarrow C\cdot\cdot$$

Бурада: AB^* - фәал комплексдир.

Катализатор тә'сир етдикдә реаксија ашағыдакы схем үзрә кедир.

1. Реаксијаја кирән маддәләрдән бири К катализатору илә бирләшиб, аралыг мәһсул әмәлә кәтирир:

$$A + K \underset{K_2}{\overset{K_1}{\Leftrightarrow}} AK$$

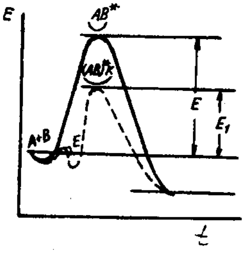
2. Әмәлә кәлмиш аралыг мәһсул икинчи компонентлә гаршылыглы тә'сирдә олараг фәал комплекс јарадыр:

$$AK + B \xrightarrow{K_3} (AB)^{*} \cdot K$$

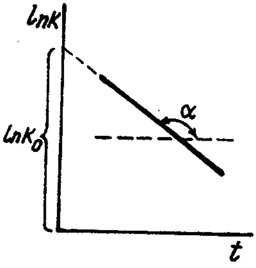
3. Фәал комплексдән реаксија мәһсуллары алыныр вә катализатор рекенерасија олунур:

$$(AB)^{*} \cdot K \xrightarrow{K_4} K + C + \cdot\cdot$$

Көстәрилән һәмин реаксијаларын потенсиал енержи дәјишиклији 49-чу шәкилдә верилмишдир.



Шәкил 49.
Каталитик вә гејри-каталитик реаксијанын потенсиал енержисинин реаксијанын кедишиндән асылылығы.



Шәкил 49 а.
Фәаллашма енержиси нин тә'јини.

Шәкилдән көрүнүр ки, каталитик реаксијанын фәаллашма енержиси E_1 вә E_2 гејри-каталитик реаксијанын фәаллашма енержисинә нисбәтән кичикдир. Јә'ни катализатор реаксијанын фәаллашма енержисини хејли ашағы салыр.

Һетерокен каталитик реаксијалар

Һетерокен катализдә реаксијаја кирәм маддәләрлә катализатор мүхтәлиф агрегатив фазаларда олур. Она көрә дә реаксија фазаларын тохунма сәрһәдиндә кедир вә просесин үмуми сүр'әти диффузија сүр'әти илә тә'јин олунур.

Сәтһә диффузија олунан маддә мигдары Фик гануну илә ифадә олунур:

$$dq = -DS\frac{dc}{dx}\cdot dt \qquad (9.31)$$

Бурада: dq–dt - заманында S сәтһинә диффузија олунан маддә мигдары;
D - диффузија әмсалы;
$\frac{dc}{dx}$ - исә гатылыг градијентидир.

Фазалар сәрһәдиндә компонентләрин гатылығы c_x вә ондан Δx мәсафәдә $c_{\Delta x}$ оларса, $-\frac{dc}{dx} = \frac{c_x - c_{\Delta x}}{\Delta x}$ олар.

Буну (9.31) тәнлијиндә нәзәрә алсаг:

$$dq = DS\frac{c_x - c_{\Delta x}}{\Delta x}dt \qquad (9.32)$$

(9.32) тәнлијинин һәр ики тәрәфини V һәчминә бөлүб, гатылыгла ифадә етсәк:

$$\frac{dq}{V} = dc = DS\frac{c_x - c_{\Delta x}}{\Delta x}dt \quad (9.33)$$

(9.33) тәнлијиндән диффузија сүр'әтини тапсаг:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{DS}{V} \cdot \frac{c_x - c_{\Delta x}}{\Delta x} \quad (9.34)$$

Диффузија әмсалынын температурдан асылылығы исә Аррениус тәнлијинә көрә белә ифадә олунур:

$$D = K \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (9.35)$$

Бурада: K - диффузија сүр'әт сабити;
E - исә диффузијанын фәаллашма енержисидир.

Диффузијанын фәаллашма енержиси $10-20\frac{к\cdot Чоул}{мол}$ олдуғу һалда реаксијанын фәаллашма енержиси $80-120\frac{к\cdot Чоул}{мол}$ олур. Она көрә дә температурун артмасы илә диффузија сүр'әти реаксија сүр'әтинә нисбәтән даһа аз артыр.

Һетерокен катализи изаһ етмәк үчүн дә бир сыра физики (адсорбсија) кимјәви (аралыг мәһсул нәзәријјәси), електрон вә зәнчирвари нәзәријјәләр верилмишдир.

Һетерокен катализин өјрәнилмәсиндә ашағыдакы ики мүддәа әсас јер тутур:

1. Катализ реаксијаја кирән маддәләрин сәтһә адсорбсијасы илә әлагәдардыр.

2. Реаксијада, катализатор сәтһинин чох чүзи һиссәси иштирак едир ки, бу да ајры-ајры фәал мәркәзләрдән ибарәтдир.

Мүасир дөврдә катализатор сәтһиндә олан һәмин фәал мәркәзләрин гурулушуну изаһ етмәк үчүн бир нечә нәзәријјә мөвчуддур. Мәсәлән, А.А.Баландинин мултиплет нәзәријјәсинә (1929-чу ил) көрә фәал мәркәзләр дедикдә катализатор сәтһиндә олан вә реаксијада билаваситә иштирак едән атом груплары-мултиплетләр нәзәрдә тутулур.

Реаксијаја кирән маддәләрин атомлары енержи вә һәндәси гурулуш чәһәтчә сәтһдә олан мултиплетләрлә ујғун оларса реаксија даһа бөјүк сүр'әтлә кедәр вә әксинә.

Електрон нәзәријјәсинә көрә каталитик реаксијалар катализаторла реаксијаја кирән маддәләр арасында баш верән електрон мүбадиләсинә әсасән изаһ олунур.

Катализаторун фәаллығы бир сыра амилләрдән: 1) алынма үсулундан; 2) кимјәви тәркибиндән; 3) промоторун тәбиәтиндән вә мигдарындан; 4) һазырланма шәраитиндән асылы олур.

Мүхтәлиф маддәләри катализатора әлавә етмәклә онун фәаллығыны артырыб азалтмаг олар. Чүзи мигдар катализатора әлавә олундугда онун фәаллығыны кәскин шәкилдә артыран маддәләрә промотор вә јахуд фәаллашдырычы дејилир.

Һетерокен каталитик реаксијалары (контакт реаксијалары) һәртәрәфли тәсвир етмәк үчүн системин јерләшдији шәраит (тәзјиг, температур), газ фазанын кимјәви тәркибинин замана көрә дәјишмә гануну вә катализаторун кимјәви тәркиби илә гурулушу дәгиг мә'лум олмалыдыр.

Бәрк һетерокен катализаторун гурулушу дедикдә ашағыдакы үч мә'наны баша дүшмәк лазымдыр:

1) катализаторун кристал гурулушу, башга сөзлә атом вә ионларын фәза гәфәсиндә јерләшмәси (һәндәси гурулушу);

2) катализаторун текстурасы, јә'ни ајры-ајры кристалларын гаршылыглы јерләшмәси, формасы, өлчүсү, мәсамәлилији, мәсамәләрин формасы, өлчүсү, хүсуси сәтһ;

3) катализаторун електрон гурулушу, јә'ни електронларын енержи сәвијјәләринә көрә пајланма характери.

Гејд едәк ки, катализаторун гурулушунун өјрәнилмәсиндә сәтһин гурулушунун өјрәнилмәси хүсуси јер тутур, она көрә ки, һетерокен катализдә реаксија һәмишә катализатор сәтһиндә кедир. Лакин һәләлик сәтһин гурулушуну һәртәрәфли өјрәнмәк үчүн лазыми үсул мөвчуд дејилдир. Она көрә дә катализаторун һәчми хассәләри сәтһә екстрополјасија олунур.

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. Реаксија сүр'әти сабитинин тә'јини

Етиласетат мүрәккәб ефиринин һидролиз реаксијасынын сүр'әт сабитини тә'јин едәк.

$$CH_3COOC_2H_5+H_2O \Leftrightarrow CH_3COOH+C_2H_5OH$$

Һәмин реаксијанын сүр'әти беләолар:

$$v = -\frac{dc}{dt} = K \cdot c_{ефир} \cdot c_{H_2O}$$

Бурада: K - реаксијанын сүр'әт сабити;
$c_{ефир}$ - ефирин;
c_{H_2O}-исә сујун гатылығыдыр.

$c_{ефир}=c_{H_2O}=1$ оларса $K=v$ олар.

Бу реаксија да отаг температурунда чох јаваш сүр'әтлә кедир. Реаксијанын сүр'әти температуру артырмагла вә ја катализатор әлавә етмәклә арта биләр. Катализатор олараг HCl тәтбиг едилир. Етиласетат ефиринин су илә парчаланмасы реаксијасы мономолекулјар реаксијалара мисал ола биләр. Чүнки, икинчи компонент - су чохлу мигдарда көтүрүлдүјүндән вә гатылығы реаксијада практик олараг сабит галдығындан нәзәрә алынмыр. Белә реаксијалар үчүн сүр'әт сабити ашағыдакы тәнликлә ифадә олунур:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}$$

Бурада: c_0 - ефирин башланғыч гатылығы;
c_0-x исә t замандан сонракы гатылығыдыр.

Јухарыда верилән реаксијадан көрүндүјү кими, һәр бир мүддәтдә нә гәдәр ефир реаксијаја дахил олурса, бир о гәдәр дә туршу әмәлә кәлир. Реаксија кетдикчә, һәмин мүһитдә туршунун мигдары аратачаг, буна көрә түршунун артма мигдарыны билмәклә реаксија сүр'әтини һесабламаг олар. Туршунун артма мигдарыны исә сәрф олунан гәләвинин миллилитрләрлә мигдарына көрә билмәк олар.

Ишин кедиши

Верилмиш температурда (25–35°C) термостата 5 мл ефир үзәринә 50 мл дистилләедилмиш су төкүлмүш биринчи габ, вә ичәрисинә 50 мл 1н HCl төкүлмүш икинчи габ гојулур. Һәр ики габ 15 дәг. әрзиндә термостатда сабит температурда сахланылыр. Сонра габлары чыхарыб бир-биринин үзәринә (туршуну ефирин үзәринә) төкүб гарышдырылыр вә дәрһал 5 мл көтүрүб 0,1 н NaOH мәһлулу илә титрләјирләр. Сәрф олунан гәләви катализатор кими истифадә олунан HCl-ун мигдарыны (гатылығыны) көстәрәчәк.

Габда галан мәһлул јенидән термостата гојулур, һәр 15 дәгигәдән бир 5 мл көтүрүлүб титрләнир. Заман кечдикчә сәрф олунан гәләвинин мигдарынын артмасы ефирин кетдикчә даһа чох парчаланмасыны көстәрәчәк. Һәр сон титрләмә илә илк титрләмә арасындакы фәрг х-и верир. Иш вахты реаксија мәһлулу олан габ һәмишә термостатда олмалыдыр. Реаксија апарылан габын ағзы иш мүддәтиндә мөһкәм тыхачла бағланмалыдыр. Ефирин илк гатылығыны c_0 тә'јин етмәк үчүн, онун там парчаланмасыны билмәлијик. Бунун үчүн мәһлулдан муәјјән гәдәр көтүрүлүб, 15–25 дәгигә мүддәтиндә су һамамында гајнадылыр, сонра термостат температуруна гәдәр сојудулуб әввәлки гајда илә 5 мл көтүрүлүб титрләнир. c_0 - сон титрләмә илә илк титрләмә арасындакы фәргдир.

Бүтүн тәчрүбә мүддәтиндә термостатда температурун сабит олмасыны 0,1°C дәгигликлә јохламаг лазымдыр.

Алынмыш нәтичәләри ашағыдакы чәдвәлдә јазмаг лазымдыр.

Өлчмәләрин сајы	Тәчрүбәнин температуру, ^0C	Реаксија башланғычындан кечән вахт	5 мл мәһлулун титрләнмәсинә сәрф олунан гәләвинин мигдары	Титрләнмәләр арасындакы фәрг	Замана көрә парчаланмыш ефирин мигдары, х	Ефирин илк гатылығы	Сүр'әт сабити, К
1	25						
2	"--"						
3	"--"						

Гејд: ефирин һәм башланғыч вә һәм дә реаксија башлајандан t мүддәти кечәндән сонракы гатылығы ашағыдакы кими һесабланыр:

$$N_{CH_3COOC_2H_5} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{CH_3COOC_2H_5}}$$

Алынан сиркә туршусунун мигдарына әсасән ефирин парчаланмасыны мүәјјән етмәли.

Иш № 2. Реаксијанын сүр'этинә температурун тә'сиринин өјрәнилмәси вә активләшмә енержисинин тә'јини

Молекуллар елә артыг енержијә малик олмалыдыр ки, онлар бир-бирилә көрүшдүкдә кимјәви реаксија баш верә билсин. Белә артыг енержијә малик олан молекуллар фәал молекуллар адланыр.

Молекулларын артыг енержисини кәнардан да вермәк олар. Фәаллашма енержисини Е ики үсулла: аналитик вә график үсулларла тә'јин етмәк олар.

Аналитик үсулла Е -ни тә'јин етмәк үчүн T_1 вә T_2 температурларында реаксијанын сүр'әт сабитләрини K_1 вә K_2 билмәк лазымдыр. Бунун үчүн Аррениусун ашағыдакы тәнликләр системини һәлл етмәк лазымдыр:

$$\ln K_1 = \ln K_0 - \frac{E}{RT_1}$$

$$\ln K_2 = \ln K_0 - \frac{E}{RT_2}$$

бунлары тәрәф-тәрәфә чыхсаг вә Е -ни тапсаг

$$E = R\frac{\ln K_2 - \ln K_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad \text{вә ја}$$

$$E = 2{,}3R\frac{\lg K_2 - \lg K_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad \text{олар.}$$

График үсулла һесаблама исә 47-чи шәкил үзрә апарылыр. Бурада дүз хәттин абсис оху илә әмәлә кәтирдији бучағын танкенсинин газ сабитинә һасили Е-ни верир:

$$E=2{,}3\ R\ tg\alpha;$$

$$tg\alpha = \frac{\lg K_T}{\frac{1}{T}} = T\lg K_T$$

вә ја

$$E=2{,}3\ RT\ \lg K_T$$

Верилмиш температурда реаксија сүр'әти сабитинин тапылмасы "Реаксија сүр'әти сабитинин тә'јини" ишиндә олдуғу кимидир (сәһ. 218).

Реаксија үчүн 2 мл етиласетат ефири вә 20 мл дистиллә сују көтүрүлүр.

Башга бир габда 20 мл 1 н HCl мәһлулу көтүрүлүр вә һәр икиси ејни температурлу термостата гојулур. 15 дәгигәдән сонра мәһлуллары бир-биринин үзәринә төкүр,

дәрһал титрләјирләр (0,1 н-ла). Титрләмә 2 дәфә тәкрар едилир. Һәр 15 дәгигәдән сонра там парчаланма тә'јин олунур (ампулаја мүәјјән гәдәр мәһлул төкүб, гајнар суда 25–30 дәгигә гајнадырлар). Сонра јенә титрләјирләр.

Алынмыш нәтичәләр ашағыдакы чәдвәлләрдә јазылыр.

Тәчрүбәнин температуру	Реаксија башлајандан кечән вахт	Ефирин илк гатылығы	Мүәјјән вахт кечдикдән сонра ефирин гатылығы	Реаксија сүр'әт сабити, К

Тәчрүбәни бир нечә температурда апардыгдан сонра ашағыдакы чәдвәли тамамламалы.

Тәчрүбәнин температуру	T^0 (K)	$\frac{1}{T}$	K_T	$\lg K_T$

Алынмыш рәгәмләр әсасында 47-чи шәкилдәки кими график гурулур.

II ҺИССӘ

КОЛЛОИД КИМЈАНЫН ӘСАСЛАРЫ

X ФӘСИЛ

ДИСПЕРС СИСТЕМЛӘР

Умуми анлајыш

Коллоид кимја физики кимјанын бир бөлмәси олуб, дисперс системләрин физики кимјасыны, коллоид-кимјәви просесләри өјрәнир. Коллоид кимја о гәдәр кениш инкишаф етмишдир ки, һазырда ајрыча бир елм кими тәдрис олунур.

Һәр һансы бир мадләнин башга бир маддә вә ја маддәләр мүһитиндә мүәјјән өлчүлү хырда һиссәчикләр шәк-

линдә бәрабәр пајланмасындан алынан системә дисперс систем вә јахуд коллоид мәһлул дејилир. Мәсәлән, килин, гумун, әһәнкин, сементин вә с. суда һәлл олунмасындан алынан систем буна мисал ола биләр.

Верилмиш мүһитдә пајланмыш һиссәчикләр јығымына дисперс фаза, һиссәчикләрин пајландығы мүһитә исә дисперс мүһит дејилир. Дисперс фаза һиссәчикләринә коллоид һиссәчикләр дә дејилир.

Дисперс системләр агрегат һалларына көрә бәрк, маје вә газ фазаларда ола биләр.

Коллоид мәһлуллары характеризә едән әсас кәмијјәтләрдән бири онларын дисперслик дәрәчәсидир.

Системин дисперслик дәрәчәси дедикдә һиссәчијин диаметринин тәрс гијмәти илә өлчүлән кәмијјәт нәзәрдә тутулур вә Δ илә ишарә олунур.

$$\Delta = \frac{1}{d}(A^0) \qquad (10.1)$$

Бурада: d - коллоид һиссәчијин диаметридир.

Системин хырдаланма дәрәчәсинин артмасы илә онун дисперслик дәрәчәси дә артыр вә әксинә.

Дисперслик дәрәчәси илә јанашы коллоид системләри характеризә едән әсас кәмијјәтләрдән бири дә онларын хүсуси сәтһ саһәсидир. Верилмиш бир грам коллоид фазаја ујғун кәлән сәтһ саһәсинә хүсуси сәтһ дејилир. S илә ишарә олунур, өлчү ваһиди $\frac{м^2}{г}$-дыр.

Мүәјјән едилмишдир ки, хүсуси сәтһ дисперслик дәрәчәси илә бағлыдыр, белә ки, системин дисперслик дәрәчәсинин артмасы илә онун хүсуси сәтһи дә артыр, азалмасы илә азалыр.

Дисперс системләр дедикдә әсасән ашағыдакы маддәләр нәзәрдә тутулур:

1) бүтүн нөв бојаглар;
2) әтријјат вә дәрман маддәләри;
3) јејинти вә ички мәһсуллары;

4) јапышдырычы маддәләр вә тикинти материаллары;

5) керамика мә'мулатлары;

6) кубрәләр вә с.

Дисперс системләр дисперслик дәрәчәсинә көрә ашағыдакы групалара бөлүнүр:

1) ашағы дисперсликли (10^5 см-дән бөјүк);

2) коллоид дисперсликли ($10^{-5}-10^{-7}$ см);

3) молекулјар дисперсликли (10^{-8} см-дән кичик).

Бунларла јанашы дисперс системләр дисперс мүһитин агрегат һалына көрә үч јерә бөлүнүр вә 9 систем әмәлә кәтирир:

а) дисперс муһити маје фазада олан системләр: газ-маје, бәрк-маје, маје-маје;

б) дисперс муһити бәрк фазада олан системләр: газ-бәрк, маје-бәрк, бәрк-бәрк;

в) дисперс муһити газ фазада олан системләр: газ-газ, маје-газ, бәрк-газ.

Коллоид кимјанын инкишафында М.В.Ломоносовун, Ф.Ф.Рејсин, Т.Гремин, Ј.Вант-Һоффун, Броунун, М.Смолуховскинин, А.Ејнштејнин, Ф.Е.Дорнун, Г.Шултсенин, Ландаунун, В.Гардинин вә башгаларынын бөјүк хидмәт-ләри олмушдур.

Коллоид системләрин молекулјар кинетик хассәләри

Коллоид кимјанын илк инкишафы дөврләриндә белә фәрз олунурду ки, коллоид мәһлулларда һиссәчикләр диффузија етмир вә ја чох чүзи диффузија едир. Һәмчинин белә фәрз олунурду ки, коллоид мәһлулу тәшкил едән һиссәчикләр низамсыз истилик һәрәкәти етмир вә чох чүзи осмотик тәзјигә малик олур.

Лакин күлли мигдарда нәзәри вә тәчрүби мә'луматларын үмумиләшдирилмәси нәтичәсиндә мүәјјән едилмишдир ки, молекулјар кинетик тәсәввүрләри бүтүн дисперс системләрә тәтбиг етмәк олар. Јә'ни бүтүн коллоид системләр молекулјар кинетик хассәләрә маликдир. Коллоид

системләрин молекулјар кинетик хассәләри дедикдә ашағыдакылар нәзәрдә тутулур:

1) *осмотик тәзјиг;*

2) *диффузија;*

3) *Броун һәрәкәти;*

4) *седиментасија таразлыгы.*

Осмотик тәзјиг

Коллоид мәһлулларын осмотик тәзјиги Вант-Һофф ганунуна көрә белә ифадә олунур:

$$PV = \frac{n}{M}RT; \quad P = \frac{n}{VM}RT = cRT\frac{1}{M} \qquad (10.2)$$

Бурада: P - Осмотик тәзјиг;
V - мәһлулун һәчми;
n - дисперс фазанын граммолунун сајы;
R - универсал газ сабити;
T - мүтләг температур;
M - исә молекул күтләсидир.

(10.2) тәнлијиндән көрүнүр ки, коллоид мәһлулун осмотик тәзјиги дисперс фаза һиссәчикләринин гатылығы илә дүз мүтәнасибидир (T=const шәраитиндә).

Диффузија

Коллоид системдә дисперс фаза һиссәчикләринин гатылыг чох олан һиссәдән аз олан һиссәјә өз-өзүнә дашынмасына диффузија дејилир. Диффузија дөнмәјән просесдир вә бу заман термодинамиканын икинчи ганунуна мүвафиг олараг ентропија максимал гијмәт алыр. Диффузија просесинин классик нәзәријјәсини 1885-чи илдә инкилис алими Фик вермишдир. Фик ганунунун ријази ифадәси беләдир:

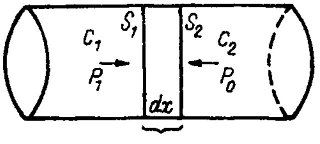
$$dm = -D\frac{dc}{dx}S \cdot d\tau \quad (10.3)$$

Бурада: $dm-d\tau$ - заманы әрзиндә S ен кәсик саһәсиндән диффузија едән маддә мигдары;
D - диффузија әмсалы;
$\frac{dc}{dx}$ - гатылыг градијентидир.

Әкәр $\frac{dc}{dx}=1$; $S=1$ см^2 вә $d\tau=1$ сан көтүрсәк:

$$dm=-D \quad (10.4)$$

Демәли, диффузија әмсалы ваһид заманда ваһид ен кәсик саһәсиндән диффузија едән маддә мигдарыдыр. Диффузија просесини сонралар даһа дәгиг вә даһа кениш тәдгиг едән Ејнштејн (1906-1908) олмушдур. Ејнштејн тәнлијини ашағыдакы кими чыхармаг олар.



Шәкил 50. Коллоид мәһлулла долдурулмуш силиндрик габ

Фәрз едәк ки, силиндрик габ дурулашмыш мәһлулла елә долдурулмушдур ки, габын сол тәрәфиндә мәһлулун гатылығы сағ тәрәфиндәки гатылыға нисбәтән хејли бөјүкдүр $C_1>C_2$ һәмчинин $P_1>P_2$.

Дејәк ки, S_1 ен кәсик саһәсинә тә'сир (шәкил 50) көстәрән осмотик гүввә P_1 вә S_2 ен кәсик саһәсинә тә'сир көстәрән осмотик гүввә исә P_2-дир. Онда верилмиш мәһлулун dx бојунча тә'сир көстәрән осмотик гүввә беләифадә олунар:

$$F = \frac{P_1 - P_2}{dx} = -\frac{P_2 - P_1}{dx} = -\frac{dp}{dx} \quad (10.5)$$

Дикәр тәрәфдән билирик ки, дурулашмыш мәһлуллар үчүн осмотик тәзјиг p=nRT (10.6) шәклиндәдир.

(10.6) тәнлијиндән х-ә көрә төрәмә алсаг:

$$\frac{dp}{dx} = RT\frac{dn}{dx} \qquad (10.7)$$

(10.7)-ни (10.5)-дә нәзәрә алсаг:

$$F = -RT\frac{dn}{dx} \qquad (10.8)$$

Мүһит дахилиндә јерләшән коллоид һиссәчијә ики гүввә: а) осмотик гүввә; б) мүһитин мүгавимәт гүввәси тә'сир көстәрир. Коллоид һиссәчикләри сферик гәбул етсәк сүртүнмә гүввәсинин гијмәтини Стокс ганунуна көрә белә јаза биләрик:

$$f = 6\pi\eta r v \qquad (10.9)$$

Бурада: η - мајенин дахили сүртүнмә әмсалы;
r - коллоид һиссәчијин радиусу;
v - исә һиссәчијин һәрәкәт сүр'әтидир.

Һәмин гүввәләр бир-биринә бәрабәр олдугда коллид һиссәчикләр бәрабәр сүр'әтли, тә'чилсиз, гәрарлашмыш һәрәкәтдә олур. Јә'ни:

$$F = f = 6\pi\eta r v \qquad (10.10)$$

Бурадан коллоид һиссәчијин сүр'әтини тә'јин етсәк:

$$v = \frac{F}{6\pi\eta r} \qquad (10.11)$$

бир грам молда олан коллоид һиссәчикләр үчүн (10.11) тәнлијини белә јаза биләрик:

$$v = \frac{1}{nN} \cdot \frac{F}{6\pi\eta r} \qquad (10.12)$$

(10.8) тәнлијини (10.12)-дә нәзәрә алсаг:

$$v = \frac{RT}{nN} \cdot \frac{1}{6\pi\eta} \cdot \frac{dn}{dx} \qquad (10.13)$$

Фик ганунундан мә'лумдур ки:

$$v_n = D\frac{dn}{dx}$$

Буну (10.13)-дә нәзәрә алсаг:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \qquad (10.14)$$

(10.14) ифадәси диффузија әмсалы үчүн Ејнштејн тәнлијидир.

Броун һәрәкәти

1827-чи илдә инкилис ботаники Броун күл тозунун суда мәһлулуну микроскоп алтында тәдгиг едәркән мүшаһидә етмишдир ки, күл тозунун һиссәчикләри низамсыз истилик һәрәкәтиндә олур. Һиссәчикләрин һәмин низамсыз (хаотик) һәрәкәти Броунун шәрәфинә Броун һәрәкәти адланыр. Мүәјјән едилмишдир ки, коллоид системләри тәшкил едән коллоид һиссәчикләр дә низамсыз Броун һәрәкәтиндә олур. Броун һәрәкәтинин нәзәри әсасыны Ејнштејн вә Смолуховски ишләмишләр. Мүәјјән едилмишдир ки, Броун һәрәкәтиндә олан коллоид һиссәчијин орта сүрүшмә мәсафәси диффузија әмсалындан асылы олуб, белә ифадә олунур:

$$\Delta\overline{\ell^2} = 2D\tau \qquad (10.15)$$

Бурада: τ - орта сүрүшмә заманыдыр.

Седиментасија таразлығы

Инди исә коллоид системләрдә баш верән седиментасија таразлығыны арашдыраг. Мә'лумдур ки, атмосфердә газ молекулларынын һүндүрлүјә көрә пајланмасы Лаплас тәнлијилә ифадә олунур:

$$\ln\frac{p_0}{p_h} = \frac{Mgh}{RT} \qquad (10.16)$$

Бурада: p_0 - јер сәтһиндә тәзјиг;
p_h - h һүндүрлүјүндәки тәзјиг;
M - газын молекул чәкиси;
g - сәрбәст дүшмә тә'чили;
R - универсал газ сабити;
T - исә мүтләг температурдур.

Бир һиссәчијин күтләси m оларса бир грам-молун күтләси m·N олар. Буну (10.16)-да нәзәрә алыб онлуг логарифмә кечсәк:

$$2{,}3\lg\frac{p_0}{p_h} = \frac{mNgh}{RT} \qquad (10.17)$$

Франсыз алими Перрен belә бир мүлаһизә ирәли сүрмүшдүр ки, дисперс системләрдә һиссәчикләр низамсыз истилик һәрәкәтиндә олдугларындан онларын һүндүрлүјә көрә пајланмасы да газларда олдуғу кими (10.17) тәнлијилә ифадә олуна биләр, бир шәртлә ки, p_0/p_h нисбәти n_0/n_h-ла әвәз олунсун, јә'ни:

$$2{,}3\lg\frac{n_0}{n_h} = \frac{mNgh}{RT} \qquad (10.18)$$

$m \doteq \left(\frac{\delta - d}{\delta}\right) \cdot v$ ифадəсини (10.18) тəнлијиндə нəзəрə алсаг:

$$2{,}3\lg\frac{n_0}{n_h} = \frac{N \cdot v\left(\frac{\delta - d}{\delta}\right)}{RT} gh \qquad (10.19)$$

(10.19) тəнлији коллоид системлəрдə седиментасија таразлығыны характеризə едир вə кибсометрик тəнлик адланыр.

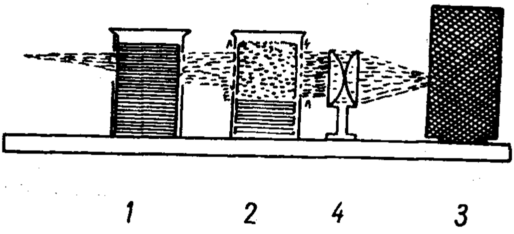
Коллоид системлəрин оптик хассəлəри

Коллоид системлəрин оптик хассəлəри дедикдə, ишыг шүасынын дисперс мүһитдəн сəпилмəси, удулмасы вə əкс олунмасы заманы мүшаһидə олунан ганунаујғунлуглар нəзəрдə тутулур. Дисперс системлəрин оптик хассəлəрини өјрəнмəклə, дисперс фаза һиссəчиклəринин формасыны, реал варлыг олмасыны, коллоид һиссəчиклəрин Броун һəрəкəтиндə олмасыны, седиментасијаја уғрамасыны нүмајиш етдирмəк мүмкүнүдүр.

Фəрз едəк ки, ағ ишыг шүасы дисперс систем үзəринə дүшүр вə дүшəн шүанын далға узунлуғу системин дисперслик дəрəчəсиндəн кичикдир. Һəндəси оптика ганунуна көрə мə'лумдур ки, бу һалда əкс олунма мүшаһидə олуначагдыр. Һəмчинин дүшəн шүанын бир һиссəси мүһит тəрəфиндəн удулачаг вə удулан шүанын бир һиссəси дə там дахили гајытмаја уғрајачагдыр.

Икинчи һалда фəрз едəк ки, дүшəн шүанын далға узунлуғу коллоид һиссəчијин өлчүсүндəн бөјүкдүр. Бу һалда Һүјкенс принсипинə əсасəн шүа һиссəчиклəри ашараг сəпилəчəк. Сəпилмə нəтичəсиндə мүхтəлиф ишыглыға малик конусвари золаг алыныр. Һəмин еффекти илк дəфə 1857-чи илдə Фарадеј вə 1868-чи илдə Тиндал мүшаһидə етдијинə көрə буна Фарадеј-Тиндал еффекти дејилир.

Тиндал еффекти 51-чи шәкилдә көстәрилмишдир. Тиндал еффекти конусвари ишыглы золагдан ибарәтдир. Мүәјјән едилмишдир ки, бир сыра кичикмолекуллу бирләшмәләрин мәһлулларындан ишыг шүасы сәпиләркән Тиндал һадисәси мүшаһидә олунмур. Бунлара оптик бош мүһитләр дејилир.



Шәкил 51.
Фарадеј-Тиндал еффектинин алынмасы үчүн гургунун схеми
1 - мәһлулу төкүлмүш стәкан;
2 - коллоид мәһлул төкүлмүш стәкан;
3 - столүстү лампа; 4 - оптик линза.

Ишыг шүасынын коллоид мәһлуллардан сәпилмәсинин нәзәри әсасыны 1871-чи илдә инкилис алими Релеј ишләмишдир. Релеј тәнлији белә ифадә олунур:

$$J = J_0 9\pi \frac{CV^2}{\lambda^4 x^2}\left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2}\right)\sin^2\alpha \qquad (10.20)$$

Бурада: J_0 - дүшән шүанын интенсивлији;
J - сәпилән шүанын интенсивлији;
C - коллоид мәһлулун гатылығы;
V - мәһлулун һәчми;
λ - дүшән шүанын далға узунлуғу;
x - мүшаһидә мәсафәси;
n_1 - дисперс фазанын шүасындырма әмсалы;
n_2 - дисперс мүһитин шүасындырма әмсалы;
α - исә сәпилмә бучағыдыр.

Верилмиш систем үчүн C, V, x вә λ сабит олдуғундан (10.20) тәнлијини белә јаза биләрик:

$$J = K\left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2}\right) \qquad (10.21)$$

Ишыг шүасынын коллоид мәһлулдан сәпилмә интенсивлијинә әсасән нефелометр адланан чиһазла мәһлулун гатылығыны тә'јин етмәк мүмкүн олур.

Әввәлдә көстәрдик ки, ишыг шүасы дисперс фаза үзәринә дүшәркән сәпилмә илә јанашы ишығын удулмасы да мүшаһидә олунур. Шүанын удулма интенсивлијинин мүһитин тәбиәтиндән асылылығыны илк дәфә Ламберт вә Бер ашағыдакы кими мүәјјән етмишләр:

$$J=J_0 \cdot e^{-K \cdot d \cdot C} \qquad (10.22)$$

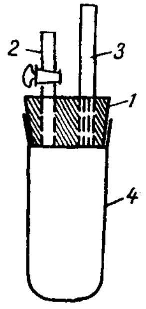
Бурада: J_0 - дүшән шүанын интенсивлији;
J - удулан шүанын интенсивлији;
K - удулма әмсалы;
d - мүһитин галынлығы;
C - исә мәһлулун гатылығыдыр.

Көјүн мави рәнкдә олмасыны Релеј вә дәнизин мави рәнкдә олмасыны исә Һиндистан алими Раман мәһз ишығын сәпилмәси һадисәсинә әсасән изаһ етмишләр.

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. Осмос тәзјигинин тә'јини

Әввәлчә 100 мл 0,1%-ли гырмызы Конго мәһлулу һазырланыр, бунун үчүн бојаг аз мигдар су илә гызды-рылыр. Сојудулмуш мәһлул 100 мл-лик өлчү колбасына төкүлүр вә нишана гәдәр су илә долдурулур. Сонра 52-чи шәкилдәки кими ики борусу олан резин тыхача 1 тахылмыш коллодиум 4 кисәчији бу мәһлулла долдурулур. Мәһлулун сәвиј-



Шәкил 52. Осмометрин схеми

јәси осмометрик борунун 3 сыфыр бөлкүсүнә чатдырылыр.

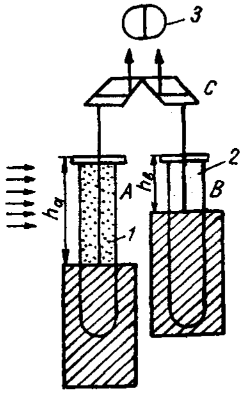
Долдурулмуш осмометр, ичәрисиндә су олан стәкана салынараг штативдә елә бәркидилир ки, кисәчик стәканын дибиндән бир гәдәр јухарыда олсун. Стәкан термостата гојулур. Бир күн кечдикдән сонра осмометрик бору илә стәкандакы маје сәвијјәләринин фәрги гејд олунур. 2–3 саатдан сонракы тәкрар өлчмә осмотик таразлығын јарандығыны көстәрир.

Нәһајәт осмос тәзјиги һесабланараг (10.2) тәнлијинә әсасән бојағын молекул чәкиси тә'јин олунур. Сонра бојағын ассосиасија дәрәчәси тапылыр ки, бу да тәчрүби тапылмыш молекул чәкисинин нәзәри молекул чәкисинә (696) нисбәтинә бәрабәрдир.

Иш № 2. Канифол золу гатылыгынын тә'јини

Тәчрүбәни апармаг үчүн үмуми гајда илә канифолун мә'лум гатылыглы золу һазырланыр. Һәмин зол дистиллә олунмуш су илә дурулашдырылараг гатылыглары тәдричән азалан бир нечә зол һазырланыр.

53-чү шәкилдә көстәрилән чиһаз тәнзимләнир. Бунун үчүн әввәлчә 1 вә 2 габлары ејни мәһлулла долдурулур вә чиһазда јерләшдирилир. Чиһаз вә ишыг мәнбәји J_0 һәрәкәт етдириләрәк 3 көрүш саһәсиндә ејни ајдынлыг јарадылыр. Бундан сонра габларын јери дәјишдирилир. Әкәр көрүш саһәсиндә һәр ики јарымдаирәнин ишыгланмасы ејнидирсә, демәк чиһаз тәнзимләнмишдир. Бундан сонра габлардан бири тәдгиг олунан мәһлулла, икинчиси исә



Шәкил 53. Нефелометрин схеми

гатылығы мә'лум олан (стандарт) мәһлулла C_0 долдурулур вә чиһаздакы јерләринә гојулур. Винтләрдән бири бәркидилир, икинчи винт исә о вахта гәдәр һәрәкәт етдирилир ки, 3 көрүш саһәсиндәки һәр ики јарымдаирә ејни дәрәчәдә ишыгланмыш олсун.

Бундан сонра һәр ики габдакы ишыгландырылмыш сүтунларын һүндүрлүкләри h_0 вә h гејд олунур. Алынмыш гијмәтләр әсасында намә'лум мәһлулун гатылығы C_x тә'јин олунур:

$$C_0/C_x=h_0/h_x$$

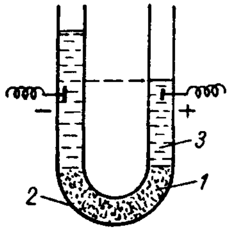
XI ФӘСИЛ
Коллоид системләрин електрокинетик хассәләри

Коллоид системләрин һәртәрәфли тәдгиги көстәрмишдир ки, дисперс системләр нәинки молекулјар кинетик вә оптик хассәләрә маликдир, һәмчинин електрокинетик хассәләрә дә малик олур. Дисперс системләрин електрокинетик хассәләрини илк дәфә тәдгиг едәнләр 1800-чи илдә Николсон вә Карлејл олмушлар. Сонралар бу тәдгигаты даһа кениш апаран Москва Дөвләт Университетинин профессору Рејс олмушдур. 1807-1808-чи илләрдә Рејс ашағыдакы тәчрүбәни апармышдыр.

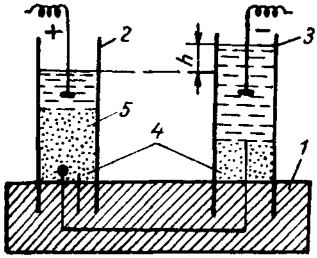
Әввәлчә U шәкилли шүшә бору көтүрүб, ичәрисини әзилмиш кварс тозу 2 вә су 3 илә долдурурлар. Сонра боруја електродлар дахил едиб, електродлара харичи мәнбәдән кәркинлик верәркән Рејс мүшаһидә етмишдир ки, катод јерләшән голда мајенин сәвијјәси анод јерләшән голдакы мајенин сәвијјәсиндән хејли јухары галхмыш олур. Һәмин һадисәјә, јә'ни харичи саһәнин тә'сири алтында мајенин кварс диафрагмасыны кечәрәк јухары галхмасына електроосмос дејилир (шәкил 54).

Рејс икинчи тәчрүбәни ашағыдакы кими апармышдыр.

Бир парча јаш кил үзәриндә ики шүшә бору јерләшдирилмиш вә ичәриси су илә долдурулмушдур. Шүшә борулара електродлар дахил едиб мәнбәдән кәркинлик верәркән Рејс мүшаһидә етмишдир ки, кил парчалары сәтһдән гопараг анод ролу ојанајан електрода доғру һәрәкәт едир. Бу һадисәјә исә, јә'ни харичи саһәнин тә'сирилә коллоид һиссәчикләрин електрода доғру һәрәкәт етмәсинә електрофорез дејилир (шәкил 55).

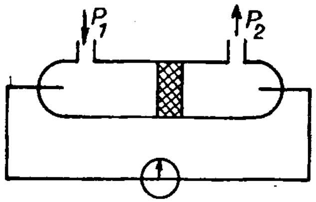


Шәкил 54.
Електроосмосун мүшаһидәси үчүн Рејс тәчрүбәсинин схеми.



Шәкил 55.
Електрофорезин мүшаһидәси үчүн Рејс тәчрүбәсинин схеми.

Електроосмос һадисәсини Рејсдән сонра даһа әтрафлы, даһа дәгиг тәдгиг едән (1852-чи илдән башлајараг) Видеман олмушдур вә о, көстәрмишдир ки, електроосмос заманы капиллјардан дашынан мајенин мигдары капиллјарын ен кәсик саһәсиндән, узунлуғундан вә ениндән асылы олмајыб, харичи мәнбәнин чәрәјан шиддәтиндән асылыдыр. Бундан сонра 1859-чу илдә Квинке електроосмосун әкс һадисәсини мүшаһидә етмишдир. Квинке белә бир тәчрүбә апармышдыр (шәкил 56). Јә'ни маје диафрагмадан механики олараг кечәркән мүәјјән потенсиаллар фәрги

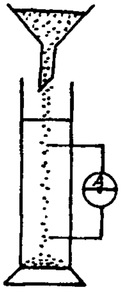


Шәкил 56.
Квинке тәчрүбәсинин схеми

јараныр. Бу електроосмосун әкс һадисәсидир.

Бурада p_1 вә p_2 мајенин ахма тәзјигидир. Әкәр, електроосмосда харичи потенсиаллар фәргинин тә'сири алтында маје диафрагмадан кечиб мүәјјән һүндүрлүјә галхырса, бунун әкс һалында мајенин диафрагмадан механики кечмәси заманы мүәјјән потенсиаллар фәрги јараныр. Һәмин потенсиаллар фәрги ахан мајенин тәзјиги илә мүтәнасиб олуб, ики фазанын (диафрагма вә маје фазаларын) тохунма сәрһәдиндә јараныр.

Бундан сонра електрофорезин әкс һадисәсини 1878-чи илдә Дорн мүшаһидә етмишдир. Дорн тәчрүбәси шәкилдәки кимидир (шәкил 57).

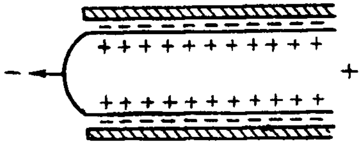


Шәкил 57. Дорн тәчрүбәсинин схеми

Електрофорездә харичи саһәнин тә'сири алтында һиссәчикләр електродлара доғру һәрәкәт едирсә, Дорн тәчрүбәсиндә бунун әкс һалы, јә'ни дисперс һиссәчикләрин маје илә тохунма сәтһиндә потенсиал сычрајышы јараныр. Көстәрилән бүтүн һадисәләр: електроосмос, електрофорез вә бунларын әкс һадисәләри коллоид мәһлулларын електрокинетик хассәләри адланыр.

Террен фәрз етмишдир ки, маје диафрагмадан кечәркән, һәр ики фазанын сәрһәдиндә електрик јүкләринин икигатлы лајы јараныр. Фәрз едәк ки, r радиуслу силиндрик капиллјар маје илә долдурулмушдур. Капиллјарын сол гүтбү катода, сағ гүтбү исә анода бирләшдирилмишдир. Капиллјар дахилиндәки мајејә ики гүввә тә'сир едир (шәкил 58).

а) Харичи електрик саһәсинин тә'сир гүввәси белә ифадә олунур:



Шәкил 58. Електроосмосун Перренә көрә изаһы

$$f_{ел} = x \cdot e\left(x = \frac{E}{\ell}\right) \quad (11.1)$$

Бурада: x - харичи саһәнин потенсиал градиjентидир;
E - харичи саһәнин интенсивлиjи;
ℓ - капилjарын узунлуғу;
e - исә jүкләрин сәтһ сыхлығыдыр.

б) Харичи саһәнин тә'сири алтында капиллjар дахилиндә һәрәкәт едән маjеjә сүртүнмә гүввәси дә тә'сир едир:

$$f_c = \frac{\eta v}{\pi r^2 \delta} \quad (11.2)$$

Бурада: η - дисперс мүһитин өзлүлүjү;
v - ваһид заманда капилjардан кечән маjенин һәчми;
πr^2 - капилjарын ен кәсик саһәси;
δ - исә икигатлы тәбәгәнин галынлығыдыр.

Гәрарлашмыш һәрәкәт һалында $f_{ел}=f_c$ шәрти өдәнмәлидир. Онда:

$$xe = \frac{\eta v}{\pi r^2 \delta} \quad (11.3)$$

бурадан

$$e = \frac{\eta v}{x \pi r^2 \delta} \quad (11.4)$$

Капиллjара маjе илә бирликдә икигатлы конденсатор кими бахсаг, һәмин конденсаторун потенсиалы

$\varphi=\varphi_1+\varphi_2$ олар.

Бурада: φ_1 - дахили көјнәјин потенсиалы;
φ_2 - исә харичи көјнәјин потенсиалыдыр.

Билирик ки,

$$\varphi_1 = +\frac{q}{\varepsilon r} \quad \text{вә} \quad \varphi_2 = -\frac{q}{\varepsilon(r+\delta)}$$

δ<<r олдуғундан јаза биләрик:

$$\varphi = \frac{\delta q}{\varepsilon r^2} \quad \text{вә} \quad q = 4\pi r^2 e \qquad (11.5)$$

бурадан

$$e = \frac{\varphi\varepsilon}{4\pi\delta} \qquad (11.6)$$

(11.4) вә (11.6)-нын мүгајисәсиндән јаза биләрик:

$$\frac{\eta v}{x\pi r^2\delta} = \frac{\varphi\varepsilon}{4\pi\delta} \qquad (11.7)$$

Бурада: φ - икигатлы тәбәгәнин потенсиалы олуб електрокинетик потенсиал адланыр;
ε - дисперс мүһитин диелектрик нүфузлуғудур.

