

Y.İ.CƏFƏROV

FİZİKİ VƏ KOLLOİD KİMYA

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyinin
1250 sayılı 17.11.2008-ci il tarixli əmri ilə
biologiya fakültəsi üçün
dərs vəsaiti kimi tövsiyyə edilmişdir

UniPrint

BAKI - 2009

UOT 541.1+541.18(075.8)

Rəyçilər:

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

541.1

* C 51

k.e.n. **Ə.İ.Yaqubov**
AMEA KPI-nin aparıcı elmi işçisi

Elmi redaktor:

k.e.d.,prof. **E.İ.Əhmədov**
BDU-nun "Fiziki və kolloid kimya"
kafedrasının müdiri

K.e.n., dosent **Yasin İsa oğlu Cəfərov** (BDU)

Fiziki və kolloid kimya. Ali məktəblərin biologiya fakültələri
üçün dərs vəsaiti, Bakı, 2009, 180 s.

Vəsait biologiya fakültəsi üçün fiziki və kolloid kimya fənninin proqramına uyğundur. Vəsaitdə kimyəvi termodinamikanın, kimyəvi tarazlığın, məhlullar nəzəriyyəsinin, kimyəvi kinetika və katalizin, elektrokimyanın, kolloid sistemlərin alınması və təmizlənməsinin, kolloid sistemlərin optiki və molekulyar-kinetik xassələrinin, kolloid sistemlərdə səth hadisələrinin əsasları verilmişdir.

ISBN 978-9952-440-34-9

Bakı Dövlət Universiteti
ELMI KİTABXANA

© **Y.İ.CƏFƏROV, 2009**

Ön söz

Oxuculara təqdim olunan bu dərs vəsaiti biologiya fakültəsi üçün nəzərdə tutulmuş və ali təhsilin bakalavr pilləsində tədris edilən "Fiziki və kolloid kimya" fənninin proqramına uyğun olaraq yazılmışdır.

Dərs vəsaiti biologiya fakültəsində "Fiziki və kolloid kimya" fənnindən oxunan mühazirələr əsasında tərtib olunmuşdur. Vəsaitdə fiziki və kolloid kimyanın əsas bölmələri yığcam şəkildə verilmişdir. Vəsaitdə həmçinin fiziki kimyadan məsələlər və fiziki və kolloid kimyadan laboratoriya işləri də verilmişdir.

Vəsait biologiya fakültəsi üçün nəzərdə tutulduğundan fiziki və kolloid kimyanın əksər formulları sadə riyazi çıxırılışla, bəzən riyazi çıxarılışsız verilmiş; bioloji sistemlərdə baş verən fiziki proseslərə (osmos təzyiqi, turqor hadisəsi, osmos şoku; izotonik, hipertonic, hipotonik məhlullar; molekulyar diffuziyanın əsas qanunları; elektrodializ; zülalların izoelektrik nöqtəsi; bioloji sistemlərdə pıxtalaşma və s.) ətraflı baxılmışdır.

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

TERMODİNAMİKİN BİRİNCİ QANUNU.

TERMOKİMYA

Əsas termodinamik anlayışlar

Termodinamika cisimlər arasında iş və istilik formalarında enerji mübadiləsi olduqda müxtəlif enerji çevirmələrini öyrənir. Termodinamikada iş və istiliyə enerjinin növü kimi deyil, enerjinin ötürülmə forması kimi baxılır. Enerji iş formasında ötürüldükdə molekulların nizamlı hərəkətinin kinetik enerjisi, enerji istilik formasında ötürüldükdə molekulların xaotik hərəkətinin kinetik enerjisi ötürülür. Qəbul olunmuşdur ki, sistem istilik alırsa istiliyin işarəsi müsbət, istilik verirsə işarəsi mənfidir. Sistem iş görürsə işin işarəsi müsbət, sistem üzərində iş görülürsə işarəsi mənfi olur.

Ətraf mühitdən görünən və ya təsəvvür olunan səthlə ayrılan və aralarında qarşılıqlı təsir mövcud olan cisim və cisimlər toplusuna **sistem** deyilir. Əgər sistem ətraf mühitlə enerji və maddə mübadiləsində olmazsa, belə sistemlər **izol olunmuş** adlanırlar. Əgər sistem ətraf mühitlə enerji mübadiləsində olub, maddə mübadiləsində olmazsa qapalı; həm enerji, həm də maddə mübadiləsində olarsa açıq sistem adlanır.

Sistemi xarakterizə edən fiziki və kimyəvi xassələrin cəminə **sistemin halı** deyilir. Sistemin halını müəyyən edən fiziki kəmiyyətlərə **hal parametrləri** deyilir. Hal parametrləri ekstensiv və **intensiv** olurlar. Ekstensiv hal parametrləri sistemdə olan maddə miqdarından asılı olur. Məsələn: kütlə, həcm, istilik tutumu. İntensiv hal parametrləri sistemdə olan maddə miqdarından asılı olmayıb, yalnız sistemin özünəməxsus xüsusiyyətlərilə müəyyənləşir. Məsələn: təzyiq, temperatur, kimyəvi potensial. Qeyd etmək lazımdır ki, ekstensiv parametrlərin molyar qiymətləri də intensiv kəmiyyətlərdir.

Sistemin bir haldan digər hala keçməsinə **proses** deyilir. Proses zamanı hal parametrlərindən heç olmazsa birinin

qiyməti dəyişir. Əgər sistem bir haldan ikinci hala keçərkən hal parametrlərinin dəyişməsi sistemin keçdiyi yoldan asılı olmayıb, yalnız onun ilkin və son halı ilə müəyyənləşirsə, bunlara hal funksiyaları deyilir. Riyazi olaraq hal funksiyasının sonsuz kiçik dəyişməsi tam differensialla (dx), hal funksiyası olmayan parametrlərin sonsuz kiçik dəyişməsi δy (kiçik delta) ilə göstərilir. Əgər sistem ilkin halından çıxaraq müxtəlif proseslərə məruz qaldıqdan sonra yenidən ilkin halına qayıdarsa, belə proseslər **tsiklik proseslər** adlanırlar. Tsiklik proseslər zamanı hal funksiyasının dəyişməsi sıfıra bərabərdir.

$$\oint dx = 0$$

Getmə şəraitindən asılı olaraq aşağıdakı proseslər fərqləndirilir:

1. Proses zamanı $p = \text{const}$ olarsa, bu proses izobar
2. $V = \text{const}$ olarsa izoxor
3. $T = \text{const}$ olarsa izotermik
4. $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ olarsa izobar-izotermik adlanır
5. Proses zamanı sistem ətraf mühitlə istilik mübadiləsində olmazsa ($Q=0$), belə proses adiabatik proses adlanır.

Termodinamikanın I qanunu

Gündəlik həyatda görürük ki, enerji heçdən yaranmır və yox olmur. Ekvivalent miqdarda bir növdən digər növə çevrilir. Bu enerjinin saxlanması qanunudur. Klauzius bu qanunu termodinamikanın I qanunu adlandırır. Termodinamikanın I qanununda daxili enerji anlayışı mühüm rol oynayır. Sistemin daxili enerjisi dedikdə sistemin bütövlükdə götürülmüş kinetik enerjisi və onun vəziyyətindən asılı olan potensial enerjisi nəzərə alınmadan malik olduğu bütün enerjilərin cəmi nəzərdə tutulur. Daxili enerjinin qiymətini təyin etmək və ya hesablamaq mümkün deyil. Yalnız müxtə-

lif proseslər zamanı daxili enerji dəyişməsinə müəyyən etmək mümkündür. Termodinamikada müxtəlif hesablamalarda məhz daxili enerji dəyişməsindən istifadə olunur.

Enerji heçdən yaranmadığı üçün termodinamikanın I qanununa görə enerji sərf etmədən iş görən mühərrik, yəni I növ əbədi mühərrik mümkün deyil.

Termodinamikanın I qanununu aşağıdakı kimi də ifadə etmək olar:

Sistemə verilən istilik sistemin daxili enerjisinin artmasına və sistemin iş görməsinə sərf olunur. Riyazi ifadəsi aşağıdakı kimidir:

$$Q = \Delta U + W \quad (1)$$

Q- istilik, W-görülən iş, ΔU - daxili enerji dəyişməsi.

Daxili enerji hal funksiyasıdır. Ümumilikdə götürüldükdə istilik və iş hal funksiyası deyillər. Ancaq (1) tənliyindən görüldüyü kimi, onların fərqi hal funksiyasıdır:

$$Q - W = \Delta U$$

Sonsuz kiçik proseslər üçün (1) ifadəsi aşağıdakı kimi yazılır.

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1')$$

Termodinamikanın I qanununu müxtəlif proseslərə tətbiq edək:

a) $T = \text{const}$. İzotermik proseslər. Əgər sistemdəki işçi cisim ideal qazdırsa, ideal qazın daxili enerjisi təzyiq və həcmdən asılı olmayıb, yalnız temperaturun funksiyasıdır. Ona görə də izotermik proses zamanı $\Delta U = 0$ olacaq,

$$Q_T = W \quad (2)$$

(indeksdə yazılmış parametr proses zamanı həmin parametrin sabit qaldığını göstərir). Əgər sistemdə yalnız genişlənmə işi görülərsə onda, $W = p\Delta V$. Sonsuz kiçik proseslər üçün $\delta W = p dV$ olur. (2) tənliyini sonsuz kiçik proses üçün yazıb, inteqrallasaq alarıq (nəzərə alaq ki, ideal qazlar üçün $p = \frac{nRT}{V}$).

Onda

$$Q_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

b) $V = \text{const}$ – İzoxor proseslərdə götürülən iş sıfıra bərabərdir. Ona görə də (1) tənliyinə görə $W=0$; $Q_V = \Delta U$ olur. Başqa sözlə izoxor proseslər zamanı sistemə verilən istilik sistemin daxili enerjisinin artmasına sərf olunur. Sonuncu tənlikdən görünür ki, izoxor proseslər zamanı istilik hal funksiyasıdır.

c) $P = \text{const}$. İzobar proses üçün termodinamikanın I qanununu aşağıdakı kimi yazırıq:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad \text{və ya}$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = U_2 + pV_2 - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

U - hal funksiyasıdır, hal parametrlərinin hasili olan pV də hal funksiyasıdır. Ona görə də bunların cəmi hal funksiyasıdır və entalpiya adlanır

$$H = U + pV$$

Sonuncu tənlikdən görüldüyü kimi izobar proseslərdə istilik entalpiya dəyişikliyinə bərabər olub, hal funksiyasıdır.

Məsələ 1. 360 q su atmosfer təzyiqində 423 K temperaturda buxarlandıqda daxili enerji dəyişməsinə hesablayın. Suyun buxar əmələgəlmə istiliyi 38 kC/mol-dur. Buxarı ideal qaz hesab edib mayenin həcmi nəzərə almamaq olar.

Həlli: Termodinamikanın I qanununa görə

$$\Delta U = Q - W$$

$$Q = n\lambda = \frac{360}{18} \cdot 38 = 760 \text{ kC}$$

$$W = p\Delta V = p(V_{\text{buxar}} - V_{\text{maye}}) \approx p \cdot V_{\text{buxar}} = p \cdot n \cdot V_m =$$

$$1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \frac{360}{18} \text{ mol} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \cdot \frac{423}{273} =$$

$$703,2 \cdot 10^2 \text{ C} = 70,3 \text{ kC}$$

$$\Delta U = 760 - 70,3 = 689,7 \text{ kC}$$

Məsələ 2. 3 mol su buxarı 400 K temperaturda $1,2 \cdot 10^5$ Pa təzyiqdən $1,2 \cdot 10^4$ Pa təzyiqə izotermik genişləndikdə görülən işi hesablayın.

Həlli: Su buxarını ideal qaz hesab etsək

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 2,303 \cdot R T \lg \frac{P_1}{P_2} =$$

$$2,303 \cdot 3 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{C}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 400 \text{ K} \cdot \lg(1,2 \cdot 10^5 / 1,2 \cdot 10^4) =$$

$$229,7 \text{ kC}$$

Məsələ 3. N.ş -də götürülmüş 11,2 l arqon sabit həcmdə 673 K temperatúra qızdırılır. Qazın daxili enerji dəyişməsini hesablayın.

Həlli: İzoxor proseslər üçün $W=0$

$$\Delta U = Q_V = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

İdeal biratomlu qazlar üçün $C_V = \frac{3}{2} R$. Onda

$$\Delta U = \frac{11,2}{22,4} \int_{273}^{673} 1,5 \cdot 8,314 \cdot dT = 0,5 \cdot 1,5 \cdot 8,314 \cdot (673 - 273) =$$

$$2494,2 \text{ C}$$

Termokimya. Hess qanunu.

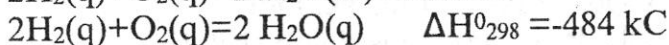
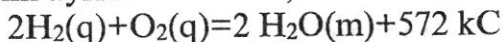
Kimyəvi reaksiyalar istiliyin ayrılması və ya udulması ilə müşayət olunurlar. Reaksiya zamanı müşahidə olunan istilik miqdarına reaksiyanın istilik effekti deyilir. Adətən reaksiyanın istilik effekti dedikdə reaksiya tənliyində ste-xiometrik əmsallar qədər mol miqdarında götürülmüş maddələr reaksiyaya girdikdə müşahidə olunan istilik miqdarı nəzərdə tutulur. Reaksiyanın istilik effekti reaksiyada iştirak

edən maddələrin təbiətindən başqa, onların aqrekat halından və xarici şəraitdən də asılıdır. Ona görə də istilik effekti göstərildikdə bunlar da nəzərə alınmalıdır. İstilik effektinin göstərilməsinin iki üsulu mövcuddur:

1. Termokimyəvi
2. Termodinamiki

Termokimyəvi üsulda reaksiyanın istilik effekti birbaşa tənlikdə göstərilir. Əgər istilik ayrılırsa işarəsi «+», udulursa işarəsi «-» olur.

Termodinamik üsulda tənliyin yanında reaksiya nəticəsində sistemin entalpiya dəyişikliyi göstərilir. Qeyd edək ki, istilik ayrılırsa $\Delta H < 0$, udulursa $\Delta H > 0$ olur. Məsələn:



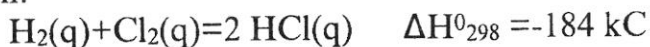
ΔH_{298}^0 prosesin 298K-də, atmosfer təzyiqində getdiyini göstərir. Qeyd edək ki, verilmiş bu reaksiyaların istilik effektlərinin fərqi 88 kC-dur ki, bu da 2 mol suyu maye halından qaz halına keçirmək üçün sərf olunan istiliktir:



Termokimyada əmələ gəlmə və yanma istilikləri mühüm əhəmiyyətə malikdir.

Verilmiş şəraitdə bəsit maddələrdən 1 mol mürəkkəb maddə əmələ gəldikdə müşahidə olunan istilik effektinə həmin maddənin **əmələ gəlmə istiliyi** deyilir. Hər hansı bir element bir neçə allotropik modifikasiya əmələ gətirirsə, verilmiş şəraitdə davamlı modifikasiya götürülür. Məs., karbon üçün qrafit, kükürd üçün rombik forma və s.

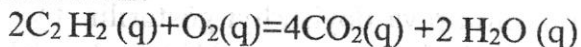
Tərifdən görünür ki, bu bəsit maddələrin əmələ gəlmə istilikləri sıfırdır. Əmələ gəlmə istiliyi ΔH_f -lə işarə olunur, məsələn:



Bu tənliyə görə $\Delta H_{f, 298}^0(\text{HCl}) = -92 \text{ kC/mol}$

298 temperaturu, 0-prosesin 1 atmosfer təzyiqində getməsi-
ni göstərir.

1 mol maddə O_2 -də yanarkən müşahidə olunan istilik
effektinə həmin maddənin **yanma istiliyi** deyilir. Bu zaman
nəzərdə tutulur ki, maddənin tərkibində olan elementlər
yüksək oksidləşmə dərəcəsinə oksidləşirlər. Əks halda alınan
məhsullar göstərilməlidir. Adətən nəzərdə tutulur ki, yanma
zamanı CO_2 , H_2O , P_2O_5 , SO_2 , üzvi maddələr yandıqda N_2
alınır. Tərifdən görüldüyü kimi baş oksidlərin yanma istiliyi
sıfıra bərabərdir.



$$\Delta H^0_{298} = -2600 \text{ kC}$$

$$\Delta H^0_{c,298}(C_2H_2) = -1300 \text{ kC/mol}$$

İndeksdəki c-yanma istiliyini göstərir.

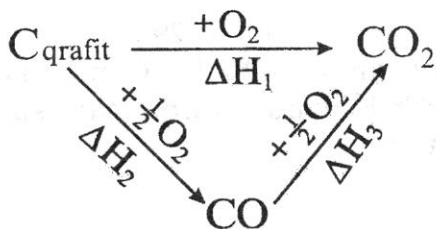
Reaksiyalar adətən sabit təzyiq və ya həcmdə aparılır.
Reaksiyanın izoxor və izobar istilikləri arasındakı əlaqəni
müəyyən edək. Bildiyimiz kimi

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad \text{və ya} \quad Q_p = Q_v + p\Delta V$$

$$\text{İdeal qazlar üçün } p\Delta V = \Delta nRT, \text{ onda}$$

$Q_p = Q_v + \Delta nRT$ alınır. Burada Δn - reaksiyası nəticəsində
qaz mollarının sayının dəyişməsidir.

Termodinamikanın I qanunundan bildiyimiz kimi
 Q_p və Q_v - hal funksiyalarıdır. Ona görə də onlar reaksiyanın
getdiyi yoldan və mərhələlərin sayından asılı olmayıb, yalnız
ilkin maddələrin və məhsulların növündən və halından asılı-
dır. Bu, termodinamikanın I qanunu müəyyənləşməmişdən
əvvəl Hess qanunu kimi məlum idi. Hess qanununu aşağı-
dakı sxem üzrə izah edək:



Qrafit karbon dioksidə 2 cür oksidləşir. I halda qrafit 1 mol oksigenə oksidləşərək karbon dioksidə çevrilir. II halda oksidləşmə mərhələli gedir. Qrafit əvvəlcə karbon monoksidə, sonra karbon dioksidə oksidləşir. Hess qanununa görə hər 2 yolla oksidləşmə zamanı istilik effektləri bərabər olduğundan

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \text{olur.}$$

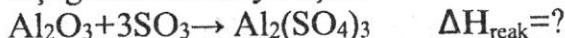
Hess qanunundan aşağıdakı mühüm nəticələr çıxır:

1. Düz reaksiyanın istilik effekti ədədi qiymətə tərs reaksiyanın istilik effektinə bərabər olub, işarəcə əksdir.

2. Reaksiyanın istilik effekti bərabərdir: məhsulların əmələ gəlmə istiliklərinin cəmi, minus başlanğıc maddələrin əmələ gəlmə istiliklərinin cəmi

$$\Delta H_{\text{reak}} = \sum (v_i \Delta H_{f,i})_{\text{məh}} - \sum (v_i \Delta H_{f,i})_{\text{baş}}$$

Aşağıdakı reaksiya üçün



$$\Delta H_{\text{reak}} = \Delta H_f(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - [\Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f(\text{SO}_3)]$$

3. Reaksiyanın istilik effekti bərabərdir: başlanğıc maddələrin yanma istiliklərinin cəmi, minus məhsulların yanma istiliklərinin cəmi

$$\Delta H_{\text{reak}} = \sum (v_i \Delta H_{c,i})_{\text{baş}} - \sum (v_i \Delta H_{c,i})_{\text{məh}}$$

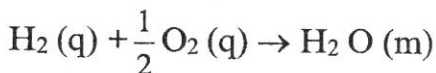
Aşağıdakı reaksiyalar üçün ΔH aşağıdakına bərabərdir:



$$\Delta H = \Delta H_c(\text{C}_2\text{H}_2) + 2\Delta H_c(\text{H}_2) - \Delta H_c(\text{C}_2\text{H}_6)$$

Məsələ 1. Sabit həcm və 298 K temperaturda suyun əmələgəlmə istilikliyinin $-282,1$ kC/mol olduğunu bilərək sabit təzyiq və 298 K temperaturda maye suyun əmələgəlmə istilikliyini hesablayın.

Həlli:



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

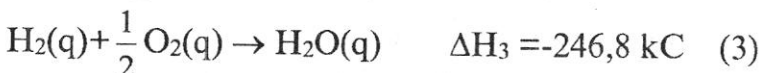
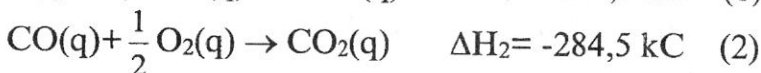
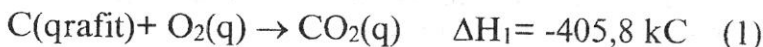
Δn reaksiya nəticəsində qaz mollarının sayının dəyişməsidir.

$$\Delta n = \sum n_{\text{məh}} - \sum n_{\text{baş}} = 0 - 1 - \frac{1}{2} = -1,5 \text{ mol}$$

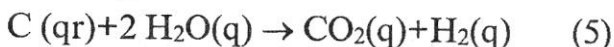
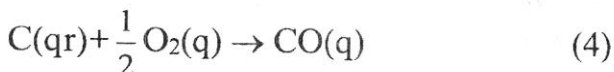
Onda

$$\Delta H = -282,1 - 1,5 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -282,1 - 3,7 = -285,8 \text{ kC/mol}$$

Məsələ 2. 0°C və sabit 1 atm təzyiqdə reaksiyaların istilik effekti belədir:



Bu şəraitdə aşağıdakı reaksiyaların istilik effektlərini hesablayın.



Həlli: Verilmiş reaksiyaların istilik effektlərinin qiymətini hesablamaq üçün həmin reaksiya tənliklərini (1), (2), (3) reaksiya tənlikləri ilə ifadə etmək lazımdır. Asanlıqla göstərmək olar ki,

$$(4)=(1) - (2)$$

$$(5)=(1) - 2(3)$$

$$(6)=(2) - (3)$$

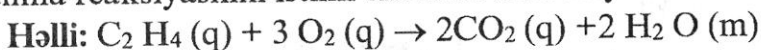
Ona görə də

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -405,8 - (-284,5) = -121,3 \text{ kC}$$

$$\Delta H_5 = \Delta H_1 - 2\Delta H_3 = -405,8 - 2(-246,8) = 87,8 \text{ kC}$$

$$\Delta H_6 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = -284,5 - (-246,8) = -37,7 \text{ kC}$$

Məsələ 3. $C_2 H_4$ (q), CO_2 (q), $H_2 O$ (m) maddələrinin standart əmələgəlmə istilikləri uyğun olaraq 52,3 , -393,5 və -285,8 kC /mol-dur. a) $P=\text{const}$ b) $V=\text{const}$ olduqda etilinin yanma reaksiyasının istilik effektini hesablayın.



$$a) \Delta H = \sum \nu_i \Delta H_{f,i} (\text{məh}) - \sum \nu_i \Delta H_{f,i} (\text{baş}) =$$

$$2 \cdot (-393,5) + 2(-285,8) - 52,3 - 3 \cdot 0 = -1411 \text{ kC}$$

$$b) \Delta U = \Delta H - \Delta nRT \quad Q_V = Q_P - \Delta nRT$$

$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$\Delta U = -1411 - (-2) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -1411 + 5 = -1406 \text{ kC}$$

Reaksiyanın istilik effektinin temperaturdan asılılığı.

Kirxhof tənliyi

Reaksiyanın istilik effektinin temperaturdan asılılığını müəyyənləşdirməzdən əvvəl istilik tutumu anlayışı ilə tanış olaq. Verilmiş maddəni 1^0 qızdırmaq üçün lazım olan istilik miqdarına **istilik tutumu** deyilir. Əgər maddə 1 qramdırsa xüsusi istilik tutumu; 1 moldursa molyar istilik tutumu adlanır. Proses sabit təzyiqdə gedirsə, izobar istilik tutumu (C_p); proses sabit həcmdə gedirsə, izoxor istilik tutumu (C_v) adlanır. Əgər sistemə verilmiş sonsuz kiçik δQ istiliyi nəticəsində temperatur dT qədər artmışsa, onda $C = \frac{\delta Q}{dT}$ həqiqi-

qi istilik tutumudur. Əgər sistemə verilən istilik sonlu olarsa, onda $\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}$ -orta istilik tutumu adlanır. İdeal qazlar üçün molyar istilik tutumları arasındakı əlaqə belədir:

$$C_p - C_v = R$$

C_p ona görə C_v -dən böyükdür ki, sabit təzyiqdə sistemə verilən istilik onun qızmasından əlavə həmçinin sistemin iş görməsinə də sərf olunur (izoxor prosedə genişlənmə işi sifra bərabərdir).

İstilik tutumunun temperaturdan asılılığı məlumat kitabında aşağıdakı kimi verilir:

$$C = a_1 + a_2 T + a_3 T^2$$

və ya

$$C = a + bT - dT^{-2}$$

Burada a, b, d empirik əmsallardır.

Reaksiyaların istilik effektləri ona görə temperaturdan asılıdır ki, məhsulların və başlanğıc maddələrin istilik tutumu və onların temperaturdan asılılığı fərqli olur. İstilik effektinin temperaturdan asılılığını müəyyən etmək üçün aşağıdakı ifadələrə baxaq:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v = \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \Delta C_v \quad (1')$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p \quad (2)$$

$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_v \quad (2')$$

(2) ifadələri göstərir ki, reaksiyanın istilik effektinin temperatur asılılığını müəyyən etmək üçün istilik tutumlarının fərqini bilmək lazımdır.

$$\Delta C_p = \sum (\nu_i C_{p_i})_{\text{məh}} - \sum (\nu_i C_{p_i})_{\text{baş}}$$

ν -stexiometrik əmsəldir.

Stexiometrik əmsal kimyəvi reaksiya tənliyində maddənin formulu qarşısındakı əmsala deyilir.



reaksiyası üçün

$$\Delta C_p = dC_p(D) + lC_p(L) - [aC_p(A) + bC_p(B)] \quad \text{olar.}$$

(2) tənliyindən görünür ki, $\Delta C_p > 0$ olarsa,

$\frac{d\Delta H}{dT} > 0$ olur. Yəni, temperatur artdıqca istilik effekti artır.

$\Delta C_p < 0$ olarsa, $\frac{d\Delta H}{dT} < 0$ olur. Temperatur artdıqca

istilik effekti azalır.

Verilmiş temperaturda istilik effektinin qiymətini müəyyənləşdirmək üçün (2) tənliyini inteqrallayaq:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Əgər ΔC_p sabit olarsa $\Delta C_p = \text{const}$, onda $\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1)$ olar.

Əgər ΔC_p sabit deyilsə, onda tənlikdə onun qiyməti nəzərə alınaraq inteqrallama aparılır.

Məsələ 1. Korundun (Al_2O_3) molyar istilik tutumunun

$$C_p = 115 + 12,8 \cdot 10^{-3} T - 35,4 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

olduğunu bilərək 1 kq korundu 298-dən 1000K temperatúra qızdırmaq üçün lazım olan istilik miqdarını hesablayın.

$$\text{Həlli:} \quad \delta Q_p = n C_p dT \quad n = \frac{1000}{102}$$

$$Q_P = \frac{1000}{102} \int_{298}^{1000} C_p dT = \frac{1000}{102} \int_{298}^{1000} (115 + 12,8 \cdot 10^{-3} T - 35,4 \cdot 10^{-5} T^2) dT =$$

$$\frac{1000}{102} \cdot \left[115(1000 - 298) + \frac{1}{2} 12,8 \cdot 10^{-3} (1000^2 - 298^2) - 35,4 \cdot 10^{-5} \frac{1000 - 298}{298 \cdot 1000} \right] =$$

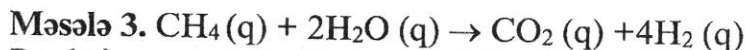
$$= 766900 \text{ C} = 766,9 \text{ kC}$$

Məsələ 2. 298 K temperaturda metil spirtinin molyar buxarlanma istiliyi 37,4 k C/mol-dur. Maye və qaz halında metil spirtinin molyar istilik tutumununun uyğun olaraq 81,6 və 43,9 C/(mol·K) olduğunu bilərək 323 K temperaturda metil spirtinin molyar buxarlanma istiliyini hesablayın. 298-323 K temperatur intervalında istilik tutumunu sabit qəbul edin.

Həlli:
$$\Delta H_{2,\text{bux}} = \Delta H_{1,\text{bux}} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{323} = 37400 + \int_{298}^{323} (43,9 - 81,6) dT = 37400 - 942,5 =$$

$$36458 \text{ C} = 36,46 \text{ kC}$$



Reaksiyanın standart şəraitdə istilik effektinin 165,0 kC və maddələrin molyar istilik tutumlarının

$$C_p(\text{CH}_4) = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} T + 1,12 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} T + 0,33 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

olduğunu bilərək bu reaksiyanın 773 K temperaturda istilik effektini hesablayın.

Həlli:
$$\Delta H_{773} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{773} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) + 4C_p(\text{H}_2) - C_p(\text{CH}_4) - 2C_p(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$\begin{aligned}
 & 75,81 - 59,8 \cdot 10^{-3} T + 1,12 \cdot 10^{-6} T^2 - 7,18 \cdot 10^5 T^{-2} \\
 \Delta H_{773} = \Delta H_{298} & + \int_{298}^{773} (75,81 - 59,8 \cdot 10^{-3} T + 1,12 \cdot 10^{-6} T^2 - 7,18 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = \\
 & 165 \cdot 10^3 + 75,81(773 - 298) - \frac{1}{2} 59,8 \cdot 10^{-3} (773^2 - 298^2) + \\
 & + \frac{1}{3} \cdot 1,12 \cdot 10^{-6} (773^3 - 298^3) + 7,18 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{298} \right) = \\
 & 165 \cdot 10^3 + 36 \cdot 10^3 - 15,21 \cdot 10^3 + 163 - 1,48 \cdot 10^3 = \\
 & 184,5 \cdot 10^3 \text{C} = 184,5 \text{ kC}
 \end{aligned}$$

Suallar

1. Canlı orqanizimlər hansı termodinamik sistemlərə aiddirlər? Cavabınızı əsaslandırın.
2. Məlumdur ki, Q hal funksiyası deyildir. Sübut edin ki, Q_p və Q_v mahiyyətə hal funksiyalarıdır.
3. Hess qanunu və bu qanundan alınan nəticələri göstərin.
4. Reasiyanın istilik effektinə hansı amillər təsir göstərir? Kirxhof qanununu ifadə edin.
5. İstilik tutumu nədir və hansı amillər onun qiymətinə təsir göstərir.

Bakı Dövlət Universiteti
ELMİ KİTABXANA

TERMODİNAMİKANIN İKİNCİ QANUNU. ENTROPIYA. TERMODİNAMİK POTENSİALLAR

Termodinamikanın I qanunu müxtəlif proseslər üçün enerjinin ekvivalent miqdarda bir növdən digər növə çevrildiyini göstərir. Ancaq enerjinin çevrilmə istiqamətini müəyyən etmir. Termodinamikanın II qanunu enerji çevrilməsinin istiqamətini müəyyən edir. Başqa sözlə, verilmiş temperatur, təzyiq və qatılıqda prosesin hansı istiqamətdə baş verdiyini müəyyənləşdirir.

Termodinamikanın II qanununu müxtəlif cür ifadə etmək olar:

1. İstilik özbaşına soyuq cisimdən isti cismə keçə bilməz (Klauzius).

2. Prosesin yeganə nəticəsi istiliyin işə çevrilməsi ola bilməz (Tomson).

3. II növ əbədi mühərrik, yəni qızdırıcıdan aldığı istiliyin bir hissəsini soyuducuya vermədən hamısını işə çevirən mühərrik mümkün deyildir (Ostvald).

Termodinamikanın II qanununun riyazi ifadəsini Karno vermişdir (fransız alimi). Karno istilik maşınında tsikli (Karno tsikli) öyrənmişdir. Karno tsikli 4 mərhələdən ibarətdir.

I mərhələdə işçi cisim sabit T_1 temperaturunda qızdırıcıdan Q_1 istiliyi alaraq izotermik genişlənir.

II mərhələdə işçi cisim adiabatik genişlənir ($Q=0$).

III mərhələdə T_2 temperaturunda sıxılır. Bu zaman soyuducuya Q_2 istiliyi verir.

IV mərhələdə adiabatik sıxılaraq ilkin halına qaydır ($Q=0$).

Karno müəyyən etmişdir ki, işçi cisim qızdırıcıdan aldığı Q_1 istiliyinin Q_2 hissəsini soyuducuya verir. Yalnız $Q_1 - Q_2$ hissəsini işə çevirir. Yəni $W = Q_1 - Q_2$
Ona görə də istilik maşınının faydalı iş əmsalı

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

olur.

Texniki termodinamika kursundan məlumdur ki, istilik maşınının maksimal faydalı iş əmsalı işçi cismin növündən asılı olmayıb qızdırıcı və soyuducunun temperaturaları ilə müəyyənləşir.

$$\eta_{\max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$\eta_{\max} \geq \eta$ olduğundan, aşağıdakı alınır:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \geq \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (1)$$

Karno tsiklini sonsuz kiçik tsikllərə bölə bilərik. Hər bir sonsuz kiçik tsikl üçün (1) ifadəsini aşağıdakı kimi yazıla bilərik:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (2)$$

(1) və (2) ifadələrindəki bərabərlik işarəsi dönər proseslərə, kiçikdir işarəsi dönməyən prosesə aiddir. Qeyd edək ki, dönər proseslər zamanı görülən iş maksimal olur. Dönər proseslər tarazlıqda gedir. (2) ifadələrini cəmləməklə (1) ifadəsini almaq olar. Riyazi baxımdan bunu aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Dəyişməsi dönər proses zamanı gətirilmiş istiliyə bərabər olan funksiyanı **entropiya** adlandıraraq ($\frac{Q}{T}$ ifadəsinə gətirilmiş istilik deyilir).

Tərifə görə $dS = \frac{\delta Q_{donar}}{T}$ olar.

$$\oint dS = 0 \text{ olur.}$$

Bu onu göstərir ki, entropiya hal funksiyasıdır. Aydın ki,

$\frac{\delta Q_{donar}}{T} \geq \frac{\delta Q_{donmayan}}{T}$ olduğuna görə aşağıdakı ifadələri yaza bilərik:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q_{donar}}{T} > \oint \frac{\delta Q_{donmayan}}{T}$$

Buradan $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ ifadəsini alırıq. Əgər sistem izolə olunmuşdursa, onda ətraf mühitlə istilik mübadiləsində olmur $Q=0$. Nəticədə $dS \geq 0$ olur. Başqa sözlə əgər proses dönəndirsə $dS=0$, proses dönməyəndirsə $dS>0$ olur. Yəni özbaşına gedən proseslər zamanı entropiya artır.

Məsələ 1. İdeal Karno maşını 300 K-dən 400 K temperatur intervalında işləyir və 200 C istiliyi işə çevirir. Bu zaman soyuducuya verilən istilik miqdarını hesablayın.

Həlli: İdeal Karno maşını üçün

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Onda $T_1=400\text{K}, T_2=300\text{K}, Q_1 - Q_2 = 200\text{C}$

$$\frac{200}{Q_1} = \frac{1}{4} \quad Q_1=800\text{C}$$

$$Q_2 = 600\text{C}$$

Məsələ 2. İdeal Karno maşını 400 və 200 K temperaturları arasında işləyir. Qızdırıcıdan 800C istilik alır. İşə çevrilən istiliyin miqdarını hesablayın.

Həlli: $T_1=400\text{K}$, $T_2= 200 \text{ K}$, $Q_1=800\text{C}$

$$Q_1 - Q_2 = ?$$

$$Q_1 - Q_2 = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot Q_1 = \frac{200}{400} \cdot 800 = 400\text{C}$$

Birinci və ikinci məsələlərdən görünür ki, ideal maşında qızdırıcının temperaturu və qızdırıcıdan alınan istiliyin miqdarı eyni olduqda soyuducunun temperaturu kiçik olduqca işə çevrilən istiliyin miqdarı böyük olur.

Müxtəlif proseslər zamanı entropiya dəyişməsinin hesablanması

Fərz edək ki, sistem bir haldan digər hala 2 yolla keçir. I halda proses dönərdir. II halda proses dönməyəndir. Bildiyimiz kimi

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{dönməyən}}}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{dönər}}}{T}$$

Yəni proses dönər olduqda entropiya dəyişikliyi gətirilmiş istiliyə bərabərdir. Proses dönməyən olduqda entropiya dəyişikliyi gəlirilmiş istilikdən böyük olur. Entropiya hal funksiyası olduğuna görə sistem bir haldan ikinci hala keçdikdə onun qiymətinin dəyişməsi prosesdən asılı olmayıb sistemin ilkin və son halından asılıdır. Yəni, prosesin dönər və ya dönməyən baş verməsindən asılı olmayaraq entropiya dəyişikliyinə qiyməti sabitdir. Bu bizə imkan verir ki, müxtəlif proseslər zamanı prosesin dönər baş verdiyini qəbul edərək entropiya dəyişikliyinə hesablayaq.

Yuxarıdakı tənliklər onu göstərir ki, dönər proseslər zamanı gəlirilmiş istilik dönməyən proseslər zamanı müşahidə olunan gətirilmiş istilikdən böyük olur.

Müxtəlif proseslər zamanı entropiya dəyişikliyinə hesablanmasına baxaq.

1. $T = \text{const}$. İzotermik proseslər. Bu proseslərə misal olaraq maddələrin aqreqat və polimorf çevrilmələrini göstərmək olar.

a) Əgər proses sabit həcmdə gedirsə ($V = \text{const}$), onda $dS = \frac{dU}{T}$; $\Delta S = \frac{\Delta U}{T}$ olar.

b) Əgər proses sabit təzyiqdə gedirsə ($p = \text{const}$), onda $dS = \frac{dH}{T}$; $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ olur.

2. İstənilən maddənin T_1 temperaturundan T_2 temperaturuna qızması zamanı entropiya dəyişikliyi belə hesablanır:

Əgər V sabitdirsə ($V = \text{const}$)

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{C_v dT}{T}$$

Qəbul etsək ki, $C_v = \text{const}$, onda

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{olar.}$$

n mol maddə üçün

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{olacaq.}$$

Əgər $P = \text{const}$ olarsa, onda

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T} \quad \text{olar.}$$

C_p -ni sabit qəbul etsək, onda

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

n mol maddə üçün

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{olar.}$$

3. İdeal qazın iştirakı ilə baş verən proseslər .

$$\delta Q = TdS \quad \text{və} \quad \delta Q = dU + pdV \quad \text{tənliklərindən alırıq}$$

$$TdS = dU + pdV$$

Bu ifadədə $dU = nC_v dT$ və ideal qazlar üçün

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{olduğunu nəzərə alsaq}$$

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \text{alırıq.}$$

Tənliyi inteqrallayaq:

$$\int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} nC_v \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V}$$

İdeal qazlar üçün C_v sabitdir. Onda

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

İdeal qazlar üçün $C_v = C_p - R$ və $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$

olduğundan (1) tənliyini aşağıdakı kimi yazırıq:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

Əgər proses sabit temperaturda baş versə, onda (1) və (2) tənliklərindən

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{alınar.}$$

Əgər proses sabit həcmdə baş versə, onda (1) tənliyindən alırıq:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Çünkü sabit həcmdə $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1}$

Proses sabit təzyiqdə baş verirsə (2) tənliyinə görə

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

İdeal qazların qarışması zamanı entropiya dəyişikliyi hesablayaq. Qəbul edək ki, sabit təzyiq və temperaturda I qabda n_1 mol 1 qazı, II qabda n_2 mol 2 qazı vardır. I qabın həcmi V_1 , II qabın həcmi V_2 -dir. I və II qablar arasında yarığı olan arakəsmə vardır. Yarıq açıldıqda 1 qazı II qaba, 2 qazı I qaba diffuziya edəcəkdir. Diffuziya o vaxta kimi davam edəcəkdir ki, I və II qabda 1 və 2 qazlarının konsentrasiyası bərabər olsun. Diffuziya dönməyən prosesdir. Ancaq yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, prosesin dönər baş verdiyini qəbul etsək entropiya dəyişikliyi hesablaya bilərik: 1 qazı V_1 həcmindən $V_1 + V_2$ həcminə genişlənir. Ona görə də onun entropiyasının dəyişməsi

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad \text{olar.}$$

2 qazı V_2 həcmindən $V_1 + V_2$ həcminə genişləndiyindən onun entropiyasının dəyişməsi

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

olar. Entropiya dəyişikliyi additiv kəmiyyət olduğuna görə ümumi entropiya dəyişikliyi

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad \text{olur.}$$

Bunu nəzərə alsaq, tənlik aşağıdakı şəkə düşər.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left(n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

Tənliyin sağ tərəfini $(n_1 + n_2)$ -yə vuraq və bölək. Onda alarıq:

$$\Delta S = -R(n_1 + n_2)(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Burada x_1 və x_2 1 və 2 qazlarının mol paylarıdır.