Бурадан v-ни тапсаг:

$$v = \frac{\varphi\varepsilon x r^2}{4\eta} \qquad (11.8)$$

(11.8)-дән көрүнүр ки, ваһид заманда капилларјардан дашынан мајенин һәчми, икигат тәбәгәнин потенсиал сычрајышы, харичи саһәнин потенсиал градијенти вә мүһитин диелектрик нүфузлулуғунун артмасы илә артыр, мүһитин өзлүлүјүнүн азалмасы илә исә азалыр.

Инди ваһид заманда електроосмотик дашынан мајенин һәчмини тапаг (11.8)-ә әсасән јаза биләрик:

$$v = \frac{S\varphi\varepsilon x}{4\pi\eta} \qquad (11.9)$$

Бурадан да:

$$v = \frac{S\varphi\varepsilon x}{4\pi\eta\ell} = \frac{S\varphi\varepsilon JR}{4\pi\eta\ell} = \frac{\varphi\varepsilon J}{4\pi\eta x}$$

$$v = \frac{\varphi\varepsilon J}{4\pi\eta x} \qquad (11.10)$$

Бу нәтичәнин тәчрүби тәсдигини 1852-чи илдә Видеман вермишдир. Бурадан φ-ни тә'јин едәк:

$$\varphi = \frac{4\pi\eta x v}{\varepsilon J} \qquad (11.11)$$

(11.11) Һелмһолс-Смолуховски тәнлијидир.

Електрофоретик дашынан коллоид һиссәчикләрин сүр'әтинин тә'јини

Әввәлдә гејд етдијимиз кими, Рејсин 2-чи тәчрүбәсиндә мүшаһидә олунмушдур ки, харичи саһәнин тә'сири алтында коллоид һиссәчикләр әксјүклү електрода доғру истигамәт алыр. Бу заман һиссәчијә ики гүввә (харичи саһәнин тә'сир гүввәси вә бунун әксинә мүһитин мүгавимәт гүввәси) тә'сир көстәрир. Јә'ни

$$F_{ел} = x \cdot e \qquad (11.12)$$

Бурада: e - јүкләрин сәтһ сыхлығы;
x - харичи саһәнин потенсиал градијентидир.

Һиссәчијә тә'сир көстәрән сүртүнмә гүввәси

$$F_c = \eta \frac{U}{\delta} \qquad (11.13)$$

Бурада: U - коллоид һисәчијин һәрәкәт сүр'әти;
η- дисперс мүһитин өзлүлүјү;
δ - исә икигатлы тәбәгәнин галынлығыдыр.

Гәрарлашмыш һәрәкәт һалында $F_{ел}=F_c$ шәрти өдәнилир. Онда (11.12) вә (11.13) көрә:

$$x_e = \eta\frac{U}{\delta}; \qquad e = \frac{\eta U}{x\delta} \qquad (11.14)$$

Дикәр тәрәфдән икигатлы тәбәгәјә конденсатор лөвһәләри кими бахсаг, һәмин тәбәгәнин потенсиалы үчүн јаза биләрик:

$$\varphi = \frac{4\pi\delta e}{\varepsilon} \qquad (11.15)$$

Бурада: ε - мүһитин диелектрик нүфузлулуғудур.

$$e = \frac{\varphi\varepsilon}{4\pi\delta} \qquad (11.15)$$

(11.14)-лә (11.15)-ин мүгајисәсиндән јаза биләрик:

$$\frac{\eta U}{x\delta} = \frac{\varphi\varepsilon}{4\pi\delta}$$

Бурадан һиссәчијин сүр'әтини тә'јин етсәк:

$$U = \frac{\varphi\varepsilon x}{4\pi\eta} = \frac{\varphi\varepsilon E}{4\pi\eta\ell} \qquad (11.16)$$

(11.16) ифадәси електрофоретик дашынан һиссәчијин сүр'әтини ифадә едир. Көрүндүјү кими икигат тәбәгәнин потенсиалы харичи саһәнин интенсивлији вә мүһитин диелектрик нүфузлулуғу бөјүк олдугда електрофорез заманы һиссәчик даһа бөјүк сүр'әтлә һәрәкәт едир. Мүһитин өзлүлүјүнүн артмасы илә һиссәчијин һәрәкәт сүр'әти азалыр. Бурадан електрокинетик потенсиалы тә'јин етсәк, аларыг:

$$\varphi = \frac{4\pi\eta\ell U}{E \cdot \varepsilon} \qquad (11.17)$$

Гејд едәк ки, (11.17) тәнлији һелмһолс-Смолуховски тәнлији илә ејни характерлидир.

Електроосмосун әкс һадисәсиндә ахма потенсиалынын тә'јини

Фәрз едәк ки, маје радиусу r, узунлуғу ℓ олан капилљардан P тәзјиги алтында U сүр'әти илә һәрәкәт едир (шәкил 58).

Мајенин капилјар дахилиндәки ахма сүр'әти онун капилјар мәркәзиндән олан мәсафәнин дәјишмәси илә дәјишир. һиссәчијин сүр'әтинин һәмин дәјишмәси белә ифадә олунур:

$$U = \frac{P\left(r^3 - x^2\right)}{4\eta\ell} \qquad (11.18)$$

Дикәр тәрәфдән Пуазејл ганунуна әсасән билирик ки,

$$\eta = \frac{\pi r^4 p\tau}{8\ell v} \qquad (11.19)$$

Бурадан ваһид заманда капилљардан ахан мајенин һәчмини тапсаг τ=1 оланда:

$$v = \frac{\pi r^4 p}{8\eta\ell} \qquad (11.19)$$

Икигатлы тәбәгәдә тәбәгәләрдән бири даим һәрәкәтдә олур. Икигатлы лајын һәрәкәт едән тәбәгәсинин сүр'әти белә ифадә олунур:

$$U_x^h = \frac{V}{\pi r^2}$$

Бурадан (11.19)-у нәзәрә алсаг:

$$U_x^h = \frac{Pr^2}{8\eta\ell} \qquad (11.20)$$

Икигатлы тәбәгәнин мүтәһәррик һиссәсинин һәрәкәт тәнлијини тапмаг үчүн (11.18) ифадәсиндә x-ин јеринә r–δ јазмалыјыг.

Онда:

$$U_x^h = \frac{2Pr\delta}{4\eta\ell}$$ вә $r^2 >> \delta$ олдуғундан

$$U_x^h = \frac{Pr\delta}{2\eta\ell} \qquad (11.21)$$

Һәмин һиссәчијин капиллјар дахилиндә ахмасы заманы јаратдығы капиллјар чәрәјаны беләолачагдыр:

$$J_1 = 2\pi r\sigma U_x^h \qquad (11.22)$$

Бурада: σ - икигат лајдакы електрик јүкләринин сыхлығыдыр.

Бурада (11.21)-и нәзәрә алсаг:

$$J_1 = \frac{\pi r^2 \delta\sigma P}{\eta\ell} \qquad (11.23)$$

(11.23)-дән көрүнүр ки, икигат тәбәгәнин һәрәкәт едән һиссәсинин јаратдығы чәрәјан шиддәти мајенин ахма тәзјиги, јүкләрин сыхлығы, икигат тәбәгәнин галынлығы,

капиллјарын радиусунун икинчи тәртиби илә дүз мүтәнасиб дәјишир.

Мүһитин өзлүлүјү вә капиллјарын узунлуғу бөјүк олдугда јаранан чәрәјан шиддәти кичик олур. Таразлыг һалында һәмин чәрәјан шиддәти ахма потенсиалынын тә'сири алтында әкс истигамәтдә јаранан чәрәјан шиддәтинә бәрабәр олур:

$$J_2 = \frac{\pi r^2 x E}{\ell} \tag{11.24}$$

$J_1 = J_2$ таразлыг шәртиндә (11.23) вә (11.24)-ә көрә

$$\frac{\pi r^2 \delta \sigma P}{\eta \ell} = \frac{\pi r^2 x E}{\ell}$$

Бурадан ахма потенсиалыны тә'јин етсәк:

$$E_a = \frac{P\delta\sigma}{\eta x} \tag{11.25}$$

(11.25)-дән көрүнүр ки, електроосмосун әкс һалында јаранан ахма потенсиалы, мајенин тәзјиги, јүкләрин сыхлығы, икигат тәбәгәнин галынлығы илә дүз, мајенин өзлүлүјү вә хүсуси електрик кечиричилији илә тәрс мүтәнасиб оларaг дәјишир. Охшар оларaг бурада јаранан икигат тәбәгәјә конденсатор тәбәгәләри кими бахсаг, електрокинетик потенсиал белә ифадә олар:

$$\varphi = \frac{4\pi\sigma\delta}{\varepsilon} \tag{11.26}$$

(11.25)-ә көрә:

$$\sigma = \frac{E\eta x}{P\delta} \tag{11.25}$$

(11.26)-ја көрә:

$$\sigma = \frac{\varphi\varepsilon}{4\pi\delta} \qquad (11.26)$$

(11.25) вә (11.26)-дан јаза биләрик ки,

$$E_a = \frac{p\varphi\varepsilon}{4\pi x\eta} \qquad (11.27)$$

(11.27)-ә әсасән дејә биләрик ки, мајенин капиллјардан ахмасы заманы јаранан потенсиал електрокинетик потенсиалла дүз мүтәнасиб олур вә бурадан електрокинетик потенсиалы тапсаг

$$\varphi = \frac{4\pi E\eta x}{p\varepsilon} \qquad (11.28)$$

(11.28)-ә әсасән дејә биләрик ки, електроосмосун әкс һалында јаранан електрокинетик потенсиал, кечиричилик вә өзлүлүклә дүз, мајенин ахма тәзјиги вә диелектрик нүфузлулуғу илә тәрс мүтәнасиб олараг дәјишир.

Коллоид мәһлулларын електрик кечиричилији

Мә'лумдур ки, бир чох гејри-үзви бирләшмәләрин; үзви иримолекуллу бирләшмәләрин (нишаста, селүлоза вә с.) коллоид мәһлуллары електрик чәрәјаныны јахшы кечирир. Лакин арашдырма нәтичәсиндә мүәјјән едилмишдир ки, коллоид мәһлулларын електрик кечиричилији електролитләрин кечиричилијинә нәзәрән хејли мүрәккәб характер дашыјыр. Белә ки, електролит мәһлулларын кечиричилијиндә иштирак едән ики нөвдән олан ионлар-

дырса, коллоид мәһлулларда чәрәјанын јүк дашыјычылары һәм дисперс фазанын коллоид һиссәчикләри, һәм дә мүһитин ионларыдыр. Електролитләрин хүсуси електрик кечиричилији:

$$\chi_{ел} = \frac{c \cdot \alpha}{1000}(U_а + U_k)F \qquad (11.29)$$

Бурада: c - мәһлулун гатылығы;
α - диссосиасија дәрәчәси;
F - Фарадеј әдәди;
U_a, U_k - анион вә катионларын
мүтләг мүтәһәррик сүр'әтидир.

Коллоид мәһлулларын хүсуси електрик кечиричилији исә беләдир:

$$\chi_k = \chi_ф + \chi^1_м \qquad (11.30)$$

$$\chi_k = \frac{v}{n} e_k\left(U_ф + U^1_м\right) \qquad (11.31)$$

Бурада: v–1 $см^3$ золда олан коллоид һиссәчијин мигдары;
n–1 $см^3$ (нормал шәраитдә) золда олан молекулларын сајы;
e_K - коллоид һиссәчијин јүкү;
$U_ф$ - коллоид һиссәчијин вә $U^1_м$ мүһитдәки әксјүклү ионларын мүтләг сүр'әтләридир.

Онда

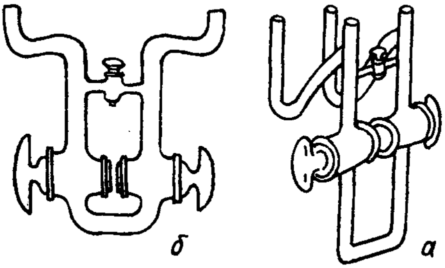
$$\chi_k = e_k \frac{v}{n}\left(U_ф + U^1_м\right) + \chi^1_м \qquad (11.32)$$

Бунларла јанашы коллоид мәһлулларын електрик кечиричилији она көрә мүрәккәб характер дашыјыр ки, һәмин кечиричилијә мүхтәлиф амилләр дә тә'сир едир.

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. Дәмир 3-һидроксид золунун електрофорези

Әввәлчә б чиһазы (шәкил 59) хромлу гарышыг вә дистилләедилмиш су илә тәмиз јујулур. Сонра кранлар чыхарылыр вә вакуум јағы илә јағланыр. Чиһазын ашағы һиссәси вә һәр ики краны дәмир 3-һидроксид золу илә долдурулур. Кранлар бағланыр, артыг галан зол бошалдылыр вә чиһазын һәр ики дирсәји дистилләсују илә бир нечә дәфә јујулур. Електрофорез үчүн олан чиһаз ағзына гәдәр дистилләедилмиш су илә долдурулур вә штативә бәркидилир. Бундан сонра чиһазын дибинә капилјар васитәсилә азачыг мис 2-сулфат мәһлулу төкүлүр. Һәр ики дирсәјә мис електродлары дахил едилир вә мајенин сәвијјәсини бәрабәрләшдирмәк үчүн кран гыса мүддәтә ачылыр. Чиһаз сабит чәрәјан мәнбәји илә бирләшдирилдикдән сонра ашағыдакы кранлар еһмалча ачылыр вә золун сәтһ бөлкүсүнүн һәрәкәти мүшаһидә едилир.



Шәкил 59. Електрофорезин өлчүлмәси үчүн чиһазын схеми

Алынан нәтичәләрә әсасән һиссәчијин електрофоретик сүр'әти тә'јин олунур.

Иш № 2. Латекс һиссәчикләринин јүкү вә каучук плјонкасынын алынмасы

Иш үчүн латекс, јә'ни каучук биткисинин гаты сүд ширәси лазымдыр; давамлылыг үчүн латексин үзәринә аммонјак вә ја сүн'и каучук латекси әлавә олунмушдур.

Сатышда олан латекс су илә дурулашдырылыр вә аммонјакын артығыны чыхармаг үчүн диализ едилир.

Диализ едилмиш латекси, ичәрисиндә сабит чәрәјан мәнбәји илә бирләшдирилмиш електродлар олан шүшә габа төкүрләр.

Тәчрүбә заманы кәркинлик 18 волта јахын, чәрәјан шиддәти исә анодун 1 $см^2$ сәтһи үчүн 0,04 А олмалыдыр.

Каучук һиссәчикләри мәнфи јүклү олдугларына көрә анода тәрәф һәрәкәт едир вә онун үзәриндә јығышараг һәр јери бәрабәр галынлыгда олан каучук плјонкасы әмәлә кәтирир. Анод синкдән олмалыдыр, она көрә ки, анодда топланан оксикен синк илә реаксијаја кирәрәк синк-оксид әмәлә кәтирир. Анод башга маддәдән олдугда јығылан оксикен каучук плјонканы дағыда биләр.

XII ФӘСИЛ
СУСПЕНЗОИД КОЛЛОИДЛӘРИН ДАЈАНЫГЛЫГЫ

Коагулјасија просеси

Суспензијаларын давамлылығы бөјүк елми-техники мә'на дашыјыр. Әксәр дисперс системләр термодинамик давамсыздыр, чох чүзи давамлыға маликдир. Белә ки, дисперс фаза һиссәчикләри бөјүк хүсуси сәтһә малик олдугларындан чох бөјүк сәрбәст енержијә маликдир. Она көрә дә термодинамиканын II ганунуна көрә белә системләр аз давамлы олур. Онларын давамлы олмасы үчүн өз-өзүнә просес кетмәли, һиссәчикләр бирләшиб сәтһин сәрбәст енержисини азалтмалыдыр. Бу исә седиментасија илә нәтичәләнир.

Әввәлдә көстәрдик ки, давамлылығын позулмасы коллоид һиссәчикләрин ағырлыг гүввәсинин тә'сири ал-

тында баш верир. Бунунла јанашы һәм термодинамик, һәм дә кинетик давамлылығын позулмасы ашағыдакы сәбәбләрдән дә ола биләр.

Системи тәшкил едән дисперс фаза һиссәчикләри чох бөјүк һәллолма габилијјәтинә маликдирсә, асанлыгла һәлл олур вә чох кичик һиссәчикләрә парчаланыр. Бундан сонра һәмин һиссәчикләр мүһитдә олан бөјүкөлчүлү һиссәчикләрлә бирләшәрәк чөкүнтү верир. Дисперс фазанын һәллолма габилијјәтинин артмасы илә системин давамсызлығы артыр. Белә системләр даһа аз дајаныглы олур. Мәсәлән, AgCl, $BaSO_4$ маддәләриндән дүзәлән коллоид золларын давамлылығы чох чүз'и олур. Чүнки, белә маддәләр јүксәк һәллолма габилијјәтинә маликдир. Һәмин золлара мүәјјән гәдәр спирт әлавә етмәклә бунларын давамлылығыны артырмаг олар. Јә'ни спиртин әлавә олунмасы илә һиссәчикләр арасында илишмәнин гаршысыны ала билән горујучу тәбәгә јараныр.

Дисперс системин давамсыз олмасынын дикәр сәбәби исә коагулјасија просесинин баш вермәсидир. Дисперс фазада һиссәчикләрин молекулјар вә валент гүввәләринин тә'сири алтында бир-бири илә бирләшиб бөјүкөлчүлү һиссәчикләр әмәлә кәтирмәсинә коагулјасија дејилир, јә'ни коагулјасија просесиндә мүһитдә олан кичик һиссәчикләр һәм Вандер-Ваалс гүввәләринин тә'сири алтында, һәм дә валентлик гүввәләринин тә'сири алтында бирләшәрәк даһа бөјүк өлчүлү һиссәчикләрә чеврилир. Бу просес бүтүн золларда мүшаһидә олунур. Коагулјасија ики мәрһәләјә бөлүнүр: а) кизли коагулјасија, б) ашкар коагулјасија. 1-чи мәрһәләнин әсас әламәти мәһлулун рәнкинин дәјишмәси вә буланыг әмәлә кәтирмәсидир. Чөкүнтү алынмасы илә нәтичәләнән мәрһәлә ашкар коагулјасија адланыр. Ашкар коагулјасија заманы систем тәмамилә ики фазаја ајрылыр. Дисперс фаза мүһитдән ајрылмыш олур. Ашкар коагулјасија нәтичәсиндә алынан чөкүнтүјә коагулјат дејилир. Коагулјат тәбиәтинә көрә ики јерә бөлүнүр:

1. Дөнәр коагулјат;

2. Дөнмәјән коагулјат.

Чөкүнтүнүн алынмасы Вандер-Ваалс гүввәләринин тә'сири алтында баш верирсә, бу дөнәр коагулјатдыр. Чүнки, алынмыш чөкүнтүнү јенидән илкин һала (зола) чевирмәк мүмкүндүр. Дисперс фаза һиссәчикләри бир-бири илә валентлик гүввәләринин тә'сири алтында кимјәви тә'сирдә олурса, алынан чөкүнтүјә дөнмәјән коагулјат дејилир. Мәсәлән, бир сыра тикинти материалларынын мәһлуллары дөнмәјән коагулјат верир. Чүнки, чөкүнтүнү әмәлә кәтирән һиссәчикләр бир-бири илә кимјәви гарышлыглы тә'сирдә олур. Коагулјасија просеси бир сыра сәбәбләрдән баш верә биләр. Онлар ашағыдакылардыр:

1. Температурун тә'сири илә коаглујасија;
2. Шүаланманын тә'сири илә коагулјасија;
3. Електрик чәрәјанынын тә'сири илә коаглујасија;
4. Ишығын тә'сири илә коаглујасија;
5. Механики гарышдырманын тә'сири илә коагулјасија;
6. Електролитин тә'сири илә коагулјасија вә с.

Електролитин тә'сири илә коагулјасија

Гејд едәк ки, бир сыра әлван металларын (гызыл, күмүш, платин) һидрозоллары, Fe, Al оксидләринин суспензијалары, AgCl, AgJ, AgBr һидрозоллары електролитләрә гаршы чох һәссас олур. Јә'ни белә суспензоидләрә чүз'и мигдарда електролитин әлавә олунмасы илә ашкар коагулјасија баш верир. Електролитин тә'сири илә коагулјасијанын әсасыны 1880–88-чи илләрдә Гарди ишләмишдир. Һәмин нәзәријјәјә көрә електролитин зола әлавә олунмасы илә һиссәчијин потенсиалы азалыр вә сыфыр гијмәтини алдыгда коагулјасија баш верир. Лакин сонралар Н.П.Песков көстәрмишдир ки, һиссәчијин малик олдуғу критик потенсиал мүәјјән минимал гијмәтә чатдыгда (сыфыр гијмәтини алмамышдан әввәл) коагулјасија башлајыр. Тәчрүбәдә мүәјјән едилмишдир ки, критик потенсиалын гијмәти 30–70 мв интервалында олур. Ашкар коагулјасијанын баш вермәси үчүн лазым олан електролитин мини-

мум мигдарына коагулјасија төрәдичи гатылыг вә јахуд коагулјасија һәдди дејилир.

1880–1900-чу илләр арасында Шултсе вә Гарди көстәрмишләр ки, електролитин коагулјасија һәдди електролитин валентлији илә бағлыдыр вә бу гајда Шултсе-Гарди гајдасы адланыр. Һәмин гајдаја әсасән коагулјасија һәдди белә ифадә олунур:

$$\gamma = \alpha \frac{1}{z^6} \qquad (12.1)$$

Бурада: α - мүтәнасиблик әмсалы;

z - зола әлавә олунан електролит ионунун валентлијидир.

Бурадан көрүнүр ки, валентлијин артмасы илә електролитин коагулјасија төрәтмә габилијјәти кәскин шәкилдә азалыр. Һәмин азалма ашағыдакы нисбәтдә кедир:

$$\frac{1}{1^6};\ \frac{1}{2^6};\ \frac{1}{3^6};\ 729;\ 11;\ 1.$$

Валентлик артдыгча онун коагулјасија төрәтмә габилијјәти тәмамилә азалыр:

$$\gamma_{KNa} > \gamma_{KK} > \gamma_{KLi} > \gamma_{KRb} > \gamma_{KCs}$$

Шултсе-Гарди гајдасынын нәзәри әсасыны сонралар Дерјакин вә Ландау ишләмиш вә көстәрмишләр ки:

$$\gamma_K = C \cdot \frac{\varepsilon^3 (KT)^5}{A^2 e^6 z^6} \qquad (12.2)$$

Бурадан

$$\alpha = C \cdot \frac{\varepsilon^3 (KT)^5}{A^2 e^6} \qquad (12.3)$$

Бурада ε - диелектрик нүфузлулуғу;

K - Болсман сабити;

T - мүтләг температуру;

A - молекулларарасы гаршылыглы тә'сир;

e - електрон јүкү;

C - исә сабит кәмијјәтдир.

Зола ики електролитин әлавә (ејни заманда) олунмасы илә ашағыдакы һадисәләр мүшаһидә едилир:

1. Һәр икиси аддитив хассә көстәрир;
2. 2-чинин әлавә олунмасы 1-чиинин тә'сирини артырыр;
3. 2-чинин әлавә олунмасы 1-чинин тә'сирини азалдыр.

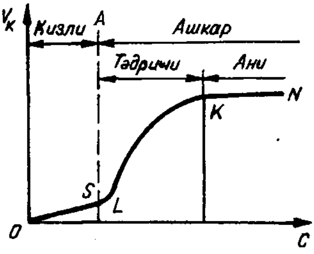
Бунунла јанашы електролитин тә'сири илә коагулјасија заманы золлар өјрәшмә хассәинә малик олур. Белә ки, електролитин тәдричән зола әлавә олунмасы илә коагулјасија сүр'әтләнир. Буна + өјрәшмә дејилир. Әкс һалда електролитин тәдричән аз-аз әлавә олунмасында коагулјасија сүр'әти азалырса буна – өјрәшмә дејилир. Хүсуси һалда ики әксјүклү коллоид мәһлулларын бир-биринә гарышмасында да коагулјасија јараныр. Бу електролитин тә'сири илә баш верән коагулјасијанын хүсуси бир һалыдыр.

Коагулјасија сүр'әти

Коагулјасија просеси сүр'әтләринә көрә үмуми һалда бир нечә мәрһәләјә ајрылыр. Тәчрүби олараг мүәјјән едилмишдир ки, електролитин мәһлула әлавә олунмасы илә коагулјасија кичик сүр'әтлә баш верир. Електролитин сонракы гатылығынын артмасы илә коагулјасија сүр'әти тәдричән артыр, нәһајәт електролитин даһа сонракы гатылығынын артмасы бир нөв електролитин гатылығындан оптимал асылы олур. Јә'ни електролитин һәм кичик гатылығында, һәм дә бөјүк гатылығында коагулјасија сүр'әти чох кичик олур. Јалныз електролитин гатылығынын мүәјјән гијмәтиндә коагулјасија сүр'әтинин гијмәти максимум олур.

Коагулјасијанын кинетик нәзәријјәси әсасында мүәјјән едилмишдир ки, золу тәшкил едән дисперс фаза һиссәчикләри арасында һәм итәләмә, һәм дә чәзбетмә гүввәләри тә'сир едир (електростатик гаршылыглы тә'сир вардыр). Електролитин зола әлавә олунмасы илә итәләмә гүввәсинин гијмәти азалыр, һәмчинин критик потенсиалын гијмәти азалыр. Електролитин сонракы әлавә олун-

масы илә критик потенсиал минимал гијмәт алыр, бу да һиссәчикләрин јахынлашмасына, еффектив тоггушмада олмасына, коагулјасијаја уғрамасына сәбәб олур. Коагулјасија сүр'әтинин електролитин гатылығындан асылылығыны 60-чы шәкилдәки кими тәсвир етмәк олар.



Шәкил 60. Коагулјасија сүр'әтинин електролитин гатылығындан асылылығы

Шәкилдән көрүндүјү кими електролитин чүз'и мигдарда зола әлавә олунмасы илә критик потенсиалын гијмәти кәскин шәкилдә азалмаға башлајыр. Електролитин сонракы артмасы илә критик потенсиал L нөгтәсиндә минимум гијмәтә чатыр вә нәһајәт ани коагулјасија һалында сыфра јахынлашмыш олур. Кизли коагулјасија илә ашкар коагулјасија сәрһәдиндә ујғун кәлән (јә'ни A нөгтәсинә ујғун кәлән) електролитин гатылығына критик гатылыг вә ја коагулјасија һədди дејилир. Коагулјасија һәддинин минимум гијмәтиндә критик потенсиал минимум гијмәт алмыш олур. OA интервалында һиссәчикләрин еффектив тоггушма еһтималы сыфра јахынлашыр. Тәдричи коагулјасија интервалында сыфырдан фәргли, лакин ваһиддән кичик, ани коагулјасија интервалында исә (һиссәчикләрин коагулјасија олунма еһтималы) ваһидә јахындыр. Ашкар коагулјасијанын нәзәри әсасыны Полша алими Смолуховски ишләмишдир. Һәмин нәзәријјәнин маһијјәти ашағыдакы кимидир. Коагулјасија просесинә икитәртибли реаксија кими бахмаг олар:

$$A + B \rightarrow C$$

Бурада: A, B - бирләшмәдә иштирак едән һиссәчикләрин мигдарыдыр;
C - коагулјасијадан сонра алынан һиссәчикләрин мигдарыдыр.

Ики тәртибли реаксиjа сүр'әти үчүн jаза биләрик:

$$-\frac{dc}{dt}=K(a-c)^2 \qquad (12.4)$$

Бурада: K - реаксиjа сүр'әти сабити;
a - реаксиjадан әввәл илкин маддә мигдары;
c исә t мүддәтиндән сонра дәjишмәjә уғрамыш һиссәчикләрин гатылығыдыр.

(12.4) тәнлиjини коагулjасиjа просесинә тәтбиг етмәк үчүн, а-нын jеринә золда олан үмуми дисперс фаза һиссәчикләринин саjыны jазмалыjыг. Онда:

$$-\frac{dc}{dt}=K(n_0-c)^2 \qquad (12.5)$$

Бурадан

$$-\frac{dc}{(n_0-c)^2}=Kdt \qquad (12.5)$$

$\left.\begin{array}{l}(n-c)^2=n_t^2\\ -dc=-dn_t\end{array}\right\}$ әвәзләнмәсини апарсаг аларыг:

$$\frac{dn_t}{n_t^2}=kdt$$

$n_0=n_t$; $0\to t$ интеграллаcаг:

$$-\int_{n_0}^{n_t}\frac{dn_t}{n_t^2}=\int_0^t kdt$$

$$\frac{1}{n_t}-\frac{1}{n_0}=kt;\quad \frac{1}{n_t}=kt+\frac{1}{n_0};$$

$$\frac{1}{n_t} = \frac{1 + ktn_0}{n_0}; \quad n_t = \frac{n_0}{1 + ktn_0} \tag{12.6}$$

Бурада: n_t–t - мүддәтиндән сонра мәһлулда асылы һалда галан һиссәчикләрин сајы;
к - исә икили һиссәчијин јаранма еһтималыдыр.

к=4πDδ ифадәсини (n_0–а)-ја вураг:

$$n_0 \cdot к = 4\pi D\delta n_0$$

Бурада: D -диффузија әмсалы;
δ - исә коагулјасија заманы һиссәчикләрин гаршылыглы тә'сир мәсафәсидир.

$$\frac{1}{T} = n_0 k = 4\pi D\delta n_0$$

Буну (12.6)-да нәзәр алсаг:

$$n_t = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{T}} \tag{12.7}$$

Бурада: t - коагулјасија олунма просесиндә ихтијари заман;
Т - исә коагулјасија мүддәти адланыр вә илкин һиссәчикләрин ики дәфә азалмасыны көстәрән вахтдыр.

t=T оларса, онда аларыг ки,

$$n_t = \frac{n_0}{2}$$

Смолуховски һәмин нәзәријјә әсасында ријази олараг көстәрмишдир ки, коагулјасија нәтичәсиндә нәинки икили һиссәчик, һәмчинин 3-лү, 4-лү вә n-ли һиссәчикләр дә

әмәлә кәлә биләр вә үмуми һалда һәмин һиссәчикләрин сајы belә ифадә олунур:

$$n_1 = \frac{n_0}{\left(1+\frac{t}{T}\right)^2}; \quad n_2 = \frac{n_0\left(\frac{t}{T}\right)}{\left(1+\frac{t}{T}\right)^3};$$

$$n_3 = \frac{n_0\left(\frac{t}{T}\right)^2}{\left(1+\frac{t}{T}\right)^4} \qquad (12.8)$$

Нәһајәт јаза биләрик:

$$n_m = \frac{n_0\left(\frac{t}{T}\right)^{m-1}}{\left(1+\frac{t}{T}\right)^{m+1}} \qquad (12.9)$$

Смолуховскинин вердији һәмин нәзәри нәтичәләр тәчрүби олараг тәсдиг олунмушдур.

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. $Fe(OH)_3$ золунун коагулјасија һәддинин тә'јини

Он әдәд нөмрәләнмиш сынаг шүшәси көтүрүлүр вә һәр биринә 10 мл $Fe(OH)_3$ һидрозолу төкүлүр. Пипет васитәсилә биринчи сынаг шүшәсинә гатылығы 0,002 н олан Na_2SO_4 мәһлулундан 0,5 мл әлавә олунур. Галан сынаг шүшәләринин һәр биринә исә һәр дәфә 0,5 л артыг көтүрмәклә һәмин мәһлулдан (коагулјатдан) әлавә олунур

вә јахшы-јахшы гарышдырылыр. Електролит әлавә олунараг гатылығын һансы гијмәтиндә ашкар коагулјасијанын баш вермәси мүшаһидә олунур. Гатылығын һәмин минимал гијмәти коагулјасија һәддини γ ифадә едәчәкдир. Коагулјасија һәдди белә һесабланыр:

$$\gamma = \frac{CV_{min}1000}{10} \qquad (12.10)$$

Бурада: C - електролитин гатылығы;
V_{min} - исә ашкар коагулјасија төрәдән електролитин минимал һәчмидир.

Електролитин әлавә олунмасы коллоид системин үмуми јүкүнү азалтмыр, о јалныз критик потенсиалын $\varphi_к$ гијмәтини минимума чатдырыр ки, бу һалда да зол өз давамлылығыны итирир вә коагулјасија олунур. $\varphi_к$=0 оланда митселла ионларын диффузија тәбәгәсини итирир.

Иш № 2. Торпағын суспензијасындакы чөкүнтүнүн һәчминә натриум-хлоридин гатылығынын тә'сири (К.К.Һедројтса көрә)

Бу ишдә килли торпаг, ја да кил-торпаг нүмунәләри истифадә олунур. Ону нүмунәви чынгылдан, ири гум дәнәләриндән вә битки галыгларындан тәмизләјирләр. 200-250 грам торпағы үч гат су гатмагла әзирләр, шишмәси үчүн гарышығы бир саат сахлајыб вә һәчми ики литр олана гәдәр су әлавә едирләр. Мөһкәм чалхалајыр вә силиндрә төкүб 30 дәгигә сахлајырлар. Чөкүнтүнүн үзәриндәки суспензијаны ајырыр вә ону икинчи дәфә чөкмәк үчүн 24 саат сахлајырлар. Икинчи дәфә чөкдүрдүкдән сонра алынан маддә иш үчүн истифадә олунур. Чөкмәмиш суспензијаны ајырандан сонра алынмыш чөкүнтүнүн үстүнә 650

мл дистиллә едилмиш су әлавә едәрәк мөһкәм чалхалајыр вә һәчми 100 мл олан ејни силиндрә, һәрәсинә 90 мл олмагла төкүрләр; бундан сонра биринчи силиндрә 10 мл дистиллә едилмиш су, галан силиндрин исә һәрәсинә 10 мл мүхтәлиф гатылығы олан мәһлул әлавә едирләр. Әлавә едилән мәһлулун гатылығы 0,005 н; 0,01 н; 0,05 н; 0,1 н; 0,5 н вә 1 н олмалыдыр. Суспензијаны мәһлулла бирликдә 22 дәгигә гарышдырыр вә 4 саат сакит бурахдыгдан сонра һәр силиндрдәки чөкүнтүнүн һүндүрлүјүнү тә'јин едирләр.

Чөкүнтүнүн һәчминин NaCl-ун гатылығындан асылылыг әјриси чәкилир. $W = \frac{v_e}{v_0}$ ифадәсиндән чөкүнтүләрин сыхлашма дәрәчәси W һесабланыр; һәмин ифадәдә v_c - үстүнә су әлавә едилмиш суспензијалардакы чөкүнтүнүн һәчми, v_0 үстүнә NaCl мәһлулу әлавә олунмуш суспензијалардакы чөкүнтүнүн һәчмидир. Чөкүнтүнүн сыхлашма дәрәчәси W-нин NaCl гатылығы логарифминдән асылылыг графики гурулур.

Иш № 3. Желатиндә гызыл әдәдинин тә'јини

25 мл дистиллә едилмиш сујун ичәрисинә 1 г желатин тозу төкүб ону 30 дәгигә мүддәтиндә шишдирирләр. Сонра 75 мл дистиллә едилмиш су әлавә едәрәк гарышығы су һамамында 50^0C температурда желатин там һәлл олана гәдәр гыздырырлар. Гыздырылма заманы мәһлул гарышдырылыр.

Илкин мәһлулдан һиссәләр көтүрүб (100 г мәһлулда 2 мг желатин олмагла) онлары тәмиз су илә дурулашдырырлар. Горујучулуғу аз олан желатин мәһлулунда гатылыг 100 г мәһлулда 4 мг олана гәдәр артырылыр. Алынан

мәһлулу дистилла едилмиш су илә 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:8 нисбәтләриндә дурулашдырырлар. Он сынаг шүшәсинин һәрәсинә пипетлә 5 мл гырмызы рәнкли гызыл золу төкүлүр. Сәккиз сынаг шүшәсинин һәрәсинә бир мл желатинин дурулашдырылмыш мәһлулундан (биринчи шүшәјә - 1:1 нисбәтиндә дурулашдырылмыш мәһлулдан, икинчијә - 1:2 вә и.а.) әлавә едирләр. Сонра һәмин сынаг шүшәләринә гарышдырмагла һәрәсинә 1 мл 5%-ли NaCl мәһлулу әлавә едирләр. Доггузунчу вә онунчу сынаг шүшәләри гызыл золунун илкин вә дәјишилмиш рәнкләрини мүгајисә етмәк үчүндүр.

5 дәгигәдән сонра һансы сынаг шүшәсиндә золун гырмызы рәнкдән көј рәнкә кечмәсини гејд едирләр. Гызыл әдәдинин даһа дәгиг гијмәтини тапмаг үчүн гатылығы золун рәнкини дәјишдирмәјән ән јүксәк гатылыгла, гызыл золуну горујан ән кичик гатылыг арасында олан желатин мәһлулу илә тәчрүбәни тәкрар едирләр. Мәсәлән, үзәринә 1:2 нисбәтиндә дурулашдырылмыш желатин әлавә олунан гызыл золу гырмызы рәнкдә галыб, 1:3 нисбәтиндә дурулашдырылмыш желатин әлавә олундугда көј рәнк аларса, онда икинчи тәчрүбәни 1:2,1, 1:2,2, 1:2,3, ... 1:2,9 нисбәтиндә дурулашдырылмыш желатин мәһлулу илә апарырлар. Икинчи тәчрүбәнин апарылма техникасы биринчи тәчрүбәдә олдуғу кимидир.

Гызыл әдәдинин һесабланмасында гызыл золун горуја билән желатинин ән кичик гатылығыны көтүрүрләр. Мәсәлән, зол 1:1,9 нисбәтиндә дурулашдырылмыш желатинин тә'сириндән көјәриб, 1:2,8 нисбәтиндә дурулашдырылмыш желатинин тә'сириндән гырмызы галарса, онда һесаблама үчүн 1:2,8 нисбәтиндәки дурулашманы гәбул едирләр. Бу һалда желатинин гызыл әдәди 0,02:(1+2,8)=0,00513 мг олур.

XIII ФӘСИЛ
СӘТҺ ҺАДИСӘЛӘРИ ВӘ АДСОРБСИЈА

Умуми анлајыш

Кимјәви бирләшмәләрин алынмасы, парчаланмасы, бухарланмасы, електрокимјәви вә каталитик просесләр бәрк-газ, бәрк-маје, бәрк-бәрк, маје-газ, маје-бәрк, маје-маје, газ-бәрк, газ-маје, газ-газ кими фазаларын сәрһәдиндә баш верир. Мадданин һәмин фазаларын көрүшмә сәрһәдиндәки һалы фаза дахилиндәки һалдан кәскин шәкилдә фәргләнир. Һәмин фәрг мүхтәлиф сәтһ һадисәләри төрәдир. Фәрг онунла әлагәдар олур ки, көстәрилән агрегатив фазаларын сәтһи (газ фазаны нәзәрә алмадан) бөјүк сәрбәст енержијә малик олур. Һәмин сәтһләрин изобар потенсиалы да бөјүк олур. Мәсәлән, бәрк фаза илә гаршылыглы тә'сирдә олан маје вә газ фазанын арасында сәтһи кәрилмә гүввәси тә'сир көстәрир. Сәтһ һадисәләри кимја технолокијасында, електрокимјәви просесләрдә, металларын кимјәви вә електрокимјәви коррозијасында, јапышдырычы материалларын тәтбиг олунмасында, консервләшдирмәдә, бүтүн нөв мә'мулатларын бојанма просесләриндә мүһүм тә'сир көстәрир. Сәтһ һадисәләринин тәбиәтини изаһ етмәк үчүн газ фазасы илә гаршылыглы тә'сирдә олан бәрк чисмин сәтһини тәсәввүр едәк. Ајдындыр ки, бәрк чисмин дахилиндә јерләшмиш атом вә ионлар ујғун фәза гәфәсиндә низамла јерләшмиш вә һәртәрәфли гаршылыглы тә'сирдә олдуғундан бир нөв таразлашмыш олур. Лакин сәтһдә јерләшән атом вә ионлар әсасән биртәрәфли гаршылыглы тә'сирдә олдуғундан таразлашмамыш гүввәләрә малик олур. Јә'ни бүтөвлүкдә көтүрүлмүш сәтһ бөјүк сәрбәст енержијә малик олур. Термодинамиканын II ганунундан билирик ки, бөјүк сәрбәст енержијә вә изобар потенсиала малик олан систем узун мүддәт давамлы гала билмәз. Елә буна көрә дә

бәрк чисмин сәтһи тәрәфиндән гоншу газ молекуллары чәзб олунур. Һәмин чәзболунма нәтичәсиндә газ вә ја бухар молекулларынын бәрк чисмин сәтһиндәки мигдары газ фазанын дахилиндәки мигдарындан хејли чох олур. Буна адсорбсија дејилир. Адсорбсија екзотермик просес олуб, өз-өзүнә баш верир. Бу просесин баш вермәси үчүн кәнардан иш көрүлмәси тәләб олунмур. Демәли, адсорбсија термодинамиканын II ганунуна ујғун олараг баш верир вә маддәнин сәтһдә фаза дахилинә нәзәрән артыг топланмасы демәкдир. Демәк олар ки, бүтүн бәрк маддәләрин сәтһи мәсаммәләрдән, капиллјарлардан, бошлуглардан ибарәтдир вә јухарыда изаһ етдијимиз гајда әсасында һәмин мәсаммәләр маје вә газ молекуллары тәрәфиндән тутулур. Елә буна көрә дә тәбиәтдә мүтләг тәмиз сәтһли маддәләр мөвчуд дејилдир. Бу анчаг сүн'и јолла әлдә олунур. Сәтһиндә удулма кедән маддәләрә адсорбент, сәтһә удулан маддәләрә исә адсорбат дејилир. Мәсәлән, бензол бухарлары фәаллашмыш көмүр сәтһинә удуларса, көмүр бурада адсорбент, бензол адсорбат адланыр. Адсорбентин хүсуси сәтһинин саһәси S нә гәдәр чох оларса, сәтһә удулан маддәләрин мигдары да а даһа чох олар. 1 г адсорбентә ујғун кәлән сәтһ саһәсинә хүсуси сәтһ дејилир, $м^2/г$ мәсәлән, фәаллашмыш көмүр үчүн S=400:900 $м^2/г$ интервалында олур. Сәтһә удулан маддә мигдарына адсорбсија мигдары дејилир. Адсорбсија мигдары мол/г-ла өлчүлүр. Адсорбсијанын әкс просесинә десорбсија дејилир. Десорбсија ендотермик просесдир. Бухарын мәсамәләрдә конденсләшмәсинә капиллјар конденсләшмә дејилир. Адсорбсија тәбиәтинә көрә үч јерә бөлүнүр: а) физики; б) кимјәви; в) фәаллашма.

Адсорбент вә адсорбат молекуллары арасында Ван-дер-Ваалс гүввәләри тә'сир көстәрирсә, буна физики вә ја дөнәр адсорбсија дејилир. Јә'ни бу һалда сәтһә удулан молекуллар асанлыгла десорбсија олуна билир. Адсорбент вә адсорбат молекуллары арасында валентлик гүввәләри тә'сир көстәрирсә, удулан маддә бәрк чисмин сәтһи илә кимјәви тә'сирдә олурса, бу кимјәви адсорбсија адланыр. Температурун јүксәк гијмәтләриндә физики адсорбсија

кимјəви адсорбсијаја чеврилирсə, бу фəаллашма адсорбсијасы адланыр.

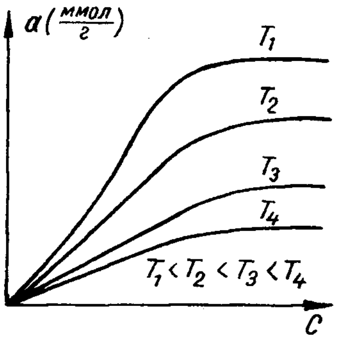
Адсорбсија мигдары адсорбентин вə адсорбатын тəбиəтиндəн, температурдан вə тəзјигдəн асылы олур. Верилмиш мүəјјəн мигдар адсорбент вə адсорбат үчүн адсорбсија мигдарыны белə јаза билəрик:

$$a=f(P,T)$$

$$T=const,\ a=f(P) \qquad (13.1)$$

Удулан маддə (адсорбат) маје оларса, онда адсорбсија мигдарынын гатылыгдан асылылығыны белə ифадə етмəк олар:

$$a=f(C) \qquad (13.2)$$



Шəкил 61.
Бəрк-мəһлул системиндə адсорбсија изотермлəри

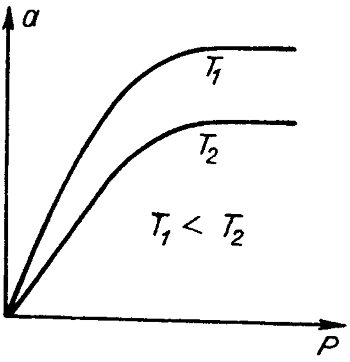
Температурун T=const сабит гијмəтиндə (13.1) вə (13.2) тəнликлəринə адсорбсија изотерм тəнликлəри, һəмин тəнлијин ифадə етдији асылылыг əјрилəринə адсорбсија изотерм əјрилəри дејилир. Адсорбсија бəрк-мəһлул, бəрк-газ, маје-газ системлəриндə баш верə билəр. Фəрз едəк ки, адсорбсија бəрк-мəһлул системиндə баш верир. Бу һалда адсорбсија мигдарынын гатылыгдан асылылыг изотерми 61-чи шəкилдəки кими олачаг.

Шəкилдəн көрүнүр ки, дикəр просеслəрдə олдуғу кими адсорбсија просеси дə таразлыг һалында Ле-Шателје принсипинə табе олур. Температурун артмасы илə таразлыг ендотермик истигамəтдə јерини дəјишир. Инди фəрз едəк ки, адсорбсија бəрк-газ системиндə баш верир. Бу һалда адсорбсија изотерм əјриси 62-чи шəкилдə көстəрилдији кими ифадə олунур.

1803-чү илдә Инкилис алими Һенри ашкар етмишдир ки, адсорбсија мигдары газ фазанын тәзјиги илә дүз мүтәнасиб олараг дәјишир.

$$a = \beta P \qquad (13.3)$$

Бурада: β - Һенри сабити;
P - удулан маддәнин таразлыг тәзјигидир.



Шәкил 62.
Бәрк-газ системиндә адсорбсија изотермләри

Тәзјигин бир гәдәр јүксәк гијмәтләриндә Һенри тәнлији өдәнилмир. Бу һалда Ленгмүр тәнлији верилмишдир. Адсорбсија бәрк мәһлул системиндә баш верирсә, бу адсорбсија изотерми Фрејндлих тәнлијинә табе олур:

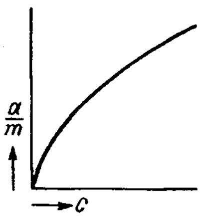
$$\frac{a}{m} = kc^{\frac{1}{n}} \qquad (13.4)$$

Бурада: a - адсорбсија мигдары;
m - адсорбентин мигдары;
k - таразлыг сабити;
$\frac{1}{n}$ - исә адсорбсија вуруғудур.

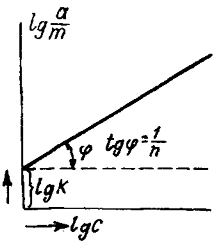
Һәмин тәнлијин ифадә етдији изотерм әјриси 63-чү шәкилдәки кимидир.

К вә n-и тапмаг үчүн, Фрејндлих тәнлији хәтти тәнлијә кәтирилир.

$$\ln\frac{a}{m} = \ln k + \frac{1}{n}\ln c \qquad (13.5)$$



Шәкил 63.
Фрејндлих адсорбсија изотерм әјриси



Шәкил 64.
Фрејндлих адсорбсија изотерм хәтти

Тәчрүби олараг, мүхтәлиф гатылыглара ујғун (c_1, c_2, c_3) $\frac{a_1}{m}$; $\frac{a_2}{m}$; $\frac{a_3}{m}$ тә'јин олунур. Бунлар тапылдыгдан сонра 64-чү шәкилдәки кими x охунда гатылығын логарифми у охунда $\frac{a_n}{m}$-ин логарифми көтүрүлүр. Тәчрүбәдә әксәр маддәләр үчүн $\frac{a_n}{m}$ – 0,4 ÷ 0,5 алыныр.

Мономолекулјар адсорбсија

Һенри ганунундан билирик ки, тәзјигин кичик гијмәтләриндә адсорбсија мигдары таразлыг тәзјигиндән хәтти асылыдыр. Лакин тәзјигин бир гәдәр јүксәк гијмәтләриндә адсорбсија һәчминин кичиклији үзүндән Һенри гануну өдәнилмир. Белә ки, тәзјигин артмасы илә удулан маддә мигдары гејри-мәһдуд арта билмәз. Бу һалда адсорбсија мүәјјән лимит гијмәтинә јахынлашмалыдыр. Чүнки, тәзјигин артмасы илә адсорбсија мәркәзләри тутулур вә нәһајәт тәзјигин сонракы мүәјјән гијмәтиндә мәркәзләр тутулдугдан сонра адсорбсија мигдары артмыр. Тәзјигин јүксәк гијмәтләриндә адсорбсија мигдарынын лимит гијмәтинә јахынлашмасы һалы мономолекулјар адсорбсија нәзәријјәси илә изаһ олунур. Һәмин нәзәријјәни 1916-чы илдә Америка алими Ленгмүр ишләмишдир. Нәзәријјәни вермәк үчүн Ленгмүр ашағыдакы постулат-

лары гәбул етмишдир. Јә'ни мономолекулјар адсорбсијанын нәзәријјәси ашағыдакы мүддәалар әсасында чыхарылыр:

1. Адсорбентин сәтһиндә мүәјјән мәһдуд сајда бош адсорбсија мәркәзләри вардыр вә һәр бир мәркәзә бир молекул дүшә биләр. Бир мәркәзә адсорбсија олунма 2-чи мәркәзә адсорбсија олунма шәраитини дәјишдирмир вә адсорбсија монотәбәгә һалында јараныр. 1-чи тәбәгәдә дојмамыш мәркәзләр варса 2-чи тәбәгә јарана билмәз.

2. Бүтүн мәркәзләрә адсорбсија олунма енержи чәһәтдән ејничинслидир. Јә'ни бүтүн мәркәзләрә адсорбсија олунма истилији ејнидир. Адсорбсија истилији дедикдә, адсорбат молекуллары адсорбсија мәркәзләринә дүшәркән ајрылан истилик нәзәрдә тутулур. Адсорбсија десорбсија илә динамик таразлыгда олур.

3. Адсорбат молекуллары арасында һеч бир гаршылыглы тә'сир јохдур. Адсорбсија-десорбсија таразлығы шәртинә әсасән адсорбсија олунма сүр'әти десорбсија сүр'әтинә бәрабәр олмалыдыр.

$$V\downarrow = V\uparrow \qquad (13.6)$$

Молекулларын мәркәзләрә адсорбсија олунмасы үчүн онлар сәтһә тохунмалыдыр. Сәтһә зәрбәләр сајы гатылыгла вә сәтһә удулан молекуллар сајы зәрбәләр сајы илә мүтәнасиб олдуғундан јаза биләрик:

$$V\downarrow = \kappa_1 c(1-\theta) \qquad (13.7)$$

Бурада: κ_1 - адсорбсија олунманын сүр'әт сабити;
c - удулан адсорбатын таразлыг гатылығы;
θ - исә молекуллар тәрәфиндән адсорбент сәтһиндә тутулмуш мәркәзләрин сәтһ саһәси вә ја сәтһин долма дәрәчәсидир.

Молекулларын енержиси сәтһдән гопмаға кифајәт етдикдә онлар десорбсија олунур. Десорбсија олунма сүр'-

эти адсорбсија олунан молекулларын сајы илә мүтәнасиб олдуғундан јаза биләрик:

$$V\uparrow = к_2\theta \qquad (13.8)$$

Бурада: $к_2$ - десорбсија олунманын сүр'әт сабитидир.

Адсорбсија-десорбсија динамик таразлығы шәртинә әсасән јаза биләрик:

$$K_1c(1-\theta)=K_2\theta$$

$$\theta\left(1+\frac{K_1}{K_2}c\right)=\frac{K_1}{K_2}c$$

Бурадан

$$\theta=\frac{\frac{K_1}{K_2}c}{1+\frac{K_1}{K_2}c}$$

$\frac{K_1}{K_2}=b$ әвәзләнмәсини апарсаг:

$$\theta=\frac{bc}{1+bc} \qquad (13.9)$$

Бурада: b - таразлыг сабитидир.

Адсорбентин сәтһиндә олан үмуми мәркәзләрин мигдары a_m оларса, адсорбсија мигдары:

$$a=\theta\cdot a_m=\frac{a_m bc}{1+bc} \text{ олар.} \qquad (13.10)$$

(13.10) тәнлијинә мономолекулјар адсорбсијанын изотерм тәнлији вә јахуд мономолекулјар адсорбсија изо-

терминин Ленгмүр тәнлији дејилир. Удулан маддә газ һалында оларса, Ленгмүр тәнлијини белә јаза биләрик:

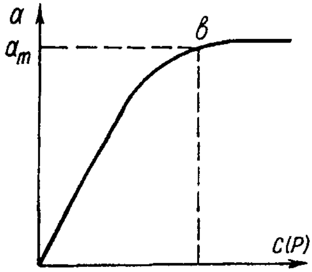
$$a = a_m \frac{bp}{1 + bp} \quad \text{олар.} \qquad (13.11)$$

Гатылыг чох-чох кичик оларса, (13.10) вә (13.11) тәнликләринә әсасән

$$a = a_m \cdot bc = \beta c \qquad (13.12)$$

$$a = \beta p \qquad (13.12')$$

(13.12) вә (13.12′) көстәрир ки, гатылығын вә јахуд тәзјигин кичик гијмәтиндә Ленгмур изотерм тәнлији Һенри тәнлијинә кечир. bc ваһиддән чох-чох бөјүк оларса, јә'ни гатылығын чох бөјүк гијмәтләриндә $a = a_m$.



Шәкил 65. Ленгмүр адсорбсија изотерм әјриси

Гатылыг вә ја тәзјигин чох бөјүк гијмәтиндә адсорбсија мигдары монотәбәгәнин тутумуна бәрабәр олуб, бу мигдар монотәбәгәнин јаранмасына ујғун кәлир. (13.11) вә (13.12) тәнлијини график олараг 65-чи шәкилдәки кими көстәрмәк олар. b нөгтәсиндән сонра гатылығын артмасы илә адсорбсија мигдары артмыр. Јә'ни артыг монотәбәгә јаранмышдыр. Бир нечә компонент удулмада иштирак едәрсә, Ленгмүр изотерм тәнлији белә ифадә олунар:

$$a = a_m \frac{b_i c_i}{1 + b_i c_i} \qquad (13.13)$$

Бурада: c_i - i компонентинин гатылығыдыр.

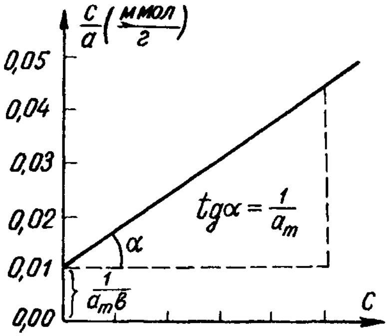
Тәнлијә дахил олан b кәмијјәти

$$b = b_0 e^{-\frac{\Delta U}{RT}}$$ ифадә олунур.

Бурада: b_0 - стандарт шәраитдә адсорбсија сабити;
U - адсорбсија истилији;
R - газ сабити;
T - исә мүтләг температурудур.

Һәмин таразлыг сабити изохор потенсиалын дәјишмәси илә әлагәдардыр:

$$\Delta F = -RT\ln b$$



Шәкил 66. Ленгмүр хәтти адсорбсија изотерми

Јә'ни адсорбсија-десорбсија таразлығы һалында изохор потенсиал ән кичик гијмәтә јахынлашыр вә термодинаминканын II ганунуна әсасән систем дајаныглы һал алмыш олур. (13.10) вә ја (13.11) тәнлијини хәтти шәкилдә белә јаза биләрик:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} \cdot c \qquad (13.14)$$

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} \cdot p \qquad (13.15)$$

Бу дүз хәтт тәнлијиндән истифадә едәрәк тәчрүбәдә монотәбәгәнин тутуму a_m вә таразлыг сабити b тә'јин олунур. Бунун үчүн әввәлчә, тәчрүби олараг ајры-ајры c_1, c_2, c_3 таразлыг гатылыгларына ујғун $\frac{c_1}{a_1}$; $\frac{c_2}{a_2}$; $\frac{c_3}{a_3}$ тә'јин олунур. Сонра х охунда с-ни, у охунда $\frac{c}{a}$-ни көстәрмәклә график гурулур (шәкил 66).

Графикә әсасән јаза биләрик:

$$\frac{1}{a_m b} = 0{,}01$$

Бурадан

$$a_m b = 100$$

(13.14) тәнлијинә әсасән:

$$tg\alpha = \frac{1}{a_m}; \quad a_m = \frac{1}{tg\alpha}$$

Беләликлә, тәчрүби олараг һәм монотбәгәнин тутуму a_m, һәм дә таразлыг сабити b тә'јин олунур. Удулан маддә газ һалында оларса онда (13.15) тәнлијиндән истифадә едилир. Адсорбентин монотәбәгәсинин тутумуну тә'јин етдикдән сонра адсорбентин хүсуси сәтһи тә'јин олунур.

$$S = a_m \omega N$$

Бурада: ω -бир молекулун тутдуғу сәтһин саһәси (азот үчүн 16 A^2);
N - исә Авогадро әдәдидир.

Полимолекулјар адсорбсија

Әввәлдә көстәрдик ки, тәзјигин кичик гијмәтләриндә адсорбсија изотерм тәнлији Һенри ганунуна табе олур. Адсорбсија мигдарынын тәзјигдән асылылығы дүз хәтт верир. Тәзјигин бир гәдәр јүксәк гијмәтиндә адсорбентин сәтһиндә адсорбат молекулларынын бир гатлы тәбәгәси (монотәбәгә) јараныр вә бу һалда адсорбсија мигдарынын тәзјигдән асылылығы Ленгмүр изотерм тәнлији илә ифадә олунур. Нәһајәт адсорбентин әтрафындакы бухар тәзјигинин чох јүксәк гијмәтиндә, јә'ни бухар тәзјиги дојмуш бухар тәзјигинә јахынлашдыгда $P \rightarrow P_S$ монотәбәгә үзәринә

јени адсорбсија комплексләри дүзүлүр, адсорбсија тәбәгәләри галынлашыр, мәсамәләрдә конденсләшмә баш верир, адсорбсија изотерм әјриси S-ә бәнзәр көрүнүш алыр, адсорбсија изотерми БЕТ тәнлији илә характеризә олунур.

Фәрз едәк ки, адсорбент сәтһиндә монотәбәгә үзәринә дүшән молекуллар дәрһал ораны тәрк етмир вә тәзјигин артмасы илә әввәлчә 2-тәртибли, сонра 3-тәртибли, нәһајәт i-тәртибли комплексләр әмәлә кәлир. Јә'ни полимолекулјар адсорбсија олунур. Гәбул олунур ки, адсорбат-адсорбат молекуллары арасында һеч бир гаршылыглы тә'сир мөвчуд дејилдир. Дејәк ки, 0, 1, 2, 3 ..i адсорбсија комплексләри тәрәфиндән тутулмуш сәтһ саһәләри ујғун олараг S_0, S_1, S_2, S_3,.. S_i-дир. Тәзјигин мүәјјән P гијмәтиндә адсорбсија-десорбсија динамик таразлығына әсасән јаза биләрик:

$$\alpha_1 P S_0 = \beta_1 S_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

$$\alpha_2 P S_1 = \beta_2 S_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\alpha_i P S_{i-1} = \beta_i S_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \qquad (13.16)$$

Бурада: α вә β адсорбентин тәбиәтини характеризә едән сабитләрдир;
E_1, E_i - i-чи вә 1-чи тәбәгәјә адсорбсија олунма истиликләри;
R - газ сабити;
T - исә мүтләг температурдур.

Адсорбентин үмуми сәтһи ајры-ајры сәтһләрин чәбри чәминә бәрабәр олдуғундан јаза биләрик:

$$S = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \qquad (13.17)$$

Адсорбсија мигдары исә ајры-ајры тәбәгәләрә сых монотәбәгә һалында удулан маддәләрин чәбри чәминә бәрабәр олдуғундан

$$a = a_0 \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot S_i \qquad (13.18)$$

Бурада: a_0 - адсорбентин ваһид сәтһини өртән маддә мигдарыдыр.

(13.18)-и (13.17)-јә бөлсәк аларыг:

$$\frac{a}{S} = \frac{a_0 \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i}$$

Бурадан

$$\frac{a}{Sa_0} = \frac{a}{a_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i \cdot S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \qquad (13.19)$$

(13.19) ифадәси ашағыдакы шәртләр дахилиндә чәмләнә биләр:

1. α, β сабитләри бүтүн тәбәгәләр үчүн бир-биринә бәрабәрдир $\alpha=\beta=1$.

2. 1-чи тәбәгәдән башга бүтүн тәбәгәләр үчүн адсорбсија олунма истилији конденсләшмә истилијинә бәрабәрдир $i>1$; $E_i=E_L$. E_L - конденсләшмә истилијидир.

S_i -нин (13.16)-дакы гијмәтини тапыб, (13.19)-да нәзәрә алсаг вә көстәрилән шәртләр дахилиндә чәмләмә апарсаг аларыг:

$$\frac{a}{a_m} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]} \qquad (13.20)$$

(13.20)-дән јаза биләрик:

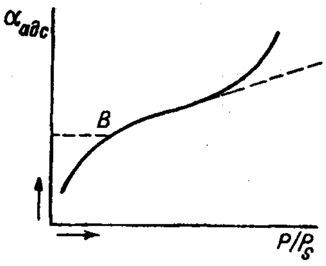
$$a = \frac{a_m cP / P_S}{(1 - P / P_S)[1 + (c - 1)P / P_S]} \qquad (13.21)$$

Бурада: P_S - дојмуш бухар тәзјиг;
P - исә ади тәзјигдир.

(13.21) тәнлијинә полимолекулјар адсорбсијанын изотерм тәнлији вә јахуд Бранауер, Еммет, Теллерин полимолекулјар адсорбсијанын изотерм тәнлији дејилир. Һәмин тәнлијә бир таразлыг сабити С дахилдир. Буна Бранауер сабити дә дејилир.

$$C = ge^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$$

Бурада: g - ентропија вуруғудур.



Шәкил 67. Полимолекулјар адсорбсија изотерм әјриси

(13.21) тәнлијинин ифадә етдији изотерм әјриси 67-чи шәкилдә көстәрилән кимидир. (13.21) тәнлијинә дахил олан a_m кәмијјәти монотәбәгәнин тутуму адланыр. Мә'насы исә бир тәбәгәјә удулан маддә мигдарыны көстәрир.

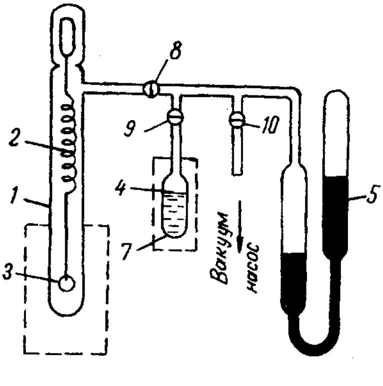
ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. Адсорбентин хүсуси сәтһинин тә'јини

Тәчрүби олараг a_m вә С-ни тә'јин етмәк үчүн (13.21) тәнлији хәтти шәклә кәтирилир:

$$\frac{P/P_S}{a(1-P/P_S)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} P/P_S \qquad (13.22)$$

a_m вә С-ни тәчрүби тә'јин етмәк үчүн әввәлчә тәчрүби олараг адсорбсија мигдары а тә'јин олунур. Бунун үчүн динамик вә ја статистик үсуллардан истифадә олунур. Статистик үсулда адсорбент вакуум алтында јерләшдирилир. Үзәринә мүхтәлиф тәзјигләрдә бухар бурахыларaг удулан маддә мигдары Мак-Бен-Бакр тәрәзиси илә чәкиләрәк тә'јин олунур. Статистик үсулун принсипиал сехми шәкилдәки кимидир (шәкил 68).



Шәкил 68. Статистик үсулла адсорбсијанын тә'јини үчүн гургунун схеми

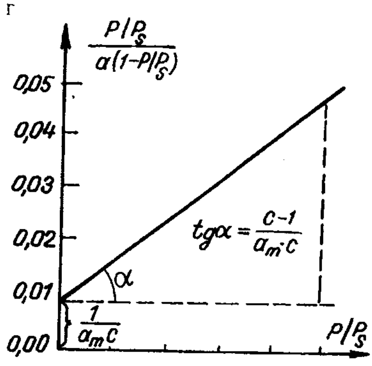
Тәчрүбәни апармаг үчүн әввәлчә килз 1 дахилиндә јерләшмиш кварс спирал 2 дәрәчәләнир.

Јә'ни һәр бир ваһид узанмаја ујғун маддә мигдары әввәлчәдән чәки дашларынын көмәји илә тә'јин олунур. Бундан сонра тәдгиг олунан адсорбентин мүәјјән мигдары спиралдан асылмыш касачыға 3 јерләшдирилир. Јүксәк температурда форвакуум вә диффизион насосларын көмәји илә 10^{-5}–10^{-7} мм чв.ст. вакуум јарадылыр. Бундан сонра гыздырычы печ кәнар едилир вә системә 4 ампулундан мүәјјән мигдар P_1=10 мм.чв.ст адсорбат бухары (бензол, етил спирти вә с.) бурахылыр. Системә верилән һәмин бухар тәзјиги 5 монометрин көмәји илә гејд олунур. Тәзјигин бу гијмәтиндә һәмин бухарлар адсорбентин сәтһинә адсорбсија олунур. Бунун нәтичәсиндә адсорбентин чәкиси артыр вә спирал мүәјјән узанма верир. Һәмин спирал узанмаларынын гијмәтинә әсасән касачыгда

јерләшдирилән адсорбентә удулан адсорбсијанын мигдары тә'јин олунур. Мәсәлән, $a_1 = 0{,}5 \frac{\text{ммол}}{\text{г}}$.

2-чи дәфә системә верилән адсорбат бухарынын тәзјиги артырылараг P_2=20 мм.чв.ст јенидән көстәрилән әмәлијјат апарылыр вә бу тәзјигә ујғун адсорбсија мигдары a_2 тә'јин олунур.

Нәһајәт сонрадан $P \to P_S$-ә гәдәр артырылыр вә ајры-ајры P_3, P_4, ..., P_S-ә ујғун a_3, a_4, ...a_S-ләр тә'јин олунур. Алынмыш гијмәтләр (13.22) хәтти тәнлијиндә јеринә јазылараг график гурулур (шәкил 69).



Шәкил 69.
БЕТ хәтти адсорбсија изотерми

Графикдән јаза биләрик:

$$\frac{1}{a_m c} = 0{,}01; \quad a_m c = 100$$

$$a_m = \frac{100}{c}; \quad \frac{c-1}{a_m c} = tg\alpha$$

Графикә әсасән:

$$tg\alpha = \frac{0{,}7}{0{,}3} = 2{,}3$$

$$c-1 = a_m c \cdot tg\alpha; \quad c = 1 + a_m c \cdot tg\alpha$$

$$c = 1 + 100 \cdot 2{,}3 = 231; \quad a_m = \frac{100}{231}$$

a_m-и билдикдән сонра адсорбентин хүсуси сәтһи $S = a_m \omega N$ һесабланыр.

Иш № 2. Сиркә туршусунун көмүр сәтһиндә адсорбсијасынын тә'јини

Ишин мәгсәди

1. Маје вә бәрк фаза сәрһәдиндә адсорбсијанын мүшаһидә едилмәси.

2. Адсорбсија изотерминин гурулмасы.

3. Фрејндлих тәнлијиндә олан к вә n гијмәтләринин тапылмасы.

Ишин кедиши

2 н гатылыглы сиркә туршусу мәһлулуну дурулашдырмагла алты колбада тәхминән чәдвәлдә көстәрилән гатылыгда вә мигдарда мәһлуллар һазырламаг лазымдыр.

Колбанын №-си	1	2	3	4	5	6
Мәһлулун мл-ә мигдары	110	110	110	125	110	105
Нормаллыг	0,0125	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4

Сиркә туршусунун мигдарыны дүзкүн тә'јин етмәк үчүн 0,1 н NaOH мәһлулу илә титрләмә апарылыр (индикатор олараг фенолфталин көтүрүлүр). Титрләмә апармаг үчүн пипетка илә 1-чи, 2-чи вә 3-чү колбадан 10 мл вә 6-чы колбадан исә 5 мл мәһлул көтүрүлүр вә сонра 0,1 н NaOH мәһлулу илә титрләмә апарырлар. Беләликлә, һәр бир колбада 100 мл мәһлул галыр.

Сонра һәр колбаја 3 г көмүр әлавә едилир вә һәр бири 10 дәг. мүддәтиндә јахшы гарышдырылыр.

$$d_{CH_3COOH} = 1{,}0942$$

Гејд:

1. Тәләб олунан гатылыглы (мәсәлән, мәһлуллары һазырламаг үчүн ашағыдакы д[ү]... истифадә олунур:

$$x \cdot 2н\ (мл) = 110 \cdot (мл) \cdot 0{,}0125$$

$$x(мл) = \frac{110 \cdot 0{,}0125}{2}$$

Јә'ни 110 мл 0,0125 нормаллыға малик мәһлул һазырламаг үчүн 2 н сиркә туршусу мәһлулундан x мл көтүрмәк лазымдыр.

2. Мүәјјән нормаллыглы гәләви илә титрләмә апараркән, һәр бир титрләмәдә алынан сиркә туршусунун мигдары белә һесабланыр:

$$N_{CH_3COOH} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{V_{CH_3COOH}}$$

Сонра исә колбаларын һәр бириндә олан мәһлулу сүзкәч кағызындан сүзүрләр. Алынмыш фитратларын һәр бириндән јухарыда көстәрилән мигдарда (1-чи, 2-чи вә 3-чү колбалардан 10 мл, 4-чү колбадан 25 мл, 5-чи колбадан 10 мл вә 6-чы колбадан исә 5 мл) көтүрүб, титрләмәклә сиркә туршусунун мигдарыны тә'јин едирләр. 1-чи вә 2-чи титрләмә арасындакы фәрг (100 мл-ә көрә һесабландыгдан сонра) 100 мл мәһлулдан 3 г көмүрүн адсорбсија етдији сиркә туршусунун мигдарыдыр.

Көмүр әлавә едилмәмишдән әввәлки титрләмә сиркә туршусунун илк гатылығыны c, филтратын титрләнмәси исә сиркә туршусунун адсорбсијадан сонракы гатылығыны c_1 верир (бу заман һесабламаны 0,1 н NaOH-ә көрә апармалы).

Онда адсорбсија олунан сиркә туршусунун мигдары $a=c-c_1$ олар.

ләрә әсасән график гурулур. Бунун ркә туршусунун адсорбсијадан сон-динат охунда исә $\frac{a}{m}$ гијмәти көтүрү-рбентин чәкисидир.

ан әјријә адсорбсија изотерми дејилир

мәтләрини графики тә'јин етмәк үчүн дији кими абсис охунда lgc ординат үлүр. Бу заман алынан нөгтәләр дүз хәтт вермәлидир. Графикдән көрүндүјү кими (шәкил 64) OA=lgK вә tgφ=n верир. Алынмыш гијмәтләри јазмаг үчүн ашағыдакы чәдвәли дүзәлтмәк олар.

Колбанын №-си	c	c_1	$a=c-c_1$	lg c	lg a/m
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					

Иш № 3. Сәтһи кәрилмә әмсалынын тә'јини

Мајенин сәтһини артырмаг үчүн мүәјјән гәдәр иш сәрф етмәк лазымдыр.

1 $см^2$ мајенин сәтһини артырмаг үчүн сәрф олунан ишә сәтһи кәрилмә дејилир вә σ илә ишарә олунур.

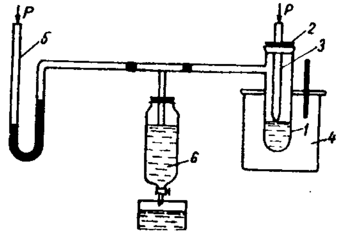
Сәтһи кәрилмә ашағыдакы ваһидләрлә ифадә олунур: $ерг/см^2$ вә ја дн/см (гијмәтчә бунлар бир-биринә бәрабәрдир).

Беләликлә, сәтһи кәрилмә дедикдә ваһид узунлуглу сәтһә тә'сир едән гүввә вә ја ваһид сәтһә дүшән енержи баша дүшүлүр.

Сәтһи кәрилмәни бир сыра үсулл... мүмкүндүр. Бунлардан ән әлверишлиси вә ...дер тәрәфиндән тәклиф едилмиш мајеләрин с... мәсинин һава һүдудунда тә'јинидир.

Ичәрисинә мүәјјән гәдәр тәдгиг олунмуш маје т...муш сынаг шүшәси 1 термостата 4 јерләшдирилир. Сон... сынаг шүшәсинә 1 пробка васитәсилә 2 мајенин сәтһинә тохунмаг шәрти илә капилјар учлу бору 3 салыныр. Сынаг шүшәсинин јан борусу исә аспираторла 6 вә монометрлә 5 бирләшдирилир.

Сонра сују аспиратордан дамчы-дамчы бурахмагла системин дахилиндәки тәзјиги азалдырлар. Бу заман дахилдәки һаванын тәзјиги сынаг шүшәсиндәки тәзјигдән аз олдуғу үчүн мајенин сәтһиндән һава габарчыглары чыхмаға башлајыр (шәкил 70).



Шәкил 70.
Сәтһи кәрилмәнин тә'јини үчүн
Ребиндер ҹиһазынын схеми

Јаранан тәзјигләр фәргини монометрин голларында јаранмыш сәвијјәләр фәргинә әсасән өлчүрләр.

Јаранмыш мүәјјән тәзјигдә һава габарчыглары мајенин сәтһинә чыхмаға башлајыр. Бу заман монометрин голларындакы сәвијјәләр фәрги максимал тәзјигә малик олур.

$$P_{max}=h_{max}\cdot d$$

Бурада d - монометрә төкүлмүш мајенин сыхлығыдыр (маје су олдуғу үчүн буну гијмәтчә ваһид гәбул етмәк

...и һесабламаг үчүн капиллјарын
...ымдыр. Бу исә бир сыра чәтинлијә
...сәтһи кәрилмәни һесабламаг үчүн
...ифадә олунур. Бунун үчүн әввәл-
...и мә'лум олан маједән истифадә
... маје олараг судан истифадә олунур
...јиги әввәлчә тә'јин олунур.
...и мә'лум олан маје (су) үчүн јаза

$$\sigma_0 = ArP_0 \qquad \text{(а)}$$

Бурада: σ_0 - сујун сәтһи кәрилмәси;
A - мүтәнасиблик әмсалы;
r - капилјар борунун радиусу;
P_0 - исә монометрдәки максимал тәзјигдир.

Тәдгиг олунан маје үчүн јаза биләрик ки,

$$\sigma_x = ArP_x \qquad \text{(б)}$$

σ_x - тәдгиг олунан мајенин сәтһи кәрилмәсидир.

(б)-ни (а)-ја бөлсәк алыныр ки,

$$\sigma_x = \frac{P_x}{P_0}\sigma_0 \qquad \text{(в)}$$

Јухарыда дејилдији кими әкәр $P_x = h_x$; $P_0 = h_0$ гәбул етсәк, онда (в)-ни ашағыдакы кими јаза биләрик:

$$\sigma_x = \frac{h_x}{h_0}\sigma_0 \qquad \text{(г)}$$

Бурада: h_0 - сәтһи кәрилмәси мә'лум олан мајенин (сујун) монометрдә јаратдығы сәвијјәләр фәрги;
h_x - сәтһи кәрилмәси тәдгиг олунан мајенин (бензол, толуол) монометрдә јаратдығы сәвијјәләр фәргидир.

(г)-ни ашағыдакы кими јаза биләрик: $\sigma = \frac{\sigma_0}{h_0} \cdot h_x$ бурада $\frac{\sigma_0}{h_0}$ һәр бир капиллјар үчүн сабит кәмијјәтдир.

Мәһлулларын сәтһ хассәләри

Мәһлулларын сәтһ хассәләри тәмиз һәлледичиләрин сәтһ хассәләриндән кәскин шәкилдә фәргли олур. Јә'ни мәһлулун сәтһ хассәләри мәһлулун сәтһинин тәркибиндән асылы олур. Мәһлулун сәтһинин тәркиби чүзи мигдар дәјишәрсә, мәһлулун сәтһ хассәләри дә дәјишир. Бөјүк сәтһи кәрилмәјә малик олан компоненти мәһлула әлавә етдикдә, һәмин компонент мәһлулун сәтһи кәрилмәсини азалдыр вә беләликлә дә мәһлулун сәтһиндә топланыр. Бунун әкс һалы да мөвчуддур. Беләликлә, мәһлулун бухар фаза илә тохунма сәрһәдиндә әлавә олунан компонентин гатылығы дәјишә биләр. Буна мәһлулларда адсорбсија дејилир. Мәһлулун бухар фаза илә көрүшмә сәрһәддиндә һәллолунан мадданин гатылығы артарса мүсбәт адсорбсија, азаларса мәнфи адсорбсија дејилир. Адсорбсијанын дәјишмәси, јә'ни мәһлулун сәтһиндә вә ја һәчминдә компонентин топланмасы (адсорбсија мигдары) Киббс изотерм тәнлији илә ифадә олунур. Фәрз едәк ки, гатылығы с вә хүсуси сәтһ саһәси S олан мәһлул верилмиш вә бунун дахилиндә һәлл олан мадданин мигдары 1 г-молдур. Онда мәһлулун бухар фаза илә көрүшмә сәрһәдинин ваһид сәтһинә дүшән маддә мигдары, јә'ни адсорбсија мигдары $a = \frac{1}{S}\left(\frac{\text{мол}}{\text{см}^2}\right)$ кими ифадә олунур. Мәһлулун бухар фаза илә көрүшмә сәрһәддиндә гатылығын дәјишмәси dc оларса (јә'ни мүәјјән мигдар маддә маје дахилиндән сәтһинә көчәрсә) онун сәтһи кәрилмәси дәјишир вә белә ифадә олунур:

$$d\sigma = \frac{dF}{S}$$

Бурада: dF - ваhид сәтh саhәсинин сәрбәст енержисидир.

Бурадан сәтhин сәрбәст енержисинин артымыны тапсаг:

$$dF = d\sigma \cdot S \qquad (13.23)$$

Сәрбәст енержинин hәмин артымы маддәнин маје дахилиндән сәтhә кечмәси заманы осмос тәзјигинә гаршы көрүлән иш hесабына јараныр. Јә'ни:

$$dF = -VdP_{осм} \qquad (13.24)$$

Бурада: V - мәhлулун hәчми;
$P_{осм}$ -исә осмос тәзјигидир.

Дикәр тәрәфдән $V = \frac{1}{c}$, hәмчинин Вант-hофф ганунуна көрә:

$$dP_{осм} = dcRT$$

Бу гијмәтләри (13.24)-дә нәзәрә алсаг:

$$dF = -RT\frac{dc}{c} \qquad (13.25)$$

(13.23) вә (13.25) мүгајисәсиндән јаза биләрик:

$$d\sigma \cdot S = RT\frac{dc}{c}; \quad d\sigma \cdot \frac{1}{a} = RT\frac{dc}{c}$$

Бурадан да јаза биләрик:

$$a = -\frac{c}{RT}\left(\frac{d\sigma}{dc}\right) \qquad (13.26)$$

Бурада: c - һәллолан маддәнин гатылығы;
R - газ сабити;
T - мүтләг температур;
dσ - сәтһи кәрилмәнин дәјишмәси;
dc - исә гатылығын дәјишмәсидир.

(13.26) тәнлији мәһлулларда адсорбсија изотерм тәнлији олуб, Америка алими Киббс тәрәфиндән верилмишдир. Буна Киббс изотерм тәнлији дејилир.

$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)$-ә сабит температурда сәтһи активлик дејилир.

Гатылығын дәјишмәси илә сәтһи кәрилмә әмсалы дәјишир. Бурада ики һал ола биләр.

1. Гатылығын артмасы илә сәтһи кәрилмә азалырса $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right) < 0$ олар, јә'ни (-) олар. (13.26)-ја көрә (-) (-)-јә вурулараг (+) верәр, бу һалда (+) адсорбсија олунур, јә'ни a>0 олур.

Мәсәлән, тәркибиндә һидроксил, карбоксил, амин вә с. полјар груплар олан үзви мајеләри суја әлавә етдикдә, онларын гатылығынын артмасы илә су сәтһиндә топланан гатылығын мигдары да артыр вә (+) адсорбсија олунур.

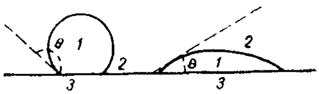
2. Гатылығын артмасы илә сәтһи кәрилмә дә артырса $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right) > 0$ олур вә онда a<0 олачаг. (-) ишарәси галыр вә (-) адсорбсија олунур. Башга сөзлә мәһлулун сәтһ тәбәгәсиндә һәлл олан маддә мигдары азалыр. Мәсәлән, әксәр електролитләри суја әлавә етдикдә, онлар әсасән сујун һәчминдә пајланмыш олур. Електролитин һәлл олунан гатылығынын артмасы илә сујун сәтһи кәрилмә әмсалы да артыр. Нәтичәдә (-) адсорбсија олур.

Гатылығын артмасы илә мәһлулун сәтһи кәрилмәсини азалдан маддәләрә сәтһи актив маддәләр дејилир. Мәсәлән, бир сыра спиртләр, үзви туршулар, аминләр вә с. сәтһи актив маддәләрдир.

Маје дамлаларыны мүстәви сәтһ үзәриндә јерләшдирдикдә әсасән ики кәнар һал мүшаһидә олунур (шәкил 71).

1. Маје дамласы сәтһә јајылмадан сферик форма алыр.

2. Дамла сәтһә јајылараг јасты форма алыр.



Шәкил 71.
Исладан вә ислатмајан мајеләр

1 һалда дејилир: маје сәтһи ислатмыр. 2-чи һалда дејилир: маје сәтһи исладыр. Бу ики кәнар һал арасында аралыг һаллар да мүмкүндүр. Јә'ни нисби олараг аз вә ја чох исладан вә ислатмајан һаллар олур. Һәмин һаллар ислатма просесләринин әсасыны тәшкил едир. Бурада үч фаза иштирак едир:

а) маје фаза;

б) онунла гаршылыглы тә'сирдә олан бухар фаза;

в) бунларын һәр икиси илә гаршылыглы тә'сирдә олан бәрк фаза.

Еjни заманда үч сәтһи кәрилмә әмсалы тә'сир көстәрир:

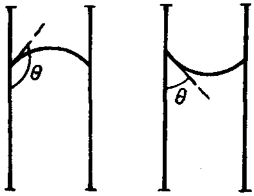
1) маје илә бухар фаза арасында $\sigma_{1,2}$;

2) бухар фаза илә бәрк фаза арасында $\sigma_{2,3}$;

3) маје илә бәрк фаза арасындакы сәтһи кәрилмә $\sigma_{1,3}$.

Мә'лум тәсәввүрләрә көрә маје дамласынын там сферик форма алмасынын сәбәби (1 һалын сәбәби) онунла изаһ олунур ки, бу һалда мајенин ејничинсли молекуллары арасындакы гаршылыглы чәзбетмә гүввәләри маје молекуллары илә бәрк фаза молекуллары арасындакы (мүхтәлиф чинсли молекуллар арасындакы) гаршылыглы чәзбетмә гүввәсиндән хејли бөјүкдүр. Она көрә дә дамла там сферик форма алыр.

2-чи һалда исә әксинә, мүхтәлиф чинсли молекуллар арасындакы гаршылыглы чәзбетмә ејничинлси молекуллар арасындакы чәзбетмәдән бөјүк олур. Һәр ики һалда мајенин сәтһинә тохунанла бәрк фазанын сәтһинә тохунан арасында мүәјјән бучаг алыныр. Бу бучаға кәнар бучаг вә ја ислатма бучағы дејилир. Ислатма бучағынын гијмәти 0–180^0 арасында дәјишә биләр. $\theta=0$ олурса, там ислатмајан, $\theta=180^0$ олдугда там исладан мајеләр олур. $\theta \leq \frac{\pi}{2}$ оларса,



Шәкил 72.
Габарыг вә чөкүк менскләрин алынма схеми

јә'ни θ ити бучаг оларса, ади исладан маје олур. $\theta \geq \frac{\pi}{2}$ оларса, ади ислатмајан маје олур. Мајенин исладан вә ја ислатмајан олмасы сәтһи кәрилмә әмсалы илә әлагәдар олур. Сәтһи кәрилмә әмсалы кичик олан мајеләр сәтһи даһа јахшы исладыр. Мәсәлән, сәтһи кәрилмә әмсалы $20\frac{\text{ерг}}{\text{см}^2}$ олан һексан, $28{,}2\frac{\text{ерг}}{\text{см}^2}$ олан бензол әксәр маддәләри ислатдығы һалда, сәтһи кәрилмә әмсалы $470\frac{\text{ерг}}{\text{см}^2}$ олан чивә јалныз бир нечә металы исладыр. Демәли, мајенин сәтһи ислатмасы әсасән сәтһи кәрилмә әмсалы илә бағлыдыр. Мајеләрин исладан вә ислатмајан олмаларындан асылы олараг капиллјарда да габарыг вә ја чөкүк менскләр мүшаһидә олунур (шәкил 72).

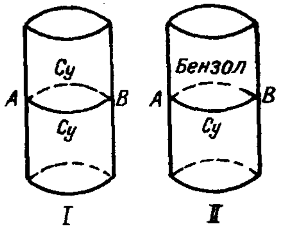
Ислатма просесиндә когезија вә адкезија просесләри дә мүһүм рол ојнајыр. Һәмин просесләр ујғун олараг когезија вә адкезија ишләри илә характеризә олунур. Һәр һансы бир мајенин ејничинсли молекулларыны бир-бириндән гопармаг үчүн тәләб олунан ишә когезија иши $A_к$ дејилир. Һәр һансы бир мајенин молекулларыны онун-

ла ејничинсли олмајан башга бир мајенин молекулларындан гопармаг үчүн көрүлән ишә исә адкезија иши $A_а$ дејилир. Бунларын фәрги јајылма әмсалы адланыр:

$$A_а - A_к = J$$

Бурада: J - јајылма әмсалыдыр.

Фәрг бөјүк оларса, јајылма әмсалы бөјүк олур, јә'ни даһа чох јајылан маје олур. Әкс һалда јајылма әмсалы кичик олур. Мәсәлән. Фәрз едәк ки, мүәјјән маје су сүтуну верилмишдир. Буну ики јерә бөлсәк, сәтһ саһәси ики дәфә артачагдыр вә когезија иши $A_к$=2 олачаг.



Шәкил 73. Адкезија вә когезијанын изаһы

Бу тәнлији илк дәфә 1869-чу илдә Дјупре вермишдир вә Дјупре тәнлији адланыр. Гејд едәк ки, ислатма просеси ислатма истилији илә характеризә олунур. Һава вә ја вакуумда јерләшмиш бәрк маддәни мајејә дахил етдикдә ислатма нәтичәсиндә мүәјјән истилик ајрылыр. Јә'ни һава мүһитиндә јерләшмиш бәрк фазанын сәтһи даһа бөјүк сәрбәст енержијә малик олур. Маје ичәрисинә салындыгда исә сәтһин сәрбәст енержиси азалыр. Она көрә дә мүәјјән истилик ајрылыр. Һәмин истилијә ислатма истилији дејилир. Ислатма истилији дедикдә ваһид сәтһ саһәсинә ујғун сәрбәст енержинин азалмасы нәзәрдә тутулур. Ислатма истилијини һесабламаг үчүн ваһид сәтһ саһәсинин сәрбәст енержисинин азалмасыны тә'јин етмәк мүәјјән чәтинликлә әлагәдар олдуғундан әксәр һалда 1 г маддәјә ујғун кәлән ислатма истилији тә'јин олунур. Ријази ифадәси беләдир:

$$q = \frac{Q}{m}\left(\frac{Ч}{г}\right)$$

Бурада: q - интеграл ислатма истилији;
Q - күтләси 1 г олан маддәнин исланмасы заманы ајрылан истилик мигдары;
m - исланан маддәнин күтләсидир.

Сәтһин сәрбәст енержисинин дәјишмәси исә belә ифадә олунур:

$$E \cdot S = \left(F - T\frac{\partial F}{\partial T}\right) \cdot S$$

Бурада: E - сәтһин сәрбәст енержиси;
S - сәтһин саһәси;
F - исә ваһид сәтһ саһәсинә дүшән хүсуси сәрбәст енержисидир.

Мүәјән едилмишдир ки, мајенин ислатмасы онун диелектрик нүфузлулуғу илә дә бағлыдыр.

XIV ФӘСИЛ

МИКРОҺЕТЕРОКЕН ДИСПЕРС СИСТЕМЛӘР

Дисперс фаза һиссәчикләринин өлчүләри 0,01-1000 мк интервалында олан алчаг дисперсликли системләрә микроһетерокен системләр дејилир. Бунлар ашағыдакылардыр:

1. Тозвари маддәләр;
2. Суспензија;
3. Емулсија;
4. Көпүквари маддәләр;
5. Думан, түстү, тоз вә с.