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

Əgər qaz qarışığının mol miqdarı 1 mol olarsa, yəni $n_1 + n_2 = 1$, onda

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

olur.

Məsələ 1. 2 mol su 298 K temperaturda və $3,16 \cdot 10^3$ Pa təzyiqdə buxarlandıqda entropiya dəyişikliyi hesablayın. Bu şəraitdə suyun molyar buxarlanma istiliyi 44 kC/mol-dur.

Həlli: Proses sabit temperaturda baş verdiyindən

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{2 \cdot 44}{298} = 0,295 \text{ kC}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

Məsələ 2. 2 mol azot $P_1 = 101,3 \cdot 10^5$ Pa təzyiqdən $P_2 = 1,013 \cdot 10^5$ Pa təzyiqə izotermik genişləndikdə entropiya dəyişikliyi hesablayın. Azotu ideal qaz hesab edin.

Həlli: Proses sabit temperaturda baş verdiyindən

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 2 \cdot 8,31 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{101,3 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 76,55 \text{ C}/\text{K}$$

Məsələ 3. $1,013 \cdot 10^5$ Pa təzyiqdə 9 q suyu 100°C -dən 150°C -yə qızdırdıqda entropiya dəyişikliyi hesablayın. Su buxarının izobar molyar istilik tutumu

$$C_p = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T \text{ C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\text{Həlli: } n = \frac{9}{18} = 0,5 \text{ mol, } T_1 = 373\text{K, } T_2 = 423\text{K}$$

İsobar proseslər üçün

$$dS = n \frac{C_p dT}{T}$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = 0,5 \int_{373}^{423} (30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T) \frac{dT}{T} =$$

$$0,5 \cdot 30,13 \int_{373}^{423} \frac{dT}{T} + 0,5 \cdot 11,3 \cdot 10^{-3} \int_{373}^{423} dT =$$

$$0,5 \cdot 30,13 \cdot 2,303 \lg \frac{423}{373} + 0,5 \cdot 11,3 \cdot 10^{-3} (423 - 373) =$$

$$1,89 + 0,28 = 2,17 \text{ C/K}$$

Məsələ 4. 0,0112m³ azot 0°C-dən 50°C-yə qızdırıldıqda və eyni zamanda təzyiq 1,013 · 10⁵ Pa-dan 1,013 · 10³ Pa-a azaldıqda entropiya dəyişikliyi hesablayın. İstilik tutumu 29,29 C/(mol · K)-dir.

Həlli: Qazlar üçün

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,0112}{8,31 \cdot 298} = 0,5 \text{ mol}$$

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2} =$$

$$0,5 \cdot 29,29 \cdot 2,303 \lg \frac{323}{273} + 0,5 \cdot 8,31 \cdot 2,303 \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^3} =$$

$$2,46 + 19,14 = 21,6 \text{ C/K}$$

Məsələ 5. Sabit 0°C temperatur və 2,026 · 10⁵ Pa təzyiqdə 0,056 m³ oksigen və 0,0112m³ azot qarışığında entropiya dəyişikliyi hesablayın.

$$\text{Həlli: } n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{2,026 \cdot 10^5 \cdot 0,056}{8,31 \cdot 273} = 5 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{2,026 \cdot 10^5 \cdot 0,0112}{8,31 \cdot 273} = 1 \text{ mol}$$

Qarışma entropiyası

$$\Delta S = R \left(n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) =$$

$$8,31 \left(5 \cdot 2,303 \lg \frac{0,056 + 0,0112}{0,056} + 1 \cdot 2,303 \lg \frac{0,0112 + 0,056}{0,0112} \right) =$$

$$95,69 \cdot 0,0792 + 19,14 \cdot 0,7782 = 7,58 + 14,89 = 22,47 \text{ C/K}$$

Termodinamikanın III qanunu. Mütləq entropiya

Termodinamikanın III qanunu I və II qanunlar kimi postulat xarakteri daşıyır və aşağıdakı kimi ifadə olunur: **ideal kristallik maddənin 0 K temperaturda entropiyası sıfıra bərabərdir.** Termodinamikanın II qanunu nəzəri təsəvvürlərə əsaslanır. Bolsman tənliyinə görə entropiya $S = k \ln W$ tənliyi üzrə hesablanır.

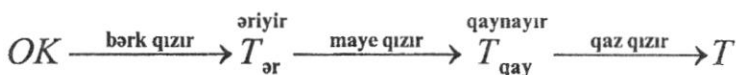
k -Bolsman sabiti $k = \frac{R}{N_A}$

W -termodinamik ehtimaldır.

Termodinamik ehtimal verilmiş makro halı verən mikrohalların cəminə deyilir. Termodinamik ehtimalın ən kiçik qiyməti 1 olub sonsuzluğa qədər qiymətlər ala bilər.

İdeal kristallik maddələrdə kristalı təşkil edən hissəciklər ideal olaraq özünə uyğun düyün nöqtəsində yerləşirlər. Bu halın termodinamiklik ehtimalı $W=1$. Buradan Bolsman tənliyinə görə $S=0$ alırıq. Termodinamikanın III qanunu qazlara, mayelərə, məhlullara, o cümlədən bərk məhlullara tətbiq edilmir. Termodinamikanın III qanununa əsaslanaraq entropiyanın mütləq qiymətini hesablamaq olur.

T temperaturunda olan qaz halında maddənin entropiyasını hesablayaq. Bu zaman nəzərə alaq ki, 0 Kelvindən T temperatura qədər maddə aşağıdakı proseslərə məruz qalmışdır: 0 K-dən ərimə temperaturuna qədər bərk halda qızdırılmışdır, ərimə temperaturunda əridilmişdir, ərimə temperaturundan qaynama temperaturuna qədər maye halında qızdırılmışdır. Qaynama temperaturunda qaynamışdır. Qaynama temperaturundan verilmiş T temperaturuna qədər qaz halında qızdırılmışdır. Dediklərimizi sxematik olaraq belə göstərə bilərik



Entropiya dəyişikliyi aşağıdakı kimi olacaqdır

$$S_T - S_0 = \int_0^{T_{er}} C_p(b) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{er}}{T_{er}} + \int_{T_{er}}^{T_{qay}} C_p(m) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{qay}}{T_{qay}} + \int_{T_{qay}}^T C_p(q) \frac{dT}{T}$$

0 K-də $S_0=0$ olduğundan, aşağıdakı alınır:

$$S_T = \int_0^{T_{er}} C_p(b) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{er}}{T_{er}} + \int_{T_{er}}^{T_{qay}} C_p(m) \frac{dT}{T} +$$

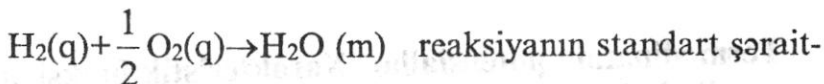
$$+ \frac{\Delta H_{qay}}{T_{qay}} + \int_{T_{qay}}^T C_p(q) \frac{dT}{T}$$

Göründüyü kimi, əgər maddə polimorf çevrilməyə məruz qalmırsa, onun verilmiş temperaturda entropiyasını hesablamaq üçün bərk, maye, qaz halındakı istilik tutumunun, ərimə və qaynama entropiyalarının qiymətini bilmək lazımdır.

Məsələ 1. Suyun standart əmələgəlmə entropiyasını hesablayın.

Həlli: Əmələgəlmə termodinamik funksiyaları bəsit maddələrdən verilmiş maddə əmələ gələrkən termodinamik funksiyanın dəyişməsinə deyilir.

Yəni, suyun standart entropiyasını hesablamaq üçün



də entropiya dəyişikliyi hesablamaq lazımdır. Reaksiya zamanı entropiya dəyişməsi aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\Delta S_{r,298}^0 = \sum (\nu_i S_i^0)_{\text{məh}} - \sum (\nu_i S_i^0)_{\text{baş}}$$

Məlumat kitabından tapırıq: $S_{298}^0(\text{H}_2) = 130,6$;

$$S_{298}^0(\text{O}_2) = 205,03; \quad S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 69,96 \text{ C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

Onda $\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) = \Delta S_{r,298}^0 =$

$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - S_{298}^0(\text{H}_2) - \frac{1}{2} S_{298}^0(\text{O}_2) =$$

$$= 69,96 - 130,6 - \frac{1}{2} \cdot 205,03 = -163,16 \text{ C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

Məsələ 2. 1 mol natrium xlorid 20°C -dən 850°C -yə qızdırılarkən entropiya dəyişikliyi hesablayın. Natrium xlorid üçün $t_{\text{er}} = 800^\circ \text{C}$, $\Delta H_{\text{er}} = 31,0 \text{ kC}/\text{mol}$,

$$C_p(\text{bərk}) = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} T \text{ C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$C_p(\text{maye}) = 66,53 \text{ C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

Həlli: $\Delta S = \int_{293}^{1073} C_p(b) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{er}}}{T_{\text{er}}} + \int_{1073}^{1123} C_p(m) \frac{dT}{T} =$

$$\int_{293}^{1073} (45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} T) \frac{dT}{T} + \frac{31 \cdot 10^3}{1073} + \int_{1073}^{1123} 66,53 \frac{dT}{T} =$$

$$= 45,94 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{1073}{293} + 16,32 \cdot 10^{-3} (1073 - 293) + 28,89 +$$

$$+ 66,53 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{1123}{1073} = 59,64 + 12,73 + 28,89 + 3,06 = 104,32 \text{ C/K}$$

Termodinamik potensiallar. Xarakteristik funksiyalar

Bildiyimiz kimi, izolə olunmuş sistemlərdə prosesin istiqamətini entropiya dəyişikliyi müəyyən edir. Qapalı sistemlərdə prosesin istiqamətini termodinamik potensiallar müəyyənləşdirir. Termodinamik potensiallar enerji ölçüsünə malik olur, verilmiş şəraitdə özbaşına gedən proseslər zamanı onların qiyməti azalır, proses tarazlıqda olduqda dəyişmələri sıfıra bərabər olur. Tanıdığımız funksiyalar- daxili enerji və entalpiya termodinamik potensiallardır. Bildiyimiz kimi

$$TdS \geq dU + pdV$$

Buradan

$$dU \leq TdS - pdV \quad (1)$$

(1) tənliyindən görünür ki, $S = \text{const}$, $V = \text{const}$ olduqda $dU \leq 0$ olur. Başqa sözlə izoxor- izoentrop proses özbaşına baş verdikdə

$$(\partial U)_{S,V} < 0 \quad (\partial^2 U)_{S,V} > 0 \quad \text{olur.}$$

Proses tarazlıqda olduqda $(\partial U)_{S,V} = 0$ olur.

$TdS \geq dU + pdV$ ifadəsinin hər tərəfinə Vdp kəmiyyətini əlavə edək. Onda alırıq:

$$dU + pdV + Vdp \leq TdS + Vdp$$

$$d(U + pV) \leq TdS + Vdp$$

$$dH \leq TdS + Vdp \quad (2)$$

(2) tənliyinə görə izobar-izoentrop şəraitdə ($p=\text{const}$, $S=\text{const}$) entalpiya dəyişikliyi prosesin istiqamətini müəyyən edir. Əgər proses zamanı $(\partial H)_{S,p} < 0$ -sa, deməli proses özbaşına gedir. Əgər $(\partial H)_{S,p} = 0$ olarsa proses tarazlıqdadır. Əgər $(\partial H)_{S,p} > 0$ proses mümkün deyil.

Gördüyümüz kimi, daxili enerji və entalpiya prosesin istiqamətini müəyyən edə bilər. Lakin praktikada onlardan praktiki olaraq istifadə edilmir. Çünki entropiyanın qiymətini birbaşa ölçmək olmur. Praktikada termodinamik potensiallar kimi Gibbs G və Helmholtz F enerjilərindən istifadə olunur.

$$G=H-TS \quad (3)$$

$$F=U-TS \quad (4)$$

Gibbs enerjisi izobar-izotermik potensial, Helmholtz enerjisi izoxor-izotermik potensial adlanır.

İzobar-izotermik və izoxor-izotermik potensiallar arasında əlaqəni müəyyən etmək üçün

$$H=U+pV$$

olduğunu (3) tənliyində nəzərə alaraq. Onda

$$G=U+pV-TS=F+pV \quad (5)$$

alınar.

(3) tənliyini diferensiallayaq

$$dG=dH-TdS-SdT$$

Bu ifadədə

$$dH \leq TdS+Vdp$$

olduğunu nəzərə alsaq, onda

$$dG \leq -SdT+Vdp \quad (6)$$

alırıq. (6) tənliyi izobar-izotermik şəraitdə prosesin istiqamətini müəyyən etməyə imkan verir. Tənlikdən görüldüyü kimi

$$(\partial G)_{T,p} < 0$$

olarsa, proses özbaşına gedir. Yəni bu proses mümkündür.

$(\partial G)_{T,p} = 0$ olarsa proses tarazlıqdadır.

$(\partial G)_{T,p} > 0$ olarsa, bu proses özbaşına mümkün deyildir.

İzoxor-izotermik şəraitdə hansı prosesin getdiyini müəyyən etmək üçün, (4) tənliyini differensiallayaq.

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dU \leq TdS - pdV$$

olduğunu nəzərə alaraq

$$dF \leq -SdT - pdV$$

tənliyini alırıq. Bu tənlik izoxor-izotermik şəraitdə prosesin istiqamətini müəyyən edir. Tənlikdən görüldüyü kimi, $(\partial F)_{T,V} < 0$ olduqda proses özbaşına gedir. $(\partial F)_{T,V} = 0$ olduqda proses tarazlıqdadır, $(\partial F)_{T,V} > 0$ olduqda proses özbaşına getmir.

Kimyəvi termodinamikada xarakteristik funksiyalardan geniş istifadə edilir. Xarakteristik funksiyalar elə funksiyalara deyilir ki, onların və onların təbii dəyişənlərinə görə xüsusi törəmələrinin vasitəsilə sistemin halını tam xarakterizə etmək mümkün olsun. Xarakteristik funksiyalar kimi Gibbs və Helmholtz enerjilərindən geniş istifadə olunur. Gibbs enerjisinə temperatur və təzyiqin funksiyası kimi baxaq:

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

Tənliyi differensiallayaq

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

Dönər proseslər üçün

$$dG = -SdT + Vdp$$

olduğundan, sonuncu tənliklərdən

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

alıırıq.

Göründüyü kimi G-nin temperatur və təzyiqa görə xüsusi törəmələri əks işarə ilə götürülmüş entropiya və həcmdir. Başqa sözlə G-nin xüsusi törəmələri ilə sistemin halını müəyyən edə bilərik və G xarakteristik funksiyadır.

F-in xarakteristik funksiya olduğunu göstərmək üçün ona temperatur və həcm funksiyası kimi baxaq:

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

Onda

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

Tarazlıqda gedən proseslər üçün

$$dF = -SdT - pdV$$

olduğundan

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

olar. Başqa sözlə F-xarakteristik funksiyadır.

$$G=H-TS$$

tənliyində

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

olduğunu nəzərə alaraq. Onda

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

alınar. Sonuncu ifadəni 2 hal üçün yazaraq

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

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

Bu tənliklərdən

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

alınar. Sonuncu Gibbs-Helmholts tənliyi adlanır.

Məsələ 1. 25°C-də 4,89 m³ oksigeni 1,013·10⁵ Pa-dan 1,013·10⁶ Pa təzyiqə izotermik sıxdıqda Gibbs enerjisinin dəyişməsinə hesablayın. Qazı ideal hesab etməli.

Həlli: Qazın mol sayını hesablayaq

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 4,89}{8,314 \cdot 298} = 200 \text{ mol}$$

dG = -SdT + Vdp olduğundan, sabit temperaturda dG = Vdp

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} =$$

$$200 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{1,013 \cdot 10^6}{1,013 \cdot 10^5} = 1141 \cdot 10^3 \text{ C} = 1141 \text{ kC}$$

Məsələ 2. 1 mol su 100⁰ C və 1,013·10⁵ Pa təzyiqdə buxarlandıqda ΔG, ΔF, ΔS dəyişikliklərini hesablayın. Maye suyun xüsusi həcmi 1,044·10⁻³ m³ /kq, buxarın xüsusi həcmi 1,673 m³ /kq, suyun buxar əmələgəlmə prosesində entalpiya dəyişikliyi 2271,5 kC/kq-dır.

Həlli: Proses sabit temperaturda baş verdiyindən

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{18 \cdot 10^{-3} \cdot 2271,5}{373} = 0,1096 \text{ kC} / \text{K} = 109,6 \text{ C} / \text{K}$$

100⁰ C və 1,013·10⁵ Pa təzyiqdə maye su və su buxarı tarazlıqda olduğundan ΔG = 0

$$\Delta F = \Delta G - \Delta pV$$

Təzyiq sabit olduğundan

$$\Delta F = \Delta G - p\Delta V = -p(V_{\text{bux}} - V_{\text{m}}) = -1,013 \cdot 10^5 \cdot 18 \cdot 10^{-3} (1,673 - 1,044 \cdot 10^{-3}) = -3049 \text{ C} = -3,049 \text{ kC}$$

Məsələ 3. Standart şəraitdə



reaksiyası üçün ΔH^0 , ΔU^0 , ΔF^0 , ΔG^0 , ΔS^0 standart dəyişikliklərini hesablayın. Lazımı qiymətləri məlumat kitabından götürün.

Həlli: Reaksiyada iştirak edən maddələrin entropiyalarının və əmələgəlmə entalpiyalarının qiymətini məlumat kitabından götürürük. Qiymətlər cədvəldə verilib.

Maddə	$\Delta H_{f,298}^0, \text{kC/mol}$	$S_{298}^0, \text{C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
CO(q)	-110,5	197,4
H ₂ (q)	0	130,6
CH ₄ (q)	-74,85	186,19
H ₂ O(q)	-241,84	188,74

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_f^0(\text{CH}_4) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{CO}) - 3\Delta H_f^0(\text{H}_2) =$$
$$-74,85 - 241,84 - (-110,5) - 3 \cdot 0 = -206,19 \text{ kC}$$

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - p\Delta V = \Delta H^0 - \Delta nRT$$

Bu reaksiya üçün $\Delta n = 1 + 1 - (1 + 3) = -2$ mol. Onda

$$\Delta U = -206,19 \cdot 10^3 - (-2) \cdot 8,314 \cdot 298 = -201230 \text{ C} = -201,23 \text{ kC}$$

$$\Delta S^0 = S^0(\text{CH}_4) + S^0(\text{H}_2\text{O}) - S^0(\text{CO}) - 3S^0(\text{H}_2) =$$
$$186,19 + 188,74 - 197,4 - 3 \cdot 130,6 = -214,27 \text{ C/K}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -206,19 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-214,27) =$$
$$-142340 \text{ C} = -142,34 \text{ kC}$$

$$\Delta F^0 = \Delta U^0 - T\Delta S^0 = -201,23 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-214,27) =$$
$$-137380 \text{ C} = -137,38 \text{ kC}$$

Suallar

1. H , U , G , F , S termodinamik funksiyaları arasında mümkün münasibətləri müəyyən edin.
2. İzolə olunmuş sistemlərdə entropiyanın artması prosesin özbaşına baş verdiyini göstərir. Onda Gibbs və Helmholtz sərbəst enerjiləri kimi termodinamik funksiyalar nə üçün lazımdır?
3. İnsanların şüurlu fəaliyyəti nəticəsində entropiya azalır. Nəyə görə bu zaman termodinamikanın II qanunu pozulmur?
4. Sərbəst və əlaqəli enerji nədir? Verilmiş şəraitdə kimyəvi reaksiyaların getmə istiqaməti necə müəyyən edilir?
5. Termodinamikanın II qanunu istənilən sayıda molekulların toplusuna şamil edilə bilərmi? Termodinamik ehtimal nədir?

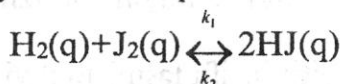
KİMYƏVİ TARAZLIQ. TARAZLIQ SABİTİ. TARAZLIĞA TEMPERATUR VƏ TƏZYİQİN TƏSİRİ

İstənilən kimyəvi reaksiya şəraitdən asılı olaraq hər 2 istiqamətdə gedə bilər. Reaksiyanın sürəti reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılığı ilə düz mütənasibdir. Maddənin qatılığı böyük olduqca reaksiyanın sürəti də böyük olar. İlkin halda yalnız başlanğıc maddələrin götürüldüyünü nəzərə alaq. Onda düz reaksiyanın sürəti ilkin anda maksimum sürətə malik olacaq. Məhsulların qatılığı ilkin anda sıfır olduğundan əks reaksiyanın sürəti sıfır olacaq. Düz reaksiya sürətli getdiyindən başlanğıc maddələrin qatılığı zaman keçdikcə azalacaq, məhsulların qatılığı artacaq. Nəticədə düz reaksiyanın sürəti azalacaq, əks reaksiyanın sürəti artacaq.

Elə bir an gəlib çatacaq ki, düz və əks reaksiyaların sürəti bir-birinə bərabər olacaqdır. Reaksiyanın bu halına kimyəvi tarazlıq halı deyilir. Kimyəvi tarazlıq aşağıdakı xüsusiyyətlərə malikdir:

1. Zaman keçdikcə reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılığı dəyişməyib, sabit qalır.
2. Tarazlıq halında sistemin Gibbs və Helmhols enerjisi minimal qiymətə malik olur.
3. Kimyəvi tarazlıq dinamik tarazlıqdır. Yəni, tarazlıq halında reaksiyalar dayanmır, düz və əks reaksiyaların sürətləri bərabərləşir.

HJ sintezi reaksiyasına baxaq:



Düz reaksiyanın sürəti

$$\mathcal{G}_1 = k_1 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{J}_2}$$

Əks reaksiyanın sürəti

$$\mathcal{G}_2 = k_2 \cdot C_{\text{HJ}}^2$$

k_1, k_2 düz və əks reaksiyaların sürət sabitləridir.

Sürət sabiti yalnız reaksiyada iştirak edən maddələrin təbiəti və temperaturundan asılı olub, qatılıqdan asılı deyil.

Tarazlıq halında $\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_2$ olduğundan tənliklərin sağ tərəfi bərabər olacaqdır.

$$k_1 C_{H_2} \cdot C_{J_2} = k_2 \cdot C_{HJ}^2$$

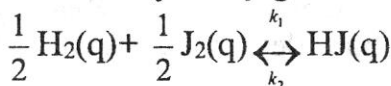
Buradan

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{\overline{C}_{HJ}^2}{\overline{C}_{H_2} \overline{C}_{J_2}}$$

k_1, k_2 verilmiş reaksiya üçün verilmiş temperaturda sabit olduğundan onların nisbəti də sabitdir və tarazlıq sabiti adlanır.

\overline{C} qatılığın tarazlıq qatılığı olduğunu göstərir.

Tarazlıq sabitinin ifadəsi reaksiya tənliyinin yazılışından asılıdır. Əvvəlki reaksiyanı aşağıdakı kimi yazaq:



Onda

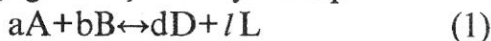
$$\frac{k_1}{k_2} = K' = \frac{\overline{C}_{HJ}}{\overline{C}_{H_2}^{\frac{1}{2}} \overline{C}_{J_2}^{\frac{1}{2}}} \text{ olar.}$$

Göründüyü kimi, tənlikləri müqayisə etsək

$$K' = \sqrt{K}$$

olduğunu görürük. Tarazlıq sabitinin qiyməti kimyəvi tənliklə şərtlənir. Yuxarıdakı tənliyin tarazlıq sabitinin vahidi yoxdur.

Tarazlıq sabitinin ifadəsini tənliyi ümumi şəkildə verilmiş reaksiya üçün aşağıdakı şəkildə yazarıq:



$$K_c = \frac{C_D^d C_L^l}{C_A^a C_B^b}$$

Tarazlıq sabitini parsial təzyiqlə də ifadə etmək olar.
 (1) reaksiyası üçün

$$K_p = \frac{P_D^d P_L^l}{P_A^a P_B^b}$$

$P_A, P_B, P_D, P_L - A, B, D, L$ maddələrinin tarazlıq parsial təzyiqidir.

K_p və K_c arasında əlaqəni müəyyən etmək üçün

$P_i V = n_i RT$ ifadəsini nəzərə alaq. Buradan

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

Bu ifadəni K_p -nin tənliyində yazaq

$$K_p = \frac{(C_D RT)^d (C_L RT)^l}{(C_A RT)^a (C_B RT)^b} = K_c (RT)^{d+l-(a+b)} =$$

$$= K_c (RT)^{\Delta \nu}$$

$$\Delta \nu = \sum \nu_{i, məh} - \sum \nu_{i, bas}$$

Tarazlıq sabitinin daxil olduğu reaksiyanın izoterm tənliyi verilmiş şəraitdə prosesin istiqamətini müəyyən etməyə imkan verir. (1) reaksiyası üçün reaksiyanın izoterm tənliyinin ifadəsi belədir:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_D^d P_L^l}{P_A^a P_B^b} - \ln K_p \right) \quad (2)$$

Burada $P_A, P_B, P_D, P_L - A, B, D, L$ maddələrinin ilkin parsial təzyiqləridir. (2) tənliyindən görünür ki,

$$\ln \frac{P_D^d P_L^l}{P_A^a P_B^b} < \ln K_p$$

olarsa, onda $\Delta G < 0$ olur və reaksiya düz istiqamətdə baş ve-

rir. Əgər $\ln \frac{P_D^d P_L^l}{P_A^a P_B^b} = \ln K_p$ olarsa $\Delta G = 0$ olur. Onda proses

tarazlıqda olur. Əgər $\ln \frac{P_D^d P_L^l}{P_A^a P_B^b} > \ln K_p$ olarsa, $\Delta G > 0$ olur və

düz reaksiya mümkün deyil. Bu halda əks reaksiya üçün $\Delta G < 0$ olduğundan əks reaksiya mümkündür.

Kimyəvi tarazlığa temperaturun təsirini müəyyənləşdirək. Bunun üçün (2) tənliyini temperatura görə differensiallayaq.

Bu zaman nəzərə alaq ki, ilkin təzyiqlər verilmişdir və temperaturdan asılı deyillər.

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = R \ln \frac{P_D^d P_L^l}{P_A^a P_B^b} - R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

(2) tənliyindən ΔG -nin qiymətini, (3) tənliyindən $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ -

nin qiymətini Gibbs-Helmholts tənliyində yazaq:

$$RT \left(\ln \frac{P_D^d P_L^l}{P_A^a P_B^b} - \ln K_p \right) = \Delta H + RT \ln \frac{P_D^d P_L^l}{P_A^a P_B^b} - RT \ln K_p - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4)$$

Sonuncu tənlik **reaksiyanın izobar tənliyi** adlanır.

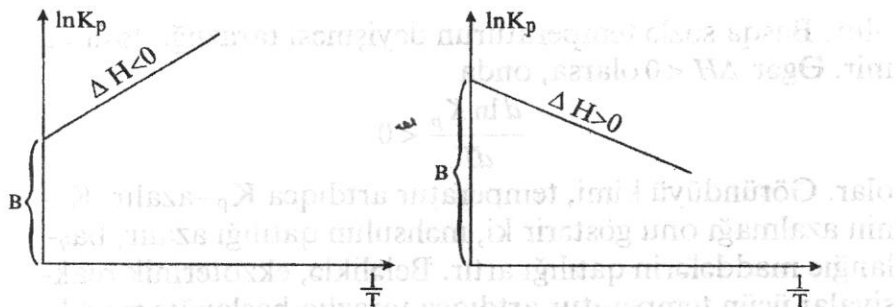
Əgər tarazlıq sabiti qatılıqla ifadə olunarsa, onda

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

olar. Bu **reaksiyanın izoxor tənliyidir**. (4) tənliyini inteqrallayaq:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B \quad (5)$$

Tənlikdən göründüyü kimi $\ln K_p$ $\frac{1}{T}$ -dən xətti asılıdır. Həmin asılılığın qrafiki aşağıdakı kimidir:



Düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi məsafə B-yə bərabərdir. Düz xəttin meyl bucağının tangensi

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H}{R}$$

Reaksiyanın izoterm tənliyində ilkin təzyiqləri vahidə bərabər qəbul etsək:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

ΔG^0 -reaksiyanın standart Gibbs enerjisidir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

olduğunu nəzərə alsaq $\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ alarıq. Sonuncu

və (5) tənliyindən

$$B = \frac{\Delta S^0}{R}$$

alarıq. Bu onu göstərir ki, tarazlıq sabitinin loqarifminin $\frac{1}{T}$ -dən asılığını bilməklə reaksiyaların standart termodinamiki funksiyalarının qiymətlərini hesablamaq olar.

(4) tənliyi kimyəvi tarazlığa temperaturun təsirini xarakterizə edir. Tənlikdən görüldüyü kimi, əgər $\Delta H=0$ olarsa

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = 0$$

olur. Başqa sözlə temperaturun dəyişməsi tarazlığa təsir etmir. Əgər $\Delta H < 0$ olarsa, onda

$$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$$

olar. Göründüyü kimi, temperatur artdıqca K_p azalır. K_p -nin azalmağı onu göstərir ki, məhsulun qatılığı azalır, başlanğıc maddələrin qatılığı artır. Beləliklə, ekzotermik reaksiyalar üçün temperatur artdıqca tarazlıq başlanğıc maddələr tərəfə yönəlir.

Əgər $\Delta H > 0$ olarsa, yəni reaksiya endotermikdirsə, onda

$$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$$

olur, temperatur artdıqca K_p artır. Yəni temperatur artdıqda tarazlıq məhsullar tərəfə yönəlir.

Tarazlıq sabitinin müxtəlif temperaturalarda qiymətini tapmaq üçün (4) tənliyini inteqrallayaq. Qəbul edək ki, ΔH temperaturdan asılı deyil.

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d \ln K_p}{dT} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\ln K_{p2} - \ln K_{p1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

və ya

$$\frac{\ln K_{p2}}{\ln K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

Sonuncu tənlikdən görünür ki, reaksiyanın istilik effekti məlum olduqda T_1 temperaturunda tarazlıq sabitinin qiyməti məlumdursa, T_2 temperaturunda tarazlıq sabitinin qiymətini hesablamaq olar.

Kimyəvi tarazlığa təzyiqin təsirini müəyyən etmək üçün nəzərə alaq ki, təzyiq və ya qatılıqla ifadə olunmuş tarazlıq sabitləri təzyiqdən asılı deyillər. Mol payı ilə ifadə olunmuş tarazlıq sabiti K_x təzyiqdən asılıdır. K_p və K_x arasındakı əlaqəni müəyyənləşdirək. Bunun üçün nəzərə alaq ki,

$$P_i = x_i P$$

Burada P_i - i maddəsinin parsial təzyiqi;
 x_i - onun mol payı; P - ümumi təzyiqdir.

Sonuncu tənliyi K_p -nin ifadəsində yazsaq alarıq:

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta \nu}$$

Bu tənliyi loqarifmləyək:

$$\ln K_p = \ln K_x + \Delta \nu \ln P$$

Sonuncu tənliyi sabit temperaturda təzyiqə görə differensiallayaq:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T + \Delta \nu \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta \nu}{P}$$

Tənlikdən göründüyü kimi, əgər reaksiya nəticəsində qaz mollarının sayı artırsa ($\Delta \nu > 0$), onda

$$\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} < 0$$

olur. Yəni təzyiq artdıqca K_x azalır, tarazlıq başlanğıc maddələr tərəfə yönəlir.

$\Delta \nu = 0$ olduqda $\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} = 0$ olur. Təzyiq tarazlığa təsir etmir.

$\Delta \nu < 0$ olduqda $\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} > 0$ olur.

Təzyiq artdıqca K_x artır. Yəni, tarazlıq məhsullar tərəfə yönəlir.

İdeal qaz qanuna görə

$$p\Delta V = \Delta \nu RT$$

Buradan $\frac{\Delta \nu}{p} = \frac{\Delta V}{RT}$ alınır. Bunu sonuncu tənlikdə nəzərə alsaq, aşağıdakı tənlik alınır:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT}$$

Sonuncu tənlik **Plank tənliyi** adlanır. Bu tənliyə əsasən ΔV -nin işarəsindən asılı olaraq tarazlığa təzyiqin təsirini müəyyən etmək olar.

Məsələ 1. 600°C temperatur və $1,013 \cdot 10^5$ Pa təzyiqdə $\text{COCl}_2(\text{q}) \leftrightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2(\text{q})$ reaksiyanın tarazlıq sabiti $5,88 \cdot 10^5$ Pa-dır. COCl_2 , CO və Cl_2 qazlarının parsial təzyiqi $1,013 \cdot 10^5$ Pa olduqda reaksiyanın hansı istiqamətdə gedəcəyini müəyyən edin.

Həlli: Reaksiyanın izoterm tənliyinə görə

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} - \ln K_p \right)$$

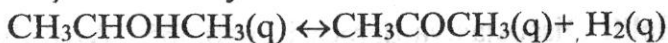
$$\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{1,013 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$K_p = 5,88 \cdot 10^5$ Pa olduğundan

$$\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} < K_p \quad \text{olur. İzoterm tənliyinə görə } \Delta G < 0$$

Deməli, reaksiya düz istiqamətdə gedəcək.

Məsələ 2. İzopropil spirtinin qaz fazada asetona dehidrogenləşməsi reaksiyasının



tarazlıq sabiti $K_p = 6,92 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, 200°C və $9,7 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ təzyiqdə izopropil spirtinin çevrilmə dərəcəsini hesablayın. (Qaz qarışığı ideal qaz qanunlarına tabe olur).

Həlli: İzopropil spirtinin çevrilmə dərəcəsini α ilə işarə edək. Əgər izopropil spirtinin başlanğıc mol sayı n olarsa, tarazlıq qarışığında $n - n\alpha = n(1 - \alpha)$ mol izopropil spirti, $n\alpha$ mol aseton və $n\alpha$ mol hidrogen olacaq. Tarazlıq qarışığının ümumi mol sayı

$$\sum n_i = n - n\alpha + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$$

Tarazlıq qaz qarışığında maddələrin parsial təzyiqləri

$$P_{\text{spirt}} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P; \quad P_{\text{aseton}} = P_{\text{H}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} P$$

Verilmiş reaksiyanın tarazlıq sabiti

$$K_p = \frac{P_{\text{aseton}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{spirt}}}$$

Parsial təzyiqləri sonuncu tənlikdə yazsaq, K_p üçün alarıq:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P$$

və ya

$$\alpha^2 = \frac{K_p}{P + K_p} = \frac{6,92 \cdot 10^4}{9,7 \cdot 10^4 + 6,92 \cdot 10^4} = 0,416$$

Buradan alarıq: $\alpha = 0,645$

Məsələ 3. 494°C temperaturda və $9,9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ təzyiqdə $2 \text{ NO}_2 \leftrightarrow 2 \text{ NO} + \text{O}_2$ reaksiyası tarazlıq halında olduqda azot

dioksidin dissosiasiya dərəcəsi 56,5%-dir. Reaksiyanın tarazlıq sabitini K_p hesablayın.

Həlli: Dissosiasiya dərəcəsi $\alpha=0,565$. Azot dioksidin başlanğıc mol sayını n ilə işarə etsək tarazlıq halında NO_2 , NO və O_2 -nin mol sayları uyğun olaraq $n(1-\alpha)$, $n\alpha$ və $n\frac{\alpha}{2}$ olacaq. Ümumi mol sayı

$$\Sigma n_i = n(1-\alpha) + n\alpha + n\frac{\alpha}{2} = n\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$$

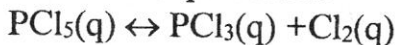
Tarazlıq qaz qarışığında maddələrin parsial təzyiqləri

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{1-\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}} P; \quad P_{\text{NO}} = \frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}} P; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{\frac{\alpha}{2}}{1+\frac{\alpha}{2}} P;$$

Reaksiyanın tarazlıq sabiti $K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$ olduğundan

$$K_p = \frac{\alpha^2 \cdot \frac{\alpha}{2}}{(1-\alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} P = \frac{0,565^3 \cdot 0,5}{(1-0,565)^2 \left(1 + \frac{0,565}{2}\right)} \cdot 9,9 \cdot 10^4 = \frac{0,09}{0,243} \cdot 9,9 \cdot 10^4 = 3,67 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Məsələ 4. 212°C temperaturda



reaksiyası üçün $K_p = 2,55 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Bu reaksiya üçün K_c -nin qiymətini hesablayın.

Həlli: K_p və K_c arasında asılılıq belədir:

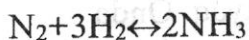
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu}$$

$\Delta \nu$ reaksiya tənliyində qaz molları sayının dəyişməsidir.

$$\Delta \nu = \sum \nu_i (\text{məhsul}) - \sum \nu_i (\text{baş}) = 1 + 1 - 1 = 1$$

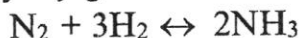
Onda $K_c = K_p (RT)^{-\Delta \nu} = 2,55 \cdot 10^4 \cdot (8,31 \cdot 485)^{-1} = 6,33 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$

Məsələ 5. 1 mol azot və 3 mol hidrogendən tarazlıq halında $1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ təzyiqdə $0,5 \text{ mol}$ ammonyak əmələ gəlmişdir.



reaksiyası üçün K_p -nin qiymətini hesablayın.

Həlli: Reaksiyanın tənliyinə görə $0,5 \text{ mol}$ NH_3 əmələ gəlməsinə $0,25 \text{ mol}$ N_2 və $0,75 \text{ mol}$ H_2 sərf olunmuşdur. Reaksiya üçün maddələrin mol sayı aşağıdakı kimidir:



başlangıç qarışığında	1	3	0
tarazlıq qarışığında	0,75	2,25	0,5

Onda tarazlıq halında

$$\sum n_i = 0,75 + 2,25 + 0,5 = 3,5 \text{ mol}$$

$$P_{\text{N}_2} = X_{\text{N}_2} \cdot P = \frac{0,75}{3,5} \cdot 1,013 \cdot 10^6 = 2,17 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{2,25}{3,5} \cdot 1,013 \cdot 10^6 = 6,51 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{0,5}{3,5} \cdot 1,013 \cdot 10^6 = 1,45 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Tarazlıq sabiti

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = \frac{(1,45 \cdot 10^5)^2}{2,17 \cdot 10^5 \cdot (6,51 \cdot 10^5)^3} = 3,51 \cdot 10^{-13} \text{ Pa}^{-2}$$

Məsələ 6. $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ reaksiyası üçün 1000K temperaturda $K_p = 4,033 \cdot 10^{-16}$ Pa. Reaksiyanın orta istilik effektinin $\Delta H^0 = 561,3 \text{ kC}$ olduğunu bilərək 2000K temperaturda bu reaksiyanın tarazlıq sabitini hesablayın.

Həlli: Kimyəvi reaksiyanın izobar tənliyinə görə

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$\Delta H = \text{const}$ olduğunu nəzərə alıb bu tənliyi $T_1 - T_2$ temperatur intervalında inteqrallayaq. Onda

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

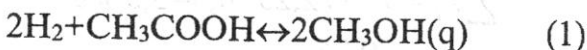
Qiymətləri yerinə qoysaq

$$\lg K_{p,2} = \lg 4,033 \cdot 10^{-16} + \frac{561,3 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{2000 - 1000}{1000 \cdot 2000} =$$

$$-16 + 0,6056 + 14,665 = -0,7294$$

Onda $K_p = 0,186 \text{ Pa}$

Məsələ 7.

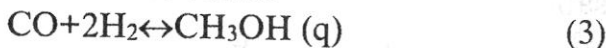


$$\lg K_p = -\frac{3149}{T} + 5,43 \quad ([K_p] = \text{atm}^{-1})$$



$$\lg K_p = -\frac{1835}{T} + 6,61 \quad ([K_p] = \text{atm}^{-1})$$

reaksiyaları üçün tarazlıq sabitinin temperatur asılılıqlarından istifadə edərək



reaksiyasının tarazlıq sabitinin temperatur asılılığını müəyyən edin.

Həlli: Göründüyü kimi, (3) tənliyini almaq üçün (1) və (2) tənliklərini toplamaq lazımdır. (3)=(1)+(2)
Onda bu reaksiyalar zamanı standart Gibbs enerjilərinin dəyişmələri arasında əlaqə

$$\Delta G^0_3 = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2 \quad \text{olar.}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad \text{olduğundan yazıla bilər:}$$

$$-2,303 RT \lg K_{p,3} = -2,303 RT \lg K_{p,1} - 2,303 RT \lg K_{p,2}$$

və ya

$$\lg K_{p,3} = \lg K_{p,1} + \lg K_{p,2} = -\frac{3149}{T} + 5,43 - \frac{1835}{T} + 6,61 = -\frac{4984}{T} + 12,04$$

Məsələ 8. $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{q})$ reaksiyası üçün tarazlıq sabitinin temperatur asılılığının

$$\lg K_p = -\frac{4984}{T} + 12,04 \quad ([K_p] = \text{atm}^{-1})$$

olduğunu bilərək, bu reaksiya zamanı standart entalpiya dəyişikliyi hesablayın.