Бу системин әсас әламәтләриндән бири дә одур ки, онлары тәшкил едән һиссәчикләр ағырлыг гүввәсинин тә'сири алтында чөкүр. Она көрә дә белә системләрдә диффузија вә осмос тәзјигини мүшаһидә етмәк мүмкүн дејилдир. Микроһетерокен системләр һәм дә термодинамик дајаныгсыз системләрдир. Јә'ни дисперс фаза һиссәчикләри бөјүк сәтһә малик олуб, сәтһин сәрбәст енержиси чох бөјүкдүр. Термодинамиканын II ганунуна әсасән белә системләр узун мүддәт стабил гала билмәдикләриндән, бирләшмәли, сәрбәст енержисини азалтмалы вә бунун нәтичәсиндә дә чөкмә вермәлидир. Мә'лумдур ки, сәнаједә вә кәнд тәсәррүфатында истифадә олунан бир чох маддә вә материаллар, јејинти мәһсуллары, тикинти материаллары, бојаг маддәләри вә с. тозвари маддәләр һалында олур. Мәсәлән, јејинти мәһсулларындан унун дисперслији 0,01–800 мк интервалына гәдәр дәјишир. Јахуд, тикинти материалларындан семент, әһәнк, кил микроһетерокен систем олуб, тозвари һалдадыр. Метал, ағач вә кејим бојаглары гуру олмагла тозвари һалдадыр. Кәнд тәсәррүфатында истифадә олунан бир чох күбрәләр, зијанверичиләрә гаршы истифадә олунан дәрман маддәләри, әтријјат маддәләри тозвари һалында истифадә олунур. Тозвари маддәләр микроһетерокен систем олмагла јанашы, һәм дә коллоид системләрә аид едилир. Она көрә ки, тозвари маддәләр микрондан кичик өлчүлү һиссәчикләр дә олур. Каучук истеһсалында истифадә олунан резинин алынмасында тәтбиг олунан бир сыра долдуручулар, мәсәлән, гурум, Al_2O_3 тозлары вә с. Тозвари маддәләрин дикәр характерик хүсусијјәтләриндән бири дә одур ки, бунлар һәм агрегатив дајаныглы, һәм дә агрегатив дајаныгсыз олур. Тозвари маддәләрин һәллединиләрдә пајланмасындан алынан системләр, јә'ни асылганлар микроһетерокен системләр олуб, суспензија адланыр. Мәсәлән, әһәнкин суда мәһлулу. Бүтүн микроһетерокен системләр коллоид мәһлуллардан мүәјјән хассәләринә көрә фәргләнирсә дә, әксәр хассәләринә көрә ејни характерлидир. Јә'ни коллоид системләрдә олдуғу кими, бүтүн микроһетерокен системләр дә ики үсулла, дисперсләшдирмә вә

конденсләшдирмә үсулу илә алыныр. Микроһетерокен системләрин мәишәтдә, сәнаједә ән кениш јајылмыш нөвләриндән бири дә емулсијалардыр. Емулсијаларда һәм дисперс фаза, һәм дә дисперс мүһит маје һалында олур. Емулсијаларын әмәлә кәлмә просесинә һәр һансы бир мајенин дикәр маје мүһитиндә дајаныглы дамлалар шәклиндә пајланмасы кими бахылыр. Дамлаларын сәтһи мүһитлә ајрыларса, бу емулсија үчүн әсас шәртдир. Мәсәлән, әксәр үзви маддәләрин су илә гарышығындан алынан систем емулсија адланыр. Тәбии емулсијаја судү мисал көстәрмәк олар. Бензолун суда мәһлулу емулсијадыр. Јә'ни бензол дамлалары су мүһитиндә дајаныглы һалда пајланмыш олур. Бүтүн үзви маддәләрин суда мәһлуллары јағын суда пајланмасы кими гәбул олунур. Емулсијаны характеризә едән әсас чәһәтләрдән бири одур ки, дисперс фаза вә дисперс мүһит аналјышы нисби (шәрти) характер дашыјыр. Шәраитин вә фазаларын нисби дәјишмәси нәтичәсиндә дисперс фаза дисперс мүһит ола биләр вә әксинә. Јә'ни јағ дамлалары су мүһитиндә пајландығы кими, су дамлалары да јағ мүһитиндә пајланыр вә ики јерә бөлүнүр:

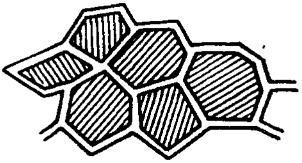
1-чи нөв емулсија $\frac{J}{C}$ јағын суда емулсијасы вә јахуд дүзүнә емулсија адланыр.

2-чи нөв емулсија $\frac{C}{J}$ сујун јағда емулсијасы адланыр.

Фазаларын нисбәтинин дәјишмәси һесабына $\frac{J}{C} \Leftrightarrow \frac{C}{J}$ шәртинин өдәнилмәсинә емулсијанын фаза чеврилиши дејилир. Бурада дүзүнә вә әксинә емулсијасыны тә'јин етмәк үчүн бир чох үсуллардан истифадә олунур.

1) Емулсијанын нөвүнү тә'јин етмәк үчүн су илә гарышма габилијјәтини тә'јин етмәк лазым кәлир. Јә'ни бу үсулда емулсијанын нөвүнү тә'јин етмәк үчүн, верилмиш емулсија су илә гарышдырылыр. Су илә јахшы гарышырса, 1-чи нөв емулсија (јағын суда емулсијасы) олдуғу ашкар едилир. Әкс һалда сујун јағда емулсијасы олмасы ашкар едилир.

2) Емулсијанын нөвүнү ашкар етмәк үчүн верилмиш емулсија фазаларындан анчаг бири илә гаршылыглы тә'сирдә олан рәнкли маддәләр әлавә олунур вә бу заман дисперс фазанын вә ја дисперс мүһитин рәнкинин дәјишмәсинә әсасән емулсијанын нөвү ашкар едилир.



Шәкил 74. Көпүјүн гурулуш схеми

3) Бу үсулда емулсијанын електрик кечиричилији тә'јин олунур. Мә'лумдур ки, үзви мајеләрин електрик кечиричилији сујун кечиричилијинә нәзәрән хејли кичикдир. Верилмиш емулсија електрик чәрәјаныны даһа јахшы кечирирсә (електрик кечирмә әмсалы даһа бөјүк гијмәтлидирсә), 1-чи нөв емулсија олмасы, әкс һалда сујун јағда емулсија олмасы мүәјјән едилир.

Емулсијаны характеризә едән дикәр кәмијјәтләрдән бири дә онларын гатылығыдыр. Һесаблама нәтичәсиндә мүәјјән едилмишдир ки, дисперс фаза дамлалары мүһитдә сых бирләшмә принсипинә әсасән пајланмышса, монодисперсдирсә вә ејни формаја маликдирсә системин 74%-ни, мүһит исә 26%-ни тәшкил едир. Лакин истифадә олунан емулсијаларын әксәријјәтиндә бу шәрт өдәнилмәдијиндән дисперс фаза үмуми системин 74%-дән чохуну тәшкил едә биләр.

Белә емулсијалара гатылашмыш емулсијалар дејилир. Көпүкдә дисперс фаза дамлалары мүәјјән гәфәслә әһатә олунур. Гәфәс маје һалда, дисперс фаза исә газ һалында олур. Көпүјүн алынмасы үчүн мүһитдә сәтһи актив маддәнин, јахуд иримолекуллу бирләшмәнин олмасы вачибдир. Белә ки, ади сујун ичәрисинә мүәјјән тәзјиг алтында газ бурахдыгда көпүк алынмыр. Лакин белә бир мүһитә иримолекуллу бирләшмә, сәтһи-актив маддә кими сабун әлавә едиләрсә, мүәјјән механики мөһкәмлијә малик көпүк алыныр. Көпүкдә гәфәси сәтһи-актив маддә, гәфәс дахилини исә газ молекуллары әмәлә кәтирир. Көпүјү шәкилдә көстәрилән кими тәсәввүр етмәк олар (шәкил 74).

Бүтүн дисперс системләрдә олдуғу кими, емулсија да һәм агрегатив, һәм дә термодинамик дајанығсыз системдир. Јә'ни дисперс фаза ағырлыг гүввәси тә'сири алтында седиментатив чөкмә верир. Емулсијаларда да чөкмәнин седиментатив позулмасы баш верир.

Чөкмә ағырлыг гүввәсинин тә'сири алтында јараныр.

$$F=V(D_2-D_1)\cdot g \tag{14.1}$$

$D_2<D_1$ шәрти өдәнирсә, дисперс фаза һиссәчикләри мүһитин дахилиндә, əкс һалда дисперс фаза һиссәчикләри мүһитин сәрһәддиндә пајланмыш олур. Чөкмә сүр'әти Стокс ганунуна әсасән тә'јин олунур (14.2).

$$V=\frac{2}{9}\cdot\frac{r^2(D_2-D_1)}{\eta}\cdot g \tag{14.2}$$

Бурада: D_1 - дисперс фазанын;
D_2 -дисперс мүһитин сыхлығы;
g - исә сәрбәст дүшмә тә'чилидир.

Дисперс системләрин алынма үсуллары

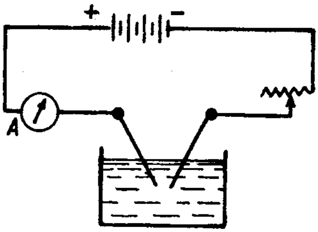
Дисперс системләр әсасән ики үсулла алыныр:

1) дисперсләшдирмә (хырдалама);
2) конденсләшдирмә.

Дисперсләшдирмә үсулунда һиссәчикләрарасы гаршылыглы тә'сири дәф етмәк үчүн мүәјјән иш көрмәк лазымдыр. Дисперслик дәрәчәсинин артмасы илә көрүлән ишин мигдары да артыр. Дисперсләшдирмә үсулу бир нечә јерә бөлүнүр:

1) дисперсләшдирмәнин механики үсуллары;
2) дисперсләшдирмәнин електрик үсулу.

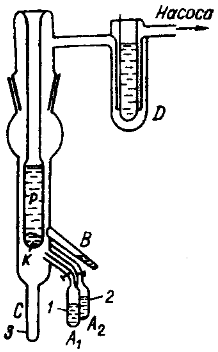
Механики дисперсләшдирмәдә тәзјиг алтында сыхмадан, мүәјјән зәрбәләрдән, коллоид дәјирманларындан истифадә олунур.



Шәкил 75. Бредиг үсулунун схеми

Дисперсләшдирмәнин електрик үсулундан кениш истифадә олунур. Һәмин үсулун маһијјәти ашағыдакындан ибарәтдир (шәкил 75).

Електрода кәркинлик верилләрәк онлар јахынлашдырылыр. Бу заман електрик гөвсү јараныр. Електрик гөвсү јүксәк температура малик олдуғундан електродун материалы парчаланыр, хырда һиссәчикләрә бөлүнүр. Һәмин метал парчаларынын суда мәһлулу – коллоид мәһлулу суспензија олур. Демәли, дисперсләшдириләчәк маддә електрод кими көтүрүлүр. Коллоид мәһлулларынын алынмасы үчүн икинчи әсас үсул конденсләшдирмә үсулудур. Һәмин үсулун маһијјәти ондан ибарәтдир ки, бурада атом, молекул өлчүсүндә олан һиссәчикләр бирләшдириләрәк коллоид өлчүлү һиссәчикләрә чеврилир. Конденсләшдирмә үсулларындан әсасән Рогински вә А.И.Шалниковун тәклиф етдији вакуумда конденсләшдирмә үсулундан истифадә олунур. Бу үсулун принсипиал схеми шәкилдә көстәрилән кимидир (шәкил 76).



Шәкил 76. Рогински вә Шалников үсулунун схеми

Шәкилдән көрүндүјү кими кондесләшәчәк маддә вә һәлледичи 1 вә 2 габларында јерләшдирилир. Коллоид мәһлул алмаг үчүн һәр шејдән әввәл һәлледичи јерләшдирилмиш 2 габы термостатланыр, долдурулур вә сонра насосу

ишә салараг, 1 вә 2 габларындакы кранлары ачараг системдә вакуум јарадылыр. Вакуум јарадыландан сонра кран бағланыр. Термостат кәнар едилир, 1 габы әтрафындакы гыздырычы ишә салыныр вә М бошлуғуна маје һава төкүлүр. Бу заман гыздырылма нәтичәсиндә 1 габында олан маддә бухарлары вә 2 габындакы һәлледичи бухарлары маје һава тәрәфиндән сојудулан сәтһә доғру һәрәкәт едир. Сәтһдә һәр ики бухар, һәм 1 габындан кәлән маддә бухарлары вә һәм дә 2 габындан кәлән маддә бухарлары јүксәк дәрәчәдә сојудулмуш К сәтһиндә конденсләшир, коллоид мәһлул шәклиндә 3 колбасына дахил олур. Беләликлә, истәнилән бәрк маддәнин коллоид мәһлулу алынмыш олур.

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. Канифол золунун алынмасы

Әввәлчә канифолун етил спиртиндә 2%-ли мәһлулу һазырланыр, сонра о јахшы гарышдырылараг дамла-дамла дистиллә олунмуш су ичәрисинә төкүлүр. Бу заман лиофоб хассәси ајдын һисс олунан шәффаф зол әмәлә кәлир. Алынан золун иридисперсли һиссәчикләриндән тәмизләнмәси үчүн су илә исланмыш филтрдән кечирилир. Канифол һиссәчикләри үчүн су илә исланмыш филтрдән истифадә олунур. Канифол һиссәчикләри мәнфи јүклү олур.

Иш № 2. Кукурд золунун алынмасы

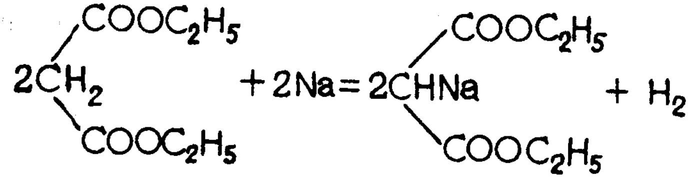
Бунун үчүн күкүрд бир мүддәт етил спиртиндә сахланылыр вә гарышдырмагла онун мәһлулу алыныр. Һәлл олмајан күкүрд парчалары сүзүләрәк ајрылыр. 5 мл филт-

рат дамла-дамла 20 мл дистиллә олунмуш суја әлавә олунур. Бу заман күкүрд суда һәлл олмадығы үчүн суда асылы һалда галан чох кичик коллоид һиссәчикләри әмәлә кәлир. Алынмыш күкүрд золуна мүәјјән гәдәр електролитин әлавә олунмасы ону асанлыгла коагулјасијаја уғрадыр. Күкүрд һиссәчикләри мәнфи јүклү олур.

Иш № 3. Натриум-хлорид бензозолунун алынмасы

Тутуму 150 мл олан јумрудибли колбаја 30 г, габагчадан метал натриум үзәриндә гурудулмуш бензол, 5 г малон туршусунун диетил ефири төкүр вә 0,7 г јонгар вә ја тел шәклиндә натриум јерләшдирирләр. Колбаја әкс сојудучу бағлајараг ичәрисиндәки натриум тамам һәлл олана гәдәр су һамамында гыздырырлар.

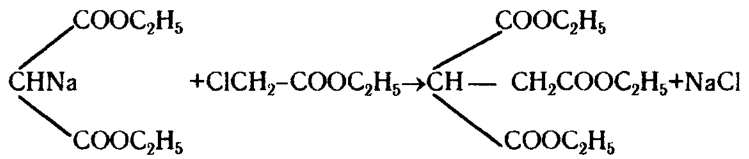
Натриуму малон ефири илә гыздырдыгда натриуммалон ефири әмәлә кәлир. Реаксија белә кедир:



Көстәрилән бүтүн әмәлијјаты мүмкүн гәдәр чәлд апармаг мәсләһәт көрүлүр.

Һәллолма гуртардыгда реаксијадан алынан гарышыг сојудулур вә она 4 г монохлорасетат туршусунун етил ефири әлавә едилир. Реаксија гарышығы әкссојудучу илә су һамамында, һәрдәнбир гарышдырмагла 15–25 дәгигә мүддәтиндә јенидән гыздырылыр.

Бурада реаксија нәтичәсиндә натриум-хлорид әмәлә кәлир.



Реаксиjа гарышығы соjудугдан сонра ону чәлд гуру jа да ән jахшысы сусуз бензол илә исладылмыш вә бүзүлмүш филтрдән сүзүр вә бунунла да асылы һалда олан һиссәчикләрдән хилас едирләр.

Филтрат, натриум-хлоридин сарымтыл рәнкли, күчлү опалессенсиjаедичи бензозолундан ибарәтдир.

Хөрәк дузунун бу jолла алынан золунда митселланын гурулушу мә'лум деjилдир.

Кифаjәт гәдәр диггәтлә гурудулмамыш реакентләрдән вә хүсусән бензолдан истифадә олундугда буланыг ағ рәнкли иридисперсли золлар алыныр; онлар асанлыгла коагулjасиjа олунараг натриум-хлориди чөкдүрүр.

Иш № 4. Дәмир 3-һидроксид золунун алынмасы (Крекке үсулу илә)

Реаксиjаларын икигат мүбадиләсиндә арзу олунмаjан һадисә һидролиз реаксиjасыдыр. Чүнки, бурада икинчи компонент, адәтән реаксиjада артыг олан судур.

Һидролиз үсулу чох вахт ағыр метал һидроксидләри золларынын алынмасында тәтбиг олунур.

Мәсәлән, дәмир 3-хлорид су илә белә тәнликлә реаксиjаjа кирир:

$$FeCl_3+3H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3+3HCl$$

Реаксиjа нәтичәсиндә төрәjән һидролитик таразлыг гатылыгдан вә температурдан асылыдыр. Температур jүк-

сəлдикчə вə дурулашма артдыгча һидролиз дəрəчəси дə артыр. Бундан да дəмир 3-һидроксид золунун тəсвир едилəн үсулла алынмасында истифадə едилир.

Практики олараг буну белə едирлəр. Конусшəкилли колбада 85 мл дистиллə едилмиш суjу гаjнаjана гəдəр гыздырырлар. Колбаны торун үстүндəн көтүрмəдəн (jалныз аловлу узаглашдырмагла), гаjнаjан суjа 5 мл 2%-ли дəмир 3-хлорид мəһлулуну дамчы-дамчы əлавə едирлəр. Бир нечə дəгигə гаjнадыгдан сонра һидролиз нəтичəсиндə дəмир 3-һидроксидин гырмызы-гəһвəjи рəнкли золу алыныр.

Соjудулдугда реаксиjа əкс истигамəтдə кедир. Буна көрə дə алынан һидрозолу һəлə исти икəн диализ етмəк мəслəһəт көрүлүр.

Алынан золдакы митселланын гурулушуну белə тəсвир етмəк олар:

$$\left\{m\left[Fe(OH)_3\right]nFeO^+(n-x)Cl^-\right\}xCl^-$$

XV Фəсил
Коллоид системлəрин диализи

Коллоид мəһлуллары аjры-аjры гатышыглардан тəмизлəмəк вə дисперс фазаны дисперс мүһитдəн аjырмаг үчүн тəтбиг олунан əсас үсуллар диализ вə ултрафилтрлəмəдир.

Һəмин үсуллар jарымкечиричи пəрдəлəрин (мембранларын) тəтбиг олунмасыа əсасланыр. Белə ки, бу пəрдəлəр коллоид мəһлулун компонентлəриндəн бирини, əксəрəн дисперс мүһити (һəлледичини) вə дикəр кичикмолекуллу маддəлəрин һиссəчиклəрини сəрбəст кечирир, дисперс фаза һиссəчиклəрини исə jа кечирмир, jа да чох чүз'и кечирир.

Диализ үсулунда, ичәрисиндә кичикмолекуллу маддә һәлл олмуш коллоид мәһлул тәмиз һилледичидән јарымкечиричи пәрдә васитәсилә ајрылмыш олур. Пәрдәдән кечмәјә габил олан һиссәчикләр һәлледичи ичәрисинә диффузија олунур. Беләликлә, һәлледичини дөври олараг дәјишмәклә һәмин коллоид мәһлул гатышыглардан тәмизләнмиш олур.

Дисперс фазанын дисперс мүһитдән ајрылмасы просесинә ултрафилтрләмә дејилир. Һәмин просесдә тәтбиг олунан јарымкечиричи пәрдә дисперс фаза һиссәчикләрини кечирмәјиб сахлајан сүзкәч ролуну ојнајыр. Буна көрә дә, ултрафилтрләмә үсулу илә коллоид мәһлуллары гатылашдырмаг да олар.

Золларын гатылашдырылмасы бухарландырма јолу илә дә ола биләр. Гатылашдырманын бу үсүлу әлван метал һидрозолларында тәтбиг олуна билир, чүнки бу золлар јүксәк температура јахшы давам кәтирир. Һидроксидләрин золларына исә бу үсул чох аз тәтбиг олунур. Она көрә ки, узун мүддәт гыздырылма нәтичәсиндә һидролиз просеси сүр"әтләнәр вә коагулјасија баш верә биләр.

Бир сыра һалларда коллоид мәһлулу гатылашдырмаг үчүн һәлледичинин башга маје васитәсилә чыхарылмасы үсулундан да истифадә олунур. Мәсәлән, һидрозолларындан сују чыхармаг үчүн она ардычыл олараг етил спирти вә етил ефири әлавә олунур. Бу заман золда олан сујун чох һиссәси јухары ефир, спирт гатына кечир.

Мүәјјән едилмишдир ки, гаты золлар аз давамлыдыр, бә"зән асанлыгла коагулјасија олунур.

Суспензија вә емулсијаларда олдуғу кими коллоид мәһлуллар да полидисперсдир, јә"ни мүхтәлиф өлчүлү коллоид һиссәчикләрдән тәшкил олунмушдур. Она көрә дә монодисперсликли систем алмаг үчүн фраксијалашдырмадан - ардычыл олараг седиментасија етдирмәкдән истифадә олунур. Фраксијалашдырма үсулу әксәр һалда полимер мәһлулларына тәтбиг олунур. Фраксијалашдырмада ики маје гарышығы ишләдилир. Мајеләрдән бири полимерин бүтүн фраксијалары үчүн јахшы һәлледичи

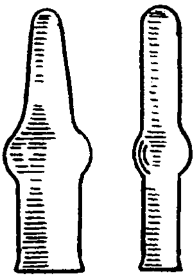
олдуғу һалда, дикәри гејри-һәлледичи олуб чөкдүрүчү ролуну ојнајыр.

Һазырда лабораторијаларда јалныз тәбии, ја да синтетик үзви полимерләрдән һазырланмыш сүн'и јарымкечиричи пәрдәләр ишләдилир. Бунларын үстүнлүјү ондан ибарәтдир ки, онлардан дүзәлдилән пәрдәләрин кечириҹилији чох јүксәк олур. Һәлледичиси су олан мәһлулларла ишләмәк үчүн селлүлозадан һазырланмыш пәрдәләрдән истифадә олунур. Пәрдәјә мөһкәмлик вермәк үчүн ону һәр һансы бир мәсамәли материалдан дүзәлдирләр.

Белә материаллар, мәсәлән, филтр кағызы, мәсамәли керамик күтләдән һазырланмыш габлар сүзүчү сәтһинин үјүдүлмүш вә әләнмиш шүшә тозунун еһтијатла бирләшдирилмәсиндән алынан шүшә габлардан һазырланыр.

Мүхтәлиф кисәчикләр һазырламаг үчүн истәнилән формада шүшә габ көтүрүб ичәрисини коллоидиум илә долдурурлар. Сатышдакы ади коллоидиум, нитратлашма дәрәчәси нисбәтән аз олан (11%-ә гәдә азоту олан), 1:3 нисбәтиндә көтүрүлмүш етил спирти илә етил ефири гарышығынын 4%-ли өзлү нитроселлүлоза мәһлулундан ибарәтдир. Коллоидиумун чох тез алышан маддә олмасыны вә онунла ишләдикдә узаг дурмаг лазым олдуғуну нәзәрә алмаг лазымдыр. Мәһлулу дәрһал габдан бошалдыр вә габы чох јаваш-јаваш елә фырладырлар ки, онун галдығы габын диварларына мүмкүн гәдәр бәрабәр јајылмыш олсун. Пәрдә илә габы һавада (габы башы ашағы чевирмәклә) о вахта гәдәр гурудурлар ки, ефирин ији итсин. Буна да адәтән 5-10 дәгигә вахт тәләб олунур. Сонра габы бир нечә дәфә дистиллә олунмуш су илә илә јахалајырлар ки, бухарланмамыш спирти тәмизләмиш олсун. Бундан сонра габын ич диварларында назик нитроселлүлоза тәбәгәси галыр вә бухарланмыш спирт нә гәдәр чох оларса бу гат да о гәдәр мәсамәли вә јахшы кечиричи олур. Бу нитро-селлүлоза пәрдәсәни габын диварларындан ајырмаг үчүн габын гырағындан ону азачыг гопардыб габ илә гопмуш гат арасына су төкүрләр ки, сонра кисәчији ајырмагда һеч бир чәтинлик јаранмасын.

Механики мөһкәм кисәчик алмаг лазым кәләрсә габы коллоидиумла 2 дәфә бүрүјүрләр, јә"ни габы коллоидиумла долдуруб сонра ону габдан бошалдараг пәрдәни гурудур вә сонра исә су төкмәдән ејни иши јенидән тәкрар едирләр.



Шәкил 77. Коллоидиумдан кисәчикләр һазырламаг үчүн ишләдилән шүшә формалар

Коллоидиум кисәчикләрини коллоидимун ичәрисинә хүсуси шүшә формалар салмагла да һазырламаг олар. Белә формалар 3 см-дән 5 см-ә гәдәр диаметри олан вә ортасындан кенишләнмиш сынаг шүшәләриндән ибарәтдир (шәкил 77).

Шүшә формалар кенишләнмиш јерә гәдәр коллоидиума салыныр вә сонра чыхарылараг ефирин бухарланмасына имкан верилир. Бундан сонра онлары дистиллә олунмуш суја салыб кисәчији формадан чыхарырлар (нәзәрдә тутмаг лазымдыр ки, коллоидиум кисәчији галын олдугда диализ дә јаваш кедәчәкдир).

Мәһлулу үфүги дајагда мөһкәмләндирилмиш тәмиз шүшә сәтһинә төкмәклә ондан һамар пәрдә һазырламаг олар. Шүшә кифајәт гәдәр тәмиз олдугда гурујандан сонра белә пәрдә һәмин шүшәдән асанлыгла ајрылыр. Коллоидиуму чивәнин үзәринә төкмәклә јахшы кисәчик алыныр. Бу һалда, ајдындыр ки, тамамилә үфүги дајағын тәтбигинә еһтијач јохдур.

Алынан јарымкечиричи пәрдәләрин кечиричилији нитроселлүлозанын гатылығындан, мәһлулдакы спирт вә ефирин нисбәтиндән вә гурудулма шәраитиндән асылыдыр. Нитроселлүлоза јалныз спирт илә ефир гарышығында јахшы һәлл олур. Коллоидиум мәһлулунун назик тәбәгәсини гурутдугда, чох учучу олдуғуна көрә ефир тез бухарланыр вә плјонкада аз галдыгда коллоидиум мәһлулу назик һәлмәшик плјонкаја чеврилир. Ону суја салдыгда ичәри-синдә нитроселлүлозанын шишә биләчәји мајенин -

(спир-тин су илә әвәз едилмәси нәтичәсиндә) сујун олмасы нәтичәсиндә плјонка бир чох инчә каналлары олан мәсамәли гурулуш алыр. Пәрдәни суја салмаздан әввәл орада галан спиртин мигдары нә гәдәр чох оларса, каналларын һәчми вә диаметри дә о гәдәр бөјүк олар.

Јүксәк дисперсликли коллоид системләрин вә бә"зи зүлалларын, һәмчинин јарымколлоид мәһлулларын диализиндә тәтбиг едилән аз кечиричи пәрдәләр алмаг үчүн спиртин чох һиссәсинин бухарланмасыны көзләјәрәк габа сују кеч төкмәк лазымдыр. Бә"зи һалларда коллоидиум мәһлулунун даһа гатысындан истифадә етмәк әлверишли олур. Гатылығын артырылмасыны коллоидиум ичәрисиндән һава чәрәјаны кечирмәклә әлдә етмәк олар. Коллоидиумун гатылығыны һәлледичиләрин бир һиссәсини су һамамында говуб чыхартмагла да артырмаг олар.

Даһа мөһкәм пәрдә әлдә етмәк үчүн коллоидиумун ашағыдакы тәркибли мәһлулундан истифадә етмәк олар:

Спирт (96%)..................................*250 мл*
Ефир ....*750 мл*
Нитроселлүлоза..............................*50 г*

Пәрдәнин кечиричилијини артырмаг үчүн коллоидиуму спиртлә дурулашдырмаг мәсләһәт көрүлүр. Нәһајәт, чох кениш мәсамәли мембранлар алмаг үчүн онлары ашағыда көстәрилән хүсуси тәркибли коллоидиум мәһлулундан һазырламаг олар:

Спирт (96%)..................................*500 мл*
Ефир ....*500 мл*
Нитроселлүлоза..............................*20 г*

Пәрдә һәддиндән артыг гурумушса вә бунун нәтичәсиндә кечиричилији азалмышса, пәрдәни бир мүддәт шишмәк үчүн 40%-ли спирт мәһлулуна салмаг лазым кәлир. Бундан сонра о јујулдугда истифадәјә һазыр олур.

Әксәр мембранларла ишләјәркән гаты туршу (H_2SO_4, HCl) мәһлуллары, һәмчинин гатылығы 0,2 н-дән артыг олан гәләви мәһлулларындан истифадә етмәк лазым дејилдир. Селлүлоза мембранлары коллоидиум мембранлара нисбәтән бир чох үзви һәлледичиләрин тә"сиринә гаршы даһа давамлыдыр.

Јарымкечиричи пәрдә кими селлофан, полистирол, полиетилен, капрон вә башга полимер плјонкалары ишләтмәк олар.

Үзви һәлледичи мәһлулларла апарылан ишләрдә мембран лазым олдугда нитроселлүлоза чох вахт јарамыр, чүнки, о белә һәлледичиләрдә һәлл олур вә чох шишир. Белә һалларда нитроселлүлоза мембранларын денитратасијасындан алына билән селлүлоза мембранлар тәтбиг етмәк даһа әлверишли олур. Денитратасија үчүн мембранлар 1-2 саат мүддәтиндә аммониум-сулфидин спиртдә мәһлулу ичәрисиндә сахланылыр. Белә мәһлулу, 3 һиссә етил спиртиндән вә 2 һиссә сатышда олан 25%-ли аммонјак гарышығыны һидрокен-сулфидлә дојдурмагла һазырламаг олар.

Бензол вә толуол мәһлуллары үчүн мәсаммәләриндә су əвәзинә бензол олан коллоидиум мембранлары тәтбиг етмәк олар; бу, ефир бухарландыгдан сонра коллоидиумун үстүнә бензол төкмәклә әлдә едилир.

Әксәр һалда желатиндән һазырланан пәрдәләр ишләдилир. Бу мембранлары, желатинин 7-8%-ли илыг (габарыгсыз) мәһлулуну, үзәри гурумуш коллоидиумун назик тәбәгәси илә өртүлмүш шүшәнин үстүнә төкмәклә һазырлајырлар. Гурутдугдан сонра желатин пәрдәси колоидиум тәбәгәсиндән асанлыгла ајрылыр. Желатинин чох назик пәрдәсиндән коллоидиуму ацетон васитәси илә тәмизләмәк олар.

Желатин пәрдәләрин суда шишмәмәси үчүн онлары 10-15 дәгигә мүддәтиндә 4%-ли формалдеһид мәһлулунда сахлајырлар.

Ади филтр кағызындан ултрафилтрләрин һазырланмасы үчүн мүмкүн олан ән садә үсул ашағыдакыдыр. Исладылмыш вә гыфа сәлигә илә 60^0 бучаг алтында

гојулмуш филтри исти су илә долдурурлар, сују ахытдыгдан сонра филтрин үзәринә су һамамында азча гыздырылмыш коллоидиум мәһлулу јајырлар.

Мәһлулу тез бошалдыр вә гыфы арасы кәсилмәдән фырладырлар ки, галан коллоидиум филтрин сәтһинә мүмкүн гәдәр мүнтәзәм јајылсын. 5-10 дәгигә мүддәтиндә һавада гурудурлар. Сонра коллоидиумун икинчи тәбәгәсини әмәлә кәтирир вә јенә дә һавада гурудурлар; ондан сонра филтрдән һәллედичиләри (башлыча олараг спирти), тамамилә чыхармаг үчүн ону дистиллә едилмиш суја салырлар.

Һәмин филтрләри вакуумда сүзмәк үчүн ишләдилән гыфда да һазырламаг олар. Ултрафилтрин вакуум сүзүлмәдә ишләдилән гыфын дибинә сых јапышмасы үчүн гыфын диби илә филтр арасына чох назик резин һәлгәдән ибарәт олан арагат маддәси гојмаг мәсләһәт көрүлүр. Бу арагат гыфын дахили сәтһинин кәнарларына назик тәбәгә һалында төкүлмүш каучук мәһлулуну бухарландырмагла алыныр.

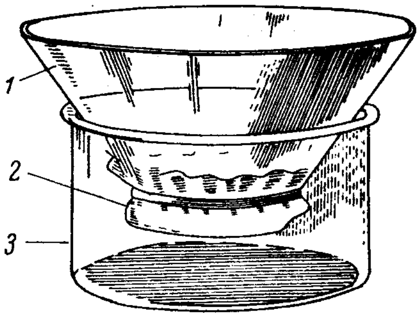
Желатин филтрләрини һазырламаг үчүн ичәрисиндә 7-8%-ли желатин мәһлулу олан габы 50^0-јә јахын температуру олан исти суја салырлар. Бу һалда желатин һәлмәшији әријәрәк мүтәһәррик олур. Лазыми өлчүдә олан филтр кағызы парчаларыны 1-2 дәгигә мүддәтиндә бу желатин мәһлулу ичәрисинә салырлар. Мәһлул филтрә һопдугдан сонра ону һавада азачыг гурудур в тамамилә мөһкәмләтмәк үчүн формалдеһидин 4%-ли сојуг мәһлулуна салырлар. Филтри ишләтдикдән сонра јаш памбыгла еһтијатла силмәк мәсләһәт көрүлүр.

Коллоидиумдан һазырланмыш филтрләр вә мембранлар суда сахланыр вә киф әмәлә кәлмәмәси үчүн она бир нечә дамчы формалдеһид, ја да башга дезинфексијаедичи маддә әлавә олунур. суја бир парча тәмизләнмиш мис мәфтили гојмагла да кифин әмәлә кәлмәсинин гаршысыны алмаг олар.

Диализ вә електродиализ чиһазлары

Коллоид мәһлуллары гатышыглардан тәмизләмәк үчүн ади диализатор кими мүвафиг шәкилдә вә өлчүдә олан габ ичәрисиндә һазырланмыш коллоидиум кисәчијиндән, бүкүлмүш селлофан, ја да пергамент кағызындан вә и.а. истифадә етмәк олар. Белә кисәчији тәгрибән јарысына кими, ја да бир гәдәр јарысындан јухары олмагла, тәмизләнәчәк коллоид мәһлулу илә долдурараг ичәрисиндә дистиллә олунмуш су олан габда ипдән асыр, ја да су үзәринә бурахырлар. Адәтән диализатор (шәкил 78) габдан 1 ибарәтдир ки, онун алтына диби әвәзинә мембран 2 мөһкәмләндирилмишдир.

Габын 1 ичәрисинә тәгрибән јарысына гәдәр тәмизләнәчәк коллоид мәһлулу төкүб ону су илә, ја да һәмин золун һазырландығы маје илә долдурулмуш габа 3 салырлар. Диализаторун ичәрисиндәки мәһлулун тәмиз һәлледичи илә анчаг мембранын мәсамәләри васитәсилә көрүшмәси үчүн, мембран габын гырағына мөһкәм јапышмалыдыр. Мембраны ип, ја да сапла бағламаг мәсләһәт көрүлмүр, чүнки онун дартылмасы заманы мембран зәдәләнә биләр. Бу мәгсәд үчүн еластики резин бағ, ја да назик резин бору ишләтмәк даһа јахшыдыр. Диализ үзви һәлледичиләрдә апарылдыгда, каучук үзви һәлледичиләрин бир чохунда шишдијинә көрә мембраны резин бағ илә бағламаг олмаз. Белә һалларда мембраны 7–8%-ли желатин мәһлулу илә шүшәјә јапышдырмаг мәсләһәт көрүлүр.

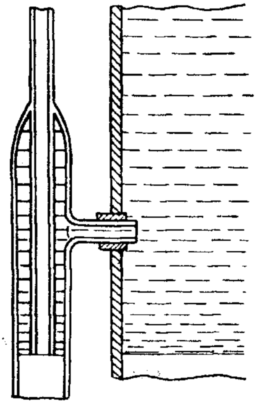


Шәкил 78. Диализатор

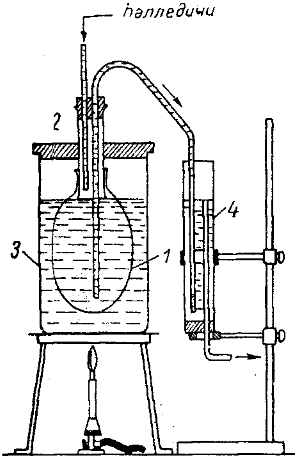
Пәрдәнин гырагларыны коллоидиум илә, Менделејев замазкасы илә, ја да сурғучла јапышдырмаг олар. Харичи габдакы маје арабир

дəјишдирилир вə беләликлә, мəһлулун ичәрисиндәки гатышыг тамамилә чыхарылмыш олур. Ајдындыр ки, диализин әввәлиндә харичдәки мајенин ахарыны тез-тез дəјишмәк лазымдыр.

3 габындакы маје ахар оларса диализ чох сүр'ətлə кедəр. Һәлледичинин харичи габа төкүлмә сүр'əти бөјүк олмалыдыр, (дəгигәдә 5–6 дамчы). Харичи габда сəвијјəни сабит сахламаг үчүн автоматик сифондан истифадә етмәк мәсләһәтдир. Сифонун гурулушу вә иш принсипи 79-чу шәкилдән көрүнүр. Тәчрүбә јүксәк температурда апарыларса гатышыглардан тәмизләнмә сүр'әтләнәр.



Шәкил 79.
Диализаторда сəвијјəни сабит сахламаг үчүн тәтбиг олунан автоматик сифон



Шәкил 80.
Исти диализ чиһазы

Лакин температур артдыгда золун давамсызлығы арта билдији үчүн һәмишә мүмкүн олмур.

Исти диализ үсулундан бә'зән метал һидроксидләри золунун алынмасында вә һәмчинин нәчиб метал золларынын тәмизләнмәсиндә истифадә едилир; бу золлар исти диализә јахшы давам кәтирир.

80-чи шәкилдә исти диализ үчүн садә чиһаз тәсвир едилмишдир. Диби олмајан чәмбәрли шүшә силиндрә 2 бағлан-

мыш пергамент кисәчиј 1 ичәрисинә һәлледичи, стәкана 3 исә диализ олунан зол төкүлүр. Кисәчијин ичәрисиндә мајенин сәвијјәсинин сабит сахламаг үчүн сифондан 4 истифадә олунур.

Тәмизләнмәнин кедишини билмәк үчүн арабир харичи мәһлулдан нүмунә көтүрүб орада мембрандан кечә билән мадданин олуб-олмадығыны јохламаг олар. Мәсәлән, дәмир 3-хлоридин һидролизи васитәсилә алынан дәмир 3-һидроксид золунун диализиндә гатышыгларын чыхарылмасы сүр'әтини $\bar{Cl}$ ионуну јохламагла мүшаһидә етмәк олар.

Мадданин чыхарылмасы үчүн апарылан вәсфи реаксија нәтичә вермәдикдә диализи гуртармаг олар.

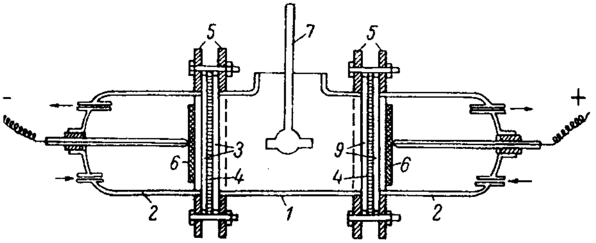
Бири стандарт мәһлула, о бири диализат тәркибли мәһлула дахил едилән електродлардан дүзәлдилмиш дөврәнин електрик һәрәкәт гүввәсини, ја да өјрәнилән золун електрик кечиричилијини өлчмәклә дә диализин кедишини јохламаг олар. Бу үсулдан истифадә етдикдә диализи о вахта гәдәр апарырлар ки, көстәрилән дөврәнин електрик һәрәкәт гүввәси (бир күн мүддәтиндә) сабит гијмәтә малик олсун; електрик кечиричилик үсулу илә өјрәнилән золун кечиричилији исә сабит олсун; бу кәмијјәт, диализ апарылан сујун (бидистиллатын) кечиричилијинә јахындыр.

Диализ олунан золун һиссәчикләрини мембран адсорбсија едирсә, бу һадисә диализин сүр'әтинә һәмишә мәнфи тә'сир көстәрир. Бу исә, еһтимал ки, мәсамә-ләрин тутулмасы илә изаһ олунур. Зүлали зол мәһлул-ларынын нитроселлүлоза коллоидиум мембранларындан диализиндә бу чәһәти нәзәрә алмаг чох мүһүмдүр. Белә мембранларын зүлаллары адсорбсија етмә хүсусијјәтинин мигдари чәһәтдән өјрәнилмәси көстәрмишдир ки, адсорбсија мигдары зүлалын изоелектрик нөгтәсиндә максимал гијмәт алыр вә мембранын кечиричилик габилијјәтини ики дәфәдән чох азалда билир.

Диализин техникада хејли тәкмилләшдирилмиш формасы онун сабит електрик чәрәјанынын тә'сирилә

електродиализаторда апарылмасындан ибарәтдир. Електродиализи о һалларда апармаг әлверишлидир ки, золун ичәрисиндән чыхарылачаг гатышыглар електролит олсун. Електродиализ золун гејри-електролитләрдән тәмизләнмә сүр'әтини артырмыр.

Електродиализ апармаг үчүн бир чох чиһазлар мөвчуддур. Адәтән чиһаз (шәкил 81) үч көздән ибарәт олур: орта (I) вә галынлашмыш чилалы чыхынтысы (3) олан ики јан һиссәләрдән (2) ибарәтдир.



Шәкил 81.
Електродиализатор

Чыхынтыларын арасында мембранлар јерләшдирилмишдир (4). Бүтүн көзләр бир-биринә метал һалгаларла сыхылмышдыр (5). Бу һалгалар сыхычы болтларла тә'мин едилмишдир. Јан һиссәләрин диварларына тыхачдан кечән платин, ја да көмүр електродлар бәркидилмишдир (6).

Орта көзә диализ олуначаг коллоид мәһлулу төкүлүр вә бу да мүһәрриклә ишләјән гарышдырычы шүшә илә гарышдырылыр (7). Јан һиссәләрдән дистиллә олунмуш су дөвр едир.

Чиһаз хүсуси штативә бәркидилмишдир.

Електродлара 120-220 волт кәркинликли сабит чәрәјан верилир. Кәркинлији тәнзимләмәк үчүн дөврәјә миллиамперметр, реостат вә волтметр бирләшдирилир ки, о да, електродларын клеммалары арасындакы кәркинлији, јә'ни диализдә јаранан електрик саһәсинин һансы кәркинликдә олмасыны көстәрә билир.

Бу просесдә дөврәјә сыхлығы 10 мА/см^2-дән артыг олан чәрәјан верилмир. Әкс һалда мајенин бәрк гызмасы

вә демәк олар ки, һәмишә коллоид мәһлулда PH-ын дәјишмәси һадисәси баш верәр ки, бу да арзу едилмәјән чәһәтдир. Коагулјасијаја мејли олан золларла ишләдикдә сыхлығы 0,5–1 $мА/см^2$ гәдәр олан чәрәјанын тәтбиг едилмәси мәсләһәт көрүлүр.

Тәчрүбәнин кедишини миллиамперметрин көстәриши илә јохлајырлар. Електродиализин гуртармасы бир саат вә бир гәдәр артыг мүддәтдә чәрәјан шиддәтинин сабит галмасы илә тә'јин олунур.

Електродиализдә золун pH-нын чох дәјишилмәси, онун ичәрисиндә артыг мигдарда електролит олдуғуну көстәрир. Белә золу әввәлчә садә диализә, сонра исә електродиализә уғрадырлар.

Академик В.А.Каркин өз әмәкдашлары илә 7000 волта гәдәр кәркинлик тәтбиг етмәклә јүксәкволтлу електродиализ үсулу ишләјиб һазырламышлар. Белә електродиализдән истифадә етдикдә гыса мүддәт ичәрисиндә золдакы електролитләрин һамысынын чыхарылмасы мүмкүндүр. Каркинин үсулу илә апарылан диализ јүксәк кәркинликли сабит чәрәјанла ишләдијиндән хүсуси еһтијатлылыг тәләб едир вә тәләбә практикумунда тәтбиг едилмир.

Ултрафилтрләмә үчүн чиһазлар

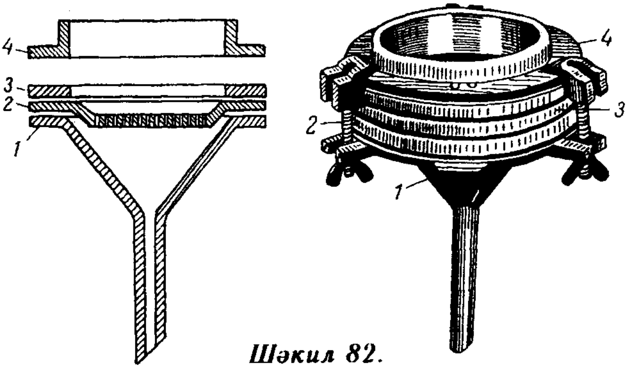
Ултрафилтрләмәни ики үсул илә апармаг мүмкүндүр: а) сүзүлән маје сүтунунун һидростатик тәзјиги илә вә б) сүн'и јарадылан тәзјигләр фәрги илә.

Јалныз коллоид мәһлулун өзүнүн һидростатик тәзјиги илә апарылан ултрафилтрләмә чох јаваш кедир вә бу үсулун, демәк олар ки, һеч бир практик әһәмијјәти јохдур. Буна көрә дә бүтүн чиһазларда ултрафилтрләмә икинчи үсул илә апарылыр.

Тәзјигләр фәргини ики јолла ја филтрдә сејрәклик јаратмагла (вакуумлу ултрафилтрләмә), ја да сүзүлән мәһлула тәзјиг етмәклә (тәзјиглә ултрафилтрләмә) алырлар.

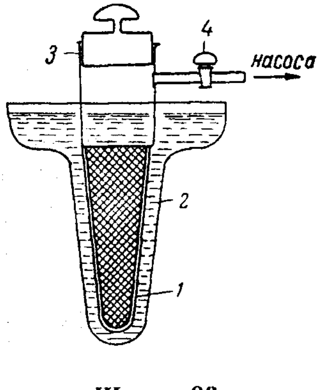
Вакуум шәраитиндә ултрафилтрләмә апармаг үчүн 82-чи шәкилдә көстәрилән гыф чох әлверишлидир (шәки-

лин солунда схем, сағында гыфын харичи көрүнүшү верилир). Шүшә, чини, ја да пластик күтләдән һазырланмыш гыфын 1 һамар чилаланмыш гырагларына (һәлгәви вә ја резин арагатла) нимчә кими чөкәк чини вә ја башга материалдан олан әләк гојулур 2, әләјин үстүнә ади филтр вә ултрафилтр (1–2), бунун да үзәринә резин ләвһәси олан шүшә һәлгә гојулур 3. Бунун да үстүндә даһа бир һүндүр һалга јерләшдирилир 4. Бүтүн һиссәләр болтлар васитәсилә бир-биринә мөһкәм бирләшдирилир.