Həlli: Entalpiya dəyişikliyi kimyəvi reaksiyanın izobar tənliyindən hesablanıla bilər. Bunun üçün $\frac{d \ln K_p}{dT}$ kəmiyyəti məlum olmalıdır.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d}{dT} \left[2,303 \left(-\frac{4984}{T} + 12,04 \right) \right] = \frac{2,303 \cdot 4984}{T^2}$$

Kimyəvi reaksiyanın izobar tənliyinə görə

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Sonuncu tənliklərdən

$$\Delta H^0 = R \cdot 2,303 \cdot 4984 = 8,31 \cdot 2,303 \cdot 4984 = 95380 \text{C} = 95,38 \text{kC}$$

Məsələ 9. Standart şəraitdə



reaksiyasının tarazlıq sabitini hesablayın. Lazımı məlumatları sorğu kitabından götürün.

Həlli: Sorğu kitabından reaksiyada iştirak edən maddələrin standart əmələgəlmə entalpiyalarının və standart entropiyalarının qiymətlərini tapırıq.

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) = -110,5 \text{ kC/mol}; \quad S_{298}^0(\text{CO}) = 197,4 \text{ C/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2) = 0; \quad S_{298}^0(\text{H}_2) = 130,6 \text{ C/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = -201,2 \text{ kC/mol};$$

$$S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = 239,7 \text{ C/(mol} \cdot \text{K)}$$

Standart şəraitdə reaksiyanın entalpiya və entropiya dəyişikliyi hesablayaq.

$$\Delta H_{r,298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) - 2 \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2) =$$

$$-201,2 - (-110,5) - 2 \cdot 0 = -90,7 \text{ kC}$$

$$S_{r,298}^0 = S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) - S_{298}^0(\text{CO}) - 2 S_{298}^0(\text{H}_2) =$$

$$239,7 - 197,4 - 2 \cdot 130,6 = -218,9 \text{ C/K}$$

Reaksiyanın standart Gibbs enerjisinin dəyişməsinə hesablayaq

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\Delta G_{r,298}^0 = -90,7 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-218,9) = -25468 \text{ C} = -25,468 \text{ kC}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

$$\text{tənliyindən } \lg K_p = -\frac{\Delta G^0}{2,303 \cdot RT} = \frac{25468}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298} = 4,47$$

$$K_p = 2,95 \cdot 10^4$$

Suallar

1. Kimyəvi tarazlığın yaranma şərtlərini göstərin.
2. Kimyəvi reaksiyanın tarazlıq sabiti necə ifadə olunur? K_p , K_c , və K_x arasında əlaqəni müəyyən edin.
3. Tarazlıq sabitinin qiymətinə əsasən məhsulun çıxımını necə müəyyən etmək olar?
4. Kimyəvi tarazlığa temperatur və təzyiqin təsirini xarakterizə edin.
5. Dönər heteroqen kimyəvi reaksiyalarda tarazlıq sabiti necə hesablanır?

MƏHLULLAR VƏ ONLARIN KOLLIQATİV XASSƏLƏRİ

Məhlullar iki və daha çox maddədən və onların qarşılıqlı təsir məhsullarından ibarət olub, termodinamiki davamlı sistemlərdir. Məhlulların tərkibi onların xassələri sıçrayışla dəyişmədən müəyyən həddə qədər dəyişə bilər. Aqreqat halına görə məhlullar qaz, maye və bərk olurlar. Qaz məhlullarına istənilən qaz qarışığını, o cümlədən havanı göstərmək olar. Maye məhlullara qaz, maye və bərk maddələrin mayelərdəki məhlullarını misal göstərmək olar. Bərk məhlullara Cu-Au xəlitələrini misal göstərmək olar. Bərk məhlullar əvəz edilmiş və daxiledilmiş tipli olurlar. Əvəz edilmiş məhlullarda A maddəsinin kristal qəfəsinin düyün nöqtəsində olan hissəciklər B maddəsinin hissəcikləri ilə əvəz olunurlar. Bu o halda baş verir ki, A və B maddələrinin elektron quruluşu, kimyəvi xassəsi oxşar, ölçüləri yaxın olsunlar. Daxiledilmiş tipli bərk məhlullarda A-nın kristal qəfəsində düyün nöqtələri arasındakı boşluğa B-nin hissəcikləri daxil olur. Aydınır ki, B-nin hissəciklərinin ölçüsü boşluqların ölçüsündən kiçik olduqda bu hal mümkündür.

Biz əsasən maye məhlullara baxacağıq. Maye məhlullarda qaz və bərk halda olan maddələrə həll olan maddə kimi, mayeyə həlledici kimi baxılır. Əgər mayenin mayədə məhluludursa, onda miqdarı çox olan mayeyə həlledici kimi baxılır. Sulu məhlullarda suya həlledici kimi baxılır (miqdardan asılı olmayaraq). Tənliklərdə adətən həlledici 1 indeksli ilə işarələnir. Məhlulların əmələ gəlməsini üç mərhələyə ayırmaq olar:

1. Həll olan maddənin hissəciklərə parçalanması;
2. Hissəciklərin solvatlaşması;
3. Solvatlanmış hissəciklərin məhlulun həcminə diffuziya edərək bərabər paylanması.

I və III mərhələ endotermik, II mərhələ ekzotermikdir. Buna görə də mərhələlərin istilik effektlərinin qiymətindən asılı olaraq həllolma ekzotermik və ya endotermik olur. Ancaq qeyd etmək lazımdır ki, istənilən həllolma zamanı entropiya dəyişikliyi $\Delta S > 0$, Gibbs enerjisinin dəyişməsi $\Delta G < 0$ olur. Məs., NaCl-in həll olması endotermik prosesdir $\Delta H > 0$. Ancaq, bu zaman $\Delta S > 0$ (sıfırdan çox böyükdür). Ona görə də

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

olur və sistem termodinamiki davamlı olur.

Termodinamiki baxımdan məhlulları 3 yerə bölmək olar:

1. İdeal məhlullar
2. Sonsuz duru məhlullar
3. Qeyri-ideal məhlullar

İdeal məhlullar əmələ gələrkən istilik effekti və həcm dəyişikliyi müşahidə olunmur. Yəni,

$$V = V_1 + V_2$$

olur. Bu o halda mümkündür ki, məhlulu əmələgətirən A və B maddələrinin öz hissəcikləri, A və B hissəcikləri arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi eyni olsun.

$$F_{A-A} = F_{B-B} = F_{A-B}$$

İdeal məhlullar Raul qanununa tabe olurlar. Həm həll olan maddə, həm də həlledici Raul qanununa tabedir. **Bu qanuna görə** verilmiş maddənin məhlul üzərindəki doymuş buxar təzyiqi onun məhluldakı mol payı ilə təmiz halda doymuş buxar təzyiqinin hasilinə bərabərdir.

$$P_i = x_i P_i^0$$

P_i - məhlul üzərində i maddəsinin doymuş buxar təzyiqi; P_i^0 - təmiz i maddəsi üzərində doymuş buxar təzyiqi; x_i - məhlulda i maddəsinin mol payıdır (verilmiş maddə ilə tarazlıqda olan buxarın yaratdığı təzyiqa **doymuş buxar təzyiqi** deyilir).

$$P_1 = x_1 P_1^0$$

$x_1 = 1 - x_2$ olduğundan $P_1 = (1 - x_2) P_1^0$ olar.

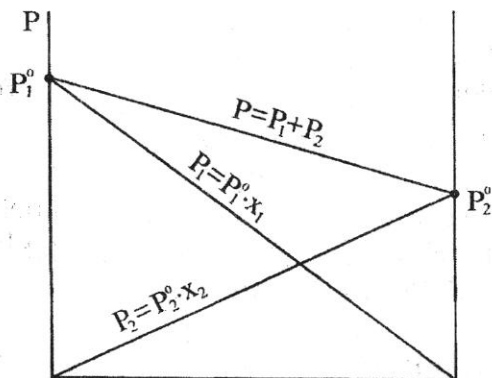
Buradan

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2$$

alınır. Buna görə də Raul qanununu aşağıdakı kimi də ifadə etmək olar:

Məhlul üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin nisbi azalması həll olan maddənin mol payına bərabərdir.

Raul qanunundan istifadə edərək ideal məhlullar üçün doymuş buxar təzyiqinin tərkibdən asılılığını müəyyən etmək olar.



Ümumi təzyiq aşağıdakı tənliklə ifadə olunur.

$$P = P_1 + P_2 = (1 - x_2) P_1^0 + P_2^0 x_2 = P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) x_2$$

Sonuncu tənlikdən görüldüyü kimi, ümumi təzyiq tərkibin xətti funksiyası olacaq (şəkildə ideal məhlullar üçün doymuş buxar təzyiqinin tərkibdən asılılığı göstərilmişdir).

Sonsuz duru məhlullarda həlledici Raul qanununa tabe olur, həll olan maddə Raul qanununa tabe olmur, Henri qanununa tabe olur. Bu qanuna görə həll olan maddənin

məhlul üzərindəki doymuş buxar təzyiqi onun məhluldakı mol payı ilə düz mütənəsbidir.

$$P_2 = k \cdot x_2 \quad k \neq P_2^0$$

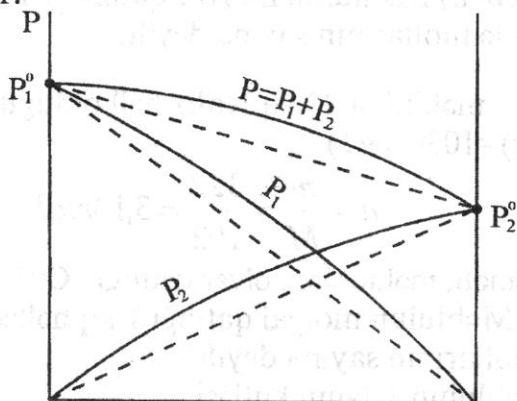
Qeyri-ideal məhlullar ideal məhlullardan 2 cür kənara çıxırlar:

- müsbət kənaraçıxma
- mənfi kənaraçıxma

Müsbət kənaraçıxma zamanı məhlullar əmələ gəldikdə $\Delta H > 0$, $\Delta V > 0$. Bu, o zaman baş verir ki, A və B hissəcikləri arasındakı qarşılıqlı təsir A-nın və B-nin öz hissəcikləri arasındakı qarşılıqlı təsirdən kiçik olsun (zəif olsun).

$$F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$$

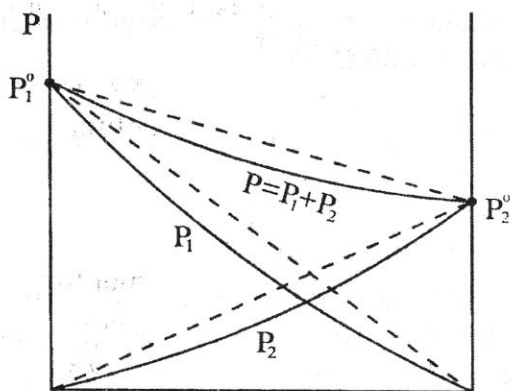
Nəticədə məhlullar üzərində doymuş buxar təzyiqi ideal məhlullara nəzərən daha böyük qiymətə malik olur və təzyiqin tərkibdən asılılıq diaqramlarında qabarıq əyrilər müşahidə olunur:



Mənfi kənaraçıxma zamanı $\Delta H < 0$, $\Delta V < 0$ olur. Bu, o halda mümkündür ki, aşağıdakı ifadə ödənilsin:

$$F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$$

Bu halda təzyiqin tərkibdən asılılıq diaqramında çökük əyrilər müşahidə olunur.



Məsələ 1. 1 l məhlulda 322 q NaBr həll olmuşdur. 20°C temperaturda bu məhlulun sıxlığı 1,238kq/l-dir. Verilmiş məhlulun qatılığını a) molyarlıqla b) molyallıqla c) mol payı ilə d) kütlə payı ilə ifadə edin.

Həlli: a) Məhlulun molyar qatılığı 1 l məhlulda həll olan maddə mollarının sayına deyilir.

1 l məhlulda 322 q NaBr həll olduğundan
($M(\text{NaBr})=103\text{q/mol}$)

$$n = \frac{m}{M} = \frac{322}{103} = 3,13\text{mol}$$

Deməli, məhlulun molyar qatılığı $C=3,13\text{ mol/l}$

b) Məhlulun molyal qatılığı 1 kq həlledicidə həll olan maddə mollarının sayına deyilir.

Məhlulun 1 l-nin kütləsi

$$m = \rho V = 1,238 \cdot 1 = 1,238\text{kq} = 1238\text{q}$$

Bu məhlulda 322 q NaBr həll olduğundan həlledicinin kütləsi $1238-322 = 916\text{ q}$ olar. 1 kq həlledicidə həll olan duzun kütləsi

$$\frac{1000}{916} \cdot 322 = 351,5q$$

Onda
$$n = \frac{m}{M} = \frac{351,5}{103} = 3,41 \text{ mol}$$

Məhlulun molyal qatılığı 3,41 mol/kq

c) Mol payı məhlulda həll olan maddənin mol sayının məhluldakı maddələrin ümumi mol sayına olan nisbətinə deyilir.

Yuxarıda göstərdik ki, 1 l məhlulda 322 q NaBr və 916 q H₂O vardır. Ona görə də $n(\text{NaBr}) = 3,13 \text{ mol}$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{916}{18} = 50,89 \text{ mol} \text{ olduğundan}$$

$$X(\text{NaBr}) = \frac{n(\text{NaBr})}{n(\text{NaBr}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{3,13}{3,13 + 50,89} = 0,058$$

və ya 5,8%

d) Həll olan maddənin kütlə payı həll olan maddənin kütləsinin məhlulun kütləsinə olan nisbətinə deyilir.

$$\omega(\text{NaBr}) = \frac{m(\text{NaBr})}{m(\text{mehl})} = \frac{322}{1238} = 0,26 \text{ və ya } 26\%$$

Qeyd edək ki, bir qatılıq ifadəsindən digərinə keçmək üçün aşağıdakı formullardan istifadə etmək olar:

$$C = \frac{10\rho\omega}{M_2}; \quad C_m = \frac{1000 \cdot \omega}{M_2(100 - \omega)}; \quad X_2 = \frac{\omega / M_2}{\frac{\omega}{M_2} + \frac{100 - \omega}{M_1}}$$

Bu formullarda C-həll olan maddənin molyar qatılığı (mol/l); ρ -məhlulun sıxlığı (kq/l); ω -həll olan maddənin kütlə payı (%); M_1 və M_2 – həlledici və həll olan maddənin molyar kütləsi (mol/q); C_m -həll olan maddənin molyal qatılığı (mol/kq); X_2 -həll olan maddənin mol payı.

Məsələ 2. 25°C temperaturda 720 q suda 45q qlükoza həll edilmişdir. 25°C-də suyun buxar təzyiqinin 3167 Pa ol-

duğunu bilərək verilmiş məhlulun buxar təzyiqini hesablayın. $M(C_6H_{12}O_6)=180\text{q/mol}$

Həlli: Raul qanununa görə
$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2$$

Buradan
$$P_1 = P_1^0 - X_2 P_1^0 = P_1^0 (1 - X_2)$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{45/180}{\frac{720}{18} + \frac{45}{180}} = \frac{0,25}{40 + 0,25} = 0,0062$$

Onda
$$P_1 = 3167 (1 - 0,0062) = 3147\text{Pa}$$

Qlükoza uçucu olmadığından məhlul üzərindəki buxar təzyiqi suyun buxar təzyiqinə bərabər olacaq.

Məsələ 3. 20°C temperaturda tərkibində 2,21q CaCl_2 və 100 q su olan məhlulun buxar təzyiqi 2319,8Pa, həmin temperaturda suyun buxar təzyiqi 2338,5 Pa-dır. CaCl_2 -in zahiri dissosiasiya dərəcəsini hesablayın.

$M(\text{CaCl}_2)=111\text{ q/mol}$

Həlli: Həll olan maddə elektrolit olduğundan Raul qanununun ifadəsi aşağıdakı kimi olar:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = iX_2$$

Buradan

$$i = \frac{P_1^0 - P_1}{x_2 P_1^0} = \frac{2338,5 - 2319,8}{0,0036 \cdot 2338,5} = \frac{18,7}{8,42} = 2,22$$

$$\left(X_2 = \frac{2,21/111}{\frac{2,21}{111} + \frac{100}{18}} = \frac{0,02}{0,02 + 5,56} = 0,0036 \right)$$

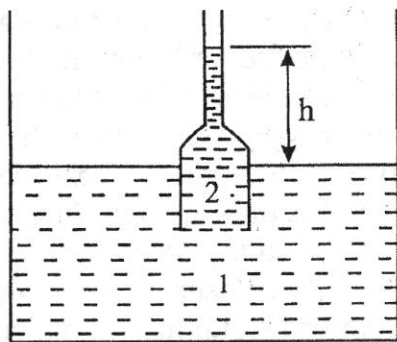
$i=1+\alpha(v-1)$ olduğundan

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1} = \frac{2,22-1}{3-1} = 0,61 \text{ və ya } 61\%$$

Məhlulların kolloqativ xassələri

Məhlulların bəzi xassələri məhlulda həll olan hissəciklərin ölçülərindən asılı olmayıb, məhlulların vahid həcmində olan hissəciklərin sayından asılıdır. Məhlulların bu xassələrinə **kolloqativ xassələr** deyilir. Kolloqativ xassələrə misal olaraq məhlul üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin azalmasını, osmos təzyiqini, məhlulların donma temperaturlarının azalmasını, qaynama temperaturlarının artmasını göstərmək olar.

Osmos təzyiqinin mahiyyətini başa düşmək üçün osmos təzyiqini ölçmək üçün istifadə edilən osmometrin quruluşuna baxaq. 1 qabında təmiz həlledici, 2 qabında məhlul yerləşir. İlkin halda məhlulun və həlledicinin səviyyələri eynidir. 2 qabının aşağısı yarımkəçirici membranla örtülmüşdür.



Bildiyimiz kimi, diffuziya maddələrin mühüm fiziki xassəsidir. Yarımkəçirici membran həlledici molekullarını keçirir, həll olan maddə molekullarını keçirmir. 1 qabında həlledicinin (suyun) qatılığı 2 qabındakına nisbətən böyük olduğundan vahid zamanda 1 qabından 2 qabına diffuz edən su molekullarının sayı 2 qabından 1 qabına diffuz edən

su molekullarının sayından çox olacaqdır. Nəticədə 2 qabında mayenin hündürlüyü artacaqdır. Hidrostatik təzyiğin təsiri nəticəsində 2 qabından 1 qabına keçən su molekullarının sayı artacaqdır. Hidrostatik təzyiğin müəyyən qiymətində 1 qabından 2 qabına və 2 qabından 1 qabına vahid zamanda keçən su molekullarının sayı bərabər olacaqdır. Bu təzyiq müəyyən h hündürlüyündə (şəkildə verilib) yaranacaqdır. Hidrostatik təzyiğin bu qiymətinə osmos təzyiqi deyilir. Vant-Hoff müəyyən etmişdir ki, duru məhlullar üçün osmos təzyiqi həll olan maddə qaz halında olub məhlulun həcmi tutarkən yaratdığı təzyiqə bərabərdir:

$$pV=nRT$$

$$p=\frac{n}{V} RT=cRT$$

$$\pi=cRT$$

Osmos təzyiqi adətən π ilə işarə olunur. c - molyar qatılıqdır.

Osmos təzyiqi canlı orqanizmlərdə böyük əhəmiyyətə malikdir. Canlı orqanizmlərdə toxumaların quruluşu, bitkilərdə turqor hadisəsi, bitkilərin gövdələrinin, yarpaqlarının quruluşu osmos təzyiqi ilə əlaqədardır. Bitkilərdə osmos təzyiqinin qiyməti 2-50 atmosfer, bəzi səhra bitkilərində 100 atm-ə qədər olur. İnsanda qanda osmos təzyiqinin qiyməti 7,5-8,1 atm. olur. İnsanda osmos təzyiqini böyrəklər tənzim edir. İnsanın turş və ya duzlu yemək yeyəndə susuzluq hissənin yaranması osmos təzyiqinin nəticəsidir.

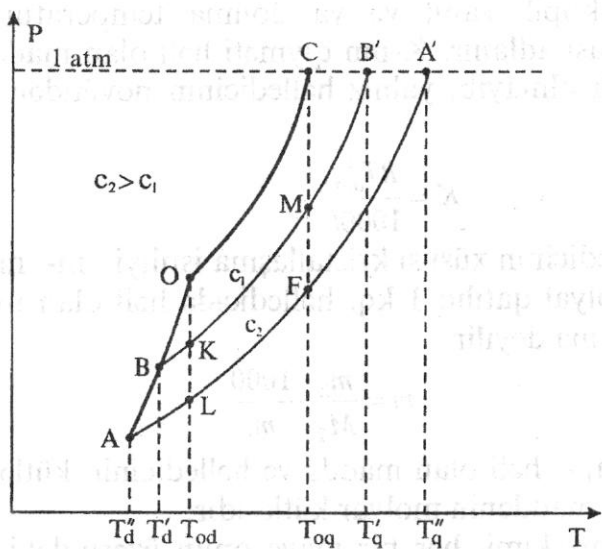
Bilirik ki, hər bir hüceyrə qılafla örtülmüşdür. Qılaf yarımkeçirici xassəyə malikdir. Əgər hüceyrəni qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığına bərabər olan məhlula salsaq, onda hüceyrənin quruluşunda dəyişiklik baş verməyəcəkdir. Bu cür məhlullara **izotonik məhlullar** deyilir. Əgər hüceyrəni molyar qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığından böyük olan məhlula salsaq, su molekullarının hüceyrədən məhlula keçidi daha yüksək olacaqdır. Nəticədə hüceyrə büzüləcəkdir,

plazmoliz baş verəcəkdir. Əgər hüceyrəni qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığından az olan məhlula salsaq, məhluldan hüceyrəyə keçən su molekullarının sayı çox olduğundan hüceyrə şişəcəkdir. Bəzi hallarda hüceyrə partlaya bilər. Bu **osmos şoku** adlanır. Bu cür məhlullar **hipotonik məhlullar** adlanır. Qatılığı hüceyrə şirəsinin qatılığından böyük olan məhlullar **hipertonik məhlullar** adlanır.

Orqanizmdə osmos təzyiqinin qiymətini dəyişməmək üçün venaya tibbi preparatlar izotonik məhlullar halında daxil edilir.

Kolliqativ xassələrə digər misallar məhlulun donma temperaturunun azalması və qaynama temperaturunun artmasıdır.

OC əyrisi təmiz maye həlledici üzərində, OA əyrisi təmiz bərk həlledici üzərində doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını göstərir, BB' və AA' əyriləri məhlul üzərində doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını göstərir.



Bildiyimiz kimi məhlul üzərindəki doymuş buxar təzyiqi təmiz həlledici üzərindəki doymuş buxar təzyiqindən kiçik olur. Ona görə də BB' , AA' əyriləri OC əyrisindən aşağıda yerləşirlər.

Maddənin donması o temperaturda baş verir ki, maye maddə üzərindəki doymuş buxar təzyiqi bərk maddə üzərindəki doymuş buxar təzyiqinə bərabər olsun.

(1) məhlulun donması (C_1) B nöqtəsində, (2) məhlulun donması A nöqtəsində baş verəcəkdir. Onların donma temperaturu uyğun olaraq T_d^I və T_d^{II} olacaqdır. OKB və OLA üçbucaqlarının oxşarlığına əsasən deyə bilərik ki, məhlulların donma temperaturlarının aşağı düşməsi onlar üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin azalması ilə düz mütənəsbdir. Məhlul üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin azalması məhlulun qatılığı ilə düz mütənəsb olduğundan donma temperaturunun azalması qatılıqla düz mütənəsb olur:

$$\Delta T_d = K \cdot m$$

K-krioskopik sabit və ya donma temperaturunun molyar azalması adlanır. K-nın qiyməti həll olan maddənin növündən asılı olmayıb, yalnız həlledicinin növündən asılıdır.

$$K = \frac{RT_{o,d}^2}{1000l}$$

l- həlledicinin xüsusi kristallaşma istiliyi, m- molyal qatılıqdır. Molyal qatılıq 1 kq. həlledicidə həll olan maddə mollarının sayına deyilir:

$$m = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{m_1}$$

m_2 və m_1 - həll olan maddə və həlledicinin kütləsidir, M_2 - həll olan maddənin molyar kütləsidir.

Bildiyimiz kimi, hər bir maye onun üzərindəki doymuş buxar təzyiqi xarici təzyiqə bərabər olduğu temperatur-

da qaynayır. Adi halda xarici təzyiq 1 atm . olduğundan təmiz həlledici və məhlulların qaynaması $T_{0,q}$, T_q^I , T_q^{II} temperaturlarında baş verəcəkdir. Göründüyü kimi, məhlulların qaynaması həllediciyə nəzərən daha yüksək temperaturda baş verəcəkdir. CMB^I və CFA^I üçbucaqlarının oxşarlığına əsasən deyə bilərik ki, qanama temperaturunun artması doymuş buxar təzyiqinin azalması və buna görə də məhlulun qatılığı ilə düz mütənasibdir:

$$\Delta T_{qay} = E \cdot m$$

E - ebulioskopik sabit və ya qaynama temperaturunun molyar artması adlanır. E -nin qiyməti həll olan maddənin növündən asılı olmayıb, yalnız həlledicinin növündən asılıdır.

$$E = \frac{RT_{0,q}^2}{1000 \cdot \lambda}$$

λ - xüsusi qaynama istiliyi, m - molyal qatılıqdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, məhlulların kolloqativ xassələri yuxarıda göstəriləyi kimi miqdari ifadə edildikdə göstərilən tənliklər qeyri-elektrolit məhlulları üçün ödənilir. Elektrolit məhlulları üçün təcrübi müşahidə olunan qiymətlər hesablanmış qiymətlərdən böyük olur. Həm qeyri-elektrolit, həm də elektrolit məhlulları üçün tənliyin formasını eyni saxlamaq üçün Vant-Hoff elektrolit məhlulları üçün tənliklərə izotonik əmsal i -nin daxil edilməsini təklif etmişdir. Elektrolit məhlullar üçün yuxarıda göstərdiyimiz tənliklər aşağıdakı kimi yazılır:

$$\pi = i c R T$$

$$\Delta T_d = i K m$$

$$\Delta T_q = i E m$$

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

α - elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi, ν - elektrolitin dissosiasiya etdiyi ionların sayı, i - izotonik əmsaldır.

$\nu > 1$, $\alpha > 0$ olduğuna görə, həmişə $i > 1$ olur. Yəni, eyni molyar qatılıqlı elektrolit məhlul üçün müşahidə etdiyimiz qiymətlər (təcrübədə) qeyri-elektrolit məhlullar üçün müşahidə etdiyimiz qiymətlərdən böyük olur. i -nin fiziki mənası elektrolitik dissosiasiya nəticəsində hissəciklərin sayının neçə dəfə artdığını göstərir.

Məsələ 1. 200 q suda 0,01 mol qlükoza həll edilməsindən alınan məhlulun donma və qaynama temperaturlarını müəyyən edin.

Həlli: Suyun donma temperaturunun molyar azalması $K=1,86$ dər/mol, qaynama temperaturunun molyar artımı $E=0,512$ dər/mol.

Məhlulun molyal qatılığı

$$m = \frac{m_2}{M_2} = \frac{1000}{m_1} = 0,01 \cdot \frac{1000}{200} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{kq}}$$

$$\Delta T_{\text{don}} = Km = 1,86 \cdot 0,05 = 0,093^\circ$$

$$\Delta T_{\text{qay}} = Em = 0,512 \cdot 0,05 = 0,0256^\circ$$

Su 0°C -də donub, 100°C -də qaynadığından məhlul $-0,093^\circ\text{C}$ -də donacaq, $100+0,0256=100,0256^\circ\text{C}$ -də qaynayacaq.

Məsələ 2. Suyun qaynama istiliyinin $40,685 \text{ kC/mol}$ olduğunu bilərək su üçün ebulioskopik sabitin qiymətini hesablayın.

Həlli: Suyun xüsusi qaynama istiliyi

$$\lambda = \frac{40,685}{18} = 2,26 \text{ kC/q}$$

Onda

$$E = \frac{RT_{0,q}^2}{1000 \cdot \lambda} = \frac{8,31 \cdot 373^2}{1000 \cdot 2,26 \cdot 10^3} = 0,512 \text{ dəq/mol}$$

Məsələ 3. 0,5 mol/l qatılıqlı CaCl_2 məhlulunda 18°C temperaturda zahiri dissosiasya dərəcəsi 65,4%-dir. Bu məhlulə qlükoza məhlulunun izotonik olduğunu bilərək məhlulda qlükozanın qatılığını hesablayın.

Həlli: Məhlulda CaCl_2 üçün izotonik əmsalın qiymətini hesablayaq.

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1) = 1 + 0,654(3 - 1) = 2,308$$

Deməli, dissosiasiya nəticəsində CaCl_2 məhlulunda hissəciklərin sayı 2,308 dəfə artmışdır və hissəciklərin qatılığı $0,5 \cdot 2,308 = 1,154 \text{ mol/l}$ olmuşdur. Qlükoza məhlulu CaCl_2 məhlulu ilə izotonik olduğundan onun molyar qatılığı $1,154 \text{ mol/l}$ olacaq.

Məsələ 4. Məhlulun 1,2 l həcmində 20,5 q şəkər ($M=342 \text{ q/mol}$) həll olduğunu bilərək 22°C temperaturda məhlulun osmos təzyiqini hesablayın.

Həlli: Osmos təzyiqi

$$\pi = cRT = \frac{n}{V}RT =$$

$$\frac{20,5/342}{1,2 \cdot 10^{-3}} \cdot 8,314(273 + 22) = 122,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Suallar

1. İdeal məhlullar real məhlullardan hansı xüsusiyyətlərinə görə fərqlənirlər? Necə sübut etmək olar ki, etil spirtinin suda məhlulu ideal məhlul deyil?
2. Osmos təzyiqinin canlı orqanizmlərdə rolunu xarakterizə edin.
3. Mayelər hansı temperaturda qaynayır və ya donur? Niyə məhlullun qaynama temperaturu həlledicinin qaynama temperaturundan yüksək, donma temperaturu həlledicinin donma temperaturundan aşağı olur?
4. Eyni molyar qatılıqlı qeyri-elektrolit və elektrolit məhlullarından hansının üzərində doymuş buxar təzyiqinin qiyməti daha böyükdür? İzotonik əmsalın fiziki mənası nədir?
5. Ekstraksiya nədir? Ekstraksiyanın əsasında hansı qanun durur?

KİMYƏVİ KİNETİKA VƏ KATALİZ

Kimyəvi kinetika

Fiziki kimyanın kimyəvi reaksiyaların sürətini və reaksiya sürətinə müxtəlif amillərin təsirini öyrənən bölməsinə kimyəvi kinetika deyilir.

Reaksiya sürəti reaksiyada iştirak edən maddələrin təbiəti, temperatur, təzyiq, qatılıq, katalizator və s.-dən asılıdır. Vahid zamanda vahid həcmdə reaksiyaya daxil olan maddə mollarının sayına reaksiyanın sürəti deyilir:

$$g = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

g - reaksiya sürəti; V - həcm; n - mollar sayı; t - zaman.

Əgər reaksiya qabının həcmi sabitdirsə. Onda

$$g = \pm \frac{dc}{dt}$$

olur. c - molyar qatılıqdır. Reaksiya sürətini başlanğıc maddələrin qatılıqları ilə ifadə etdikdə tənlikdə mənfi, məhsulların qatılığı ilə ifadə etdikdə müsbət işarəsi yazılır.



reaksiyası üçün kütlələrin təsiri qanununa görə

$$g = k c_A^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \quad (1)$$

olar.

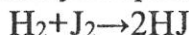
k - reaksiyanın sürət sabitidir. k -nın fiziki mənasını müəyyən etmək üçün $c_{A_1} = c_{A_2} = 1$ halına baxaq. Bu halda $g = k$ olur. Yəni, reaksiyanın sürət sabiti reaksiyada iştirak edən maddələrin qatılıqları vahidə bərabər olduqda reaksiyanın sürətinə bərabərdir. Qeyd edək ki, sürət sabiti reaksiyada iştirak edən maddələrin təbiətindən asılı olub, qatılıqlarından asılı deyil. Ona görə də müxtəlif reaksiyaların sürətini k -nın qiymətinə görə müqayisə edirlər.

Reaksiyalar molekulyarlığa və tərtibə görə təsnif olunurlar. Reaksiyanın molekulyarlığı reaksiyanın elementar aktında iştirak edən molekulların sayını göstərir. Reaksiyalar mono-, bi-, trimolekulyar olurlar. Uyğun olaraq elementar aktlarda 1,2,3 molekul iştirak edir. Qeyd edək ki, trimolekulyar reaksiyalar sayca azdır.

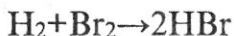
Reaksiyanın tərtibi reaksiya sürətinin qatılıqdan asılılığına görə, yəni $\mathcal{G} = f(c)$ asılılığına görə müəyyənləşir. Maddələrə görə və reaksiya tərtibi fərqləndirilir. Reaksiyanın tərtibi maddələrə görə tərtiblərin cəminə bərabərdir. Reaksiyanın maddəyə görə tərtibi $\mathcal{G} = f(c)$ asılılığında maddənin qatılığının üstündəki kəmiyyətə deyilir. Məsələn (1) tərtibinə görə reaksiyanın A_1 maddəsinə görə tərtibi n_1 , A_2 maddəsinə görə tərtibi n_2 -dir. Reaksiyanın tərtibi

$$n = n_1 + n_2$$

Qeyd etmək lazımdır ki, əksər hallarda reaksiyanın tərtibi və molekulyarlığı bir-birindən fərqlənir. Tərtib və molekulyarlıq o hallarda eyni olur ki, reaksiya bir mərhələdə getsin. Yəni, sadə reaksiya olsun. Reaksiya bir neçə mərhələdə getdikdə tərtib və molekulyarlıq fərqlənir. Məs.,

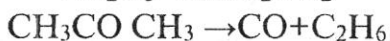
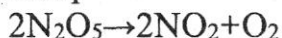


reaksiyası 2 tərtiblikdir.



reaksiyası H_2 -ə görə 1 tərtibli, Br_2 -a görə kəsr tərtibli, HBr -a görə mənfə tərtiblikdir. Bu reaksiya 5 mərhələdə gedir. Qeyd etmək lazımdır ki, reaksiya bir neçə mərhələdə baş verirsə, reaksiyanın sürəti ən yavaş mərhələnin sürəti ilə müəyyənləşir.

Dönməyən 1 tərtibli reaksiyaların kinetikasına baxaq. Bunlara misal olaraq



reaksiyalarını göstərmək olar. Bir tərtibli reaksiyalar ümumi halda

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

tənliyinə tabe olurlar. Dəyişənləri qruplaşdıraraq:

$$-\frac{dc}{c} = kdt$$

Tənliyi inteqrallayaq:

$$-\ln c = kt + const$$

İnteqral sabitinin qiymətini tapmaq üçün ilkin şərti nəzərə alaq. İlkin halda $t=0$ olduqda $c = c_0$ olur (c_0 - maddələrin ilkin qatılığıdır). Onda

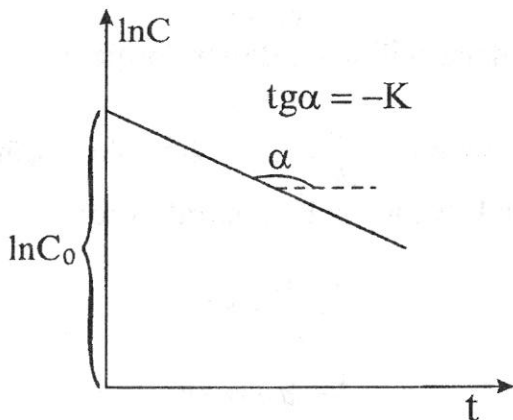
$$const = -\ln c_0$$

olacaq. Bunu yuxarıdakı tənlikdə nəzərə alaq:

$$kt = \ln c_0 - \ln c = \ln \frac{c_0}{c} \quad (2)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

Sonuncu ifadədən göründüyü kimi, birtərtibli reaksiyaların sürət sabitinin vahidi zaman⁻¹-dir: san⁻¹ [t⁻¹]. (2) tənliyinə görə $\ln c$ və t arasındakı asılılıq xəttidir. Asılılığın qrafiki şəkildəki kimidir:



Düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça $\ln c_0$ -dir. Düz xəttin meyl bucağının tangensi $\operatorname{tg}\alpha = -k$. Yəni, $\ln c = f(t)$ asılılığına əsasən ilkin qatılığı və reaksiyanın sürət sabitini müəyyən etmək olar.

Verilmiş maddələrin yarısının reaksiyaya daxil olması üçün tələb olunan zamana yarımparçalanma dövrü deyilir və $t_{\frac{1}{2}}$ ilə işarə olunur. (2) tənliyinə görə

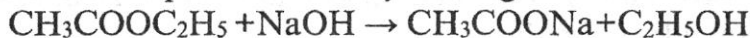
$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c}$$

Buradan

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{\frac{c_0}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2$$

Göründüyü kimi, birtərtibli reaksiyalarda yarımparçalanma dövrü maddələrin ilkin qatılığından asılı deyil.

İki tərtibli dönməyən reaksiyaların kinetikasına baxaq. Misal olaraq efirin sabunlaşmasını göstərmək olar.



Bu zaman 2 hal mümkündür:

a) maddələrin ilkin qatılıqları bərabərdir

$$c_1 = c_2$$

b) maddələrin ilkin qatılıqları fərqlənir

$$c_1 \neq c_2$$

Birinci halda $-\frac{dc}{dt} = kc_1c_2 = kc^2$ olur. Çünki $c_1 = c_2 = c$

Tənliyi aşağıdakı kimi yazıb, inteqrallayaq:

$$-\frac{dc}{c^2} = kdt$$

$$\frac{1}{c} = kt + \text{const}$$

İlkin şərtə görə $t=0$ anında $c=c_0$ olacaq. Onda $const = \frac{1}{c_0}$ və

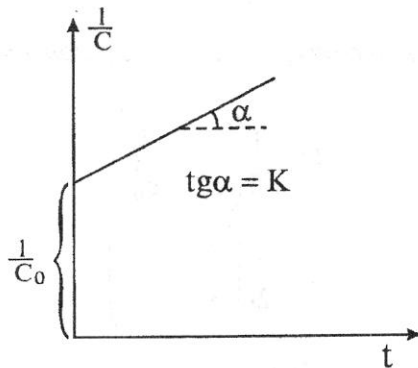
$$kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \quad (3)$$

alınar və ya

$$k = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}$$

olar.

Sonuncu tənlikdən görüldüyü kimi, sürət sabitinin vahidi $\frac{l}{mol \cdot san}$ olacaq. (3) tənliyindən görünür ki, $\frac{1}{c}$ və t arasındakı asılılıq xəttidir. Həmin asılılığın qrafiki aşağıdakı kimidir:



(3) tənliyindən yarımparçalanma dövrünü müəyyən edək:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \frac{c_0 - \frac{c_0}{2}}{c_0 \cdot \frac{c_0}{2}} = \frac{1}{kc_0}$$

Görüldüyü kimi, iki tərtibli reaksiyalarda yarımparçalanma müddəti maddələrin başlanğıc qatılıqları ilə tərs

mütənasibdir. Yəni, başlanğıc qatılıq böyük olduqca, yarımparçalanma müddəti kiçik olur.

İkinci hal. İki tərtibli reaksiyalarda 1 və 2 maddələrinin başlanğıc qatılıqları eyni olmazsa, onda sürət sabiti üçün aşağıdakı ifadə alınır

$$k = \frac{1}{t(c_{0_1} - c_{0_2})} \ln \frac{c_{0_2} \cdot c_1}{c_{0_1} \cdot c_2}$$

Burada c_{0_1} və $c_{0_2} - 1$ və 2 maddələrinin başlanğıc qatılıqları, c_1 və $c_2 - 1$ və 2 maddələrinin verilmiş zaman anındakı qatılığıdır.

Üç tərtibli reaksiyaların kinetik tənliyi

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1c_2c_3 = kc^3 \quad c_1 = c_2 = c_3 = c$$

Tənliyi qruplaşdırıb, inteqrallayaq

$$-\frac{dc}{c^3} = kdt$$

$$\frac{1}{2c^2} = kt + const; \quad t = 0; \quad c = c_0; \quad const = \frac{1}{2c_0^2}$$

$$kt = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right)$$

Buradan
$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right)$$

$$[k] = \frac{l^2}{san \cdot mol^2}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2k} \left(\frac{4}{c_0^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) = \frac{3}{2k} \frac{1}{c_0^2}$$

Göründüyü kimi, 3 tərtibli reaksiyalar üçün yarımparçalanma müddəti maddələrin başlanğıc qatılıqlarının kvadratıyla tərs mütənasibdir.

Məsələ 1. 60°C temperaturda 10 dəqiqə ərzində 75,2% benzoil peroksid detil efirinə çevrilir. Reaksiyanın bir tərtibli olduğunu bilərək sürət sabitini hesablayın.

Həlli: Bir tərtibli reaksiyalar üçün

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{10} \ln \frac{c_0}{c_0(1-0,752)} = \frac{1}{10} \ln \frac{1}{0,248} = 0,139 \text{ dəq}^{-1}$$

Məsələ 2.



reaksiyasının sürət sabiti 5,4 l/(dəq. mol)-dur. a) qələvi və efirin başlanğıc qatılıqları 0,02 mol/l; b) qələvinin ilkin qatılığı 0,02 mol/l, efirin ilkin qatılığı 0,01 mol/l olduqda 10 dəq ərzində efirin çevrilmə (reaksiyaya girmə) faizini hesablayın.

Həlli: a) İlkin qatılıqlar eyni olduqda

$$kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$$

tənliyindən istifadə olunur.

Buradan
$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt = \frac{1}{0,02} + 5,4 \cdot 10 = 104 \frac{l}{\text{mol}}$$

$$c = 0,0096 \frac{\text{mol}}{l}$$

Deməli, 10 dəq sonra efirin qatılığı 0,0096 $\frac{\text{mol}}{l}$ olur.

Başqa sözlə efir

$$\frac{0,02 - 0,0096}{0,02} \cdot 100\% = 52\%$$

çevrilməyə uğrayır.

b) İlkin qatılıqlar fərqli olduğundan

$$k = \frac{1}{t(c_{01} - c_{02})} \ln \frac{c_{02} \cdot c_1}{c_{01} \cdot c_2}$$

tənliyindən istifadə edirik.

Buradan

$$\ln \frac{c_{02} \cdot c_1}{c_{01} \cdot c_2} = kt(c_{01} - c_{02}) = 5,4 \cdot 10(0,02 - 0,01) = 0,54$$

Onda

$$\frac{c_{02} \cdot c_1}{c_{01} \cdot c_2} = 1,72$$

$$\frac{c_1}{c_2} = 1,72 \cdot \frac{c_{01}}{c_{02}} = 3,44$$

c_1 və c_2 reaksiya başladıqdan 10 dəq sonra qələvi və efirin qatılığıdır. Kimyəvi reaksiyanın tənliyinə görə reaksiyaya daxil olan qələvi və efirin mol sayları (molyar qatılıqları) eyni olduğundan reaksiyaya daxil olan efirin qatılığını x ilə işarə etsək, onda

$$c_1 = c_{01} - x; \quad c_2 = c_{02} - x \quad \text{olar. Buradan}$$

$$\frac{0,02 - x}{0,01 - x} = 3,44; \quad x = 0,006 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Deməli, efirin çevrilmə faizi

$$\frac{0,006}{0,01} \cdot 100\% = 60\% \quad \text{olur.}$$

Məsələ 3. Maddələrin başlanğıc qatılıqları eyni olan bimolekulyar reaksiya 10 dəq ərzində 25% gedir. Bu temperaturda reaksiyanın 50% getməsi üçün lazım olan müddəti hesablayın.

Həlli: Başlanğıc qatılıqlar eyni olduğundan

$$kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \quad \text{tənliyindən istifadə edirik.}$$

Çevrilmə 25% olduqda

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = \frac{1}{0,75c_0} - \frac{1}{c_0} = \frac{1}{3c_0}$$

Çevrilmə 50% olduqda

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = \frac{1}{0,5c_0} - \frac{1}{c_0} = \frac{1}{c_0}$$

olduğundan, 50% çevrilməsinin baş verməsi üçün lazım olan zamanı x ilə işarə etsək, aşağıdakı tənlikləri alarıq.

$$k \cdot 10 = \frac{1}{3c_0}$$

$$k \cdot x = \frac{1}{c_0}$$

Buradan $\frac{10}{x} = \frac{1}{3}$ $x = 30$ dəq

Məsələ 4. Radiumun radioaktiv parçalanması bir tərtibli baş verir və yarımparçalanma müddəti 1620 ildir. Neçə ildən sonra 1 q radiumdan 0,1 q parçalanmamış radium qalar?

Həlli: Parçalanma bir tərtibli olduğundan

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{m_0}{m} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2$$

Bu tənliklərdən $\frac{t}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln \frac{m_0}{m}}{\ln 2}$

Buradan $t = \frac{\ln \frac{1}{0,1}}{\ln 2} \cdot 1620 = \frac{2,303}{0,6931} \cdot 1620 = 5383$ il

Reaksiya tərtibinin təyini üsulları

Kimyəvi reaksiyaların mexanizminin müəyyənləşdirilməsində reaksiyanın tərtibinin təyin edilməsi mühüm əhəmiyyətə malikdir. Tərtibin təyin edilmə üsullarını ümumi halda 2 yerə bölə bilərik:

1. Yerinə qoyma üsulu. Bildiyimiz kimi bir, iki, üç tərtibli reaksiyaların kinetik tənlikləri aşağıdakı kimidir:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (1)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \quad (2)$$

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) \quad (3)$$

k_1 , k_2 , k_3 sürət sabitinin 1, 2, 3 tərtibliyə aid olduğunu göstərir. Reaksiyanın tərtibini təyin etmək üçün həmin reaksiya aparılır və müxtəlif zaman anları üçün qatılığın qiyməti tapılır. Həmin qiymətlər yuxarıdakı tənliklərdə yazılır. Hansı tənliyə əsasən hesablanmış k -nın qiyməti sabit qalarsa, reaksiya həmin tərtibli götürülür. Dediklərimizi izah edək. Mürəkkəb efirin sabunlaşması reaksiyasında alınmış qiymətləri (1) tənliyində yerinə yazsaq, uyğun olaraq, 0,0087; 0,0059; 0,0022 qiymətlərini alırıq. Göründüyü kimi k -nın qiymətləri sabit qalmır. Deməli, reaksiya bir tərtibli deyil. Həmin qiyməti (2) tənliyində yazsaq k üçün 0,0069; 0,0071; 0,0070 alırıq. Göründüyü kimi sürət sabiti praktiki olaraq sabit qalır. Deməli, reaksiya iki tərtibli dir.

Yerinə qoyma üsulunun qrafik variantı bir tərtibli reaksiyalar üçün

$$\ln c = f(t)$$

iki tərtibli reaksiyalar üçün

$$\frac{1}{c} = f(t)$$

üç tərtibli reaksiyalar üçün

$$\frac{1}{c^2} = f(t)$$

asılılığının xətti olmasına əsaslanır. Bu asılılıqların qrafiki qurulur. Hansı halda alınmış qrafik xətti olarsa, reaksiyanın uyğun tərtibə malik olduğu qəbul edilir.

Yarımparçalanma müddətini təyin etməklə də reaksiya tərtibini müəyyənləşdirmək olar. Bildiyimiz kimi bir tərtibli reaksiyalar üçün

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln k}{2}$$

iki tərtibli reaksiyalar üçün

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k \cdot c_0}$$

üç tərtibli reaksiyalar üçün

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k} \frac{1}{c_0^2}$$

Əgər yarımparçalanma müddəti başlanğıc qatılıqdan asılı olmazsa, onda reaksiya bir tərtibliyədir. Əgər başlanğıc qatılığın tərs qiymətilə düz mütənasib olarsa, ikitərtibliyədir. Əgər başlanğıc qatılığın kvadratı ilə tərs mütənasibdirsə, onda üç tərtibliyədir.

2. Vant-Holf üsulu. Bildiyimiz kimi reaksiyanın sürəti ümumi halda aşağıdakı kimi müəyyənləşir:

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3}$$

Əgər reaksiyada iştirak edən maddələrin birindən başqa digərlərinin qatılıqlarını çox böyük götürsək, onda reaksiya müddətində onların qatılıqlarının dəyişməsinə praktiki olaraq nəzərə almamaq olar. buna görə də yuxarıdakı tənliyi aşağıdakı kimi yazıb bilərik:

$$-\frac{dc}{dt} = k^1 c_1^{n_1}$$

və ümumi halda

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$

Bu tənliyi həmin maddənin 2 müxtəlif qatılığı üçün yazmaq:

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^n$$

$$-\frac{dc_2}{dt} = kc_2^n$$

Bu tənlikləri loqarifləyək. Onda

$$n = \frac{\lg\left(\frac{dc_2}{dt}\right) - \lg\left(\frac{dc_1}{dt}\right)}{\lg c_2 - \lg c_1}$$

alırıq (ümumiyyətlə, $\frac{dc}{dt}$ -nin qiymətini tapmaq üçün $c = f(t)$ asılılıqlarının qrafikinə c_1 və c_2 qatılıqlarında toxunanlar çəkmək lazımdır. Həmin toxunanların meyl bucaqlarının tangensi $\frac{dc}{dt}$ -ni verir).

Hər bir maddə üçün ayrılıqda tərtib tapıldıqdan sonra reaksiyanın tərtibi maddələrə görə tərtiblərin cəmi kimi tapılır:

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

Məsələ 1. 298 K temperaturda metilasetat efirinin sabunlaşması

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$
reaksiyası üçün aşağıdakı nəticələr alınmışdır.

t, dəq	3	7	15	25
$C_{\text{NaOH, mol/l}}$	0,00740	0,00550	0,00363	0,00254

Qələvi və efirin ilkin qatılıqları bərabər olub $0,01 \text{ mol/l}$ –dir. Reaksiyanın tərtibini və orta sürət sabitini müəyyən edin.

Həlli: Reaksiyanın tərtibini

$$n = \frac{\lg(dc_1/dt) - \lg(dc_2/dt)}{\lg c_1 - \lg c_2} = \frac{\lg(\Delta c_1/dt) - \lg(\Delta c_2/dt)}{\lg c_1 - \lg c_2}$$

tənləyinə görə hesablayırıq.

$\frac{\Delta c}{\Delta t}$ orta sürət olduğundan və istənilən ana reaksiya-

nın başlanğıc anı kimi baxa bildiyimizdən 0-3 və 3-7 dəq müddətlərində qatılıqların orta qiymətlərini hesablayaq.

0-3 dəq zamanında

$$c_{\text{orta}} = \frac{0,01 + 0,00740}{2} = 0,0087 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

3-7 dəq zamanında

$$c_{\text{orta}} = \frac{0,00740 + 0,00550}{2} = 0,00645 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Onda

$$n = \frac{\lg\left(\frac{0,01 - 0,00740}{3}\right) - \lg\left(\frac{0,00740 - 0,0055}{4}\right)}{\lg 0,0087 - \lg 0,00645} =$$

$$\frac{-3,0621 + 3,3233}{-2,0605 + 2,1904} = \frac{0,2612}{0,1299} = 2,01$$

Digər zaman müddətlərində qatılıqların qiymətlərindən istifadə etsək $n \approx 2$ qiymətini alırıq. Reaksiyanın iki tərtibli olduğunu nəzərə alıb sürət sabitini hesablayaq

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{0,0074} - \frac{1}{0,01} \right) = 11,71 \frac{l}{mol \cdot deq}$$

$$k = \frac{1}{7} \left(\frac{1}{0,0055} - \frac{1}{0,01} \right) = 11,69$$

$$k = \frac{1}{15} \left(\frac{1}{0,00363} - \frac{1}{0,01} \right) = 11,70$$

$$k = \frac{1}{25} \left(\frac{1}{0,00254} - \frac{1}{0,01} \right) = 11,75$$

Sürət sabitlərinin qiymətlərinin təqribən bərabər olması reaksiyanın iki tərtibli olduğunu bir daha təsdiq edir.

Sürət sabitinin orta qiyməti

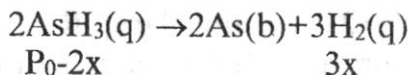
$$k = \frac{11,71 + 11,69 + 11,70 + 11,75}{4} = 11,71 \frac{l}{mol \cdot deq}$$

Məsələ 2. Arsinin şüşə üzərində 350°C temperaturda termiki parçalanması $2 \text{AsH}_3(\text{q}) \rightarrow 2 \text{As}(\text{b}) + 3 \text{H}_2(\text{q})$ zamanı ümumi təzyiğin zamandan asılılığı belədir:

t, saat	0	4,33	16	25,5	37,66	44,75
ümumi təzyiq sm civə st.	39,2	40,3	43,65	45,35	48,05	48,85

Reaksiyanın tərtibini və sürət sabitini müəyyən edin.

Həlli: İlkin təzyiqi ($t=0$) P_0 ($P_0=39,2 \text{sm}$), t anında H_2 -nin parsial təzyiqini $3x$ ilə işarə etsək, onda arsinin parsial təzyiqi P_0-2x olar.



t anında ümumi təzyiç $P_{\text{üm}}=P_0-2x+3x=P_0+x$ olduğundan müxtəlif anlarda arsinin parsial təzyiçi aşağıdakı kimi olar:

t	0	4,33	16	25,5	37,66	44,75
P_{AsH_3}	39,2	37	30,3	26,9	21,5	19,9
$\ln P_{\text{AsH}_3}$	3,67	3,61	3,41	3,29	3,07	2,99

Birtərtibli reaksiyalar üçün $kt=\ln c_0-\ln c$ olduğundan $\ln P=\ln P_0-kt$ olur (parsial təzyiç molyar qatılıqla düz mütənasibdir).

$\ln P = t$ asılılığının qrafikini qururuq. Bu asılılıq düz xətt verir. Deməli, reaksiya bir tərtibli. Qrafikdən düz xəttin meyli bucağının tangensini tapırıq: $\text{tg } \alpha = -1,52 \cdot 10^{-2}$

$\text{tg } \alpha = -k$ olduğundan $k = 1,52 \cdot 10^{-2}$ saat⁻¹ alarıq. Reaksiyanın birtərtibli olduğunu $k = \frac{1}{t} \ln P_0$ tənliyi üzrə he-

sablanmış k-ların qiymətlərinin sabit olmasına görə də demək olar. Müxtəlif anlar üçün aşağıdakı qiymətləri alarıq:

t, saat	4,33	16	25,5	37,66	44,75
$k \cdot 10^2, \text{ saat}^{-1}$	1,33	1,61	1,48	1,59	1,51

Göründüyü kimi, sürət sabitlərinin qiyməti praktiki olaraq sabitdir. Deməli, reaksiya bir tərtibli. Reaksiyanın orta sürət sabiti

$$k_{\text{or}} = \frac{1,33 + 1,61 + 1,48 + 1,59 + 1,51}{5} \cdot 10^{-2} = 1,504 \cdot 10^{-2} \text{ saat}^{-1}$$

Reaksiya sürətinə temperaturun təsiri

Reaksiya sürəti temperaturdan ona görə asılıdır ki, reaksiyanın sürət sabiti temperaturdan asılıdır. Əgər T temperaturunda reaksiyanın sürət sabiti k_T , $T+10$ temperaturunda k_{T+10} olarsa, onda

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma$$

ilə işarə edək.

γ -reaksiya sürətinin temperatur əmsalidir.

Vant-Hoff müəyyən etmişdir ki, temperaturu 10°C artırıqda əksər reaksiyaların sürəti 2-4 dəfə artır. Yəni, $\gamma = 2 \div 4$.

Vant-Hoff qanunu çox təqribidir. Reaksiyanın sürətinin temperaturdan daha dəqiq asılılığı Arrenius tənliyi ilə müəyyənləşir:

$$\ln k = B - \frac{A}{T}$$

Bu tənliyi bəzən aşağıdakı kimi də yazırlar:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

k_0 – eksponent qarşısı vuruqdur; E -aktivləşmə enerjisi; R -universal qaz sabitidir.

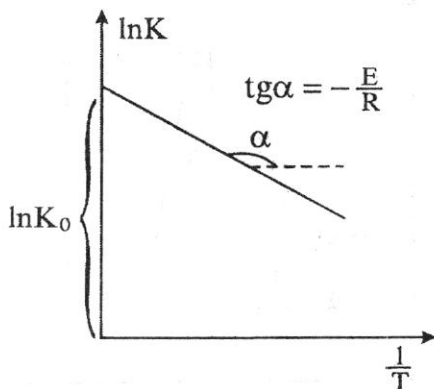
Tənliyi loqarifmləyək:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

Buradan görünür ki,

$$B = \ln k_0 \quad A = \frac{E}{R}$$

(1) tənliyindən görüldüyü kimi $\ln k$ $\frac{1}{T}$ -dən xətti asılıdır. Həmin asılılığın qrafiki şəkildə göstərildiyi kimidir. Düz xəttin meyl bucağının tangensi $\text{tg} \alpha = -\frac{E}{R}$ -dir. Buradan aktivləşmə enerjisini tapmaq olar: $E = -R \text{tg} \alpha$



(1) tənliyinə əsasən aktivləşmə enerjisinin qiymətini başqa cür də müəyyən etmək olar. bunun üçün həmin tənliyi T_1 və T_2 temperaturları üçün yazaq:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2}$$

Bu tənlikləri bir-birindən çıxaraq

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

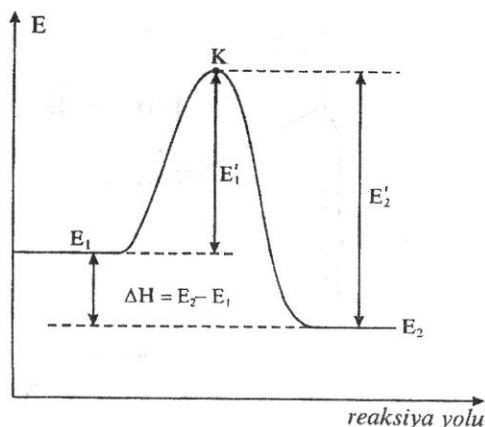
və ya

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}$$

Buradan

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_1}{k_2}}{T_1 - T_2}$$

Aktivləşmə enerjisi molekullarının reaksiyaya daxil olması üçün lazım olan əlavə enerjidir. Onun mahiyyətini



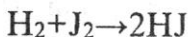
başla düşmək üçün reaksiyada iştirak edən molekulların enerjisinin reaksiya yolundan asılılığına baxaq.

E_1 və E_2 başlanğıc maddə və məhsul molekullarının enerjiləridir. Ona görə də reaksiyanın istilik effekti

$$\Delta H = E_2 - E_1$$

olacaq. Şəkildən görüldüyü kimi, molekulların reaksiyaya daxil olması üçün onlar K halının enerjisinə malik olmalıdırlar. Buna görə də düz reaksiyanın getməsi üçün molekullar E'_1 və əks reaksiyanın getməsi üçün E'_2 əlavə enerjisinə malik olmalıdırlar. E'_1 və E'_2 düz və əks reaksiyaların aktivləşmə enerjisi adlanır. Aktivləşmə enerjisi molekulların parçalanma enerjisindən kiçik olur, çünki molekulun reaksiyaya daxil olması üçün rabitələrin tam qırılmasına ehtiyac yoxdur. Rabitələrin zəifləməsi molekulun reaksiyaya daxil olması üçün kifayət edir. Aktivləşmə enerjisinin mövcudluğunu aşağıdakı faktlar təsdiq edir:

1. Molekulların bütün toqquşmaları kimyəvi reaksiya ilə nəticələnmir. Məs:



reaksiyasında adi temperaturda 10^{17} toqquşmadan yalnız biri reaksiya ilə nəticələnmir.

2. Termodinamik baxımdan mümkün olan reaksiya-

lar getməyə bilirlər. Məsələn: H_2+O_2 qarışığından otaq temperaturunda suyun əmələgəlməsi reaksiyası üçün $\Delta G < 0$. Ancaq otaq temperaturunda bu reaksiya praktiki olaraq getmir.

3. Molekulların toqquşmaları sayı \sqrt{T} ilə, reaksiyanın sürəti isə T^n -lə ($n>1$) mütənasibdir.

Məsələ 1. 300 K temperatur yaxınlığında temperatur 10^0 artıqda reaksiyanın sürəti 2 dəfə artır. Bu reaksiyanın aktivləşmə enerjisini hesablayın.

Həlli: Deməli, temperatur 295 K-dən 305 K-ə artıqda reaksiya sürəti (reaksiyanın sürət sabiti) 2 dəfə artır.

$$\frac{k_{305}}{k_{295}} = 2$$

Aktivləşmə enerjisi üçün ifadəyə görə

$$E = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_1}{k_2}}{T_1 - T_2} = \frac{8,31 \cdot 295 \cdot 305 \ln \frac{k_{295}}{k_{305}}}{295 - 305} = 74769 \cdot \ln 0,5 = 51826 \text{C/mol} = 51,83 \text{ kC/mol}$$

Məsələ 2. Etil asetat efirinin sabunlaşma reaksiyasının müxtəlif temperaturlarda sürət sabitlərinin qiyməti aşağıdakı kimidir.

T, K	273	298
k, l/(dəq • mol)	1,17	6,56

Reaksiyanın aktivləşmə enerjisini və 298 K temperaturda efir və qələvinin ilkin qatılıqları a) 0,025 mol/l b) 0,0125 mol/l olduqda reaksiyanın yarımparçalanma müddətini hesablayın.

Həlli: Reaksiyanın aktivləşmə enerjisi

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,31 \cdot 273 \cdot 298 \cdot \ln \frac{6,56}{1,17}}{298 - 273} = 46620 \text{C/mol} = 46,62 \text{kC/mol}$$

Verilmiş reaksiya iki tərtibli-dir. İki tərtibli reaksiyalar üçün yarımparçalanma müddəti

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kc_0}$$

ifadəsi ilə hesablanır. Onda

$$a) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{6,56 \cdot 0,025} = 6,1 \text{ dəq}$$

$$b) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{6,56 \cdot 0,0125} = 12,2 \text{ dəq}$$

İkitərkibli reaksiyalarda yarımparçalanma müddəti ilkin qatılıqla tərs mütənəsb olduğundan ilkin qatılıq 2 dəfə azaldıqda yarımparçalanma müddəti 2 dəfə artır.

Məsələ 3. İki tərtibli reaksiyanın 298,2 və 328,2 K temperaturda sürət sabitləri 10^{-3} və 10^{-2} l/(dəq • mol)-dur. Bu reaksiyanın 343,2 K temperaturda ilkin anda sürətini hesablayın. Hər iki maddənin başlanğıc qatılığı 0,01 mol/l-dir.

$$\text{Həlli: } T_1=298,2 \quad T_2=328,2 \quad T_3=343,2 \text{ K} \\ k_1=10^{-3} \quad k_2=10^{-2} \quad k_3=? \text{ l/(dəq • mol)}$$

Reaksiyanın sürət sabitinin temperatur asılılığına görə aşağıdakı tənlikləri yaza bilərik:

$$\ln \frac{k_3}{k_1} = \frac{E(T_3 - T_1)}{RT_1 T_3}; \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1 T_3};$$

Tənlikləri bir-birinə bölsək, alarıq

$$\ln \frac{k_3}{k_1} / \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{T_2(T_3 - T_1)}{T_3(T_2 - T_1)} = \frac{328,2(343,2 - 298,2)}{343,2(328,2 - 298,2)} = 1,4344$$

Buradan

$$\ln k_3 = \ln k_1 + 1,4344 \ln \frac{k_2}{k_1} = 1,4344 \ln k_2 - 0,4344 \ln k_1 =$$

$$1,4344 \ln 10^{-2} - 0,4344 \ln \cdot 10^{-3} = -6,6057 + 3,0007 = -3,6049$$

$$k_3 = 0,0272 \text{ l/(d\text{e}q \cdot \text{mol})}$$

İki t\text{e}rtibli reaksiyalar \u00fc\u00fcn s\u00fcr\u00e6t

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 = 0,0272 \cdot 0,01^2 = 2,72 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot \text{d\text{e}q}$$

Katalitik reaksiyalar

Kimy\text{e}vi reaksiyaları s\u00fcr\u00e6tl\u00e9ndir\u00e9n, lakin reaksiyanın sonunda kimy\text{e}vi d\u00e9yi\u015fm\u00e6z qalan maddel\u00e6r\u00e6 katalizatorlar deyilir. Katalizatorların t\u00e6sirind\u00e9n reaksiya s\u00fcr\u00e6tinin artmasına kataliz deyilir. Homogen, heterogen v\u00e6 fermentativ kataliz f\u00e6rql\u00e9ndirilir.

Homogen katalizd\u00e6 reaksiyada i\u015ftirak ed\u00e9n maddel\u00e6r v\u00e6 katalizator eyni fazada yerl\u00e6\u015firl\u00e6r. Reaksiya reaksiya qabının b\u00fct\u00fcn h\u00e6cmind\u00e6 ba\u015f verir.

Heterogen katalizd\u00e6 reaksiyada i\u015ftirak ed\u00e9n maddel\u00e6r v\u00e6 katalizator m\u00fcxt\u00e6lif fazalarda yerl\u00e6\u015firl\u00e6r. Reaksiya fazaların toxunma s\u00e6thind\u00e6 ba\u015f verir.

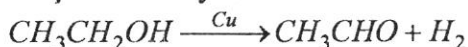
Fermentativ katalizd\u00e6 katalizator rolunu z\u00fclal t\u00e6bi\u00e6tli irimolekullu maddel\u00e6r oynayır. Fermentativ kataliz\u00e6 mikroheterogen kataliz d\u00e6 deyilir.

Katalitik reaksiyalar adi kimy\text{e}vi reaksiyalardan a\u015fa\u011fıdaki x\u00fcsusiyy\u00e6tl\u00e6rin\u00e6 g\u00f6r\u00e6 f\u00e6rql\u00e9nirl\u00e6r:

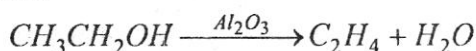
1. Katalizator kimy\text{e}vi tarazlı\u011fın yerini d\u00e9yi\u015fmir.

Yalnız tarazlığın yaranma sürətini artırır. Çünki katalizator reaksiyanın istilik effektini dəyişmir. Yalnız düz və əks reaksiyaların aktivləşmə enerjilərini eyni qədər azaldır. Ona görə də düz və əks reaksiyalar eyni dərəcədə sürətlənilir. Nəticədə $\frac{k_1}{k_2} = \text{const}$ olur (sabit qalır). Yəni tarazlıq sabiti dəyişmir.

2. Katalizatorlar seçici təsirə malikdirlər. Onlar mümkün reaksiyalardan yalnız birini sürətləndirirlər. Məsələn 300°C-də, etil spirti müxtəlif katalizatorların təsirindən 7 cür parçalana bilər. Bu şəraitdə mis katalizatoru yalnız dehidrogenləşmə reaksiyasını sürətləndirir.



Al₂O₃ katalizatoru yalnız dehidratlaşma reaksiyasını sürətləndirir.

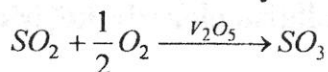


Ümumiyyətlə, Cu və Ni dehidrogenləşmə və hidrogenləşmə katalizatorlarıdır. Al₂O₃ və qlinozem hidratlaşma və dehidratlaşma, Ag oksidləşmə katalizatoru, Pt universal katalizatorudur.

3. Homogen katalizdə reaksiyanın sürəti katalizatorun qatılığı ilə düz mütənasibdir. Ümumiyyətlə istənilən katalizdə katalizatorların kiçik miqdarı reaksiyasının sürətlə getməsinə təmin edir. Adətən katalizatorların qarışığı bir katalizatora nisbətən daha yüksək aktivliyə malik olur.

4. Katalizatorun aktivliyi onun quruluşundan və mühitdə başqa maddələrin olmasından çox asılıdır. Məs, CuO-dan reduksiya olunmuş Cu yüksək katalitik aktivliyə malikdir. Elektrolitik çökdürülmüş Cu praktiki olaraq katalitik aktivliyə malik deyil. Bəzi hallarda müxtəlif maddələr katalizatorun aktivliyini artırır. Bu maddələrə promotorlar deyilir. Məsələn, NH₃-un sintezində Fe katalizatoru üçün

K₂O promotordur. Bəzi maddələr katalizatorun aktivliyini azaldır. Bunlara katalitik zəhərlər deyilir. Məs:



reaksiyasında V₂O₅ katalizatoru üçün arsen və Hg birləşmələri katalitik zəhərlərdir.

Suallar

1. Kimyəvi reaksiyanın yazılmış tənliyinə əsasən reaksiyanın kinetik tərtibini müəyyən etmək olarmı?
2. Reaksiyanın tərtibi nədir və reaksiya tərtibini necə təyin etmək olar?
3. Aktivləşmə enerjisi nədir? Aktivləşmə enerjisini necə azaltmaq olar? Katalizator düz və əks reaksiyaların aktivləşmə enerjisinə və sürətinə necə təsir göstərir?
4. Müxtəlif amillərin təsirindən tarazlıq yerini dəyişdikdə düz və əks reaksiyaların sürəti necə dəyişir?
5. Sintetik katalizatorların və fermentlərin təsirini müqayisə edin. pH dəyişməsi fermentativ aktivliyə necə təsir göstərir?

ELEKTROKİMYA

Məhlulların elektrik keçiriciliyi

Məhlulların elektrik keçiriciliyi həll olan maddələrin və həlledicinin təbitəindən, məhlulun qatılığından, temperaturdan və s.-dən asılıdır. Məhlullar ikinci növ naqillərdir. Bunlarda elektrik keçiriciliyini ionlar təmin eləyirlər. Xüsusi və molyar elektrik keçiricilikləri fərqləndirilir. Sahələri 1 m² olub, bir-birindən 1 m məsafədə paralel yerləşmiş elektrodlar arasındakı məhlulun elektrik keçiriciliyinə xüsusi elektrik keçiriciliyi deyilir və κ ilə işarə olunur. Xüsusi elektrik keçiriciliyi xüsusi müqavimətin tərs qiymətidir.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \qquad R = \rho \frac{l}{s}$$

Burada l -naqilin uzunluğu; s - en kəsiyinin sahəsidir.

κ -nın temperaturdan asılılığı aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

$$\kappa_T = \kappa_{298} [1 + \alpha(T-298) + \beta(T-298)^2] \quad (\alpha > 0, \beta > 0)$$

Göründüyü kimi temperatur artdıqca κ artır. Bu onunla izah olunur ki, temperatur artdıqca ionların hidratlaşma dərəcəsi və həlledicinin özlülüyü azalır.

Molyar elektrik keçiriciliyi bir-birindən 1 m məsafədə paralel yerləşdirilmiş və içərisində 1 mol həll olan maddə olan məhlulun elektrik keçiriciliyidir. Λ ilə işarə olunur. Qatılıq artdıqca Λ artır.

$$c \rightarrow 0 \qquad \Lambda \rightarrow \Lambda_0$$

Λ_0 -sonsuz durulaşmada molyar elektrik keçiriciliyi adlanır.

κ və Λ arasındakı asılılıq aşağıdakı kimidir:

$$\Lambda = \kappa / c \qquad (1)$$

c $\frac{mol}{m^3}$ -lə ifadə olunmuş qatılıqdır. Praktikada adətən Λ , κ , c üçün aşağıdakı törəmə vahidlərdən istifadə olu-

nur: $[\kappa] = \text{Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$ ($\text{Sm} = \text{Simens}$ $\text{Sm} = \frac{1}{\Omega \text{m}}$); $[c] = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $[\Lambda] = \text{Sm} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Bu halda tənlik aşağıdakı şəkllə malik olur:

$$\Lambda = 1000 \kappa / c$$

Məhlulun elektrik keçiriciliyi həll olan maddələrin təbiətindən, onun qatılığından asılıdır.

$$\kappa = \alpha c F (v_+ u_+ + v_- u_-) \quad (2)$$

α -elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi; F - Faradey ədədi; v_+, v_- - dissosiasiya tənliyində kationun və anionun stexiometrik əmsallarıdır; u_+, u_- -ionların mütləq sürətidir:

$$u_+ = u_+ \cdot \frac{E}{l}$$

Burada u_+ -ionun sürətidir. Tənlikdən görüldüyü kimi ionların mütləq sürəti elektrik sahəsinin intensivlik qradienti $\left(\frac{E}{l}\right)$ $1 \frac{V}{m}$ olduqda ionun sürətinə bərabərdir. Mütləq sürətin vahidi

$$[u] = \frac{m^2}{V \cdot \text{san}}$$

(1) tənliyini nəzərə alsaq $\Lambda = \alpha F (v_+ u_+ + v_- u_-)$ olar. İonların mütləq sürəti çox kiçik kəmiyyətdir. Adətən 10^{-3} tərtibində olur. Ona görə də praktikada yürüklük (hərəkilik) anlayışından istifadə olunur.

$$\lambda = F \cdot u \quad F = 96500 \frac{Kl}{mol}$$

Onda

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

Qüvvətli elektrolitlər üçün $\alpha = 1$ olduğundan

$$\Lambda = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad \text{olur.}$$

Qüvvətli və zəif elektrolitlər üçün sonsuz durulaşmada

$$\Lambda^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (3)$$

(3) tənliyi Kolrauş qanununu ifadə edir. Bu qanuna görə sonsuz durulaşmada ionlar bir-birindən asılı olmadan hərəkət edirlər. Ona görə də məhlulun molyar elektrik keçiriciliyi ionların yürüklüklərinin cəminə bərabər olur.

Məsələ 1. 0,01 M KCl məhlulunun xüsusi müqaviməti $\rho = 709,22 \text{ Om} \cdot \text{sm}$. Bu məhlulun xüsusi (κ) və molyar (Λ) elektrik keçiriciliyini hesablayın.

Həlli:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{709,22} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1} = 0,141 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

Molyar elektrik keçiriciliyi $\Lambda = \kappa/c$ formulu ilə hesablamaq üçün

Qatılıq $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ vahidi ilə ifadə olunmalıdır.

$$\Lambda = \kappa/c = \frac{0,141}{0,01 \cdot 10^3} = 14,1 \cdot 10^{-3} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$$

Molyar elektrik keçiriciliyini

$$\Lambda = 1000 \kappa/c$$

formulu ilə hesablamaq üçün xüsusi elektrik keçiriciliyi $\text{Om}^{-1} \text{sm}^{-1}$ vahidi ilə ifadə olunmalıdır.

$$\Lambda = 1000 \kappa/c = \frac{1000 \cdot 1,41 \cdot 10^{-3}}{0,01} = 1,41 \cdot 10^2 \text{ Om}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{sm}^2$$

Məsələ 2. Elektrodlar arası məsafə 5 sm, hər bir elektrodun sahəsi 2 sm^2 olarsa, 291 K temperaturda 1M AgNO_3 məhlulunun elektrik keçiriciliyini hesablayın. Bu məhlulun molyar elektrik keçiriciliyi $\Lambda = 94,3 \text{ Om}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{sm}^2$

Həlli: Verilmiş məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyini hesablayaq:

$$\alpha = \frac{\lambda \cdot C}{1000} = \frac{94,3 \cdot 1}{1000} = 9,43 \cdot 10^{-2} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \quad \text{və} \quad R = \rho \frac{l}{S} \quad \text{olduğundan elektrik keçiriciliyinin}$$

$$\left(\frac{1}{R} \right) \quad \text{qiymətini hesablaya bilərik:}$$

$$\frac{1}{R} = \left(\rho \frac{l}{S} \right)^{-1} = \frac{S}{\rho l} = \chi \frac{S}{l} = 9,43 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{2}{5} = 3,77 \cdot 10^{-2} \text{ Om}^{-1}$$

Məsələ 3. 291 K temperaturda sonsuz duru məhlullarda Sr^{2+} və Cl^- ionlarının hərəkətlərinin mütləq sürəti $5,2 \cdot 10^{-8}$ və $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ san}^{-1} \text{ V}^{-1}$ -dir. SrCl_2 məhlulunun molyar elektrik keçiriciliyini və məhlulda ionların köçürülmə ədədini müəyyən edin.

$$\text{Həlli:} \quad \Lambda = \alpha F (v_+ u_+ + v_- u_-)$$

Duru məhlulda $\alpha = 1$ olduğundan

$$\Lambda = F (v_+ u_+^0 + v_- u_-^0) = 96500 (1 \cdot 5,2 \cdot 10^{-8} + 2 \cdot 6,8 \cdot 10^{-8}) = 18,142 \cdot 10^{-3} \text{ Om}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2$$

İonun köçürülmə ədədi məhlulda daşınan ümumi yükün hansı hissəsinin verilmiş ion tərəfindən daşındığını göstərir:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q_{\text{ümumi}}}$$

$$t_+ = \frac{u_+^0}{u_+^0 + u_-^0}; \quad t_- = \frac{u_-^0}{u_+^0 + u_-^0}$$

$$\text{Onda } \text{Sr}^{2+} \text{ ionu üçün} \quad t = \frac{5,2}{5,2 + 6,8} = 0,433$$

$$\text{Cl}^- \text{ ionu üçün} \quad t = \frac{6,8}{5,2 + 6,8} = 0,567$$

Məsələ 4. $1,59 \cdot 10^{-4}$ M sirkə turşusu məhlulunun 298K temperaturda molyar elektrik keçiriciliyi $109,78 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2 \text{ mol}^{-1}$ -dir. Sirkə turşusunun dissosiasiya dərəcəsini, dissosiasiya sabitini və məhlulun pH -nı hesablayın. İonların hərəkiliklərinin qiymətini məlumat kitabından götürün.

Həlli: Məlumat kitabından sonsuz durulaşmada ionların hərəkiliklərinin qiymətlərini tapırıq:

$$\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349,8 \text{ Om}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ sm}^2$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40,9 \text{ Om}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ sm}^2$$

Sonsuz durulaşmada sirkə turşusunun molyar elektrik keçiriciliyini

$$\Lambda^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$$

tənliyi üzrə hesablayırıq (sirkə turşusu üçün $\nu_+ = \nu_- = 1$):

$$\Lambda^0 = 349,8 + 40,9 = 390,7 \text{ Om}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ sm}^2$$

$$\text{Dissosiasiya dərəcəsi} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{109,78}{390,7} = 0,281$$

Zəif binar elektrolitlər üçün dissosiasiya sabiti

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{0,281^2 \cdot 1,59 \cdot 10^{-4}}{1 - 0,281} = 1,746 \cdot 10^{-5}$$

Məhlulda H^+ ionlarının qatılığı

$$C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C = 0,281 \cdot 1,59 \cdot 10^{-4} = 4,468 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Onda

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 4,468 \cdot 10^{-5} = 4,35$$

Məsələ 5. Sonsuz duru HCl, CH₃COONa, NaCl məhullarında molyar elektrik keçiriciliyinin uyğun olaraq 426; 91; 126 Om⁻¹mol⁻¹sm² olduğunu bilərək sonsuz duru məhlulda sirkə turşusunun molyar elektrik keçiriciliyini hesablayın.

Həlli: $\Lambda^0_{\text{HCl}} = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0$

$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0$$

$$\Lambda^0_{\text{NaCl}} = \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \quad \text{tənliklərindən}$$

$\Lambda^0_{\text{HCl}} + \Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COONa}} - \Lambda^0_{\text{NaCl}} = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 = \Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ifadəsini alarıq. Onda

$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 426 + 91 - 126 = 391 \text{ Om}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{sm}^2$$

Elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı

Elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığını ümumi şəkildə aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

$$\Lambda = \alpha f_{\Lambda} \Lambda^0$$

Burada α - dissosiasiya dərəcəsi, f_{Λ} - elektrik keçiriciliyi əmsəlidir:

$$f_{\Lambda} = \frac{u_+ + u_-}{u_+^0 + u_-^0}$$

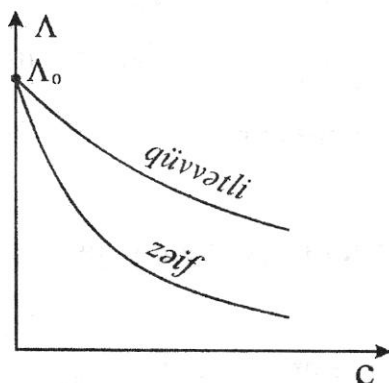
u_+, u_- verilmiş şəraitdəki mütləq sürətlər, u_+^0, u_-^0 isə sonsuz durulaşmadakı mütləq sürətlərdir. f_{Λ} ionlar arasındakı qarşılıqlı təsiri müəyyən edir. Aydınır ki, qarşılıqlı təsir böyük olduqca ionların mütləq sürətləri azalacaq və f_{Λ} kiçik olacaqdır.

Zəif elektrolit məhullarında ionların qatılığı kiçikdir, ona görə də ionların qatılığının onların sürətinə təsirini nəzərə almamaq olar. Onda

$$u_+ + u_- \approx u_+^0 + u_-^0$$

Buradan $f_{\Lambda} = 1; \Lambda = \alpha\Lambda_0$ alınır. Yəni, zəif elektrolitlərin məhlullarında elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı elektrolitik dissosiasiya dərəcəsi ilə müəyyənləşir.

Qüvvətli elektrolitlər üçün $\alpha=1$ olduğundan $\Lambda = f_{\Lambda}\Lambda_0$ olur. Başqa sözlə qüvvətli elektrolit məhlulunda elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı ionların qarşılıqlı təsiri ilə müəyyənləşir.