Шәкил 82.
Ултрафилтрләмә үчүн гыф

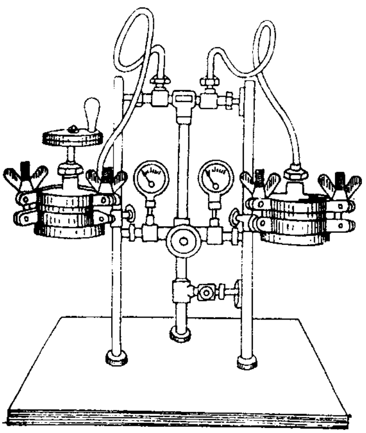
Тыхача тахылмыш гыф вакуум јарадан насосла бирләшдирилмиш галын диварлы габ ичәрисинә гојулур.



Шәкил 83.
Ултрафилтрләмә үчүн Виленски чиһазы

Зол гыфа төкүлүр. Габда вакуум јарадылыр. Ултрафилтрат филтрин мәсамәләриндән соруларaг габда јығылыр, дисперс фаза исә гыфда галыр. Вакуумлу ултрафилтрләмә үчүн Виленски муасир гурулушлу чиһаз тәклиф етмишдир (шәкил 83). Дахили габын ашағы һиссәси мәсамәли шүшә күтләдән ибарәтдир 1. Тәчрүбә заманы она, јухарыда көстәрилдији кими, коллоидиумдан һазыр-

ланмыш кисәчик кејдирилир. Дахили габын јухары һиссәсиндә чилаланмыш тыхач 3 вә краны олан јан бору 4 вардыр. Кран васитәсилә чиһаз вакуум насосла бирләшдирилир. Харичи габа 2 коллоид мәһлулу төкүлүр. Вакуум манометри илә өлчүлә билән лазыми сејрәклик (3–4 мм чивә сүтуну) јарандыгдан сонра краны бағлајыр вә чиһазы бир нечә вахт сакит бурахырлар. Јаранмыш тәзјигләр фәргинин тә'сири илә ултрафилтрат мембранын мәсамәләриндән дахили габа 1 кечир, коллоид һиссәчикләр исә харичи габда галыр.



Шәкил 84.
Јүксәк тәзјигдә апарылан ултрафилтрләмә чиһазы

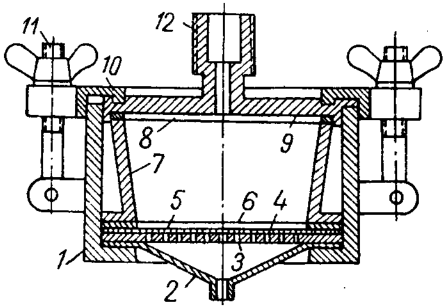
Золдакы мајенин һәр һансы бир сәбәбә көрә бухарландырылмасы арзу едилмирсә, чиһазы дибинә һәлледичи төкүлмүш ади вакуум ексикаторуна јерләшдирмәк олар.

Јүксәк тәзјигдә ултрафилтрләмә хүсуси чиһазда апарылыр (онун үмуми көрүнүшү 84-чү шәкилдә верилир). Чиһазы сыхылмыш газ илә долу балонла бирләшдирмәклә тәзјиг јаратмаг мүмкүндүр.

Сүзкәчин өзүнүн гурулушу схематик олараг 85-чи шәкилдә тәсвир едилмишдир. Дибиндә даирәви дешији олан силиндр шәкилли полад габын (1 филтрин көвдәси) фланcларына бир-биринин үстүнә гыф 2, чохлу дешикләри олан полад лөвһә 3, метал әләк 4, ултрафилтр 5, резин лөвһә 6 вә онун да үзәринә, ичәрисинә коллоид мәһлул төкүлән конусшәкилли гыф 7 ардычыл олараг јығылыр.

Гыфын үзәринә 7 резин лөвһә 8 гојулур вә чиһаз полад һалгалы 10 гапагла 9 өртүлүр. Бу һалганын јарығына архаја гатланан болтлар 11 дахил едилир вә онлар да филтрин корпусу илә бирләшиб бүтүн чиһазы мөһкәм

сахлајыр. Филтрин гапағында дешикли бору 12 олур; борунун көмәји илә филтр тәзјиг мәнбәји илә бирләшдирилир.



Шәкил 85.
Јүксәк тәзјигдә ултрафилтрләмә чиһазындакы сүзүчү гыфын схеми

Ултрафилтрләмәдә тәзјиги өлчмәк үчүн чиһаз манометрлә тәчһиз едилмишдир.

Тәсвир едилән чиһазын чатышмајан чәһәти, онда олан метал һиссәләрин ултрафилтрасија олунан маје илә тохунмасыдыр ки, бу да һәмин мајенин чиркләнмәсинә сәбәб ола биләр.

Бөјүк тәзјигләр, хүсусилә јүксәкмолекуллу маддә мәһлулларынын филтрләнмәсиндә даһа чох тәтбиг олунур, чүнки бунлар, бир гајда олараг, золлара вә һәгиги мәһлуллара нисбәтән хејли јаваш сүзүлүр.

Тәзјиг чох бөјүк олдугда ултрафилтрин кечиричилији арта биләр. Һиссәчикләрин өз диаметрләриндән кичик олан мәсамәләрдән кечә билмәси һаллары мә'лумдур ки, бу да тәзјиг шәраитиндә ултрафилтрләмә заманы һиссәчикләрин деформасијасы илә изаһ олунур.

Һиссәчикләри ултрафилтрин мәсамәләриндән кичик олан маддәләрин филтрдән кечмәмәси, һәмин һиссәчикләрин филтрдә адсорбсијасы илә изаһ олунур.

Ултрафилтрләрдә мәсамәләрин өлчүсүнүн тә'јини

Ултрафилтрләрдә мәсамәләрин өлчүсүнү тә'јин етмәк үчүн ашағыдакы үсуллар тәтбиг едилир: а) дисперслик дәрәчәси мә'лум олан мәһлулларын сүзүлмәси үсулу; б) сујун сүзүлмә сүр'әтинин тә'јини үсулу; в) газларын пресләшдирмә үсулу.

А) Дисперслик дәрәҹәси мә'лум олан маһлулларын сүзүлмә үсулу

Бу үсул ондан ибарәтдир ки, јохланылан ултрафилтрләрдән мүәјјән шәраитдә, һиссәчијинин мә'лум вә мүәјјән өлчүсү олан бир сыра монодисперс зол бурахырлар. Ултрафилтрдән кечән һиссәчикләрин өлчүләринә әсасән онун мәсамәләринин өлчүсү һаггында мүһакимә јүрүтмәк олур. Ултрафилтрдәки мәсамәләр мүхтәлиф диаметрдә олдуғуна көрә онлардан мүхтәлиф өлчүлү коллоид һиссәчикләр кечир. Бунунла белә ултрафилтрдән јалныз елә коллоид һиссәчикләр там сәрбәст кечир ки, бунларын өлчүсү ултрафилтрин мәсамәләринин минимал өлчүсүнә ја бәрабәр, ја да ондан кичик олсун; өлчүсү ултрафилтрин мәсамәләринин минимал өлчүсүндән бөјүк, максимал өлчүсүндән исә кичик, ја да она бәрабәр олан коллоид һиссәчикләр гисмән ултрафилтрдә галыр, нәһајәт, өлчүсү ултрафилтрин мәсамәләринин максимал өлчүсүндән бөјүк олан коллоид һиссәчикләр һеч кечмир.

Ултрафилтрин бу вә ја дикәр дәрәҹәдә кечирдији коллоид һиссәчикләрин ән ирисинин өлчүсүнү билдикдә ултрафилтрин мәсамәләринин максмал өлчүсү һаггында мүһакимә јүрүтмәк олар. Ултрафилтрдән тамамилә сәрбәст кечән коллоид һиссәчикләрин ән ирисинин өлчүсүнә әсасән ултрафилтрин мәсамәләринин минимал өлчүсү һаггында мүһакимә јүрүдүлүр.

Беләликлә, мәсамәләринин өлчүсү мә'лум олан ултрафилтрдән золу сүздүкдә, коллоид һиссәчикләрин дисперслик дәрәҹәси һаггында мүһакимә јүрүтмәк олар (лакин һиссәчикиләрин өлчүсү һаггында ултрафилтрләмә үсулу илә алынан нәтиҹәләр һәмишә дәгиг олмур).

Дисперс фазаны јалныз гисмән сахлајан ултрафилтрләри тәтбиг етмәклә һәмин дисперс фазаны һиссәчикләри мүхтәлиф диаметрли олан бир сыра фраксијалара ајырмаг, вә филтрләмәдән әввәлки вә сонракы гатылыгларын фәргинә әсасән һәр фраксијанын фаизлә мигдарыны тәјин етмәк олар.

Б) Сујун сүзүлмә сүрәтинин тәјини үсулу

Бу үсүл илә филтрләмә шәраитиндә орта сејрәклији ΔP олан (1 дин/см^2 - 0,00075 мм чивә сүтуну), ултрафилтрин F см^2 сәтһиндән t санијә мүддәтиндә сүзүлән сујун мигдары Q өлчүлүр:

$$D = \frac{Q}{Ft\Delta p} \tag{15.1}$$

Бу тәнликдән мембранын сују кечирмә габилијјәти D, јәни сејрәклији 1 дин/см^2 олан вә 1 санијә мүддәтиндә мембранын 1 см^2-дән кечән сујун мигдары тапылыр.

Јаш мембраны чыхарыр, ики филтр кағызы арасында гурулајыр вә тәрәзидә чәкирләр. Бундан сонра мембраны ексикаторда, H_2SO_4 үзәриндә сабит чәкијә гәдәр гурудур вә јенидән чәкирләр.

$$W = \frac{G_j - G_r}{Fd_{H_2O}} \tag{15.2}$$

Бу тәнлијә көрә G_j вә G_r јаш вә гурудулмуш мембрана мүвафиг кәлән чәкиләр, d_{H_2O} исә тәчрүбә температурунда сујун сыхлығыдыр. Тәнлијә әсасән саһәси 1 см^2 олан мембрандакы мәсамәләрин һәчмини W тәјин етмәк (сујун тутдуғу бошлуг) олар.

Фәрз едәк ки, бүтүн мәсамәләр дүзкүн силиндрик каналлар шәклиндәдир вә бунларын истигамәтләриндән бири ултрафилтрин сәтһинә перпендикулјар олан истигамәтдә ултрафилтрдән кечир. Белә һал үчүн Пуазејл ганунуна әсасланан ашағыдакы тәнлик үзрә мәсамәләрин радиусу r тәјин олунур:

$$r = \sqrt{\frac{24D\delta^2\eta}{W}} \qquad (15.3)$$

Бурада: η- тәчрүбә температурунда сујун өзлүлүјү;
δ - мембранын микрометрлә өлчүлән, ја да $\frac{V_м}{F}$ нисбәти
илә тәјин едилән галынлығыдыр, һәмин нисбәтдә $V_М$ мембранын су илә дојмуш һәчмидир ки, бу да сујун сыхышдырылыб чыхарылмасы илә тапылыр.

В) Газларын пресләшдирилмәси үсулу

Бу үсул, газын сују ултрафилтрин мәсамәләриндән сыхышдырдығы тәзјигин өлчүлмәсинә әсасланыр. Радиусу r олан капиллјар боруда капиллјарын диварларыны исладан маје һүндүрлүјә галхарса, о заман капиллјардакы мајенин сәвијјәсини кениш габдакы мајенин сәвијјәсинә гәдәр ашағы салмаг үчүн, башга сөзлә десәк, мајенин капиллјарда јүксәлмәсинә манечилик төрәтмәк үчүн P тәзјиг тәтбиг етмәк лазымдыр ки, бу да капиллјардакы маје сүтунунун һидростатик тәзјигинә бәрабәрдир:

$$P=hdg \qquad (15.4)$$

Бурада: h - капиллјарда мајенин һүндүрлүјү;
d - мајенин сыхлығы;
g - сәрбәст дүшмә тәчилидир.

Мајенин там ислатдығы маддәдән һазырланмыш капиллјарда һәмин мајенин галхмасына сәбәб олан сәтһи кәрилмә гүввәси $f=2\pi r\sigma$ (σ - сәтһи кәрилмәдир), таразлыг һалында капиллјарда галхан маје сүтунунун ағырлығына бәрабәрдир:

$$2\pi r\sigma=\pi r^2 hg \qquad (15.5)$$

(15.4) вә (15.5) тәнликләриндән r үчүн ашағыдакы ифадә алыныр:

$$r = \frac{2\sigma}{p} \qquad (15.6)$$

Тәнлик (15.6) мајенин капиллјар бору диварыны там ислатдығы, јәни јан бучағы θ=0 олдуғу һал үчүн јарарлыдыр. θ>0 исә, о һалда тәнлик белә шәкил алыр:

$$r = \frac{2\sigma}{p}\cos\theta \qquad (15.7)$$

Коллоидиумдан олан мембранлар вә су үчүн $\theta=53^0$ сујун сәтһи кәрилмәсинин мүхтәлиф температурлардакы гијмәти әввәлдә көстәрилән тәнликлә һесаблана биләр.

Мәсамәләрин радиусуну тә'јин етмәк үчүн сыхылмыш газ вә ја азот илә долдурулмуш балондан, манометрдән вә ултрафилтрләмә үчүн олан гыфдан ибарәт гурғудан истифадә етмәк олар. Диск шәклиндә кәсилмиш мембран парчасыны мөһкәм парча арасына гојур, сонра да дешилмиш диск үзәринә јерләшдирирләр. Лөвһәнин үстүнә вә алтына резин һалгалар (лөвһә) гојуб һамысыны мөһкәм бәркидирләр. Мембранын үстүнә назик су тәбәгәси төкүрләр. Гыфын үстүнә лупа јерләшдирирләр.

Краны јаваш-јаваш ачараг мембранын алтында тәзјиги тәдричән артырырлар (манометрин оху јаваш-јаваш һәрәкәт етмәлидир). Газын илк габарчыглары чыхдығы анда тәзјиги гејд едирләр. Бу тәзјигдә газ јалныз максимал өлчүдәки мәсамәләрдән кечир. Тәзјиги тәдричән артырмагла мембрандан ән чох габарчыг чыхдығы тәзјиги гејд едирләр. Тәчрүбәни бир нечә дәфә тәкрар едирләр. Мүшаһидә олунан тәзјигләрин гијмәтини тәнликдә јеринә јазараг мәсамәләрин максимал, минимал вә орта радиусларыны һесаблајырлар (тәнликдәки (15.7) тәзјигин Р гијмәти бир $см^2$ саһәјә дүшән гүввә илә ифадә олунмалыдыр).

Чох сых вә инчә мәсамәли филтрләрин тәтбигиндә мембранларын деформасијасыны вә һәтта дағылмасыны төрәдә билән чох бөјүк тәзјигләр тәтбиг едилмәлидир.

Ултрафилтрдән һава габарчығы əвəзинə маје дамчыларынын кечмəси мүшаһидə едилдикдə бунун гаршысы алына билəр; бу шəрт илə ки, һəмин маје су илə, ја да үмумијјəтлə филтр үзəринə төкүлəн һəр һансы бир маје илə гарышмамыш олсун. Белə əвəзолунманын үстүнлүјү ондан ибарəтдир ки, маје-маје сəрһəддиндəки сəтһи кəрилмə, су-һава сəрһəддиндəки сəтһи кəрилмəдəн чох кичик олур.

ТƏЧРҮБИ҆ ҺИССƏ

Иш № 1. Желатин мəһлулунун диализи

Диализ үчүн һазырланан коллоидиум кисəчијинə, үзəринə аз мигдарда натриум-хлорид əлавə олунан тəмизлəнмиш желатинин 1%-ли мəһлулу төкүлүр. Мəһлул илə бирликдə кисəчији дистиллə сују төкүлмүш габа салырлар.

3–4 саат кечдикдəн сонра харичи габдакы сујун көтүрүлмүш һиссəсиндə $\bar{Cl}$ ионунун олмасыны күмүш-нитратла, желатини исə 10%-ли таннин мəһлулу илə јохлајырлар.

Иш № 2. Мембранын кечирмə габилијјəтинин онун мəсамəлəриндə олан маједəн асылылығы

Ики ејни кениш сынаг шүшəсинə сатышдакы коллоидиум мəһлулуну төкүр, сонра сынаг шүшəсини шүшəнин ичəри сəтһиндəки коллоидиумдан мүəјјəн галынлыгда назик тəбəгə галмаг шəрти илə јаваш-јаваш фырладараг ичəрисиндəкини башга бир габа бошалдырлар. Ефирин чох һиссəси бухарландыгдан сонра шүшəлəрдəн биринə дистиллə олунмуш су, дикəринə исə толуол төкүрлəр. Коллоидиум кичəчиклəри сынаг шүшəлəриндəн чыхарыр,

филтр кағызы илә јүнкүлчә гурудур вә коллоидиум илә шүшә гуршаға јапышдырырлар, һәр ики кисәчијә судан бојағынын толуолда мәһлулуну төкүр вә онлары толуолла долу стәканларда асырлар (судан 1 суда һәлл олмур, лакин карбоһидрокенләрдә јахшы һәлл олур).

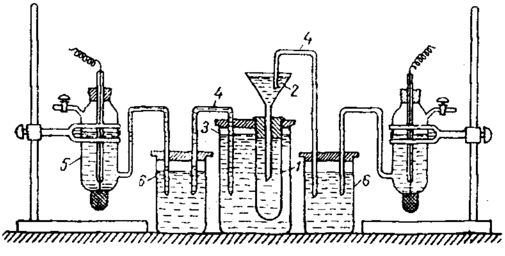
Һәр ики харичи маједә гырмызы рәнкин әмәлә кәлмә мүддәтини гејд едирләр.

Иш № 3. Желатинин мембран потенсиалынын тәјини

Коллоидиумдан һазырланмыш кисәчији (шәкил 72) ичәрисиндән гыф 2 кечән резин тыхача кејдирир вә ону кәнарларына гәдәр 0,05 н желатинин хлорид туршусундакы 1%-ли мәһлулу илә долдурурлар. Мәһлулла долу кисәчији, ичәрисиндә хлорид туршсунун 0,0005 н мәһлулу олан стәкана 3 салырлар. Бунларын һамысыны осмотик таразлыг алынана гәдәр (адәтән 1–2 күн) сахлајырлар.

(Бу тәчрүбәләр үчүн електродиализ үсулу илә тәмизләнмиш желатинин ишләнмәси мәсләһәт көрүлүр).

Стәкана 3 вә гыфа 2, ичәрисиндә габагчадан калиум-хлоридлә дојмуш агар һәлмәшији олан ики борунун 4 учлары батырылыр. Борулары долдурмаг үчүн лазым олан агар һәлмәшији бу гајда илә һазырланыр: 3 г гуру агар-агары 100 мл суда, су һамамында биширәндән сонра 40 г калиум-хлориди онун ичәрисиндә һәлл едирләр. Бу гајда илә алынан мајени сојумаға гојмадан шүшә боруларын ичинә долдурур вә чәлд сојуг суја дахил едирләр.



Шәкил 86.
Желатинин мембран потенсилаынын өлчүлмәсиндә ишләдилән гургунун схеми

Боруларын икинчи учуну 86-чы шәкилдә көстәрилдији кими маје көрпү (дојмуш калиум-хлорид мәһлулу) 6 васитәси илә дојмуш каломел електродлары 5 илә бирләшдирирләр. Алынан дөврәнин електрик-һәрәкәт гүввәсини өлчүрләр:

Hg	Дојмуш KCl мәһлулунда	Дојмуш KCl мәһлулу	+ дахили мәһлул	– харичи мәһлул	Дојмуш KCl мәһлулу	Дојмуш KCl мәһлулунда Hg_2Cl_2	Hg

Дојмуш KCl мәһлулу – харичи мәһлул; дојмуш KCl мәһлулу-дахили мәһлул сәрһәддләриндәки диффузија потенсиалларыны нәзәрә алмасаг, онда өлчүлмүш електрик-һәрәкәт гүввәси мембран потенсиалына бәрабәр олачагдыр; чүнки схемдән ајдын көрүнүр ки, каломел електродларынын потенсиаллары бир-бирини бәрабәрләшдирир (онлар бир-биринә бәрабәр, истигамәтләри исә бир-биринә әксдир).

Мембран потенсиалыны һәмчинин тәнликдән 5 дә һесабламаг олар, бунун үчүн тәчрүби олараг харичи мәһлулдакы вә желатин мәһлулундакы pH-лар өлчүлмәлидир.

PH-ы өлчмәк үчүн ашағыдакы дөврә дүзәлдилир:

Јохланылан мәһлулда хинһидрон електроду	Дојмуш калиум-хлорид мәһлулу	Нормал каломел електроду

Желатинин һидрокен-хлорид туршусу системи үчүн (желатин ионунун бир јүклү олдуғу нәзәрә алыныр) таразлыг һалы белә схем илә көстәрилир:

$$\begin{matrix} R^{+} & H^{+} & Cl^{-} & : & H^{+} & Cl \\ z & y & z+y & : & x & x \end{matrix}$$

Демәли көздән кечирдијимиз мисалда мембран потенсиалы ашағыдакы ифадәјә бәрабәр олачагдыр:

$$П = \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{y} \qquad (15.8)$$

Бурада: x - харичи мәһлулдакы H^+ ионларынын активлији; y - дахили мәһлулдакы H^+ ионларынын активлијидир.

Онлуг логарифмә кечәрәк $-\lg x = pH$ харичи мәһлулдакы (pH_x)-лә $-\lg y = pH$ желатин мәһлулундакыны ($pH_ж$) илә әвәз етмәклә ашағыдакы тәнликдән мембран потенсиалынын П гијмәтини тапмаг олар:

$$П = 2{,}303 \frac{RT}{F} (pH_x - pH_ж) \qquad (15.9)$$

Иш № 4. Ултрафилтрләмә үсулу илә дәмир 3-һидроксид золу-хлорид туршусу системиндә мембран таразлығынын өјрәнилмәси

Иш үчүн 83-чү шәкилдә тәсвир едилмиш Виленски ултрафилтринин тәтбиг олунмасы әлверишлидир. Јухарыда көстәрилән гајда илә һазырланмыш вә дистиллә едилмиш су илә јахшы јујулмуш коллоидиум кисәчији ултрафилтрин ашағы, мәсамәли һиссәсинә елә кејдирилир ки, онун кәнары мүмкүн гәдәр крана јахын олсун.

Кисәчик кејдирилмиш ултрафилтри кенишләнмиш һиссәси олан харичи габа салыр вә һәмин габа о гәдәр дистиллә олунмуш су төкүрләр ки, сујун сәвијјәси ултрафилтрин мәсамәли һиссәсинин кәнарларындан бир гәдәр һүндүрдә олсун. Сујун ичәрисиндә көрүнән кисәчијин үзәринә исти һава чәрәјаны јөнәлдилир. Бу һалда коллоидиум кисәчијин гыраглары гурујуб шүшәјә мөһкәм јапышыр. Кисәчијин кәнары мөһкәм јапышмадығы һалда ону коллоидиумла јапышдырмаг мүмкүндүр.

Ишләркән коллоидиум кисәчији илә хүсусән еһтијатлы олмаг лазымдыр, чүнки бә’зән балача бир механики тә’сир онун јыртылмасы үчүн кифајәт едир.

Харичи габдан сују бошалдырлар. Кисәчијин харичи һиссәсини вә харичи габы тәдгиг олунан зол илә јахалајырлар.

Харичи габа јохланылан дәмир 3-һидроксид золу төкүлүр.

Бу иш үчүн дәмир 3-һидроксид золу јухарыда көстәрилдији кими һазырланыр, лакин фәрги ондан ибарәтдир ки, 100 мл гајнајан суја 20-25 мл дәмир 3-хлорид мәһлулу төкүлүр.

Ултрафилтрин краныны соручу су насосу илә бирләшдирәрәк мүәјјән гәдәр дәгиг вакуум јарадыр вә краны бағлајараг чиһазы насосдан ајырырлар. Золун сүзүлмәси башланыр.

Дахили габдакы ултрафилтр тамамилә шәффаф вә рәнксиз олмалыдыр. Ултрафилтратын гонур рәнки мембранын зәдәләнмәсини көстәрир. Харичи габдакы зол коагулјасија етмәмәлидир. Зол коагулјасија етмиш оларса о, башгасы илә әвәз едилмәлидир. Ултрафилтратын алынан биринчи мигдары дахили габдан бошалдылыр.

Анализ үчүн ултрафилтратдан 50 мл-ә гәдәр көтүрүлүр.

Електрик-һәрәкәт гүввәсинин өлчүлмәси үсулу илә (өлчүлмәдә шүшә електроддан истифадә олунмасы мәсләһәт көрүлүр) ултрафилтратда вә ултрафилтрин харичи габында галмыш золда H^+ вә Cl^- ионларынын гатылығыны тә’јин едәрәк, һәр ики мәһлулдакы ионларын гатылыгларынын вурма һасилини $[H^+]$ $[Cl^-]$ һесаблајырлар.

Көтүрүлән мисалда ионларындан бири мембрандан кечә билмәјән електролит - митселла, о бири һәгиги нормал електролит - хлорид туршусудур.

Иш № 5. Һәлледичини чыхармаг үсулу илә арсен-сулфид һидрозолунун гатылашдырылмасы

Кип шүшә тыхачы олан дәрәчәли өлчү силиндринә 20 мл арсен-сулфид золу, 50 мл етил спирти вә 20 мл етил ефири төкүр, ағзыны тыхачла гапајыб гарышығы мөһкәм чалхалајыр вә бир гәдәр ефир әлавә едиб јенидән мөһкәм чалхалајырлар. Дурултдугдан сонра галан золун һәчмини өлчүрләр.

Бу гајда илә бир чох золларын хејли гатылашдырылмасы мүмкүн олур.

Иш № 6. Нитроселлулозанын фраксијалара ајрылмасы

Бу иш үчүн нитроселлулоза кими кино ленти көтүрүлә биләр. Тәчрүбәдән әввәл лентин үзәриндәки желатин тәбәгәсини сојмаг лазымдыр. Бунун үчүн ленти 5%-ли Na_2CO_3 мәһлулунда гајнадырлар. Бу заман желатин гаты шишир вә асанлыгла гопур. Јудугдан сонра лентин тәркибиндән пластификаторлары вә башга кичикмолекуллу үзви маддәләри чыхармаг үчүн ону бир күн мүддәтиндә етил спирти ичәрисиндә сахлајырлар. Һавада гурутдугдан сонра (оддан горумагла) ленти асетонда һәлл едирләр.

Фраксијаларын алынмасына лазым олан сујун мигдарыны мүәјјән етмәк үчүн, алынмыш мәһлулун ајрылмыш мигдары үзәринә, гарышдырмагла бүретдән су әлавә едилир вә чөкмәнин башланғычына мүвафиг олан буланлығлығы төрәдән сујун мигдарыны вә нитроселлулозаны мәһлулдан тамамилә чөкдүрән сујун мигдарыны гејд едирләр. Алынан нәтичәләрә әсасән јердә галан мәһлулдан нитроселлулозанын һамысыны чөкдүрмәк үчүн лазым олан сујун һәчмини һесаблајырлар. Өлчүлмүш (һесабланмыш) сујун һәчмини 4-5 һиссәјә, јә'ни полимерин бөлүнмәсиндә нәзәрдә тутулан фраксијаларын сајына ајырырлар. Сујун биринчи порсијасыны әлавә етдикдә мәһлулдан биринчи фраксија чөкүр. Бу чөкүнтүнүн тәркиби - ән ири молекул чәкиси олан маддәдән ибарәтдир. Бир гәдәрдән сонра мәһлулу маје һиссәсиндән еһтијатла ајырыб (декантасија

едиб) үзәринә сујун икинчи порсијасыны әлавә едирләр. Чөкүнтүдә икинчи фраксија алыныр вә и.а.

Иш № 7. Каучукун фраксијалара ајрылмасы

Тәҹрүбәни тәбии, ја да бутадијенстирол каучуку илә апармаг олар. Әввәлҹә каучукун кимјәви тәмиз бензолда вә ја толуолда мәһлулу һазырланыр. Бунун үчүн хырда доғранмыш вә бөјүк габа јерләшдирилмиш каучукун үзәринә о гәдәр һәллედичи әлавә едирләр ки, тәгрибән 1%-ли мәһлул алынсын. Һәллолма чох јаваш кедир вә јалныз бир һәфтә кечдикдән сонра мәһлулу һәлл олмајан гатышыгларын чөкүнтүсүндән ајырмаг олур. Алынан мәһлулун мүәјјән һиссәсиндә онун гатылығы тә'јин олунур. Сонра мәһлулда көзә чарпачаг дәрәҹәдә буланыг әмәлә кәләнә гәдәр онун үзәринә бүретдән (ја да дамчы гыфындан) дамчыларла метил спирти әлавә едилир. Мәһлул тамамилә шәффаф олмалы вә ичәрисиндә һеч бир чөкүнтү әламәти көрүнмәмәлидир (белә буланыглыг адәтән илкин мәһлулун һәчминә 25%-ә гәдәр метил спиртинин әлавә олунмасындан әмәлә кәлир). Буланыглыг әмәлә кәлдикдән сонра колбаны сојуг су ичәрисинә гојур вә буланыглығын чөкмәсини көзләјирләр. Мәһлул декантасија олунур.

XVI ФӘСИЛ
ҺӘЛМӘШИКЛӘРДӘ ШИШМӘ ВӘ ДИФФУЗИЈА

Иримолекуллу бирләшмәләрдән - полимерләрдән әмәлә кәлмиш келәбәнзәр маддәләр шишмәјә, јә'ни мајени удараг өз һәчмини артырмаға габилдир. Һопма һадисәсиндән фәргли олараг шишмә просесиндә маје молекуллары полимер молекуллары арасына дахил олараг ону әмәлә кәтирән еластик молекулларын бир-бириндән араланмасына - онун һәчминин артмасына сәбәб олур.

Шишмәдән сонра полимер маддәси тамамилә мәhлула кечәрсә буна гејри-мәhдуд шишмә, hәлмәшик hалында мәhлулда галарса мәhдуд шишмә дејилир. Температурун артмасы илә мәhдуд шишмә гејри-мәhдуд шишмәјә кечә биләр. Мәсәлән, желатин 22^0С-дән ашағы температурларда суда мәhдуд, нисбәтән јүксәк температурда исә гејри-мәhдуд шишмә верир.

Һәллолмада олдуғу кими шишмә просеси дә сечичилик хүсусијјәти көстәрир, јә'ни полимер мүәјјән груп маједә шишмә вердији һалда, башга маједә шишмир. Мәсәлән, бир чох зүлаллар вә иримолекуллу карбоhидратлар суда јахшы шишәрәк hидрокелләр әмәлә кәтирдији hалда, карбоhидрокенләрдә; мәсәлән бензолда шишмә вермир. Јахуд, каучук карбоhидрокенләрдә јахшы шишдији hалда, суда демәк олар ки, шишмир.

Шишмә просесиндә алынан истилик еффектинә шишмә истилији дејилир. Мајенин i грамынын бир грам гуру полимер маддәси тәрәфиндән удулмасы заманы ајрылан истилик мигдарына шишмәнин интеграл истилији дејилир вә W илә ишарә олунур. Шишмәнин интеграл истилији температурдан вә алынмыш hәлмәшијин гатылығындан асылыдыр. Температурун артмасы илә W-нин гијмәти азалыр.

W илә i арасыдакы әлагә белә ифадә олунур:

$$W = \frac{A \cdot i}{B + i} \qquad (16.1)$$

Бурада A вә B сабит кәмијјәтләрдир.
i кичик олдугда W-нин гијмәти артыр.
i бөјүк олдугда исә W сабит галыр.

Бир грам мајенин hәлмәшик тәрәфиндән удулмасы заманы ајрылан истилијә шишмәнин диференсиал истилији дејилир вә ω илә ишарә олунур. Бу истилик W-нин i-јә көрә диференсиалыны ифадә едир:

$$\omega = \frac{dW}{di} = \frac{A+B}{(B+i)^2} \qquad (16.2)$$

W тәчрүби јолла тә'јин олундуғу һалда ω тәнлик үзрә һесабланыр. i сыфра јахын олдугда ω ән бөјүк гијмәтә малик олур.

$$\ln_{i=0}\omega = \omega_{max} = \frac{A}{B} \qquad (16.3)$$

Шишмәнин замана көрә дәјишмәсинә шишмә сүр'әти дејилир.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{K'}{\delta}(Q_{max} - Q) \qquad (16.4)$$

Бурада: $\frac{dQ}{dt}$ - шишмә сүр'әти;

K′ - шишмә сабити;

δ - шишмәнин сон һәддиндә лөвһәнин галынлығы;

Q_{max} - максимал шишмә;

Q исә t - замандакы шишмәдир.

(16.4) тәнлији көстәрир ки, шишмә просеси биртәртибли реаксија кими кедир. (16.4) тәнлијиндә мүәјјән чевирмә апарыб ону интегралласаг белә олар:

$$-\ln(Q_{max}-Q)=kt+const \qquad (16.4\ a)$$

Бурадан онлуг логарифмә кечсәк:

$$\lg(Q_{max} - Q) = -\frac{1}{2,3}kt + const$$

$$\lg(Q_{max} - Q) = -0,434kt + const \qquad (16.5)$$

(16.4) тәнлијиндә t=0 олдугда Q=0 вә ујғун олараг - $\lg Q_{max}$=const олур. Буну (16.4 а) тәнлијиндә нәзәрә алсаг

$$\lg(Q_{max} - Q) = -0{,}434kt + \lg Q_{max} \qquad (16.6)$$

(16.6) ифадәси дүз хәтт тәнлијидир. Бурада -0,434 К кәмијјәти дүз хәттин бучаг әмсалы олуб, онун мејл бучағынын танкенсинә бәрабәрдир:

$$tq\alpha = -0{,}434\ k$$

вә

$$k = -\frac{tg\alpha}{0{,}434} \qquad (16.7)$$

к-ны тә'јин етмәк үчүн, тәчрүбәдән алынан гијмәтләр әсасында график гурулур. Ординат охунда $\lg(Q_{max}\text{-}Q)$ вә абсисдә t көтүрүлүр. Һәмин асылылыг дүз хәтт верир. Дүз хәттин мејл бучағынын танкенси тә'јин едилир, алынмыш гијмәт (16,7) тәнлијиндә јеринә јазылдыгда К-ны (шишмәнин сүр'әт сабити) һсабламаг олар.

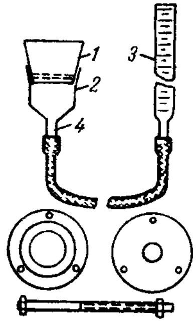
Шишмә гијмәтинин өлчүлмәси

Шишмәнин гијмәти, јә'ни бир грам шишә биләчәк маддәнин уддуғу мајенин мигдары чәки вә һәчми үсулларла тә'јин олунур.

Тәчрүбәни биринчи үсула көрә апардыгда һәм гуру, һәм дә шишмиш маддәнин күтләси тә'јин едилир. Бунларын фәргинә әсасән удулан мајенин мигдары тапылыр. Шишмә бир грам гуру маддәјә көрә артым кими грамларла вә ја фаизлә ифадә олунур.

Икинчи үсулла ишләдикдә шишән чисмин һәчминин артмасы вә ја ичәрисиндә шишмә кедән мајенин һәчминин азалмасы өлчүлүр. Көстәрилән үсулларын дәгиглији аздыр. Она көрә дә даһа дәгиг нәтичә әлдә етмәк үчүн шәкилдә (шәкил 87) көстәрилән чиһаздан истифадә едилир. Һәмин чиһазда һәчмин артмасы чивә сәвијјәсинин дәјишмәсинә көрә мүәјјән едилир. Чиһазын әсас һиссәси

мәсамәли шүшә диби олан габдан 1 ибарәтдир, бу да шлиф 2 васитәсилә гыфла 4 бирләшдирилмишдир. Гыфын борусуна ону 3 бүрети илә бирләшдирән галын диварлы резин тахылмышдыр. Бүрети вә гыфы штативдә бирләшдирәрәк чиһазы чивә илә долдурур (гыфдакы чивә путанын мәсамәли шүшә дибинә тамамилә јахын олмалыдыр), сонра исә чивәнин бүретдәки сәвијјәсини гејд едирләр. Бүрети ашағы салыб путаны чыхарыр вә чивәнин сәтһинә јохланылан маддәдән һазырланмыш лөвһәни јерләшдирирләр; јенидән путаны әввәлки јеринә гојараг чивә јенә гыфы долдурана гәдәр бүрети галдырыр вә чивәнин бүретдәки тәзә сәвијјәсини гејд едирләр. Гејдләрин фәрги гуру лөвһәнин һәчминә бәрабәр олур. Бундан сонра путаја 1 тәдгиг едилән маје төкүр вә бүрети ашағы салыб мајени гыфа долдурурлар. Бир гәдәрдән сонра шишмиш лөвһәнин һәчмини тә'јин едирләр. Бунун үчүн бүрети јенидән галдырараг чивәнин сәвијјәсини мәсамәли дибә чатдырырлар.



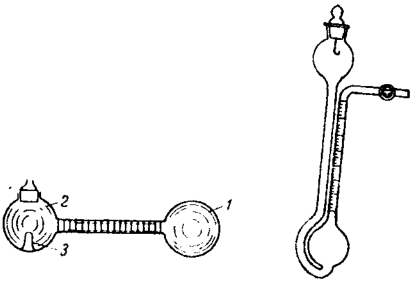
Шәкил 87. Шишмәнин һәчми үсулла өлчүлмәси үчүн чиһаз

Иши апараркән пута гыф илә мөһкәм бирләшдирилмәлидир. Бу, 87-чи шәкилдә ашағыда көстәрилмиш ики пластик күтлә вә ја тахта диск васитәсилә әлдә едилир. Дискләрдән бири, үзәриндә кирдә новча олан тәрәфи илә путанын 1 јухары кәнарына гојулур.

Икинчи диск ашағыдан гыфа 2 тахылыр. Онун ортасында гыфын дар һиссәси олан бору 4 үчүн дешик вардыр. Ашағыдакы диск илә гыф арасына еластик бир лөвһә, мәсәлән, дешилмиш резин тыхач гојмаг мәсләһәт көрүлүр. Дискләрин кәнарларындакы дешикләрә үч метал болт

тахылыр ки, бунларын васитəсилə гыф илə пута бүтүн тəчрүбə мүддəтиндə мөһкəм бирлəшмиш олур.

88-чи шəкилдə көстəрилмиш α вə δ чиһазларында шишмə, тəчрүбə үчүн көтүрүлмүш мајенин һəчми илə удулмамыш маје һəчминин арасындакы фəргə əсасəн тə'јин олунур. Шəкилдə (88, а) көстəрилəн чиһаз Санкт-Петербург дөвлəт университети коллоид кимја кафедрасынын əмəкдашлары тəрəфиндəн тəклиф едилмишдир (С-ПДУ). С-ПДУ чиһазы дəрəчəлəрə бөлүнмүш борудан ибарəтдир; бир тəрəфинə гапалы резервуар 1, дикəр тəрəфинə исə шлифли тыхачы олан резервуар 2 леһимлəнмишдир. Икинчи рзервуарын ичəрисинə шүшə чубуг 3 леһимин башына шишəн чисимдəн бир парча тахылыр. Ишин апарылма үсулу белəдир:



Шəкил 88.
Һəчми үсулла шишмəни өлчмəк үчүн чиһазлар:
а - С-ЈДУ; б - Б.А.Догадкин

Чиһаза өлчүлмүш һəчмдə, ичəрисиндə чисмин шишмədиjи маје төкүлүр. Чиһазы тыхачла бəркидир вə ону резервуары 2 шəкил 88-дə көстəрилəн кими ашағыда олмаг шəрти илə шагули вəзијјəтə чевирир вə сонра дəрəчəлəрə бөлүнмүш борудакы мениски гејд едирлəр. Чиһазы үфүги вəзијјəтə кəтирирлəр. Тыхачы чыхарараг өјрəнилəн маддəнин мүəјјəн мигдарыны резервуардакы шүшə чубуғун башына јерлəшдирир, тыхачы јеринə тахыб јенидəн чиһазы јухарыда көстəрилдиjи кими чевирир вə дəрəчəлəрə бөлүнмүш боруда менискин јени вəзијјəтини гејд едирлəр. Ајдындыр ки, менисклəрин фəрги чисмин һəчмини көстəрир. Бундан сонра чисми чыхарыб филтр кағызы илə гурудурлар. Мајени чиһаздан бошалдыб чиһазы гурудурлар.

Чиһаза, ичәрисиндә чисмин шишмәси нәзәрдә тутулан маје төкүлүр. Мајенин һәчмини јухарыда көстәрилдији кими өлчүрләр, лакин бу дәфә чиһазы резервуар 1 ашағыда олмаг шрти илә чевирирләр.

Чәкиси мә'лум олан чисм јенидән чиһаза гојулур. Чиһаз үфүги вәзијјәтә кәтирилир, белә ки, чисим там маје ичәрисинә батмыш олсун. Сонра шишмә башлајыр. Чиһазы јухарыда көстәрилән кими чевирәрәк резервуар 1 ашағыда олмаг шәрти илә, борудакы мајенин сәвијјәсини, удулан мајенин һәчми сабитләшәнә гәдәр 30, 60, 90, 120 вә и.а. дәгигәдән сонра гејд едирләр. Сонра мајени бошалдырлар; шишмиш чисми чыхармадан чиһазы һәмин чисми шишдирә билмәјән маје илә долдурур вә шишмиш чисмин һәчмини шишмә һадисәсинә гәдәр истифадә олунан үсулла тә'јин едирләр.

88-чи б шәклиндә көстәрилән чиһазы Б.А.Догадкин тәклиф етмишдир. Онун гурулушу шәкилдән көрүнүр. Иш вахты чиһаз јухарыдакы күрәчикдән маје илә долдурулур. Мајенин сәвијјәси борунун дәрәчәләрә бөлүнмүш һиссәсиндәки јухары бөлкүдән бир гәдәр ашағы олмалыдыр. Шиширдиләчәк маддәнин лөвһәсини чиһазын тыхачындакы шүшә гармагдан назик мәфтил васитәси илә асырлар. Тыхачы јеринә тахараг елә бурурлар ки, һәм тыхачын, һәм дә онун тахылдығы јерин дешикләри бир-биринин үзәринә дүшсүн, јә'ни чиһаз атмосферлә әлагәдә олсун. Дәрәчәләрә бөлүнмүш боруда мајенин сәвијјәсини гејд едәрәк чиһазын сағ тәрәфиндәки резин борудан (шәкилдә көстәрилмишдир) һава үфүрмәклә мајени ашағыдакы күрәчикдән јухары күрәчијә долдурурлар. Шишдириләчәк маддәнин лөвһәси маје илә тамамилә өртүлмәлидир. Бундан сонра краны бағлајыр вә тыхачы бурмагла чиһазын атмосферлә әлагәсини кәсирләр. Мүәјјән вахтдан сонра удулмуш мајенин һәчмини өлчүрләр. Бунун үчүн тыхачы бурур вә краны ачараг чиһазы јенидән атмосферлә әлагәләндирирләр. Мајени бир гәдәр ахыдараг, онун дәрәчәләрә бөлүнмүш борудакы сәвијјәсини гејд едирләр. Сонра јенә јухарыдакы күрәчији маје илә долдуруб, лөвһә-

ни шиширдирләр. Бу иши, шишмә дајанана гәдәр, 5–6 саат мүддәтиндә давам етдирирләр.

Удулмуш мајенин һәчми илә бәрабәр, ашағыдакы фәргә әсасән гатылыг C тә'јин олунур:

$$(v_1-v_2)-v_3=C \qquad (16.8)$$

Бурада: v_1 - чисмин шишәнә гәдәр һәчми;
v_2- удулмуш мајенин һәчми;
v_3 - шишмиш чисмин һәчмидир.

Лакин бу јолла гатылығын дәгиг тә'јини мүмкүн дејилдир.

Шишмә истилијинин тә'јини

Шишмә заманы ајрылан истилији ади калориметрдә тә'јин етмәк олар. Калориметр Дуар габындан ибарәтдир; онун гапағына лупа илә бирликдә 1/50–1/100 дәрәчәли бөлкүләри олан термометр (лупа илә температуру $0{,}001^0$ дәгигликлә өлчмәк мүмкүн олур), гарышдырычы вә ичиндә јохланылан маддә олан сынаг шүшәси бәркидилмишдир. Тәчрүбә заманы сынаг шүшәси сындырылыр вә ичәрисиндәки Дуар габына төкүлмүш мајејә кечир. Тәчрүбә заманы сындырылан сынаг шүшәсинин әвәзинә узун, шүшә шлифтли вә ашағыдан резин тыхач илә мөһкәм бәркидилмиш шүшә борудан истифадә етмәк мәсләһәт көрүлүр (борунун диаметри сынаг шүшәсинин диаметри гәдәр олмалыдыр). Шишән маддә тыхачдан јухары төкүлүр.

Тәчрүбә заманы шүшә шлифти јүнкүлчә вурмагла резин тыхач чыхарылыр вә маддә маје илә тохунур. Гарышдырычы кичик мүһәрриклә һәрәкәтә кәтирилир. Дәгиг тәчрүбәләрдә харичи мүһитлә истилик мүбадиләсини азалтмаг үчүн Дуар габыны (һава тәбәгәси јаратмаг мәгсәди илә) кечә вә ја памбыгла долдурулмуш күзкүлү диварлары олан бөјүк шүшә стәкан ичәрисинә гојмаг олар. Бу стәкан да су термостатына тохундурулур.