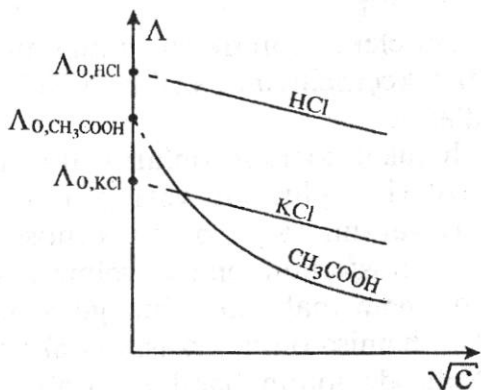


Müxtəlif elektrolitlər üçün molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı şəkildəki kimidir. Göründüyü kimi, qatılıq artdıqca Λ -nın azalması qüvvətli elektrolitlərə nisbətən zəif elektrolitlərdə daha kəskin olur. Bu onunla izah olunur ki, α qatılıq artdıqca f_{Λ} -dan daha kəskin azalır.

Molyar elektrik keçiriciliyinin \sqrt{c} -dən asılılığı daha maraqlıdır. Qüvvətli elektrolitlər üçün Kolrauşun kvadrat kök qanunu ödənilir:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c} \quad (1)$$

Burada A-ionların qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən sabitdir. Qüvvətli və zəif elektrolitlər üçün $\Lambda = f(\sqrt{c})$ asılılığı şəkildə göstərildiyi kimidir.



Şəkildən görüldüyü kimi qüvvətli elektrolitlərin sonsuz durulşmada molyar elektrik keçiriciliyini tapmaq üçün $\Lambda = f(\sqrt{c})$ asılılığını $\sqrt{c} = 0$ qiymətinə ekstrapolyasiya etmək lazımdır. Zəif elektrolitlər üçün bu üsul yaramır. Bunlarda Λ_0 -ın qiymətini tapmaq üçün Kolrauşun sonsuz durulşmada ionların bir-birindən asılı olmayaraq hərəkət etməsi qanunundan istifadə olunur:

$$\Lambda_0 = \nu_+ \lambda_{0,+} + \nu_- \lambda_{0,-}$$

Kation və anionların sonsuz durulşmada hərəkiliklərinin qiyməti məlumat kitabından götürülür. (1) tənliyindəki A sabiti ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində elektrik keçiriciliyinin azalmasını xarakterizə edir. Müasir təsəvvürlərə görə elektrik keçiriciliyinin azalmasının 2 əsas səbəbi vardır:

1. elektroforetik ləngitmə effekti
2. relaksasiya ləngitmə effekti

Hər iki effekt ion ətrafında ion atmosferinin olması ilə əlaqədardır. İon atmosferinin yükü ədədi qiymətcə mərkəzi ionun yükünə bərabər olub, işarəcə əks olur.

Bildiyimiz kimi, məhlulda ionlar hidratlaşmışlar. Məhlul elektrik sahəsinə gətirildikdə kation və anionlar əks istiqamətdə hərəkət etməyə başlayırlar. Beləliklə hər hansı bir ionun hərəkəti tərpənməz mühitdə deyil, əks istiqamətdə

hərəkət edən mühitdə baş verir. Ona görə də əlavə sürtünmə qüvvəsi meydana çıxır. Bu elektroforetik sürtünmə qüvvəsi, bunun nəticəsində elektrik keçiriciliyinin azalması elektroforetik ləngitmə effekti adlanır.

Məhlulda ionlar hərəkət edərkən onların ilkin halda ətrafında olan ion atmosferi dağılır, son vəziyyətində ətrafında yeni ion atmosferi yaranır. Köhnə ion atmosferinin dağılması və yeni ion atmosferinin əmələ gəlməsi sürəti böyük olsa da, sonlu qiymətə malikdir. Ona görə də ion məhlulda hərəkət edərkən həmişə onun arxasında əks yüklü ionlar çoxluğu olur. Nəticədə ionun hərəkət sürəti azalır. Buna relaksasiya ləngitmə effekti deyilir.

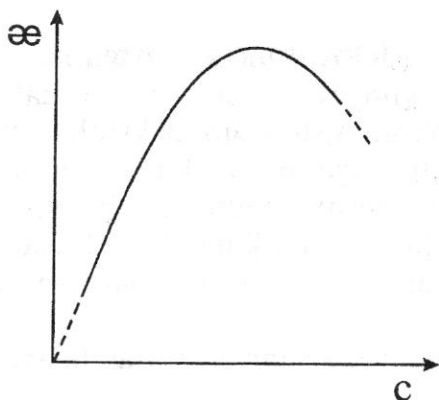
Qüvvətli elektrolitlərin xüsusi elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığına baxaq. Bildiyimiz kimi

$$\alpha = \Lambda c$$

$$\Lambda = f_{\Lambda} \Lambda_0$$

$$\alpha = f_{\Lambda} \cdot c \cdot \Lambda_0$$

Qatılığın kiçik qiymətlərində $f_{\Lambda} \approx 1$ olduğundan α c -dən xətti asılı olur. Qatılığın nisbətən böyük qiymətlərində f_{Λ} kiçilir. Nəticədə xətti asılılıq pozulur. Qatılığın çox böyük qiymətlərində ionlar arasında qarışıqlıq təsir çox böyük olur. Bu zaman bəzən f_{Λ} -nin azalması, c -nin artmasından daha sürətli baş verdiyindən $\alpha = f(c)$ asılılığında



maksimum müşahidə olunur. Şəkilə əksər qüvvətli elektrolitlər üçün α -nın c -dən asılılığı verilmişdir.

Məsələ 1. 291 K temperaturda KCl məhlulu üçün molyar elektrik keçiriciliyinin müxtəlif qatılıqlarda qiyməti aşağıdakı kimidir.

$c, \text{ mol/l}$	0,0001	0,001	0,01	0,1	1
$\Lambda, \text{ Om}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{sm}^2$	129,1	127,3	122,4	112,0	98,3

Λ -nin \sqrt{c} -dən asılılığını qurmaqla sonsuz durulaşmada KCl-in molyar elektrik keçiriciliyini hesablayın.

Həlli: Kolraus tənliyinə görə $\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c}$

Λ^0 -in qiymətini hesablamaq üçün \sqrt{c} -nin qiymətlərini tapmalıyıq.

c	0,0001	0,001	0,01	0,1	1
\sqrt{c}	0,01	0,032	0,1	0,316	1

$\Lambda = f(\sqrt{c})$ asılılığının qrafikini qururuq. Həmin asılılıq xəttidir. Bu xətti $c = 0$ qatılığına ekstrapolyasiya edib $\Lambda^0 = 130,2 \text{ Om}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{sm}^2$ qiymətini alırıq.

Elektrokimyəvi sistemlər

Enerjinin kimyəvi və elektrik formalarının qarşılıqlı çevrilməsi baş verən sistemlərə elektrokimyəvi sistemlər və ya dövrlər deyilir. Əgər elektrokimyəvi sistemlərdə elektrik enerjisi kimyəvi enerjiyə çevrilirsə, bu sistemlərə elektrolizyor deyilir. Kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə çevrildiyi sistemlərə cərəyanın kimyəvi mənbələri və ya qalvanik element deyilir.

Elektrokimyəvi sistemlər 3 əsas hissədən ibarət olurlar:

1. İon keçiriciliyinə malik olan məhlul və ya ərinti elektrolit adlanır.

2. Elektrolitə salınmış metallik lövhə elektrod adlanır. Elektrodlar elektrolitlə ion və ya elektron mübadiləsində olurlar.

3. Elektrodları birləşdirən və onlar arasında elektronların ötürülməsini təmin edən metallik naqillərə xarici dövrə deyilir.

Elektrozyorda «-» yüklü elektroda katod, «+» yüklü elektroda anod deyilir. Qalvanik elementdə «+» yüklü elektroda katod, «-» yüklü elektroda anod deyilir. Hər iki halda katodun səthində reduksiya prosesi, anodun səthində oksidləşmə prosesi baş verir.

Vahid müsbət yükün dövrə boyunca tam dövr etməsi üçün görülməsi lazım gələn işə elektrik hərəkət qüvvəsi (e.h.q.) deyilir və E ilə işarə olunur. Aydınır ki, e.h.q.-ni elektrik qüvvələri yarada bilməz. Dövrənin e.h.q.-si və dövrdə baş verən reaksiyanın izobar-izotermik potensialının dəyişməsi arasında əlaqə aşağıdakı kimidir:

$$\Delta G = - zFE \quad (1)$$

z- elementar aktda ionların alıb və ya verdikləri elektronların sayıdır. E-nin qiymətini (1) düsturuna görə hesablamaq və ya təcrübi təyin etmək olar. Praktikada E-nin qiyməti

kompensasiya üsulu ilə təyin edilir. Üsulun mahiyyəti: naməlum elementin e.h.q.-si standart elementin e.h.q.-silə müqayisə edilir.

Dövrənin e.h.q.-si elektrodların potensialları fərqi ilə bərabər olur:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 \quad (2)$$

Elektrod potensiallarının yaranmasını bu cür izah etmək olar: CuSO_4 məhluluna Cu lövhə saldıqda əgər məhlulda elektrolitin qatılığı böyükdürsə, Cu^{2+} ionları məhluldan lövhəyə keçəcəkdir. Nəticədə lövhə «+» yüklənəcək və məhluldan özünə ekvivalent miqdarda sulfat ionları cəzb edəcəkdir. Beləliklə metal-məhlul sərhəddində kondensatora oxşar ikiqat elektrik təbəqəsi yaranacaq. Bu təbəqə metal tərəfdən «+», məhlul tərəfdən «-» yüklənmiş olur. Aydındır ki, bu ikiqat elektrik təbəqəsinə müəyyən potensiallar fərqi uyğun gələcəkdir ki, buna da elektrod potensialı deyilir. Elektrod potensialı müxtəlif fazalar sərhəddində yarıldığından onun qiymətini ölçmək və ya hesablamaq mümkün deyildir. Ona görə də (2) tənliyində φ_1 və φ_2 -yə ixtiyari qiymətlər vermək olar. Bu cür qeyri-müəyyənliklərin olmaması üçün Beynəlxalq konvensiya qəbul edilmişdir. Konvensiyaya görə elektrokimyəvi dövrə yazıldıqda metal-məhlul sərhəddində 1 vertikal xətt, 2 məhlul sərhəddində paralel 2 vertikal xətt (diffuziya potensialı olmadığı) qoyulur.

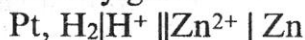
Dövrə boyunca «+» yük sol elektrodun sağ elektroda doğru hərəkət edərsə, $E > 0$ qəbul edilir. Dövrənin e.h.q.

$$E = \varphi_{\text{sağ}} - \varphi_{\text{sol}}$$

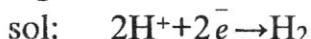
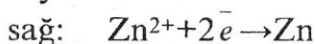
olur. Elektrod reaksiyasının tənliyi yazıldıqda sol tərəfdə oksidləşmiş forma, sağ tərəfdə reduksiya olunmuş forma yazılır. Elektrokimyəvi reaksiyanın tənliyini tapmaq üçün sağ elektroda uyğun tənlikdən sol elektroda uyğun tənlik çıxılır.

Standart hidrogen elektrodunun potensialı bütün temperaturlarda sıfır qəbul edilmişdir.

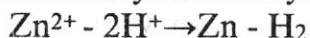
Yuxarıda dediklərimizdən aşağıdakı nəticəni çıxara bilərik. Verilmiş elektrodun potensialını müəyyən etmək üçün sağda bu elektrod, solda standart hidrogen elektrodu olmaqla dövrə yığılır. Həmin dövrənin e.h.q.-si verilmiş elektrodun potensialına bərabərdir. Dediklərimizi Zn elektrodu misalında göstərək. Zn-in elektrod potensialını müəyyən etmək üçün aşağıdakı dövrə yığılır:



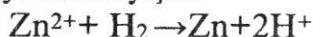
Elektrod reaksiyaları



Elektrokimyəvi reaksiyanın tənliyi:



Kimyəvi tənliklərdə «-» əmsal qəbul olunmadığından mənfi hədlərin yerini dəyişək:

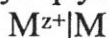


Bu reaksiya özbaşına getmir. Fiziki mənası odur ki, $E < 0$. Bu dövrənin e.h.q.-si sink elektrodunun potensialı hesab olunur.

Elektrodların təsnifatı

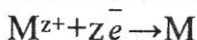
Elektrodlar onlarda baş verən kimyəvi reaksiyanın təbiətinə görə təsnif olunurlar:

1. I növ elektrodlar öz ionu olan məhlulda salınmış metal və ya qeyri-metaldan ibarətdir. Sxemi belədir:



M^{z+} - metal ionu; M- metal

Elektrod reaksiyası aşağıdakı kimidir:



Elektrod potensialı aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

$$\varphi_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M}}}$$

a -aktivlikdir (aktivlik təsir göstərən qatılıqdır). Təmiz maddələr üçün aktivlik vahidə bərabər olduğundan ($a = 1$)

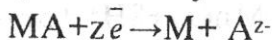
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

Göründüyü kimi, elektrod potensialının qiyməti onun təbiətindən başqa, həmçinin məhlulda olan kationların qatılığından da asılıdır. Potensial M^{z+} ionlarının qatılığından asılı olduğuna görə bu ionlara potensial təyin edən ionlar deyilir. Sonuncu tənlikdən riyazi olaraq belə alınır ki, qatılığın elə bir qiymətini seçmək olar ki, həmin qatılıqda $\varphi = 0$ olsun. Ancaq φ -nin qiymətini ölçmək mümkün olmadığından qatılığın həmin qiymətini müəyyən etmək olmur.

2. II növ elektrodlar çətin həll olan duzu ilə örtülmüş metal naqildən ibarətdir ki, həmin duzun anionları olan məhlula salınmışdır. Sxemi aşağıdakı kimidir:



Elektrod reaksiyasının tənliyi belədir:

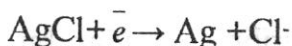


Elektrod potensialı aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_{A^{z-}}} = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

Çünki, təmiz maddələrin aktivlikləri vahidə bərabərdir.

II növ elektrodların potensialı asanlıqla təkrar olunurlar. Ona görə də bu elektrodlardan elektrokimyəvi ölçmələrdə müqayisə elektrodu kimi geniş istifadə olunur. Misal olaraq $Cl^- / AgCl, Ag$ elektrodunu göstərmək olar. Elektrod reaksiyası



Potensialı 298 K-də aşağıdakı tənliklə müəyyən olunur:

$$\varphi(V) = 0,2224 - 0,0257 \ln a_{Cl^-}$$

3. Oksidləşmə-reduksiya elektrodları. Bu elektrodlar maddənin oksidləşmiş və reduksiya olunmuş forması olan məhlula salınmış inert metaldan ibarətdir. Sadə və mürəkkəb oksidləşmə-reduksiya elektrodları fərqləndirilir. Sadə oksidləşmə-reduksiya elektroduna misal aşağıdakıdır:



Elektrod reaksiyası $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

Elektrod potensialı aşağıdakı tənliklə müəyyən olunur:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Aydınır ki, $a_{\text{Fe}^{3+}} = a_{\text{Fe}^{2+}} = 1$ olduqda elektrodun potensialı standart potensial (φ_0) olacaqdır.

Mürəkkəb oksidləşmə-reduksiya elektroduna aşağıdakını misal göstərmək olar:

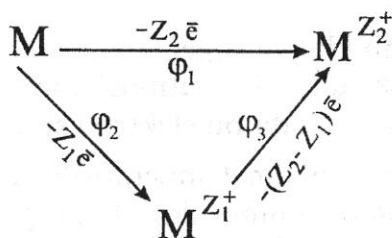


Elektrod reaksiyası $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Elektrod potensialı aşağıdakı tənliklə müəyyən olunur:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = \varphi^0 - 2,303 \cdot 0,0257 \cdot \frac{8}{5} pH + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Oksidləşmə-reduksiya elektrodlarının potensiallarını I növ elektrodların potensialları ilə əlaqələndirmək olur. Bunun üçün qəbul edək ki, metal «0» oksidləşmə dərəcəsiindən z_2^+ oksidləşmə dərəcəsinə 2 yolla keçir. I halda z_2 elektron itirərək $M^{z_2^+}$ ionuna çevrilir. II halda əvvəlcə z_1 elektron itirərək $M^{z_1^+}$ ionuna çevrilir. Sonradan bu ion ($z_2 - z_1$) elektron itirərək $M^{z_2^+}$ ionuna çevrilir:



Uyğun elektrodların potensialını $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ -lə işarə edək. Bildiyimiz kimi, Gibbs enerjisinin dəyişməsi aşağıdakı kimi olur:

$$\begin{aligned}
 -\Delta G_1 &= z_2 F \varphi_1 \\
 -\Delta G_2 &= z_1 F \varphi_2 & -\Delta G_3 &= (z_2 - z_1) F \varphi_3
 \end{aligned}$$

Gibbs enerjisi additiv xassəyə malik olduğundan

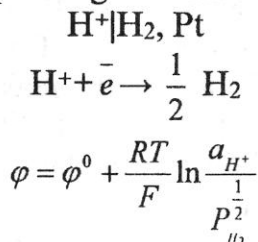
$$\begin{aligned}
 \Delta G_1 &= \Delta G_2 + \Delta G_3 \\
 z_2 F \varphi_1 &= z_1 F \varphi_2 + (z_2 - z_1) F \varphi_3
 \end{aligned}$$

olar. Buradan

$$\varphi_3 = \frac{z_2 \varphi_1 - z_1 \varphi_2}{z_2 - z_1} \quad \text{olar.}$$

Göründüyü kimi verilmiş elektrodlardan ikisinin potensialı məlum olarsa üçüncünün potensialını hesablamaq mümkündür. Bu **Lüter qaydası** adlanır.

Qaz elektrodları da oksidləşmə-reduksiya elektrodlarıdır. Bu elektrodlarda inert metal qazın ionu olan məhlulda salınır və məhluldan elektrodu yumaq şərtilə verilmiş qaz axıdılır. Misal olaraq hidrogen elektrodunu göstərmək olar.



Əgər məhlulda hidrogen ionlarının aktivliyi vahidə, hidrogenin təzyiqi 1 atmosfərə bərabər olarsa ($a_{H^+} = 1, P_{H_2} = 1 \text{ atm}$), onda bu elektrod standart hesab olunur və bildiyimiz kimi, bütün temperaturlarda onun potensialı sıfıra bərabər qəbul olunmuşdur. Hidrogen elektrodu üçün $\varphi_0 = 0$ olduğundan bu elektrodun potensialı

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

tənliyi ilə müəyyənləşir.

Məsələ 1. Aşağıda verilmiş elektrodların 298 K-də potensiallarının qiymətlərini hesablayın

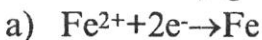
- a) $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}, \quad a_{\text{Fe}^{2+}}=0,01$
 b) $\text{Ag}^+|\text{Ag}, \quad a_{\text{Ag}^+}=6,3 \cdot 10^{-3}$
 c) $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag} \quad a_{\text{Cl}^-}=0,1$
 d) $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+|\text{Pt} \quad a_{\text{Cu}^{2+}}=1; \quad a_{\text{Cu}^+}=0,1$

Standart elektrod potensiallarının qiymətini məlumat kitabından götürün.

Həlli: a, b I növ, c II növ, d oksidləşmə – reduksiya elektrodlarıdır. Onların standart potensiallarının qiyməti aşağıdakı kimidir:

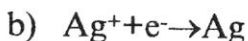
- a) $\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ V}$
 b) $\varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$
 c) $\varphi^0_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,222 \text{ V}$
 d) $\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+/\text{Pt}} = 0,153 \text{ V}$

Bu elektrodlarda aşağıdakı reaksiyalar baş verir və reaksiya iştirakçılarının verilmiş aktivliklərində bu elektrodların potensialları aşağıdakı kimi olar:

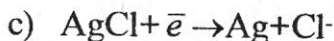


$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} = -0,440 + \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln 0,01 =$$

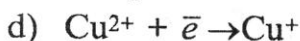
$$-0,440 + \frac{0,0257}{2} \ln 0,01 = -0,499V$$



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = 0,799 + 0,0257 \ln 6,3 \cdot 10^{-3} = 0,669V$$



$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = 0,222 - 0,0257 \ln 0,1 = 0,163V$$



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}} = 0,153 + 0,0257 \ln \frac{1}{0,1} = 0,212V$$

Məsələ 2. $Fe^{2+}|Fe$, $Fe^{2+}|Pt$ elektrodlarının standart potensiallarının $-0,440$ və $0,771V$ olduğunu bilərək $Fe^{3+}|Fe$ elektrodunun standart potensialını hesablayın.

Həlli: Verilmiş elektrodlarda baş verən reaksiyaların tənliklərini və bu reaksiyalar zamanı standart Gibbs enerjisinin dəyişməsinə standart elektrod potensiali ilə əlaqələndirərək ($\Delta G = -zF\varphi$)

1) $Fe^{2+}|Fe$ elektrodu üçün



2) $Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt$



3) $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe \quad \Delta G^0_3 = -3F\varphi^0_3$

Bu elektrod reaksiyalarının tənliklərindən görünür ki, 3-cü tənlik 1-ci və 2-ci tənliklərin cəminə bərabərdir: $(3) = (1) + (2)$. Onda

$$\Delta G^0_3 = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2$$

Gibbs enerjilərinin dəyişmələrini nəzərə alsaq, alırıq

$$-3F\varphi^0_3 = -2F\varphi^0_1 - F\varphi^0_2$$

Bu tənlikdən

$$\varphi_3^0 = \frac{2\varphi_1^0 + \varphi_2^0}{3} = \frac{2 \cdot (-0,440) + 0,771}{3} = -0,036V$$

Məsələ 3. $KJ(a_{J^-}=1)/AgJ, Ag$ yarımelementinin standart elektrod potensialını hesablayın. AgJ -in həllolma hasili $8,1 \cdot 10^{-17}$, Ag^+/Ag elektrodunun standart potensialı $0,799V$ -dur.

Həlli: Verilmiş elektroda I növ elektrod kimi baxaq. Onda onun potensialı

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

Həllolma hasili $HH_{AgJ} = a_{Ag^+} \cdot a_{J^-}$ olduğundan

$$a_{Ag^+} = \frac{HH_{AgJ}}{a_{J^-}} = 8,1 \cdot 10^{-17} \quad \text{alırıq. Onda}$$

$$\varphi_{J^-/AgJ,Ag} = \varphi_{Ag^+/Ag} = 0,799 + \frac{8,31 \cdot 298}{96500} \ln 8,1 \cdot 10^{-17} =$$

$$0,799 + 0,0257 \cdot (-37,0591) = -0,1534V$$

Bu məsələnin həllindən II növ elektrodun standart potensialını I növ elektrodun standart potensialı və çətin həll olan maddənin həllolma hasili (HH) ilə ifadə etmək üçün tənlik alınır:

$$\varphi_2^0 = \varphi_1^0 + \frac{0,0257}{z} \ln HH$$

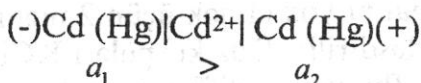
Burada z - I növ elektrodun elektrod reaksiyasının elementar aktında iştirak edən elektronların sayıdır.

Elektrokimyəvi dövrlərin təsnifatı

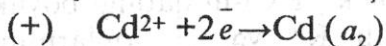
Elektrokimyəvi dövrlər dövrdəki e.h.q.-nin mənbəyinə və dövrdə köçürülmə olub, olmamasına görə təsnif olunurlar.

Əgər elektokimyəvi dövrdə 1 elektrolit məhlulu varsa, onda bu dövrə köçürülmə olmayan dövrədir. Əgər dövrdə 2 məhlulun sərhəddi varsa, bu köçürülmə olan dövrədir.

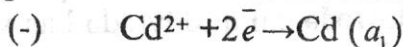
E.h.q.-nin mənbəyinə görə qatılıq və kimyəvi dövrlər fərqləndirilir. **Qatılıq dövrlərində** hər 2 elektrod kimyəvi təbiətə eyni olub bir-birindən elektrokimyəvi reaksiyada iştirak edən bir və ya bir neçə komponentin aktivliyinə görə fərqlənilir. Köçürülmə olmayan qatılıq dövrəsinə misal aşağıdakıdır:



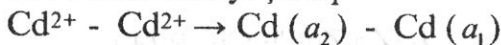
Elektrod reaksiyalarının tənlikləri aşağıdakı kimidir.



Müsbət elektrodda a_2 aktivliyinə malik Cd amalqaması alınır (amalqama metalların civədə məhluluna deyilir).



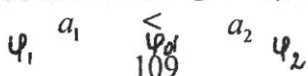
Mənfi elektrodda a_1 aktivliyinə malik Cd amalqaması alınır. Sağ tənlikdən sol tənliyi çıxaraq



Göründüyü kimi, prosesin yekun nəticəsi aktivliyi çox olan amalqamadan aktivliyi az olan amalqamaya kadmiyumun keçməsidir. Kadiumun aktivliyi böyük məhluldan aktivliyi kiçik olan məhlula keçməsi nəticəsində qatılıq dövrəsində e.h.q. yaranır. Proses o vaxta qədər davam edir ki, aktivliklər bərabərləşsin. Bu halda e.h.q.=0 olur. Verilmiş dövrənin e.h.q.-si aşağıdakı kimi müəyyənləşir:

$$E = \varphi_{\text{sag}} - \varphi_{\text{sol}} = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_2} - \left(\varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_1} \right) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Aşağıdakı dövrə köçürülmə olan qatılıq dövrəsidir:



Dövrənin e.h.q.-si 3 potensial fərqlə müəyyənləşir:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_d$$

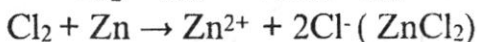
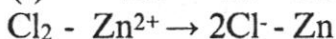
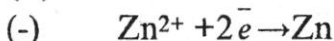
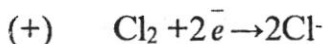
Burada φ_d -diffuziya potensialıdır. Diffuziya potensialının yaranması ionlar aktivliyi böyük olan məhluldan aktivliyi kiçik olan məhlula diffuziya edərkən kation və anionların hərəkiliklərinin müxtəlif olması ilə izah olunur. Diffuziya potensialı e.h.q.-nin qiymətini artırır və ya azalda bilər. Diffuziya potensialını yox etmək üçün 2 məhlul sərhəddində duz körpüləri yerləşdirilir. Duz körpüləri KCl-in qatı məhlulu ilə doldurulur. Bu zaman diffuziya potensialının azalması onunla izah olunur ki, KCl-in qatılığı böyük olduğuna görə diffuziya potensialı K^+ və Cl^- ionlarının diffuziyası ilə müəyyənləşir və bu ionların hərəkilikləri bərabər olduğuna görə diffuziya potensialı praktiki olaraq sıfır olur.

Kimyəvi dövrədə e.h.q. dövrədə baş verən kimyəvi reaksiyanın nəticəsində yaranır.

Köçürülmə olmayan kimyəvi dövrəyə aşağıdakı dövrə misaldır:



Elektrod və elektrokimyəvi reaksiyaların tənliklərini yazmaq:

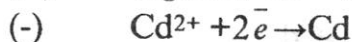
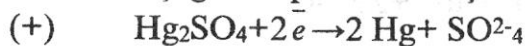


$$E = \varphi_{sag} - \varphi_{sol} = \varphi_{cr/Cl_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Cl_2}^2}{a_{cr}} - \left(\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \right)$$

Standart Veston elementi də köçürülmə olmayan kimyəvi dövrələrə misaldır.



Dövrədə aşağıdakı proseslər baş verir:



$$E = \varphi_{\text{sag}} - \varphi_{\text{sol}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

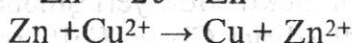
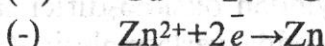
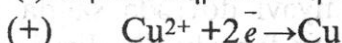
Göründüyü kimi, e.h.q. kadmium sulfatın aktivliyi ilə müəyyənləşir.

Standart Veston elementində CdSO_4 -ün doymuş məhlulu götürülür. Bu elementin e.h.q.-nin temperaturdan asılılığı zəifdir:

$$E_t(\text{V}) = 1,0183 - 4,0 \cdot 10^{-5} (t - 20)$$

Kompensasiya üsulu ilə e.h.q. təyin olunduqda bu elementdən geniş istifadə olunur.

Köçürülmə olan kimyəvi dövrlərə Yakobi-Daniel elementini misal göstərmək olar:



$$E = \varphi_{\text{sag}} - \varphi_{\text{sol}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) =$$

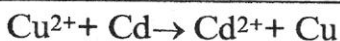
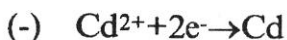
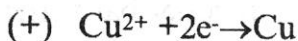
$$E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

Məsələ 1. (-) $\text{Cu}, \text{Cd} | \text{CdSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ (+) (1)

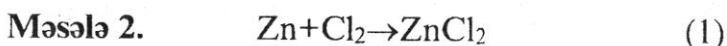
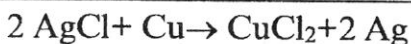
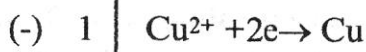
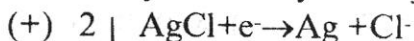
(-) $\text{Cu} | \text{CuCl}_2 | \text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cu}$ (+) (2)

elektrokimyəvi dövrlərində baş verən reaksiyaların tənliklərini yazın.

Həlli: (1) dövrəsində sağ və sol elektrod reaksiyalarının tənliklərini yazıb 1-cidən 2-cini çıxmaqla elektrokimyəvi reaksiyanın tənliyini alırıq:

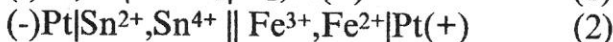
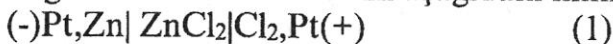


(2) dövrəsində reaksiyanın tənliyi analogi tapılır:

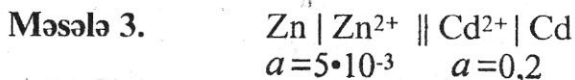


reaksiyaları baş verən elektrokimyəvi dövrlərin sxemini yazın.

Həlli: Elektrokimyəvi dövrədə sağda müsbət, solda mənfi elektrod yerləşdiyindən oksidləşdirici sağ elektrodda, reduksiyaedici sol elektrodda yerləşməlidir. (1) və (2) reaksiyalarında oksidləşdirici Cl_2 və Fe^{3+} , reduksiyaedici Zn və Sn^{2+} -dir. Ona görə də dövrlərin sxemi aşağıdakı kimi olur:



Dövrlərdə baş verən reaksiyaların tənliklərinin həqiqətən də şərtə uyğun gəldiyini məsələ 1-də olduğu kimi təsdiq etmək olar.



elementinin e.h.q.-ni hesablayın. $T = 298\text{K}$.

Həlli: Məlumat kitabından tapırıq.

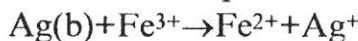
$$\varphi^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403\text{ V}$$

$$\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{ V}$$

$$E = \varphi_{\text{sağ}} - \varphi_{\text{sol}} = \varphi^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} - (\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}) =$$

$$- 0,403 + \frac{0,0257}{2} \ln 0,2 - (-0,763 + \frac{0,0257}{2} \ln 5 \cdot 10^{-3}) = 0,4074 \text{ V}$$

Məsələ 4. Standart elektrod potensiallarının qiyməti-nə görə sulu məhlulda 298 K temperaturda



reaksiyasının praktiki olaraq baş verib-vermədiyini müəyyən edin. Reaksiyanın tarazlıq sabitini hesablayın.

Həlli: Verilən reaksiya baş verən elektrokimyəvi döv-rənin sxemini yazırıq



Elektrodların standart potensiallarının qiymətini mə-lumat kitabından götürürük:

$$\varphi^0_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}} = 0,771 \text{ V} \quad \varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$$

Dövrənin standart e.h.q.-nin qiyməti

$$E^0 = \varphi^0_{\text{sağ}} - \varphi^0_{\text{sol}} = 0,771 - 0,799 = - 0,028 \text{ V}$$

Bu reaksiya üçün standart şəraitdə $E < 0$ olduğundan re-aksiya mümkün deyil. Ancaq E-nin qiyməti mütləq qiymətcə kiçik olduğundan bu reaksiyanı müəyyən şəraitdə aparmaq olar. Dövrənin e.h.q.-si

$$E = \varphi^0_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} - \varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \ln a_{\text{Ag}^+} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

tənliyi üzrə müəyyənləşdiyindən Fe^{3+} ionlarının aktivliyini böyük, Fe^{2+} və Ag^+ ionlarının aktivliklərini kiçik götürməklə verilmiş reaksiyanı düz istiqamətdə aparmaq olar (yəni, $E > 0$ şərtini ödəmək olar)

Verilmiş reaksiyanın tarazlıq sabitini hesablamaq üçün standart şəraitdə reaksiyanın izoterm tənliyindən $\Delta G^0 = -RT \ln K$ və $\Delta G^0 = -zFE^0$ ifadəsindən istifadə edirik. Bu tənliklərdən

$$\ln K = \frac{zFE^0}{RT} = \frac{1 \cdot 96500 \cdot (-0,028)}{8,31 \cdot 298} = -1,09$$

$$K = 0,3362$$

Suallar

1. Məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi nədir? Hansı amillər onun qiymətinə təsir göstərir? Təcrübədə xüsusi elektrik keçiriciliyini necə ölçmək olar?
2. İonun mütləq sürəti, yürüklüyü nədir? Kolrauş qanununu ifadə edin.
3. Hansı ləngitmə effektləri məlumdur? Onların mahiyyətini açıqlayın.
4. Elektrod potensialı hansı amillərdən asılıdır? Elektrod potensialı necə ölçülür?
5. Hansı elektrokimyəvi sistemlər qatılıq dövrləri adlanır? Diffuziya potensialı nədir, onun qiymətini necə azaltmaq olar?

KOLLOİD KİMYA

KOLLOİD SİSTEMLƏRİN ALINMASI VƏ TƏMİZLƏNMƏSİ. KOLLOİD SİSTEMLƏRİN HALININ DƏYİŞMƏSİ

Kolloid sistemlər

Kolloid kimya yüksək dispersliyə malik heterogen sistemlərin fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənir. Kolloid hissəciklər böyük xüsusi səthə malik olduqlarından kolloid sistemdə səth hadisəsi böyük rol oynayır.

Əgər hər hansı bir faza xırdalanmış şəkildə digər fazanın həcmində paylanarsa belə sistemlərə **dispers sistemlər** deyilir. Həcmdə paylanan faza **dispers faza**, həcmində paylanma baş verən faza **dispers mühit** adlanır. Dispers sistemlər dispersliyə görə fərqləndirilir:

$$D = \frac{1}{a} [m^{-1}]$$

a- hissəciklərin diametridir. Bəzən dispers sistemlər xüsusi səthlə xarakterizə olunurlar

$$S_{xus} = \frac{S}{V}$$

Xüsusi səth hissəciyin səthinin sahəsinin onun həcminə olan nisbətidir. Aydın ki, disperslik böyük olduqca xüsusi səth də böyük qiymətə malik olur.

Dispersliyə görə dispers sistemlər 3 yerə bölünür:

1. Kobud dispers sistemlər. Bu halda hissəciklərin ölçüsü $a > 10^{-7} \text{ m}$

2. Kolloid dispers sistemlər. Bu halda hissəciklərin ölçüsü $a = 10^{-7} \div 10^{-9} \text{ m}$

3. Molekulyar dispers sistemlər $a < 10^{-9} \text{ m}$

Kobud dispers sistemlər heterogendir, özbaşına əmələ gəlmirlər, termodinamiki davamsızdırlar. Heç bir süzəcdən keçmirlər, dializə uğramırlar, adi mikroskopla,

bəzən gözlə də görünürlər. Molekulyar dispers sistemlər özbaşına əmələ gəlirlər, termodinamiki davamlıdırlar, dializə uğrayırlar. Ultramikroskopda hissəciklər görünür, bütün süzgeclərdən keçirlər. Bu sistemlər həqiqi məhlullar da adlanırlar. Onlar fiziki kimyada öyrənilir.

Kolloid sistemlər ultramikroheterogendirlər. Bu sistemlərdə hissəciklər adi mikroskopda görünməzlər, ultramikroskopda görünürlər. Adi süzgecdən keçirlər, ultrasüzgeclərdən keçmirlər. Termodinamiki davamsızdırlar, ancaq təbəqələşmə çox yavaş sürətlə baş verir. Kolloid sistemlərdə hissəciklər molekul, atom və ionlar kompleksindən ibarət olur ki, bu da **mitsella** adlanır. Hissəcikləri davamlı etmək üçün sistemə stabilizator əlavə olunur. Stabilizator hissəciyin səthində adsorbsiya olunaraq onların bir-biri ilə birləşməsinin qarşısını alır. Məs., bitki yağı ilə suyu qarışdırıb çalxalasaq alınmış dispers sistem tezliklə təbəqələşəcəkdir. Ancaq bu sistemə 2%-li sabun məhlulu əlavə etsək və çalxalasaq, alınmış dispers sistem davamlı olacaqdır. Burada sabun stabilizator rolunu oynayır. Sabun molekulunun qeyri-polyar hissəsi yağ hissəciklərində həll olur. Polyar hissə suyun həcminə doğru yönəlir.

Dispers faza və mühitin aqreqat halına görə 8 cür dispers sistem fərqləndirilir. Qazın qazda dispers sistemi mümkün deyil. Çünki bu sistemlər həmişə homogendirlər.

Dispers faza və mühitin qarşılıqlı təsirinə görə liofil və liofob sistemlər fərqləndirilir. Liofil sistemlərdə dispers faza ilə mühit arasında qarşılıqlı təsir güclü olur. Buna misal olaraq zülalın suda məhlulunu göstərmək olar. Liofob sistemdə dispers faza ilə mühit arasında qarşılıqlı təsir zəif olur. Misal olaraq qızılın, kükürdün suda zollarını göstərmək olar (dispers faza bərk, dispers mühit maye olan kolloid sistemlər zollar adlanır).

Qeyd etmək lazımdır ki, irimolekullu birləşmələrin məhlulları termodinamiki davamlıdırlar, özbaşına əmələ gə-

lirlər, homogendirlər, lakin bunlara baxmayaraq bu məhlullar kolloid kimyada öyrənilir, çünki bu məhlullar molekulyar –kinetik xassələrinə görə kolloid məhlullara oxşayırlar. Kolloid sistemlər təbiətdə geniş yayılmışdır. Qan, onurğa beyni mayesi, seliklər, torpaq, çörək, əksər ərzaq məhsulları, bulanıq su və s. kolloid sistemlərdir.

Kolloid sistemlərin alınması və təmizlənməsi

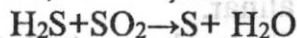
Kolloid hissəciklərin ölçüsü kobud dispers və həqiqi məhlul hissəciklərinin ölçüləri arasında yerləşdiyindən kolloid sistemlərin alınmasının 2 ümumi üsulu vardır:

1. Kondensləşmə

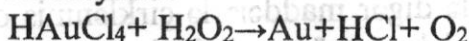
2. Dispersləşmə

Kondensləşməni fiziki və kimyəvi yolla həyata keçirmək olar. Məs., su buxarı olan havanı soyutmaqla kolloid sistem-duman alınır. Qeyd etmək lazımdır ki, kondensləşmə zamanı ilkin kondensləşmə mərkəzlərinin ölçüsü çox kiçik olduğundan xüsusi səthi çox böyük olur. Ona görə də bunların səth enerjisi böyük olduğundan həmin kondensləşmə mərkəzləri yox olurlar. Kondensləşmə mərkəzlərinin böyüməsi üçün məhlulun qatılığı doymuş məhlulun qatılığından böyük olmalıdır. Kondensləşmə mərkəzlərinin sayı çox, onların böyümə sürətləri kiçik olduqda kolloid sistemlər alınır. Kondensləşmə mərkəzlərinin sayı az, böyümə sürətləri böyük olduqca, çökmə və ya təbəqələşmə baş verir.

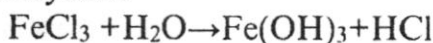
Müxtəlif kimyəvi üsullarla kolloid sistemlər almaq olar. Bu zaman elə reaksiya aparılır ki, dispers mühitdə həll olmayan faza alınsın. Məs, oksidləşmə reaksiyaları



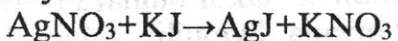
Reduksiya reaksiyaları



Hidroliz reaksiyaları



Mübadilə reaksiyaları



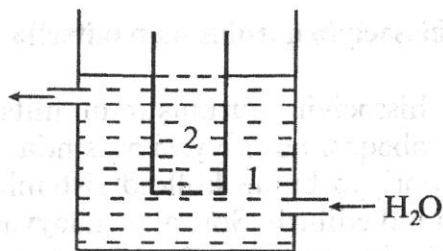
Kolloid sistemləri alarkən nəzərə almaq lazımdır ki, dispers fazanın çökməməsi üçün kondensləşmə mərkəzlərinin sayı çox, böyümə sürəti kiçik olmalıdır. Bunun üçün götürülən məhlulların qatılıqları kiçik olmalıdır. Məs., sonuncu reaksiyada AgNO_3 və KJ -in 0,1 M məhlullarını götürsək çöküntü alınacaq. Əgər məhlulları 100 və 1000 dəfə durulaşdırsaq, onda kolloid sistem alınacaqdır. Kolloid sistemin davamlı olması üçün sistemə stabilizator əlavə olunmalıdır. Sonuncu halda stabilizator rolunu reagentlərdən biri oynaya bilər. Əgər AgNO_3 -ü artıq götürsək, onda reaksiyadan sonra məhlulda Ag^+ ionları qalacaqdır. Ag^+ ionları AgJ aqreqatlarının səthində adsorbsiya alınaraq onlara «+» yük verir və onların birləşərək çökməsinin qarşısını alır.

Həlledicini dəyişməklə də həqiqi məhluldan kolloid məhlul almaq olar. Məs, kükürdün spirtdə məhlulunu damladamla suya əlavə etsək kükürdün suda kolloid məhlulunu alarıq.

Dispersləşmə üsulu. Müxtəlif üsullarla dispersləşmə mümkündür. Dispersləşməni mexaniki, fiziki, fiziki-kimyəvi üsullarla aparmaq olar. Mexaniki üsulda hissəciklər müxtəlif dəyirmanlarda xırdalanırlar. Kolloid sistemlər almaq üçün kürə dəyirmanlarından istifadə olunur. Fiziki üsullara misal olaraq sistemdən ultrasəs keçməsinə misal göstərmək olar. Mühitdən ultrasəs keçdikdə yerli sıxılma və genişlənmə baş verdiyindən hissəciklər xırdalanırlar. Fiziki-kimyəvi üsulla kolloid sistem alınmasına aşağıdakını misal göstərmək olar. Təzə çökdürülmüş $\text{Fe}(\text{OH})_3$ üzərinə FeCl_3 məhlulu əlavə etsək kolloid məhlul alınar.

Müxtəlif üsullarla alınmış kolloid sistemlər bu və ya digər dərəcədə digər maddələrlə çirklənmiş olurlar. Kolloid sistemləri təmizləmək üçün dializdən və süzgəcləmədən isti-

fadə olunur. Dializin mahiyyəti aşağıdakı şəkildə əks olunur.



(2) qabında kolloid məhlul, (1) qabında su yerləşdirilir. (2) qabının aşağı hissəsi yarımkeçirici xassəyə malikdir, kolloid hissəcikləri keçirmir, kiçik molekul və ionları keçirir. (1) qabından daim təmiz su axıdılır. Qarışıqlar adətən kiçik molekullu olduqlarına görə (2) qabından (1) qabına keçirlər və su ilə yuyulurlar. Dializin mənfə cəhəti odur ki, proses çox yavaş sürətlə gedir. Başa çatması üçün həftələr, bəzən aylar lazımdır. Digər tərəfdən prosesin aparılması üçün çoxlu miqdarda su lazımdır. Dializi sürətləndirmək üçün elektrodializdən istifadə edirlər. Elektrodializator yarımkeçirici arakəsmələri olan 3 hissədən ibarətdir. Orta hissəyə təmizlənəcək kolloid məhlul tökülür. Kənarlarda katod və anod yerləşdirilir. Katod və anod təmiz su ilə yuyulur. Elektrodializ qısa müddətə (bir neçə dəqiqə və ya saat) başa çatır və həlledici sərfi azdır.

Süzgəcləməni aparmaq üçün ultrasüzgəcdən istifadə olunur. Bildiyimiz kimi kolloid hissəciklər ultrasüzgəcdən keçmirlər, kiçik molekul və ionlar ultrasüzgəcdən keçirlər. Ona görə də süzgəcləmə üsulu ilə kolloid sistemi təmizləmək olur. Süzgəcləməni sürətləndirmək üçün təzyiqlər fərqi tətbiq olunur, proses ya aşağı təzyiqdə, ya da təzyiq altında aparılır.

Kolloid hissəciyin quruluşunun mitsella nəzəriyyəsi

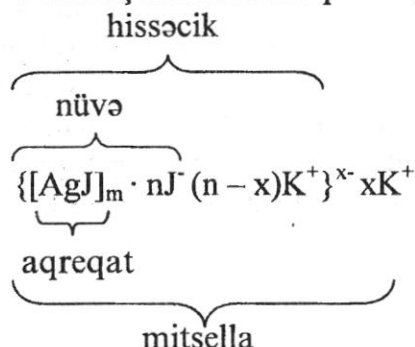
Kolloid hissəciyin quruluşunun mitsella nəzəriyyəsi ikiqat elektrik təbəqəsi nəzəriyyəsi əsasında əmələ gəlmişdir. Əvvəllər bu nəzəriyyə bütün kolloid sistemlərə, o cümlədən liofil zollara da aid edilirdi. Sonralar müəyyən edildi ki, liofil zollar (daha dəqiq irimolekullu birləşmələrin məhlulları) fərqli quruluşa malikdirlər.

İstənilən liofob kolloid məhlul iki hissədən –mitsella və mitsellalar arası mayedən ibarətdir. Mitsella dispers fazanı, mitsellalar arası maye dispers mühiti təşkil edir.

$\text{AgNO}_3 + \text{KJ} \rightarrow \text{AgJ} + \text{KNO}_3$ reaksiyası üzrə alınan (KJ artıq götürülür) gümüş-yodid hidrozolunun quruluşuna baxaq. Bu olacaq. Həllolmayan AgJ kristalı (aqreqat) səthində J⁻ ionlarını adsorbsiya edərək nüvəni əmələ gətirir. Mənfi yüklənmiş nüvə K⁺ ionlarının bir hissəsini adsorbsiya və elektrostatik qüvvələr hesabına özünə birləşdirir.

Nüvə və onunla möhkəm birləşmiş əks ionlar kolloid hissəcik adlanır. Mitselladan fərqli olaraq kolloid hissəcik yükə malikdir. Verilmiş halda yükü mənfidir. Kolloid hissəciklə zəif birləşmiş əks yüklü ionlar mitsellanın diffuz təbəqəsini əmələ gətirirlər.

Verilmiş mitsellanın quruluşunu belə göstərə bilərik:



- m - aqreqatda olan molekulların sayı (aqreqat kvadrat mütərizədə göstərilmişdir);
 n - aqreqat səthində güclü adsorbsiya olunmuş J⁻ ionlarının sayı;
 x - kolloid hissəciklə zəif birləşmiş əks yüklü ionların sayı;
 n - x - adsorbsiya təbəqəsinə daxil olan əks yüklü ionların sayı.

Koaqulyasiya

Kolloid sistemlər böyük səthə malik olduğundan səth enerjisini azaltmaq üçün birləşərək iri aqreqatlar əmələ gətirirlər. Bu proses koaqulyasiya adlanır.

Müxtəlif faktorların-temperaturun, uzunmüddətli dializin, elektrolitin, mexaniki təsirin, elektrik cərəyanının təsirindən və s. koaqulyasiya baş verir. Elektrolit təsirindən hidrofob zolların koaqulyasiya daha mühümdür və daha yaxşı öyrənilmişdir. Koaqulyasiyanın baş verməsi üçün elektrolitin kifayət edən minimal qatılığa **koaqulyasiya həddi** deyilir.

Müəyənləşdirilmişdir ki, yükü kolloid hissəciyin yükünün əksi olan ionlar koaqulyasiya törədirlər. Koaqulyator ionun yükü artdıqca onun koaqulyasiya edici təsiri çox sürətlə artır. (Şults-Gardi qaydası). Məs.: mənfi yüklənmiş As₂S₃ zoluna K⁺, Ba²⁺, Al³⁺ kationlarının xloridləri ilə təsir etdikdə ionların koaqulyasiya hədlərinin nisbəti belə olur:

$$C_{KCl} : C_{BaCl_2} : C_{AlCl_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093 \text{ (mmol/l)}.$$

Şults-Gardi qaydası təqribi xarakter daşıyır. Elektrolitin koaqulyasiyaedici təsiri yalnız ionların yükündən asılı deyil. İonun adsorbsiya qabiliyyəti yüksək olduqca koaqulyasiyaedici təsiri böyük olur. Məs: böyük ölçülü üzvi ion-

lar güclü adsorbsiya olunduqlarından onların koaqulyasiya həddi kiçik olur (koaqulyasiya edici təsiri qüvvətli olur).

İonun hidratlaşması böyük olduqca koaqulyasiya edici təsiri kiçik olur. Məs. Qələvi metal kationlarının koaqulyasiya edici təsiri belə dəyişir: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$.

Elektrolit qarışığı üçün 3 hal mümkündür.

1. Elektrolitlərin koaqulyasiya edici təsiri cəmlənir
2. Elektrolit qarışığının təsiri təmiz elektrolitlərin təsirləri cəmindən kiçikdir. Bu, **ionların antaqonizmi** adlanır.
3. Elektrolit qarışığının təsiri təmiz elektrolitlərin təsirləri cəmindən böyükdür. Bu, **ionların sinergizmi** adlanır.

Müxtəlif hidrofob kolloidlərin qarışması da koaqulyasiya doğurur. Bu, o halda olur ki, qarışan kolloid hissəciklərin yükləri müxtəlif olsun.

Verilmiş zol ona görə davamlıdır ki, onu təşkil edən kolloid hissəciklərin yükü eyni işarəlidir. Zol üzərinə elektrolit əlavə etdikdə diffuz təbəqədə olan əks ionlar adsorbsiya təbəqəsinə keçirlər. Nəticədə kolloid hissəciklər yükünü itirib neytrallaşır və birləşərək koaqulyasiya edirlər.

Koaqulyasiyanın kinetikasi

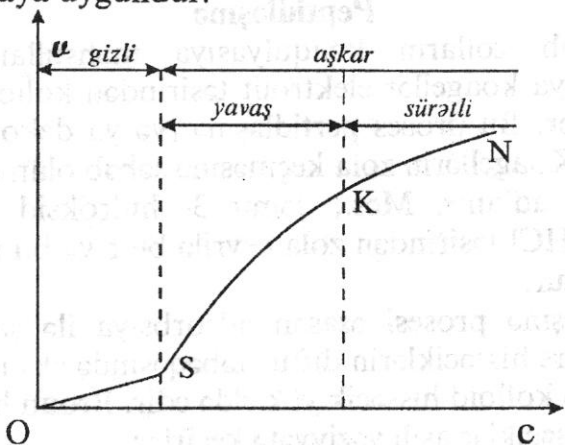
İstənilən zolun koaliqasiyası ani olaraq baş vermir, müəyyən müddət tələb edir. Koaqulyasiya prosesinin zamandan asılı olaraq getməsinə kolloid məhlulun xassələrinin dəyişməsinə görə müşahidə etmək olar (məs., rəngin dəyişməsinə görə, bulantının artmasına görə, Tindal konusunun parlaqlığının dəyişməsinə görə və s.). Koaqulyasiya prosesini müşahidə etmək üçün ən etibarlı üsul ultramikroskopda hissəcikləri saymaqdır.

Koaqulyasiya sürəti adi II tərtib kimyəvi reaksiyaların kinetikasi ilə müəyyənləşir. Fərq ondadır ki, adi kimyəvi reaksiyada iştirak edən molekullar sonradan reaksiyada iştirak

rak etmir. Kolloid hissəciklər isə toqquşaraq birləşdikdən sonra yenə də koaqulyasiya prosesində iştirak edirlər və daha mürəkkəb komplekslər əmələ gətirirlər.

Koaqulyasiyanın əvvəlində ikili, üçlü və s. hissəciklərin əmələ gəlməsi yavaş sürətlə gedir; sonra koaqulyasiya edici elektrolitin qatılığı artdıqca koaqulyasiya xeyli sürətlənir. Ona görə də yavaş və sürətli koaqulyasiya fərqləndirilir (bunu gizli və aşkar koaqulyasiya ilə qarışdırmaq olmaz).

Koaqulyasiya sürətinin elektrolitin qatılığından asılılığı qrafikində OS xətti gizli koaqulyasiyanı göstərir. S nöqtəsi koaqulyasiya həddidir, bundan sonra aşkar koaqulyasiya başlayır. SK yavaş koaqulyasiyaya, KN sürətli koaqulyasiyaya uyğundur.



Şəkil. Koaqulyasiya sürətinin elektrolitin qatılığından asılılığı

Sürətli koaqulyasiya daha yaxşı öyrənilmişdir. Bu zaman kolloid hissəciklərin istənilən toqquşması onların birləşməsi ilə nəticələnir. Koaqulyasiya sürəti aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:

$$n_m = n_0 \frac{\left(\frac{\tau}{\theta}\right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\theta}\right)^{m-1}}$$

n_m - m hissəcikdən ibarət və τ müddətində koaqulyasiyaya uğrayan hissəciklərin sayı;

n_0 - hissəciklərin başlanğıc sayı;

θ - hissəciklərin sayının 2 dəfə azaldığı vaxt;

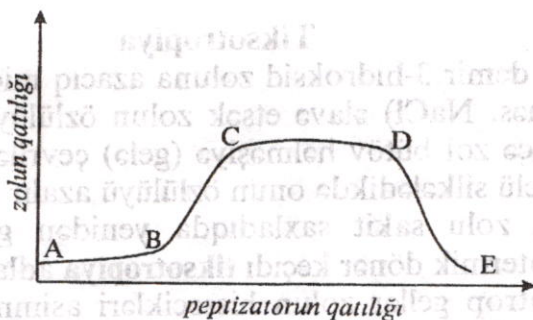
τ - zaman.

Peptidləşmə

Hidrofob zolların koaqulyasiya məhsulları olan çöküntülər və ya koagellər elektrolit təsirindən kolloid halına keçə bilirlər. Bu proses peptidləşmə (və ya dekoaqulyasiya) adlanır. Koagellərin zola keçməsinə səbəb olan maddələr peptizator adlanır. Məs., dəmir 3- hidrokسيد koageli FeCl_3 , AlCl_3 , HCl təsirindən zola çevrilə bilir və bu maddələr peptizatorlardır.

Peptidləşmə prosesi əsasən adsorbsiya ilə şərtlənir. Nəticədə dispers hissəciklərin diffuz təbəqəsində əks ionların qatılığı artır və kolloid hissəcik yük əldə edir. Broun hərəkəti nəticəsində hissəciklər asılı vəziyyətə keçirlər.

Koaqulyasiya kimi peptidləşmə də kolloid hissəciyin nüvəsində dəyişikliyə səbəb olmur. Çünki, bu proseslər fazalararası sərhəddə baş verir.



Peptizator təsirindən alınan zolun qatılığının peptizatorun qatılığından asılılığına baxaq. Peptizatorun kiçik qatılığında yalnız adsorbsiya baş verir, çöküntünün həll olması baş vermir (AB xətti). Peptizatorun yüksək qatılığında həllolma kəskin artır və peptizatorun qatılığından asılı olmur (BC və CD xətləri). Peptizatorun artıq miqdarında koagulyasiya baş verir (DE).

Peptidləşmə təbiət və texnikada böyük rol oynayır. Torpağın birvalentli kation duzları ilə işlənməsi onun kolloid hissəsinin peptidləşməsinə səbəb olur. Bu halda potensial təyinedici ionların adsorbsiyası baş vermir, diffuz təbəqədə ionların mübadiləsi baş verir.

Qaratorpaq zonalarda kolloid hissəciklərin diffuz təbəqəsində əsasən Ca^{2+} və Mg^{2+} ionları olur ki, nəticədə zeta-potensialın (diffuz potensialın) qiyməti kiçik olur. İtələmə qüvvələri kiçik olur. Torpaq kolloidləri koagulyasiya etmiş halda olurlar və yuyulurlar. Torpağı NaCl məhlulu ilə işlədikdə diffuz təbəqədə olan Ca^{2+} və Mg^{2+} ionları Na^+ ionları ilə əvəz olunur. Nəticədə torpaq kolloidləri peptidləşir. Zol halına keçmiş kolloidlər asanlıqla yuyulurlar və üst qatlardan aşağı qatlara keçirlər. nəticədə torpaq qiymətli aqronomik xassələrini itirir. Buna görə də bəzən Ca^{2+} ionlarını torpağın məhsuldarlığının keşikisi adlandırırlar.

Tiksotropiya

Əgər dəmir 3-hidroksid zoluna azacıq miqdarda koagulyator (məs. NaCl) əlavə etsək zolun özlülüyü artır. Zaman keçdikcə zol bütöv həlməşiyə (gelə) çevrilə bilər. Alınmış zolu güclü silkələdikdə onun özlülüyü azalır (axıcılığı artır). Ancaq zolu sakit saxladıqda yenidən gelə çevrilir. Zol ↔ gel izotermik dönər keçidi **tiksotropiya** adlanır.

Tiksotrop gellər zolun hissəcikləri asimmetrik olduqda (məs., çubuğa oxşar) daha asan əmələ gəlirlər. Tiksotrop strukturlar kolloid hissəciklərin və elektrolitlərin yalnız müəyyən qatılığında əmələ gəlirlər. Dönər həlməşikləşmə zeta-potensialın (diffuz potensialın) kritik qiymətdən azacıq böyük qiymətində müşahidə olunur. Bu halda kolloid hissəciyin yükü azdır, lakin koagulyasiyaya imkan vermir. Bu halda kolloid hissəciklərin arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri hiss olunacaq dərəcədə olur və onlar özünəməxsus tor (karkas) əmələ gətirirlər. (Gel əmələ gəlir). Güclü silkələdikdə hissəciklər arasında rabitələr qırılır, gel zola çevrilir. Sakit saxladıqda Broun hərəkəti nəticəsində hissəciklər toqquşduqda onlar arasındakı rabitələr bərpa olunur, zol yenidən gelə çevrilir.

Zülalların izoelektrik nöqtəsi

Zülalların molekulunu sxematik olaraq belə göstərmək olar:



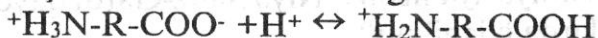
Bu formulda yalnız $-\text{NH}_2$ və $-\text{COOH}$ qruplarının olması göstərilib, onların sayı və R qrupunun tərkibi göstərilməyib.

Tərkibdə $-\text{NH}_2$ və $-\text{COOH}$ qruplarının olması zülal molekulunu amfoter edir. Bundan başqa zülal molekulu bipolyar ion (və ya amfion) əmələ gətirir:

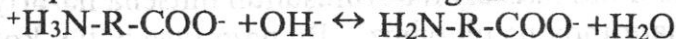


Buna görə də sulu məhlulda zülal molekulları əsasən amfion formasında olurlar. Məhlulda pH-ın qiymətindən asılı olaraq zülal kation və ya anionu əmələ gəlir.

1. turş mühitdə kation əmələ gəlir



2. qələvi mühitdə anion əmələ gəlir



Deməli, məhlulun turşuluğunu dəyişməklə elə şərait yaratmaq olar ki, hissəciyin ümumi yükü sıfır olsun. Yəni sistem izoelektrik halında olsun. Sistemin izoelektrik halında olduğu pH-ın qiymətinə **izoelektrik nöqtəsi** deyilir.

Əksər zülali maddələr turşu xassəyə malikdirlər və onların izoelektrik nöqtəsi turş mühitdə yerləşir.

İzoelektrik nöqtəsi aşağıdakı xüsusiyyətləri ilə xarakterizə olunur: a) zülalın elektrolit kimi ionlaşması minimaldır; dissosiasiya edən $-\text{COOH}$ və $-\text{NH}_3\text{OH}$ qruplarının sayı bərabərdir və minimaldır;

b) zülal məhlula cüzi miqdarda və bərabər sayda H^+ və OH^- ionları verir;

v) zülal hissəciklərinin əksəriyyəti dissosiasiya etməmiş halda və ya amfion halında olurlar.

Müxtəlif zülalların izoelektrik nöqtələri müxtəlifdir. Ona görə də pH-ın verilmiş qiymətində onların yüklərinin qiyməti müxtəlif olur və elektrik sahəsində onların hərəkət sürəti müxtəlif olur. Bundan zülali maddələrin elektroforetik analizində istifadə olunur.

Suallar

1. Liofob kolloid sistemlərin alınmasının iki əsas üsulu hansılardır? Onların mahiyyətini açıqlayın?
2. Kolloid sistemləri necə təmizləmək olar?
3. Koaqulyasiya nədir? Niyə Şultz-Gardi qaydası bəzi hallarda ödənilmir?
4. Kolloid hissəciyin quruluşunun mitsella nəzəriyyəsi haqqında nə bilirsiniz? Bu nəzəriyyə bütün kolloid hissəciklər üçün doğrudur?
5. Kolloid məhlulları həqiqi məhlullardan fərqləndirən əsas xüsusiyyətlər hansılardır?

KOLLOİD SİSTEMLƏRİN OPTİKİ VƏ MOLEKULYAR-KİNETİK XASSƏLƏRİ. KOLLOİD SİSTEMLƏRDƏ SƏTHİ HADİSƏLƏR

Kolloid sistemlərin optiki xassələri

Bildiyimiz kimi, işığın qarşısındakı maneələrin ölçüsü işığın dalğa uzunluğundan böyük olduqda işıq əks olunacaqdır. Əksolunma həndəsi optikanın qanunlarına tabe olur. Bu zaman daxili əks olunma və udulma da mümkündür. Əgər maneənin ölçüsü işığın yarım dalğa uzunluğundan kiçik olarsa, onda difraksiya yayılması baş verir. Bu zaman hər bir hissəcik intensivliyi daha kiçik olan işıqlanma mərkəzi rolunu oynayır. Kolloid hissəciklərin ölçüsü 1-100 nm, görünən işığın dalğa uzunluğu 380-760 nm olduğuna görə kolloid sistem üzərinə görünən işıq düşdükdə difraksiya yayılması baş verəcəkdir. Kolloid sistemlərin mühüm optiki xassələri opalesensiya, Tindal effekti və kolloid sistemlərin rəngləridir.

İşığın kiçik hissəciklər tərəfindən yayılması hadisəsi **opalesensiya** adlanır. Opalesensiya yalnız əks olunan işıqda, yəni yandan və qaranlıq fonda müşahidə olunur. Maye və qaz mühitlərində opalesensiya hadisəsi Tindal tərəfindən öyrənilmişdir.

Əgər bir stəkanda natrium xlorid məhlulu, digər stəkanda yumurta zülalı hidrozolu götürsək, onları fərqləndirmək çətindir. Hər iki maye rəngsizdir və şəffafdır.

Əgər bu məhlullara nazik işıq şüası salsaq NaCl məhlulunda heç nə müşahidə olunmur. Zülal hidrozolu məhluluna yandan baxdıqda getdikcə böyüyən işıq konusu müşahidə edəcəyik. Bu Tindal effekti adlanır.

İşıqlanan konuya yan tərəfdən baxsaq bənövşəyi-göy rəngdə, keçən şüa istiqamətində baxsaq qırmızı-narıncı rəngdə görünəcək.

Bu hadisəni ilk dəfə Faradey müşahidə etmiş, Tindal ətraflı öyrənmişdir. Tindal effektinin izahını Reley vermişdir. Reley qanununa görə

$$J_{\text{yay}} = k \frac{nV^2}{\lambda^4} J_0$$

J_{yay} - düşən şüaya perpendikulyar istiqamətdə yayılan şüanın intensivliyidir; k - dispers faza və dispers mühitin şüasındırma əmsalından asılı olan sabitdir; n - vahid həcmdə olan hissəciklərin sayı; V - bir hissəciyin həcmi; λ - düşən işıq dalğa uzunluğu; J_0 - düşən işıq intensivliyidir.

Göründüyü kimi, yayılan işıq intensivliyi düşən işıq dalğa uzunluğunun üstü 4-lə tərs mütənasibdir. Düşən işıq dalğa uzunluğu böyük olduqca yayılan işıq intensivliyi kiçik olacaq, dalğa uzunluğu kiçik olduqca yayılan işıq intensivliyi böyük olacaq. Ona görə də kolloid sistemin üzərinə görünən ağ işıq düşdükdə yayılan işıqda göy-bənövşəyi, keçən işıqda narıncı-qırmızı şüalar üstünlük təşkil edir. Çünki qırmızıdan bənövşəyiyə doğru dalğa uzunluğu kiçilir. Reley qanununa əsaslanaraq səmanın mavi olmasını, günəş çıxanda və batanda qırmızı rəngdə olmasını izah etmək olar. Belə ki, biz səmanı yayılan işıqda, günəş çıxarkən və batarkən günəşi keçən işıqda müşahidə edirik. Qeyd etmək lazımdır ki, havanın mikroheterogen olması, yalnız havada müxtəlif tozların və kondensləşmiş suyun nəticəsi deyil. Həmçinin fluktuasiya nəticəsində hava mikroheterogen olur.

Kolloid məhlulların molekulyar-kinetik xassələri

Kolloid və həqiqi məhlulların molekulyar-kinetik xassələri eyni təbiətlidir.

Broun hərəkəti. Broun hərəkətini ilk dəfə botanik Broun müşahidə edib. Əvvəllər belə hesab edirdilər ki, Bro-

un hərəkətinə yalnız canlı orqanizmlər məruz qalırlar. Sonradan müəyyənləşdi ki, ölçüsü $5 \cdot 10^{-6}$ m-dən kiçik olan canlı və cansız hissəciklər Broun hərəkətinə məruz qalırlar. Məhlulda dispers faza hissəcikləri dispers mühit molekulları ilə toqquşmalara məruz qalırlar. 1 saniyədə baş verən toqquşmaların sayı 10^{20} ilə müəyyənləşir. Hissəciyin ölçüsü böyük olduqda ona müxtəlif tərəflərdən edilən zərbələr bir-birini kompensə edir və nəticədə hissəciklər yerini dəyişmir. Hissəciyin ölçüsü $5 \cdot 10^{-6}$ m-dən kiçik olduqda hissəciyə müxtəlif tərəflərdən edilmiş zərbələr kompensə olunmadıqlarından hissəcik yerdəyişmə edir. Bu hissəciklər 1 saniyədə $\sim 10^7$ yerdəyişmə edirlər. Lakin, insan gözü 1 saniyədə maksimum 10 makroyerdəyişmə müşahidə edə bilir. Ona görə də Broun hərəkətində orta kvadratik yerdəyişmə öyrənilir. Orta kvadratik yerdəyişmə

$$\Delta \bar{x}^2 = 2Dt$$

düsturu ilə müəyyənləşir. D-dispers hissəciklərin ölçüsü, dispers mühitin özlülüyü və temperaturdan asılı olub, diffuziya əmsali adlanır; t-zamandır.

Müəyyənləşdirilmişdir ki,

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

η - dispers mühitin özlülüyü; r - sferik formalı dispers hissəciklərin radiusudur. Bunu yuxarıdakı tənlikdə nəzərə alaraq:

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta r}}$$

Bu tənliyə əsaslanaraq Avoqadro ədədini təyin etmək olar. Bu üsulla təyin edilmiş Avoqadro ədədi yüksək dəqiqliyə malikdir.

Diffuziya. Bildiyimiz kimi, eyni bir maddənin müxtəlif qatılıqlı məhlulları təmasda olduqda məhlullarda həll olan maddənin qatılıqları bərabərləşir. Həll olan maddənin qatılığı böyük olan məhluldan qatılığı kiçik olan məhlulə keçmə-

sinə diffuziya deyilir. Diffuziya sürəti Fik qanunuyla müəyyənləşir. Fikin I qanununa görə diffuziya sürəti diffuziya baş verən səthin sahəsi və qatılıq qradienti ilə düz mütənasibdir:

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}$$

S- diffuziya baş verən səthin sahəsidir; dm - dt müddətində bu səthdən keçən maddə kütləsidir; dc - dx məsafəsində qatılığın dəyişməsidir. Diffuziya nəticəsində hissəciklər qatılıq böyük olan hissədən qatılıq kiçik olan hissəyə doğru hərəkət etdiyindən $\frac{dc}{dx} < 0$ olur. Ona görə də tənlikdə «-» işarəsi yazılır.

Diffuziya nəticəsində qatılıq zamandan asılı olaraq dəyişir. Bu dəyişmə Fikin II qanunu ilə müəyyənləşir:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

Diffuziyanın əksi olan proses də mümkündür. Bu, fluktuasiya adlanır. **Fluktuasiya** qatılığın, sıxlığın və digər fiziki kəmiyyətlərin orta qiymətdən kənara çıxmasıdır. Əgər orta hesabla 1000 mkm^3 -də iki hissəciyi olan hidrozolu götürüb onu ultramikroskopda müşahidə etsək, onda bu həcmdə hissəciklərin sayının 0-dan 7-yə qədər dəyişməsinə müşahidə edə bilərik. Yəni kiçik həcmdə qatılıq orta qiymətdən kənara çıxa bilər. Bildiyimiz kimi, termodinamikanın II qanununa görə izolə edilmiş makrosistemlərdə yalnız özbaşına gedən proseslər mümkündür. Mikrosistemlərdə özbaşına getməyən proseslərin baş verməsi termodinamikanın II qanununun statistik xarakter daşdığını göstərir. Belə ki, həcmi 1000 mkm^3 -dən milyon dəfələrlə böyük olan sistemlərdə kolloid hissəciklərin sayının orta qiymətdən kənara çıxmadığını müşahidə edəcəyik.

Sedimentasiya. Əgər dispers fazanın sıxlığı dispers mühitin sıxlığından böyük olarsa, onda dispers faza hissəcik-

lərinin aşağıya doğru hərəkətini müşahidə edəcəyik. Bu hadisə sedimentasiya adlanır. Əgər məhlulun həcmində dispers faza hissəciklərinin paylanması bərabərdirsə onda sedimentasiya sürəti aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$g_{sed} = \frac{2 r^2 (\rho - \rho_0) g}{9 \eta}$$

Burada r-hissəciklərin radiusu (əgər hissəciklər küresəkillidirsə); ρ və ρ_0 dispers faza və dispers mühitin sıxlığı; η - dispers mühitin özlülüyü; g- sərbəstdüşmə təcilidir.

Kolloid sistemlərdə sedimentasiya sürəti böyük olmur. Sedimentasiyanı sürətləndirmək üçün ultrasentrifuqadan istifadə olunur. Ultrasentrifuqalarda fırlanma sürəti çox böyük olduğundan mərkəzdənqaçma qüvvəsi yerin cazibə qüvvəsindən $\sim 10^6$ dəfə böyük olur, nəticədə sedimentasiya yüksək sürətlə baş verir.

Dispers faza hissəcikləri hündürlüyə görə bərabər paylanmış məhlulda sedimentasiya nəticəsində hissəciklər aşağıya doğru hərəkət edəcəklər. Nəticədə hissəciklərin qatılığı yuxarıda az, aşağıda çox olacaqdır. Diffuziya nəticəsində hissəciklər aşağıdan yuxarıya doğru hərəkət edəcəklər. Elə bir an gəlib çatacaq ki, sedimentasiya sürəti diffuziya sürətinə bərabər olacaq. Bu hala **sedimentasiya tarazlığı** deyilir. Sedimentasiya tarazlığı halında hündürlük ədədi silsilə üzrə dəyişdikdə hissəciklərin sayı həndəsi silsilə üzrə dəyişir. Tarazlıq halı aşağıdakı düsturla müəyyənləşir:

$$h = \frac{RT \ln \frac{c_1}{c_2}}{Mg}$$

c_1 - verilmiş hündürlükdə hissəciklərin qatılığı, c_2 - h hündürlükdə hissəciklərin qatılığı; M- hissəciyin nisbi kütləsidir.

Osmos təzyiqi. Həqiqi məhlullar kimi kolloid məhlulada da kolloqativ xassələrə malikdirlər. Bu xassələrə misal olaraq

doymuş buxar təzyiqinin məhlul üzərində azalmasını, məhlulun qaynama temperaturunun artmasını, donma temperaturunun azalmasını, osmos təzyiqini misal göstərmək olar. Eyni analitik qatılıqlı kolloid məhlullarda hissəciklərin vahid həcmdəki sayları həqiqi məhlula nisbətən az olduğundan kolloid məhlullarda uyğun kəmiyyətin qiyməti xeyli kiçik olur. Məs, saxaroza və qızıl hidrozolunun qatılığı 10q/l olan məhlulları üçün Osmos təzyiqinin qiyməti 7250 Pa və 45 Pa-dır.

Bildiyimiz kimi Osmos təzyiqi aşağıdakı tənliklərlə hesablanır:

$$\pi V = \nu RT$$

$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

Olduğundan

$$\pi = \frac{N}{V} \frac{RT}{N_A}$$

olar. Gördüyümüz kimi, Osmos təzyiqi vahid həcmdə olan hissəciklərin sayı ilə düz mütənasibidir. Məhlulun osmos təzyiqi ilə sistemin dispersliyi arasındakı əlaqəni müəyyən-ləşdirək. Həcmələri eyni olan məhlulda eyni maddənin eyni kütləsinin paylandığını nəzərə alaraq. Qəbul edək ki, I məhlulda dispers faza hissəciklərinin radiusu r_1 , II məhlulda r_2 -dir. Bildiyimiz kimi

$$m = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho N_1$$

$$m = \frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho N_2$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

alırıq. Buna görə də məhlulların Osmos təzyiqi üçün aşağıdakı tənlikləri yazmaq bilirik:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{D_1^3}{D_2^3}$$

burada D - disperslikdir.

$$D = \frac{1}{r}$$

Göründüyü kimi, Osmos təzyiqlərinin nisbəti dispersliklərin kübləri nisbəti kimi olur.

Kolloid sistemlərdə səthi hadisələr

Sistemin ümumi enerjisi onun həcmi və səthi enerjilərinin cəminə bərabərdir. Xüsusi səthi kiçik olan sistemlərdə səth enerjisi kiçik olduğundan çox vaxt onu nəzərə almırıq. Yüksək dispersliyə malik sistemlərdə xüsusi səth böyük qiymətə malik olduğuna görə bu sistemlərdə səth enerjisi böyük olur və bu sistemlərdə səth hadisələri böyük rol oynayır. Səth enerjisi səthin sahəsilə səthi gərilmə əmsalının hasilinə bərabərdir:

$$E = \sigma s$$

(enerji ekstensiv (s) və intensiv (σ) kəmiyyətlərin hasilinə bərabərdir).

Termodinamikanın II qanununa görə sistemdə enerjinin azalması ilə baş verən proseslər özbaşına gedirlər. Verilmiş tənliyi nəzərə alsaq deyə bilərik ki, kolloid sistemlər səth enerjisini 2 üsulla azalda bilərlər:

1. Hissəciklər birləşərək iriləşirlər və xüsusi səthləri kiçilir. Nəticədə səth enerjisi azalır.

2. Səthi gərilmənin qiymətini azaldırlar. Bunun üçün onlar öz səthlərində həll olmuş maddə molekullarını, ionları və ya qaz molekullarını tutub saxlayırlar. Bu hadisə **sorbsiya** adlanır.

Səthində sorbsiya baş verən maddələrə sorbent, sorbsiya olunan maddələrə **sorbktiv** deyilir. Sorbsiya olunan

molekullar səthdən qopa bilirlər. Dərinliyinə görə sorbsiya 2 yerə bölünür:

1. Fiziki sorbsiya

2. Xemosorbsiya (kimyəvi sorbsiya)

Fiziki sorbsiyada sorbent və sorbtiv arasındakı qarşılıqlı təsir molekullararası fiziki qüvvələr hesabına yaranır. Ona görə də desorbsiya zamanı təmiz sorbtiv molekulları ayrılır.

Xemosorbsiya zamanı sorbent və sorbtiv arasında zəif də olsa kimyəvi qarşılıqlı təsir baş verir. Desorbsiya zamanı sorbtiv molekulları ilə yanaşı həmçinin sorbent və sorbtivin qarşılıqlı təsir məhsulları da desorbsiya olunur. Məs., aktiv kömürdə O_2 adsorbsiya olunduqda desorbsiya zamanı kömür səthindən yalnız O_2 molekulları deyil, həm də CO , CO_2 molekulları da desorbsiya olunurlar.

Miqdari olaraq sorbsiya Γ (böyük qamma) ilə ifadə olunur. Γ sorbentın vahid səthində sorbsiya olunan sorbtiv molekullarının miqdarıdır. Praktikada sorbentın səthinin sahəsini təyin etmək çətinlik törədir. Məs, 1 q. aktiv kömürün səthinin sahəsi 300-1000 m^2 olur. Buna görə də çox vaxt sorbsiya ədədi qiymətə sorbentın vahid kütləsi tərəfindən sorbsiya olunan sorbtiv molekullarının miqdarı ilə müəyyənləşir.

$$A = \frac{x}{m}$$

x- sorbtivin miqdarı; m- sorbentın kütləsi.

A və Γ arasında asılılıq belədir: $A = \Gamma S_0$
 S_0 -sorbentın xüsusi səthidir. Ümumi halda Γ temperatur və təzyiqin və ya qatılığın funksiyasıdır. A isə bunlardan əlavə olaraq xüsusi səthin də funksiyasıdır. Ümumi halda sorbsiya aşağıdakı xüsusiyyətlərə malikdir:

1. Sorbsiya dönər prosesdir. Sorbsiya ilə yanaşı desorbsiya da baş verir.

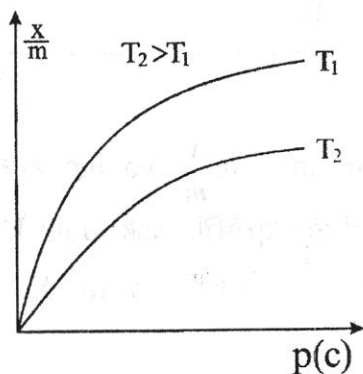
2. Sorbsiya ekzotermik prosesdir. Aydındır ki, desorbsiya endotermik prosesdir. Ona görə də yüksək dərəcədə sorbsiya aşağı temperaturlarda mümkün olacaq.

3. Sorbsiya kiçik aktivləşmə enerjisinə malikdir. Fiziki sorbsiyada onun qiyməti 8-32 kC/mol, xemosorbsiyada 40-120 kC/mol-dur. Aktivləşmə enerjisi kiçik qiymətə malik olduğuna görə sorbsiya yüksək sürətlə baş verir.

4. Sorbsiya seçicidir. Sorbent öz səthində bəzi molekulları sorbsiya etdiyi halda digərlərini tutub saxlamır. Məs, aktiv kömür xlor və NH_3 molekullarını sorbsiya etdiyi halda CO molekullarını sorbsiya etmir. Ona görə də yanğın zamanı aktiv kömürlü əleyhqazdan istifadə etmək olmaz.

Adsorbsiya izotermələri

Adsorbsiya, qeyd etdiyimiz kimi, temperatur və təzyiqin və ya qatılığın funksiyasıdır. Temperaturun verilmiş qiymətində təzyiq artdıqca adsorbsiya da artır və təzyiqin böyük qiymətlərində maksimal qiymətə malik olur. Verilmiş temperaturda adsorbsiyanın təzyiqdən və ya qatılıqdan asılılığını müəyyən edən əyrilərə **adsorbsiya izotermələri** deyilir. Adsorbsiya izotermələri aşağıdakı formaya malik olurlar.

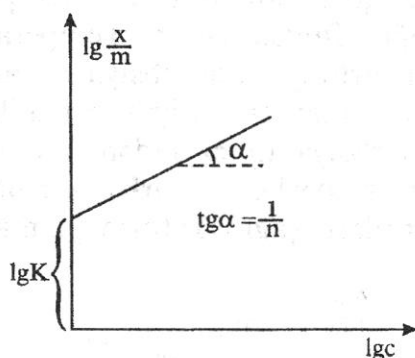


Göründüyü kimi, qatılığın (və ya təzyiqin) kiçik qiymətlərində qatılıq artdıqca adsorbsiya kəskin artır. Qatılığın böyük qiymətlərində adsorbsiyanın artımı azalır və doyma halı yaranır. Adsorbsiya izotermələri analitik olaraq Freyndlix tənlikləri ilə ifadə olunurlar.

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \qquad \frac{x}{m} = k \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

Burada x -sorbsiya olunmuş sorbtivin miqdarı, m -sorbentın kütləsi, c və p - sorbtivin qatılığı və təzyiqidir. K və $\frac{1}{n}$ - sabitlərdir. Onların qiymətini təyin etmək üçün verilmiş tənliyi loqarifmləyək:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg c$$



Göründüyü kimi, $\lg \frac{x}{m}$ və $\lg c$ arasındakı asılılıq xəttidir. Həmin asılılığın qrafiki şəkildəki kimidir. Xəttin meyil bucağının tangensini $\frac{1}{n}$ -ə bərabərdir. Xəttin ordinat oxunda

kəsdii məsafə l_{gk}-dır. Göründüyü kimi, $\lg \frac{x}{m}$ və l_{gc} arasındakı asılılığı təcrübi olaraq qırmaqla k və n-in qiymətini tapmaq olar.