Әввәлчә калориметрин су еквиваленти адланан кәмијјәт μ тә'јин олунмалыдыр. Су еквиваленти грамларла ифадә олунан о гәдәр суја дејилир ки, онун 1^0 гыздырылмасы үчүн лазым олан истилик, чиһазын, јә'ни габын, термометрин, гарышдырычынын вә и.а. бирликдә 1^0 гыздырылмасы үчүн лазым олан истилијә бәрабәр олсун. Мә'лум истилик ефекти q_0, калориметрә төкүлән сујун күтләси m олдугда јазмаг олар:

$$q_0=(m+\mu)\Delta t \qquad (16.9)$$

Бурадан

$$\mu = \frac{q_0}{\Delta t} - m \quad \text{олур.}$$

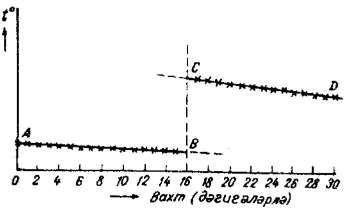
Калориметр еквивалентинин тә'јининдә ән дәгиг үсул електрик үсулудур.

Габын ичәрисинә констандан вә ја мүгавимәти температурдан асылы олараг аз дәјишилән башга бир хәлитәдән һазырланмыш спирал јерләшдирилир. Габагчадан спиралын мүгавимәти еlә һесабланмалыдыр ки, чәрәјан бурахылдыгда температур шәраити мүмкүн гәдәр шишмә истилијинин өлчүлдүјү шәраитә охшасын, јә'ни тәхминән чәрәјан бир дәгигә бурахылдыгда әлдә едилмиш 0,2–0,3^0С-јә бәрабәр температур фәргинә Δt ујғун олсун.

Спиралдан мүәјјән заман (мәсәлән, санијә өлчәнлә өлчүлән бир-ики дәгигә) мүддәтиндә 80 в кәркинликли аккумулјатор батарејасындан алынмыш сабит чәрәјан бурахылыр.

Чәрәјан шиддәти вә спиралын учларындакы потенсиаллар фәргинә әсасән алынан истилик мигдарыны q_0 һесабламаг олур. Δt ашағыдакы гајда илә тә'јин олунур. Калориметрә мүәјјән һәчмдә, мәсәлән, 100 мл су төкүлүр. Тәхминән бир саат сонра сујун вә калориметрин һиссәләринин температуру бәрабәрләшир (термометрин көстәричиләри сабитләшир). Бундан сонра гарышдырычыны ишә салыб 15 дәгигә мүддәтиндә термометрин көстәричилә-

рини һәр дәгигәдән бир јазырлар. 16-чы дәгигәдә бир дәги-гәлик чәрәјан бурахылыр вә 18-чи дәгигәдән башлајараг термометрин көстәричиләрини 20–30 дәгигә мүддәтиндә гејд етмәкдә давам едирләр. Һәр гејддән әввәл термометрә, үстүнә резин бору кечирилмиш шүшә чубугла јүнкүлчә вурмаг мәсләһәт көрүлүр.



Шәкил 89.
Калориметрдә температурун дәјишмә әјриси

Алынан нәтичәләрә әсасән вахт–температур әјриси гурулур. Һәмин әјри үзәриндәки АВ вә СД парчаларыны 89-чу шәкилдә көстәрилдији кими, чәрәјан кечмәсинин башлағычына мүвафиг олан замана көрә екстарполјасија едәрәк Δt-нин гијмәтини тә'јин едирләр.

Ејни гајда илә дә шишмә заманы температурун јүксәлмәси Δt, тә'јин олунур, анчаг фәрг ондан ибарәт олур ки, чәрәјан бурахылмасы әвәзинә мүвафиг вахтда чәкилмиш шишән маддәни суја салырлар.

Бу һалдакы намә'лум истилик еффекти q ашағыдакы тәнликлә тә'јин едилир:

$$Q=(\mu+m_1)\Delta t \qquad (16.10)$$

Бурада: μ - габдакы тәчрүбәдә тә'јин олунмуш калориметрин су еквиваленти;

m_1 - сујун вә шишән маддәнин бирликдә күтләси;

Δt - шишмәдә мүшаһидә олунан температурун јүксәлмәсидир (су мәһлулунун истилик тутуму ваһид гәбул олунур).

Һәлмәшикләрдә диффузија

Суда һәлл олмуш ионларын вә молекулларын ифрат дуру һәлмәшикләрдә диффузија сүр'әти онларын судакы диффузија сүр'әти кимидир. Лакин һәлмәшијин шәбәкәли

гурулушу диффузијаны бир гәдәр јавашыдыр ки, бу да, хүсусән чох гаты һәлмәшикләрдә көзә чарпыр. Иримолекулларын вә коллоид һиссәчикләрин диффузијасына исә һәлмәшијин гурулушу чидди манечилик көстәрә биләр. Һәлмәшијин кечиричилик габилијјәти мүхтәлиф маддәләрин тә'сириндән дәјишилир вә желатинләшмәни сүр'әтләндирән маддәләр дифузијанын сүр'әтини азалдыр вә әксинә.

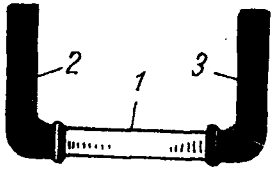
Диффузија олунан маддә илә һәлмәшији әмәлә кәтирән маддә арасында кимјәви гаршылыглы тә'сир олмазса вә просес јалныз диффузијадан ибарәт оларса, диффузија олунан маддәнин гатылығынын диффузија ахыны бoју пајланмасы тәдричән азалан әјри шәклиндә олур. Аз гаты јерләрдән чох гаты јерләрә кечмә тәдричән олдуғуна көрә һәлмәшијин ичәрисиндә диффузија олунан маддәнин кечдији тәбәгәнин галынлығынын дәгиг өлчүлмәси чәтиндир (чүнки бөлкү итмиш олур). Рәнкли маддәләрин диффузијасында бу даһа ајдын көрүнүр.

Һәлмәшикләрдә диффузија һадисәси чох надир һалларда саф шәкилдә мүшаһидә олунур, чүнки, адәтән диффузија олунан маддә арасындакы кимјәви мүнасибәт кими просесләрин кетмәси диффузијаны мүрәккәбләшдирир. Белә һалларда Фик гануну тәтбиг олуна билмир вә диффузија олунан маддәдә гатылығын кәскин сурәтдә азалмасы мүшаһидә олунур.

Мәсәлән, хлорид туршусу желатин ичәрисинә диффузија етдикдә желатин-хлорид дузу әмәлә кәлир; бурада һәлмәшијин шишмә вә шүа сындырма габилијјәти дә дәјишир. Һәлмәшијин шүа сындырма әмсалынын бирдәнбирә дәјишмәсиндән туршунун һәлмәшик ичәрисинә кечмә дәринлијини асанлыгла өјрәнмәк олур. Лакин, хлорид туршусунун бу үсул илә тә'јин олунмуш јајылма сәрһәдди онун һәлмәшијә әлавә олунан индикатор васитәсилә илә тә'јин олунмуш сәрһәддиндә бәрабәр олмадығына көрә бу үсул дәгиг дејилдир.

Диффузија әмсалынын мигдари тә'јини үчүн һәлмәшијин дахилиндә диффузија сәрһәдинин һәрәкәт сүр'әти

вә ја диффузија олунан маддәнин диффузија ахыны истигамәтиндәки гатылығыны билмәк лазымдыр. Лакин диффузија сәрһәддини дәгиг сурәтдә мүәјјән етмәк чәтин олдуғундан, диффузија әмсалыны, диффузијанын башланғыч јериндән илк гатылығы C–1/2, 1/4 вә ја үмумијјәтлә һәр һансы бир һиссәсинә бәрабәр олан нөгтәләрә гәдәр мәсафәни өлчәрәк тә'јин едирләр.



Шәкил 90. Кинетометр

Диффузија әмсалыны, диффузија олунан маддә гатылығынын һәлмәшик ичәрисиндә пајланмасына әсасән тә'јин етмәк үчүн кинетометр адланан чиһаздан истифадә олунур (шәкил 90). Үфүги вәзијјәтдә олан шүшә борунун 1 һәр ики учуна шлиф васитәси илә ики шүшә бору 2 вә 3 бирләшдирилир. Тәчрүбә заманы боруда 1 һәлмәшик, шагули боруларын бириндә мәһлул, дикәриндә исә тәмиз һәлледичи олур. Диффузија әмсалыны тә'јин етмәк үчүн тәчрүбәнин башланғычындан бир мүддәт сонра борудан 1 һәлмәшик сүтунуну јавашча чыхарыб узунлуғуна перпендикулјар олараг бәрабәр һиссәләрә бөлүр вә һәр һиссәдә диффузија олунан маддәнин мигдарыны тә'јин едирләр.

Һәлл олмуш А маддәси онун реаксијаја кирдији В маддәси илә һопдурулмуш һәлмәшијә диффузија етдикдә реаксија мәһсулунун С һәлл олмасындан асылы олараг диффузија мүхтәлиф шәкилдә кедир.

Реаксија мәһсулу С һәлл олурса, ондан диффузија һәр ики истигамәтдә мүмкүндүр. Белә һал мәсәлән, тәркибиндә мис 2-сулфат олан агар-агар һәлмәшијинә аммонјакын диффузијасында мүшаһидә олунур. Бу һалда аммонјак мәһлулдан һлмәшијә, мис 2-сулфат һәлмәшикдән мәһлула, әмәлә кәлмиш комплекс бирләшмә исә һәр ики истигамәтдә диффузија едир.

Алынан маддә һәлл олмадыгда исә чөкүнтү маједә, һәлмәшијин сәтһиндә вә ја онун ичәрисиндә әмәлә кәлә биләр.

Келдəки маддəнин еквивалент гатылығы, онунла реаксијаја кирəн мəһлулдакы маддəнин гатылығына нисбəтəн чох бөјүк олдугда чөкүнтү һəлмəшији əһатə едəн маједə əмəлə кəлир. Еквивалент гатылыг тəхминəн ејни олдугда һəлл олмајан чөкүнтү һəлмəшијин сəтһиндə назик мембран шəклиндə алыныр.

Һəлмəшикдə һəлл олан маддəнин гатылығы мəһлулдакы маддəнин гатылығындан аз олдугда һəлл олмајан чөкүнтү һəлмəшијин ичəрисиндə əмəлə кəлир.

Бунларын һамысы реаксијаја кирəн һəр ики маддəнин диффузија сүр'əтлəринин мүхтəлиф олмасы илə изаһ олунур. Диффузијанын сүр'əти гатылыг градијентиндəн, диффузија едəн һиссəчиклəрин өлчүсүндəн вə мүһитин хассəсиндəн асылыдыр.

Дејилəнлəрдəн ајдын олур ки, һəлмəшији əһатə едəн мəһлулда гатылығын артмасы, һəлл олан маддəнин һəлмəшијин дəринлијинə даһа чох кечмəсинə сəбəб олур. Бу нəтичəнин мүхтəлиф техноложи просеслəрдə бөјүк практик əһəмијјəти вардыр.

Кинетометрин (90-чы шəклə бах) шагули боруларындан бири А маддəси мəһлулу, икинчиси В маддəси мəһлулу илə долдурулдугда маддəлəрин икисинин дə һəлмəшикдəки диффузија сүр'əтлəринин нисбəтиндəн асылы олараг, һəр ики диффузија ахыны дəрəчəлəрə бөлүнмүш үфүги борунун ортасында вə ја онун учларына јахын олан һиссəлəрдə бир-бири илə көрүшəчəкдир.

А вə В маддəлəри арасындакы реаксија, онларын бир-бири илə көрүшдүјү јердə башлајараг јалныз осмос тəзјиги чох олан мəһлулдан осмос тəзјиги аз олан мəһлула тəрəф мүəјјəн бир истигамəтдə јајыла билир. Һəр ики мəһлул изотоник олдугда, јə'ни осмос тəзјиглəри ејни олдугда, онларын сəрһəддиндə јалныз назик чөкүнтү тəбəгəси əмəлə кəлир вə бунунла да диффузија дајаныр.

Реаксијанын јүксəк гатылыглы мəһлулдан аз гатылыглы мəһлула тəрəф кетмəси, реаксија заманы чөкүнтү алынмадығы һалда да, јə'ни мембран олмадыгда да мүмкүндүр. Мəсəлəн, натриум-һидроксид вə хлорид туршусу, тəркибиндə лакмус олан желатин һəлмəшијинə диффузија

етдикдә, һәмчинин көј рәнкдән гырмызы рәнкә кечән сәрһәддин биртәрәфли һәрәкәтини мүшаһидә етмәк олур.

Адәтән кимјәви реаксијанын белә биртәрәфли јајылмасы ашағыдакы гајдаја табедир: реаксија мәһсулунун әмәлә кәлмәси јалныз осмос тәзјиги чох олан мәһлулдан осмос тәзјиги аз олан мәһлул истигамәтиндә мүмкүндүр.

Бә'зи һалларда, һәр ики маддәнин диффузија әмсалларынын чох фәргләнмәси илә вә ја башга һадисәләрлә изаһ олунан мүстәсналарын мүшаһидә олунмасына бахмајараг, бу гајда бөјүк практик әһәмијјәтә маликдир.

Һидролотик парчаланмаја уғрамыш дузларын мәһлулу һәлмәшик ичинә диффузија етдикдә, һидролиз заманы әмәлә кәлмиш маддәләрин диффузија сүр'әти бирбириндән чох фәргләндикдә һидролиз дәрәчәси арта биләр. Мәсәлән, дәмир 3-хлорид мәһлулу силикат туршусу һәлмәшијинә диффузија етдикдә, онун һидролизиндән әмәлә кәлән дәмир 3-һидроксидин коллоид һиссәчикләринә вә әсасы дузлара нисбәтән хлорид туршусунун чох сүр'әтлә диффузија етмәси нәтичәсиндә, һәлмәшикдә төрәнән һидролиз күчләнир. Һәлмәшијә бир гәдәр гәләви вә фенолфталеин индикатору әлавә едилсә бу һадисә мүхтәлиф рәнкли тәбәгәләр шәклиндә мүшаһидә олуна билир. Тәчрүбә, сынаг шүшәсиндә алынмыш һәлмәшиклә апарылдыгда, шүшәнин дибиндә, ичәрисинә јухарыдан диффузија едән маддәләр һәлә дахил олмамыш чәһрајы рәнкли һәлмәшик тәбәгәси алыначагдыр. Ондан јухарыда нисбәтән тез һәрәкәт едән һидрокен ионлары илә рәнксизләшмиш тәбәгә вә нәһајәт, даһа јухарыда дәмирин әсас дузлары илә бојанмыш гонур рәнкли тәбәгә олачагдыр.

Дәмир 3-хлорид желатин һилмәшијинә диффузија етдикдә, дәмир дузларынын желатинә ашылајычы тә'сири нәтичәсиндә диффузија вә һидролитик парчаланма һадисәләри мүрәккәбләшир; бу һалда јухарыдакы "ашыланмыш" тәбәгә күчлү сурәтдә сыхылыр вә бунун нәтичәсиндә дә ади синерезисдә мүшаһидә олундуғу кими, су харич олунур.

Шишмәнин азалмасы, ја да үмумијјәтлә дисперс мүһитин ајрылмасы нәтичәсиндә һәлмәшик маддәсиндән галын мембранларын әмәлә кәлмәси "коллоид бағы"

адланан мәһшур һадисәни изаһ едир. Силикат мәһлулу ичәрисинә дәмир 3-сулфат вә ја дәмир 3-хлорид кристалы салынса, кристалын сәтһи, һидролиз мәһлулу олан туршунун (хлорид вә ја сулфат туршусу) натриум-силиката тә'сири нәтичәсиндә әмәлә кәлмиш силикат туршусу вә дәмир 3-һидроксид һәлмәшијинин назик тәбәгәси илә өртүләчәкдир. Һәлмәшик плјонкасы мембран ролуну ојнајыр вә һәмин мембрандан сујун диффузија сүр'әти илкин дуздакы ионларын вә һидролитик парчаланма мәһсулунун диффузија сүр'әтинә нисбәтән чох олдуғуна көрә, өртүјүн ичәрисиндәки мајенин һәчми һәмин өртүк партлајана гәдәр бөјүјәчәкдир (партлама, адәтән мәһлулун гатылығы ән аз олан јердә, јә'ни кристалдан ән узагдакы нөгтәдә олур). Партлајан јериндән ахан маје јени плјонка әмәлә кәтирир ки, бу да бир мүддәтдән сонра партлајыр вә и.а. нәтичәдә ағач кими шахәләнмә мәнзәрәси алыныр.

Һәлмәшикләрдә кристаллашма

Һәлмәшијин, бурулғаны азалдан структуру, бөјүк кристалларын әмәлә кәлмәси үчүн әлверишли шәраит јарадыр, чүнки мәркәзләрин вә ја кристаллашма рүшејмләринин әмәләкәлмә вә бөјүмә сүр'әти бурада диффузијанын јаваш кедән просесләри илә тәнзим олунур. Гарышдырма олмајан шәраити јаратмагла бөјүк кристалларын һәлмәшиксиз алынмасы да буну тәсдиг едир.

Һәлмәшик маддәси бөјүјән кристалын сәтһинә адсорбсија олундуғу заман һәлмәшикләр өзләрини горујучу маддә кими көстәрәрәк кристалларын сонракы бөјүмәсини дајандыра биләр.

Һәлмәшијин белә горујучу тә'сири һәлмәшик маддәсинин кимјәви хассәсиндән вә ону әмәлә кәтирән һиссәчикләрин дисперслик дәрәчәсиндән асылыдыр. Горујучу тә'сир силикат туршусу келиндә, демәк олар ки, мүшаһидә олунмур, һалбуки желатин һәлмәшијиндә һәмин тә'сир чох күчлү олур.

Һәлмәшикләрдә дөври кристаллашма һадисәси нәзәри чәһәтчә чох мараглыдыр (дөври кристаллашма һадисә-

сини бир чох алимләр өјрәнмишләр. Русијада бу мәсәлә илә Б.А.Догадкин вә Ф.М.Мемјакин мәшғул олмушлар).

Гаты күмүш-нитрат мәһлулунун дамчысы, тәркибиндә аз мигдарда калиум-бихромат олан желатин тәбәгәсинин үзәринә дамыздырылса, дамчы илә һәлмәшијин тоху-нан јериндә гырмызы-гонур рәнкли күмүш-бихромат чөкүнтүсү әмәлә кәләр. Бурада тамамилә чөкмә һадисәси кетмир, лакин күмүш-бихромат чөкүнтүсүнүн дамчысы әтрафында, ичәрисиндә һеч бир чөкүнтү олмајан тәбәгәләрлә ајрылмыш концентрик һалгалар шәклиндә чөкүнтү мүшаһидә олунур. Ајры-ајры һалгалар арасындакы мәсафә сабит олмур вә дамчы мәркәзиндән узаглашдыгча мүәјјән ганунаујғунлуг үзрә артыр.

Ејни һадисә сынаг шүшәси вә ја силиндр ичәрисиндәки һәлмәшијә мәһлул диффузија етдикдә дә мүшаһидә олунур. Лакин, фәрг ондан ибарәтдир ки, бу һалда һалгалар јох, дөври тәбәгәләр әмәлә кәлир. Һәлл олмајан чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәсинә сәбәб олан бир сыра реаксијаларын кедиши көстәрилән кимидир. Мәсәлән, чивә-јодид вә ја гурғушун-хроматдан ибарәт олан һалгалары, ја да тәбәгәләри магнезиум-һидроксид агар-агарында, желатиндә вә башга һәлмәшикләрдә алмаг мүмкүндүр.

Шишмә вә диффузија тәчрүбәләри апармаг үчүн һәлмәшикләрин һазырланмасы

Шишмә вә диффузија үзрә тәчрүбәләр апармаг үчүн сатышдакы желатини зәиф сиркә туршусу мәһлулунда ислатмагла алынан тәмизләнмиш желатин ишләдилир.

Сатышда олан желатиндән 50 г (вә ја доғранмыш һалда), температуру 10°С олан 3 л сиркә туршусу мәһлулуна салыныр (128 л мәһлула 1 грам/мол туршу). Гарышығы ара-бир шүшә чубугла гарышдырараг јарым саат сахлајырлар. Мәһлулу бошалдыб ону һәмин гатылыгдакы тәзә сиркә туршусу мәһлулу илә әвәз едирләр. Бу мәһлулда желатини тез-тез гарышдырмагла 10°С температурда јарым саат сахлајырлар. Сонра мәһлулу јенә бошалдыб

габагчадан 5^0С-јә гәдәр сојудулмуш дистиллә едилмиш су илә әвәз едирләр.

Јахшы гарышдырдыгдан сонра желатини сүзмәклә ајырыр (сүзүлмәдә сорулма үчүн колбаја салынмыш чини гыфдан истифадә етмәк әлверишлидир; бу колбанын ичәрисиндә су насосу васитәсилә лазыми сејрәклик јарадылыр) вә филтр 5-6 дәфә сојуг дистиллә едилмиш су илә јујулур. Бундан сонра желатини стәкана көчүрүр вә су һамамында гыздырмагла әридирләр (температур 40^0С-дән јүксәк олмалыдыр). Тәмизләнмиш вә әридилмиш желатинә, чүрүмәмәк үчүн аз мигдарда илыг дистиллә едилмиш суда һәлл олмуш тимол кристалы әлавә едирләр. Сонрадан да (лазым оларса) електролитдән тәмизләмәк үчүн јухарыда көстәрилән гајда илә тәмизләнмиш желатин һәлмәшијини електродиализатора кечирирләр вә беләликлә дә електролитдән тамамилә тәмизләјирләр.

Диффузијаны желатин һәлмәшијиндә, агар-агарда, силикат туршусу вә башга маддәләрин келләриндә мүшаһидә етмәк үчүн һәлмәшији вә кели јасты габларда, боруларда, сынаг шүшәләриндә вә силиндрләрдә һазырлајырлар.

Желатинин вә агар-агарын һәлмәшијини алмаг үчүн һәмин маддәләрин исти мәһлулларыны сојудараг желатинләшдирирләр. Желатинин 2%-ли мәһлулундан кифајәт гәдәр бәрк һәлмәшик алыныр, агар-агар үчүн исә 1-1,5%-ли гатылыг кифајәтдир.

Агар-агар һәлмәшији, һазырландығы шүшә габын диварына јапыша билмәдији үчүн әввәл һәмин габын диварыны, тәркибиндә калиум-бихромат олан желатинин дуру мәһлулу илә ислатмаг, сонра јүнкүлчә гурутмаг, бундан сонра исә габа желатинләшдириләчәк агар-агар мәһлулуну төкмәк мәсләһәт көрүлүр.

Маје шүшәнин дуру мәһлулуна һәлмәшикләшмә үчүн лазым олан мигдарда минерал туршу әлавә етмәклә силикат туршусунун кели алыныр.

Бә'зи һалларда һәлмәшик алыначаг маддә кәнар гатышыглардан вә чиркләрдән диггәтлә тәмизләнмәлидир. Әлбәттә, бунун үчүн диализ, ја да хүсусән електродиализ ән јарарлы үсулдур.

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. Резинин мүхтәлиф һәлледичиләрдә шишмәси

Ичәрисинә 50 мл ашағыдакы һәлледичиләрдән төкүлмүш кип шүшә тыхачлы банкалара вә ја бүксләрә, өлчүләри вә чәкиләри ејни олан резин парчалары салыныр:

Бензол	*Газолин*	*Етил ефири*
Толуол	*Глисерин*	*Етил спирти*
Скипидар	*Асетон*	*Нитробензол*
Етиласетат ефири		*Су*

Бу тәчрүбә үчүн көһнә велосипед камерасыны көтүрүб, мәсәлән, парчалары 1 $см^2$ олан бәрабәр һиссәләрә доғрамаг әлверишлидир. Ејни гајда илә резин бору да көтүрмәк олар.

Ики-үч күн кечдикдән сонра шишмиш резин парчаларыны бир-бир маједән чыхарыб ики филтр кағызы арасында гурудур вә тәрәзидә чәкирләр.

Мајеләрин һансында шишмә кетмәдији вә һансында шишмә јахшы кетдијини гејд едирләр.

Иш № 2. Хлорид туршусунун мүхтәлиф гатылыглы мәһлулларында желатин лөвһәләринин шишмәси

Әввәлдә көстәрилән гајда илә тәмизләнмиш желатинин 20%-ли мәһлулунда желатин лөвһәләри һазырланыр. Бунун үчүн лазыми мигдарда желатини техники тәрәзидә чәкиб бир нечә вахт шишмәк үчүн суда сахлајыр вә сонра су һамамында 40^0С-јә гәдәр гыздырмагла һәлл едирләр. Мәһлулу исти-исти дүз вә там үфүги гојулмуш шүшә сәтһ үзәринә төкүб, һәлмәшикләшмә үчүн сәрбәст бурахырлар.

Алынан һәлмәшик тәбәгәсинин галынлығы 0,5–1 мм олмалыдыр.

Тәгрибән бир күн кечдикдән сонра желатин тәбәгәсини шүшәнин сәтһиндән көтүрүб, саһәси 1–2 $см^2$ олан бир бојда кичик ләвһәләрә доғрајырлар. Бу гајда илә һазырланмыш ләвһәләри гурудуб сонракы тәчрүбәләр үчүн сахлајырлар.

Тәчрүбәдән әввәл 1–2 саатлыг ләвһәләр дистиллә олунмуш суја салыныр. Сонра судан чыхарылыр, ики филтр кағызы арасында гурудулур вә бүксә гојулараг чәкилир. Ләвһәләрин бүксә јаш һалда гојулмамасы: 1) тәрәзидә чәкилән заман онларын гурумасына јол вермәмәк үчүн, чүнки бу, тәчрүбәнин нәтичәсинә тә'сир едә биләр вә 2) HCl вә сујун аналитик тәрәзијә тә'сиринин гаршысыны алмаг үчүн зәруридир. Чәкилмиш ләвһәләрин һәр бирини 10 мл һәчминдә көтүрүлмүш мүхтәлиф гатылыглы хлорид туршусу мәһлулуна салыр вә шишмә үчүн онлары 2–3 саат һәмин мәһлулда сахлајырлар. Бундан сонра ләвһәләри мәһлулдан чыхарыр, филтр кағызы илә гурудур вә јенидән тәрәзидә чәкирләр. Бүксдәки мәһлулларын pH-ы pH–метр васитәси илә тә'јин олунур.

Алынан нәтичәләр Q=f(pH) әјриси шәклиндә көстәрилир, бурада Q - шишмә мигдарыдыр.

Тәчрүбә үчүн ашағыдакы сәккиз мәһлул көтүрүлүр:

1) 1 н HCl	*5) 0,001 н HCl*
2) 0,5 н HCl	*6) 0,0001 н HCl*
3) 0,1 н HCl	*7) 0,00001 н HCl*
4) 0,01 н HCl	*8) Дистиллә едилмиш су*

Иш № 3. Желатинин суда шишмәсинә гејри-електролит гатышыгларын тә'сири

Желатинин тәрәзидә чәкилмиш ејни мигдарлары ағзы кип шүшә тыхачла гапанмыш сәккиз шүшә банкаја салыныр, банкаларын ичинә ашағыдакы мәһлуллар төкүлүр:

1) Су
2) 0,25 М карбамид мәһлулу
3) 0,5 М карбамид мәһлулу
4) 0,5 М глисерин мәһлулу
5) 1,0 М глисерин мәһлулу
6) 2,0 М глисерин мәһлулу

Бир күн, ја бир гәдәр ондан аз вахт кечдикдән сонра мүхтәлиф мәһлуллара салынмыш желатин нүмунәләринин шишмәси чәки үсулу илә тә'јин едилир. Алынан нәтичәләр график шәклиндә көстәрилир: графикин абсис охунда карбамид вә ја глисерин мәһлунун гатылығы, ординат охунда исә онлара мүвафиг олан шишмәнин гијмәти өлчүлүр.

Иш № 4. Желатинин суда шишмә истилијинин өлчүлмәси

1 г јахшы гурудулмуш вә тоз һалына кәтирилмиш желатин назик дибли сынаг шүшәсинә вә ја дибинин әвәзинә резин тыхач тахылмыш шүшә боруја төкүлүр. Ичәрисиндә желатин олан сынаг шүшәси термометр вә гарышдырычы илә бирликдә, ичәрисинә 100 мл дистилла едилмиш су төкүлмүш Дүар габынын гапағына бәркидилир. Бир саатдан сонра гарышдырычыны ишә салыб, һәр дәгигәдән бир, 15 дәгигә мүддәтиндә температуру гејд едирләр. Температурун дәјишмәси бөјүк олмазса, 16-чы дәгигәдә шүшәни сындырыр вә ја тыхачы чыхарырлар; бу заман желатин Дүар габындакы суја дағылыр. Узун мүддәт температур дәјишиклији мүнтәзәм галана гәдәр температуру гејд етмәкдә давам едирләр.

"Температур-вахт" графикини гурараг 89-чу шәкилдә көстәрилдији кими график үсулла Δt тапылыр вә тәнлијә (6.9) әсасән q һесабланыр.

q-нү желатинин чәкиси гијмәтинә бөләрәк, желатинин суда шишмәсинин интеграл истилијини W тапырлар.

Калориметрин су еквиваленти габагчадан тә'јин олунмалыдыр.

Иш № 5. Каучукун вә ја резинин шишмә сүр'әтинин (һәчми үсулла) тә'јини

Резин (тәбии каучук даһа јахшыдыр) нүмунәсинин шишмә кинетикасыны толуолда, орта; пара; метаксилолда вә башга карбоидрокен һәллечиләриндә вә ја мүрәккәб ефирләрдән бириндә, мәсәлән, етиласетатда өјрәнмәк мүмкүндүр. Шишмәни, Б.А.Догадкин, ја да С-П (Санкт-Петербург Дөвләт Университети) чиһазында тә'јин едирләр. Ишә башламаздан әввәл нүмунәни аналитик тәрәзидә чәкирләр.

Тәчрүбәјә башламаздан әввәл чиһаз хромлу гарышыг, сонра да ади дистиллә едилмиш су илә тәмиз јујулур, нәһајәт спиртдә јахаланыр вә исти һава үфүрмәклә јахшы гурудулур.

Чиһазын тәмизләнмәси чох лазымдыр, чүнки чиһазын диварларынын исланма габилијјәти бундан чох асылыдыр. Бу да тәчрүбәнин нәтичәсинә күчлү тә'сир көстәрә биләр.

Б.А.Догадкин чиһазы, мајенин сәвијјәси борунун дәрәчәләрә бөлүмүш һиссәиндән јухарыда олмасы шәрти илә габагчадан маје илә долдурулур (јухарыдакы күрәчикдән долдурулмалы).

Сонра каучук вә ја резин лөвһәни тел васитәси илә чиһазын тыхачындакы шүшә гармагдан асырлар. Тыхачы өз јеринә тахараг елә чевирирләр ки, онун вә јуванын дешикләри бир-биринин үзәринә дүшсүн. Сонра да чиһазын дәрәчәләрә бөлүнмүш борусунда мајенин сәвијјәсини гејд едәрәк һәллечини еһтијатла ашағы күрәчикдән јухары күрәчијә чыхарырлар (чиһазын сағ тәрәфиндәки резин борудан һаваны үфүрмәклә). Бундан сонра краны бағлајыр вә тыхачы лазыми гајда илә чевирәрәк, јухары күрәчији харичи мүһитдән ајырырлар. Тәчрүбәнин башланма сааты-

ны гејд едирләр. Һәр 30 дәгигәдән бир маједи ашағы күрәчијә салыб јавашчадан краны ачмагла дәрәчәләрә бөлүнмүш боруда мајенин сәвијјәсини гејд едир вә јенидән ону күрәчијә чыхарырлар. Буну, шишмә дајанана гәдәр 4-5 саат мүддәтиндә давам етдирирләр.

Мүшаһидәнин нәтичәләри ашағыдакы чәдвәлдә јазылыр:

Тәчрүбәнин башланмасындан кечән вахт, дәг.	Боруда мајенин сәвијјәси	Мајенин боруда азалмасы, бөлкүләрлә	Мајенин боруда азалмасы ($см^3$ илә)

Алынан нәтичәләрә әсасән шишмә кинетикасыын графики гурулур:

$$\frac{x}{m} = f(t)$$

Бурада: x - удулан мајенин һәчми ваһидләрлә мигдары;
m - нүмунәнин күтләси;
t - заман вә шишмә сабити К тә'јин едилир.

Иш № 6. Һәлмәшикләрдә мүхтәлиф маддәләрин диффузија сүр'әти

Мис 2-сулфат, никел-сулфат, гырмызы Конго, фуксин, флуоресеин, дәмир 3-һидроксидин коллоид мәһлулу вә башга рәнкли маддәләрин 1%-ли мәһлулу һазырланыр.

Агар-агарын 2%-ли исти мәһлулу илә бир нечә сынаг шүшәси ејни һүндүрлүјә гәдәр долдурулур вә онлары сојуг суја салмагла желатинләшдирирләр. Агар-агар бәркијән кими сынаг шүшәләринә, һазырланмыш мәһлулларын һәрәсиндән 5 мл төкүр вә бир нечә күн сахлајырлар: сонра рәнкин һәлмәшијин ичәрисинә диффузија сүр'әтини гејд едирләр.

Иш № 7. Кимјəви реаксијаларын һəлмəшиклəрдə биртəрəфли јајылмасы

Калиум-дəмир 2 һексасианидин 0,2; 0,5; 1,0 вə 2,0 вə мис 2-сулфатын 1 н мəһлуллары һазырланыр.

Кинетометрин дəрəчəлəрə бөлүнмүш борусуну (90-чы шəклə бах) желатинин 3% вə ја 5%-ли мəһлулу илə долдурулуб сојуг суја салмагла желатинлəшдирирлəр; кинетометрин сағ тəрəфдəки борусуну 1 н мис 2-сулфат, солдакы борусуну исə калиум-дəмир 2-һексасианид мəһлулу илə долдурурлар; чиһазы узун мүддəт сакит вəзијјəтдə сахлајырлар.

Чүрүмəнин гаршысыны алмаг үчүн желатин мəһлулуна кичик тимол кристалы салынмасы мəслəһəт көрүлүр. Диффузија едəн һəр ики ахын бир-бири илə көрүшдүкдə мембран əмəлə кəлир ки, бу да мүəјјəн бир истигамəтдə бөјүјүр. Јухарыда көстəрилəн дузларын мəһлулу əвəзинə калиум-бихроматын 0,25; 0,5; 0,75 - 1 н вə гурғушун асетатын 1 н мəһлулларындан да истифадə етмəк олар.

Иш № 8. Нөвбəли кристаллашма

Желатин һəлмəшијиндə нөвбəли кристаллашманы гатылығы дојмуш гатылыға јахын олан натриум-һидрофосфат (Na_2HPO_4) һəлмəшији үчүн мүшаһидə етмəк олар. Белə мəһлул шүшə лөвһə үзəринə төкүлүб, əмəлə кəлмиш һəлмəшијин назик лөвһəлəри бир нечə вахт сахландыгда, бухарланма нəтичəсиндə тəркибиндə натриум-һидрофосфат кристаллары олан вə олмајан, нөвбə илə дүзүлмүш золаглар əмəлə кəлир.

Иш № 9. Метасиликат туршусу һəлмəшијиндə гургушун-јодид кристалларынын əмəлə кəлмəси

Сатышда олан маје шүшə мəһлулуну су илə 5 дəфə дурулашдырдыгдан сонра алынмыш мəһлулун 100 мл-и үзəринə 10 мл 1 н гурғушун-асетат мəһлулу төкүрлəр. Бу гајда илə алынмыш гарышығын үзəринə 1 н сиркə туршу-

су әлавә етмәклә стәканда вә ја сынаг шүшәсиндә ону желатинләшдирирләр. Һәлмәшијә калиум-јодид мәһлулу төкүрләр. Бу заман һәлмәшијин үзәринә чәлд гурғушун-јодид кристалларындан ибарәт тәбәгә галхыр. Бир мүддәтдән сонра исә һәлмәшијин даһа дәриндә олан тәбәгәләриндә гурғушун-јодидин кристаллашмасы башланыр ки, бу да онун гыжы јарпаглары кими јерләшән ири гәшәнк кристалларынын алынмасына сәбәб олур.

Иш № 10. Дөври һалгалар

120 мл дистиллә олунмуш суда 4 г желатин, 0,12 г калиум-бихромат мәһлулу һазырланыр. Һазырланмыш мәһлул јасты шүшә габлара, силиндрләрә вә ја сынаг шүшәләринә төкүлүр. Сонра 100 мл суда 8,5 г күмүш-нитрат һәлл етмәклә мәһлул һазырланыр.

Јасты шүшә габагдакы желатинләшмәдән алынмыш һәлмәшијин назик лөвһәси үзәринә 5 дамчы күмүш-нитрат мәһлулу дамыздырылыр.

Сујун тез бухарланмасы үчүн габын үстү гапагла, ја да саат шүшәси илә өртүлүр. Диффузија давам етдикчә бир сыра консентрик һалгалар алыныр.

Өлчү силиндриндә, ја да сынаг шүшәсиндәки һәлмәшик ичәрисинә күмүш-нитрат диффузија едәркән һәлмәшик үзәриндә апарылан ади тәчрүбәләрдә олдуғу кими бурада да мәһлул әмәлә кәлмиш һәлмәшијин үзәринә төкүлүр. Диффузија давам етдикчә күмүш-бихроматдан ибарәт олан бир сыра үфүги тәбәгәләр әмәлә кәлир; реаксија һәлмәшијин дәринлијинә јајылдыгча һәмин тәбәгәләрин арасындакы мәсафә дә артыр.

Гаты аммонјак мәһлулуну, тәркибиндә 10%-ли магнезиум-хлоридин һексаһидрат мәһлулу олан 3%-ли желатин һәлмәшијинә диффузија етдирдикдә чох бәзәкли һалгалар вә ја желатин һәлмәшијиндә дөври төрәмә алмаг олур. Бу һалда магнезиум-һидроксид ағ чөкүнтү шәклиндә, дөври оларак ајрылыр.

Желатиндә олан вә ја сүн'и әлавә едилмиш гатышыглар һәлмәшикләрдә чөкүнтүнүн дөври топланмасына чох тә'сир көстәрир.

Желатинин дағылма мәһсулларынын - желетозанын азачыг гарышығы чөкүнтүнүн дөври топланмасыны күчләндирир, лакин желатиндә дағылма мәһсулунун мигдары артдыгча һалгаларын әмәлә кәлмә сүр'әти азалыр, ја да

нәтиҹәсиндә әмәлә кәлмир. Үзви туршулар, мәсәлән, лимон туршусунун аз мигдарда гарышығы һалгаларын әмәлә кәлмәсинә көмәк едир.

Дағылма мәһсулларынын һалгаларын ритмик әмәлә кәлмәсинә тә'сирини мүшаһидә етмәк үчүн 6%-ли желатин мәһлулуну үч һиссәјә бөлүрлр; онлардан бирини јарым саат, икинчисини - 5 саат мүддәтиндә гајнадырлар. Һалгаларын әмәлә кәлмәсини гајнадылмыш вә гајнадылмамыш желатиндән һазырланан һәлмәшикләрдә мүшаһидә едирләр.

Лимон туршусунун тә'сирини мүшаһидә етмәк үчүн, тәркибиндә калиум-бихромат олан желатин мәһлулу үзәринә 2–5 мл 1%-ли лимон туршусу мәһлулу әлавә едәрәк күмүш-бихромат һалгаларынын әмәл кәлмәсини мүшаһидә едирләр.

Иш № 11. Диффузија заманы һидролиз

Дәмир 3-хлоридин суда 10, 5 , 1 вә 0,5%-ли мәһлуллары һазырланыр. Сынаг шүшәләрини 5%-ли желатин мәһлулу илә долдурурлар, желатинин үзәринә аз мигдарда гәләви вә чәһрајы рәнк алынана гәдәр бир нечә дамчы фенофталеин әлавә едирләр.

Желатинин һәлмәшикләшмәсиндән сонра сынаг шүшәләринә ејни һәчмдә мүхтәлиф гатылыглы дәмир 3-хлорид мәһлулу әлавә едилир вә узун мүддәт сахланыр.

Дәмир 3-хлоридин гаты мәһлулунун желатин ичәрисинә диффузија етмәси ашыланма һадисәси илә дә әлагәдардыр. Желатинин дәмир дузу илә ашыланмыш гәһвәји рәнкдәки үст тәбәгәси мајени ајыраг һәчмини кәскин сурәтдә азалдыр.

Иш № 12. Коллоид бағы

Сатышда олан маје шүшәни су илә 2 дәфә дурулашдырыб кениш боғазлы һүндүр шүшә габа төкүрләр. Габын дибинә дәмир 3-хлорид, кобалт-хлорид вә дәмир 2-сулфатһептаһидратынын (зағын) кичик кристаллары салыныр.

Бир гәдәр сонра (хүсусән, дәмир 3-хлорид көтүрүлдүкдә даһа тез) кристаллар ағач кими шахәләнән шәкил алыныр.

XVII ФӘСИЛ
СЕДИМЕНТАСИЈА АНАЛИЗИ

Седиментасија (лат.Sedimentum - чөкүнтү) анализи дисперслик дәрәчәси нисбәтән кичик олан (јә'ни тәркибиндәки һиссәчикләр нисбәтән ири олан) дисперс ситемләрдәки һиссәчикләрин өлчүсүнүн тә'јининдә тәтбиг едилир. Белә системләрә мисал олараг, мүхтәлиф тозшәкилли маддәләрин суспензијаларыны вә емулсијалары көстәрмәк олар. Коллоид һиссәчикләрин өлчүсүнүн ашағыда көстәрилән тә'јини үсуллары Стокс ганунуна әсасланыр; бу гануна көрә өзлүлүјү η олан мүһитдә, r радиуслу күрәчик шәкилли һиссәчијин V сүр'әтлә һәрәкәти заманы баш верән сүртүнмә гүввәси f ашағыдакы тәнлик үзрә ифадә олунур:

$$f = 6\pi\eta rV \qquad (17.1)$$

Коллоид һиссәчик јерин чазибә гүввәси тә'сири алтында вә сыхлығы d олан мүһитдә һәрәкәт едирсә, һиссәчик маддәсинин сыхлығы Д илә мүһитин сыхлығы d-нин фәргли олмасындан асылы олараг һәрәкәтин истигамәти ашағыја ја да јухарыја доғру јөнәләчәкдир. Суспензијаларда адәтән Д>d олур вә она көрә дә һиссәчикләр габын дибинә дүшүр. Емулсијаларда исә әксинә, чох вахт Д<d олдуғундан һиссәчикләр үзә чыхыр. Икинчисинә мисал олараг сүдүн үзүндә гајмағын алынмасыны көстәрмәк олар. Дисперс фаза һиссәчикләринә тә'сир едән ағырлыг гүввәси онун еһтимал едилән чәкисинә бәрабәрдир, јә'ни

$$F = \frac{4}{3}\pi r^3(Д - d)\cdot g \qquad (17.2)$$

F гүввәсинин тә'сири алтында һиссәчикләр мүнтәзәм артан һәрәкәтә кәтирилир. Лакин ағырлыг гүввәсиндән башга һиссәчикләрә, әкс истигамәтдә олан вә гијмәти тән-

лиjə (17.1) əсасəн сүр'əтлə дүз мүтəнасиб олараг артан сүртүнмə гүввəси дə тə'сир етдиjинə көрə, өзлүлүjү чох олан мүһитдə сүртүнмə гүввəси f ағырлыг гүввəсини F чох тез таразлашдырыр. Буна көрə сонракы һəрəкəт сабит сүр'əтə V малик олараг мүнтəзəмлəшир; тəнликлəрин (17.1 вə 17.2) сағ тəрəфлəрини бəрабəрлəшдирəрəк сүр'əти тə'jин етмəк олар:

$$V = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(Д - d) \cdot g}{\eta} \qquad (17.3)$$

(17.3) тəнлиjини r кəмиjjəтинə көрə һəлл едəрəк

$$r = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta V}{(Д - d) \cdot g}} \qquad (17.4)$$

алырыг.

Һəмин систем үчүн r вə (Д-d) сабит кəмиjjəтлəр олдуғуна көрə онлары C илə ишарə едирик:

$$C = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta}{(Д - d) \cdot g}}$$

Буну (C) тəнлиjə (17.4) дахил етдикдə практик мəгсəдлəр үчүн əлверишли олан ашағыдакы тəнлик алыныр:

$$r = C\sqrt{V} \qquad (17.5)$$

Тəнлик (17.1) jалныз кичик сүр'əтлə һəрəкəт едəн күрəчик шəкилли һиссəчиклəр үчүн доғрудур. Һиссəчиклəрин бир-биринин дүшмə сүр'əтинə тə'сир көстəрмəмəси үчүн онларын арасындакы мəсафə кифаjəт гəдəр бөjүк олмалыдыр. Нəһаjəт седиментасиjа апарылыан бору о гəдəр кениш олмалыдыр ки, онун диварларынын тə'сирини нəзəрə алмамаг мүмкүн олсун, чүнки диварларын jахынлығында һиссəчиклəрин чөкмə сүр'əти Стокс ганунуна табе

олмур. Лакин бу еффект диварларын јалныз јахынлығында көзә чарпыр вә нисбәтән кениш боруда ону нәзәрә алмамаг олур.

Әксәр суспензијаларда һиссәчикләрин формалары күрәчик шәклиндән фәргләнән формаларда олур. Белә суспензијаларын седиментасија анализи үсулу илә тәдгигиндә һиссәчикләрин тәнлијә (17.4) әсасән һесабланмыш радиусу хәјалән тәсәввүр едилән күрәчик шәкилли һиссәчикләрин радиусундан ибарәт олур ки, онлар да өјрәнилән суспензијадакы һиссәчикләрин сүр'әтинә ујғун сүр'әтдә чөкүрләр, белә һесабланмыш радиус еквивалент радиус адланыр.

Һиссәчикләрин сәтһи кәлә-көтүр исә онларын чөкмәси Стокс ганунуна табе олмур.