Freyndlix tənliyinin çatışmayan cəhətləri aşağıdakılardır:

1. Qatılığın və təzyiqin sox kiçik və böyük qiymətlərində tənlikdən alınan qiymətlər təcrübi nəticələrlə yaxşı uyğunlaşmır.

2. Tənlikdəki k və n sabitlərinin fiziki mənası yoxdur.

Ləngmür bərk↔qaz sərhəddində adsorbsiya üçün nəzəriyyə təklif etmişdir. Həmin nəzəriyyə aşağıdakı müddəalara əsaslanır:

1. Adsorbsiya kimyəvi qüvvələrə yaxın qüvvələr hesabına baş verir.

2. Adsorbsiya bütün səthdə deyil, yalnız müəyyən nöqtələrdə baş verir. Bunlara adsorbsiya mərkəzləri deyilir. Adsorbsiya mərkəzləri sorbent səthindəki girinti və çıxıntılarla yanaşı, hətta düz səth də olur.

3. Adsorbsiya qüvvələri yaxına təsir qüvvələridir. Ona görə də adsorbsiya mərkəzində bir sorbtiv molekulu sorbsiya olunduqdan sonra, ikinci molekul sorbsiya oluna bilmir. Başqa sözlə sorbent səthində monomolekulyar təbəqələr alınır.

4. Sorbsiya dönər prosesdir. Sorbsiya olunmuş molekullar daim digər molekullarla əvəz olunurlar.

Sorbsiyanın tarazlıq halının yaranması sorbent və sorbtivin təbiətindən başqa həmçinin temperaturdan da asılıdır. Məs, aktiv kömür üzərində CO₂-nin adsorbsiya tarazlığı qısa müddətə, O₂-nin adsorbsiya tarazlığı isə uzun müddətdən sonra yaranır.

Səthdə olan adsorbsiya mərkəzlərinin sayını vahid qəbul etsək, onda tutulmuş adsorbsiya mərkəzlərinin hissəsi x olarsa, tutulmamış adsorbsiya mərkəzlərinin hissəsi 1-x

olar. Aydındır ki, $x=0$ olduqda $\Gamma=0$ olar. $x=1$ olduqda adsorbsiya maksimal qiymətə malik olacaqdır: $\Gamma=\Gamma_\infty$. Bunlara əsasən

$$x = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$$

alınır.

Adsorbsiya sürəti adsorbsiya mərkəzlərinin tutulmuş hissəsi və sorbtivin qatılığı ilə düz mütənasibdir.

$$g_{ad} = k_{ad}(1-x)c$$

Desorbsiya sürəti tutulmuş adsorbsiya mərkəzlərinin hissəsilə düz mütənasib olub, qatılıqdan asılı deyildir.

$$g_{des} = k_{des} \cdot x$$

Tarazlıq halında adsorbsiya və desorbsiya sürətləri bərabərləşir.

$$g_a = g_d$$

$$k_a(1-x)c = k_d \cdot x$$

$$x(k_d + k_a c) = k_a c$$

Buradan

$$x = \frac{k_a c}{k_d + k_a c}$$

alınır.

Tənliyin sağ tərəfində sürət və məxrəci k_a -yə bölək və $\frac{k_d}{k_a} = B$ ilə işarə edək. Onda

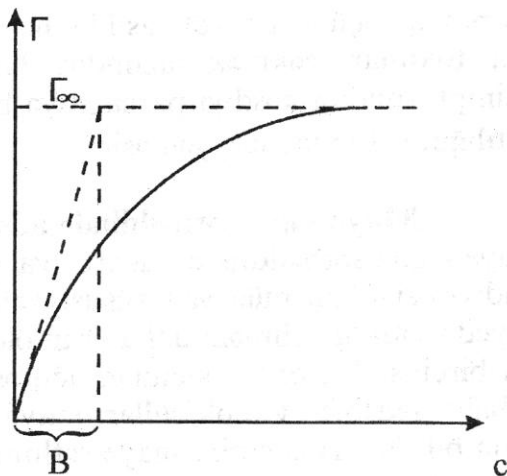
$$x = \frac{c}{B + c}$$

alınır.

$x = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$ olduğunu nəzərə alsaq

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{B + c} \quad (1)$$

alarıq. Bu asılılığın qrafiki şəkildə göstərildiyi kimidir.



Tənlik və əyrini analiz edək. c -nin kiçik qiymətlərində $c \ll B$ olduğundan məxrəcdə c -ni nəzərə almamaq olar. Onda

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{B}$$

tənliyini alarıq. Göründüyü kimi Γ c -dən xətti asılı olacaqdır.

c -nin böyük qiymətlərində ($c \gg B$) məxrəcdə B -ni nəzərə almamaq olar. Onda

$$\Gamma = \Gamma_{\infty}$$

olar. Başqa sözlə qatılığın çox böyük qiymətlərində Γ $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ asimptotuna yaxınlaşır. Qeyd etmək lazımdır ki, Ləngmür tənliyi qatılığın kiçik və böyük qiymətlərində yaxşı ödənilir, sabitlərin fiziki mənası vardır. Burada B sabitinin fiziki mənasını müəyyənləşdirək. (1) tənliyində

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{2}$$

qəbul etsək $B=c$ alınar. Bu onu göstərir ki, B qatılığın elə bir qiymətidir ki, qatılığın həmin qiymətində adsorbsiya

mərkəzlərinin yarısı tutulmuş olur. B-nin qiymətini qrafiki olaraq tapmaq üçün $\Gamma = f(c)$ asılılığına koordinat başlanğıcında toxunan çəkmək lazımdır. Həmin toxunanın $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ asimptotundan kəsdiyi parça B-yə bərabərdir. B-nin vahidi qatılığın vahidilə müəyyənləşir.

Maye - qaz sərhəddində adsorbsiya

Maye - qaz sərhəddində adsorbsiya bərk-qaz sərhəddindəki adsorbsiyadan müəyyən xüsusiyyətlərinə görə fərqlənir. Mayədə səthi gərilməni daha asan ölçmək olur. Mayenin səthi birincisidir, onun istənilən nöqtəsində adsorbsiya baş verə bilər. Adsorbativ molekulları maye səthində sərbəst hərəkət edə bilirlər. Həmçinin, maye səthinin sahəsini asanlıqla ölçmək olur.

Mayelərdə müxtəlif maddələrin həll olması mayelərdə səthi gərilmənin qiymətinə müxtəlif cür təsir edir:

1. Səthi gərilmənin qiymətini artırır. Belə maddələrə **səthi inaktiv** maddələr deyilir. Bu maddələr səthi gərilməni artırıdıklarına görə səth enerjisini də artıracaqlar. Termodinamikanın II qanununa görə bu maddələrin səthdəki qatılığı həcmdəki qatılığından kiçik olacaq. Bu maddələrə misal olaraq qeyri-üzvi elektrolitləri və üzvi kiçik molekullu maddələri göstərmək olur. Bunlar üçün ümumi cəhət odur ki, onlar həlledicidə yaxşı həll olurlar və onların səthi gərilməsinin qiyməti həlledicinin səthi gərilməsinin qiymətindən böyük olur.

2. Bəzi maddələrin həll olması səthi gərilmənin qiymətini dəyişmir. Bu maddələrin həlledici həcmində və səthində qatılığı təqribən bərabər olur. Məs., saxarozanın suda məhlulu.

3. Bəzi maddələrin həll olması səthi gərilmənin qiymətini azaldır. Bu maddələr həlledicidə pis həll olurlar və həll olan maddələrin səthi gərilməsinin qiyməti həlledicinin səthi gərilməsindən kiçik olur. Termodinamikanın II qanu-

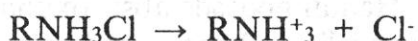
nuna görə bu cür maddələr sistemin ümumi enerjisini azaltmaq üçün səthdə toplanacaqdır. Belə maddələrə **səthi aktiv maddələr** deyilir. Səthi aktiv maddələr 2 hissədən ibarət olur: liofil və liofob.

Liofil hissə həlledicidə həll olduğuna görə həllediciyə doğru yönəlir. Liofob hissə həlledicidə həll olmadığına görə qaz fazaya yönəlir. Liofil qruplara misal olaraq $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$ qruplarını misal göstərmək olar. Liofob hissə adətən karbohidrogen radikalından ibarət olur. Səthi aktiv maddələr molekulyar və ionogen olurlar.

İonogen maddələr kationa aktiv və aniona aktiv olurlar.

Molekulyar səthi aktiv maddələrə misal üzvi turşuları göstərmək olar. Bildiyimiz kimi, normal quruluşlu bir əsaslı turşularda suda həll olma molyar kütlə artdıqca azalır. Məs, qarışqa, sirkə turşuları suda çox yaxşı, valerian turşusu pis həll olur, kapron turşusu çox pis həll olur. Məlumdur ki, bu turşuların sulu məhlullarında turşuda karbohidrogen radikalı CH_2 qədər artdıqda adsorbsiya 3,2 dəfə artır (Traube qaydası).

Kationa aktiv maddələrə misal olaraq aminlərin duzlarını göstərmək olar. Onlar suda aşağıdakı kimi dissosiasiya edirlər:



Səthi aktivliyə kation malik olur. Aniona aktiv maddələrə misal olaraq sabunları, sintetik yuyucu vasitələri göstərmək olar. Onlar aşağıdakı kimi dissosiasiya edirlər:



Səthi aktiv anion olur.

Adsorbsiya, səthi gərilmə və qatılıq arasında əlaqə Gibbs tənliyi ilə müəyyənləşir:

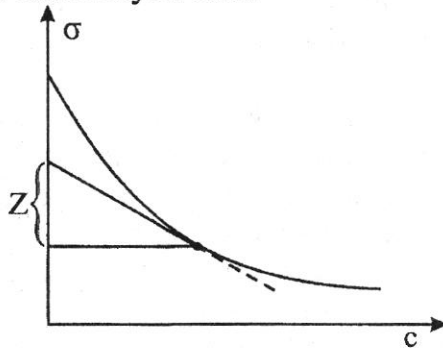
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (1)$$

Əgər

$$-\frac{d\sigma}{dc} > 0 \qquad \frac{d\sigma}{dc} < 0$$

olarsa, $\Gamma > 0$ olur. Yəni, maddənin həll olması σ -nın qiymətini azaldırsa, onda səthdə maddənin qatılığı həcmə nəzərən böyük olur.

Əgər $-\frac{d\sigma}{dc} < 0$ olarsa, $\Gamma < 0$ olar. Başqa sözlə həll olma σ -nın qiymətini artırarsa, onda səthə nəzərən həcmdə maddənin qatılığı daha böyük olur.



Səthi gərilmənin qatılıqdan asılılıq ayrılışına əsasən adsorbsiyanın qiymətini hesablamaq mümkün olur. Bu aşağıdakı kimi edilir. $\sigma = f(c)$ əyrisinə verilmiş qatılıqda toxunan çəkilir. Həmin nöqtədə absis oxuna paralel də çəkilir. Toxunan və paralelin ordinat oxundan kəsdiyi parça z ilə işarə olunur.

$$\frac{z}{c} = -\frac{d\sigma}{dc} \qquad z = -c \frac{d\sigma}{dc}$$

Bu qiyməti (1) tənliyində yazsaq. Onda

$$\Gamma = \frac{z}{RT} \qquad (2)$$

alırıq və z -in tapılmış qiymətinə əsasən verilmiş qatılıqda Γ -nin qiymətini hesablamaq olar. Nəticədə $\Gamma = f(c)$ asılılığı qurulur.

Bərk maddə-maye sərhəddində adsorbsiya

Həll olmuş maddələrin bərk maddə səthində adsorbsiyası maye səthində adsorbsiyadan xeyli mürəkkəbdir. Bərk maddə - məhlul sərhəddində molekulyar adsorbsiya və ion adsorbsiyası fərqləndirilir.

Məhlullardan molekulyar adsorbsiya. Bu halda bərk cisim adsorbentiv molekullarını adsorbsiya edir. Məhluldan adsorbsiya zamanı həll olan maddə molekulları ilə yanaşı həlledici molekulları da adsorbsiya olunurlar. Bərk adsorbentın adsorbsiya etdiyi bu və ya digər molekulların miqdarı onların adsorbsiya olunmaq qabiliyyətindən əlavə həmçinin həll olan maddənin qatılığından asılıdır. Təcrübələr göstərir ki, kiçik qatılıqlarda həll olan maddə molekullarının, böyük qatılıqlarda həlledici molekullarının adsorbsiyası üstünlük təşkil edir.

Müəyyən edilmişdir ki, hidrofilyar maddələr (silikagel, gil) səthi aktiv maddələri qeyri-polyar və ya zəif polyar həlledicilərdən yaxşı adsorbsiya edirlər. Qeyri-polyar hidrofob maddələr (kömür, qrafit, talk, parafin) əksinə səthi aktiv maddələri polyar həlledicilərdən (məs., su) yaxşı adsorbsiya edirlər.

Bərk adsorbentdə adsorbsiyanın üç halı mümkündür:

1. **Müsbət**, bu halda adsorbent səthində həllediciyə nəzərən həll olan maddə daha çox miqdarda adsorbsiya olunur;

2. **Mənfi**, həlledici həllolan maddəyə nəzərən daha çox miqdarda adsorbsiya olunur;

3. **Adsorbsiya yoxdur**, həll olan maddənin qatılığı adsorbent səthində və məhlulun həcmində eyni olur.

Müsbət adsorbsiya daha çox praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Adsorbsiyanın sürəti özlüyündə ümumiyyətlə böyükdür. Ancaq bərk adsorbent səthində adsorbsiya, adətən həll olan maddə molekullarının diffuziya sürəti ilə limitlənir. Ona görə də kiçik məsələli adsorbentlərdə (məs.,

kömür) adsorbsiya tarazlığının yaranmasını sürətləndirmək üçün qarışdırma və çalxalamadan istifadə edirlər.

Həll olan maddənin adsorbsiyası onun öz təbiətindən başqa adsorbent və həlledicinin də təbiətindən asılıdır. Adsorbsiyanın adsorbent və həlledicinin təbiətindən asılılığına baxaq. Bu halda islatma böyük rol oynayır. Əgər bərk maddənin səthində su damlası yayılırsa (bərk maddə - su bucağı itidir), deməli su bu səthi isladır. Əgər su damlası bərk səthdə kürə halında qalarsa (bərk maddə - su bucağı kordur), su bərk səthi islatmır. Rebinderə görə su ilə yaxşı islanan bərk səthlər hidrofily, islanmayanlar hidrofob adlanırlar.

Bərk adsorbentlərdə həll olan maddələrin adsorbsiyası bir ümumi qaydaya tabedir: **həlledici bərk adsorbent səthini yaxşı isladarsa, bu həlledicidən həll olan maddə molekullarının adsorbent səthinə adsorbsiyası az olur; əksinə həlledici bərk səthi pis isladarsa, həll olan maddə molekullarının bərk səthdə adsorbsiyası böyük olur.**

Adsorbentin səthinin təbiətini dəyişmək olar. Hidrofil səthi hidrofob, hidrofob səthi hidrofil etmək olar.

Elektrolitlərin adsorbsiyası. Molekulyar maddələrdən fərqli olaraq qüvvətli elektrolitlər ion formasında adsorbsiya olunurlar. İon adsorbsiyası əsasən iki mexanizmlə baş verir:

1. **İondəyişmə adsorbsiyası;**

2. **Kristalda ionların seçici adsorb-siyası.**

Hər iki halda adsorbsiya bərk-maye sərhəddində ikiqat elektrik təbəqəsinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Bərk adsorbent elektrolit məhlulu ilə təmasda olduqda ya kristalda ionların adsorbsiyası hesabına, ya da bərk maddənin səthindən dissosiasiya nəticəsində ikiqat elektrik təbəqəsi yaranır.

İondəyişmə adsorbsiyasında məhlulda olan elektrolitin ionlarından birinin seçici udulması adsorbent səthindən həmin yüklü digər ionun sıxışdırılıb çıxarılması ilə müşayiət olunur. İonların mübadiləsi ekvivalent miqdarda baş verdir.

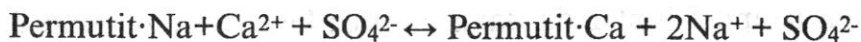
İndən fazalar sərhəddində elektroneytrallıq pozulmur. Təcrübələr göstərir ki, iondəyişmə adsorbsiyası adi adsorbsiyadan yavaş sürətlə gedir və bu adsorbsiyaya xemosorbsiya prosesi kimi baxmaq olar.

Əgər iondəyişmə adsorbsiyasında adsorbent udulan ionun əvəzinə məhlula hidrogen və ya hidroksid ionu verirsə, belə adsorbsiya hidrolitik adlanır. Məs., kömürdə qeyri-üzvi neytral duzların (NaCl, KCl, KNO₃) adsorbsiyası qələviləşməklə müşayiət olunur, məhlula OH⁻ ionları verilir.

Hidrolitik adsorbsiya torpaqda böyük rol oynayır. Torpaqda mübadilə adsorbsiyasının daşıyıcıları suda həll olmayan alüminosilikat, üzvi və üzvi-mineral birləşmələrin qarışıqlarından ibarət yüksək dispersiyə malik komplekslərdir. Bu mübadilə prosesində yalnız kationlar iştirak edir. Kationun valenti böyük olduqca (valentlik eyni olduqda atom kütləsi böyük olduqca) mübadilə qabiliyyəti də böyük olur. Mübadilə tam ekvivalent miqdarda baş verir.

İondəyişmə adsorbsiyasına aid misallara baxaq.

Texniki suyun codluğunu aradan qaldırmaq üçün (suya codluğu kalsium və maqnezium ionları verirlər) texnikada təbii silikatlardan (seolit, qlaukonit) və ya süni qələvi metal alümosilikatlarından (məs. permutit) istifadə edirlər. Permutitin mübadilə təsirini belə təsvir etmək olar:



Permutitin tətbiqi suyun codluğunu azaldır, ancaq suyu digər ionlardan təmizləmir. Suyun kənar ionlardan praktiki tam təmizlənməsi iondəyişdirici qətranlar tətbiq etməklə mümkündür. Turşu xassəli qətranlar (ionitlər) məhluldan yalnız kationları adsorbsiya edib, əvəzinə məhlula hidrogen ionu verirlər. Belə adsorbentlər kationitlər adlanırlar. Əsasi xassəli ionitlər (anionitlər) məhluldan yalnız anion

adsorbsiya edirlər, əvəzinə məhlula hidrokسيد ionları verirlər.

Kationit və anionit doldurulmuş xüsusi filtrlərdən suyu keçirməklə onu bütün kation və anionlardan təmizləyirlər. Bu cür təmizlənmiş su təmizliyinə görə distillə suyundan geri qalmır.

İonit tətbiq etdikdə suyun təmizlənməsini aşağıdakı sxemlərlə göstərə bilərik:



Bərk adsorbentdə yalnız bir növ ionların adsorbsiyası seçici adsorbsiya adlanır. Bu halda kationlar (və ya anionlar) mübadilə olmadan məhluldan udulurlar və adsorbentin səthi yüklənir. Seçici adsorbsiya Panet-Fayans qaydasına tabe olur:

Kristal səthində məhluldan əsasən o ionlar adsorbsiya olunurlar ki, onlar əks yüklü kristal qəfəs ionları ilə çətin həll olan birləşmə əmələ gətirsinlər və ya kristal qəfəsi tamamlaya bilsinlər.

Məs., AgJ kristalında Ag^+ və ya J^- ionları seçici adsorbsiya olunurlar. Kristal qəfəsə ölçüləri və strukturu yaxın olan izomorf ionlar da daxil ola bilərlər. Məs., J^- ionu ilə Cl^- , Br^- , CN^- ionları izomorf olduğundan AgJ səthində bu ionlar da adsorbsiya olunurlar. Eyni yüklü ionlarda hidratlaşma dərəcələri artdıqca adsorbsiya qabiliyyətləri azalır.

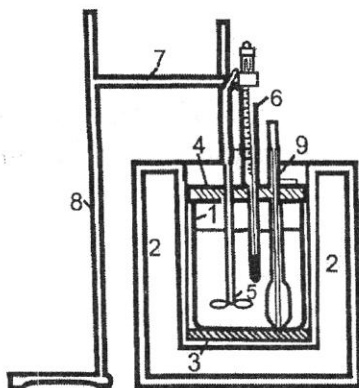
Suallar

1. Niyə kolloid sistemdən keçən ağ ışıqda narıncı-qırmızı şüalar üstünlük təşkil edir?
2. Niyə eyni molyar qatılıqlı kolloid məhlulda osmos təzyiqi həqiqi məhlula nəzərən xeyli kiçik olur?
3. Sedimentasiya nədir? Sedimentasiya sürəti dispers faza və mühitin sıxlığından necə asılıdır?
4. Niyə kolloid sistemlərdə səthi hadisələr böyük rol oynayırlar? Bərk-qaz sərhədində adsorbsiyayı xarakterizə edən Freyndlix və Ləngmür tənliklərinin üstün və çatışmayan cəhətləri nədir?
5. Maye-qaz sərhədində adsorbsiya zamanı adsorbsiya, səthi gərilmə və qatılıq arasında əlaqə hansı tənliklə müəyyənləşir?

FİZİKİ VƏ KOLLOİD KİMYADAN LABORATORİYA İŞLƏRİ

TERMOKİMYA KALORİMETRİK ÖLÇMƏLƏR

Kalorimetrik qurğu. İstilik effektinin təcrübi təyini xüsusi cihazlarda – kalorimetrlərdə yerinə yetirilir. Kalorimetrlərin konstruksiyası öyrənilən prosesin xüsusiyyətindən asılı olaraq müxtəlif cür ola bilər. Şəkil 1-də izotermik köynəyi olan sadə kalorimetrin sxemi verilmişdir. Bu kalorimetrdən həllolma, neytrallaşma, kristalhidratın əmələgəlmə istiliklərini təyin etmək üçün istifadə olunur.



Şəkil 1. Kalorimetrik qurğunun sxemi

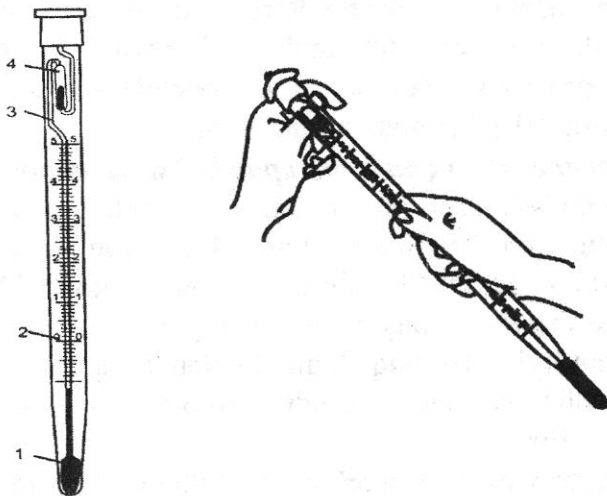
Kalorimetr su ilə doldurulmuş izotermik köynəkdən (2), termometrdən (6) və termoizolyator (3) üzərində quraşdırılmış həcmi 0,45 l olan kalorimetr stəkanından (1) ibarətdir. İşin məqsədindən asılı olaraq (1) stəkanı müxtəlif kalorimetrik

maye – su, qələvi məhlulu, duz məhlulu və s. ilə doldurulur.

Kalorimetrik maye və izotermik köynək arasındakı istilik mübadiləsini, həmçinin təcrübənin gedişində qarışmanı sürətləndirmək üçün qarışdırıcıdan (5) istifadə olunur. Qarışdırıcı sinxron mühərrik vasitəsilə hərəkətə gətirilir. İzotermik örtüyün qapağında tədqiq olunan maddəni daxil etmək üçün yarıq vardır. Təcrübənin gedişində temperatur Bekman termometri (6) vasitəsilə ölçülür.

Stəkana (1) 300 sm³ kalorimetrik maye tökülür. Mayenin temperaturu izotermik köynəkdəki mayenin temperaturuna yaxın olmalıdır. Mayenin dəqiq kütləsi boş və maye ilə dolu stəkanın kütlələrinin fərqinə görə təyin edilir. Sonra (9) ampulasına tədqiq olunan maddə yerləşdirilir. Onun da kütləsi $\pm 0,001$ q dəqiqliklə boş və maddə ilə dolu ampulanın kütlələrinin fərqinə əsasən müəyyən olunur. Kalorimetrik maye ilə dolu stəkani kalorimetrdə yerləşdirib qapağını örtürlər. Sonra kalorimetrik ölçmələr yerinə yetirilir.

Bekman termometrinin quruluşu və nizamlanması.



Şəkil 2. Bekman termometri

Bekman termometri (şəkil 2) təcrübədə temperatur dəyişikliyinə dəqiqliklə ölçmək üçün istifadə olunur. Termometr əsas (1) və əlavə (4) civə tutumlarından ibarətdir. Bu tutumlar kapilyar (3) vasitəsilə əlaqələndirilmişdir. Termometrin üstünlüyü ondan ibarətdir ki, temperatur dəyişikliyinə $0,01^{\circ}\text{C}$ dəqiqliklə ölçmək mümkündür. Termometr şkalası hər bölgünün qiyməti 0,01 olmaqla 5 dərəcəyə bölünür.

Ölçmələrdən əvvəl termometri «nizamlamaq» lazımdır. Bunun üçün termometrin (1) və (4) tutumlarındakı civəni birləşdirmək lazımdır. Ehtiyat tutum olan tərəfi aşağı istiqamətdə tutmaqla termometri silkələyirlər. Civəni qızdırmaqla əsas və yardımçı tutumlardakı civələr birləşdirilir. Bu məqsədlə termometri su hamamında yerləşdirirlər. Bu zaman suyun temperaturu kalorimetrik mayenin temperaturundan $4-5^{\circ}$ yüksək olmalıdır. 2-3 dəqiqədən sonra termometri su hamamından çıxarıb, sağ ələ götürürlər (şəkil 2). Termometrin üst tərəfinə sol əlin baş barmağı ilə vururlar. Civə sütunu kapilyarın əlavə tutumla (4) birləşdiyi yerdə qopmalıdır.

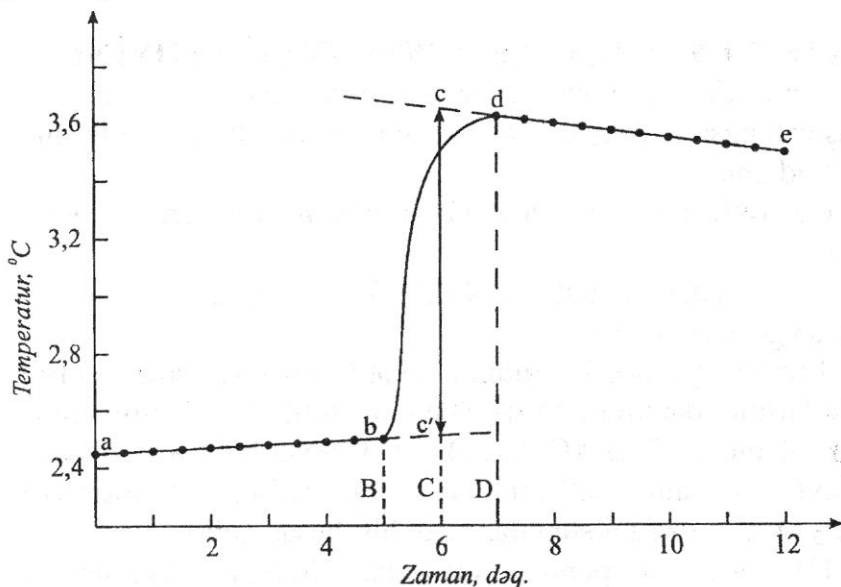
Sonra Bekman termometri kalorimetrə yerləşdirilir. Ekzotermik proseslər üçün kapilyardakı civə $1-2^{\circ}$ arasında, endotermik proseslər üçün isə $3-4^{\circ}$ arasında olarsa, termometr düzgün «nizamlanmışdır» hesab olunur.

Kalorimetrik ölçmələrin aparılması və temperatur dəyişikliyinə təyini. Təcrübə zamanı kalorimetrik sistemin temperaturunun dəyişməsi həm sistemdə baş verən prosesin istiliyi hesabına, həm də ətraf mühitlə (izotermik köynəklə) istilik mübadiləsi hesabına baş verir. Ona görə də həqiqi temperatur dəyişikliyinə tapmaq üçün ölçülən temperatur dəyişikliyinə düzəliş vermək lazımdır. Adətən bu, qrafik üsulla həyata keçirilir.

Təcrübə üç əsas mərhələyə bölünür: ilkin (5 dəqiqədən az olmamalıdır), əsas (baş verən prosesin sürətindən asılıdır) və yekun (5 dəqiqədən az olmamalıdır).

Temperatur dəyişikliyinə zamandan asılılıq qrafikini qurmaq üçün qarışdırıcı işə salınır və termometrin göstərişi hər 30 saniyədə qeyd olunur.

İlkin mərhələ temperatur dəyişməsi sabit olub və dəqiqədə $\pm 0,05 - 0,04$ $^{\circ}\text{C}$ -dən böyük olmadıqda (əks halda gözləmək lazımdır) başlayır. Temperatur ölçülməsi 10 dəfə aparıldıqdan sonra reaksiya aparılır (məs., mayelər qarışdırılır). Bu zaman bəzən temperaturu ölçmək mümkün olmur. Onda temperatur növbəti 30 san-də ölçülür və ölçmə qiyməti olmayan yer boş saxlanılır.



Şəkil 2a. Kalorimetrik ölçmə nəticələrindən temperatur dəyişikliyinə qrafik hesablanması

Müəyyən müddətdən sonra temperaturun dəyişmə sürəti sabitləşir. Bu, yekun mərhələnin başladığını göstərir ki, bu mərhələdə temperatur ölçməsi 10 dəfə aparılır.

Alınmış temperatur-zaman asılılığının qrafiki quruluşu (şəkil 2a). Şəkil 2a-da a-b xətti ilkin, b-d xətti əsas, d-e xətti yekun mərhələyə uyğundur. Göründüyü kimi, ilkin və yekun mərhələlər düzxətlidir. a-b və c-d xətlərini qırıq xətlərlə uzadıırıq. Əsas mərhələnin başlanğıc (b) və son (d) nöqtələrinin absis (B və D) nöqtələrini tapırıq. Bu nöqtələrin orta nöqtəsindən (C) absisə perpendikulyar çəkirik. Perpendikulyarın qırıq xətlər arasında qalan uzunluğu temperatur dəyişməsinə uyğundur. Yəni, $\Delta T = CC'$

İş 1a. NEYTRALLAŞMA İSTİLİYİNİN TƏYİNİ

1 mol-ekv turşunun ekvivalent miqdarda qələvi ilə neytrallaşdırılması reaksiyası zamanı ayrılan istilik neytrallaşma istiliyi adlanır.

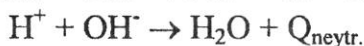
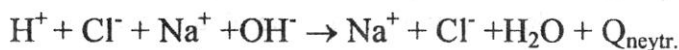
Qüvvətli turşunun qüvvətli əsasla neytrallaşma reaksiyasını



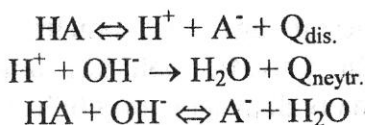
şəklində göstərmək olar.

Təcrübə göstərir ki, bütün qüvvətli əsas və turşuların duru məhlullarının qarşılıqlı təsiri üçün neytrallaşma istiliyi sabit kəmiyyət olub, 57,3 kC-dur. Bu fakt neytrallaşma istiliyinin sabitliyi qanunu adlanır və elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin təcrübə sübutlarından biri hesab edilir.

Hər iki komponent məhlulda ionlara dissosiasiya etdiyindən reaksiyanın ion tənliyini aşağıdakı şəkildə yazmaq olar:



Qüvvətli turşu qüvvətli əsasla neytrallaşdıqda turşu anionunun və əsas kationunun təbiətindən asılı olmayaraq eyni bir proses gedir. Zəif turşu ilə qüvvətli əsas arasında gedən prosesə baxaq:



Dissosiasiya istiliyi turşunun təbiətindən asılı olduğundan bu halda istilik effekti $Q = Q_{\text{neyt}} + Q_{\text{dis}}$ olacaq.

İşin məqsədi. Qüvvətli turşu (HCl) ilə qüvvətli əsasın (NaOH) neytrallaşdırılması reaksiyasının istilik effektini kalorimetrik üsulla təyin etməkdir. Kalorimetrik qurğunun sxemi şəkil 1-də verilmişdir.

Ləvazimat. Neytrallaşma istiliyini təyin edərkən aşağıdakılardan istifadə edilir: termostat, termometr, içərisində qələvi olan stəkan, qarışdırıcı, Bekman termometri, içərisində turşu olan sınaq şüşəsi.

İşin gedişi. Kalorimetrdə gedən neytrallaşma reaksiyasının istilik effektini təyin etmək üçün kalorimetr sabitinin (C_k) məlum olması vacibdir:

$$\Delta H = C_k \cdot \Delta t, \quad C_k = \sum C_i m_i \quad (1)$$

$\Delta H = (m_{\text{st.}} C_{\text{şüşə}} + m_{\text{qar}} C_{\text{şüşə}} + V_{\text{civə}} C_{\text{civə}} + m_{\text{məh.}} C_{\text{məh.}}) \cdot \Delta t$
burada C_i -hər bir hissənin xüsusi istilik tutumu; m_i - kalorimetri təşkil edən hər bir hissənin kütləsi; $m_{\text{st.}}$ - kalorimetrik stəkanın kütləsi; m_{qar} -qarışdırıcının kütləsi; $C_{\text{şüşə}}$ - şüşənin xüsusi istilik tutumu; $V_{\text{civə}}$ - Bekman termometrinin civə olan hissəsinin həcmi; $C_{\text{civə}}$ - civənin xüsusi (həcmi) istilik tutumu; $m_{\text{məh.}}$ - stəkandakı məhlulun kütləsi; C_k - kalorimetrin sabiti; $C_{\text{məh.}}$ - məhlulun istilik tutumudur (duru məhlullar üçün suyun xüsusi istilik tutumuna bərabər götürülür).

C_k - kalorimetrik sistemi 1°C qızdırmaq üçün lazım olan istilik miqdarını göstərir.

Kimyəvi stəkana 0,1N NaOH məhlulu tökülür, içərisinə qarışdırıcı və həssas Bekman termometri salınır. Sınaq şüşəsinə neytrallaşmaya ekvivalent olan miqdarda 1N HCl məhlulu tökülür. Kalorimetrin izotermik köynəyində su təbəqəsinin temperaturu qələvi məhlulun temperaturundan 1°C yuxarı

olmalıdır. Kalorimetrin ağzı termometrin və qarışdırıcının yerləşdirilməsi üçün müvafiq dəlikləri olan xüsusi qapaqla örtülür. Neytrallaşma reaksiyası üçün götürülmüş turşu məhlulu olan sınaq şüşəsi də kalorimetrin qapağındakı xüsusi dəlikdə yerləşdirilir. Sonra qələvi məhlulu müntəzəm qarışdırılır və temperaturun göstərişi $0,01^{\circ}$ dəqiqliklə qeyd edilir (təcrübə başlandıqdan axıra qədər temperatur ölçmələri hər 30 saniyədən bir aparılır). İstilik tarazlığı yaranana qədər temperatur müntəzəm dəyişir (I dövr). Əsas dövr (II dövr) turşu və qələvinin kimyəvi reaksiyası baş verən dövrdür. Bu dövrdə sınaq şüşəsindəki turşu məhlulu ani olaraq qələvi məhlulu üzərinə tökülür. Məhlulun qarışdırılması davam etdirilir. Neytrallaşma istiliyinin ayrılması hesabına kalorimetrin ayrı-ayrı hissələri və termometr qızmağa başlayır. İlk anlarda temperatur sürətlə qalxır, sonra isə düşməyə başlayır. III dövrdə temperaturun azalması müntəzəm olur.

Δt -nin təcrübi qiyməti təyin olunur (temperaturun zamandan asılılıq qrafikinə görə Δt -nin dəqiq qiyməti təyin olunur). Təcrübə nəticəsində ayrılan istilik miqdarı

$$Q = C_k \cdot \Delta t$$

tənliliyi ilə hesablanır. Bu yolla hesablanmış istilik effekti təcrübə üçün götürülmüş miqdarda qələvinin neytrallaşmasına aiddir. Buradan 1 mol qələvinin neytrallaşma istiliyini təyin etmək mümkündür.

İŞ 1b. BƏRK MADDƏNİN HƏLLOLMA İSTİLİYİNİN TƏYİNİ

Duzun həllolması zamanı iki proses baş verir: kristal qəfəsin dağılması – endotermik proses və ionların solvatlaşması

– ekzotermik proses. Bu istilik effektlərinin nisbətindən asılı olaraq düzün həllolma istiliyi həm müsbət ($\Delta H > 0$), həm də mənfi ($\Delta H < 0$) ola bilər. Həllolma istiliyini differensial və inteqral olmaqla iki yerə ayırırlar.

İnteqral həllolma istiliyi – bir mol maddə müəyyən miqdar təmiz həlledicidə həll olduqda udulan və ya ayrılan istiliyə deyilir. Bir mol maddənin sonsuz miqdar həlledicidə həll olduğu zaman əmələ gələn istiliyə isə differensial həllolma istiliyi deyilir. İnteqral həllolma istiliyi kalorimetrik təcrübələr yolu ilə təyin edilir. Differensial həllolma istiliyini isə hesablamalar yolu ilə təyin edirlər.

İşin məqsədi verilmiş temperaturda kalorimetrin sabitini və bərk maddənin molyar həllolma istiliyini təyin etməkdir.

Ləvazimat. Termostat, termometr, içərisində KCl duzu olan stəkan, qarışdırıcı, Bekman termometri, kalorimetrik qab.

İşin gedişi. İş yerinə yetirmək üçün termostatda verilmiş temperatur ($22 - 26^{\circ}$) yaradılır. Kalorimetrik stəkan tərəzidə çəkilir, sonra stəkana 150 ml su tökülüb, yenidən tərəzidə çəkilir. Kalorimetrik stəkandakı suyun temperaturu izotermik köynəyin temperaturundan 1° yuxarı olmalıdır. Texniki tərəzidə 2 qram KCl çəkilir, analitik tərəzidə çəkilmiş xüsusi ampulaya köçürülür və analitik tərəzidə yenidən 0,001 q dəqiqliklə çəkilir. Ampula termostatın qapağına bərkidilir. Su ilə dolu olan kalorimetrik stəkan termostata yerləşdirilir. Bu zaman elə etmək lazımdır ki, Bekman termometrinin civə tutumu tamamilə su ilə örtülsün. Tədqiq edilən maddə ilə dolu olan ampula suda elə yerləşdirilməlidir ki, ampulanın tədqiq edilən maddə ilə dolu olan hissəsi su ilə örtülsün. Qarışdırıcının pərləri termometrin civə tutumu və ampuladan aşağıda qabın dibinə yaxın yerləşməlidir. Qarışdırıcını elə sürətlə işə salmaq lazımdır ki, bu zaman su hissəcikləri kənara sıçramasın. Bekman termometrinin göstərişi hər 30 saniyədən bir $0,01^{\circ}$ dəqiqliklə qeyd edilir. Termometrin göstərişinin 11 qiyməti

qeyd edildikdən sonra içərisində KCl duzu olan ampula şüşə çubuq vasitəsilə sındırılır və duz stəkana tökülür. KCl həll olduqda (əsas dövr) suyun temperaturu aşağı düşür. Müəyyən vaxtdan sonra temperaturun qiyməti müntəzəm artmağa başlayır. Bu əsas dövrün qurtardığını və sonuncu dövrün başlanmasını göstərir. Sonuncu dövrdə də qiymətlər stabilləşənə qədər bir neçə ölçü götürülür. Alınmış nəticələrə əsasən qrafik qurulur və Δt təyin edilir. Kalorimetr sabiti isə (1) tənliyinə əsasən hesablanır. Həll olan maddənin molyar inteqral həllolma istiliyi

$$\Delta H_m = C_k \Delta t M / m$$

tənliyinin köməyiylə hesablanır. Burada M – həll olan duzun molyar kütləsi, q/mol; m – duz nümunəsinin kütləsidir, q.

PAYLANMA QANUNU

Bir – birində həll olmayan iki mayedən ibarət sistemə müəyyən miqdar üçüncü komponent əlavə etdikdə o, həll olaraq hər iki maye təbəqəsi arasında paylanır.

Müəyyən edilmişdir ki, həll olan maddənin miqdarı az olarsa, onun təbəqələşən iki maye fazada qatılıqlarının (C^I və C^{II}) nisbəti sabit kəmiyyət olub, həllolan maddənin miqdarından və digər komponentlərin iştirakından asılı deyil.

Paylanma qanununa görə sabit temperaturda üçüncü maddənin bir-birinə qarışmayan mayelərdə həll olmuş miqdarı (qatılığı) müxtəlif olsa da (C^I və C^{II}) onların nisbəti sistemə əlavə edilən maddənin miqdarından asılı olmayaraq sabit qalır. Bu sabitə paylanma əmsalı (K) deyilir (sabit temperaturda hər bir sistem üçün paylanma əmsalı sabit bir kəmiyyətdir):

$$K_{\text{pay.}} = \frac{C^I}{C^{II}} \quad (1)$$

Burada K – iki maye faza arasında üçüncü komponentin paylanma əmsalı; C^I və C^{II} - müvafiq olaraq birinci və ikinci fazada üçüncü komponentin qatılığıdır (mol/l).

İş 2. YODUN SU VƏ BENZOL LAYLARI ARASINDA PAYLANMA ƏMSALININ TƏYİNİ

İşin məqsədi. Yodun su - benzol arasında paylanma əmsalını təyin etmək.

Ləvazimat. Kolba, pipetka, termostat, qıf, tıxac, nişasta, benzol, yod, natrium hidrosulfit, fenolftalein.

İşin gedişi. Həllədiçi olaraq su götürülür. Həllolan maddə suda pis həll olub, digər həllədiçidə kifayət qədər yaxşı həll olur.

Yodun su və üzvi həllədiçi, məsələn, benzol arasında paylanması otaq temperaturunda aparılır.

Yodun benzolda 0,05 N məhlulu götürülür. Bu məhlul və benzoldan 4 müxtəlif qatılıqlı hər biri 50ml olan yeni məhlullar hazırlanıb 200 – 250 sm³ tutumlu kolbalara tökülür. Bu məhlulların üzərinə 50ml distillə suyu əlavə edilir və kolbalar hermetik bağlanır. Sonra həmin kolbalar 30 – 40 dəq. müddətində xüsusi qurğuda çalxalanır. Məhlullar ayırıcı qıfa tökülərək təbəqələşməsi üçün 15 – 20 dəq. sakit vəziyyətdə saxlanılır. Su təbəqəsi benzol təbəqəsindən ayrılır, hər iki nümunədə yodun miqdarı $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ilə titrləməklə təyin olunur.

Üzvi təbəqədə yodun qatılığını təyin etmək üçün 1 – 5 ml nümunə götürülüb içərisində 25 ml distillə suyu olan titrləmə kolbasına daxil edilir və nişasta məhlulu iştirakında 0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulu ilə titrlənir. Su təbəqəsindən isə 10 – 15 ml həcmində nümunə götürülüb yenə də nişasta iştirakında 0,001 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulu ilə titrlənir. Hər bir məhlul nümunəsi üç dəfə titrlənir və orta qiymət tapılır. Qatılıqlar $C_v = V \cdot N$ tənliyi üzrə hesablanır. Burada N - titrlənən məhlulun normallığı, v -

titrlənən məhlulun həcmi, V - v ml nümunənin titrlənməsinə sərf olunan titrantın həcmi, N -titrantın normallığıdır.

Paylanma əmsalı $K_{\text{pay.}} = \frac{C'}{C''}$ düsturu ilə tapılır. Burada C' və C'' müvafiq olaraq benzol və su layında yodun qatılığıdır.

KRİOSKOPIYA

İş 3. QEYRİ – ELEKTROLİTİN MOLYAR KÜTLƏSİNİN KRİOSKOPIYA ÜSULU İLƏ TƏYİNİ

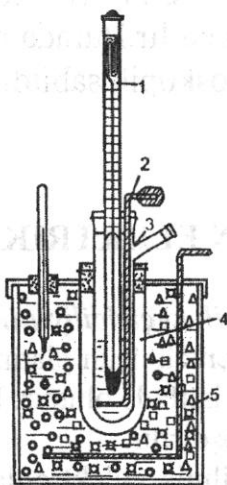
İşin məqsədi. Həllolan maddənin molyar kütləsinin krioskopiya üsulu ilə təyini

İşin gedişi. Molyar kütlə sxemi şəkil 3-də verilmiş cihaz vasitəsilə təyin edilir.

Soyuducu qarışığın (su, buz və duz qarışığı) temperaturu həlledicinin donma temperaturundan $3-4^{\circ}\text{C}$ aşağı olmalıdır. Bu işdə həlledici su olduğundan onun donma temperaturu 0°C -dir. Deməli, soyuducu qarışığın temperaturu $-3-4^{\circ}\text{C}$ olmalıdır. Saf həlledicinin kristallaşma temperaturunu təyin etmək üçün, sınaq şüşəsinə su tökülür. Suyun səviyyəsi Bekman termometrinin aşağı civə tutumundan $0,5$ sm yuxarı olmalıdır. Termometrin aşağı civə tutumu sınaq şüşəsinin dibindən $1-2$ sm aralı qalmalıdır. İçərisində su, qarışdırıcı, Bekman termometri olan sınaq şüşəsi soyuducu qarışıq olan qaba yerləşdirilir. Qalın divarlı stəkan soyuducu qarışıq ilə doldurulur və qapaq ilə örtülür. Qapağın müvafiq dəliklərinə sınaq şüşəsi, qarışdırıcı və termometr salınır.

Qarışdırıcını müntəzəm olaraq aşağı yuxarı hərəkət etdirməklə sınaq şüşəsindəki həlledici müntəzəm olaraq

soyudulur. Bununla əlaqədar olaraq civə səviyyəsi enməyə başlayır. Həlledici kristallaşmağa başladığında kristallaşmanın gizli istiliyi hesabına mühitin temperaturu bir qədər artmağa başlayır. Bu halda qarışdırmanı dayandırmadan temperaturun maksimal qiyməti qeyd olunur. Temperaturun bu qiyməti həlledicinin kristallaşma temperaturunu göstərir. Qarışdırmanı davam etdirərkən termometrin göstərişi $0,01^0$ dəqiqliklə qeyd edilir. Qarışdırıcının termometrə sürtünməsinin qarşısını almaq və eyni zamanda istilik mübadiləsinin mümkün qədər az olmasına fikir vermək lazımdır. Sonra həlledici kristalları olan sınaq şüşəsini hava muftasından çıxarıb, əldə qızdırmaqla kristalları əridirlər. Yenidən sınaq şüşəsi soyuducu qarışıqda olan hava muftasına salınır və kristallaşma temperaturu təyin edilir. 3-4 ölçmədən sonra saf həlledicinin donma



Şəkil 3. Donma temperaturunu təyin etmək üçün istifadə olunan cihazın (kriostat) sxemi
 1-Bekman termometri, 2- qarışdırıcı, 3-həlledici olan sınaq şüşəsi, 4-xarici qab, 5- soyuducu qarışıq olan qab

temperaturunun orta qiyməti hesablanır. Temperatura görə buraxılan xəta $0,01^0$ -dən artıq olmamalıdır.

Analitik tərəzidə 0,25 q saxaroza və 25 q su 0,0002 q dəqiqliklə çəkilir və məhlul hazırlanır. Hazırlanmış məhlul kriostatın əvvəlcədən qurudulmuş sınaq şüşəsinə tökülür. Sınaq şüşəsinə Bekman termometri və qarışdırıcı yerləşdirilir. Bekman termometrinin aşağı civə tutumu məhlula tamamilə daxil olmalıdır.

Yuxarıda saf həlledici üçün aparılan əməliyyat eyni ilə bir neçə dəfə təkrarlanır və məhlulun donma temperaturunun orta qiyməti tapılır. Bu qiymətlərdən həlledici və məhlulun donma temperaturlarının fərqi ΔT tapılır.

Saxarozanın molyar kütləsi

$$M_2 = K \cdot m_2 \cdot 10^3 / m_1 \cdot \Delta T_{\text{don}}$$

tənliyi vasitəsilə təyin edilir. Burada m_2 və m_1 saxaroza və suyun kütlələri; K -krioskopik sabitdir. Su üçün $K=1.86$

MƏHLULLARIN ELEKTRİK KEÇİRİCİLİYİ

Məhlulların elektrik keçiriciliyinin ölçülməsi. Məhlulların elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün platin elektrodları tərpənməz birləşdirilmiş qablardan istifadə olunur. Dəqiq nəticələr almaq üçün elektrodlar platinləşdirilir.

Paralel yerləşdirilmiş elektrodların sahəsi S , onlar arasındakı məsafə l olarsa, onda elektrik keçiricilik

$$\omega = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \epsilon \cdot \frac{S}{l} \quad (1)$$

tənliyi ilə hesablanır. Burada ϵ - xüsusi elektrik keçiriciliyidir.

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

Buradan

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{K}{R} \quad (2)$$

$K = \frac{l}{S}$ mütənasüblük əmsalı qabın sabiti adlanır.

Elektrodların sahəsi və onların arasındakı məsafəni dəqiq ölçmək mümkün olmadığından (elektrik keçiriciliyində yalnız elektrodlar arasındakı ionlar deyil, həmçinin kənarında yerləşən ionlar da iştirak etdiyindən) qabın sabitini dolayı yolla təyin edirlər. Bunun üçün qaba standart 0,1N KCl məhlulu tökülür (bütün konduktometrik ölçmələrdə məhlulun qabda səviyyəsi eyni olmalı və elektrodlar tamamilə məhlulda yerləşməlidirlər). Qab ölçmə qurğusuna birləşdirilir və onun müqaviməti müəyyən edilir. KCl məhlulunun xüsusi elektrik keçiriciliyi məlumat kitabından götürülür. (0,1N KCl məhlulu üçün 25°C də xüsusi elektrik keçiricilik $0,01288\text{Sm}\cdot\text{sm}^{-1}$ -dir). Qabın sabiti (2) tənliyindən hesablanır.

İŞ 4a. QÜVVƏTLİ ELEKTROLİTLƏR ÜÇÜN Λ VƏ f_{Λ} TƏYİNİ

İşin məqsədi. Qüvvətli elektrolitin molyar elektrik keçiriciliyini və elektrik keçiriciliyi əmsalını təyin etmək.

Ləvazimat. Konduktometrik qurğu və qab, 0,1N KCl məhlulu, kimyəvi stəkan, pipet.

İşin gedişi. Konduktometrik qaba standart 0,1N KCl məhlulu tökülür. Qab konduktometr qurğusuna birləşdirilir və onun müqaviməti ölçülür. (2) tənliyinə əsasən qabın sabiti təyin olunur.

0,1N KCl məhlulundan 0,08; 0,06; 0,04; 0,02; 0,01N KCl məhlulları hazırlanır. Konduktometrik qab 3 dəfə distillə suyu ilə yuyulduqdan sonra 0,08N KCl məhlulu ilə 2 dəfə yaxalanır. Sonra qaba 0,08N KCl məhlulu tökülür və qab

konduktometrik qurğuya birləşdirilərək onun müqaviməti ölçülür. Digər məhlullar üçün də bu əməliyyatlar təkrar olunur.

Verilmiş məhlulun müqaviməti və qabın sabitinin qiymətinə əsasən həmin məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi (2) tənliyinə əsasən hesablanır.

Verilmiş qatılıqlı məhlulun molyar elektrik keçiriciliyi $\Lambda = 1000 \cdot \frac{\kappa}{c}$ düsturu ilə hesablanır. $\Lambda = f(\sqrt{C})$ qrafiki qurulur və sonsuz durulaşmada molyar elektrik keçiriciliyi Λ_0 tapılır (düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça).

Elektrik keçiriciliyi əmsalı $f_{\Lambda} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ tənliyi üzrə hər bir məhlul üçün hesablanır.

İŞ 4b. ZƏİF ELEKTROLİTİN DISSOSİASIYA DƏRƏCƏSİNİN TƏYİNİ

İşin məqsədi. Müxtəlif qatılıqlı CH_3COOH məhlullarında dissosiasiya dərəcəsinin təyini.

Ləvazimat. Konduktometrik qurğu və qab, 0,4N CH_3COOH məhlulu, kimyəvi stəkan.

İşin gedişi. Əvvəlki işdə olduğu kimi 0,1N KCl məhlulundan istifadə etməklə qabın sabiti müəyyən edilir.

0,4N CH_3COOH məhlulundan 0,3; 0,2; 0,1; 0,08; 0,04N məhlullar hazırlanır. Bu məhlullar üçün müqavimət ölçülür. Xüsusi və molyar elektrik keçiricilikləri hesablanır. (Ölçmələr və hesablamalar əvvəlki işdə olduğu kimi yerinə yetirilir).

Sirkə turşusunun sonsuz durulaşmada molyar elektrik keçiriciliyi $\Lambda_{0,\text{CH}_3\text{COOH}} = \Lambda_{0,\text{CH}_3\text{COO}^-} + \Lambda_{0,\text{H}^+}$ düsturu ilə tapılır (asetat və hidrogen ionlarının sonsuz durulaşmada molyar elektrik keçiriciliklərinin qiymətləri məlumat kitabından götürülür).

Müxtəlif qatılıqlı sirkə turşusu məhlullarında dissosiasiya dərəcəsi $\alpha = \frac{A}{A_c}$ düsturu ilə hesablanır.

ELEKTRİK HƏRƏKƏT QÜVVƏSİ

İş 5a. QALVANİK ELEMENTİN E.H.Q.-NİN ÖLÇÜLMƏSİ

İşin məqsədi. Qalvanik elementin e.h.q.-nin kompensasiya üsulu ilə təyin olunması.

Ləvazimat. Potensiometr P-37, qalvanometr, normal Veston elementi, tədqiq olunan element, köməkçi batareya.

İşin gedişi. Qalvanik elementlərin e.h.q.-ni təyin etmək üçün P-37 potensiometrindən istifadə olunur. İşə başlamazdan əvvəl potensiometrin iş prinsipi ilə tanış olmaq lazımdır.

1. Potensiometrin müvafiq klemmlərinə köməkçi batareya, qalvanometr, normal və tədqiq olunan element qoşulur.

2. Potensiometrin işçi cərəyanı quraşdırılır. Bunun üçün

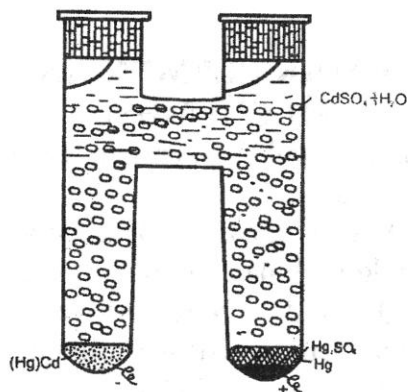
$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20^{\circ}), V$$

tənliyi üzrə normal elementin e.h.q.-i (E) təcrübənin temperaturunda t ($^{\circ}C$) hesablanır.

Potensiometrin rejim açarı I_A vəziyyətinə qoyulur və qalvanometr «ölçmə» düyməsi basılmaqla qısa müddətdə işə salınır. Tənzimləmə açarı çevrilməklə normal elementin e.h.q.-nin kompensasiyasına nail olunur. Qalvanometr qoşulan zaman onun əqrəbi meyillənməməlidir. Sonra açar I_B vəziyyətinə qoyularaq əməliyyat yenidən təkrarlanır.

3. Tədqiq olunan elementin e.h.q.-ni ölçmək üçün rejim açarı X_1 vəziyyətinə gətirilir, qalvanometr qoşularaq açar çevrilməklə kompensasiya əldə olunur. Qalvanometrin dövrəyə qoşulduğu zaman əqrəbin meyl etməsi müşahidə olunmadığı

halda elementin e.h.q.-si dekadalar (rübələr) pəncərəsindən hesablanır.



Şəkil 4. Normal Weston elementi

İş 5b. DANIEL-YAKOBİ ELEMENTİNİN E.H.Q.-NİN ÖLÇÜLMƏSİ

İşin məqsədi. Daniel-Yakobi elementinin e.h.q.-nin kompensasiya üsulu ilə ölçülməsi.

Ləvazimat. CuSO_4 və ZnSO_4 məhlulu, mis və sink lövhələr, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ məhlulu, KCl məhlulu, kimyəvi stəkanlar, potensiometr P-37.

İşin gedişi. Daniel-Yakobi elementi mis(II) sulfat məhluluna salınmış mis və sink sulfat məhluluna salınmış sink lövhədən ibarətdir. Məhlula salınmazdan əvvəl mis lövhə sumbata kağızı vasitəsilə yaxşı təmizlənir, distillə suyu ilə yuyulur və səthi elektrolitik üsulla mislə örtülür. Sink lövhə amalqama-

lanır. Bu məqsədlə o, bir neçə saniyə müddətinə civə-1-nitrat məhluluna salınır. Elektrodun səthində ayrılmış civə damcıları süzgəc kağızı vasitəsilə kənar edilir.

İki stəkana CuSO_4 və ZnSO_4 məhlulları tökülür (məhlulların qatılığı müəllim tərəfindən verilir). Yarımementlər elektrolitik açar (duz körpüsü və ya kalium xlorid məhlulunda isladılmış süzgəc kağızı) vasitəsilə birləşdirilir. Alınmış qalvanik element ölçmə sxeminə qoşulur. E.h.q. iş № 5a-da olduğu kimi təyin edilir.

Nernst tənliyi üzrə e.h.q.-nin nəzəri qiyməti hesablanır və tapılmış təcrübi qiymətlə müqayisə edilir:

$$E_n = \varphi_{\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0 + 0,0291g \left[\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right]$$

Burada φ_{Cu}^0 və φ_{Zn}^0 - mis və sinkin standart elektrod potensialıdır, V; $[\text{Cu}^{2+}]$ və $[\text{Zn}^{2+}]$ - mis və sink ionlarının qatılığıdır, mol/l.

$$r = 100 \cdot \frac{E_n - E_t}{E_t}$$

tənliyi üzrə təcrübənin nisbi xətası hesablanır. Tapılan qiymətlər aşağıdakı cədvələ köçürülür.

$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{Zn}^{2+}]$	$E_{\text{nəz.}}, \text{V}$	$E_{\text{təc.}}, \text{V}$	r, %

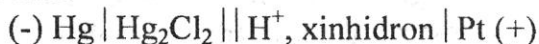
İş 5c. MƏHLULUN pH-NIN XINHİDRON ELEKTRODU VASİTƏSİLƏ TƏYİNİ

İşin məqsədi. Məhlulun pH-nın xinhidron elektrodu vasitəsilə təyin edilməsi.

Ləvazimat. Kalomel elektrodu, xinhidron elektrodu, po-

tensiometr, tədqiq olunan məhlul, kimyəvi stəkanlar, termometr.

İşin gedişi. pH-ı xinhidron elektrodu vasitəsilə təyin etmək üçün xinhidron və kalomel elektrodundan ibarət qalvanik element yaradılır:



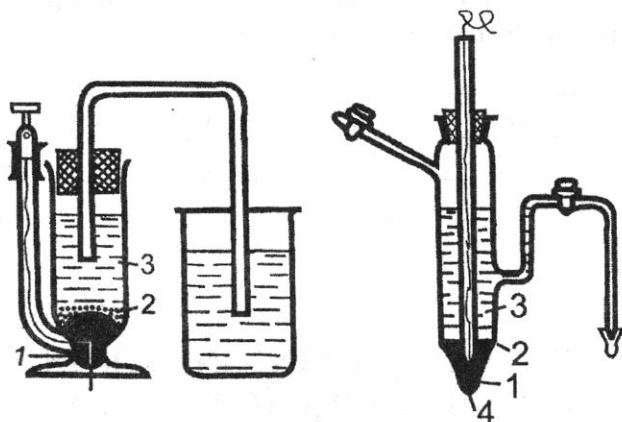
Kompensasiya üsulu ilə alınan qalvanik elementin e.h.q.-si təyin olunur və

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{xh}} - \varphi_{\text{kal}} - E}{0,058}$$

tənliyi üzrə məhlulun pH-ı hesablanır. Tədqiq olunan məhlulların həqiqi pH-nın qiymətləri laborantdan alınır və hər bir təcrübənin nisbi xətası hesablanır.

Təcrübənin nəticələri və hesablanmış qiymətlər cədvələ köçürülür.

Element	E, V	$\varphi_{\text{kal.}}$, V	φ_{xh}^0	$\text{pH}_{\text{təc.}}$	$\text{pH}_{\text{həq.}}$	r, %



Şəkil 5. Kalomel elektrodları (II növ elektrod)
1-civə, 2- kalomel (Hg_2Cl_2), 3- KCl məhlulu,
4-şüşə boru ilə birləşdirilmiş platin

Burada φ_{XH}^0 – xinhidron elektrodunun standart potensialı, V; $\varphi_{\text{kal.}}$ – kalomel elektrodunun potensialı, V; E – qalvanik elementin e.h.q., V.

Xinhidron elektrodunun standart elektrod potensialının temperatur asılılığı

$$\varphi_{\text{XH}}^0 = 0,6807 + 7,4 \cdot 10^{-4}t$$

kimi olur. φ_{XH}^0 -nin 15-26°C temperaturda qiymətləri aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Xinhidron elektrodunun standart elektrod potensialının temperatur asılılığı

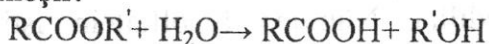
t, °C	φ_{XH}^0 , V	t, °C	φ_{XH}^0 , V	t, °C	φ_{XH}^0 , V
15	0,2502	19	0,2476	23	0,2451
16	0,2496	20	0,2470	24	0,2444
17	0,2489	21	0,2464	25	0,2438
18	0,2483	22	0,2457	26	0,2432

KİMYƏVİ REAKSIYALARIN KİNETİKASI

İş 6a. HİDROGEN İONLARI İŞTİRAKINDA MÜRƏKKƏB EFİRİN HİDROLİZ SÜRƏTİ

İşin məqsədi. Müəyyən temperaturda mürəkkəb efirin hidroliz reaksiyasının sürət sabitinin orta qiymətini müəyyən etmək.

Bildiyimiz kimi mürəkkəb efirin hidrolizi aşağıdakı tənliklə müəyyənləşir:



Efirin hidrolizi neytral mühitdə praktiki olaraq baş vermir. Reaksiyanı turş mühitdə həyata keçirmək olar, çünki hidrogen ionları bu reaksiyada katalizator rolunu oynayırlar.

Reaksiya iki tərtibliidir. Ancaq su çox böyük miqdarda götürüldükdə reaksiya zamanı suyun qatılığı praktiki olaraq dəyişmir və reaksiya bir tərtibli olur. Ona görə də reaksiyanın sürəti

$$-\frac{dc}{dt} = k(c_{ef}^0 - c_x) \quad \text{və ya} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{ef}^0}{c_{ef}^0 - c_x} \quad (1)$$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Burada c_{ef}^0 - efirin ilkin qatılığı;

c_x - reaksiyaya daxil olan efirin qatılığı (əmələ gələn turşunun qatılığına bərabərdir); $(c_{ef}^0 - c_x)$ - t anında efirin qatılığıdır.

Ləvazimat. Etilasetat, 0,1N HCl, 0,15N Ba(OH)₂, 0-5⁰C temperaturlu distillə suyu, fenolftalein, kolba, büret, pipet.

İşin gedişi. Tutumu 250ml olan kolbaya 200ml 0,1N HCl məhlulu tökülür. Bu kolbaya 10ml etilasetat efiri əlavə edilir və efir tam həll olana qədər qarışıq güclü çalxalanır.

İki təmiz kolbanın hər birinə 45ml 0,15N Ba(OH)₂ tökülür. Sonra bu kolbaların hər birinə efir məhlulundan (reaksiya qarışığından) 10ml əlavə edilir (nümunə pipetlə götürülür). Kolbalar tıxacla bağlanır və temperaturu 50-60⁰C olan termostata yerləşdirilir.

Reaksiya qarışığının artığı temperaturu 25⁰C olan termostata yerləşdirilir. Qarışıqın temperaturu termostatın temperaturunu aldıqdan sonra (~15 dəq) ölçmələr başlanır. Birinci nümunənin götürülmə vaxtı şərti olaraq "sıfır" qəbul edilir.

Reaksiyanı dayandırmaq üçün əvvəlcədən konik kolbaya 40-50ml soyuq distillə suyu tökülür. Sonra pipetlə reaksiya qarışığından 10ml götürülür və bu kolbaya əlavə olunur (qarışıqın soyuq suya əlavə edilmə anı nümunənin götürülmə anı hesab edilir). Nümunə fenolftalein iştirakında 0,15N Ba(OH)₂ məhlulu ilə titrlənir.

Sonra 10, 15, 20, 30, 45, 60 dəq müddətlərində reaksiya qarışığından 10ml nümunələr götürülür və ananloji olaraq titrlənir. Sonra temperaturu 50-60°C olan termostata yerləşdirilmiş kolbalardakı nümunələr 0,1N HCl məhlulu ilə titrlənir. Titrleməyə sərf olunan 0,1N HCl məhlulunun orta həcmi V^1 müəyyən edilir.

Reaksiyanın sürət sabitini hesablamaq üçün (1) tənliyi aşağıdakı şəkllə gətirilir.

$$k = \frac{2.3}{t} \lg \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t}$$

Burada V_0 və V_t - "sıfır" və t anında nümunənin titrlənməsinə sərf olunan $\text{Ba}(\text{OH})_2$ məhlulunun həcmi; V_{∞} - reaksiya sona yetdikdən sonra titrləməyə sərf olunan $\text{Ba}(\text{OH})_2$ məhlulunun həcmidir. Onun qiyməti $V_{\infty} = 45 - 0,67V^1$ düsturu ilə hesablanır. (Dəqiq hesablama üçün $\text{Ba}(\text{OH})_2$ məhlulu HCl məhlulu ilə titrlənməlidir).

Müxtəlif anlar üçün sürət sabitinin qiyməti tapıldıqdan sonra orta qiymət hesablanır.

İş 6b. EFİRİN HİDROLİZİ REAKSİYASININ AKTİVLƏŞMƏ ENERJİSİNİN TƏYİNİ

Efirin hidroliz reaksiyasının sürət sabiti 35°C-də təyin edilir. İşin gedişi 6a işi ilə tam oxşardır (6a işində sürət sabiti 25°C-də təyin edilir). 25 və 35°C temperaturlarda reaksiyanın sürət sabitlərinin qiymətlərinə əsasən reaksiyanın aktivləşmə enerjisi:

$$E = \frac{2,3RT_1T_2 \lg(k_2/k_1)}{T_2 - T_1}$$

tənliyi ilə müəyyən edilir.

Burada k_1 və k_2 - T_1 və T_2 temperaturlarında sürət sabitlərinin qiymətləridir. T - mütləq temperaturdur.

KOLLOİD SİSTEMLƏRİN ALINMASI

İş 7a. KANİFOL ZOLUNUN ALINMASI

İşin məqsədi. Kolloid sistem olan kanifol zolunun alınması.

Ləvazimat. Kanifol, etil spirti, distillə suyu, yastı dibli kolba, sabit cərəyan mənbəyi qurğusu.

İşin gedişi. Kanifol zolunun alınması həlledicinin dəyişdirilməsi üsulu ilə həyata keçirilir. Kanifol spirtdə yaxşı həll olur, suda praktiki olaraq həll olmur.

Kanifolun etil spirtində 2%-li məhlulu hazırlanır. 500 ml-lik kolbaya 100 ml distillə suyu tökülür. Distillə suyu güclü çalxalanaraq üzərinə damla-damla konifolun spirtə məhlulu (5-10ml) əlavə edilir. Şəffaf ağ süd rəngli opalessensiyaedici məhlul alınır.

Alınmış zolu böyük ölçülü hissəciklərdən təmizləmək üçün islanmış filtrdən keçirirlər.

Kanifol ilə bərabər həlledici kimi əlavə olunan spirt zolun davamlılığına mənfi təsir göstərir. Buna görə də zolun uzun müddət saxlanması lazım gələrsə spirti dializlə ayırmaq lazımdır.

Kolloid hissəciklərin yükünü təyin etmək üçün kolloid məhlul U şəkilli qaba tökülür və sabit cərəyan mənbəyinin (1-2 V) qütblərinə birləşdirilmiş mis məftillər bu qaba daxil edilir. Qabın "+" yüklü məftil salınmış tərəfində rəng tündləşib digər tərəfində rəngsizləşmə baş verirsə, kolloid hissəciklər mənfi yüklüdür. Əksinə olduqda müsbət yüklüdür.

İş 7b. BERLİN ABISI ZOLUNUN ALINMASI

İşin məqsədi. Berlin abısı zolunun alınması

Ləvazimat. 20%-li $K_4[Fe(CN)_6]$ məhlulu, $FeCl_3$ məhlulu, distillə suyu, şpatel, 500ml-lik kolba, U şəkilli qab, sabit cərəyan mənbəyi qurğusu.

İşin gedişi. 50ml 20%- li $K_4[Fe(CN)_6]$ məhlulu kolbaya tökülür. Üzərinə damla- damla (15-20ml) doymuş $FeCl_3$ məhlulu tökülür. Bu halda kolbanın dibində Berlin abısının tünd- göy rəngli çöküntüsü yığılır ki, bu da çox tez gel halına keçir. Gelin üzərindəki maye ehtiyatla boşaldılır. Alınmış gelin azacıq miqdarı şpatel vasitəsilə götürülərək içərisində 100ml distillə suyu olan kolbaya əlavə edilir. Suda gel peptizasiya edərək Berlin abısının tünd- göy rəngli zolunu əmələ gətirir.

Zolda kolloid hissəciklərin yükünü təyin etmək üçün 7a işində olduğu kimi hərəkət edirlər.

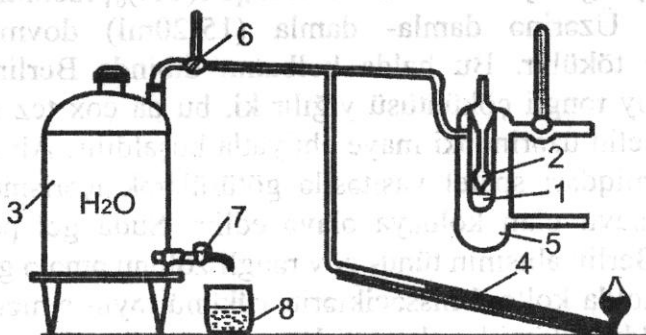
MAYE- QAZ SƏRHƏDİNDƏ ADSORBSİYA

İş 8. BUTİL SPIRTİNİN SUDA MƏHLULU- HAVA SƏRHƏDİNDƏ SƏTHİ GƏRİLMƏNİN ÖLÇÜLMƏSİ VƏ ADSORBSİYANIN HESABLANMASI

İşin məqsədi. Butil spirtinin müxtəlif qatılıqlı məhlullarının səthi gərilməsinin ölçülməsi; adsorbsiyanın, bir molekula düşən səth təbəqəsinin sahəsinin və adsorbsiya təbəqəsinin qalınlığının hesablanması

Ləvazimat. 0,4N butil spirit məhlulu, distillə suyu, ölçü silindri, Rebinder qurğusu.

İşin gedişi. 0,4N butil spirit məhlulundan 0,2; 0,1; 0,05N məhlullar hazırlanır. Bu məhlulların hər biri üçün səthi gərilmənin qiymətinin təyin edilməsi sxemi şəkildə verilmiş Rebinder qurğusunda aşağıdakı kimi aparılır.



Şəkil 6. Mayenin səthi gərilməsinin Rebinder üsulu ilə ölçülməsi üçün qurğunun sxemi

Aspirator (3) su ilə doldurulub altına şüşə stəkan (8) yerləşdirilir. Təcrübənin başlanğıcında monometrin hər iki tərəfində mayenin səviyyəsi eyni olur. (1) qabına onun $\frac{1}{4}$ hissəsi qədər distillə suyu tökülür və (2) borusu (1) qabına elə yerləşdirilir ki, borunun kapilyar ucu mayenin səviyyəsindən azca aşağı olsun. Aspiratorun (7) kranını elə açmaq lazımdır ki, (2) borusunun kapilyar ucundan qopan qabarcıqları saymaq mümkün olsun. Manometrde (4) səviyyələrin maksimal fərqi üç dəfədən az olmayaraq ölçülür. Bu ölçmələrin orta qiyməti h_0 götürülür.

Sonra (1) qabında distillə suyu boşaldılır, qab 2 dəfə 0,05N butil spirit ilə yaxalanır. Sonra (1) qabına 0,05N butil spirti məhlulu o qədər tökülür ki, (2) qabının kapilyar ucu məhlulun səthinə toxunsun. Distillə suyu ilə olduğu kimi, manometrde hündürlüklər fərqi h ölçülür.

Bu təcrübələr 0,1, 0,2, 0,4N butil spirit məhlulu üçün təkrar edilir və hər bir halda hündürlüklər fərqi ölçülür.

Butil spirtinin verilmiş qatılıqlı məhlulu üçün səthi gərilmənin qiyməti

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h}{h_0} \quad (1)$$

düsturu ilə hesablanır. Burada h və h_0 verilmiş məhlulda və distillə suyuna uyğun hündürlüklər fərqidir; σ və σ_0 - məhlulun və distillə suyunun səthi gərilmələrinin qiymətləridir (σ_0 - qiyməti məlumat kitabından götürülür).

Müxtəlif qatılıqlı butil spirit məhlulları üçün $\sigma=f(C)$ asılılığı qurulur. Həmin asılılığa əsasən müxtəlif qatılıqlarda adsorbsiyanın qiyməti hesablanır. Hesablanma Gibbs tənliyinə əsaslanır.

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (2)$$

Verilmiş qatılıqlı məhlulda Γ - nin qiymətini tapmaq üçün $\sigma=f(C)$ əyrisinə həmin qatılıqda ordinat oxunu kəsən toxunan çəkilir. Həmin nöqtədən absis oxuna paralel də çəkilir. Toxunan və paralelin ordinat oxundan kəsdiyi parça z ilə işarə olunur.

Aydındır ki,

$$\frac{z}{c} = -\frac{d\sigma}{dc} \quad z = -c \frac{d\sigma}{dc}$$

Bu tənliyi (2)- də nəzərə alsaq

$$\Gamma = \frac{z}{RT} \quad (3)$$

z - in qiymətlərini qrafikdən təyin edib (3) tənliyinə əsasən müxtəlif qatılıqlarda Γ - nin qiymətləri hesablanır və $\Gamma=f(C)$ asılılığının qrafiki qurulur. $\Gamma=f(C)$ asılılığı Ləngmür tənliyi ilə ifadə olunur:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kC}{1+kC} \quad (4)$$

Burada Γ_{∞} - təbəqənin tam doymuş halında adsorbsiyanın qiyməti; k - sabitdir.

(4) tənliyini

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{kC+1}{k\Gamma_{\infty}} = \frac{c}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{k\Gamma_{\infty}} \quad (5)$$

şəklində yazmaq olar

Göründüyü kimi, $\frac{c}{\Gamma} = f(c)$ asılılığı xəttidir. Həmin düz xəttin absis oxu ilə əmələ gətirdiyi α bucağının tangensi $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça $\frac{1}{k\Gamma_{\infty}}$ kəmiyyətini ifadə edir.

Bir molekulun doymuş səthdə tutduğu sahə

$$S = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}$$

ifadəsi ilə hesablanır (N_A - Avoqadro ədədi).

Adsorbsiya təbəqəsinin qalınlığı

$$d = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}$$

tənliyi ilə hesablanır. M və ρ – butil spirtinin molyar kütləsi və sıxlığıdır.

ƏDƏBİYYAT

1. M.V.Babanlı, N.X.Allahverdova. Fiziki və kolloid kimya. Bakı, 1998, 272 s.
2. E.İ.Əhmədov. Kolloid kimya. Bakı, 2007, 274 s.
3. A.И.Болдырев. Физическая и коллоидная химия. М., 1983, 408 с.
4. P.A.Хмельницкий. Физическая и коллоидная химия. М., 1988, 400 с.
5. В.И.Горшков, А.И.Кузнецов. Основы физической химии. М., 2007, 407 с.
6. К.И.Евстратова, Н.А.Купина, Е.Е.Малахова. Физическая и коллоидная химия. М., 1990, 487 с.
7. Биофизическая химия. Под ред. Ю.А Ершова. М., 2007, 559 с.
8. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. Физическая химия. М., 2003, 527 с.
9. С.С.Воюцкий. Курс коллоидной химии. М., 1976, 512 с.
10. П.М.Кругляков, Т.Н.Хаскова. Физическая и коллоидная химия. М., 2005, 319 с.
11. И.А.Семиохин. Физическая химия. М., 2001, 272 с.
12. А.Д.Зимон, Н.Ф.Лещенко. Физическая химия. М., 2000, 320 с.

MÜNDƏRİCAT

ÖN SÖZ	3
TERMODİNAMİKANIN BİRİNCİ QANUNU.	
TERMOKİMYA	4
Əsas termodinamik anlayışlar	4
Termodinamikanın I qanunu	5
Termokimya. Hess qanunu	8
Reaksiyanın istilik effektinin temperaturdan asılılığı.	
Kirxhof tənliyi	13
TERMODİNAMİKANIN İKİNCİ QANUNU.ENTROPİYA.	
TERMODİNAMİK POTENSİALLAR	18
Müxtəlif proseslər zamanı entropiya dəyişməsinin	
hesablanması	21
Termodinamikanın III qanunu. Mütləq entropiya	27
Termodinamik potensiallar. Xarakteristik funksiyalar	30
KİMYƏVİ TARAZLIQ. TARAZLIQ SABİTİ.	
TARAZLIĞA TEMPRATUR VƏ TƏZYİQİN TƏSİRİ ..	37
MƏHLULLAR VƏ ONLARIN KOLLİQATİV	
XASSƏLƏRİ	52
Məhlulların kolliqativ xassələri	59
KİMYƏVİ KİNETİKA VƏ KATALİZ	67
Kimyəvi kinetika	67
Reaksiya tərtibinin təyini üsulları	76
Reaksiyaya temperaturun təsiri	81
Katalitik reaksiyalar	87

ELEKTROKİMYA	90
Məhlulların elektrik keçiriciliyi	90
Elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan asılılığı	95
Elektrokimyəvi sistemlər	100
Elektrodların təsnifatı	102
Elektrokimyəvi dövrlərin təsnifatı	108

KOLLOİD SİSTEMLƏRİN ALINMASI VƏ	
TƏMİZLƏNMƏSİ. KOLLOİD SİSTEMLƏRİN HALININ	
DƏYİŞMƏSİ	115
Kolloid sistemlər	115
Kolloid sistemlərin alınması və təmizlənməsi	117
Kolloid hissəciyin quruluşunun mitsella nəzəriyyəsi	120
Koaqulyasiya	121
Koaqulyasiyanın kinetikasi	122
Peptidləşmə	124
Tiksotropiya	126
Zülalların izoelektrik nöqtəsi	126

KOLLOİD SİSTEMLƏRİN OPTİKİ VƏ	
MOLEKULYAR-KİNETİK XASSƏLƏRİ.	
KOLLOİD SİSTEMLƏRDƏ SƏTHİ HADİSƏLƏR	129
Kolloid sistemlərin optiki xassələri	129
Kolloid məhlulların molekulyar-kinetik xassələri	130
Kolloid sistemlərdə səthi hadisələr	135
Adsorbsiya izotermləri	137
Maye-qaz sərhəddində adsorbsiya	142
Bərk maddə-maye sərhəddində adsorbsiya	145

FİZİKİ VƏ KOLLOİD KİMYADAN LABORATORİYA	
İŞLƏRİ	150
TERMOKİMYA KALORİMETRİK ÖLÇMƏLƏR	150
İş1a.Neytrallaşma istiliyinin təyini	154

İş 1b. Bərk maddənin həll olma istiliyinin təyini	156
PAYLANMA QANUNU	158
İş 2. Yodun su və benzol layları arasında paylanma əmsalının təyini	159
KRİOSKOPIYA	160
İş 3. Qeyri – elektrolitin molyar kütləsinin krioskopiya üsulu ilə təyini	160
MƏHLULLARIN ELEKTRİK KEÇİRİCİLİYİ	162
İŞ 4a. Qüvvətli elektrolitlər üçün Λ və f_{Λ} təyini	163
İŞ 4b. Zəif elektrolitin dissosiasiya dərəcəsinin təyini	164
ELEKTRİK HƏRƏKƏT QÜVVƏSİ	165
İŞ 5a. Qalvanik elementin E.H.Q.-nin ölçülməsi	165
İŞ 5b. Daniel-Yakobi elementinin E.H.Q.-nin ölçülməsi .	166
İŞ 5c. Məhlulun pH-nın xinhidron elektrodu vasitəsilə təyini	167
KİMYƏVİ REAKSİYALARIN KİNETİKASI	169
İŞ 6a. Hidrogen ionları iştirakında mürəkkəb efirin hidroliz sürəti	169
İŞ 6b. Efirin hidrolizi reaksiyasının aktivləşmə enerjisinin təyini	171
KOLLOİD SİSTEMLƏRİN ALINMASI	172
İŞ 7a. Kanifol zolunun alınması	172
İŞ 7b. Berlin abısı zolunun alınması	172
MAYE- QAZ SƏRHƏDİNDƏ ADSORBSİYA	173
İŞ 8. Butil spirtinin suda məhlulu – hava sərhəddində səthi gərilmənin ölçülməsi və adsorbsiyanın hesablanması	173
ƏDƏBİYYAT	177

Çapa imzalanmışdır: 05.03.2009.
Kağız formatı 60x84¹/₁₆
Çap vərəqi 11.
Sayı 500.