Ади суспензија вә емулсијадакы һиссәчикләр өз өлчүләринә көрә бир-бириндән чох фәргләнир. Седиментасија анализи јалныз ән бөјүк вә ән кичик һиссәчикләрин өлчүләрини мүәјјән етмәклә мәшғул олмајыб, ејни заманда дисперс системин дәнәвәрлијини вә фраксија тәркибини дә тә'јин едир; бу да һиссәчикләрин радиусунун мүәјјән интервалында ајры-ајры фраксијаларын фаизлә мигдарыны мүәјјәнләшдирмәјә имкан верир. (Ајдындыр ки, јохланылан суспензијада һиссәчикләрин кимјәви тәркиби ејни олмамалыдыр). Тозшәкилли һиссәчикләр дисперс мүһит һесаб олунан маједә нәзәрә чарпачаг дәрәчәдә шиширсә, седиментасија анализи ашағыда көстәрилән шәкилдә һиссәчикләрин өлчүләринин тә'јини үчүн јарарлы олмур. Өлчүләри микронун онда бир вә ја јүздә бир һиссәсинә бәрабәр олан һиссәчикләрин там седиментасијасына диффузија һадисәси манечилик төрәдир. Буна көрә дә ағырлыг гүввәсинин тә'сири јалныз седиментасија таразлығы јаранмасына сәбәб ола биләр.

А.В.Думански илк дәфә олараг (1910-чу ил) дисперс системләрин аналитик тә'јини мәгсәдләри үчүн сентрифуга тәтбиг етмишдир. Ондан бир гәдәр сонра Сведберг ултрасентрифуга ичад етмишдир, бу да јүксәк дисперсликли вә коллоид системләрин чөкмәсини мигдари чәһәтчә

өјрәнмәк үчүн мәркәздәнгачма принсипинә көрә ишләјән чиһаздыр.

Һазырда зүлали маддә молекулларынын вә коллоид һиссәчикләрин өлчүсүнү беләә ултрасентрифугалар васитәси илә тә'јин едирләр; мүасир гурулушлу ултрасентрифугаларда мәркәздәнгачма гүввәләри өз күчүнә көрә 500000–900000 дәфә јерин чазибә гүввәсиндән артыгдыр.

Седиментасија анализи үсуллары

Һәр һансы бир маддәнин, мәсәлән, тәбаширин суда суспензијасыны һүндүр силиндрә төкәрәк бир мүддәт сахладыгдан сонра асылы һалда олан маддәнин бир гисми габын дибинә чөкәчәк, мајенин јухары тәбәгәләри исә шәффафлашачагдыр. Дисперс фазанын чөкмә сүр'әтини өлчмәклә системин тәшкил олундуғу фраксијаларын дисперслик дәрәчәсини тә'јин етмәк олар.

Седиментасија анализинин бир нечә принсипләри мә'лумдур:

1) сакит маједә чөкмә сүр'әтинин өлчүлмәси;

2) ахан маједә һиссәчикләрин өлчүсүнә көрә дисперс фазанын фраксијалара ајрылмасы илә нәтичәләнән суспензијанын буланыглашмасы;

3) һиссәчикләрин өлчүсүнә көрә һава бурулғаны васитәсилә тозларын фраксијалара ајрылмасы;

4) мәркәздәнгачма саһәсиндә јүксәк дисперсли системдә чөкмәнин тә'јини вә с.

Әксәр һалларда биринчи принсипдән истифадә олунур. Бу принсипә әсасән седиментасијанын сүр'әти мүхтәлиф үсулларла тә'јин олуна биләр.

1) микроскоп васитәсилә билаваситә мүшаһидә етмәклә (микроскоп үсулу);

2) габын дибиндә, јахуд тәрәзинин көзүндә чөкүнтүнүн топланма сүр'әтилә (чәки үсулу);

3) чөкмә просесиндә, мүәјјән дәринликдә дисперс фаза гатылығынын дәјишмәсилә; бу һалда гатылыг суспензи-

јанын мүхтәлиф һиссәләриндән көтүрүлән нүмунәләрдә тә'јин едилир (долајы үсул);

4) чөкмә просесиндә һидростатик тәзјигин дәјишмәси илә;

5) чөкмә заманы суспензијанын сыхлығындакы дәјишиклик илә.

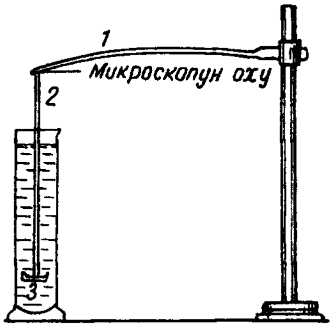
Икинчи вә дөрдүнчү үсуллар ән чох тәтбиг олунур.

А) Фигуровскинин седиментасија тәрәзиси

Мә'лумдур ки, чәки үсулу илә, јә'ни габын дибинә тәдричән јығылан чөкүнтүнү дөври олараг, ја да арасыкәсилмәдән чөкдүрмәклә, суспензијанын чөкмә сүр'әтини тә'јин етмәк олар. Бу үсул өз дәгиглијинә көрә ичәрисиндә аз мигдарда дисперс фаза, ја да јүксәк дисперсликли вә јаваш чөкән һиссәчикләри олан суспензијаларын анализиндә тәтбиг олуна биләр.

Бунун үчүн истифадә олунан ән садә вә һәссас чиһаз Фигуровскинин һидростатик седиментасија тәрәзисидир.

Тәрәзи (шәкил 91) шүшә вә ја кварс голдан ибарәтдир; бунун учу назикләшдирилмиш вә јоғун башы илә штативдә мөһкәм бәркидилмишдир. Голун назик учундакы гармаға, узун шүшә сап (2) васитәсилә галынлығы 0,2-0,5 мм гәдәр олан јүнкүл, дајаз габ (3) асылыр. Тәчрүбә шәраитиндән асылы олараг голун узунлуғу 20-дән 50 см-ә гәдәр ола биләр. Онун галынлығы, јоғун һиссәсиндә 2-3 мм-дән башлајараг, назик һиссәсиндә 0,2-0,3 мм олана гәдәр тәдричән азалмалыдыр. Јахшы һазырланмыш гол јүкүн тә'сири нәтичәсиндә бир јериндән јох, бүтүн узунлуғу боју деформасијаја уғрамалыдыр. Бу шәраитдә јүкүн аз дәјишмәсилә әлагәдар олан голун деформасијасы јүкүн мигдары илә дүз мүтәнасибдир.



Шәкил 91. Фигуровскинин седиментасија тәрәзиси

Тәчрүбә заманы голун деформасија дәјишиклији катетометр вә ја окулјар шкаласы олан, үфүги вәзијјәтдә гојулмуш узунфокуслу микроскоп васитәсилә өлчүлүр. Бу мәгсәд үчүн хүсуси шкалаја ишыг салан күзкүдән ибарәт олан башга оптик системләрдән дә истифадә етмәк олар.

Тәрәзинин һәссаслығы голун узунлуғундан вә галынлығындан асылы олур. Һәссаслығы чох бөјүк олан тәрәзиләр практик мәгсәдләр үчүн әлверишли дејилдир. Јүкүн 10^{-4}–10^{-5} г дәјишмәси илә әлагәдар олан голун деформасијасы нәтичәсиндә онун назик учунун вәзијјәтинин дәјишмәсинин микроскоп шкаласынын бир бөлкүсүнә ујғун олмасы практик мәгсәдләр үчүн кифајәтдир.

Бир чох өлчмәләрдә шүшә голун әвәзинә кварсдан һазырланмыш голдан истифадә етмәк даһа јахшыдыр, чүнки икинчисинин иши температур дәјишмәсиндән аз асылыдыр. Кварс вә ја шүшә телиндән һазырланмыш јајлы тәрәзидән дә истифадә етмәк олар. Јасты шүшә јај һазырламаг чәтин дејилдир. Бунун үчүн галынлығы 0,1-0,2 мм олан шүшә тели узадыб, сонра ону 3–6 см узунлугда һиссәләрә бөлүрләр. Бу һиссәләр газ лампасы аловунда кичик бучаг тәшкил етмәклә бир-биринә јапышдырылыр.

Бу үсулун әсас үстүнлүјү ондан ибарәтдир ки, онун васитәсилә тәркибиндә чәки етибарилә 0,2–0,001% дисперс фазасы олан дуру суспензијаларын тәдгиги мүмкүндүр. Гаты суспензијаларын чөкмәсиндә мүшаһидә олунан коагулјасија (ортокинетик коагулјасија), дуру суспензијаларда мүшаһидә олунмур.

Фигуровски тәрәзисинин икинчи бир үстүнлүјү дә ондан ибарәтдир ки, бу чиһазда суспензија чөкмәсинин һесабланма һүндүрлүјүнү дәјишдирмәк олур. Нисбәтән ири фраксијалы (r=40-60$^{\mu}$) вә ја сыхлығы јүксәк олан һиссәчикләрдән ибарәт олан суспензијалар үчүн чөкмә һүндүрлүјү 50–80 см көтүрүлүр: јүксәкдисперсли суспензијалар үчүн (r=1–5$^{\mu}$) бир нечә сантиметрлик һүндүрлүк кифајәт едәр. Ајдындыр ки, суспензијанын һүндүрлүјү азалдыгча һиссәчикләрин она мүвафиг олан чөкмә мүд-

дəти дə азалыр вə белəликлə дə анализ мүддəти гысалдылмыш олур.

Тəчрүбə белə апарылыр: чиһаз гурулур, голун вə һиссəлəрин мөһкəмлији јохланылыр. Ичиндə дисперс мүһит олан көз (3) силиндрин оху үзрə асылыр. Микроскоп јүклү голун учуна елə тушланыр ки, деформасија дəјишиклијини көстəрəн нишан микроскопун окулјар шкаласынын ашағы һиссəсиндə олсун. Микроскоп тəсвири əксинə көстəрдијинə көрə голун јүкү артдыгча нишан јухары галхачагдыр.

Тəдгиг олунан тоз бир литрə 0,2–2,0 г чəкидə көтүрүлмəклə чөкмə апарылан су илə долу силиндрə төкүлүр. Сонра суспензија 3–5 дəгигə мүддəтиндə јахшыча гарышдырылыр. Суспензијада һава габарчыглары əмəлə кəлмəмəк үчүн бəрк гарышдырмаг мəслəһəт көрүлмүр. Суспензијаны, учунда резин тəбəгə олан шүшə чубугла гарышдырмаг даһа јахшыдыр. Белə гарышдырычыны силиндрдə јухары вə ашағы һəрəкəт етдирмəклə дисперс фазаны суспензијанын бүтүн һəчминə јајмаг олур.

Мəһлулун гарышдырылмасы гуртаран кими дəрһал голун гармағына кечирилəн көз суспензијаја салыныр вə голун һəрəкəти дајанан кими микроскопла биринчи гејд апарылыр. Көзүн мəһлула салынмасы илə биринчи гејд арасындакы мүддəт 15–20 санијəдəн артыг олмамалыдыр.

Тəчрүбəнин əввəлиндə гејдлəр тез-тез апарылыр, сонралар исə гејдлəр арасындакы мүддəт кетдикчə артырылыр. Мəһлул тамам шəффафлашдыгча вə ја бир саат əрзиндə тəрəзинин голунун гəтијјəн һəрəкəт етмəдији һалда анализи гуртармаг олар. Икинчи һалда, јохланылан суспензијада дисперс фазанын үмуми мигдарына нисбəтəн чөкмəјəн һиссəчиклəрин мигдарыны мүəјјəнлəшдирмəк лазымдыр. Бунун үчүн илк суспензијаны вə тəчрүбəнин ахырында көзүн сəвијјəсинə кими көтүрүлəн суспензијанын сыхлыгларыны өлчмəк лəзымдыр.

Тəчрүбə заманы ашағыдакы гајдалара диггəт етмəк лазымдыр:

1) суспензијада температурун сабит олмасы;

2) тәчрүбә заманы дисперс мүһитин бухарланмамасы;

3) габын алтында, микроскопун көстәричиләринә тә'сир едә билән һава габарчыгларынын олмамасы.

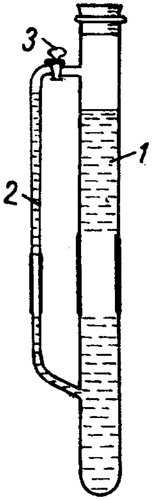
Өлчмәдән алынан гијмәтләрә әсасән абсис охунда вахты вә ординат охунда голун деформасија дәрәчәсини көтүрмәклә тәрәзинин көзүнә јығылан һиссәчикләрин күтләсинин замандан асылылыг әјриси гурулур. Әјринин сонракы ишләнмәси ашағыда көстәрилир.

Б) Вигнер седиментометри

Бу үсулда дисперс фазанын чөкмә сүр'әтини, Вигнер седиментометри васитәсилә суспензија сүтунунда һидростатик тәзјигин дәјишилмәсинә әсасән тә'јин едирләр.

Седиментометр, бирләшмиш габлар принсипинә әсасән гурулмушдур; голлардан биринә суспензија, икинчисинә исә тәмиз дисперс мүһит вә ја хүсуси чәкисинә көрә суспензијадан фәргләнән башга бир маје төкүлүр.

Мүасир седиментометр шүшә (1) габдан ибарәтдир; она да краны (3) олан һесаблајычы шүшә бору (2) бирләшдирилмишдир (шәкил 92).



Шәкил 92. Вигнер седиментометри

Чиһазын һүндүрлүјү тәгрибән бир метрә јахын олмалыдыр.

Һидростатик тәзјиг маје сүтунунун һүндүрлүјү илә маје сыхлығынын вурма һасилинә бәрабәр олдуғуна көрә

$$HДq=hdq \quad (17.6)$$

вә ја

$$\frac{H}{h} = \frac{d}{Д} \qquad (17.6)$$

јазмаг олар.

Бурада: H - кениш борудакы суспензијанын һүндүрлүјү;
h - назик борудакы мајенин (дисперс мүһитин) һүндүрлүјү;
d - дисперс мүһитин сыхлығы;
Д - суспензијанын сыхлығыдыр.

Тәнлији (17.6 а) бир сыра дәјишикликләрдән сонра ашағыдакы шәкилдә јазмаг олар:

$$h - H = \frac{h}{Д}(Д - d) = \frac{H}{d}(Д - d) \qquad (17.7)$$

Әксәр һалда дисперс мүһит кими судан истифадә едилир; тәчрүбә температуру 20^0-јә јахын олдугда сујун сыхлығыны d кичик хәта илә ваһидә бәрабәр гәбул етмәк олар: d=1

Назик борунун диаметри чох кичик олдуғуна көрә H практик олараг сабит һесаб едилә биләр. Суспензија вә дисперс мүһит сыхлыгларынын фәргини асылы һалдакы маддәнин мигдарына дүз мүтәнасиб һесаб едәрәк

$$Д - d = cp \qquad (17.8)$$

јазмаг олар вә демәли

$$h - H = c^1 p \quad \text{олур.}$$

Бурада: c вә c^1 сабит кәмијјәтләр;
p - суспензијалашдырылмыш маддәнин мигдарыдыр.

Заман кечдикчә һиссәчикләр чөкдүјүнә көрә суспензијанын сыхлығы Д кетдикчә азалыр; бунунла бәрабәр назик вә кениш борулардакы сәвијјәләрин фәрги дә, јә'ни h–H да азалыр. Бу фәрги өлчмәклә, замандан асылы олараг Д-нин дәјишилмәси һаггында мүһакимә јүрүтмәк олар.

Назик борудакы сәвиjjәни микроскоп васитәси илә гејд етмәклә чиһазын дәгиглијини артырмаг олур.

Тәчрүбә белә апарылыр. Чиһаз шагули вәзиjjәтдә штативә бәркидиләрәк мүмкүн гәдәр температуру сабит олан отагда гурашдырылыр. Чиһазын назик борусуну дисперс мүһит олан маје илә долдурурлар.

Кениш боруну тәдгиг олунан суспензија илә долдуран кими краны ачыр вә мүәjjән мүддәтдән бир (тәчрүбәнин әввәлиндә һәр 30 санијәдән бир, сонра исә һәр дәгигәдән бир вә даһа кеч) назик борудакы сәвиjjәнин вәзиjjәти гејд едилир. Бору чох назик олдугда исә капиллјарлығы нәзәрә алан дүзәлиш едилмәлидир.

Өлчмәнин нәтичәләри чәдвәлә јазылыр.

Кениш борудакы һүндүрлүјүн орта гијмәти H гејд едилир (кранын ачылма вахты сыфыр гәбул олунур).

Алынан нәтичәләрә әсасән h-H=f(t) әјрисини гуруб r-ин гијмәти тапылыр. Әввәлдә көстәрилдији кими пајланма функсијасынын әјриси гурулур.

Торзион тәрәзи

Седиментасија заманы чөкмүш һиссәчикләри торзион адланан тәрәзидә дә чәкмәк мүмкүндүр вә белә тәрәзиләрин јүкү, ән чоху 0,5 г вә ја 1 г олмалыдыр. 0,5 г јүклү тәрәзинин голундакы гырмаға асылмыш көзү алүминиум тәбәгәсиндән һазырлана биләр, јүкү 1 г олан тәрәзиләрдә исә нисбәтән ағыр шүшә көзләр истифадә едилә биләр (тәхминән Фигуровски чиһазында олдуғу кими). Торзион тәрәзиләрин гурулмасы вә онларла ишләмәк гајдасы чиһазла бәрабәр тәгдим едилән изаһат вәрәгәсиндә јазылыр.

Седиментасија сүр'әтини өлчмәздән әввәл чисмин чәкиси маје ичәрисиндә тә'јин олундуғуна көрә чәкидәки итки нәзәрә алынмалы вә она дүзәлиш едилмәлидир. Бунун үчүн тәрәзинин көзүнүн әввәл һавадакы чәкисини P_0, сонра маје мүһитиндәки чәкисини P тә'јин едирләр. Тәрәзинин көзүнү гурудуб јенидән азачыг гуру тозла бир-

ликдә һавадакы чәкисини P_0 тапырлар. Нәһајәт, ону ичәрисиндәки тозла бәрабәр еһтијатла (һәмин һүндүрлүкдә) маје ичәрисинә салыб бир дә чәкисини тә'јин едирләр. Чәкинин итмәсинә олан дүзәлиш $\frac{P^1 - P_0^1}{P - P_0}$ илә ифадә олунур.

Көстәрилдији кими Стокс тәнлији јалныз һиссәчикләрин дүз хәтт үзрә һәрәкәтиндә истифадә олуна биләр. Она көрә дә гарышдырма бу шәрти мүмкүн гәдәр сахлаја билән режимлә апарылмалыдыр. Тәчрүбә заманы гарышдырычы елә гурашдырылмалыдыр ки, гарышдырма јалныз шагули истигамәтдә мүмкүн олсун. Гарышдырычы 10–12 см узунлугда вә 1,5 см диаметриндә олан чубугдан (шүшәдән вә ја пластик күтләдән һазырланмыш чубугдан) ибарәтдир; онун учларындан биринә мөһкәм дајанан һалга кечирилир. Һалгаја бучаг тәшкил етмәклә үч мил бәркидилир вә бунлар седиментасијада олдуғуна ујғун олараг диби чох да назик олмајан әләк шәклиндә дүзәлдилмиш тәрәзи көзүнү сахлајыр. Һәмин көзү сахлајан милләр гарышдырычынын охуна көрә конус шәклиндә јерләшдирилмиш олур.

Тәчрүбә апармаг үчүн көтүрүлән силиндрин һүндүрлүјү елә сечилмәлидир ки, онун дибиндән тәрәзи көзүнүн дибинә гәдәр олан мәсафә 1,5–2 см (мәсафә чох олдугда нисбәтән ири һиссәчикләр нәзәрдән гача биләр), көзүн дибиндән мајенин сәтһинә гәдәр олан мәсафә исә 10–12 см олсун. Силиндрин диаметри елә олмалыдыр ки, онун диварлары илә тәрәзи көзүнүн кәнарлары арасындакы мәсафә 3–5 см олсун; мәсафә аз олдуғу һалда хүсуси еффектләр төрәнә биләр.

Силиндрә өлчүлмүш һәчмдә (адәтән 200–250 мл) маје төкүлүр, ораја торзион тәрәзинин голуна тахылмыш бош көз салыныр, көзүн дибиндән мајенин сәтһинә гәдәр олан мәсафәни h өлчмәклә, көзүн чәкиси тә'јин едилир. Сонралар ишин кедишиндә тәрәзи көзүнүн силиндр диварларына тохунмамасына вә силиндрин һәр тәрәфдән онун тәхминән бәрабәр мәсафәдә олмасына диггәт едилмәлидир.

Әләјин үстүнә бир гәдәр јохланылан тоздан сәпиб гарышдырычыны шагули истигамәтдә мүнтәзәм һәрәкәт етдирмәклә дибә чатана гәдәр мајеје салырлар, бу һалда маје әләјин дешикләриндән кечәрәк тозу исладыб ону маје сүтунунун бүтүн һүндүрлүјү боју јајыр. Сонра тоз әләјин үстүндән тамамилә јујулуб һәчмин бүтүн һиссәсинә мүнтәзәм суспензија шәклиндә јајылана гәдәр гарышдырычыны галдырыб ендирирләр (силиндрин дибиндә чөкүнтүнүн јығылмасына јол верилмәмәлидир). Тәчрүбәни тәкрар етмәк лазым олдугда, суспензијаны дәјишмәдән седиментасија апарылан тәрәзи көзүнү јухарыја галдырыб, елә әјирләр ки, онун саһәсинин бир һиссәси маје ичәрисиндә олсун. Беләликлә дә мили бармаг арасында сахламагла фырладыб чөкмүш тозу јујуб ахыдырлар. Сонра гарышдырычыны шагули вәзијјәтдә һәрәкәт етдирмәклә тозу системин бүтүн һәчминә јајырлар.

Гарышдырма заманы ири агрегатларын әмәлә кәлмәсинә јол верилмәмәлидир. Агрегатлар әмәлә кәлиб тез дибә чөкдүкдә, тәрәзинин көзүнү чәлд басыб сонра јухары галдырмагла онлары ләғв едирләр.

Биринчи мүшаһидәни 3–5 дәгигәдән сонра, сонракылары исә вахт интервалыны артырмагла апарырлар.

Суспензијадан чөкән һиссәчикләрин өлчүсүнү тәнлијә әсасән (4) һесабламаг мүмкүндүр. Лакин дисперс системи там характеризә етмәк үчүн һиссәчикләрин өлчүсү илә јанашы мүхтәлиф өлчүлү һиссәчикләрин мигдарыны да тә'јин етмәк лазымдыр. Буну, чөкмә әјрисини анализ етмәклә әлдә етмәк олар.

Чөкмә әјриси $Q=f(t)$ асылылығыны ифадә едир; бурада Q тәчрүбә башланғычындан t замана гәдәр алынан чөкүнтүнүн мигдары вә ја она мүтәнасиб кәмијјәтдир. Бу әјринин сыфыр нөгтәси чөкмәнин башланғычында ән кичик һиссәчикли фраксијаларын чөкмәсинә мувафиг олур. Әјринин сон нөгтәсинин ординаты тәчрүбә заманы чөкән дисперс фазанын үмуми мигдарыны характеризә едир.

Тәчрүбәдән алынмыш нәтичәләри тәһлил етдикдә ординат охунда Q-јә мүтәнасиб олан вә микроскопла гејд олунан голун назик учунун вәзијјәтинин дәјишмәси көтү-

рүлүр. Седиментометрдә алынан нәтичәләр үчүн чөкмә әјриси

$$h\text{-}H=f(t)$$

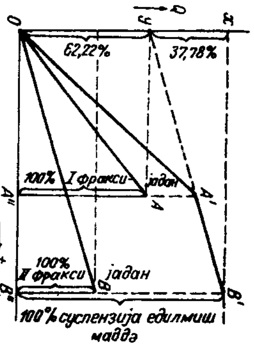
функсијасы илә гурулур.

Бурада h–H чиһазын назик борусундакы менискин илк вәзијјәти илә t замандакы вәзијјәти арасында олан фәргдән ибарәтдир (шәкил 92).

Гурулмуш чөкмә әјрисини график тәһлил етмәклә дисперс системин һиссәчикләринин пајланма әјрисини гурмаг олар. Әввәлчә аз мигдарда монодисперс, јә'ни һиссәчикләри ејни өлчүдәки фраксијалардан ибарәт олан системләрин чөкмәси кими садә һалы нәзәрдән кечирдикдә чөкмә әјрисинин тәһлили (һесабланма) принсипини ајдынлашдырмаг олар.

Монодисперс системдә һиссәчикләрин һамысында сүр'әт ејни олдуғуна көрә үмуми чөкмә сүр'әти $\frac{dQ}{dt}$ = const олур.

Беләликлә, монодисперс системләр үчүн чөкүнтүнүн јығылма сүр'әтини ифадә едән хәтт координат башланғычындан кечән вә абсис оху илә $\frac{dQ}{dt}$ бучағыны әмәлә кәтирән дүз хәттдән ибарәт олур. Бу бучағын гијмәти һиссәчикләрин өлчүсүндән вә дисперс фазанын гатылығындан асылы олур. Дүз хәттин узунлуғу, ичәрисиндә чөкмә һадисәси кедән силиндрин һүндүрлүјү вә һиссәчикләрин чөкмә сүр'әти илә тә'јин олунур.



Шәкил 93. Бидисперс системин чөкмә әјриси

Бидисперс (јә'ни ики монодисперс фраксијадан ибарәт олан) суспензијанын чөкмәси нисбәтән мүрәккәб шәклә маликдир (шәкил 93). Тәсәввүр етмәк олар

ки, сабит сүр'әтлә чөкән һәр ики фраксија һиссәчикләри, онларын өлчүсүнә вә бу фраксијанын гатылығына мүвафиг олан мүхтәлиф бучаг әмсалы тәшкил етмәклә, ОА вә ОВ дүз хәттләрини верир. Лакин һәр ики фраксијанын бирликдә чөкмәси заманы һәмин дүз хәттләр әвәзиндә топлајычы хәтт мүшаһидә едилир ки, бу хәттин абсис оху илә әмәлә кәтирдији бучаг һәр ики дүз хәттин (ОА вә ОВ) әмәлә кәтирдији бучагларын чәминә бәрабәр олур. Бөјүк өлчүлү һиссәчикләри олан фраксија тамамилә чөкдүкдә бу топлајычы хәтт сыныр (А нөгтәси) сонра АВ хәтти, һиссәчикләри нисбәтән кичик олан фраксијанын чөкмә сүр'әтини ифадә едән ОВ хәттинә паралел кедир. Икинчи фраксија тамамилә чөкдүкдә топлајычы хәтт икинчи дәфә сыныр (В нөгтәси), сонра исә хәтт абсис охуна паралел кедир.

Көстәрилдији кими һәр фраксијанын ајры-ајрылыгда билаваситә алына билинмәјән чөкмә хәттини топлајычы хәтт васитәсилә алмаг мүмкүндүр.

93-чү шәкилдән көрүндүјү кими јекунлашдырычы хәттин A^IB^I парчасыны ординат оху илә кәсишәнә гәдәр давам етдириб вә кәсишмә нөгтәси у-дән абсис охуна паралел олараг дүз хәтт чәкдикдә бу хәттин A^IA^{II} парчасыны кәсән А нөгтәси, һиссәчикләри ири олан фраксијанын чөкмә хәттинин сон нөгтәсиндән ибарәт олур. Координат башланғычындан yB^I хәттинә паралел чәкилән ОВ хәтти - B^IB^{II} парчасыны В нөгтәсиндә кәсир ки, бу да һиссәчикләри хырда олан фраксијанын чөкмә хәттинин сон нөгтәсидир.

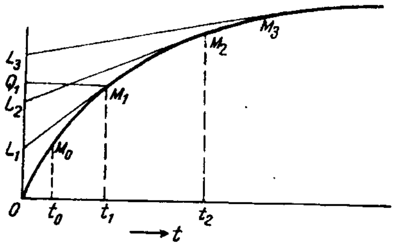
Һәр ики фраксијанын чөкмә әјрисиндәки сон нөгтәләринин ординатлары һәмин фраксијаларын (күтләјә көрә) үмуми мигдарыны ифадә едирсә, јәгиндир ки, топлајычы хәтт үзәриндәки B^I нөгтәсинин ординаты суспензијалашдырылмыш маддәнин һәр ики фраксијасынын үмуми мигдарыны (100%) көстәрир. Ајдын олур ки, оу вә ух парчалары суспензијалашмыш маддәнин үмуми мигдарына нисбәтән һәр ики фраксијанын фаизлә нисби мигдарыны көстәрир.

һиссәчикләрин чөкмә сүр'әтини, һәр фраксијанын там чөкмәдији вахт илә (топлајычы чөкмә хәттиндәки сынма нөгтәләринә мүвафиг олан вахт илә) әвәз едәрәк тәнлијә (4) әсасән һәр ики фраксија һиссәчикләринин радиусларыны һесабладыгда суспензијадакы һиссәчикләрин пајланма диаграмыны гурмаг олар.

Тамамилә охшар мүлаһизәни уг дисперсли суспензија һаггында да јүрүтмәк олар.

Әксәр һалда тәчрүбәдә нә монодисперс вә нә дә үчдисперс суспензијалара раст көлмәк олмур. Адәтән һиссәчикләри мүхтәлиф өлчүлү олан полидисперс суспензијалара тәсадүф олунур ки, бунларда һиссәчикләри ејни өлчүдә олан фраксијаларын һәгиги мигдарыны мүәјјән етмәк мүмкүн олмур. Буна көрә дә седиментасија анализи васитәсилә алынан суспензијанын чөкмә сүр'әтини ифадә едән әјриләр дүз хәтт олмајыб, чох һалларда парабола шәкилли олур (шәкил 94).

Полидисперс суспензијанын чөкмә һадисәсини көздән кечирәк.



Шәкил 94. Полидисперс суспензијанын чөкмә әјриси

Чөкмә һадисәси башланмамыш (94-чү шәкилдә «О» нөгтәси) мүхтәлиф фраксијаларын һиссәчикләри суспензија дахилиндә мүнтәзәм сурәтдә јајылмыш олур.

Чөкмәнин илк анларында бүтүн фраксијалар системдә иштирак едир вә ваһид заманда маддәнин мигдары

$$\frac{dQ}{dt} = \text{const} \quad \text{олур.} \qquad (17.9)$$

Бу онунла изаһ олунур ки, һиссәчикләриән бөјүк олан биринчи фраксија һәлә чөкмәдији үчүн, чөкмә әјрисинин вахтдан асылы олараг дәјишмә характери моно-

дисперс системләрин седиментасијасында олдуғу кимидир. 94-чү шәкилдә көстәрилән әјринин дүзхәттли саһәси OM_0 $t-t_0$ кәмијјәтинә гәдәр һәмин һала мувафиг олур. Һәмин андан башлајараг, јә'ни $t>t_0$ һаллары үчүн $\frac{dQ}{dt} \neq const$ олур вә суспензијадан чөкән маддәнин мигдары ΔQ ашағыдакы тәнликлә ифадә олунур:

$$\Delta Q = Q_0 + t\frac{dQ}{dt} \qquad (17.10)$$

Бурада Q -һиссәчикләринин радиусу тәнлијә (17.4) әсасән һесабланмыш r-дән бөјүк олан вә суспензијадан тамамилә чөкүб ајрылан фраксијанын (ја да фраксијаларын) бүтүн һиссәчикләринин күтләсидир; тәнликдән (17.4) r-и һесабладыгда сүр'әтин V гијмәти һиссәчикләрин кетдији максимал мәсафәнин замана t олан нисбәтилә әвәз едилмәлидир. $t\frac{dQ}{dt}$ - кәмијјәти радиусу r-дән кичик олан дикәр фраксија һиссәчикләринин күтләсинә бәрабәрдир. M_1 нөгтәсинә ујғун олан ΔQ-нүн гијмәтинә, M нөгтәсиндән абсис охуна гәдәр паралел чәкилән M_1Q дүз хәттинин ординат охунда кәсдији OQ_1 парчасы мувафиг олур, $t\frac{dQ}{dt}$-нин гијмәтинә исә M_1 нөгтәсиндән чәкилән тохунанла M_1Q_1 хәттинин ординат охундакы кәсикләри L_1Q_1 парчасы мувафиг олур.

$Q_0=\Delta Q-t\frac{dQ}{dt}$ олдуғуна көрә 94-чү шәклин ординатындакы OL_1 парчасы Q_0-ин гијмәтинә мувафигдир. Буна охшар олараг әјридә M_2M_3 вә саир нөгтәләр көтүрүб, онлара тохунан хәттләр чәкмәклә ординатда L_1, L_2, L_3, L_4 вә и.а. парчалар алыныр. L_1 вә L_2 парчасы һиссәчикләринин радиусу r_1-дән кичик вә r_2-дән бөјүк олан t_2 мүддәти әрзиндә чөкән фраксијаја мувафиг олур. Беләликлә, суспензијаны, һиссәчикләри мүхтәлиф өлчүлү олан чохлу

фраксијалара ајырмаг мүмкүндүр. Һиссәчикләри r_n илә r_{n+1} арасында олан фраксијанын фаизлә мигдары ашағыдакы кими тә'јин олунур:

$$M = \frac{F_n \cdot F_{n+1}}{OJ\infty} \cdot 100$$

Бурада: $OJ\infty$ - әјринин ән бөјүк ординаты кими тапылыр.

Ән бөјүк күтләли һиссәчијин радиусуну тә'јин етмәк үчүн маддәнин чәки мигдарынын пајланма әјрисини гурмаг лазымдыр. Маддәнин чәки мигдарынын пајланма функсијасы f(r) васитәсилә радиусу ваһидә бәрабәр олан интервалда (мәсәлән 1) һиссәчикләрин (суспензија олунмуш маддәнин бүтүн күтләсинә нисбәтән фаизлә) күтләсини һесабламаг олар.

Мәсәлән, бүтүн суспензијадакы маддә мигдары ΔQ олуб, онун өлчүләри r_1 илә r_2 арасында ($r_1-r_2=\Delta r$) дәјишилән һиссәчикләр пајына дүшүрсә, $F(r) = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$ олар.

Пајланма функсијасынын графикини гурмаг үчүн чөкмә әјрисинин кәскин әјрилијә малик олан јерләриндә M_0, M_1, M_2,..M кими (5-дән 15-ә гәдәр) бир сыра нөгт ә-ләр сечилир. Әјрилик дәрәчәсини лекал васитәсилә јохламаг олур. Бу нөгтәләрин абсисләри t_0, t_1, t_2,.t_n көстәрилән шәраитдә мүвафиг фраксијаларын чөкмәсинин сонуна мүвафиг олур.

Биринчи M_0 нөгтәсини әјринин дүз һиссәсинин ахырында, сон нөгтәсини исә әјринин абсис охуна паралел олан дүз хәттә кечдији јердә, јә'ни чөкмә тамамилә гуртардыгда көтүрмәк лазымдыр.

Һиссәчикләрин кетдији максимал мәсафәләри t_1, t_2, ... t_n заманларына бөлмәклә алынан v_1, v_2, ... v_n сүр'әтләри һесабланыр вә онларын гијмәтләрини (17.4) јеринә јазараг, бу вахтлар әрзиндә тамамилә чөкмүш һиссәчикләрин радиусуну тә'јин едирләр.

M_1, M_2 нөгтәләриндән әјријә тохунан хәтләр чәкилир вә һәмин хәтләрин ординат охуну кәсдији нөгтәләр арасындакы L_1, L_2, L_3, L_4 вә и. а. мәсафәләрин OL парчасына олан нисбәти фаизлә һесабланыр.

Гурулмуш әјринин мүәјјән һиссәсиндә тохунанла әјри бир-биринин үзәринә дүшдүјү һалларда-ординатын гурулмасы вә г-ин һесабланмасы үчүн лазым олан нөгтә вахтын ән бөјүк гијмәтинә ујғун көтүрүлүр.

Тапылмыш гијмәтләрә әсасән чәдвәл тәртиб едилир:

Вахт t	Радиус г	$г_{op} = \frac{г_n + Г_{n+1}}{2}$	$\frac{L_n \cdot L_{n+1}}{OJ\infty}$	$\Delta г = г_n - г_{n+1}$	F(t)

Чәдвәл јазылдыгдан сонра абсис охунда орта радиусун $г_{op}$ гијмәтини, ординат охунда исә онлара мүвафиг олан F(г)-ин гијмәтини көтүрмәклә пајланма әјриси гурулур. Әјринин максимумуна мүвафиг олан һиссәчикләрин радиусу күтлә е'тибары илә ән чох олан фраксијаја аид олур. Һиссәчикләринин радиусу $г_1$ вә $г_2$ арасында олан фраксија күтләсини фаизлә тә'јин етмәк үчүн, әјринин - $г_1$, $г_2$ ординатлары вә абсис оху илә һүдудланмыш саһәсини әјри илә абсис оху арасындакы бүтүн саһәјә олан нисбәтини 100-ә вурмаг лазымдыр.

Пајланма әјрисини башга үсул илә дә гурмаг мүмкүндүр. Бунун үчүн чөкмә әјриси үзәриндә ики нөгтә сечилир. Нөгтәләрин бири M_0 әјринин там башланғычында (онун дүз хәтли һиссәсинин сонунда), икинчиси исә M_∞ әјринин сонунда (онун абсис охуна паралел олан дүз хәттә кечән һиссәсиндә) көтүрүлүр. Һиссәчикләрин кетдији максимум мәсафәни t_0 вә t_∞ мүддәтләринә бөлмәклә онларын һесабланмыш сүр'әтинин гијмәтини тәнликдә (17.4) јеринә јазараг, һәмин тәнлијә әсасән $г_0$ вә $г_\infty$ тә'јин олунур.

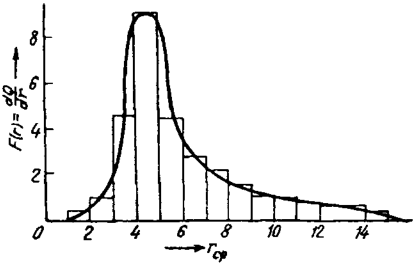
Алынмыш r_0-r_∞ интервалы истәнилән мигдарда r_0-r_1, r_1-r_2, $r-r_n$ бәрабәр интерваллара бөлүнүр вә сонра r_1, r_2 вә и.а. гијмәтләринә ујғун олан t_1, t_2, t_n кәмијјәтләри һесабланыр. Сонра һәмин нөгтәләрдән әријә, ординат оху илә кәсишәнә гәдәр тохунан хәтләр чәкилир вә чәдвәл тәртиб олунур.

Чәдвәлә әсасән абсис охунда r_{op} вә ординат охунда $F(r)=\frac{dQ}{dr}$ гијмәтләрини көтүрмәклә пајланма әјриси гурулур (шәкил 95).

Һиссәчикләрин радиусунун гијмәтини номограм васитәсилә тә'јин етмәк олар. Номограм бир сыра шагули дүзүлмүш шкалалардан ибарәтдир ки, онларын үзәриндә мүхтәлиф логорифмик мигјасда, Стокс тәнлијинә дахил олан кәмијјәтләрин ардычыл дәјишмәси гејд едилмишдир.

Һиссәчикләрин радиусунун тапылма әмәлијјаты беләдир: дисперс фаза вә дисперс мүһит сыхлыгларынын фәргинә (1а шкаласы) вә мүһитин өзлүлүјүнә (1б шкаласы) әсасән Стокс тәнлији сабитинин (шкала 1) гијмәтини тапырлар. Чөкмә һүндүрлүјү (2б шкаласы) вә һәмин фраксијанын ајрылма мүддәти (тохунанын топланма әјрисиндән гопма заманы, 2а шкаласы) $\sqrt{V}$-нин гијмәтини верир (шкала 2). Стокс тәнлији сабитинин тапылмыш гијмәтилә $\sqrt{V}$ бирләшдирән вә радиуслар шкаласына гәдәр (шкала 3) давам етдирилән хә-јали дүз хәттин кәсишмә нөгтәсинә көрә һиссәчијин радиусу тә'јин олунур.

Тәбиидир ки, һәмин номограма әсасән анализин мүвафиг шәртләринин сечилмәси үчүн чох вахт лазым олан мүхтәлиф әкс мәсәләләри һәлл етмәк мүмкүндүр.



Шәкил 95. Пајланма әјриси

Пајланма әјрисинин аналитик үсул илә һесабланмасында даһа дәгиг нәтичәләр әлдә етмәк мүмкүн олур.

Седиментасија әјриси ашағыдакы тәнликлә ифадә олунур:

$$Q = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0} \qquad (17.11)$$

Бурада: Q - бәрк фазанын чөкмүш һиссәсинин фаизлә мигдары;
τ - дәгигә илә өлчүлән вахт;
τ_0 вә Q_m - сабит кәмијјәтләрдир.

Q_m>100 седиментасија әјрисинин сечилмиш нөгтәсинә чәкилмиш тохунанла ординат охундакы парчанын тә'јин етдији чөкмүш тозун бүтүн мигдары Q_0 илә ишарә олуна биләр.

$$Q_0 = Q - \frac{dQ}{d\tau} \cdot \tau$$

Тәнлијин (17.11) диференсиалыны алыб төрәмәнин гијмәтини вә еләчәдә тәнликдән Q-ин гијмәтини јеринә јазараг ашағыдакы ифадәни алырыг:

$$Q_0 = Q_m \left(\frac{\tau}{\tau + \tau_0}\right)^2 \qquad (17.12)$$

Стокс тәнлијиндәки әмсаллардан сантиметри микрона (һиссәчикләрин радиусу үчүн), санијәни дәгигәјә (чөкмә мүддәти үчүн), пуазы сантипуаза (мүһитин өзлүлүјү үчүн) чевирдикдән вә сабитләрин һамысыны һесабладыгдан сонра радиус квадратынын гијмәти үчүн алырыг:

$$r^2 = H \frac{\eta}{\Delta\gamma} \cdot \frac{h}{\tau} \quad \text{вә} \quad r_0^2 = 71 \frac{\eta}{\Delta\gamma} \cdot \frac{h}{\tau_0}$$

Бурада: r - һиссәчијин микронла радиусу;
η - мүһитин сантипаузла өзлүлүјү;
Δγ - бәрк вә маје фаза сыхлыгларынын фәрги;
h - һиссәчикләрин чөкмәсинин сантиметрлә һүндүрлүјү;
τ - дәгигә илә чөкмә мүддәтидир.

Тәнликдә (17.12) τ-нын гиjмәтини r илә әвәз едәрәк:

$$Q_0 = Q_m\left(\frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2}\right)^2 \qquad (17.13)$$

вә jа

$$Q_0=Q_m\alpha^2$$

ифадәсини алырыг.

Бу тәнлик паjланманын интеграл функсиjасындан (топланма функсиjасындан) ибарәт олан һиссәчикләрин радиусу артдыгча функсиjалар мигдарынын тәдричән артмасыны көстәрир.

Аjдындыр ки, функсиjанын гиjмәтини, jә'ни гыса интервалдакы радиуслара мүвафиг олан хырдаланмыш фазанын мигдарыны алмаг үчүн

$$\Delta Q_0 = Q_m\left(\alpha_1^2 - \alpha_2^2\right) \text{ олмалыдыр.}$$

Бурада 1 вә 2 индексләри радиусларын габагкы вә сонракы гиjмәтләринә мүвафиг олур. Фраксиjаларын чәми 100%-ә jахын олмалыдыр.

Паjланманын дифференсиал әjриси (шәкил 95) тәнлиjин (17.13) диференсиалы алындыгдан сонра (паjланма функсиjасы F-и ваһидин һиссәләри илә ифадә етмәклә) алына биләр.

$$F = \frac{dQ_0}{dr} = \frac{4Q_m}{100} \cdot \frac{r_0^4 \cdot r}{\left(r_0^2 + r^2\right)^3} \qquad (17.14)$$

Бу тәнлик үзрә һесабламаны садәләшдирмәк үчүн, ону $\alpha = \frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2}$ кәмиjjәти илә ифадә едәк, о һалда

$$F = \frac{4Q_m}{100r_0}\alpha^2\sqrt{\alpha(1-\alpha)} = \frac{4Q_m}{100r_0}\varepsilon \qquad (17.15)$$

Функсија ε јалныз α-дан асылыдыр, буна көрә дә, 0,1 илә 0,99 арасындакы мухтәлиф α-лара мүвафиг олан ε-нин јүздә бир дәгигликлә гијмәтләринин чәдвәлини бир дәфәлик тәртиб едәрәк вә ε-ны $\frac{4Q_m}{100r_0}$-ә вуруб, пајланма функсијасыны алмаг олар.

Тәнлији (17.11) хәтти шәкилдә

$$\frac{\tau}{Q} = \frac{\tau_0}{Q_m} + \frac{\tau}{Q_m}$$

көстәрәрәк Q_m вә r_0 сабитләрини тапмаг мүмкүндүр; ординат охунда $\frac{\tau}{Q_m}$ абсисдә исә τ-ни көтүрдүкдә дүз хәтт алыныр ки, бурада мејл бучағынын котанкенси Q_m-ә, ординат охундакы парча исә $\frac{\tau}{Q_m}$-ә мүвафиг олур. Q_m мә'лум олдугда τ_0 илә r_0-ын тапылмасы чәтин дејилдир.

Һиссәчикләрин радиусларынын ән кичик r_k пајланма фраксијасынын максимал гијмәтинә мүвафиг олан, еһтималы ән чох олан r_e вә максимум гијмәтә мүвафиг олан r_M кәмијјәтләрини тә'јин едәк.

Биринчиси тәнликдән (17.13) Q_0 = 100 олдугда

$$r_k = r_0\sqrt{O_1\angle\sqrt{Q_m} - 1} \qquad (17.16)$$

алыныр.

Икинчиси, тәнлији дифференсиаллајыб төрәмәни сыфыра бәрабәр едәрәк:

$$r_e = \frac{r_0}{2.24} \qquad (17.17)$$

алыныр.

Үчүнчүсү исә F функсијасынын $r = \infty$ олдуғда сыфыра јахын олмасыны фәрз едәрәк алмаг олар:

$$r_M = 3r_0 \qquad (17.18)$$

Полидисперслик дәрәчәси, jә'ни ән кичик радиусун максимал радиуса олан нисбәти белә ифадә олуна биләр:

$$\delta = \frac{r_K}{r_M} = \frac{\sqrt{0.1\sqrt{Q_m} - 1}}{3} \qquad (17.19)$$

Тәнликләрин (17.18) вә (17.19) мүгаjисәси көстәрир ки, тозун әсас күтләсинә мүвафиг олан вә буна көрә дә системин дисперслиjини характеризә едән һиссәчиjин еһтималы ән чох олан өлчүсү r_e jалныз r_0-дан, вә системин полидисперслиjини характеризә едән δ–Q_m-дән асылы олур. Буна әсасән r_0 системин дисперслик әмсалы, Q_m исә онун полидисперслик әмсалы кими саjылыр.

Q-ну фаизлә ифадә етмәк үчүн тәрәзи көзүнә чөкмүш тозун мигдарыны билмәк лазымдыр ки, бу ашағыдакы ифадә үзрә һесабланылыр:

$$P_K = \frac{\pi r^2 hc}{V} \cdot \frac{\gamma - \gamma_0^2}{\gamma}$$

Бурада: r - тәрәзи көзүнүн радиусу;

h - чөкмә һүндүрлүjү;

c - тозун мг-ла чәкиси;

V - тозун jаjылдығы маjенин һәчмидир;

γ вә γ_0 - бәрк вә маjе фазаларынын сыхлығыдыр.

Лакин бир сыра сәбәбләрә көрә $\frac{\gamma - \gamma_0}{\gamma_0}$ кәмиjjәтинин һесабланмыш гиjмәти онун тәчрүбәдә тапылмыш гиjмәтинә уjғун олмур. Буна көрә дә ону тәчрүбә jолу илә тә'jин етмәк лазымдыр.

Бунун үчүн тозун аз мигдарыны (200–300мг) тәрәзинин көзүндә әввәл һавада, сонра исә апарылан маjе ичәрисиндә чәкирләр. Маjе ичәрисиндәки чәкинин һавадакы

чәкијә олан нисбәти, $\frac{\gamma-\gamma_0}{\gamma}$ кәмијјәтинин тәчрүби гијмәтинә бәрабәрдир.

1-1,5 саат мүддәтиндә тозун һесабланмыш мигдарына нисбәтән ондан 75-80% чөкәрсә, алынан нәтичәләр гәнаәтбәхш һесаб олунур. Чох узун давам едән чөкмәни көзләмәјин мә'насы јохдур, чүнки γ вә γ_0 әмсалларыны там олмајан седиментасија әјрисинә әсасән дә һесабламаг мүмкүндүр.

Маддәнин чәки мигдарынын пајланма фунсијасындан F (r) башга бә'зи һалларда һиссәчикләр сајынын пајланма функсијасыны (r) гурмаг тәләб олунур.

F (r) dr - һиссәчикләринин радиусу r илә r+dr арасында олан суспензијадакы һиссәчикләрин нисби күтләсини ифадә етдији һалда, N (r) dr һәмин шәраитдә һиссәчикләрин нисби сајыны көстәрир.

F(r) илә N(r) ашағыдакы тәнликлә әлагәдардыр.

$$F(r)dr = \frac{4}{3}\pi r^3 ДN(r)dr \qquad (17.20)$$

Бурада: $\frac{4}{3}\pi r^3 Д$ - ајры-ајры һиссәчикләрин күтләсидир.

Бурадан да

$$N(r) = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{1}{r^3 Д} F(r) \qquad (17.21)$$

Бир сыра һалларда дисперс системин хүсуси сәтһини тә'јин етмәк лазым олур. Бунун үчүн S (r) функсијасыны билмәк лазымдыр; һәмин функсија, радиуслары r илә r+dr арасындакы һиссәчикләрин сәтһ саһәсини тә'јин едир.

S (r) функсијасы үчүн јухарыдакына охшар олараг:

$$S(r)\,dr \rightarrow 4\pi r^2 N(r)\,dr \qquad (17.22)$$

јазмаг олар.

Бурада: $4\pi r^2$ - бир һиссәчијин сәтһидир.

Тәнлијә (17.21) әсасән ашағыдакы ифадә алыныр:

$$S(r) = \frac{3}{rД} F(r) \qquad (17.23)$$

Лакин хүсуси сәтһин бу гајда илә һесабланмасы дәгиг нәтичә вермир, чүнки бәрк маддә һиссәчикләринин сәтһи чох һалларда киринтили-чыхынтылы олдуғуна көрә онларын һәгиги сәтһи јухарыдакы тәнлијә әсасән һесабланмыш сәтһдән чох бөјүк олур.

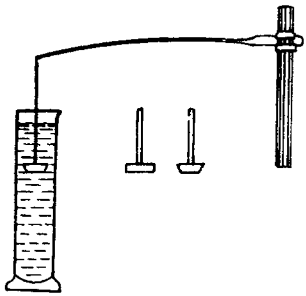
Гејд едәк ки, емулсијаларын тәбәгәләшмәси седиментасијаја охшар һадисәдир, фәрг јалныз ондан ибарәтдир ки, емулсијада дисперс фазанын сыхлығы дисперс мүһитин сыхлығындан кичик олдуғуна көрә Д<d, јағ дамчылары тәбәгәләшмә заманы јухары галхыр. Бә'зи һалларда јухары галхан дамчылар өз өлчүләрини мүһафизә едәрәк «гајмаг» адланан төрәмә әмәлә кәтирир, чох вахт исә онларын бир-бирилә бирләшмәси нәтичәсиндә коалессенсија һадисәси баш верир.

Техники чәһәтчә мүһүм сајылан емулсијаларда фазаларын сыхлығы (Д вә d) арасындакы фәрг адәтән чох кичик олдуғуна көрә емулсијанын тәбәгәләшмәси нәтичәсиндә системин хүсуси чәкиси аз дәјишилир. Буна көрә шагули һесаблајычы борулу седиментометрләри бурада гәтијјән тәтбиг етмәк олмур. Тәчрүбәдә нәтичәнин дәгиглијини артымаг үчүн седиментометрин өлчүлү борусу кичик бучаг әмәлә кәтирмәклә маили вәзијјәтдә гојулмалыдыр.

Бу нөв чиһазын нөгсаны ондан ибарәтдир ки, тәчрүбә заманы емулсија чох вахт һесаблајычы боруја, ја да әксинә, һәмин борудан кениш боруја кечә билир, бунун гаршысыны алмаг үчүн чиһазын боруларына долдурулачаг емулсија вә дисперс мүһит хүсуси тәчрүбә илә дәгиг тә'јин едилмиш мигдарда көтүрүлмәлидир.

Емулсијалары анализ етмәк үчүн Фигуровскинин тәклиф етдији күзкүлү чиһаздан истифадә етмәк мәсләһәт көрүлүр (шәкил 96). Чиһазын иш принсипи беләдир: чиһа-

зын кварс вə ја шүшə голуна назик тел вə ја сап васитəси илə кичик касачыг асылыр, каса јохланылан емулсијаја тохундурулур, емулсија дамчылары јухары галхараг касанын ичинə долур: бунун нəтичəсиндə мүəјјəн гүввə јараныр ки, бу да касаны јухары галдырыр. Һəмин гүввə гијмəтчə галхан дамчыларын чəкиси илə дүз мүтəнасиб олдуғуна көрə көстəрилəн үсул тамамилə суспензијаларын седиментасија анализиндə тəтбиг олунан үсула охшајыр. Голун галынлығы елə олмалыдыр ки, тəчрүбəнин сонунда əјилмəси 1 см-дəн артыг олмасын. Касачыг назик шүшəдəн вə ја јүнкүл металдан һазырланыр. Касанын өлчүсү - силиндрин өлчүсүндəн, емулсијанын гатылығындан, дурулашма һүндүрлүјүндəн вə емулсијаны əмəлə кəтирəн мајелəрин сыхлыглары фəргиндəн асылы олараг мүəјјəнлəшдирилир. Каса телдəн асылы олдуғу һалда, (јахшы оларды ки, 0,02-0,04 мм диаметрли платин тели тəтбиг едилсин) һəмин тел бир-бири илə бирлəшдирилмиш əн азы ики һиссəдəн ибарəт олмалыдыр. Бу тəчрүбəнин əввəлиндə касанын алтындан һаваны чыхармаг үчүндүр.



***Шəкил 96.* Емулсијаларын анализиндə ишлəдилəн Фигуровскинин кузкулу чиһазы**

Касанын асылма һүдүрлүјү емулсијанын тəбəгəлəшмə сүр'əтиндəн асылыдыр. Емулсија тез тəбəгəлəшəрсə, каса һүндүрдəн асылыр вə əксинə, кеч тəбəгəлəшəн емулсијаларда ону мүмкүн гəдəр ашағыда јерлəшдирмəк лазымдыр.

Јухарыда көстəрилəн сəбəблəрə көрə гатылығы 5%-дəн артыг олан емулсија көтүрүлмəлидир. Адəтəн анализ үчүн көтүрүлəн емулсијаларын гатылығы 1-5% олур.

Гатылығы вə дурулашма һүндүрлүјү Н бөјүк олан емулсијаларын анализиндə конус формалы касалардан истифадə етмəк мəслəһəт көрүлүр. Силиндр формалы касалара нисбəтəн конусшəкилли касаларын үстүнлүјү

ондан ибарәтдир ки, бунларда емулсијадан ајрылан *гајмаг* касанын дибинин чох саһәсинә јајыла биләр.

Тәчрүбә ашағыдакы гајда илә апарылыр. Чиһазын силиндринә тәдгиг олунан емулсија төкүлүб мөһкәм гарышдырылыр вә ичәрисинә дәрһал каса салыныр. Диггәт етмәк лазымдыр ки, касанын алтында һава габарчыглары галмасын, чүнки һава габарчыглары олдугда алынан нәтичәләр дүзкүн олмур.

Каса емулсијаја салынан кими микроскоп вә ја катетометр васитәси илә чиһаздакы голун учунун илк вәзијјәти гејд едилир; сонра санијә өлчән ишә салыныр вә мүәјјән мүддәтдән бир голун учунда вәзијјәт гејд олунур. Тәчрүбәнин әввәлиндә гејдләр арасындакы вахт гыса олмалыдыр, тәчрүбәнин ахырына кими исә бу вахты артырмаг олар.

Тәчрүбә нәтичәләринә әсасән седиментасијадакы чөкмә әјрисинә охшар әјри гурулур. Суспензијаларда олдуғу кими әјри васитәси илә пајланма функсијасынын графики гурулур. Һәмин һиссәчикләрин радиусуну тәнлијә (17.4) әсасән һесабламаг олур.

Тәчрүбә нәтичәләринин сонракы ишләнмәси, јә'ни һесабламаларын апарылмасы вә графикләрин гурулмасы, суспензијаларда олдуғу јол илә едилир.

ТӘЧРҮБИ ҺИССӘ

Иш № 1. Калсиум-карбонатын суда суспензијасында һиссәчикләрин өлчүсүнүн тә'јини вә онларын пајланма әјрисинин гурулмасы

Калсиум-карбонат тозуну суда мөһкәм чалхаламагла, онун 0,5%-ли суспензијасы һазырланыр (вигнер седиментометриндә иш апараркән дисперс фазанын гатылығы 3%-ә гәдәр артырылмалыдыр). Һава габарчыгларыны чыхармаг

үчүн суспензијаны гајнатмаг вә јенидән отаг температуруна гәдәр сојутмаг мәсләһәт көрүлүр.

Јухарыда көстәрилән седиментометрләрдән биринин васитәси илә чөкмә әјриси тә'јин едилир вә она әсасән пајланма функсијасынын графики гурулур. Пајланма графики гурулдугда сонра N(r) вә S (r) һесабланыр.

Иш № 2. Бензолун суда емулсијасында һиссәчикләрин өлчүсүнүн вә онларын пајланма әјрисинин тә'јини

2%-ли натриум-олеат мәһлулунда сәһифәдә көстәрилән үсулла, бензолун суда һәчм е'тибары илә 20%-ли емулсијасы һазырланыр. Емулсија һазырланан кими ону 4%-ә гәдәр дурулашдырмаг вә тәбәгәләшмә сүр'әтинин әјрисини тә'јин етмәк лазымдыр. Иш үчүн әввәлдә изаһ едилмиш Фигуровскинин гапаглы шүшә седиментометриндән истифадә етмәк олар.

Иш № 3. Калсиум-карбонат суспензијаларында седиментасија вә коагулјасија (флокулјасија) һадисәләри

Калсиум-карбонатын суда 0,5%-ли суспензијасы һазырланыр вә Фигуровски тәрәзиси илә суспензијанын седиментасија анализи апарылыр.

Тәчрүбә гуртардыгдан сонра суспензија үзәринә 0,5%-ли алүминиум-хлорид мәһлулу әлавә олунур (бу шәрт илә ки, онун суспензијадакы гатылығы 0,005%-ә бәрабәр олсун) вә јенидән суспензија седиментасија анализинә уғрадылыр. Һәр ики һалда һесаблама апарылыб чөкмә вә пајланма әјриләри гурулур.

Тәчрүбә нәтичәләри чәдвәл вә график шәклиндә көстәрилир вә коагулјасија (флокулјасија) төрәдән алүминиум-хлоридин тә'сири нәтичәсиндә суспензијанын дисперслик дәрәчәсинин дәјишиклији мүгајисә олунур.

Коллоид һиссәчикләрин гурулушунун Митселла нәзәријјәси

Һәмин нәзәријјәни рус алимләриндән А.В.Думански, Н.Н.Песков, С.М.Липатов, А.Н.Фрумкин, һәмчинин харичи алимләрдән Вејмарк, Паули, Фајанс вә Кројт икигатлы електролик тәбәгәсинин нәзәријјәси әсасында вермишләр. Әввәлләр бу нәзәријјә бүтүн коллоид системләрә (лиофил вә лиофоб) аид едилирди. Лакин сонракы тәдгигат ишләри көстәрди ки, коллоид һиссәчикләрин гурулушунун митселла нәзәријјәси лиофил золлар үчүн өз мә'насыны итирир вә јалныз лиофоб золлар үчүн тәтбиг олуна биләр.

Һәмин нәзәријјәјә көрә верилмиш ихтијары лифоб коллоид мәһлул ики һиссәдән: митселладан вә митселла мајесиндән тәшкил олунмушдур. Митселла золун дисперс фазасыны, митселла мајеси исә онун дисперс мүһитини тәшкил едир. Коллоид митселла ади молекула нисбәтән хејли мүрәккәб гурулуша маликдир.

Митселла әсасән ики һиссәдән: нүвә адланан дахили нејтрал һиссәдән вә ики тәбәгәли харичи ионокен һиссәдән ибарәтдир. Нүвә митселланын әсас күтләсини тәшкил едир вә күлли мигдарда (бир нечә јүздән милјона гәдәр) атом вә ја молекуллардан ибарәт олур.

Әввәлләр белә һесаб олунурду ки, коллоид һиссәчикләр аморф гурулушлудур. Лакин сонракы тәдгигат ишләри көстәрди ки, митселланын нүвәси кристаллик гурулуша маликдир.

Митселланын харичи саһәси ики тәбәгәдән: адсорбсија вә диффузија тәбәгәләриндән тәшкил олунур. Адсорбсија тәбәгәси, нүвәнин сәтһинә адсорбсија олунан, өз јүкүнү она верәрәк мүсбәт вә ја мәнфи јүклә ону јүкләндирән күлли мигдарда ионлардан ибарәт олур. Буна көрә дә һәмин тәбәгәјә адсорбсија тәбәгәси дејилир. Нүвә илә адсорбсија тәбәгәси бирликдә митселланын коллоид һиссәчији адланыр. Коллоид һиссәчијин јүкүнүн әкс јүкү илә јүкләнмиш ионлар адсорбсија тәбәгәсинә диффузија едәрәк онун сәрһәддиндә јени саһә әмәлә кәтирир. Бу диффузија тәбәгәсидир. Коллоид һиссәчик диффузија тәбәгәси

илә бирликдә митселла адланыр. Митселланын јүкү адсорбсија тәбәгәсинин јүкүнә көрә, јә'ни коллоид һиссәчијин јүкүнә көрә мүәјјән олунур. Коллоид һиссәчик мүсбәт јүклүдүрсә митселла да мүсбәт јүклү вә әксинә коллоид һиссәчик мәнфи јүклүдүрсә митселла да мәнфи јүклү һесаб олунур. Митселланын гурулушу ашағыдакы хүсуси митселла формулу илә ифадә олунур. Митселла мүсбәт јүклүдүрсә онун гурулушу белә јазылыр:

$$\{m(\text{нүвә})nk^{+}(n-x)A^{-}\}xA^{-}$$

мәнфи јүклү оларса:

$$\{m(\text{нүвә})nA^{-}(n-x)K^{+}\}xK^{+} \quad \text{олар.}$$

Бурада: K^{+}-катионлар; A^{-}анионлар;
n - потенсиал тә'јин едичи ионлар сајы;
x - диффузија тәбәгәсиндәки ионлар сајы;
n-x исә нүвәдәки нејтрал атом вә ја молекуллар сајыдыр.
Бөјүк мө'тәризә илә коллоид һиссәчикләр көстәрилмишдир.

Изаһат үчүн конденсасија үсулу илә күмүш-јодид һидрозолунун алынмасыны нәзәрдән кечирәк:

$$AgNO_3 + KJ = AqJ + KNO_3$$

Митселланын гурулуш нәзәријјәсинә көрә бу һалда нүвә нејтрал AgJ молекулларындан тәшкил олунмушдур. Реаксијаја кирән маддәләрин гатылылығындан асылы олараг бурада үч һал ола биләр.

1.Фәрз едәк ки, күмүш-нитратын гатылығы калиум-јодидин гатылығындан чохдур. Бу һалда системдә һәлл олмајан AgJ комплекси илә јанашы Ag^{+}, K^{+} вә NO_3^{-} ионлары да олур. Ag^{+} ионлары нүвә сәтһинә адсорбсија олунараг өз јүкүнү она верир. Нәтичәдә мүсбәт јүкләнмиш нүвә мәһлулда олан NO_3^{-} ионлары өзүнә чәзб едир. Ag^{+} ионла-

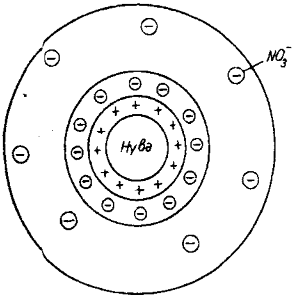
рынын бир һиссәси адсорбсија тәбәгәсинә, бир һиссәси исә диффузија тәбәгәсинә дахил олур.

Митселланын әмәлә кәлмә схеми 97-чи шәкилдә тәсвир едилмишдир.

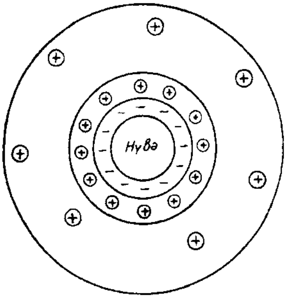
Бу һал ($C_{AgNO3}>C_{KY}$) үчүн күмүш-јодид митселласынын формулу белә јазылыр:

$$\{m[AgJ]nAg^{+}(n\text{-}x)NO_3^{-}\}xNO_3$$

2. Фәрз едәк ки, күмүш-нитратын гатылығы калиум-јодидин гатылығындан аздыр. Бу һалда нүвәнин сәтһи јалныз J^- ионларыны адсорбсија едир, она көрә дә нүвә мәнфи јүкләнир. Мәнфи јүкләнмиш нүвә мәһлулда олан K^+ ионларыны өзүнә чәзб едир вә беләликлә дә диффузија тәбәгәси јараныр.



Шәкил 97.
Мүсбәт јүклү калиум-јодид митселласынын әмәләкәлмә схеми



Шәкил 98.
Мәнфи јүклү калиум-јодид митселласынын әмәләкәлмә схеми

Бу һал үчүн митселланын гурулуш формулу белә јазылыр:

$$\{m[AgJ]nJ^{-}(n\text{-}x)K^{+}\}xK^{+}$$

Мәнфи јүклү калиум-јодид митселласынын әмәләкәлмә схеми 98-чи шәкилдә тәсвир едилмишдир.

3. Фәрз едәк ки, күмүш-нитрат вә калиум-јодидин гатылыглары бәрабәрдир. Бу һалда електрокинетик потенсиал сыфыр олур, диффузија тәбәгәсинин әкс ишарәли ионлары адсорбсија тәбәгәсинә кечир, нәтичәдә митселланын коллоид һиссәчији јүксүз олур. Бу һал үчүн AgJ митселласынын гурулуш формулу белә јазылыр:

$$\{m[AgJ]nAg^{+}nNO_3^{-}\}^0$$

Инди исә мүхтәлиф золларын митселласынын әмәлә кәлмәсини вә гурулушуну нәзәрдән кечирәк.

Дурулашдырылмыш $FeCl_3$ мәһлулуну һидролиз етдирмәклә дәмир 3-һидроксидин коллоид мәһлулуну алмаг олар:

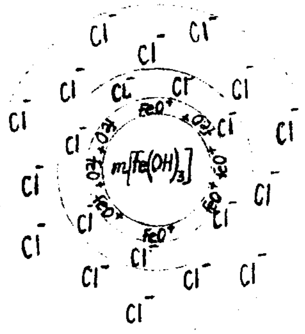
$$FeCl_3+3H_2O=Fe(OH)_3+3NCl$$

Просесин кедишиндә ион стабилизатору олан FeOCl ашағыдакы тәнлик үзрә алыныр вә диссосиасија едир:

$$FeOCl \Leftrightarrow FeO^{+} + Cl^{-}$$

Беләликлә, дәмир 3-һидроксид митселласынын нүвәси күлли мигдар $Fe(OH)_3$ молекулларындан тәшкил олунур. Бурада потенсиал тә'јинедичи ион ролуну FeO^{+} ојнајыр, чүнки Cl^{-} иону нүвәнин тәркибинә дахил олмур. Бунунла әлагәдар олараг дәмир 3-һидроксид золунун митселласынын гурулуш формулуну белә јаза биләрик:

$$\{m[Fe(OH)_3]nFeO^{+}(n-x)Cl^{-}\}xCl^{-}$$



Шәкил 99.
Дәмир 3-һидроксид золунун митселласынын әмәләкәлмә схеми

Һәмин митселла мүсбәт јүклү олуб онун әмәләкәлмә схеми 99-чу шәкилдә верилмишдир.

Гызыл һидрозолу ашағыдакы кими алыныр. Әввәлчә гызыл-һидрохлорид туршусу ашағыдакы реаксија үзрә калиум-аурата чеврилир:

$$2HAuCl_4+5K_2CO_3=2KAuO_2+5CO_2+8KCl+H_2O$$

Алынмыш гарышыг гајнајана гәдәр гыздырылыр, газ лампасы кәнара чәкилир вә гарышдырмагла үзәринә дамчы-дамчы 0,3%-ли формалдеһид мәһлулу әлавә олунур.

Калиум-ауратын формалдеһидлә реаксијасы ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$2KAuO_2+3HCHO+K_2CO_3=2Au+3HCOOK+KHCO_3+H_2O$$

Аурат ионлары гызылын әмәлә кәлмиш чох кичик кристаллары сәтһиндә адсорбсија олунур. Алынмыш гызыл золунун митселласынын гурулуш формулу белә јазылыр:

$$\{m[Au]nAuO_2^-(n-x)K^+\}xK^+$$

Күкүрд һидрозолунун алынмасында оксидләшмә үсулу әсас јер тутур. Һидрокен-сулфидин һаванын оксикени илә вә ја күкүрд газы илә оксидләшмә реаксијалары күкүрдүн коллоид һалында алынмасы илә нәтичәләнә биләр. Бу заман күкүрдлә јанашы политион туршулары, хүсусилә пентатион туршусу ($H_2S_5O_6$) алыныр. Күкүрд золлары, еһтимал ки, пентатион туршусу илә стабилләшмиш олур. Алынан митселланын гурулуш формулу белә јазылыр:

$$\{m[S]nS_5O_6^{-2}2(n-x)H^+\}^{2x^-}2xH^+$$

Арсен-сулфид золунун алынмасы үчүн колбаја дистилләә олунмуш су төкүлүр вә ичәрисиндән јаваш-јаваш һидрокен-сулфид газы бурахылыр. Ејни заманда онун үзәринә сојудулмуш арсенит туршусунун дојмуш мәһлулу дамчы-дамчы әлавә олунур. Реаксија ашағыдакы тәнлик үзрә кедир:

$$2H_3AsO_3+3H_2S=As_2SO_3+6H_2O$$

Бу заман арсен 3-сулфидин сары рәнкли коллоид мәһлулу алыныр вә онун митселласынын гурулушу белә тәсвир олунур:

$$\{m[As_2S_3]nH_2S\ (n\text{-}x)H^+\}^{-}xH^+$$

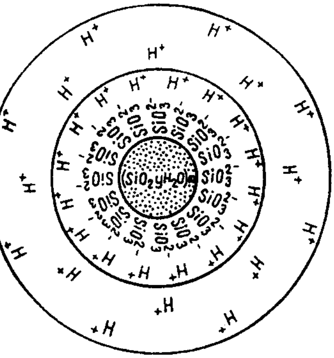
Инди исә силикат туршусу золунда мәнфи јүклү коллоид һиссәчикли митселланын әмәлә кәлмәсини нәзәрдән кечирәк. Бу һалда коллоид һиссәчијин јүкү кәнардан удулан ионларын һесабына јох, нүвәнин сәтһ тәбәгәсинин електролитик диссосиасијасы һесабына јараныр. Зәиф електролит олан метасиликат туршусу ашағыдакы кими диссосиасија едир:

$$H_2SiO_3 \Leftrightarrow 2H^+ + SiO_3^{2-}$$

Нүвә m молекул SiO_2-дән тәшкил олунур, n сајда анионлар (SiO_3^{2-}) нүвә илә бирләшиб коллоид һиссәчик әмәлә кәтирир. (n-x) мигдарында олан H^+ әкс ионун 2х-и диффузија тәбәгәсиндә 2(n–x)-и исә адсорбсија тәбәгәсиндә јерләшир вә һиссәчијин јүкүнү мүәјјән едир. Әмәлә кәлмиш митселланын гурулуш формулуну белә јаза биләрик:

$$\{m[SiO_2]nSiO_3^{2-}\,2(n-x)H^+\}^{2-}\,2xH^+$$

Силикат туршусу золунун мәнфи јүклү митселласынын әмәлә кәлмә схеми 100-чү шәкилдә верилмишдир.



Шәкил 100.
Силикат туршусу золунун әмәләкәлмә схеми

Мәсәлә 1.

$t=18^0C$-дә CO_2-нин фәаллашмыш көмүр сәтһинә адсорбсијасынын әдәди гијмәтләринә әсасән Ленгмүр изотерм тәнлијиндә олан сабитләри тә'јин етмәли.

Һәлли.

a_m вә b-нин гијмәти графики тапылыр. Она көрә дә Ленгмүр тәнлијини хәтти шәклә кәтиририк.

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m bp}$$

Әввәлчә $\frac{1}{a}$ вә $\frac{1}{p}$ -нин гијмәтини тапырыг.

$\frac{1}{a}$ 14,3   11,0   9,8   9,4   9,3

$\frac{1}{p}\cdot 10^3$ 0,15   0,075   0,0375   0,025   0,018

Сонра $\frac{1}{a} = f(\frac{1}{p})$ графикини гуруруг. Һәмин график ординат охундан $\frac{1}{a_m}$ парчасыны кәсән дүз хәтт верир. Бу һалда $\frac{1}{a_m} = 8; a_m = \frac{1}{8} = 0{,}125 кмол/кг = 125\cdot 10^{-3}\ \frac{кмол}{кг}$.

Дүз хәттин абсис охуна мејл бучағынын танкенси $\frac{1}{a_m b}$ олур. Графикә көрә $tq\alpha = 43{,}3\cdot 10^3$ јә'ни:

$$\frac{1}{a_m b} = 43{,}3\cdot 10^3;\ \frac{1}{0{,}125\cdot b} = 43{,}3\cdot 3$$

Бурадан

$$b = \frac{1}{0{,}125\cdot 43{,}3\cdot 10^3} = 1{,}85\cdot 10^{-4}$$

Мәсәлә 2.

Отаг температурунда стеарин туршусунун бензолда мәһлулундан никел сәтһинә адсорбсијанын гијмәтләринә

əсасəн никелин хүсуси актив сəтһ саһəсини $\left(S = \frac{м^2}{г}\right)$ тə'јин етмəли.

Адсорбсија $a \cdot 10^5$мол/г	2	3,6	4	4,3	4,3	4,2	4,4	4,3
Гатылыг $C \cdot 10^3$мол/л	0,2	2	3,8	5	6	8	10	14

Һəлли.

S-ин тə'јини үчүн ашағыдакы тəнликдəн истифадə едирик:

$$S = a_m \cdot \omega N$$

Бурада: a_m - монотəбəгəнин тутуму;
ω - стеарин туршусунун бир молекулунун адсорбсија тəбəгəсиндə тутдуғу сəтһ саһəси,
F - исə Авогадро əдəдидир.

a_m-тə'јин етмəк үчүн Ленгмүр хəтти тəнлијиндəн истифадə едирик:

$$\frac{c}{a} = \frac{c}{a_m} + \frac{1}{a_m}$$

$\frac{c}{a} = f(c)$ графикини гуруб a_m-и ctq φ кими тə'јин едирик:

$C \cdot 10^3$ мол/л	0,2	2	3,8	5	6	8	10	14
$\frac{C}{a} \cdot 10^{-2}$ г/л	0,1	0,55	0,95	1,16	1,3	1,9	2,2	3,2

Алынмыш графикə əсасəн $ctq\varphi = 4,8 \cdot 10^{-5}$; $a_m = 4,8 \cdot 10^{-5}$мол/г стеарин туршусу үчүн $\omega = 20,5 \cdot 10^{-16}$см^2/молекул

Онда:

$$S = a_m \cdot \omega N = 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot 20,5 \cdot 10^{-16} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} =$$

$$= 5,92 10^4 см^2/г = 5,92 м^2/г \approx 6\ м^2/г$$

Мәсәлә 3.

$t=-17^0C$-дә карбон газынын сеолит сәтһинә адсорбсијанын ашағыда верилмиш тәчрүби гијмәтләринә әсасән 4А маркалы сеолитин мәсамәлилијини тә'јин етмәли.

a	к мол/кг·10^3	3,64	3,83	3,94	4,10	4,19	4,27
p	н/$м^2$·10^3	3,32	6,65	13,33	26,66	40,0	6,65

Дојмуш бухар тәзјиги: 2,37·10^6 н/$м^2$
Молјар һәчм: $V_м$ 0,0354 $м^3$/кмол

Һәлли.

Мәсамәлилији тә'јин етмәк үчүн Дубинин тәнлијиндән истифадә едәк:

$$a = \frac{W}{V_м} \cdot 1^{-KTlqPs/P}$$

Логарифмадан сонра алырыг:

$$lqa = lq\frac{W}{V_м} - \frac{KT}{2,3}lqPs/P$$

Графики гурмаг үчүн ашағыдакылары тапырыг:

P_S/P	713	356	173	88	58	35,6
lqP_S/P	2,85	2,55	2,24	1,94	1,76	1,55
lqa	-2,44	-2,44	-2,40	-2,39	-2,37	-2,36

Һәмин рәгәмләр әсасында $lqa=f(lqP_S/P)$ графикини гуруруг. Графикә әсасән дүз хәттин ординат охундан ајырдығы парчаны $\left(lq\frac{W}{V_м}\right)$ тапырыг.

$$\lg\frac{W}{V_м}=-2{,}12=\bar{3}{,}88$$

$$\frac{W}{V_м}=7{,}56\cdot10^{-3}$$

Бурадан да мәсамәлилији тә'јин етсәк алырыг:

$$W=2{,}67\cdot10^{-4}\ м^3/кг$$

Мәсәлә 4.

Електродларарасы мәсафә l=55 см, електродлара верилән кәркинлик E=115в вә електрофорез заманы Z=60 дәг әрзиндә рәнкли сәрһәдин сүрүшмәси a=2,5 см олдугда полистирол латексинин һиссәчијинин критик потенсиалыны (φ) һесабламалы.

Һәлли.

Мә'лумдур ки, електрофорезин сүр'әти беле ифадә олунур:

$$U=\frac{a\cdot l}{Z\cdot E}=\frac{2{,}5\cdot55}{115\cdot60\cdot60}=3{,}32\cdot10^{-4}см^2/сан\cdot в$$

Потенсиал градијенти $H=\frac{E}{l}=2{,}09в/см$

Критик потенсиал белә ифадә олунур:

$$\varphi=\frac{4\pi rU(300)^2в}{E};\quad E=81,\quad r=0{,}01nz$$

Су дисперс мүһити олдуғу үчүн:

$$\varphi=\frac{4\cdot3{,}14\cdot10^{-2}\cdot2\cdot10^{-4}\cdot9\cdot10^{4}}{81}=0{,}0463в=46{,}3мв$$

Мәсәлә 5.

Верилмиш золун һиссәчик гатылығынын $n_0=5x10^8$ һиссәчик/см^2 вә јарым коагулјасија мүддәтинин T=335

сан олдуғуну биләрәк коагулјасија башлајандан 100, 200, 250, 350, 400 сан. кечәндән сонра ујгун олараг үмуми һиссәчикләр сајыны ($\sum n$) һесабламалы, $\frac{\sum n}{n_0} = f(\frac{t}{T})$ графикини гурмалы.

Һәлли.

Коагулјасија кинетикасынын Смолуховски нәзәријјәсинә көрә һиссәчикләр сајынын замана көрә дәјишмәси белә ифадә олунур.

Онда

$$\sum n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{T}}; \quad \frac{\sum n}{n_0}$$

Мүндәричат

Сәһ.

Кириш.....3

I ҺИССӘ. ФИЗИКИ КИМЈАНЫН ӘСАСЛАРЫ.....5

I Фәсил. Маддәнин агрегат һалларынын молекулјар-кинетик нәзәријјәләри.....5

Плазма һалы.....5
Газ һалы.....7
Маје һалы.....15
Тәчрүби һиссә.....18
Иш № 1. Мајенин өзлүлүјүнүн тә'јини.....18
Иш № 2. Мајенин дојмуш бухар тәзјигинин тә'јини вә хүсуси бухарланма истилијинин һесабланмасы.....22
Маддәләрин бәрк һалы.....25
Тәчрүби һиссә.....26
Иш № 1. Рентгенографик анализ үсулу илә атом мүстәвиләри арасындакы мәсафәнин тә'јини.....26

II Фәсил. Атомун гурулушу вә кимјәви рабитәләр.....31

Нүвәнин гурулушу.....37
Молекулун гурулушу, кимјәви рабитәләр.....39
Ион рабитә.....40
Ковалент рабитә.....41
Координатив рабитә.....42
Полјар рабитә.....43
Тәчрүби һиссә......44
Иш № 1. Аддитивлик ганунуна көрә рефраксијанын һесабланмасы.....44
Иш № 2. Шүасындырма әмсалынын тә'јини вә рефрексијанын һесабланмасы.....48
Һидрокен рабитәси.....51
Метал рабитәси.....51
Молекулларарасы гаршылыглы тә'сири.....52
Иш № 3. Парахорун һесабланмасы.....54

III Фәсил. Кимјәви термодинамика. Термодинамиканын 1-чи гануну 57

Истилик тутумлары....................64
Термокимја, Һесс гануну....................68
Реаксијанын истилик еффектинин температурдан асылылыгы. II Кирхһоф гануну....................73
Термодинамиканын 2-чи гануну....................78
Дөнәр просесләр үчүн термодинамиканын 2-чи гануну....................81
Дөнмәјән просесләр үчүн термодинамиканын 2-чи гануну....................85
Характеристик функсијалар....................87
Дахили енержи....................87
Енталпија....................89
Изохор-изотермик потенсиал....................90
Изобар-изотермик потенсиал....................93

IV Фәсил. Статистик термодинамика....................101

Термодинамик еһтималын тапылмасы....................103
Ентропијанын термодинамик еһтималла әлагәси. Болсман тәнлији....................105
Максвелл-Болсман пајланмасы. Һал чәми....................108
Термодинамик функсијаларын һал чәмилә әлагәси....................111

V Фәсил. Фаза таразлыгы....................113

Киббсин фазалар гајдасы....................115
Фаза кечидләриндә таразлыг мүнасибәтләри. Клапејрон-Клаузиус тәнлији....................117
Физики-кимјәви анализ үсуллары....................121
Тәчрүби һиссә....................122
Иш № 1. Хроматографик анализ....................122
Иш № 2. Полјариметрик анализ үсулу....................125
Иш № 3. Полјарографик анализ үсулу....................133
Һал диаграмлары. Биркомпонентли системләр....................137
Икикомпонентли системин һал диаграмлары....................138
Кимјәви бирләшмә әмәлә кәтирән ики компонентли системләрин һал диаграмы....................140

Мәһлуллар...141
Идеал мәһлуллар...142
Реал мәһлуллар...145
Тәчрүби һиссә...147
Иш № 1. Молекул күтләсинин криоскопија үсулу илә тә'јини...147
Иш № 2. Сиркә туршусунун су вә бензол лајы арасында пајланма әмсалынын тә'јини...149

VI Фәсил. Кимјәви таразлыг, күтләләрин тә'сири гануну...153

Кимјәви реаксијанын изотерм тәнлији...157
Реаксијанын изохор вә изобар тәнликләри...159

VII Фәсил. Електролит мәһлуллары...162

Електролитик диссосиасија нәзәријјәси. Зәиф електролитләр...164
Електролит мәһлулларынын електрик кечиричилији...166
Оствалдын дурулашма гануну...170
Сујун диссосиасијасы. Һидрокен көстәричиси pH...172
Електролитләрин статистик нәзәријјәси. Гүввәтли електролитләр...174
Гүввәтли електролитләрин електрик кечиричилији...176

VIII Фәсил. Електрод просесләри вә електрик һәрәкәт гүввәси...179

Галваник елементин електрик һәрәкәт гүввәси...179
Електрод потенсиалы...182
Мүгајисә електродлары...183
Каломел електроду...185
Електролиз просеси вә онун тәчрүби тәтбиги...186
Тәчрүби һиссә...189
Иш № 1. Дисссосиасија дәрәчәсинин криоскопија үсулу илә тә'јини...189
Иш № 2. Компенсасија үсулу илә галваник елементләрин е.һ.г-нин тә'јини...190

Иш № 3. Мисин електрокимјəви еквивалентинин тə'јини вə Фарадеј əдəдинин һесабланмасы......193
Коррозија вə ондан мудафиə цсуллары......195

IX Фəсил. Кимјəви кинетика......199

Биртəртибли реаксијалар......203
Икитəртибли реаксијалар......205
Реаксија тəртибинин тə'јин цсуллары......206
Реаксијаларын сцр'əт сабитинин тə'јини......208
Кимјəви реаксијаларын сцр'əтинə температурун тə'сири. Фəаллашма енержиси......209
Каталитик реаксијалар......212
Һомокен каталитик реаксијалар......213
Һетерокен каталитик реаксијалар......215
Тəчрцби һиссə......218
Иш № 1. Реаксија сцр'əти сабитинин тə'јини......218
Иш № 2. Реаксијанын сцр'əтинə температурун тə'сиринин өјрəнилмəси вə активлəшмə енержисинин тə'јини......220

II ҺИССƏ. КОЛЛОИД КИМЈАНЫН ƏСАСЛАРЫ......222

X Фəсил. Дисперс системлəр......222

Коллоид системлəрин молекулјар-кинетик хассəлəри......224
Осмотик тəзјиг......225
Диффузија......225
Броун һəрəкəти......228
Седиментасија таразлыгы......229
Коллоид системлəрин оптики хассəлəри......230
Тəчрцби һиссə......232
Иш № 1. Осмос тəзјигинин тə'јини......232
Иш № 2. Канифол золу гатылыгынын тə'јини......233

XI Фәсил. Коллоид системләрин електрокинетик хассәләри.......234

Електрофоретик дашынан коллоид һиссәчикләрин сүр'әтинин тә'јини.......239
Електроосмосун әкс һадисәсиндә ахма потенсиалынын тә'јини.......241
Коллоид мәһлулларын електрик кечиричилији.......244
Тәчрүби һиссә.......246
Иш № 1. Дәмир 3-һидроксид золунун електрофорези.......246
Иш № 2. Латекс һиссәчикләринин јүкү вә каучук плјонкасынын алынмасы.......246

XII Фәсил. Суспензоид коллоидләрин дајаныглыгы.......247

Коаглујасија просеси.......247
Електролитин тә'сири илә коагулјасија.......249
Коагулјасија сүр'әти.......251
Тәчрүби һиссә.......255
Иш № 1. $Fe(OH)_3$ золунун коагулјасија һәддинин тә'јини.......255
Иш № 2. Торпагын суспензијасындакы чөкүнтүнүн һәчминә натриум-хлоридин гатылыгынын тә'сири (К.К.Һедројтса көрә).......256
Иш № 3. Желатиндә гызыл әдәдинин тә'јини.......257

XIII Фәсил. Сәтһ һадисәләри вә адсорбсија.......259

Мономолекулјар адсорбсија.......263
Полимолекулјар адсорбсија.......268
Тәчрүби һиссә........271
Иш № 1. Адсорбентин хүсуси сәтһинин тә'јини.......271
Иш № 2. Сиркә туршусунун көмүр сәтһиндә адсорбсијанын тә'јини.......274
Иш № 3. Сәтһи кәрилмә әмсалынын тә'јини.......276
Мәһлулларын сәтһ хассәләри.......279
Ислатма просесләри.......282

XIV Фәсил. Микроһетерокен дисперс системләр.......285

Дисперс системләрин алынма цсуллары ... 289
Тәчрцби һиссә ... 291
Иш № 1. Канифол золунун алынмасы ... 291
Иш № 2. Кцкцрд золунун алынмасы ... 291
Иш № 3. Натриум-хлорид бензозолунун алынмасы ... 292
Иш № 4. Дәмир 3-һидроксид золунун алынмасы (Крекке цсулу илә) ... 293

XV Фәсил. Коллоид системләрин диализи ... 294

Диализ вә електродиализ чиһазлары ... 301
Ултрафилтрләмә цчцн чиһазлар ... 305
Ултрафилтрләрдә мәсамәләрин өлчцсцнцн тә'јини ... 308
Тәчрцби һиссә ... 313
Иш № 1. Желатин мәһлулунун диализи ... 313
Иш № 2. Мембранын кечирмә габилијјәтинин онун мәсамәләриндә олан маједән асылылығы ... 313
Иш № 3. Желатинин мембран потенсиалынын тә'јини ... 314
Иш № 4. Ултрафилтрләмә цсулу илә дәмир 3-һидроксид золу-хлорид туршусу системиндә мембран таразлығынын өјрәнилмәси ... 316
Иш № 5. Һәлледичини чыхармаг цсулу илә арсен-сулфид һидрозолунун гатылашдырылмасы ... 318
Иш № 6. Нитроселлцлозанын фраксијалара ајрылмасы ... 318
Иш № 7. Каучукун фраксијалара ајрылмасы ... 319

XVI Фәсил. Һәлмәшикләрдә шишмә вә диффузија ... 319

Шишмә гијмәтинин өлчцлмәси ... 322
Шишмә истилијинин тә'јини ... 326
Һәлмәшикләрдә диффузија ... 328
Һәлмәшикләрдә кристаллашма ... 333
Шишмә вә диффузија тәчрцбәләри апармаг цчцн һәлмәшикләрин һазырланмасы ... 334
Тәчрцби һиссә ... 336
Иш № 1. Резинин мцхтәлиф һәлледичиләрдә шишмәси ... 336
Иш № 2. Хлорид туршусунун мцхтәлиф гатылыглы

мәһлулларында желатин лөвһәләринин шишмәси.............336
Иш № 3. Желатинин суда шишмәсинә геіри-електролитләрин гатылыгларынын тә'сири.....................337
Иш № 4. Желатинин суда шишмә истилиіинин өлчүлмәси...338
Иш № 5. Каучукун вә іа резинин шишмә сүр'әтинин (һәчми үсулла) тә'іини...339
Иш № 6. Һәлмәшикләрдә мүхтәлиф маддәләрин диффузиіа сүр'әти..340
Иш № 7. Кимјәви реаксиіаларын һәлмәшикләрдә биртәрәфли іаіылмасы..341
Иш № 8. Нөвбәли кристаллашма..341
Иш № 9. Метасиликат туршусу һәлмәшииндә гургушун-іодид кристалларынын әмәлә кәлмәси...............341
Иш № 10. Дөври һалгалар..342
Иш № 11. Диффузиіа заманы һидролиз.............................343
Иш № 12. Коллоид багы..343

XVII Фәсил. Седиментасиіа анализи............................344

Седиментасиіа анализи үсуллары.......................................347
Торзион тәрәзи..353
Тәчрүби һиссә...370
Иш № 1. Калсиум-карбонатын суда суспензиіасында һиссәчикләрин өлчүсүнүн тә'іини вә онларын паіланма әірисинин гурулмасы...370
Иш № 2. Бензолун суда емулсиіасында һиссәчикләрин өлчүсүнүн вә онларын паіланма әірисинин тә'іини............371
Иш № 3. Калсиум-карбонат суспензиіаларында седиментасиіа вә коагуліасиіа (флокуліасиіа) һадисәләри..371
Коллоид һиссәчикләрин гурулушунун Митселла нәзәриіјәси...372

S.Һ.Abbasov "Fiziki və kolloid kimya"
"Ali məktəblər üçün dərsliklər və
dərs vəsaitləri" seriyasından,
Bakı-1999, 390 səh. (şəkilli)

Корректор: Әлиjева Елнарә Надир гызы.

Jығылмаға верилмишдир: 07.10..99
Чапа имзаланмышдыр: 31.12.99.
Форматы 60x90, 1/16,
Физики вә шәрти чап вәрәги 24.37.
Ә'ла нөв кағыз, саjы 50, сифариш № 3,
гиjмәти мугавилә илә.
АзИМУ-нун т.һ.
"Дан улдузу"мәтбәәси.